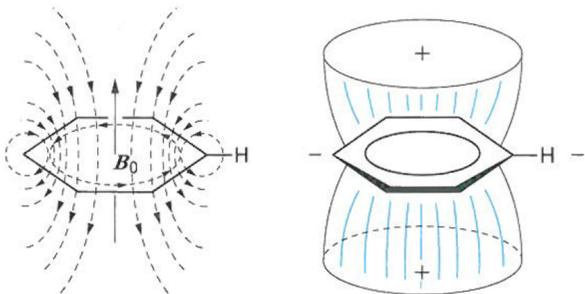


芳香族環電流による化学シフト変化

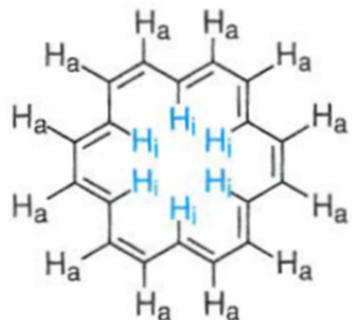
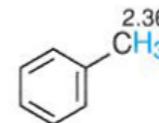
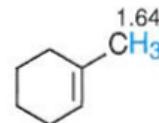
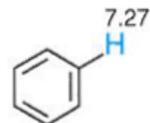
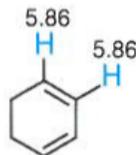
有機化学 4

第5回(2013/05/16)

芳香族環電流による低磁場シフト



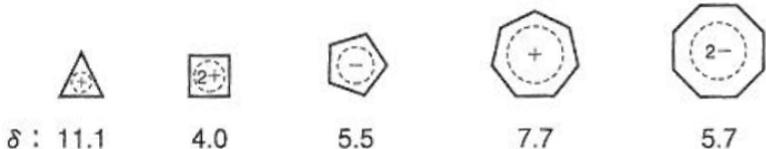
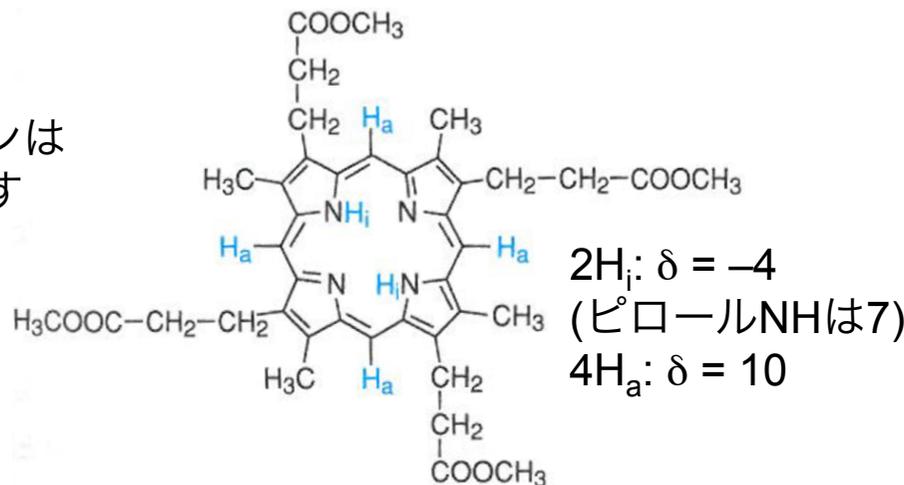
芳香族平面内にあるプロトンは低磁場シフトを示す



芳香環内にあるプロトンは
逆に高磁場シフトを示す

$$12 H_a : \delta = 9.28$$

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



イオン性の芳香族は
環電流+電荷の影響あり
電子密度高→高磁場
電子密度低→低磁場

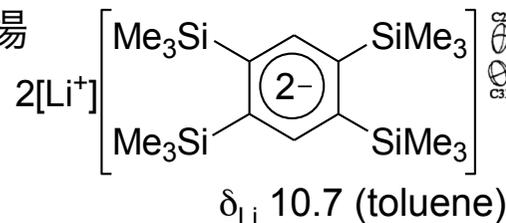
おまけ：⁷Li NMR化学シフト

芳香族→高磁場
反芳香族→低磁場

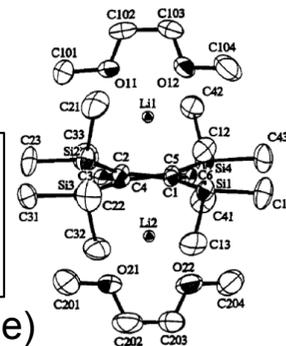


$$\delta_{Li} -8.6 (Et_2O)$$

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

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0$$

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

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_{\text{eff}}}{2\pi} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

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

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

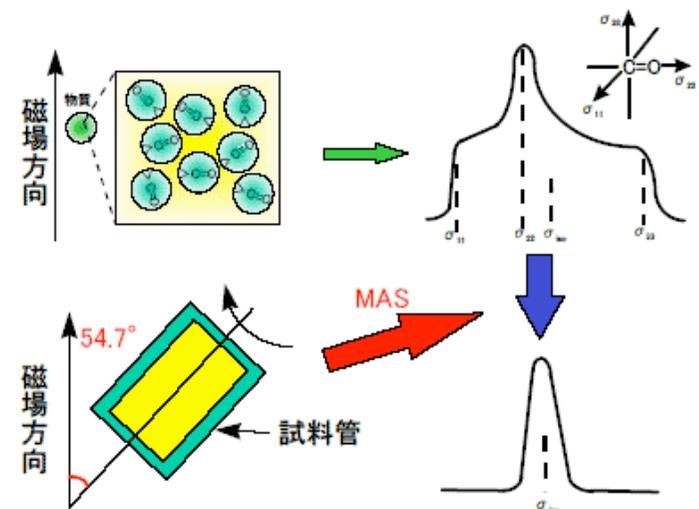
σ_{dia} : 遮蔽定数の反磁性項
 σ_{para} : 遮蔽定数の常磁性項
 σ' : 遮蔽定数のその他の項

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

^1H 以外の核では常磁性項が支配的
 =化学シフトは電子密度とあまり関係が無くなる



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

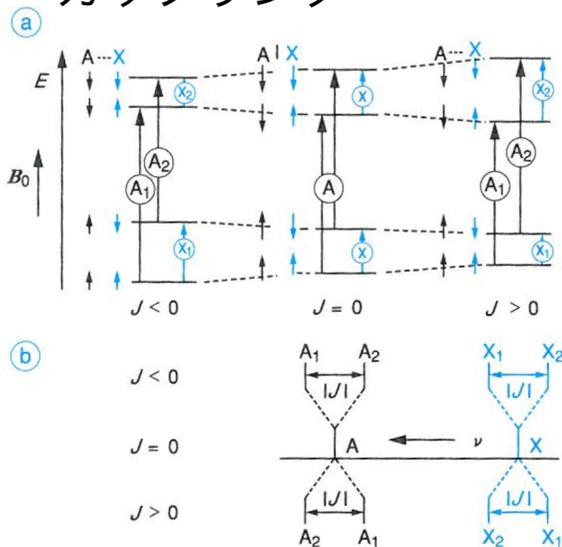


図 3.3 ② 2 スピン系 ($m = \pm 1/2$) のとりうるスピンの組合せとエネルギー準位および $J \neq 0$ のときの NMR 遷移

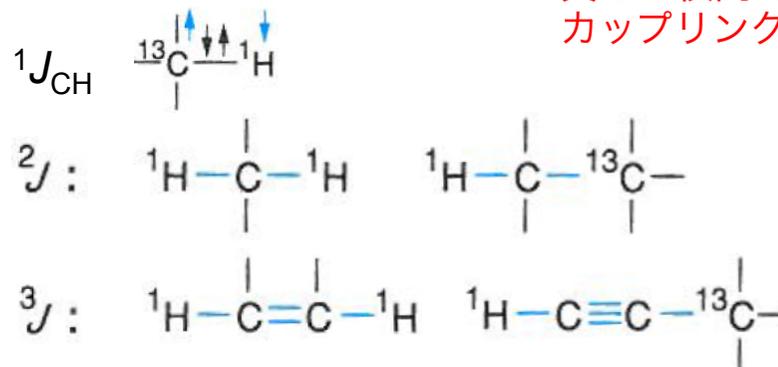
↑ : A の共鳴, ↑ : X の共鳴.

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

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 → $J < 0$
この際 A と X の $|J|$ は同じ

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

異なる核間での
カップリングも観測される



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
= 化学的に等価な核

たまたま化学シフトが同じ核 = 化学シフト等価な核(化学的に等価な核も含む)

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
= 磁氣的等価な核

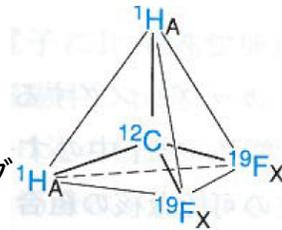
スピン系 A_nB_m では核スピンAの n 個は磁氣的に等価、核スピンBの m 個も磁氣的に等価

※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

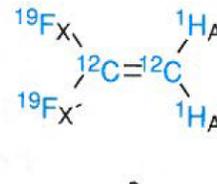
1H_A から見ると
→ 化学的に等価な
二つの $^{19}F_X$ は同じ 2J でカップリング
= 二つの 2J は区別不可能
= $^{19}F_X$ 同士は磁氣的に等価
 1H_B も同じ



スピン系 A_2X_2 と記述

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 2J でカップリング
= 二つの $^2J_{FX}$ および $^2J_{FX'}$ は区別できる
= $^{19}F_X$ と $^{19}F_{X'}$ は磁氣的に非等価
 $^1H_{A'}$ も同じ



スピン系 $AA'XX'$ と記述

シグナルの分裂様式：2n+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

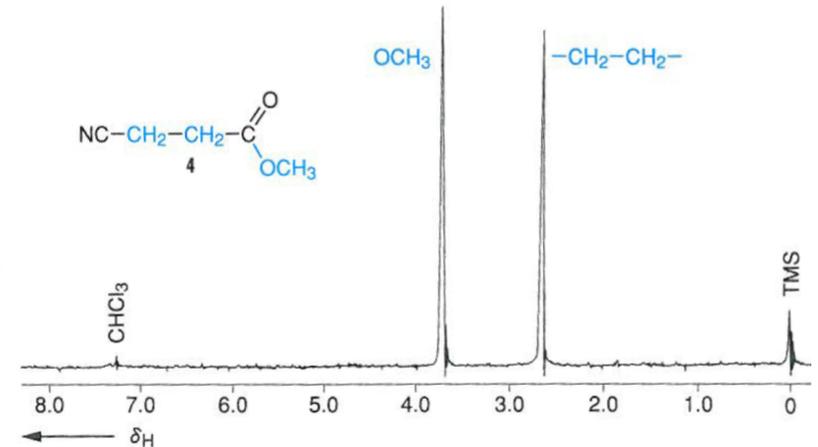
表 3.2 一次スペクトルでのスピン-スピン相互作用によるカップリングパターン

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
<hr/>			
	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

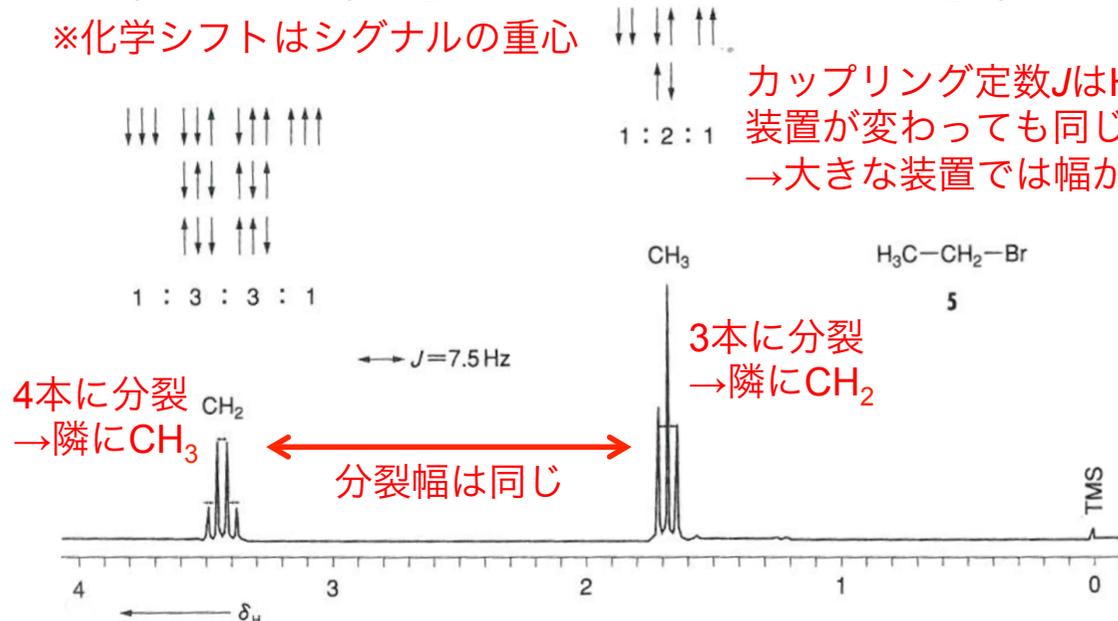
a) I = 1/2 のとき、相対強度は二項係数である。これはパスカルの三角形から計算できる。

例外：化学シフト等価な核は互いに分裂しない



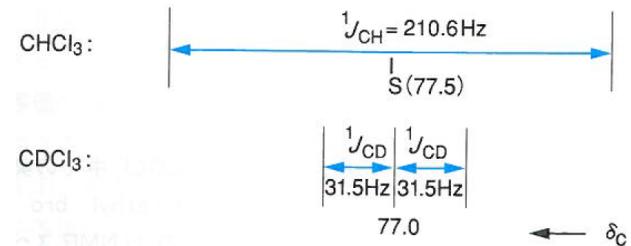
CDCl₃中でのCH₃CH₂Brの¹H NMRスペクトル(A₂B₃スピン系)

※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
→大きな装置では幅が狭くなる

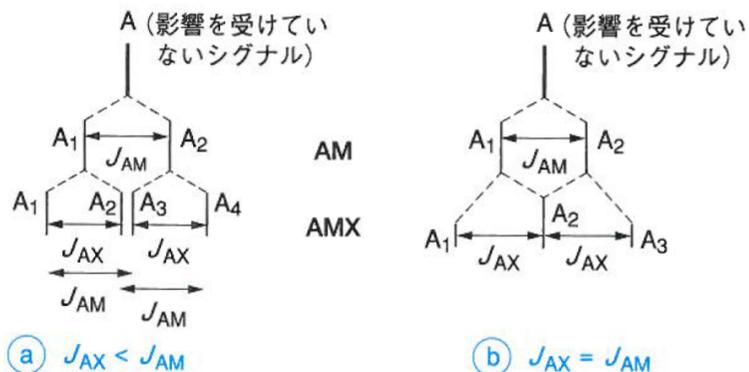
他の例：¹³C核と¹H核
または²H核との分裂



重水素²H (D)はI = 1なので
一つの²Hとカップリングしたら
3本に分裂する

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



J の大きさが異なるとき
= doublet of doublet

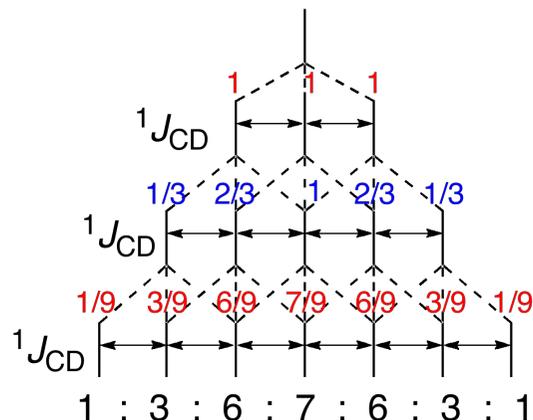
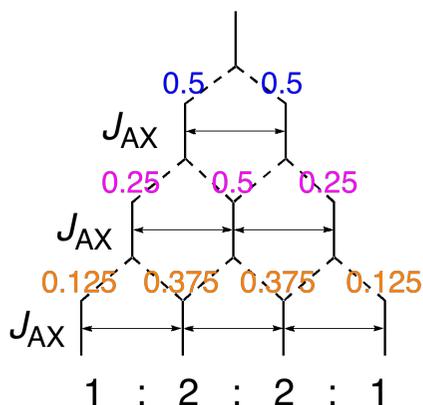
J の大きさが同じとき
= triplet (に見える)

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

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

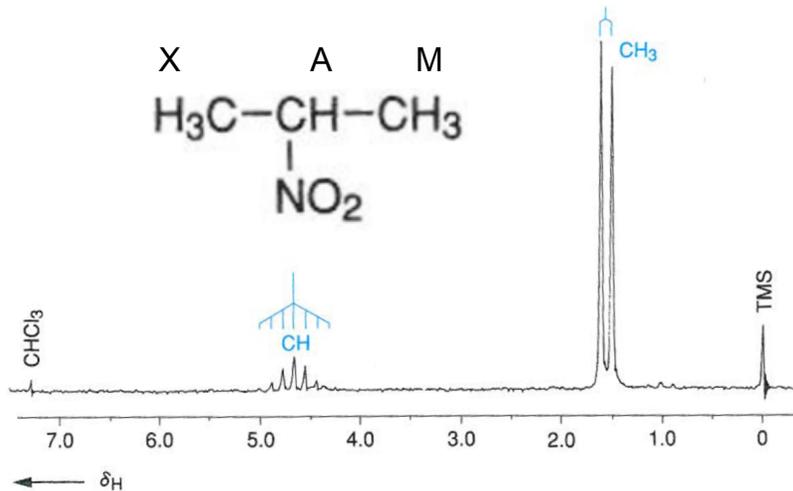
AB_3 系における核スピンA

$PhCD_3$ における核スピン ^{13}C



※枝分かれ法では強度比まで予測可能
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

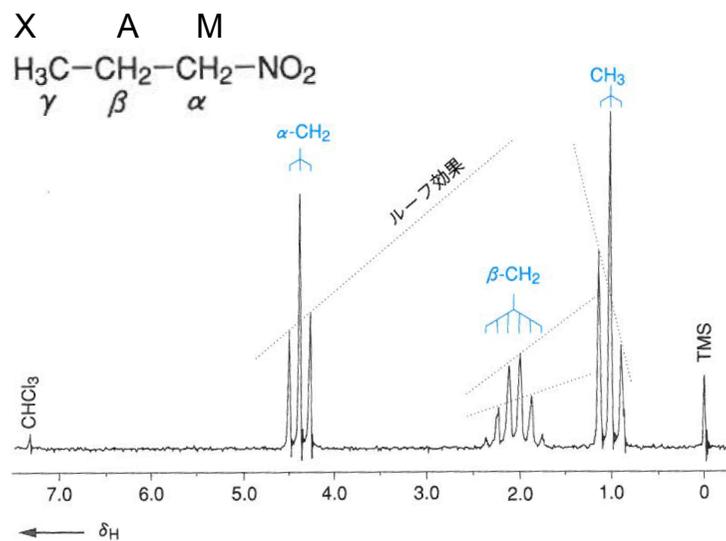
多スピン系とカップリング定数・ルーフ効果



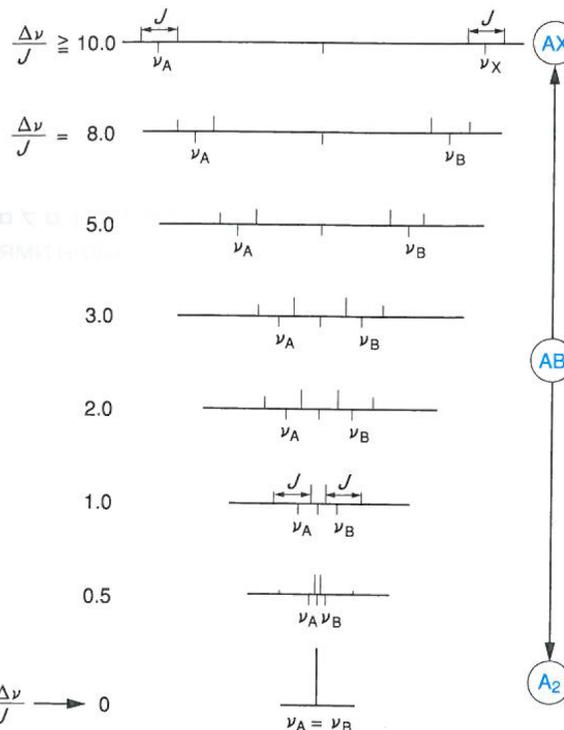
AM₃X₃系における核スピンAの分裂

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
=合計では(n+1)(m+1)個に分裂

※ $J_{AM} = J_{AX}$ なら(n+m+1)個に分裂
(しているように見える)



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 = **ルーフ効果**



化学シフト差と
カップリング定数の比で
ルーフ効果の度合いが決まる

※化学シフトが一致したら
分裂は無くなる

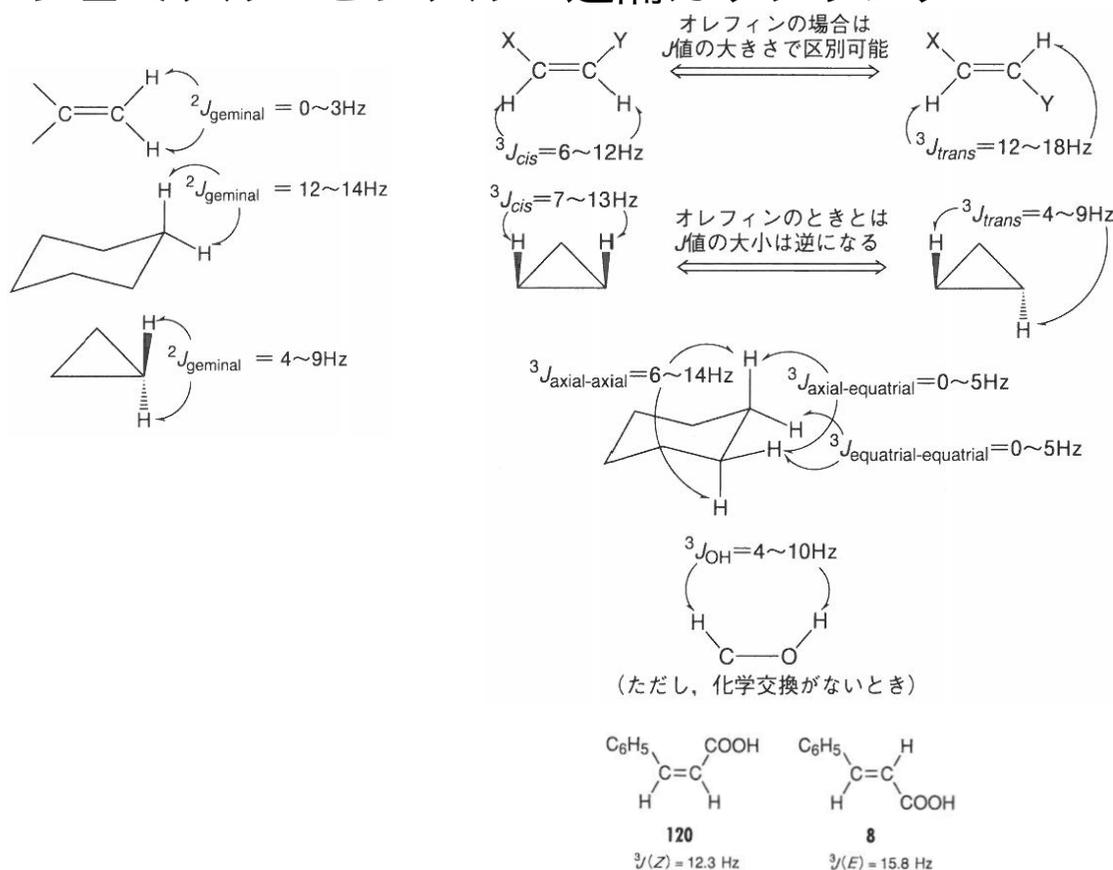
$$\frac{|v_A - v_M|}{J_{AM}} < \frac{|v_X - v_M|}{J_{XM}}$$

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

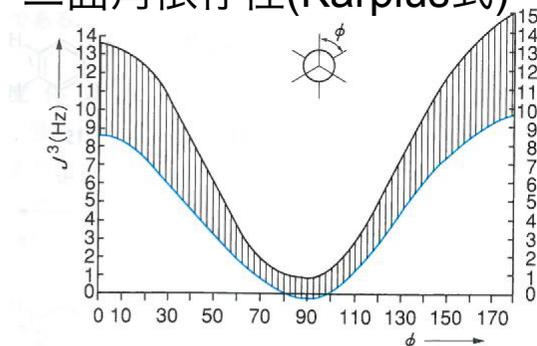
- (1) 磁気回転比 γ_A と γ_X に比例する
- (2) 結合の本数が少ないほど|J|が大きい(ただし ${}^2J < {}^3J$ となることが多い)
- (3) 結合次数が大きいほど、原子番号が大きいほど|J|が大きい(1H以外の多核でも見える)

ジェミナル・ビシナル・遠隔カップリング



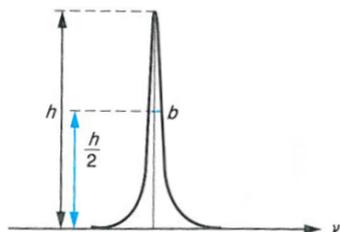
カップリング定数の有効数字に注意

ビシナルカップリング定数の二面角依存性(Karplus式)



シグナルの線幅

NMRシグナルの形と線幅

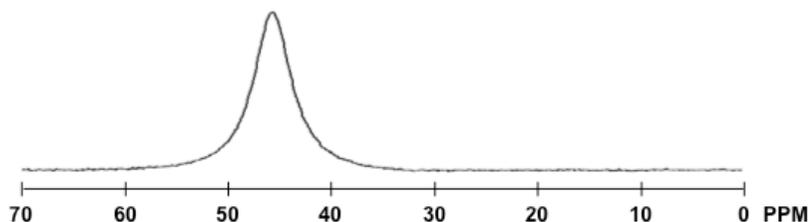


h : 高さ
h/2 : 高さが半分の線
b : 半値幅

線幅が太くなる原因

- ・ 四極子核or常磁性化合物の存在
- ・ 長い横緩和時間 T_2
- ・ 分子内および分子間でのH交換

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
→サンプルの不均一性により磁場環境が乱れ、横緩和時間が短くなる

(2) 溶液中に沈殿などの固体が分散していないか？

→同上

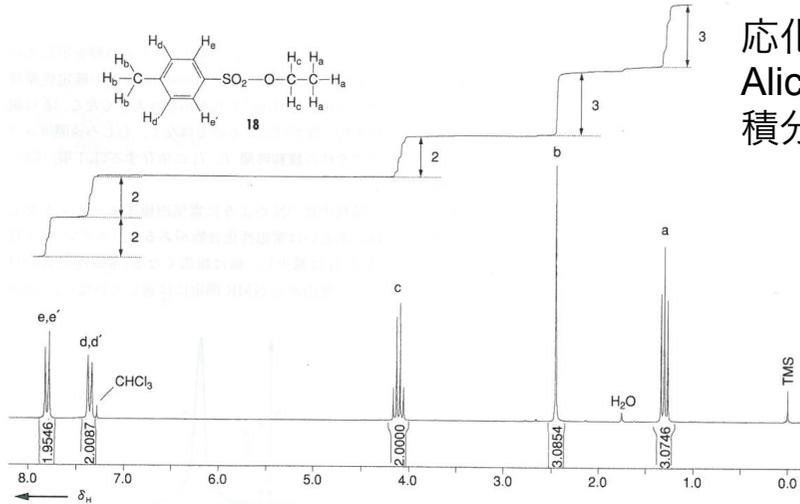
(3) 溶媒の量が少なすぎたり多すぎたりしないか？

→同上

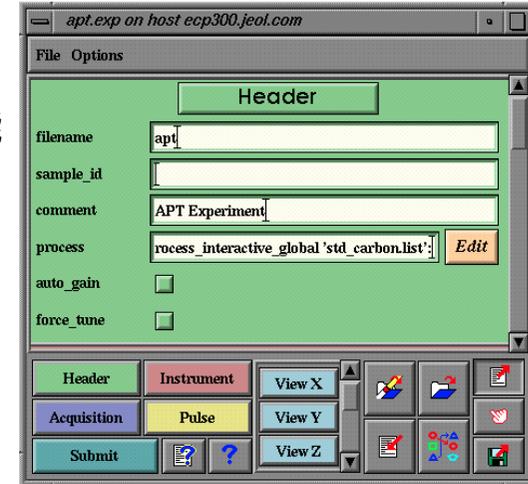
シグナルの強度

NMRシグナルの強度：

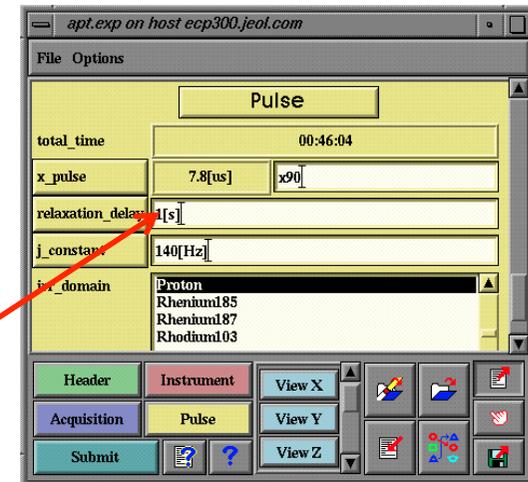
吸収曲線の面積(=積分強度)は測定している¹H核の数に比例する



応化で使用している
Aliceというソフトウェアでは
積分を分離して描くことも可能



下方に
スクロール



※通常の¹³C NMRでは積分が全く信用ならない
→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

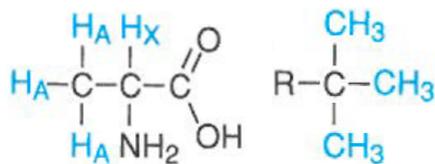
サンプルはきれいなはずなのに積分が合わない・・・

- (1) シグナルが幅広すぎて全範囲積分できていない
→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) 緩和時間の長い¹H核が含まれている
→ここのrelaxation_delayを増やして測定し直す

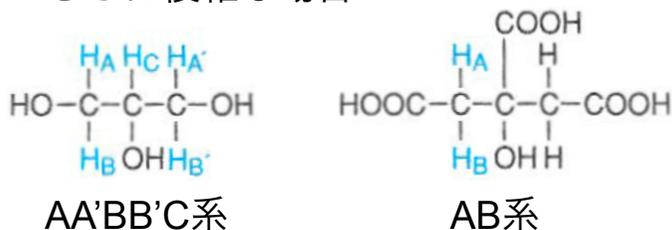
交換過程と等価性：分子内位置交換過程

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
=メチル基や^tBu基の回転
=H_Aは全て等価(ホモトピック)



さらに複雑な場合

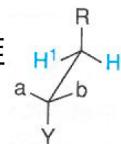


異なる炭素上の水素の位置交換

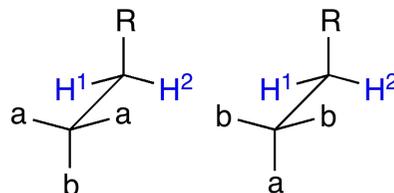
配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程



メチレン基の場合は少し複雑
(右の化合物を考える)

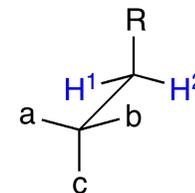


case 1: Y = a or Y = b



手前の炭素の回転で
対称面を持つ配座ができる
=H¹とH²は化学的に等価
=エナンチオトピック

case 2: Y ≠ a, b

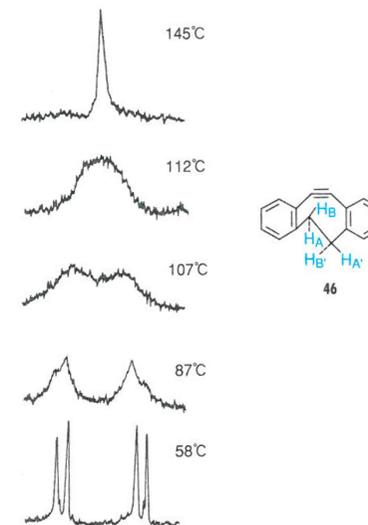


手前の炭素をどう回転しても
対称面は生成しない
=H¹とH²は化学的に非等価で
AB系を形成する
=ジアステレオトピック
(=互いにカップリングする)

※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

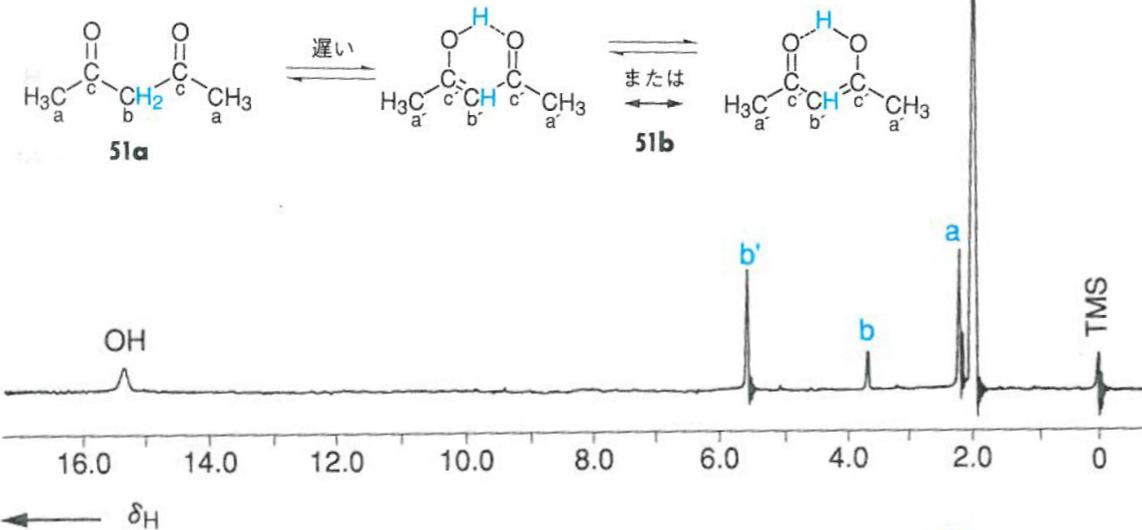
配座の変化により分子内で
アルキル基が入れ替わる過程
右の例ではH_AとH_Bが入れ替わる



※加熱により位置交換が速くなるため
シグナルは平均化されて融合する

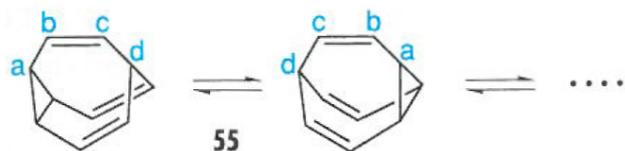
交換過程と等価性：化学的交換過程

アセチルアセトンのケト・エノール互変異性

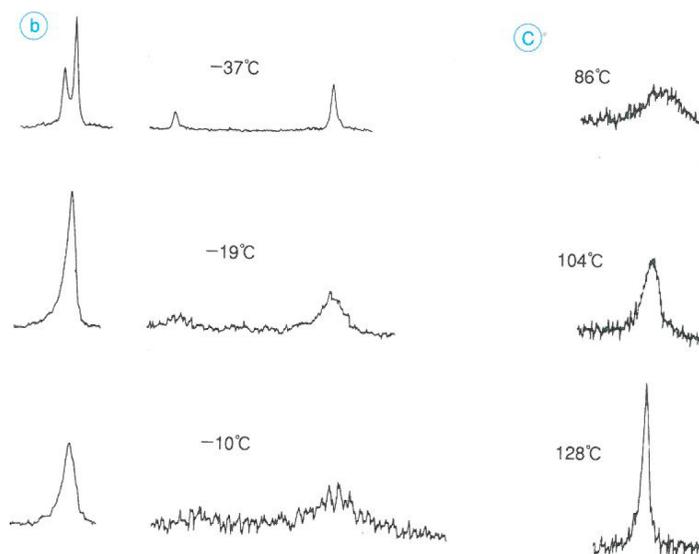
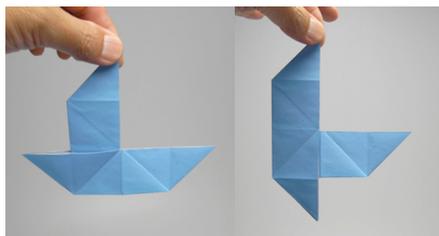


室温ではケト形とエノール形の両方が別々に観測されるが温度を上げると平均化されたシグナルが見える

ブルバレンの原子価互変異性

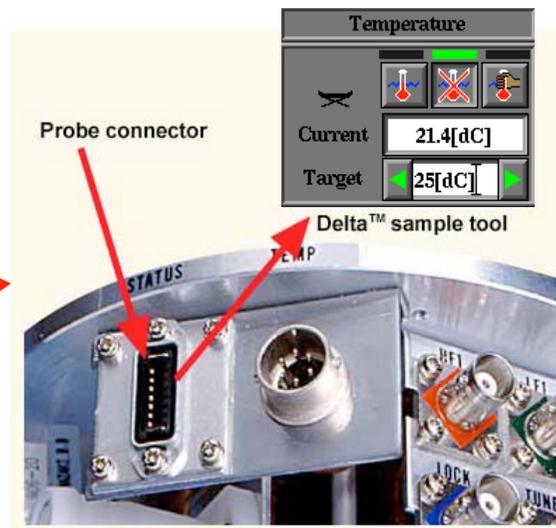


10!/3個の異性体間でCope転位を繰り返していき全ての10個の炭素とそれに結合した水素が入れ替わる



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



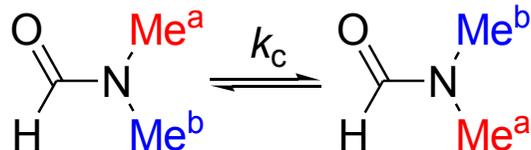
制御ソフトウェアのメニューから
サンプルの温度を設定できる



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

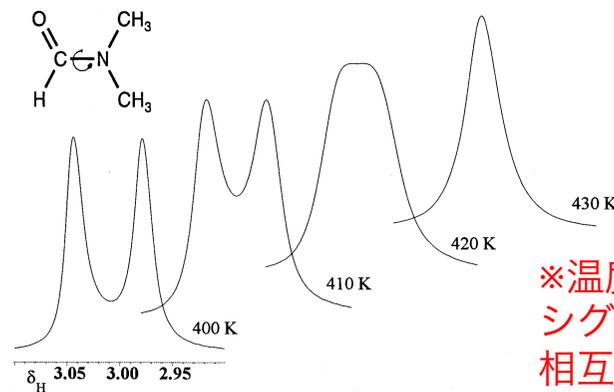
動的過程の解析：反応速度との関係

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



$$k_c = \frac{\pi \Delta \nu}{\sqrt{2}}$$

$\Delta \nu$ = 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

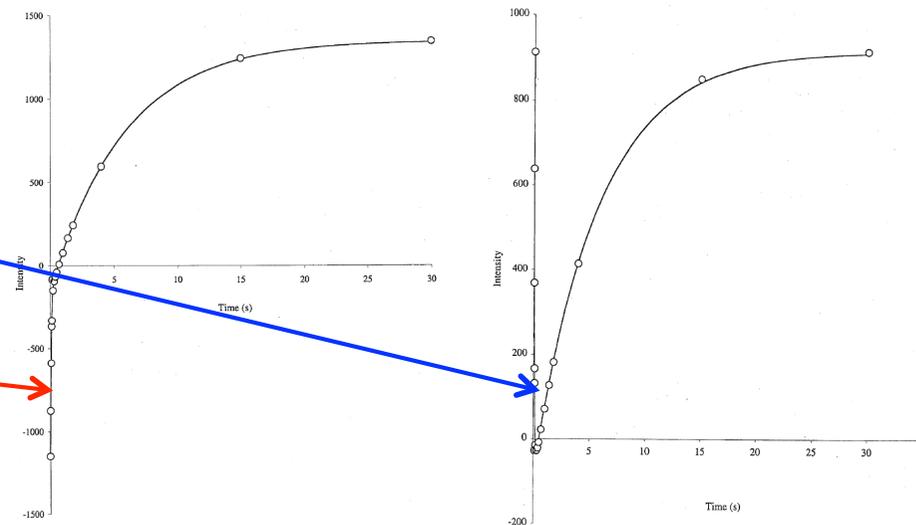
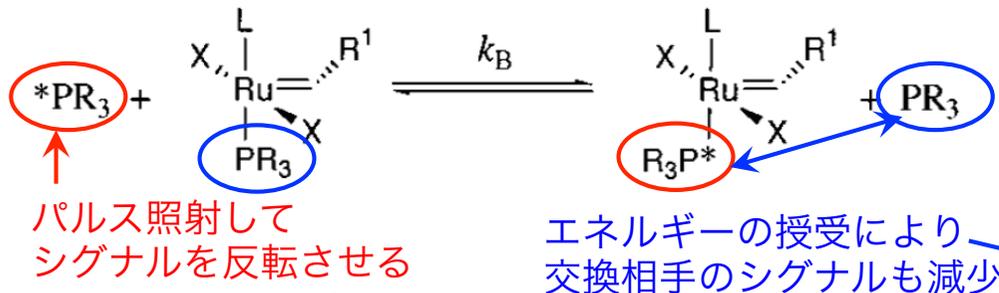


※温度可変測定を行って
シグナルの線形解析を行うと
相互変換速度を求められる

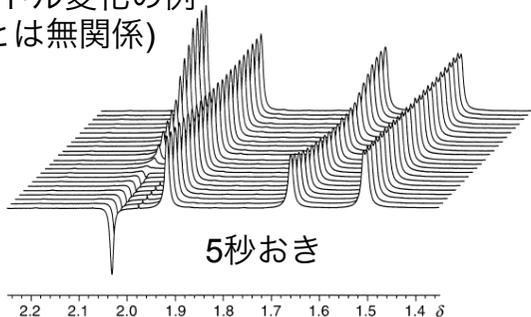
S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, "150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course", Wiley-VCH, ISBN: 3527295127

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



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.