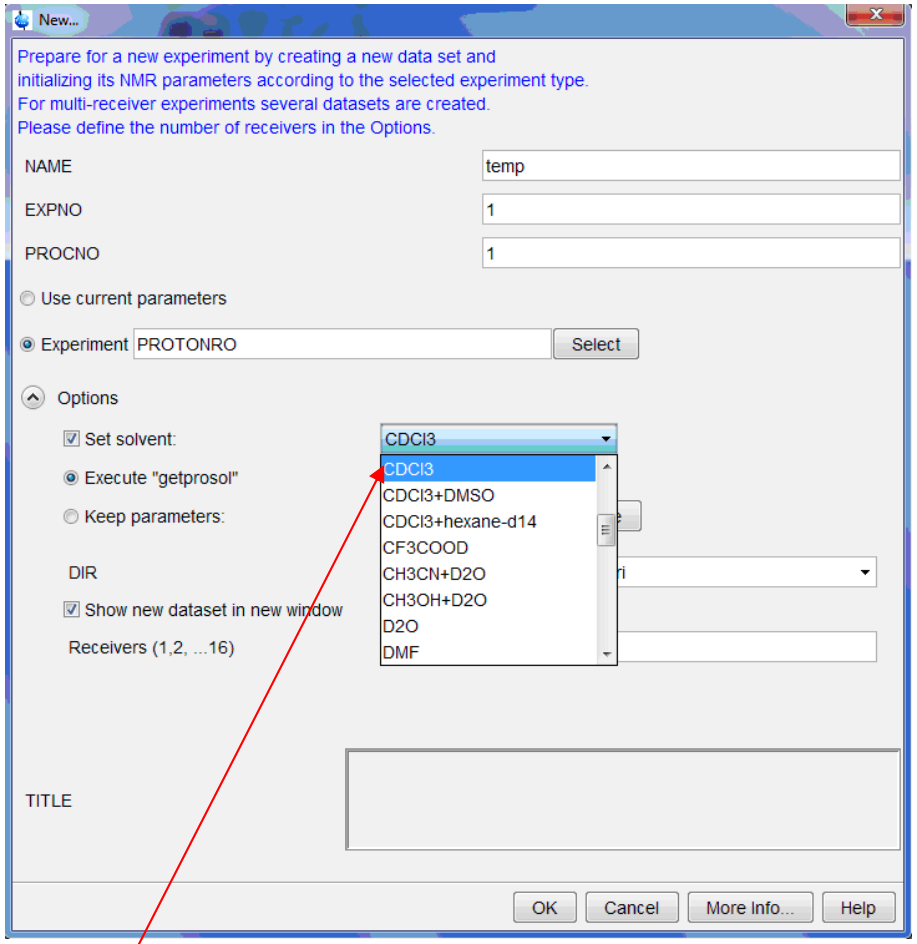
重水素化溶媒とロック

有機分析化学第4回(2022/11/17)

^{1}H 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

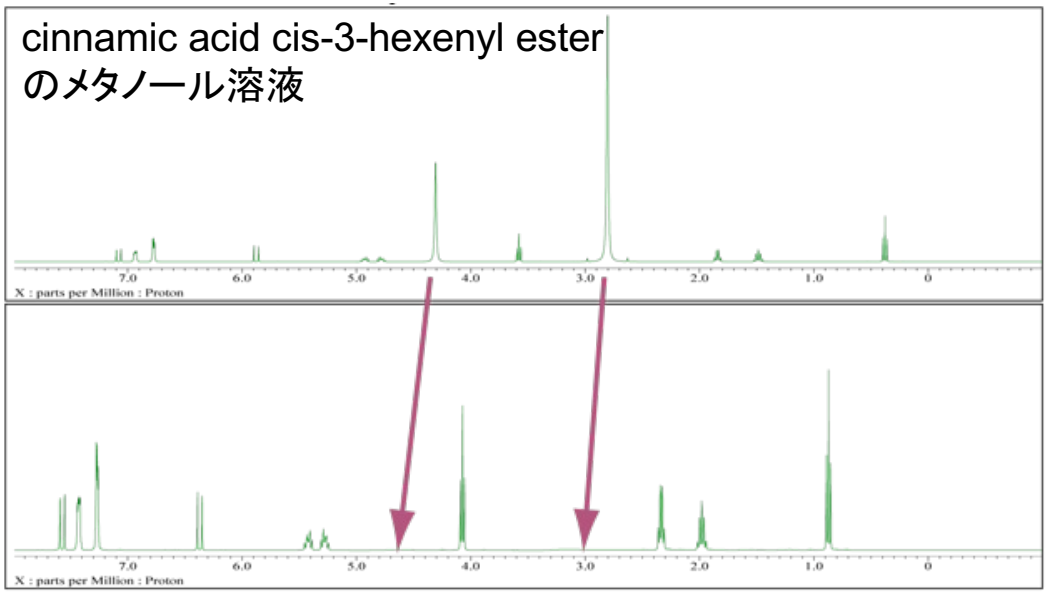
→

Bruker TopSpin



ここで溶媒の種類を選ぶ

最近は軽溶媒を用いたまま高分解能^{1}H 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



http://www.j-resonance.com/application/?appid=NM-110002

Org. Lett., **2004,** *6,* 953–956.

質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)

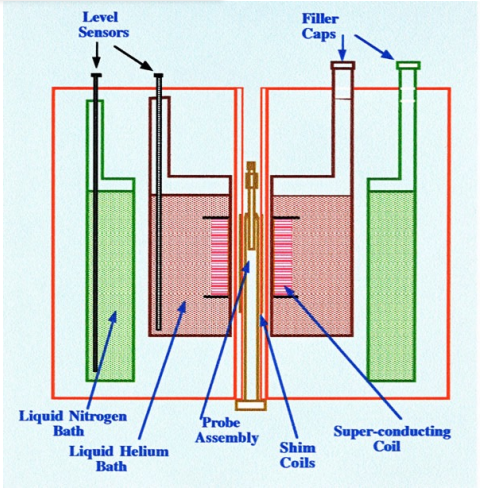
https://forms.gle/xM8YRhLfjJG7azjU9

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

→

→

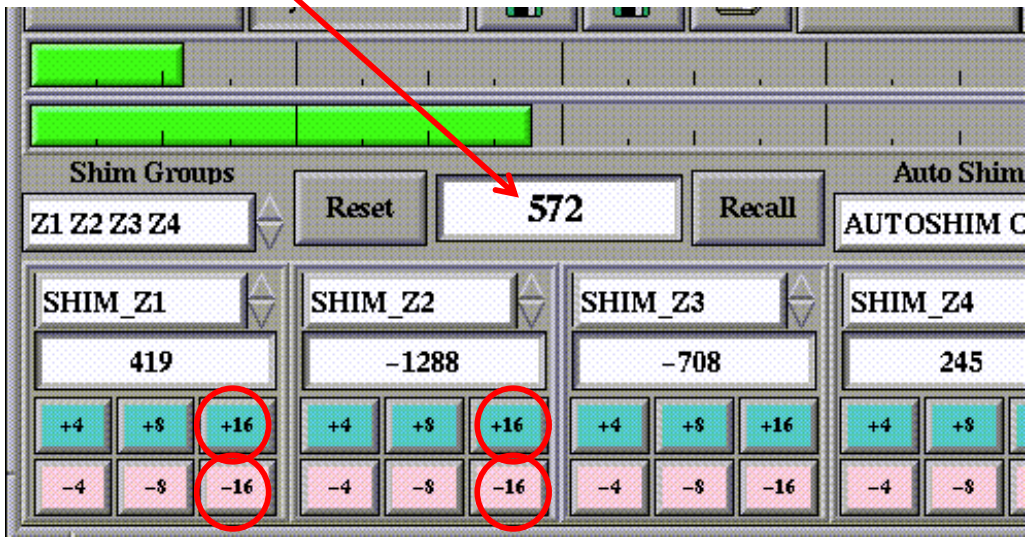


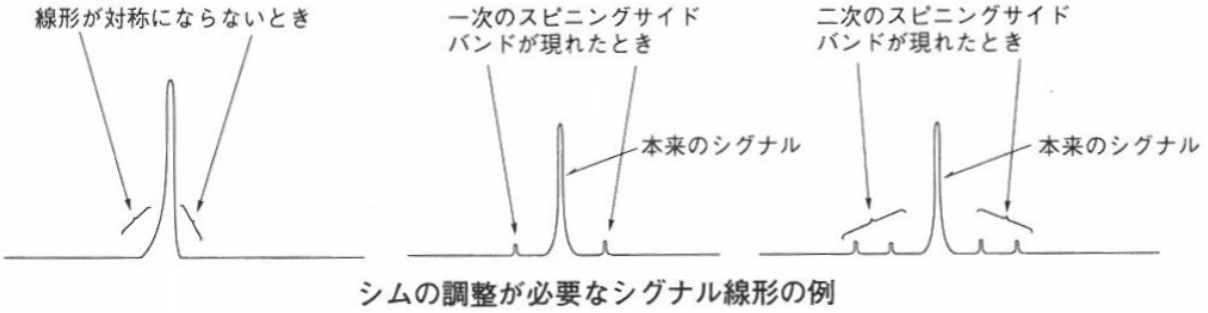
http://www.analyticalspectroscopy.net/ap7-3.htm

ロックシグナルが最大になるようにZ1,Z2を調整

coarse

fine





シムの調整が必要なシグナル線形の例

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

^{1}H 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
^{1}H	$(CH_3)_4Si$ (TMS)	0	有機溶媒用，沸点27℃
	$[(CH_3)_3Si]_2$ (HMDS)	0	有機溶媒用，沸点113℃
	$(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na^+$ (DSS)	0	水溶液用
	$(CH_3)_3Si(CD_2)_2CO_2Na^+$ (TSP)	0	〃
	ジオキサン	3.7	〃
	アセトニトリル	2.0	〃
^{13}C	$(CH_3)_4Si$ (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	
	$CF_3C_6H_5$	−63.9	
^{31}P	H_3PO_4	0	85％水中
	P_4O_6	113	
^{14}N/^{15}N	CH_3NO_2	0	沸点101℃
	NO_3^-	0	

重水素化溶媒の残留プロトンを^{1}H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. SIに溶媒ごとの表が出ていて見やすい
http://www.nmrs.io/

表 3.6　^{1}H NMR スペクトル測定用の溶媒

溶媒	^{1}H NMR 化学シフトδ	H_2O/HDOδ	融点* (℃)	沸点* (℃)	
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_4Cl_6)	—		−21	215	H
ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2)	—		−160	T −30	
[D_1]クロロホルム($CDCl_3$)	7.24	1.5	−64	61	
[D_4]メタノール(CD_3OD)	3.35 4.78	4.9	−98	T 64	
[D_6]アセトン(CD_3COCD_3)	2.04	2.8	−95	T 56	
[D_6]ベンゼン(C_6D_6)	7.27	0.4	6	80	
[D_{12}]シクロヘキサン(C_6D_{12})	1.42		7	81	
[D_8]トルエン($C_6D_5CD_3$)	2.30 7.19	0.4	−95	T 111	
[D_5]ニトロベンゼン($C_6D_5NO_2$)	7.50 7.67 8.11		6	211	H
[D_2]ジクロロメタン(CD_2Cl_2)	5.32	1.5	−97	T 40	
[D_1]ブロモホルム($CDBr_3$)	6.83		8	150	H
[D_2]1,1,2,2-テトラクロロエタン($C_2D_2Cl_4$)	6.00		−44	146	H
[D_3]アセトニトリル(CD_3CN)	1.93	2.1	−45	82	
[D_{10}]ジエチルエーテル($C_4D_{10}O$)	1.07 3.34		−116	T 35	
[D_8]THF(C_4D_8O)	1.73 3.58	2.4	−108	T 66	
[D_8]ジオキサン($C_4D_8O_2$)	3.58		12	102	
[D_6]DMSO(CD_3SOCD_3)	2.49	3.3	19	189	H
[D_5]ピリジン(C_5D_5N)	7.19 7.55 8.71	5.0	−42	115	
[D_2]水(D_2O)	4.65	4.8	0	100	
[D_4]酢酸(CD_3COOD)	2.03 11.53	11.6	17	118	
[D_1]トリフルオロ酢酸(CF_3COOD)	11.5		−15	72	
[D_{18}]ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT($[(CD_3)_2N]_3PO$)	2.53		7	233	H,C

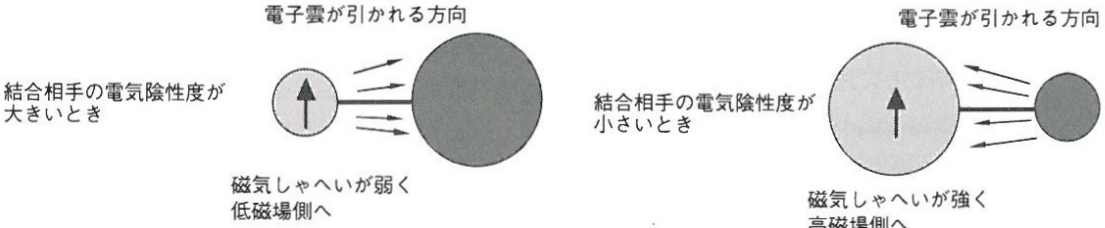
＊：重水素化されていない化合物での値.
T：低温測定に適している.
H：高温測定に適している.
C：発がん性.

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

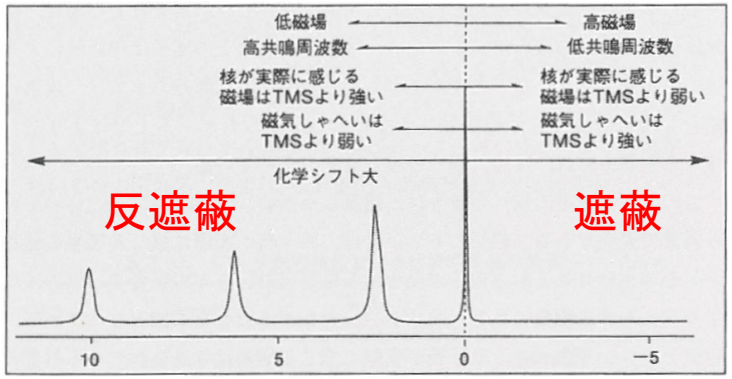
＝　　＝

→



遮蔽受ける＝
反遮蔽受ける＝

NMRチャートの向きと呼び方



代表的な官能基の磁気異方性効果

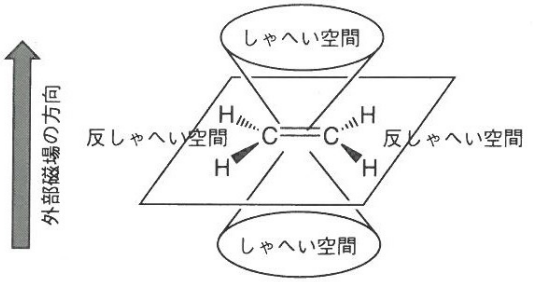


図２－６　エチレン（二重結合）の異方性効果

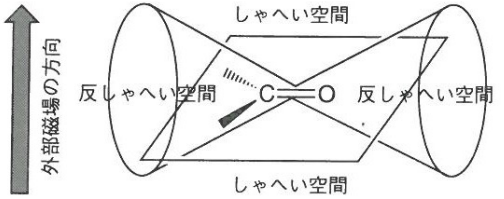


図２－７　カルボニル基の異方性効果

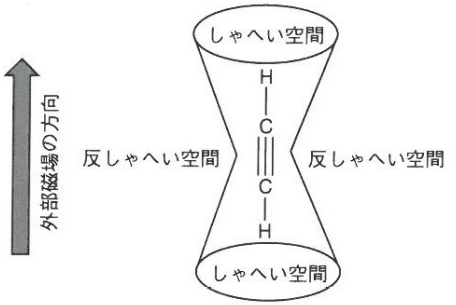


図２－８　アセチレン（三重結合）の異方性効果

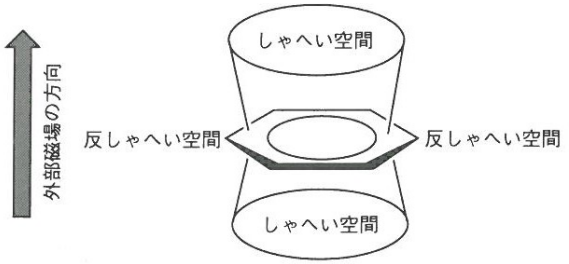
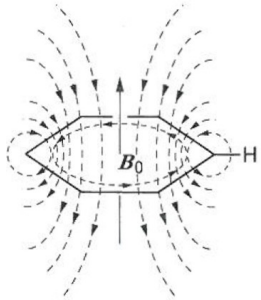
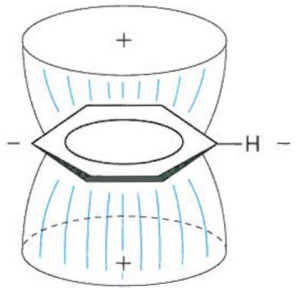


図２－９　ベンゼン（芳香族）の異方性効果

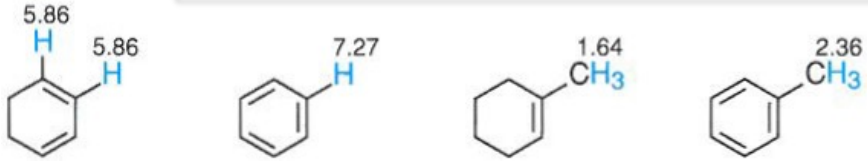
芳香族環電流による化学シフト変化

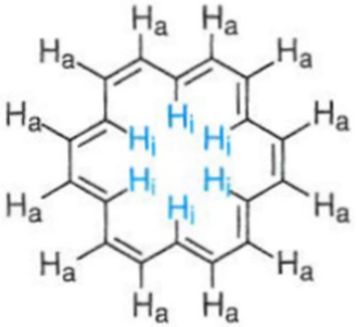
芳香族環電流による低磁場シフト





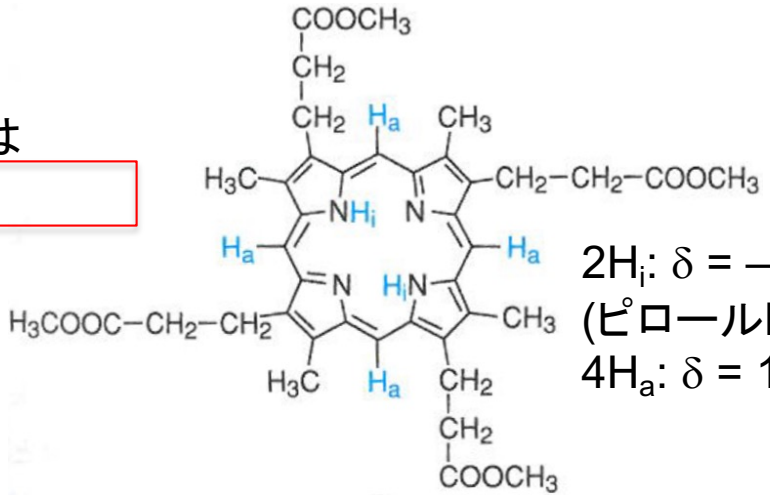
芳香族平面





芳香環内にあるプロトンは

12 H_a : δ = 9.28
6 H_i : δ = −2.99



$2H_i$: δ = –4
(ピロールNHは7)
$4H_a$: δ = 10

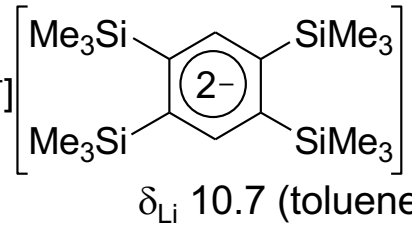
イオン性の芳香族は
環電流+電荷の影響あり
電子密度
電子密度

おまけ：^{7}Li NMR化学シフト

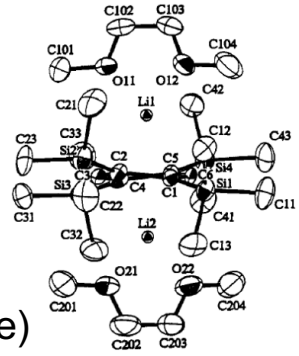
芳香族→
反芳香族→

δ_{Li} −8.6 (Et_2O)

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



δ_{Li} 10.7 (toluene)



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

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_{eff}}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}(1-\sigma)$$ と表現できる(σ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

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

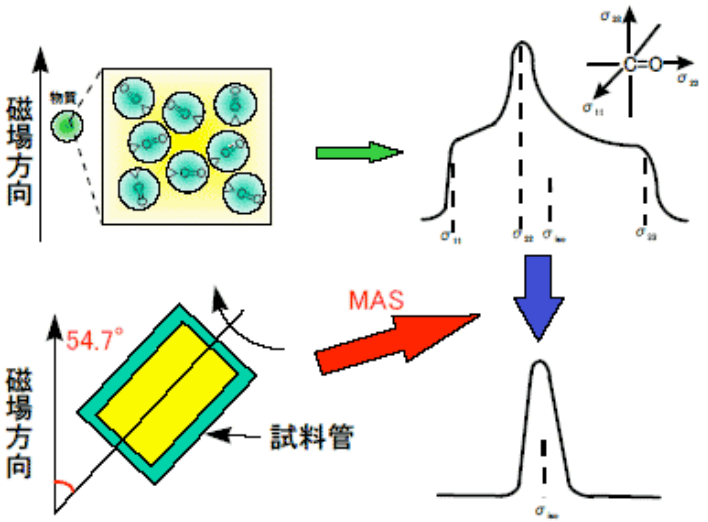
σ_{dia}: 遮蔽定数の
σ_{para}: 遮蔽定数の
σ'：遮蔽定数のその他の項

^{1}H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が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

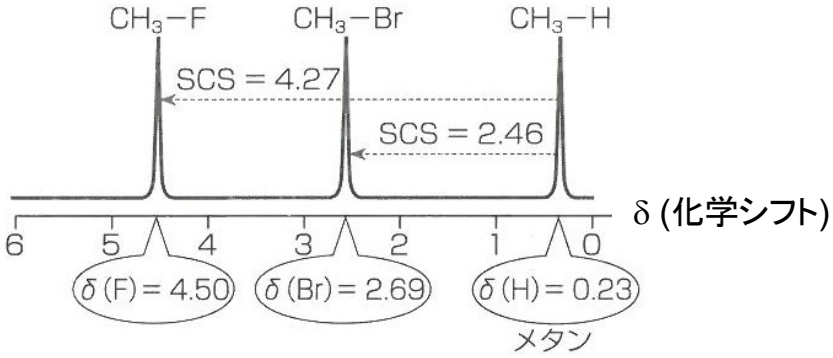


http://www.asahi-kasei.co.jp/akasc/equipment/yuki_nmr.htm

図1　MASの概念図

^{1}H NMR化学シフトの加成性

置換基化学シフト
(SCS: substituent chemical shift)
SCS = δ(X) – δ(H)
δ(X): CH_3–X, δ(H): CH_3–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 × 2 = 5.15 (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
H^1: 5.25 + gem-SCS($COOCH_3$) + cis-SCS(CH_3)
5.25 + 0.80 – 0.28 = 5.77 (実測値5.82)
H^2: 5.25 + gem-SCS(CH_3) + cis-SCS($COOCH_3$)
5.25 + 0.45 + 0.55 = 6.25 (実測値6.47)

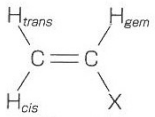
表 3.2　一置換アルカンのプロトン置換基化学シフト（SCS）*

X	CH_3X	$C^2H_3C^1H_2X$		$C^3H_3C^2H_2C^1H_2X$		
	$H(CH_3)$	$H(C^2H_3)$	$H(C^1H_2)$	$H(C^3H_3)$	$H(C^2H_2)$	$H(C^1H_2)$
−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
$-C_6H_5$	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

*かっこ内の値はエチレン自身のもの



一置換エチレン

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

*かっこ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. ^{1}H

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：^{1}H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

* かっこ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）*

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
$-COOC_2H_5$	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

* かっこ内の値はエチレン自身のもの

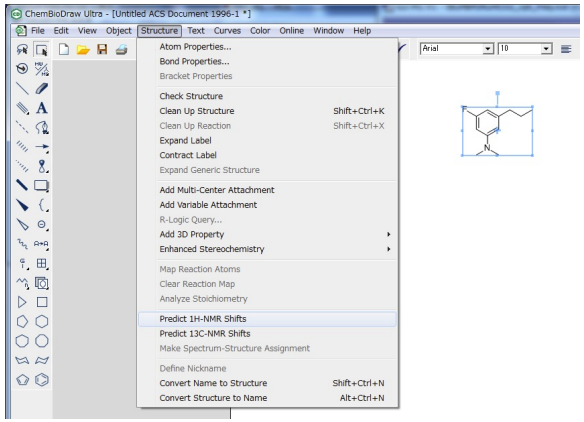
表 4.7　一置換ベンゼンの ^{13}C 置換基化学シフト（SCS）*

X	*ipso*-SCS	*o*-SCS	*m*-SCS	*p*-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

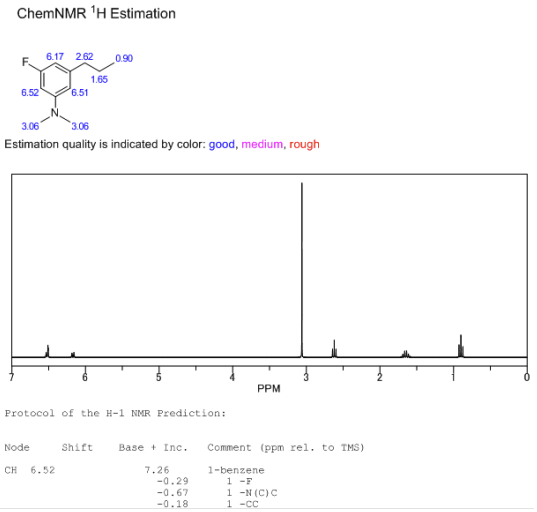
* かっこ内の値はベンゼン自身のもの

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