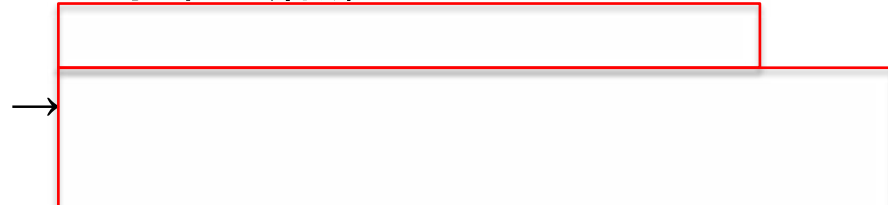


重水素化溶媒とロック

有機分析化学第4回(2020/4/23)

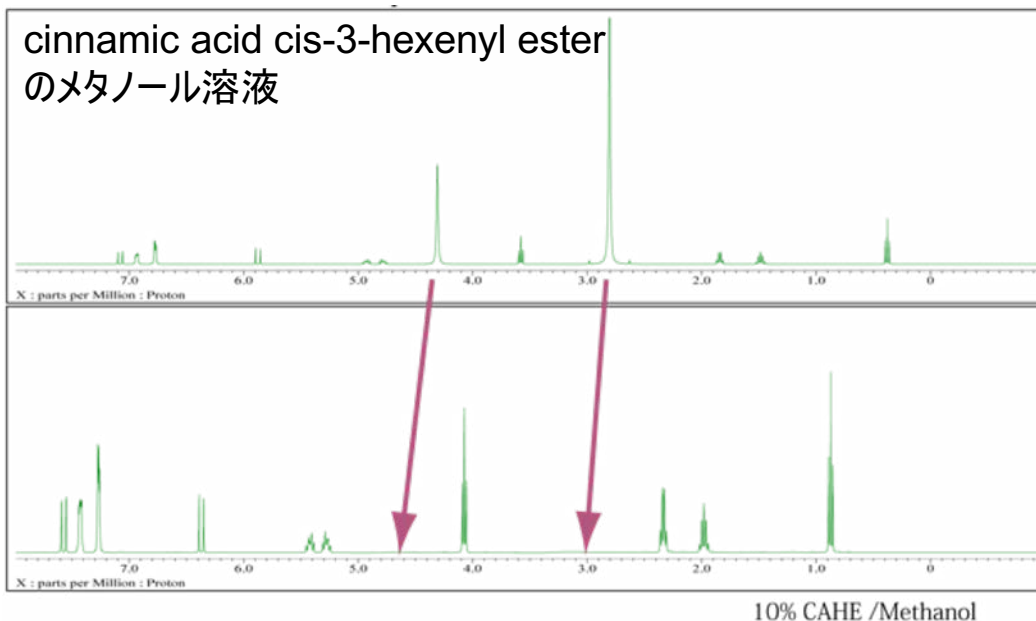
^1H NMRスペクトルの測定には
重水素化溶媒を用いるのが普通

→ 重水素化溶媒でなければ

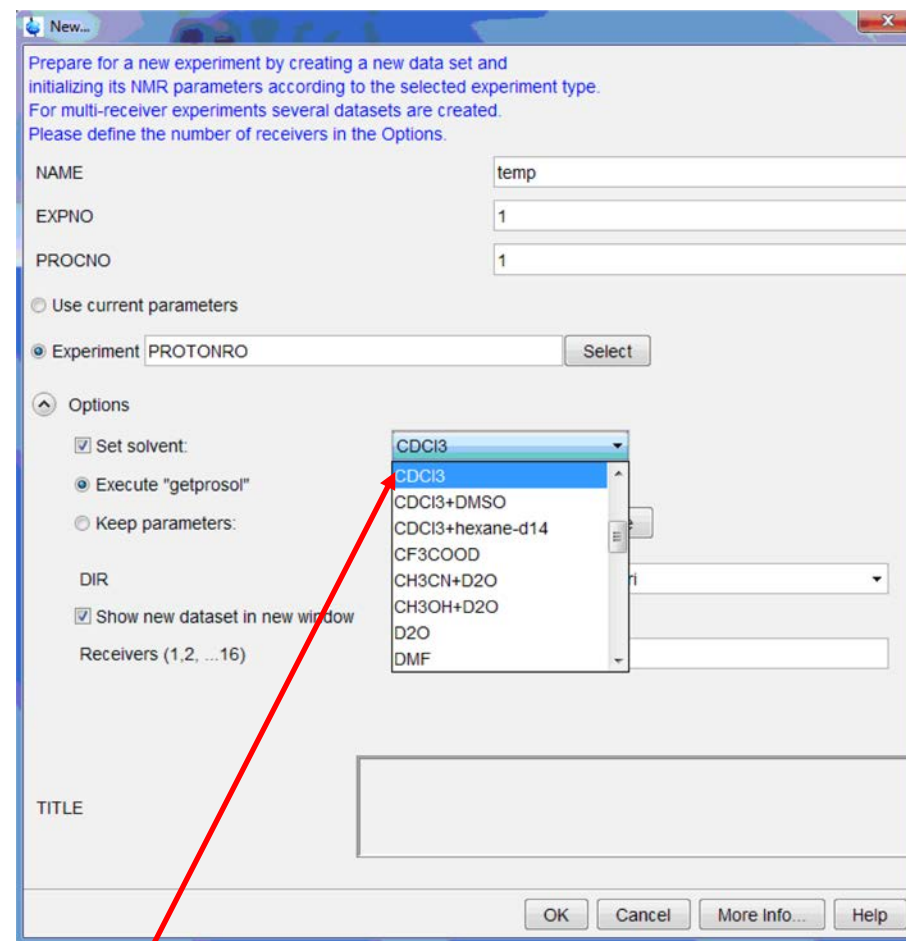


最近では軽溶媒を用いたまま高分解能 ^1H NMRスペクトルを得るためのno-D NMRという手法も使われる

cinnamic acid cis-3-hexenyl ester
のメタノール溶液



Bruker TopSpin



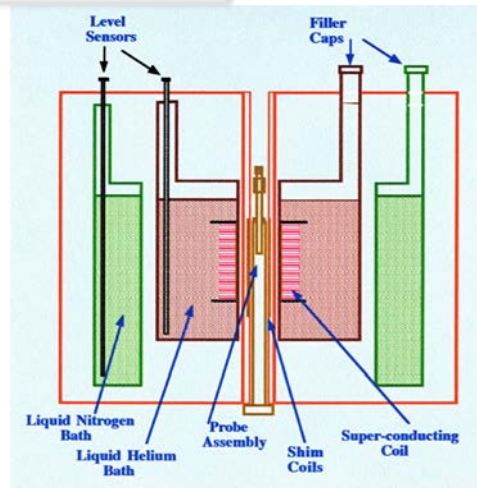
ここで溶媒の種類を選ぶ

<http://www.j-resonance.com/application/?appid=N110002>

Org. Lett., **2004**, 6, 953–956.

シム調整と分解能・グラジエントシム

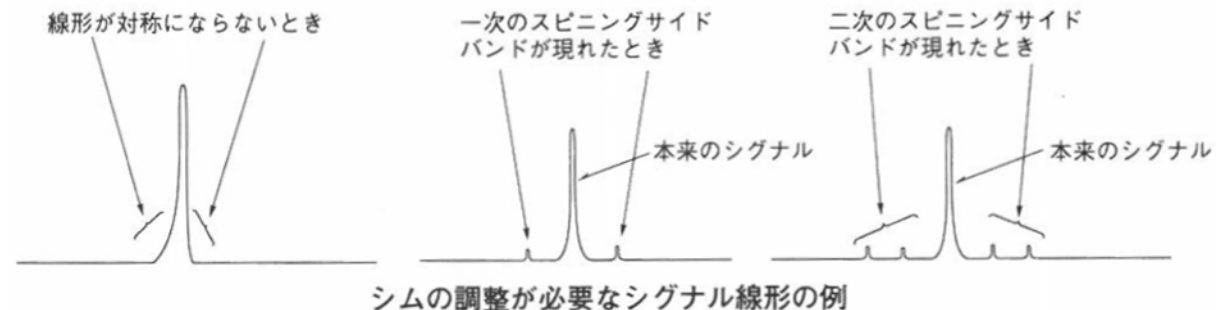
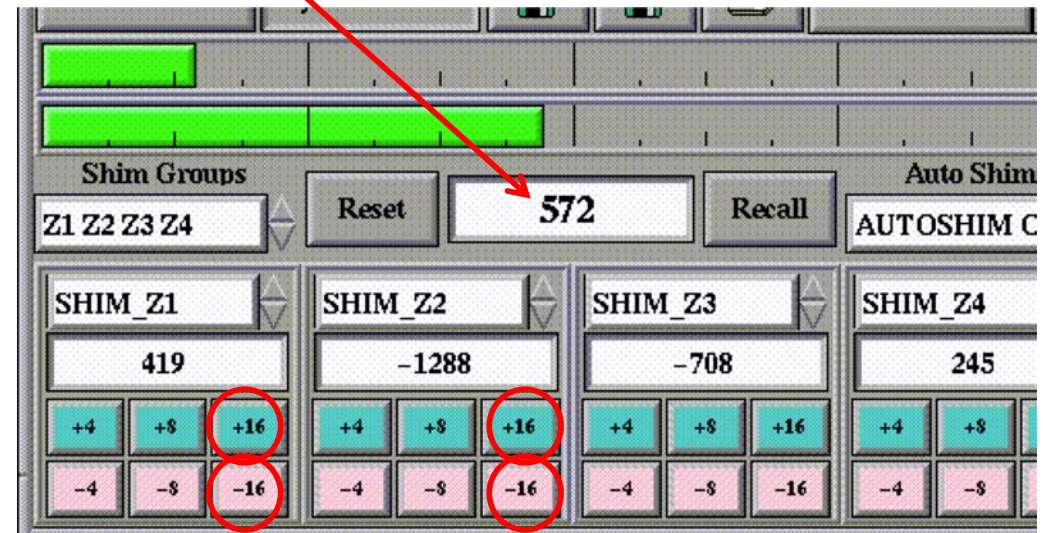
超電導磁石の磁場は
空間的に完全に均一でない



<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap7-3.htm>

coarse
fine

ロック信号が最大になるようにZ1,Z2を調整



グラジエントシム(Field Gradient Shimming)

→磁場勾配パルスを用いた測定を行い

得られた静磁場を解析して

均一な磁場を作るためのシム値を計算する手法



^1H NMR化学シフトと基準物質

テキストp102

化学シフト:

表 2-2 いくつかの核における代表的な基準物質

核の種類	基準物質	基準とする 化学シフト(ppm)	備考
^1H	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ (HMDS)	0	有機溶媒用, 沸点113℃
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}^+$ (DSS)	0	水溶液用
	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CD}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}^+$ (TSP)	0	〃
	ジオキサン	3.7	〃
	アセトニトリル	2.0	〃
^{13}C	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	CDCl_3	76.9	溶媒として使用
	CD_3OD	49.3	〃
^{19}F	CFCl_3	0	沸点23℃
	C_6F_6	-162.9	
	$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	-63.9	
^{31}P	H_3PO_4	0	85% 水中
	P_4O_6	113	
$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	CH_3NO_2	0	沸点101℃
	NO_3^-	0	

重水素化溶媒の残留プロトン ^1H の基準
(例: CDCl_3 中の CHCl_3 は 7.26 ppm)

各種重溶媒中における軽溶媒や不純物の
化学シフトに関してまとめた論文とウェブサイト(必読)

Organometallics 2010, 29, 2176-2179.
<http://www.nmrs.io/>

表 3.6 ^1H NMR スペクトル測定用の溶媒

溶媒	^1H NMR 化学シフト δ	$\text{H}_2\text{O}/$ HDO δ	融点* ($^{\circ}\text{C}$)	沸点* ($^{\circ}\text{C}$)
四塩化炭素(CCl_4)	—	—	-23	77
二硫化炭素(CS_2)	—	—	-112 T	46
ヘキサクロロ-1, 3-ブタジエン(C_6Cl_6)	—	—	-21	215 H
ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)	—	—	-160 T	-30
$[\text{D}_1]$ クロロホルム(CDCl_3)	7.24	1.5	-64	61
$[\text{D}_5]$ メタノール(CD_3OD)	3.35	4.9	-98 T	64
	4.78			
$[\text{D}_6]$ アセトン($\text{CD}_3\text{COCOD}_3$)	2.04	2.8	-95 T	56
$[\text{D}_6]$ ベンゼン(C_6D_6)	7.27	0.4	6	80
$[\text{D}_{12}]$ シクロヘキサン(C_6D_{12})	1.42		7	81
$[\text{D}_8]$ トルエン($\text{C}_8\text{D}_8\text{CD}_3$)	2.30	0.4	-95 T	111
	7.19			
$[\text{D}_5]$ ニトロベンゼン($\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$)	7.50		6	211 H
	7.67			
	8.11			
$[\text{D}_2]$ ジクロロメタン(CD_2Cl_2)	5.32	1.5	-97 T	40
$[\text{D}_1]$ ブロモホルム(CDBr_3)	6.83		8	150 H
$[\text{D}_2]$ 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)	6.00		-44	146 H
$[\text{D}_5]$ アセトニトリル(CD_3CN)	1.93	2.1	-45	82
$[\text{D}_{10}]$ ジエチルエーテル($\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$)	1.07		-116 T	35
	3.34			
$[\text{D}_8]$ THF($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$)	1.73	2.4	-108 T	66
	3.58			
$[\text{D}_6]$ ジオキサン($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$)	3.58		12	102
$[\text{D}_6]$ DMSO(CD_3SOCD_3)	2.49	3.3	19	189 H
$[\text{D}_5]$ ピリジン($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)	7.19	5.0	-42	115
	7.55			
	8.71			
$[\text{D}_2]$ 水(D_2O)	4.65	4.8	0	100
$[\text{D}_4]$ 酢酸(CD_3COOD)	2.03	11.6	17	118
	11.53			
$[\text{D}_1]$ トリフルオロ酢酸(CF_3COOD)	11.5		-15	72
$[\text{D}_{18}]$ ヘキサメチルリン酸トリアミ ド[HMPT($[(\text{CD}_3)_3\text{N}]_3\text{PO}$)]	2.53		7	233 H,C

*: 重水素化されていない化合物での値。

T: 低温測定に適している。

H: 高温測定に適している。

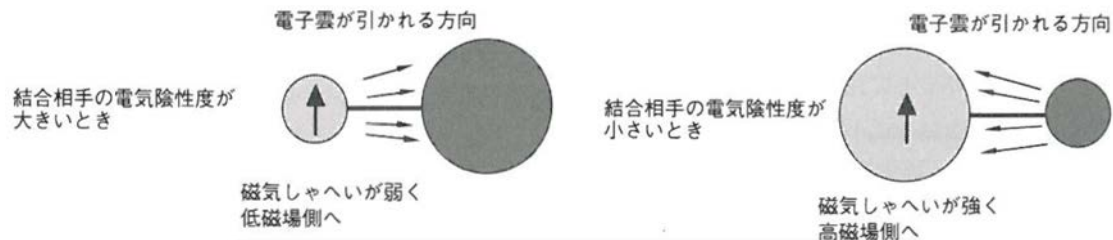
C: 発がん性。

化学シフトを決める要因：磁気遮蔽

化学シフトは核スピンの周りの
磁場環境を反映＝電子的環境を反映

=
→

代表的な官能基の磁気異方性効果



遮蔽受ける＝
反遮蔽受ける＝

NMRチャートの向きと呼び方

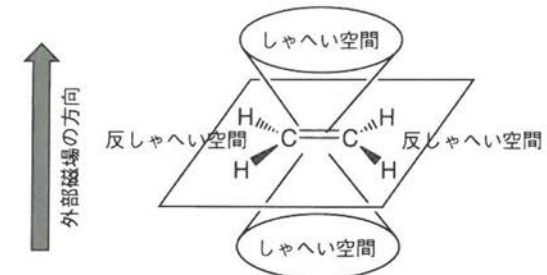
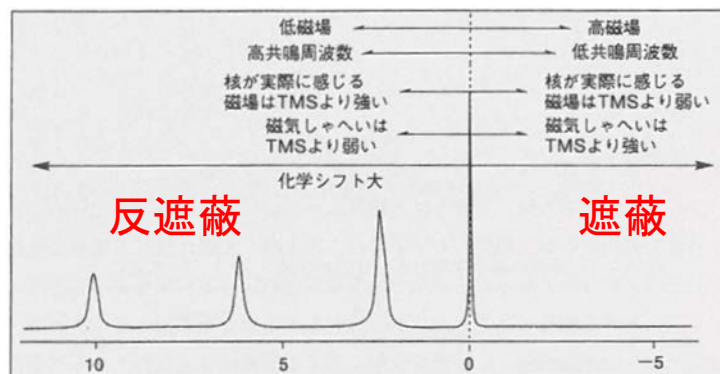


図 2-6 エチレン(二重結合)の異方性効果

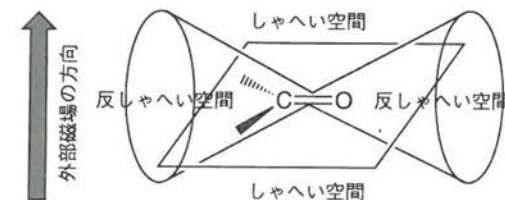


図 2-7 カルボニル基の異方性効果



図 2-8 アセチレン(三重結合)の異方性効果

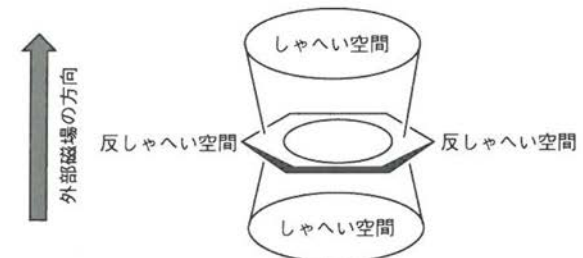
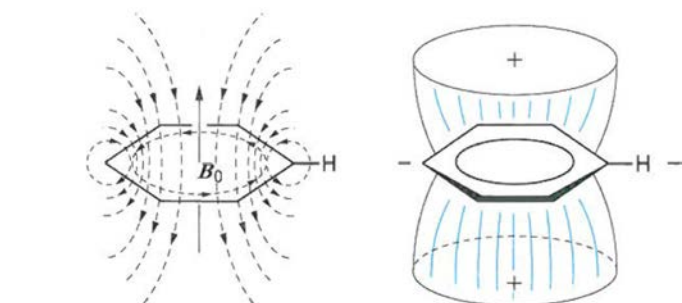


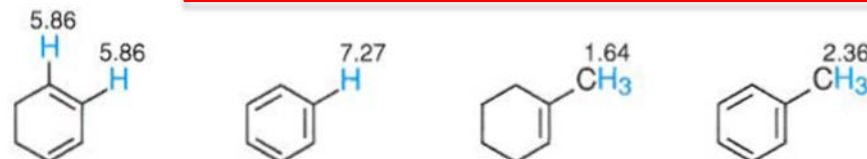
図 2-9 ベンゼン(芳香族)の異方性効果

芳香族環電流による化学シフト変化

芳香族環電流による低磁場シフト



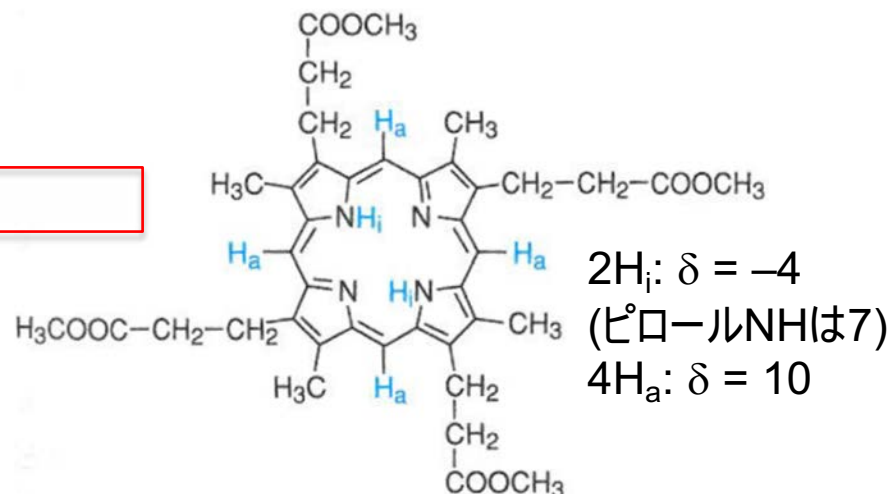
芳香族平面



芳香環内にあるプロトンは

$$12 H_a : \delta = 9.28$$

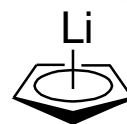
$$6 H_i : \delta = -2.99$$



イオン性の芳香族は
環電流+電荷の影響あり
電子密度
電子密度

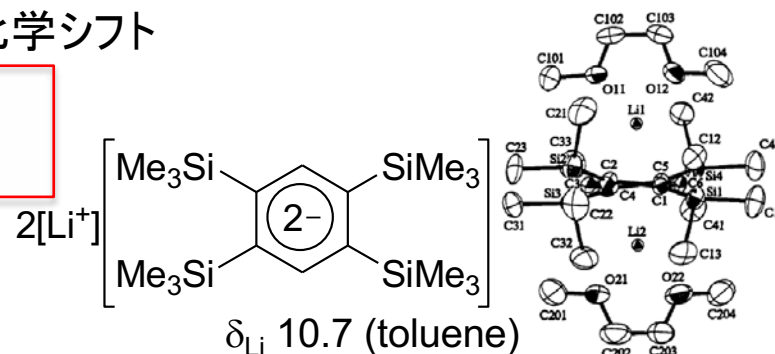
おまけ:⁷Li NMR化学シフト

芳香族→
反芳香族→



$$\delta_{Li} -8.6 (Et_2O)$$

J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 8776.



J. Am. Chem. Soc., **1991**, 113, 7082.

遮蔽定数とその成分

有効磁場強度：外部磁場と誘起磁場の和



B_{eff} ：有効磁場強度

B_0 ：外部磁場

σ ：遮蔽定数

共鳴条件は $\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$ だが、実際に核が感じる磁場は有効磁場強度に等しいため

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \quad \text{と表現できる} (\sigma \text{ は無次元量})$$

化学シフトを決定づける遮蔽定数 σ は物理的にはいくつかの成分からなるテンソル量である

$$\text{遮蔽定数 } \sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$$

σ_{dia} ：遮蔽定数の



σ_{para} ：遮蔽定数の



σ' ：遮蔽定数のその他の項

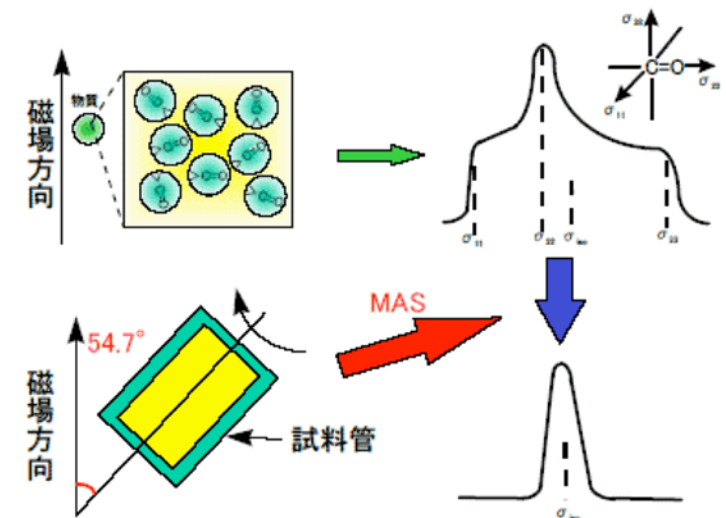
^1H 以外の核では常磁性項が支配的
=



テンソル？電子雲による遮蔽は空間的に異方性がある
＝方向によって異方性異なるため行列式で表現可能
通常は座標軸xyzを用いた 3×3 行列だが対角化できる

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

対角化された各成分(主値)は
固体NMRで測定可能
サンプルを回転させると単一シグナルに



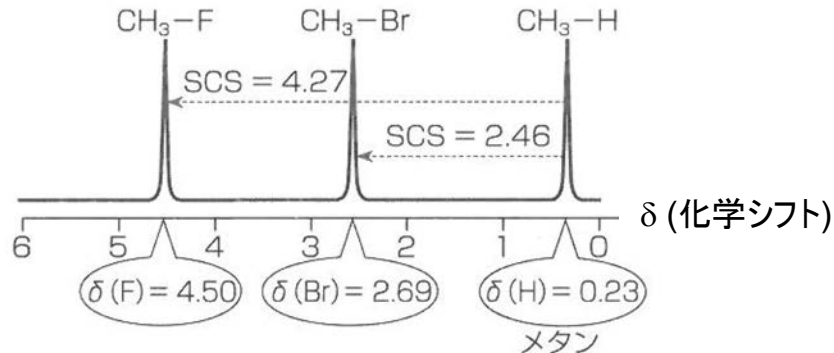
^1H NMR化学シフトの加成性

置換基化学シフト

(SCS: substituent chemical shift)

$$\text{SCS} = \delta(\text{X}) - \delta(\text{H})$$

$\delta(\text{X})$: $\text{CH}_3\text{-X}$, $\delta(\text{H})$: $\text{CH}_3\text{-H}$



置換基の導入によって

水素置換のものと化学シフトが
どれだけ変わったかを示す値



例: ジブロモメタン CH_2Br_2 の化学シフト

$$0.23 + 2.46 \times 2 = 5.15 \text{ (実測値4.94)}$$

クロトン酸メチルのビニルプロトン化学シフト

$$\text{H}^1: 5.25 + \text{gem-SCS}(\text{COOCH}_3) + \text{cis-SCS}(\text{CH}_3)$$

$$5.25 + 0.80 - 0.28 = 5.77 \text{ (実測値5.82)}$$

$$\text{H}^2: 5.25 + \text{gem-SCS}(\text{CH}_3) + \text{cis-SCS}(\text{COOCH}_3)$$

$$5.25 + 0.45 + 0.55 = 6.25 \text{ (実測値6.47)}$$

表 3.2 一置換アルカンのプロトン置換基化学シフト (SCS)*

X	CH_3X	$\text{C}^2\text{H}_3\text{C}^1\text{H}_2\text{X}$		$\text{C}^3\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^1\text{H}_2\text{X}$		
	H(CH_3)	H(C^2H_3)	H(C^1H_2)	H(C^3H_2)	H(C^2H_2)	H(C^1H_2)
-H	(0.23)	(1.86)	(0.86)	(1.91)	(1.33)	(1.91)
-CH ₃	0.63	0.05	0.47	0.04	0.23	0.65
-C ₆ H ₅	2.12	0.35	1.77	0.04	0.32	1.68
-CN	1.75	0.45	1.49	0.20	0.38	1.38
-COOH	1.85	0.30	1.50	0.09	0.35	1.40
-COOCH ₃	1.78	0.26	1.42	0.05	0.22	1.31
-COCH ₃	1.86	0.19	1.61	0.02	0.23	1.41
-CHO	1.95	0.27	1.60	0.07	0.32	1.44
-NH ₂	2.01	1.02	1.88	0.02	0.10	1.70
-NO ₂	4.06	0.72	3.51	0.12	0.78	3.37
-OH	3.16	0.32	2.73	0.02	0.20	2.58
-OCOCH ₃	3.45	0.35	3.19	0.06	0.23	3.07
-SH	1.77	0.45	1.58	0.11	0.24	1.55
-F	4.27	1.24	4.36	-	-	-
-Cl	2.83	0.47	2.61	0.15	0.48	2.56
-Br	2.46	0.80	2.51	0.15	0.56	2.44
-I	1.93	1.02	2.30	0.12	0.55	2.25

表 3.3 一置換エチレンのプロトン置換基化学シフト (SCS)*

X	gem-SCS	trans-SCS	cis-SCS
-H	(5.25)	(5.25)	(5.25)
-alkyl	0.45	-0.22	-0.28
-aryl	0.69	-0.25	-0.28
-CN	0.27	0.75	0.55
-COOH	0.97	1.41	0.71
-COOalkyl	0.80	1.18	0.55
-COalkyl	1.10	1.12	0.87
-CHO	1.02	0.95	1.17
-Oalkyl	1.22	-1.07	-1.21
-OCOalkyl	2.11	-0.35	-0.64
-F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.35
-I	1.14	0.81	0.88

*カッコ内の値はエチレン自身のもの

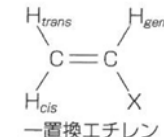


表 3.4 一置換ベンゼンのプロトン置換基化学シフト (SCS)*

X	o-SCS	m-SCS	p-SCS
-H	(7.27)	(7.27)	(7.27)
-CH ₃	-0.17	-0.09	-0.18
-CN	0.27	0.11	0.3
-COOH	0.8	0.14	0.2
-COOCH ₃	0.74	0.07	0.20
-COCH ₃	0.64	0.09	0.3
-CHO	0.56	0.22	0.29
-NH ₂	-0.75	-0.24	-0.63
-N(CH ₃) ₂	-0.60	-0.10	-0.62
-NO ₂	0.95	0.17	0.33
-OH	-0.50	-0.14	-0.4
-OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
-OCOCH ₃	-0.21	-0.02	-
-F	-0.30	-0.02	-0.22
-Cl	0.02	-0.06	-0.04
-Br	0.22	-0.13	-0.03
-I	0.40	-0.25	-0.03

*カッコ内の値はベンゼン自身のもの

13C NMR化学シフト概観

核の比較: ^{13}C vs. ^1H

表 4.1 ^{13}C とプロトンの比較

項目	^{13}C	プロトン
天然存在比(%)	1.11	99.98
磁気回転比(γ)	6.726	26.752
核スピン(I)	1/2	1/2
ラーモア振動数(MHz)*	25.22	100.00
相対感度 (同数の核)	1/62.9	1
相対感度 (天然存在比)	1/5800	1

* 磁場の強さが 2.3488 T のときの振動数

^{13}C の化学シフト範囲は広い(～200 ppm程度)

表 4.2 代表的な炭化水素の δ_{C} 値と対応する δ_{H} 値

炭化水素	δ_{C} 値	δ_{H} 値
メタン	-2.3	0.23
エタン	6.5	0.86
プロパン	15.4(CH_3), 15.9(CH_2)	0.91(CH_3), 1.33(CH_2)
エチレン	123.3	5.25
アセチレン	71.9	1.48
ベンゼン	128.5	7.27

化学シフト幅が約20倍

→

化学シフトの加成性: ^1H と同様に加成性あり

表 4.5 一置換ペンタンの ^{13}C 置換基化学シフト (SCS)*

X	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5
-H	(13.7)	(22.6)	(34.5)	-	-
-F	70.1	8.0	-6.7	-0.1	0.0
-Cl	30.6	10.0	-5.3	-0.5	-0.1
-Br	19.3	10.1	-4.1	-0.7	0.0
-I	-7.4	10.5	-2.1	-1.1	-0.1
-H ₃	9.3	9.4	-2.5	0.4	0.2
-NH ₂	29.7	11.2	-5.0	0.1	0.0
-OH	48.3	10.0	-6.0	0.3	0.2
-CHO	31.4	0.7	-1.9	0.8	0.5
-COCH ₃	30.7	2.1	-1.2	1.4	1.2
-COOH	20.5	2.3	-2.7	0.2	0.3
-C≡N	3.7	3.2	-2.9	-0.4	0.8
-C≡CH	5.0	5.8	-3.0	0.4	-
-CH=CH ₂	20.3	6.2	-2.8	0.0	-0.1

* カッコ内の値はペンタン自身のもの

表 4.6 一置換エチレンの ^{13}C 置換基化学シフト (SCS)* 表 4.7 一置換ベンゼンの ^{13}C 置換基化学シフト (SCS)*

X	C^1	C^2
-H	(123.3)	(123.3)
-CH ₃	10.6	-7.9
-C(CH ₃) ₃	25.3	-13.3
-CN	-15.1	14.2
-COOH	4.2	8.9
-COOC ₂ H ₅	6.3	7.0
-COCH ₃	15.0	5.8
-CHO	13.1	12.7
-N ⁺ (CH ₃) ₃	19.8	-10.6
-NO ₂	22.3	-0.9
-OCH ₃	29.4	-38.9
-OCOCH ₃	18.4	-26.7
-F	24.9	-34.3
-Cl	2.6	-6.1
-Br	-7.9	-1.4
-I	-38.1	7.0

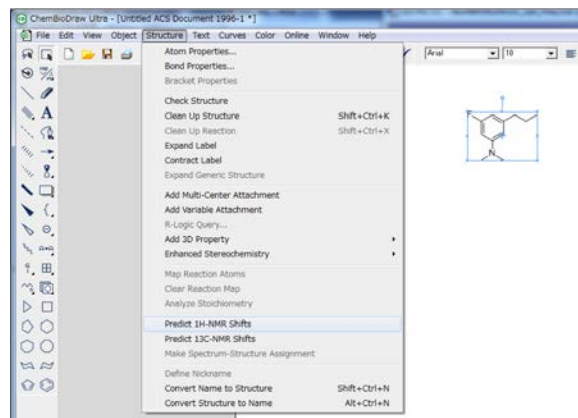
* カッコ内の値はエチレン自身のもの

X	<i>ipso</i> -SCS	<i>o</i> -SCS	<i>m</i> -SCS	<i>p</i> -SCS
-H	(128.5)	(128.5)	(128.5)	(128.5)
-CH ₃	9.2	0.7	-0.1	-3.1
-C(CH ₃) ₃	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
-CN	-15.7	3.6	0.7	4.3
-COOH	2.1	1.5	-0.1	5.2
-COOCH ₃	2.0	1.2	-0.1	4.3
-COCH ₃	8.9	0.1	-0.1	4.4
-CHO	8.4	1.2	0.5	5.7
-NH ₂	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-N(CH ₃) ₂	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NO ₂	19.9	-4.9	0.9	6.1
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-OCH ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-OCOCH ₃	22.4	-7.1	0.4	-3.2
-SH	2.1	0.7	0.3	-3.2
-F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
-Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
-Br	5.8	3.2	1.6	-1.6
-I	-34.1	8.9	1.6	-1.1

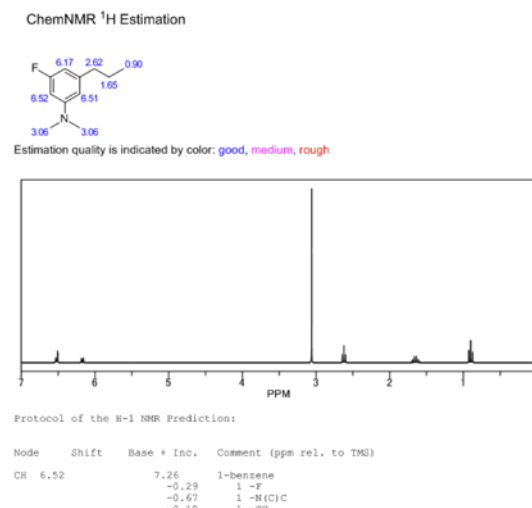
* カッコ内の値はベンゼン自身のもの

コンピューターを用いた化学シフト予測

ChemDraw(Ultra以上)には
化学シフト予測機能が付いている



出力画面イメージ



最近はSciFinderにも同様の機能あり・・・

Spectra Properties	Value	Condition	Note	Top
Carbon-13 NMR Spectrum	See spectrum		(2)	
Proton NMR Spectrum	See spectrum		(2)	
Structure-related Properties	Value	Condition	Note	Top
Polar Surface Area	3.24 A2		(1)	
Thermal Properties	Value	Condition	Note	Top
Boiling Point	257.7±20.0 °C	Press: 760 Torr	(1)	
Enthalpy of Vaporization	49.53±3.0 kJ/mol	Press: 760 Torr	(1)	
Flash Point	109.7±21.8 °C		(1)	

(1) Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2013 ACD/Labs)
(2) Predicted NMR data calculated using Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs) Software V11.01 (© 1994-2013 ACD/Labs)

追加参考テキスト

(1) 講談社「NMR入門プログラム学習」
J・E・ホーズ 著、竹内敬人 訳

ISBN: 9784061299696

(2) 講談社「よくある質問 NMRの基本」

竹内敬人・加藤敏代 著

ISBN: 9784062803038

