

スピンスピンカップリング

結合を介した核スピン同士の相互作用
＝カップリング

有機分析化学第5回(2020/4/28)

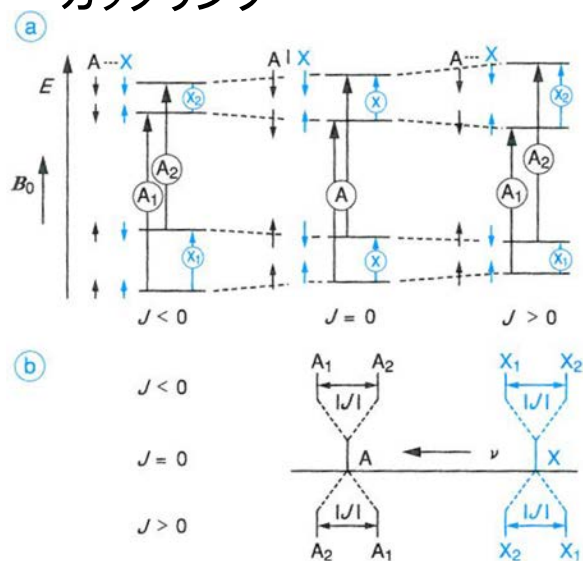
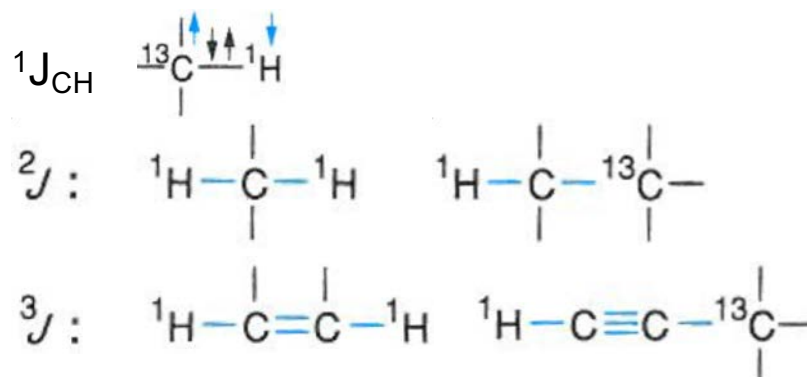


図 3.3 ① 2 スピン系($m = \pm 1/2$)のとりうるスピンの組合せとエネルギー準位および $J \neq 0$ のときの NMR 遷移

↑ : A の共鳴, ↑ : X の共鳴.

② $J < 0$, $J = 0$, $J > 0$ のときのスペクトルの模式図

カップリング定数 J は左肩に
注目する核スピンの間にある
結合の本数を記す



スピンの向きで
エネルギー上昇 → $J > 0$
スピンの向きで
エネルギー上昇 → $J < 0$

核の等価性とスピン系

分子中の二つの核が
分子中の対称要素で入れ替え可能 or 早い分子内での変換により時間的に平均化される
=

たまたま化学シフトが同じ核 =

化学シフトが等価な n 個の核スピンAと m 個の核スピンBがカップリングしている
→スピン系 A_nB_m と記述

化学シフト等価な核がある1種のカップリングを持つ
=

スピン系 A_nB_m では核スピンAの n 個は磁氣的に等価、核スピンBの m 個も磁氣的に等価

※磁氣的等価な核同士ではシグナルの分裂が現れない

3成分系 $A_nB_mM_x$ では、 J_{AB} , J_{AM} , J_{BM} が1種類ずつしかない場合 = ABMそれぞれが磁氣的に等価

例: 1,1-difluoromethane

1H_A から見ると

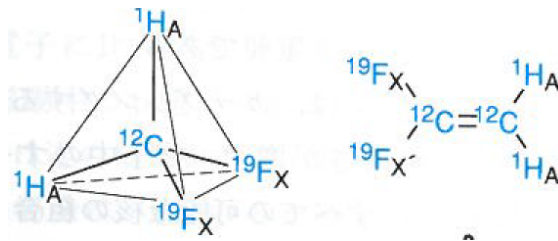
→化学的に等価な

二つの $^{19}F_X$ は同じ $^2J_{FH}$ でカップリング

=二つの $^2J_{FH}$ は区別不可能

= $^{19}F_X$ 同士は磁氣的に等価

$^{19}F_X$ から見ても同じ



1,1-difluoroethylene

1H_A から見ると

→化学的に等価な

$^{19}F_X$ と $^{19}F_{X'}$ は異なる $^3J_{FH}$ でカップリング

=二つの $^3J_{FXHA}$ および $^3J_{FX'HA}$ は区別できる

= $^{19}F_X$ と $^{19}F_{X'}$ は磁氣的に非等価

1H_A , $^{19}F_X$, $^{19}F_{X'}$ から見ても同じ

シグナルの分裂様式: $2nI+1$ 則

スピン量子数 I の核 n 個と相互作用すると
シグナルは $2nI+1$ 本に分裂する

→ $I = 1/2$ の場合

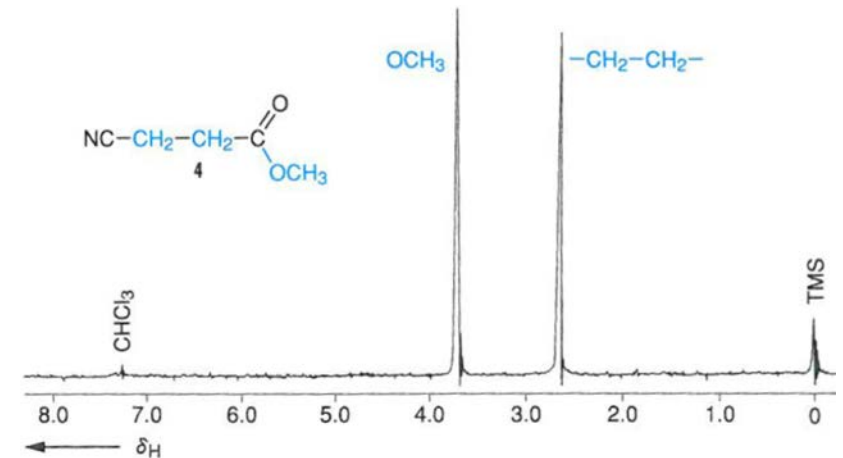
表 3.2 一次スペクトルでのスピン-スピン相互作用によるカップリングパターン

隣接する核のカップリングの数とスピン		線の本数(シグナル多重度)	相対強度 ^{a)}
$I = 1/2$	$I = 1$		
0		1 (singlet)	1
1		2 (doublet)	1 : 1
2		3 (triplet)	1 : 2 : 1
3		4 (quartet, quadruplet)	1 : 3 : 3 : 1
4		5 (quintet, quintuplet)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5		6 (sextet)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6		7 (septet)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1
	0	1 (singlet)	1
	1	3 (triplet)	1 : 1 : 1
	2	5 (quintet, quintuplet)	1 : 2 : 3 : 2 : 1
	3	7 (septet)	1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1

($I = 1/2$ のとき)
分裂時の強度は
二項係数に
= パスカルの三角形

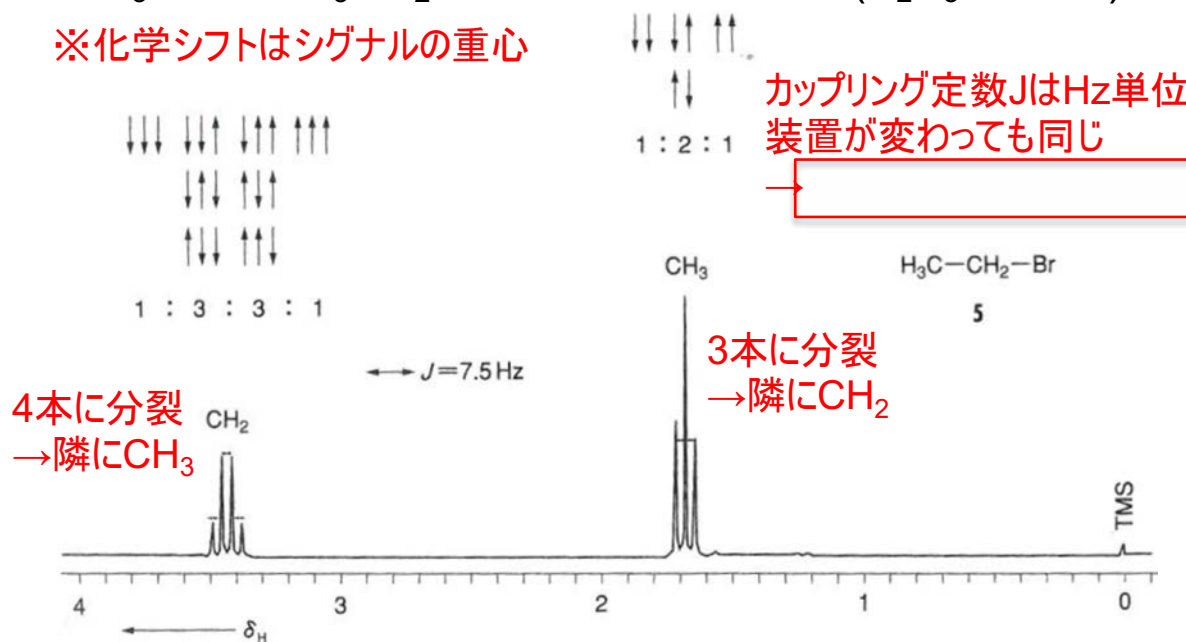
a) $I = 1/2$ のとき, 相対強度は二項係数である。これはパスカルの三角形から計算できる。

例外: 化学シフト等価な核は互いに分裂しない



CDCl₃ 中での CH₃CH₂Br の ¹H NMR スペクトル (A₂B₃ スピン系)

※ 化学シフトはシグナルの重心

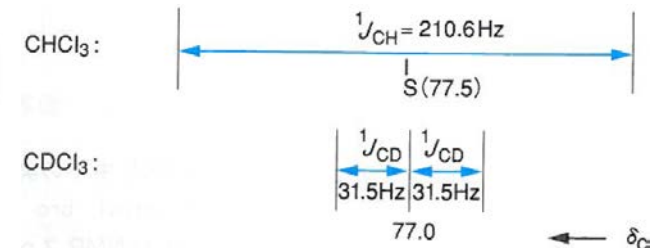


カップリング定数 J は Hz 単位
装置が変わっても同じ

3本に分裂
→ 隣に CH₂

4本に分裂
→ 隣に CH₃

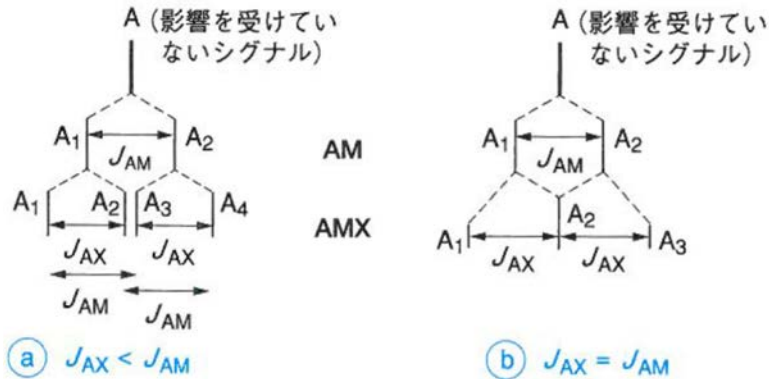
他の例: ¹³C 核と ¹H 核
または ²H 核との分裂



重水素 ²H (D) は $I = 1$ なので

多スピン系と枝分かれ法

AMX系の核スピンAにおける カップリングパターン



特定の核スピンに注目し、
カップリングしている場合は
スピン量子数Iに基づき分裂させ、
カップリングしているスピンの数だけ
分裂操作を繰り返していくと
シグナルの形がわかる
→枝分かれ法

Jの大きさが異なるとき

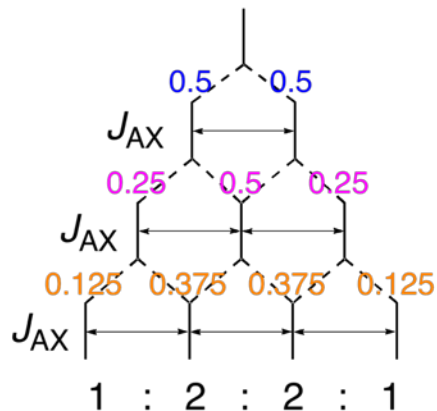
=

Jの大きさが同じとき

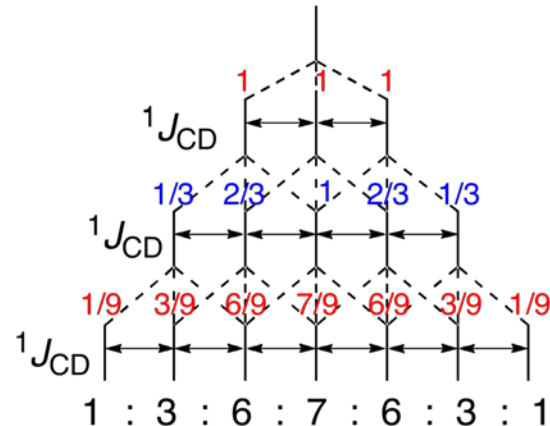
=

$A_n B_m$ 系の核スピンAにおいては
 J_{AB} が一定だと考えると $2nI+1$ 則が理解可能

AB_3 系における核スピンA



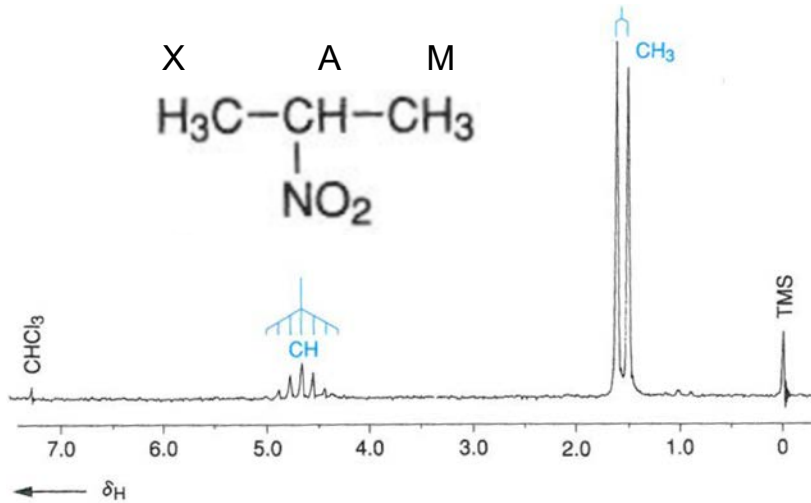
$PhCD_3$ における核スピン ^{13}C



※枝分かれ法では

一番上の段に適当な数字を割りふり、
それぞれの分裂で均等に割った後に
同じ箇所に来た数字を足せば良い

多スピン系とカップリング定数・ループ効果



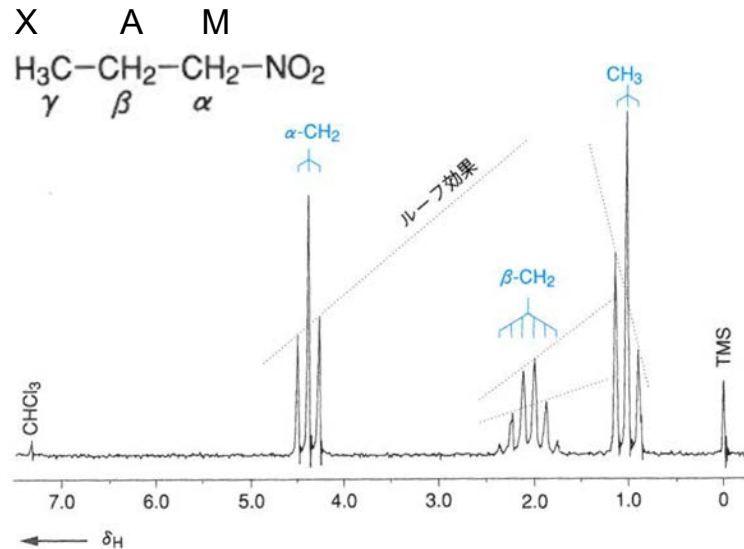
AM₃X₃系における核スピンAの分裂

Mの核n個あたりn+1個に分裂

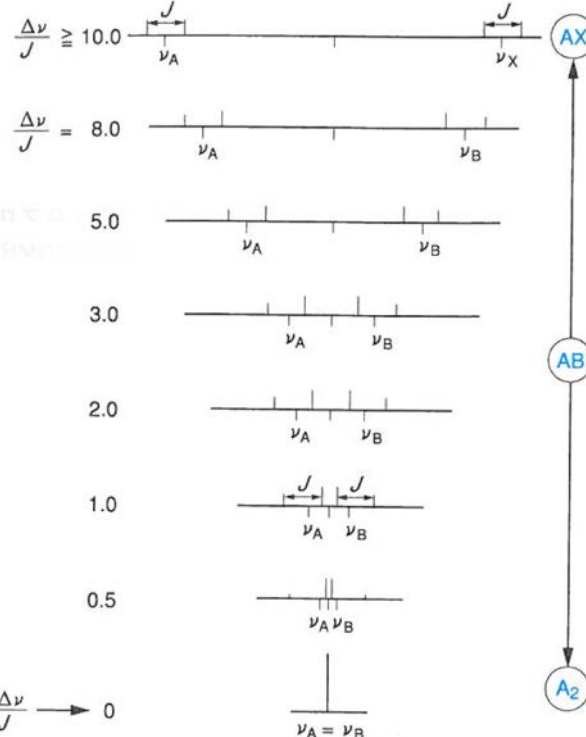
Xの核m個あたりm+1個に分裂

=

※



カップリングしている核スピンの化学シフトが近い場合は
お互いに近い方のピークが大きくなる = **ループ効果**



化学シフト差と
カップリング定数の比で
ループ効果の度合いが決まる

※化学シフトが一致したら
分裂はなくなる

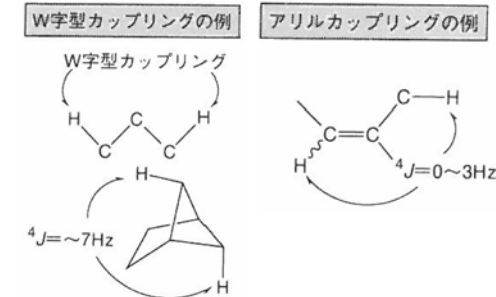
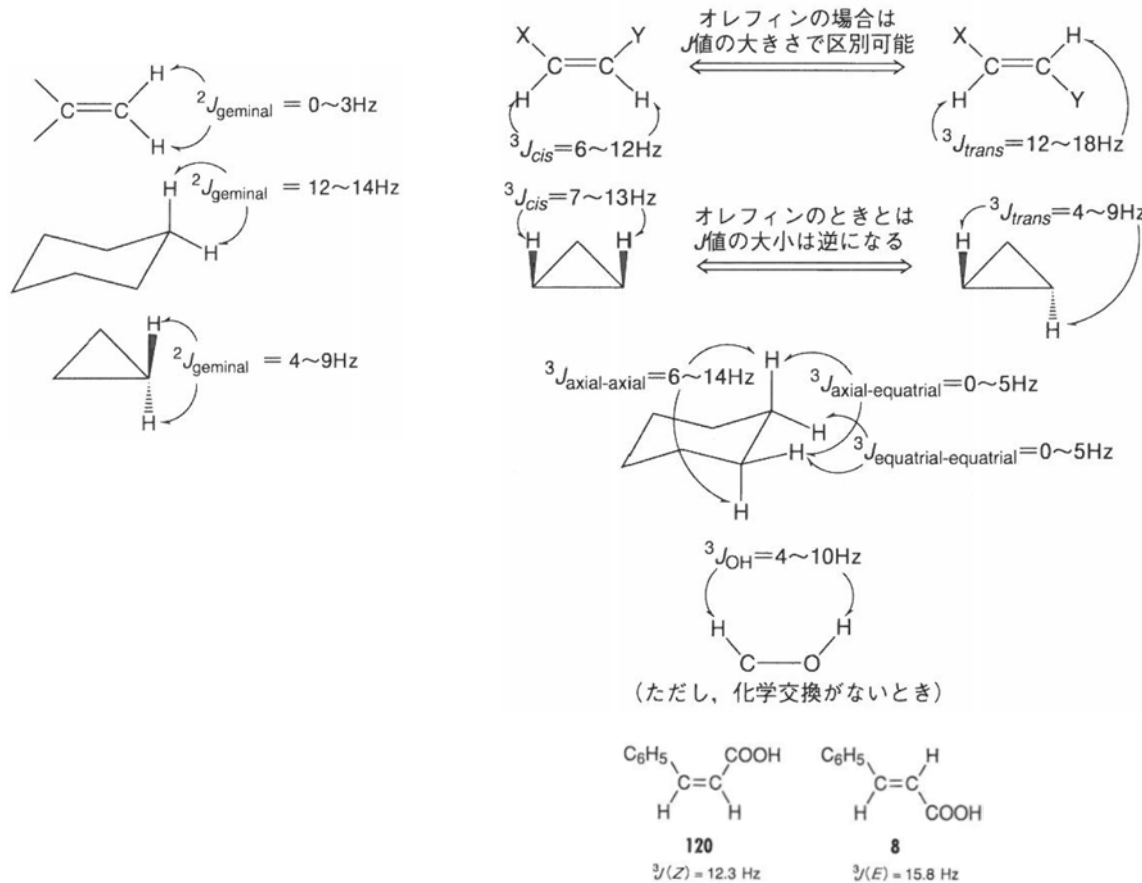
$$\frac{|\nu_A - \nu_M|}{J_{AM}} < \frac{|\nu_X - \nu_M|}{J_{XM}}$$

カップリング定数の大きさと各論

スピンAとXの間でカップリング定数Jを決める要因と一般傾向

- (1) 磁気回転比 γ_A と γ_X に比例する
- (2) 結合の本数が少ないほど $|J|$ が大きい(ただし ${}^2J < {}^3J$ となることが多い)
- (3) 結合次数が大きいほど、原子番号が大きいほど $|J|$ が大きい(1H 以外の多核でも見える)

ジェミナル・ビシナル・遠隔カップリング



ビシナルカップリング定数の

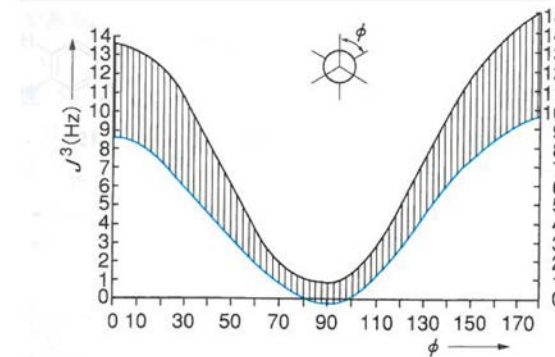


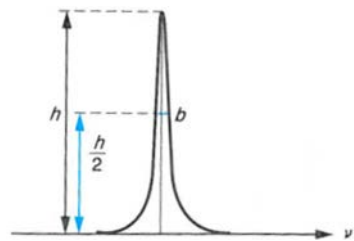
図 3.34 ビシナルカップリング定数 3J と二面角 ϕ の関係

—: Karplus 曲線.

$${}^3J = \begin{cases} 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 & (0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ) \\ 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 & (90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ) \end{cases}$$

シグナルの線幅

NMRシグナルの形と線幅

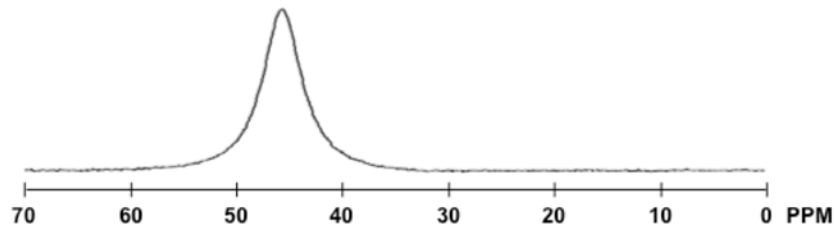


h : 高さ
h/2 : 高さが半分の線
b : 半値幅

線幅が太くなる原因

- ・
- ・ 短い横緩和時間 T_2
- ・

例： ^{11}B 核($I = 3/2$)のNMRシグナル



普通のパイレックスガラスの材料である
ホウケイ酸ガラスにはホウ素が含まれるため
 ^{11}B NMR測定にはホウ素を含まない石英NMR管を使う

^1H NMRスペクトルなのに線幅が広い・・・

(1) サンプルを溶かしすぎていないか？

^{13}C NMRスペクトルを測定するために濃い溶液を作ると粘度が上がる

→

(2) 溶液中に沈殿などの固体が分散していないか？

→ 同上

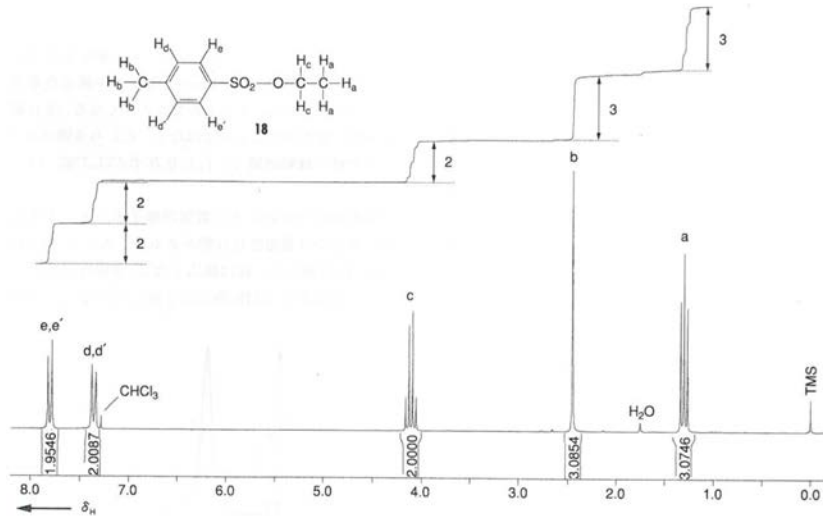
(3) 溶媒の量が少なすぎたり多すぎたりしないか？

→ 同上

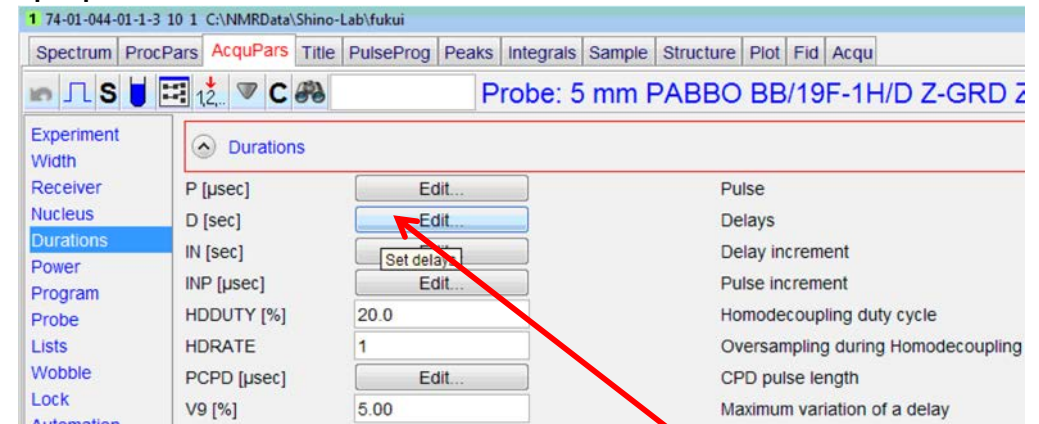
シグナルの強度

NMRシグナルの強度:

吸収曲線の面積(=積分強度)は測定している ^1H 核の数に比例する



TopSpin測定パラメータ画面



ここをクリック

※通常の ^{13}C NMRでは

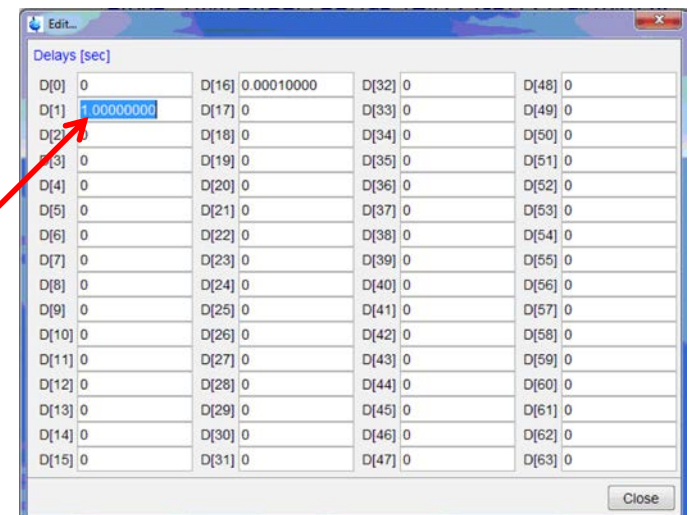
→それぞれの核ごとの緩和時間が大幅に異なるため
(一般に4級炭素の縦緩和時間は長く、積分が小さく観測される)
NOE(核オーバーハウザー効果)により
Hが結合している炭素のシグナルが増強されるため
サンプルはきれいなはずなのに積分が合わない...

(1)

→baselineに見えるところも積分をとれ
→他の核とカップリングしてbroadeningしている可能性を疑え

(2)

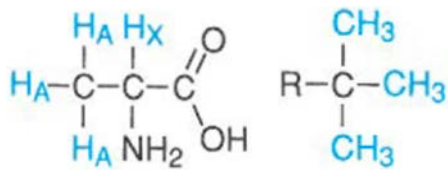
→ここのD[1]を増やして測定し直す(単位は秒)
JEOLならrelaxation_delayを増やす



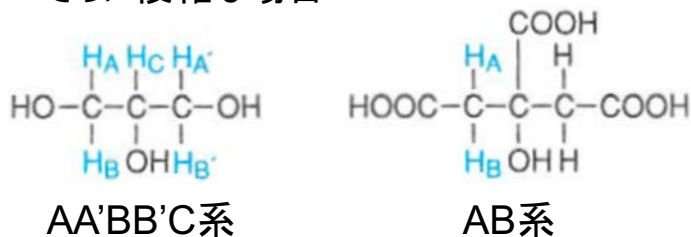
交換過程と等価性：分子内位置交換過程

同じ炭素上の水素の位置交換

回転により互いが重なる水素HAは
化学的に等価である



さらに複雑な場合

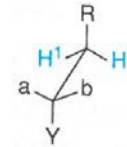


異なる炭素上の水素の位置交換

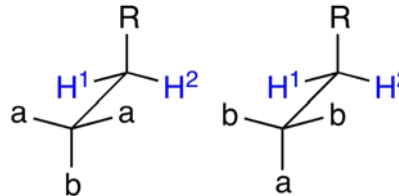
配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程



メチレン基の場合は少し複雑
(右の化合物を考える)



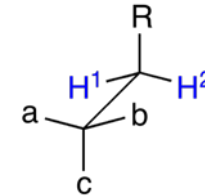
case 1: $Y = a$ or $Y = b$



手前の炭素の回転で
対称面を持つ配座ができる



case 2: $Y \neq a, b$



手前の炭素をどう回転しても
対称面は生成しない

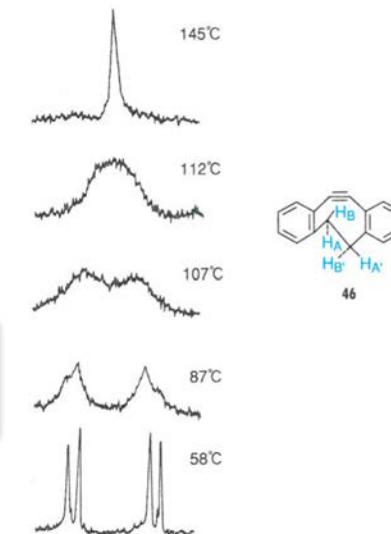
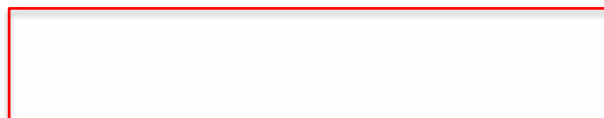


(=互いにカップリングする)

※エナンチオトピック水素も
キラルな溶媒に溶かすと
非等価になることあり

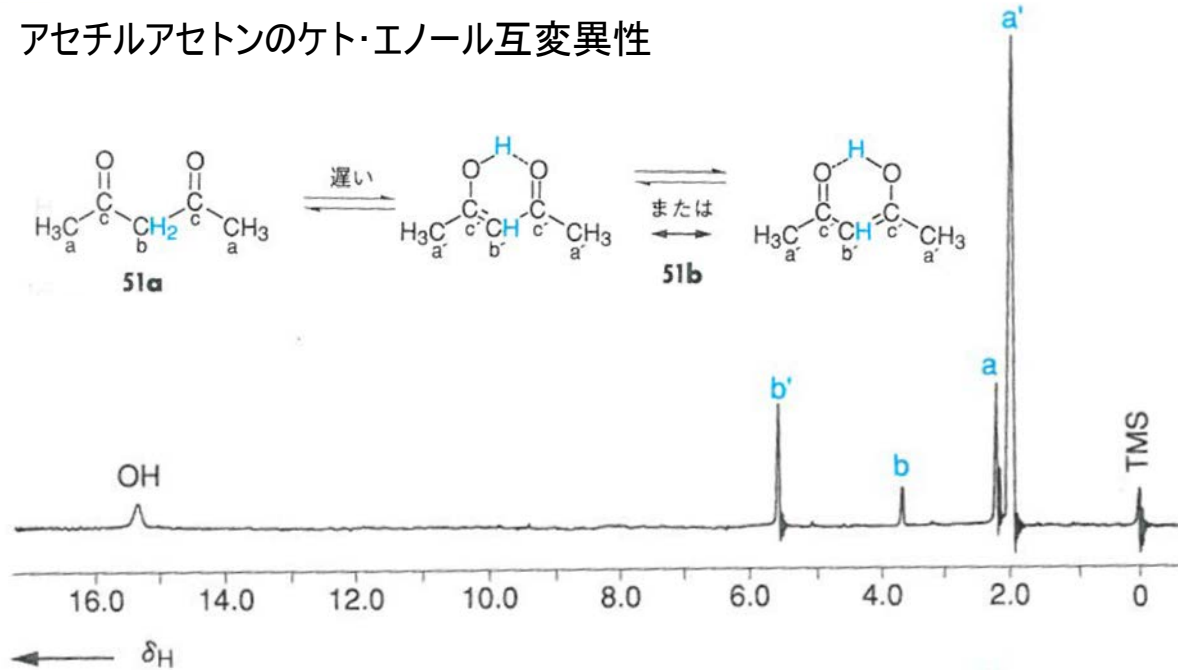
※キラルまたはプロキラルな基の存在は
メチレン基の2個の水素を
ジアステレオトピック(非等価)にする

配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程
右の例ではH_AとH_Bが入れ替わる



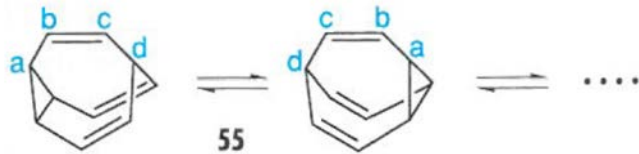
交換過程と等価性：化学的交換過程

アセチルアセトンのケト・エノール互変異性

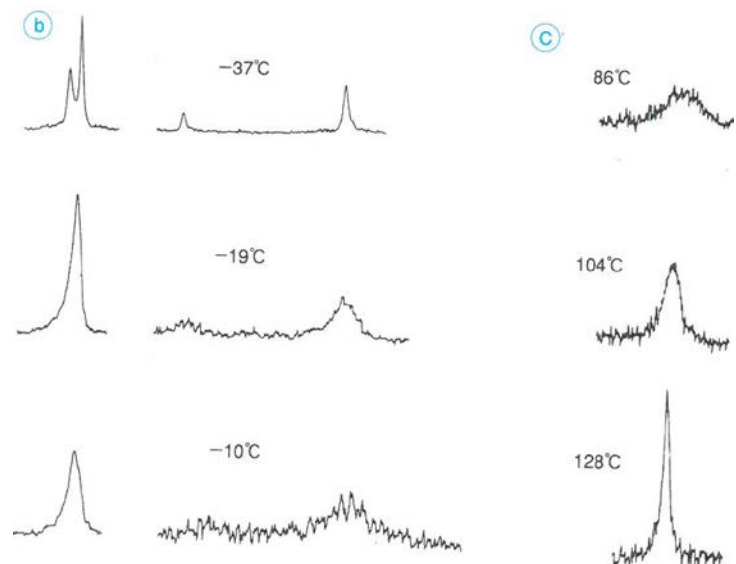
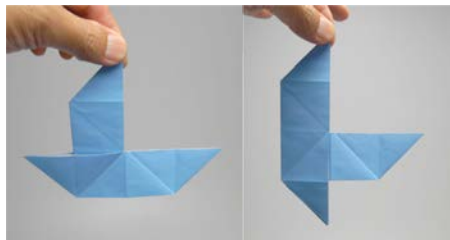


室温ではケト形とエノール形の両方が別々に観測されるが

ブルバレンの原子価互変異性

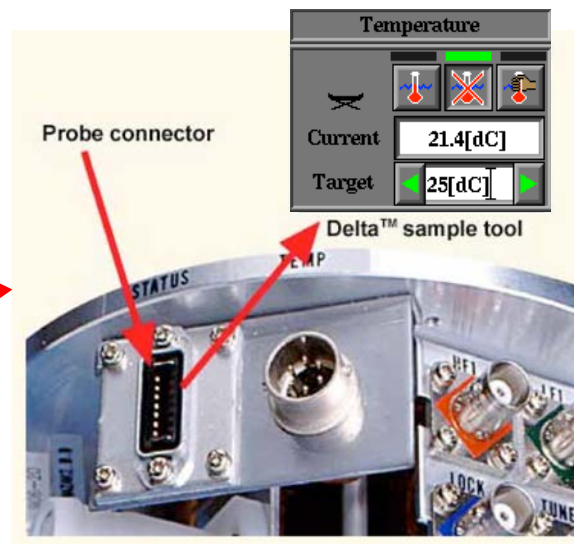


10!/3個の異性体間で
Cope転位を繰り返していき
全ての10個の炭素と
それに結合した水素が
入れ替わる



温度可変(VT: variable temperature)測定

NMRマグネットの下に温度可変ユニットが入っている



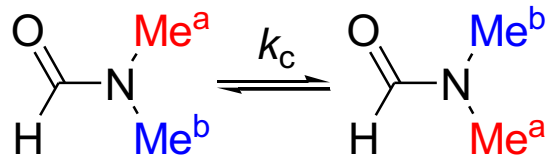
制御ソフトウェアのメニューから
サンプルの温度を設定できる



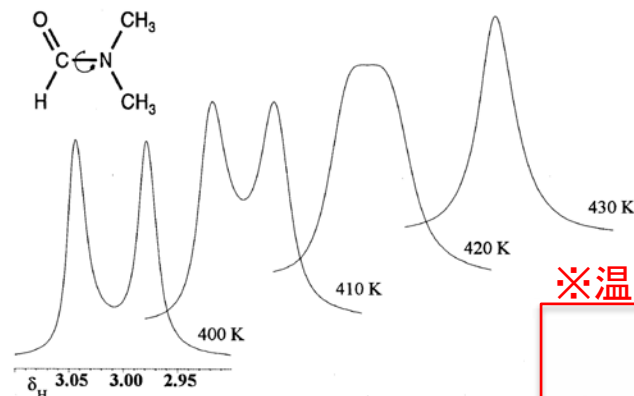
低温測定を行う際は
液体窒素を蒸発させて出てくる
低温の窒素ガスをサンプルに吹き付ける
→ 溶媒が凍る温度までは測定可能

動的過程の解析：反応速度との関係

動的NMR法(1) コアレス法 ($10^0 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)



$\Delta\nu$ = 完全に分離した際の化学シフト差
 k_c = C=N結合の回転速度



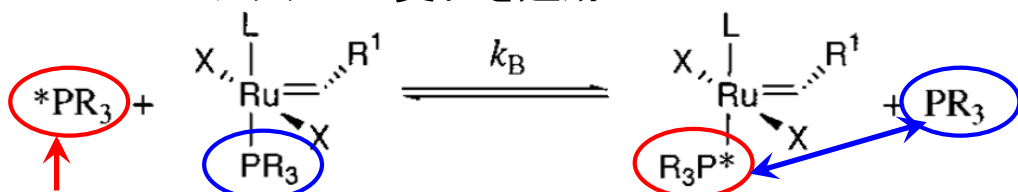
※温度可変測定を行って



S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, "150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course", Wiley-VCH, ISBN: 3527295127

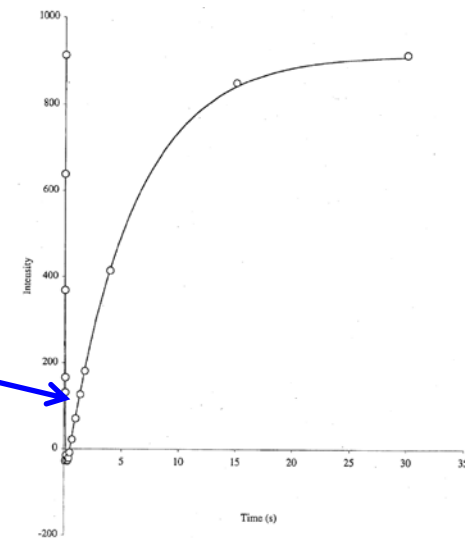
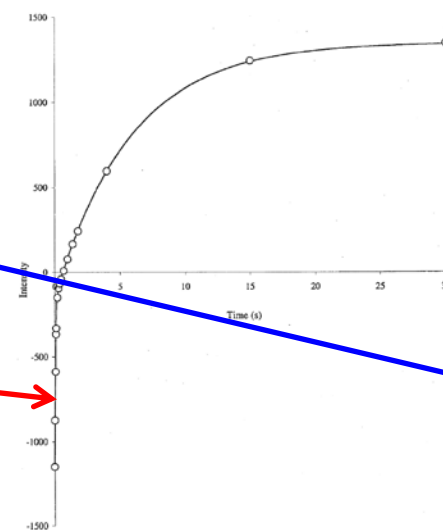
動的NMR法(2) 飽和移動法 ($10^{-1} \sim 10^1 \text{ s}^{-1}$) コアレス法よりも遅い過程が対象

^{31}P NMRシグナルの変化を追跡

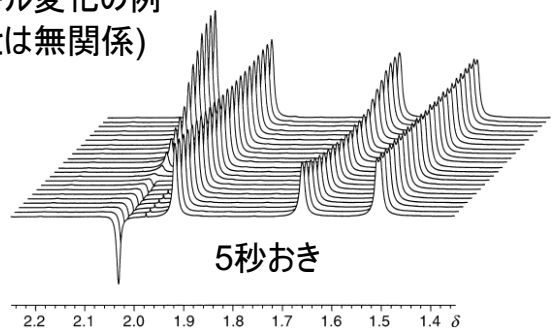


パルス照射して
シグナルを反転させる

エネルギーの授受により
交換相手のシグナルも減少



スペクトル変化の例
(上記とは無関係)



J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 749.
 J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6543.