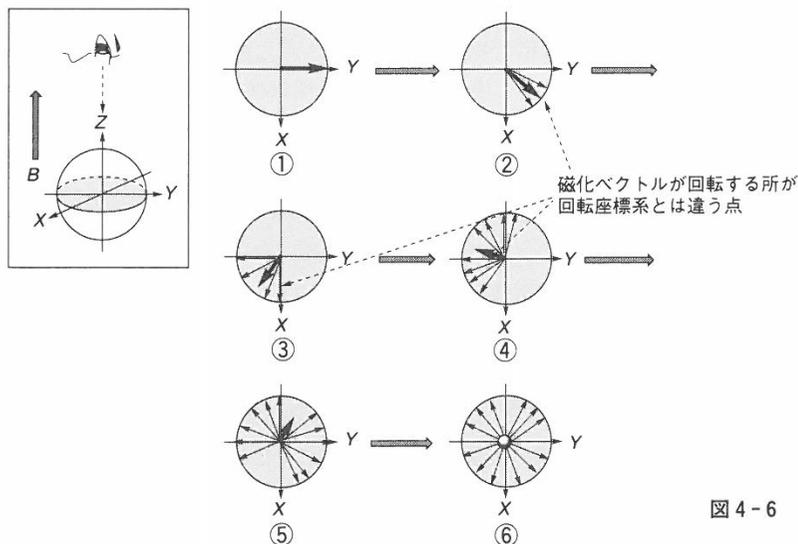


自由誘導減衰(FID)とフーリエ変換

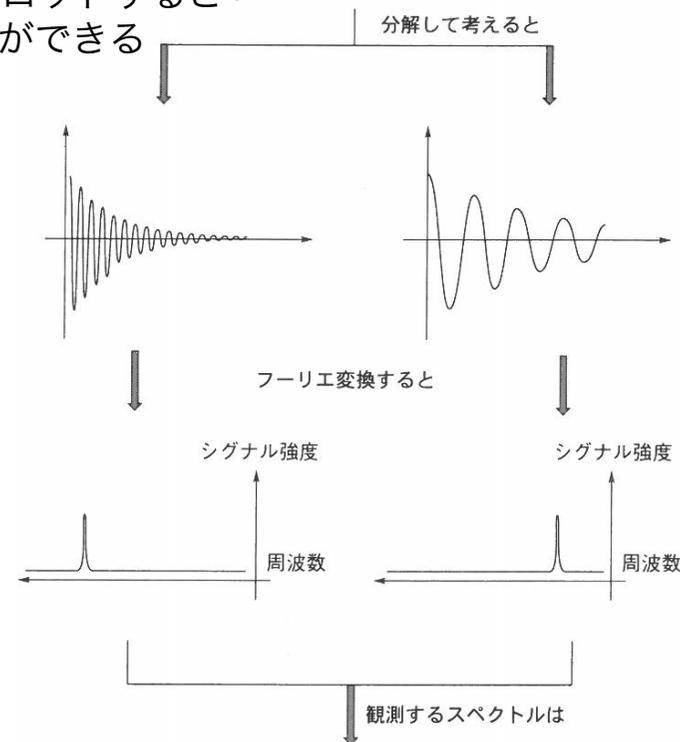
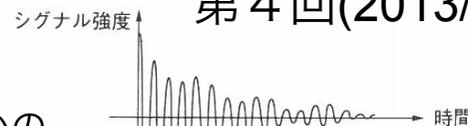
有機化学 4
第 4 回(2013/05/09)

実験室座標系ではY軸方向の磁化ベクトルが
回転しながらy成分を失っていく

実験室座標系から見直してみると



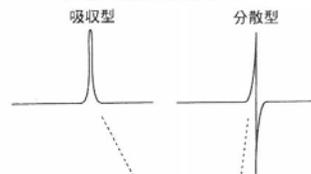
sin関数の重ね合わせは
波を分離することで
周波数の異なるいくつかの
波に分割可能
=周波数単位でプロットすると
普通のスペクトルができる



上記緩和過程をy軸方向のみに限定すると
振動しながらその強度を小さくしていく
ことがわかる

=y軸成分はsin関数で表現できる
→自由誘導減衰(FID)
=周波数単位に直すとシグナルに
これがNMRスペクトルである

図 4-6 実験室座標系で眺めたときの緩和のようす



$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt = R(\omega) + iI(\omega)$$

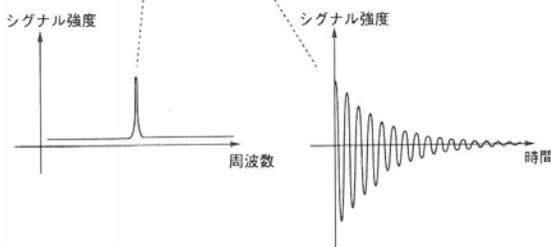


図 3-3 フーリエ変換による FID とシグナルの変換の相互関係

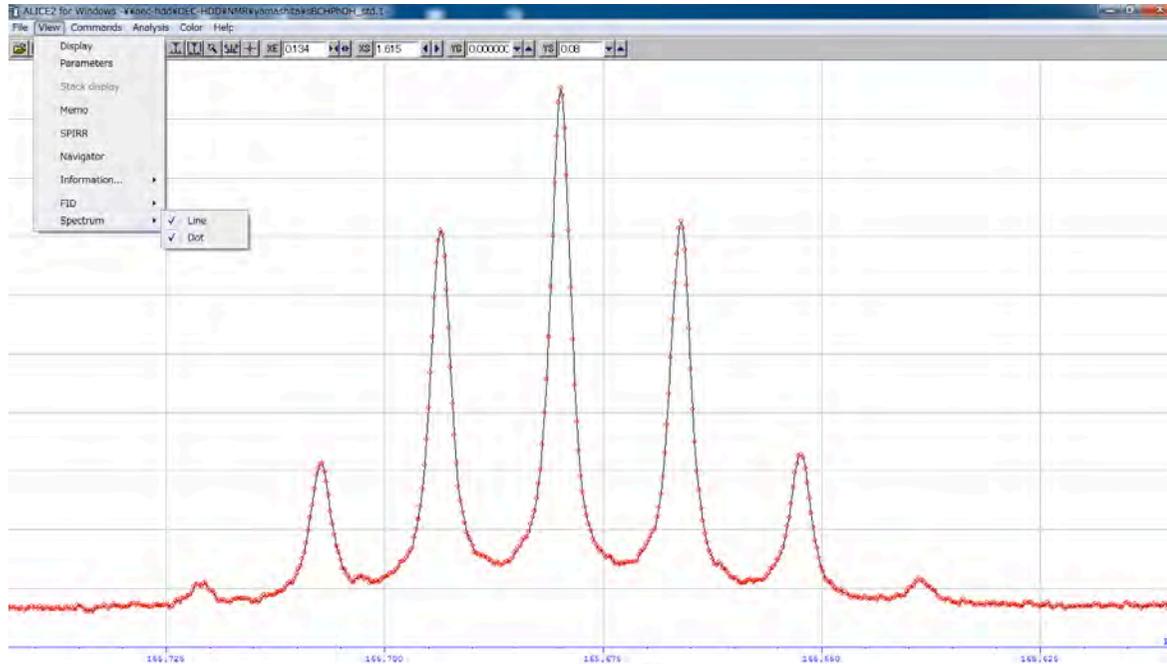
図 3-4 複数のシグナルを含む FID のフーリエ変換の考え方

デジタル分解能

デジタル信号で処理される = 不連続なデータ

→ 全てのスペクトルは小さな点のつながりで示される

※ 通常の分光計では point 数として表現される = JEOL Delta では x_points がそのパラメータ



点の間隔が狭い = ピークの分裂を細かく表現可能
※ 十分に分離していないスペクトルが得られたら
x_point を増やして再測定すると分解能が向上

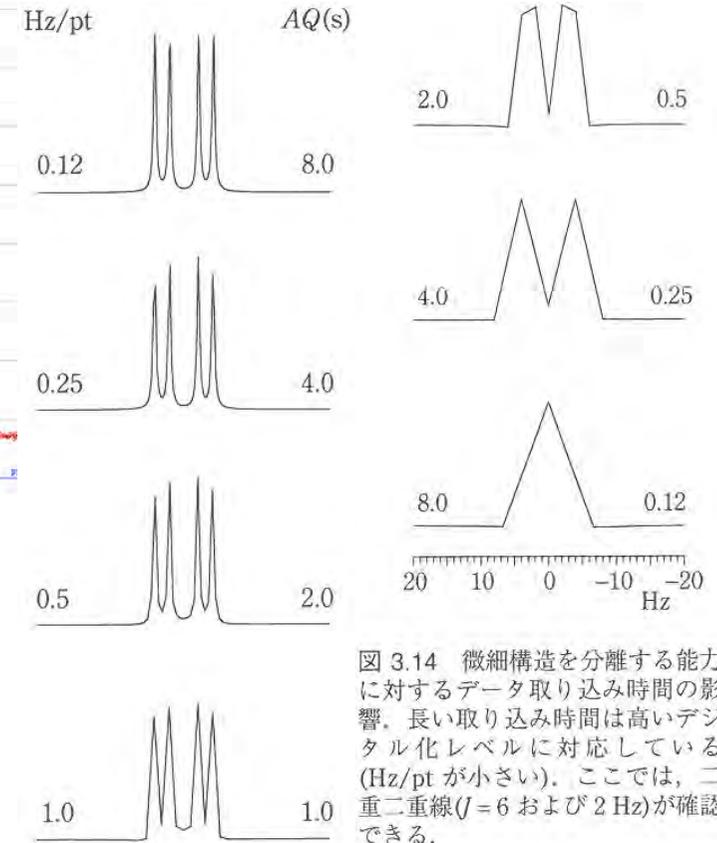
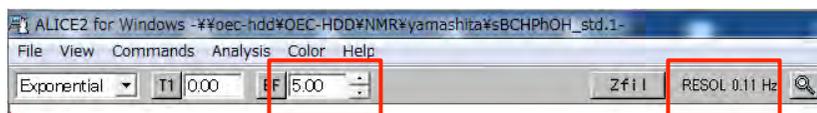


図 3.14 微細構造を分離する能力に対するデータ取り込み時間の影響。長い取り込み時間は高いデジタル化レベルに対応している (Hz/pt が小さい)。ここでは、二重二重線 ($J=6$ および 2 Hz) が確認できる。

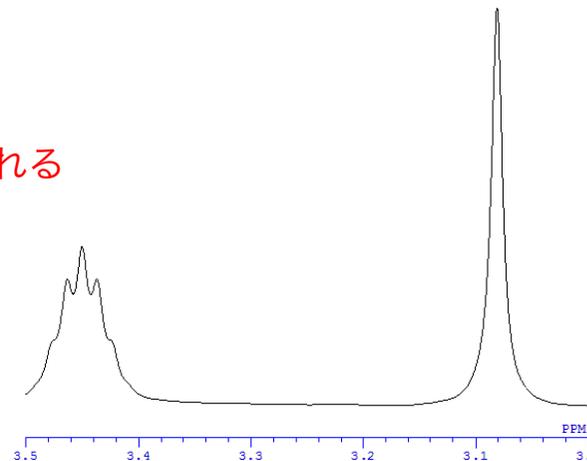
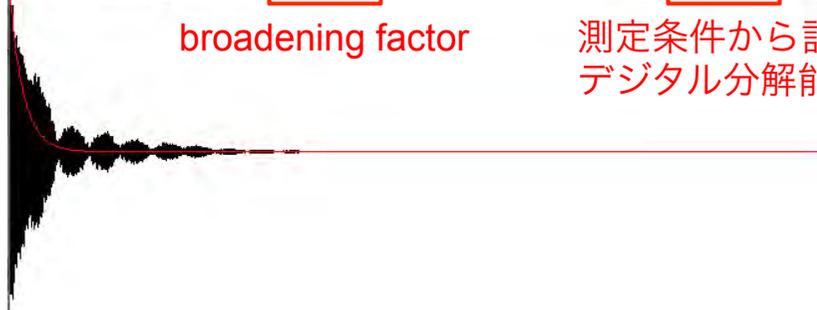
ウィンドウ関数：分解能とS/N(signal to noise)比

通常はFIDに対してある特定のexponential関数をかけてフーリエ変換を行う
この際の係数をbroadening factor (BF)と呼び、S/N比および分解能に直接影響する



broadening factor

測定条件から計算される
デジタル分解能(DR)

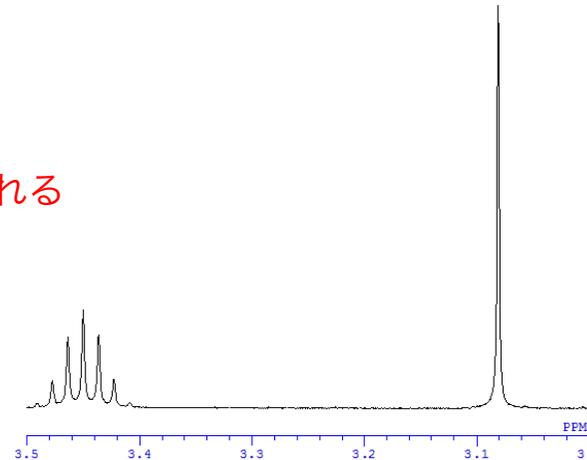
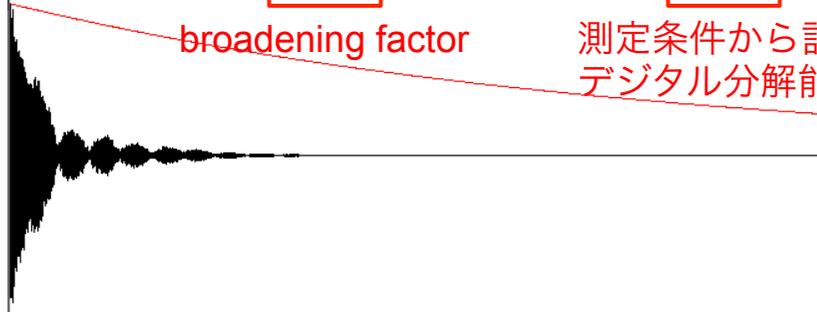


BF大→S/N比良好・分解能低下(ピークが幅広に)
BF小→S/N比悪い(baseline太くなる)・分解能向上



broadening factor

測定条件から計算される
デジタル分解能(DR)



BFはDRより小さくないと詳細なスペクトルが得られない
感度の低い多核NMRではBFを大きくしてS/N比をかせぐ必要あり

積算とS/N比

パルスFT-NMR法では測定を何度も繰り返してデータを重ね書きすることでより良いデータが得られる(S/N比の高いデータ)

- 一般にS/N比は積算回数の平方根に比例する
- =積算回数を4倍にするとS/N比は2倍になる
- =積算回数を16倍にしてもS/N比は4倍にしかない
- =S/N比を稼ぐためには積算回数を増やすより濃度を高くする方が現実的

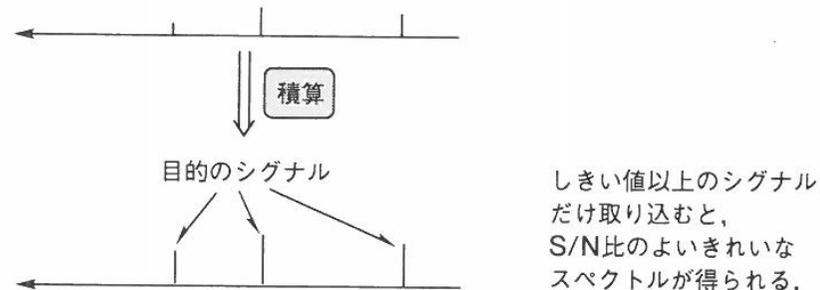
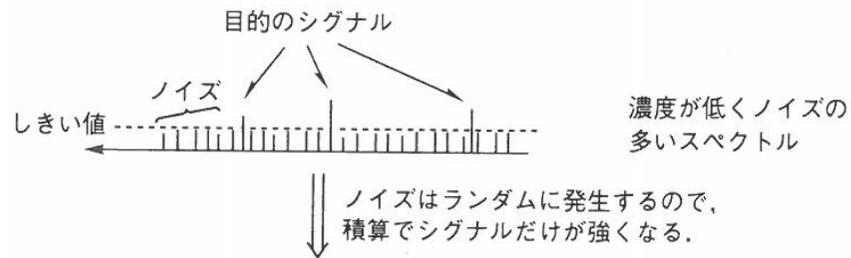
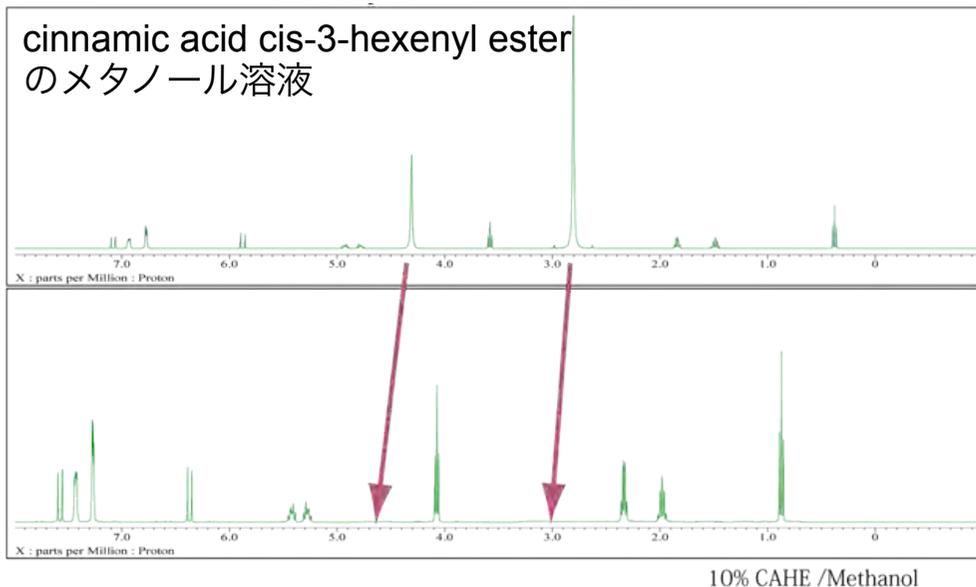


図 3-6 積算の効果

重水素化溶媒とロック

^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
 溶媒のシグナルが邪魔になる
 →磁場を安定させるための基準にする
 (重水素ロック)

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



ここで溶媒の
 種類を選ぶ

Options

Field Strength	Helium	Nitrogen
11.7473579[T]	54[%]	48[%]

Sample State | Spinner | Temperature

Probe ID: 3396 | Current: 0[Hz] | Current: 21.4[dC]

Slot: No Changer | Target: 15[Hz] | Target: 25[dC]

Solvent: CHLOROFORM-D

Lock Control: Gain: 26, Level: 180, Phase: 250.5[deg], Offset: 70333.1[Hz]

LOCK OFF

Shim Groups: Z1 Z2 Z3 Z4 | Reset: 8 | Recall | Auto Shims: AUTOSHIM OFF

SHIM_Z1	SHIM_Z2	SHIM_Z3	SHIM_Z4
-106.78[Hz]	-298.23[Hz]	-159.52[Hz]	194.66[Hz]

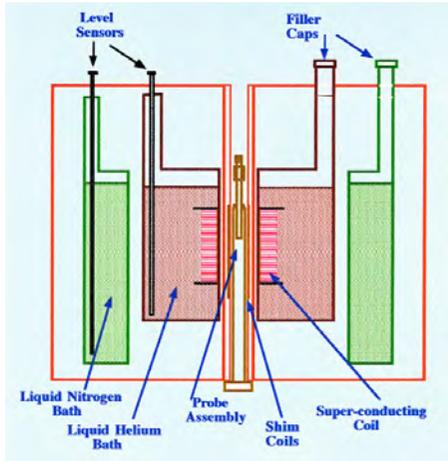
重水素ロック用のボタン

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

Org. Lett., 2004, 6, 953–956.

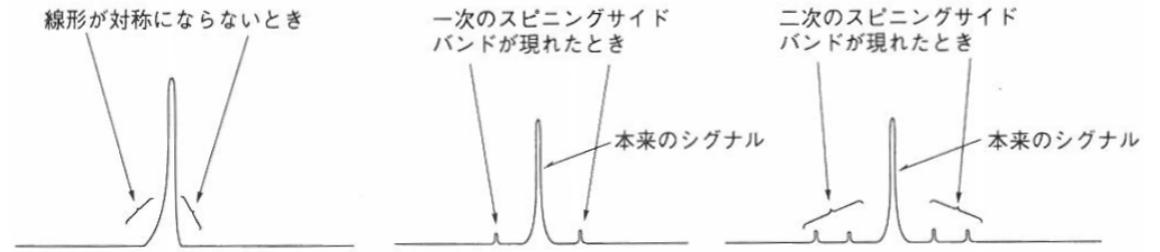
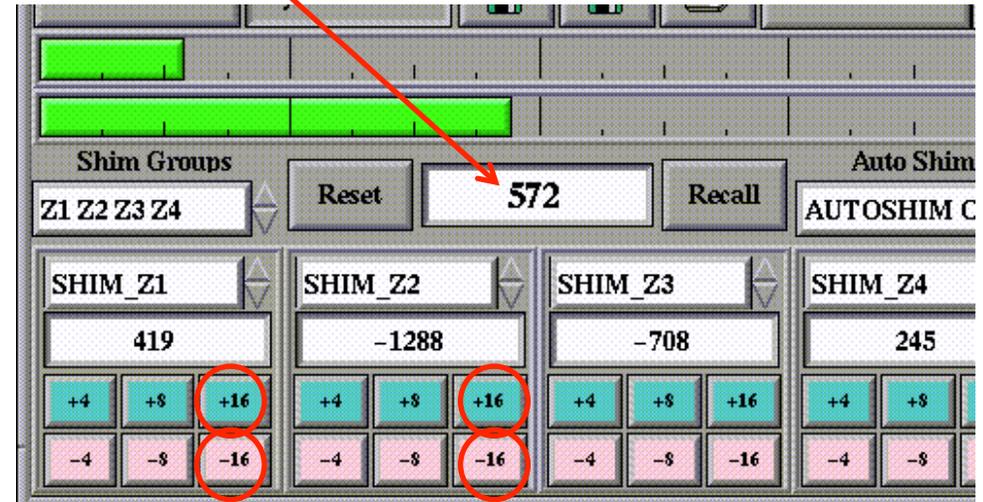
シム調整と分解能・グラジエントシム

超電導磁石の磁場は
空間的に完全に均一でない
→シムコイルを用いてこれを微調整 coarse
→分解能向上 fine



<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



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

これでシム調整を行うことで、様々な特殊測定が可能になる

¹H NMR化学シフトと基準物質

テキストp102

化学シフト：
基準物質に含まれる特定の核の周波数から
測定対象の核の周波数のずれ(単位ppm)

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) ₄ Si (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ (HMDS)	0	有機溶媒用, 沸点113℃
	(CH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₃ SO ₃ Na ⁺ (DSS)	0	水溶液用
	(CH ₃) ₃ Si(CD ₂) ₂ CO ₂ Na ⁺ (TSP)	0	〃
	ジオキサン	3.7	〃
¹³ C	アセトニトリル	2.0	〃
	(CH ₃) ₄ Si (TMS)	0	有機溶媒用, 沸点27℃
	CDCl ₃	76.9	溶媒として使用
¹⁹ F	CD ₃ OD	49.3	〃
	CFCl ₃	0	沸点23℃
	C ₆ F ₆	-162.9	
³¹ P	CF ₃ C ₆ H ₅	-63.9	
	H ₃ PO ₄	0	85%水中
¹⁴ N/ ¹⁵ N	P ₄ O ₆	113	
	CH ₃ NO ₂	0	沸点101℃
	NO ₃ ⁻	0	

重水素化溶媒の残留プロトンを¹Hの基準
(例: CDCl₃中のCHCl₃は7.26 ppm)

重水素化溶媒自身を¹³Cの基準とすることもある
軽溶媒のシグナルも利用可能

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(必読)

Organometallics 2010, 29, 2176-2179.

表 3.6 ¹H NMR スペクトル測定用の溶媒

溶媒	¹ H NMR 化学シフトδ	H ₂ O/ HDOδ	融点* (°C)	沸点* (°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 ₆ Cl ₆)	—	-21	215 H	
ジクロロジフルオロメタン(CCl ₂ F ₂)	—	-160 T	-30	
[D ₁]クロロホルム(CDCl ₃)	7.24	1.5	-64	61
[D ₁]メタノール(CD ₃ OD)	3.35	4.9	-98 T	64
	4.78			
[D ₁]アセトン(CD ₃ COCD ₃)	2.04	2.8	-95 T	56
[D ₆]ベンゼン(C ₆ D ₆)	7.27	0.4	6	80
[D ₁₂]シクロヘキサン(C ₆ D ₁₂)	1.42		7	81
[D ₈]トルエン(C ₈ D ₈ CD ₃)	2.30	0.4	-95 T	111
	7.19			
[D ₅]ニトロベンゼン(C ₆ D ₅ NO ₂)	7.50		6	211 H
	7.67			
	8.11			
[D ₂]ジクロロメタン(CD ₂ Cl ₂)	5.32	1.5	-97 T	40
[D ₁]プロモホルム(CDBr ₃)	6.83		8	150 H
[D ₂]1,1,2,2-テトラクロロエタン (C ₂ D ₂ Cl ₄)	6.00		-44	146 H
[D ₃]アセトニトリル(CD ₃ CN)	1.93	2.1	-45	82
[D ₁₀]ジエチルエーテル(C ₄ D ₁₀ O)	1.07		-116 T	35
	3.34			
[D ₈]THF(C ₄ D ₈ O)	1.73	2.4	-108 T	66
	3.58			
[D ₆]ジオキサン(C ₆ D ₆ O ₂)	3.58		12	102
[D ₆]DMSO(CD ₃ SOCD ₃)	2.49	3.3	19	189 H
[D ₅]ピリジン(C ₅ D ₅ N)	7.19	5.0	-42	115
	7.55			
	8.71			
[D ₂]水(D ₂ O)	4.65	4.8	0	100
[D ₄]酢酸(CD ₃ COOD)	2.03	11.6	17	118
	11.53			
[D ₁]トリフルオロ酢酸(CF ₃ COOD)	11.5		-15	72
[D ₁₈]ヘキサメチルリン酸トリアミ ド(HMPT([(CD ₃) ₃ N] ₃ 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。

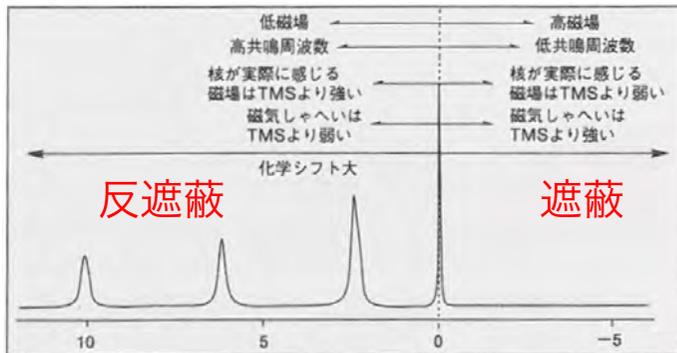
化学シフトを決める要因：磁気遮蔽

化学シフトは核スピンの周りの
磁場環境を反映している
＝電子的環境を反映している



磁気遮蔽受ける＝高磁場へ移動
反遮蔽受ける＝低磁場へ移動

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

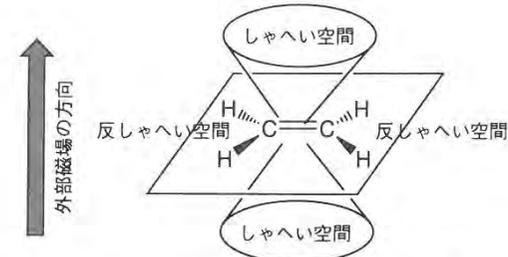


図 2-6 エチレン(二重結合)の異方性効果

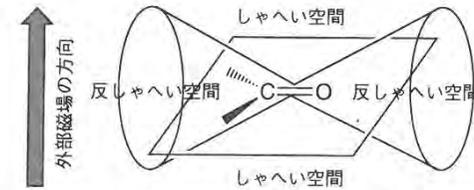


図 2-7 カルボニル基の異方性効果

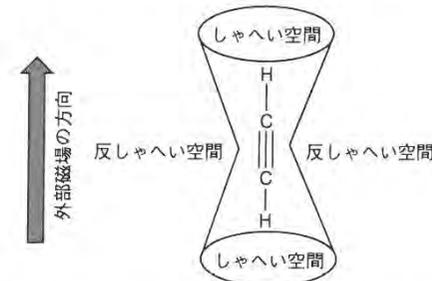


図 2-8 アセチレン(三重結合)の異方性効果

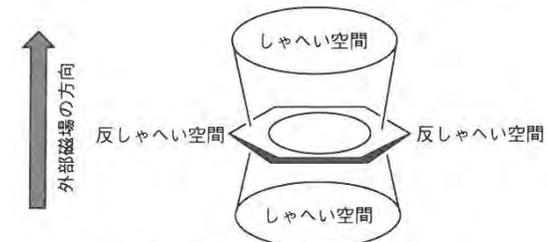


図 2-9 ベンゼン(芳香族)の異方性効果

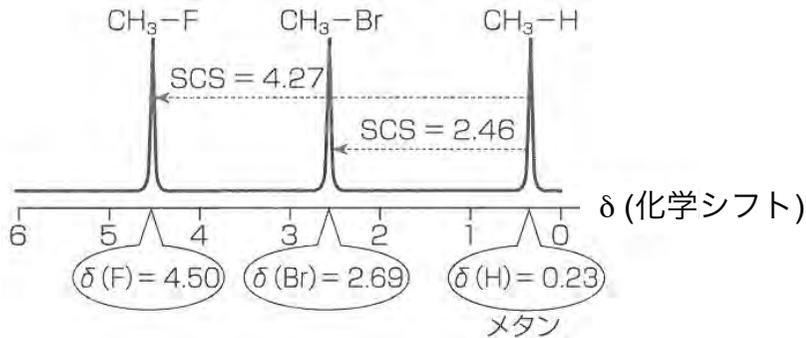
1H NMR化学シフトの加成性

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

水素置換のものとの化学シフトが
どれだけ変わったかを示す値

→複数の置換基を導入した時は
これらの値を足せば良い

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 ₃ X	C ² H ₅ C ¹ H ₂ X		C ³ H ₇ C ² H ₂ C ¹ H ₂ X		
	H(C ³ H ₃)	H(C ² H ₂)	H(C ¹ H ₂)	H(C ³ H ₃)	H(C ² H ₂)	H(C ¹ H 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

*かっこ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

*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：¹³C vs. ¹H

表 4.1 ¹³C 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

磁気回転比の3乗が
感度に比例する
実際の感度は天然存在比まで
計算した1:5800となる

¹³C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
→実際の化学シフトは
単純に¹Hの20倍とはならない

化学シフトの加成性：¹Hと同様に加成性あり

表 4.5 一置換ベンタンの¹³C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

* かつこ内の値はベンタン自身のもの

表 4.6 一置換エチレンの¹³C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

* かつこ内の値はエチレン自身のもの

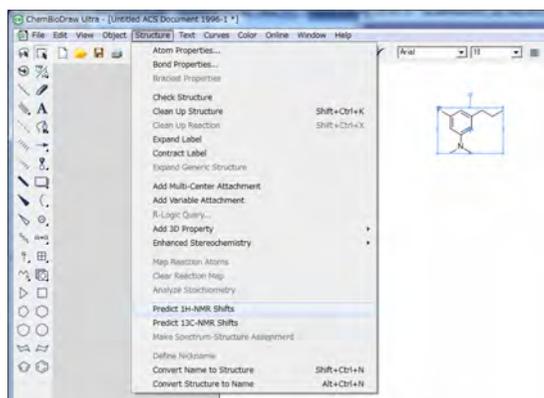
表 4.7 一置換ベンゼンの¹³C置換基化学シフト(SCS)*

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

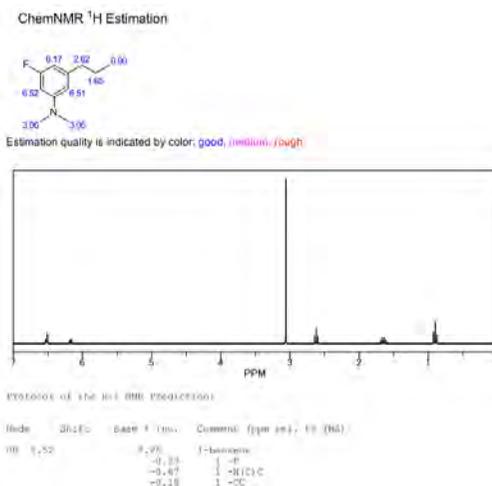
* かつこ内の値はベンゼン自身のもの

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)

追加参考書類



(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