

X.核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法

1 基礎

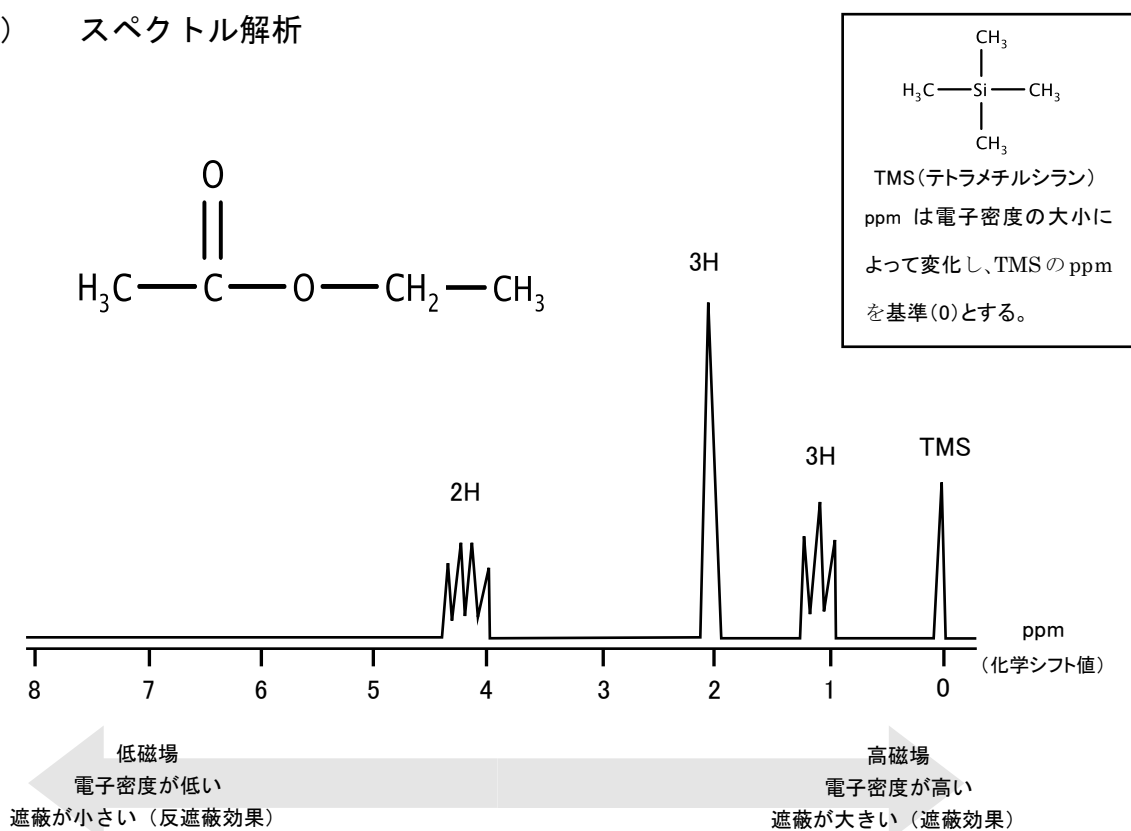
1) 概要

核磁気共鳴スペクトル測定法は、磁場内に置かれた物質の構成原子核 ^1H がその核に特有の周波数のラジオ波に共鳴して低エネルギーの核スピン状態から高エネルギーの核スピン状態に遷移することに伴ってラジオ波を吸収する現象を利用したスペクトル測定法である。

核スピンは、陽子と中性子の数によって決まり、外部磁場中で $(2I+1)$ 個のエネルギー準位に分裂する。この現象をゼーマン分裂※といい、分裂の大きさは外部磁場の強さに比例する。ゼーマン分裂を起こす性質をもつ核は、NMR 測定が可能であり、測定対象となる核は ^1H のほかに、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F などがある。

※厳密には、NMR における核スピンの磁場中での分裂は「磁気ゼーマン効果」と呼ばれる。

2) スペクトル解析



(1) 化学シフトに影響を与える要因

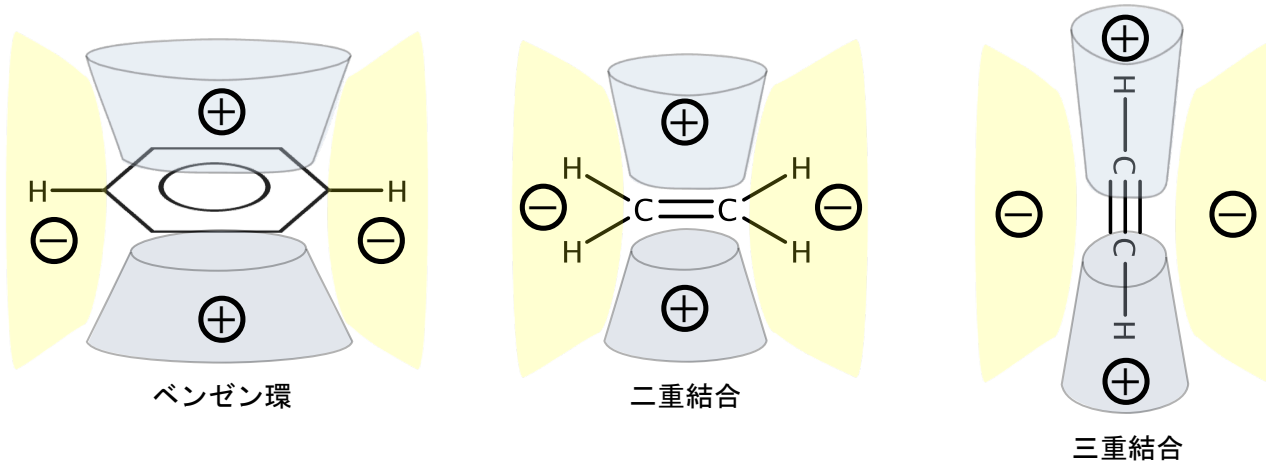
① 電子密度

プロトンの電子密度が高いほど遮へいが大きくなり、シグナルは高磁場側(化学シフト値が小さい方)へシフトする。一方、プロトンの電子密度が低いほど遮へいが小さくなり、シグナルは低磁場側(化学シフトの値が大きい方)へシフトする。

② 磁気異方性効果

構造中に二重結合や三重結合、ベンゼン環などが存在すると、外部磁場により不飽和結合の π 電子が環電流を生じて誘起磁場を発生させ、化学シフト値に影響を与える。これを**磁気異方性効果**という。また、遮蔽の大きい領域を**遮へい領域**、小さい領域を**反遮へい領域**という。

⊕ 遮蔽領域 ⊖ 反遮蔽領域



(2) スペクトル解析のポイント

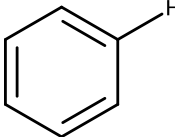
① シグナルの数

シグナルの数は、非等価なプロトン（異なる環境にあるプロトン）の数となる。

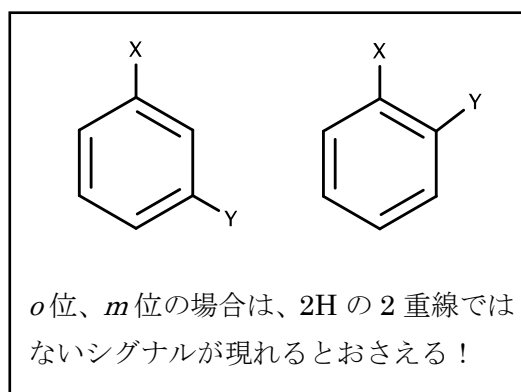
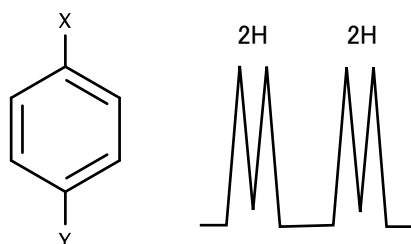
原則、同じ炭素に結合しているプロトンからはまとめて1種類のシグナルが現れる。

化合物	シグナルの種類
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{HC}(\text{CH}_3)_2$	

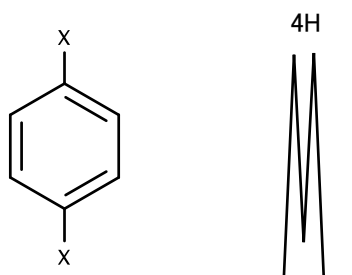
② 特徴的な化学シフト値を示す構造

化学シフト値	1 ppm 付近	2 ppm 付近	4 ppm 付近	8~6 ppm 付近
構造	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	

※芳香環 *p*-二置換ベンゼンの場合、8~6 ppm 付近に 2H の 2 重線シグナルが 2 本現れる。

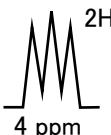
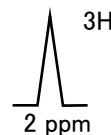


例外) 置換基が同じ場合は、2 重線が 1 本現れる



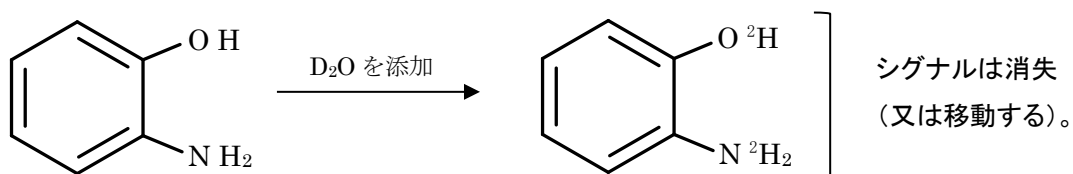
③ カップリング

一般に、隣に等価なプロトンが n 個存在する場合、シグナルは、 $(n+1)$ 個に分裂する。これをカップリングといい、互いにカップリングしているシグナルの分裂幅 (J 値: スピン-スピン結合定数) は等しく、外部磁場の影響を受けない。また、 J 値より、アルケンのシス (Z) 体 (6~12 Hz)、トランス (E) 体 (14~18 Hz) を区別することができる。

化合物	シグナル
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{R}$	
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$	
	
	

④ 重水素置換

ヘテロ原子に結合しているプロトンは、重水 (D_2O) を添加すると、シグナルが消失 (又は移動) する。



⑤ シグナルの面積強度

一般にシグナルの面積は、積分値として測定することができ、等価なプロトンの数に比例する。シグナルの面積は、以下の積分曲線で表される。

