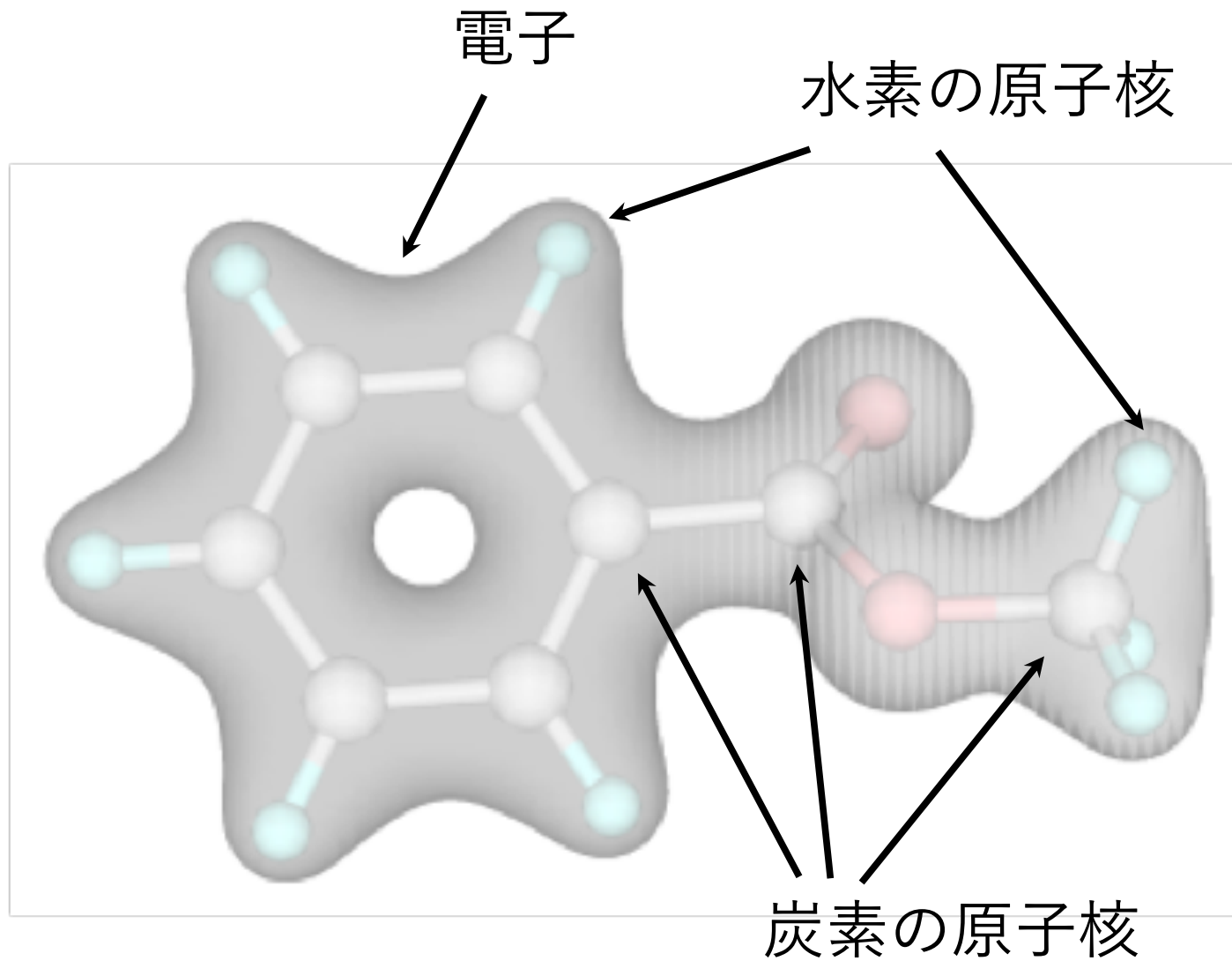


核磁気共鳴分光法 (NMR) の原理

核磁気共鳴分光法 (NMR)

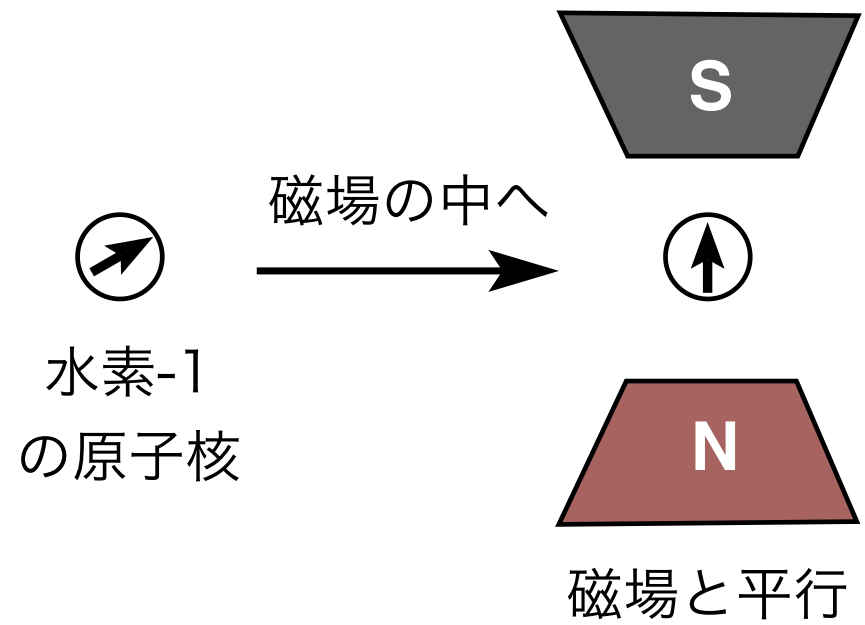
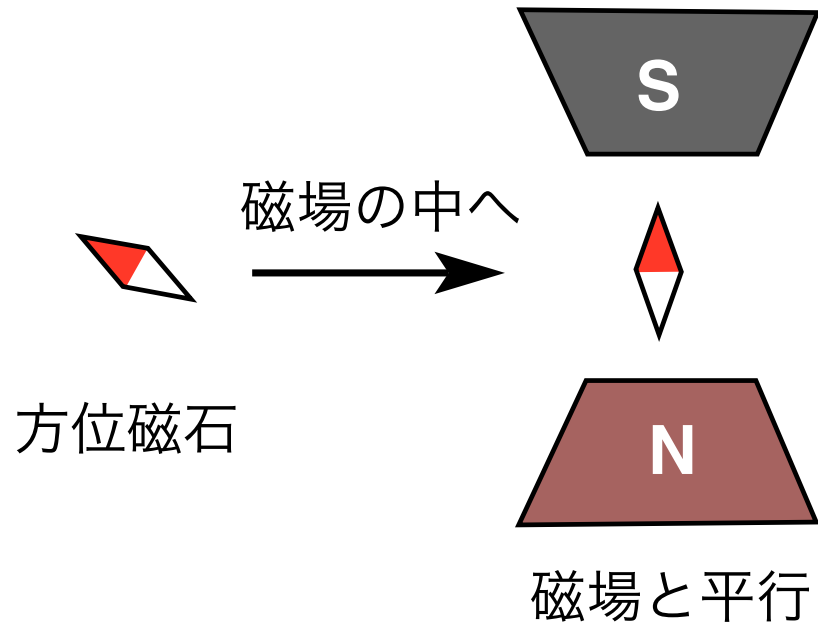


各種原子核の磁氣的性質

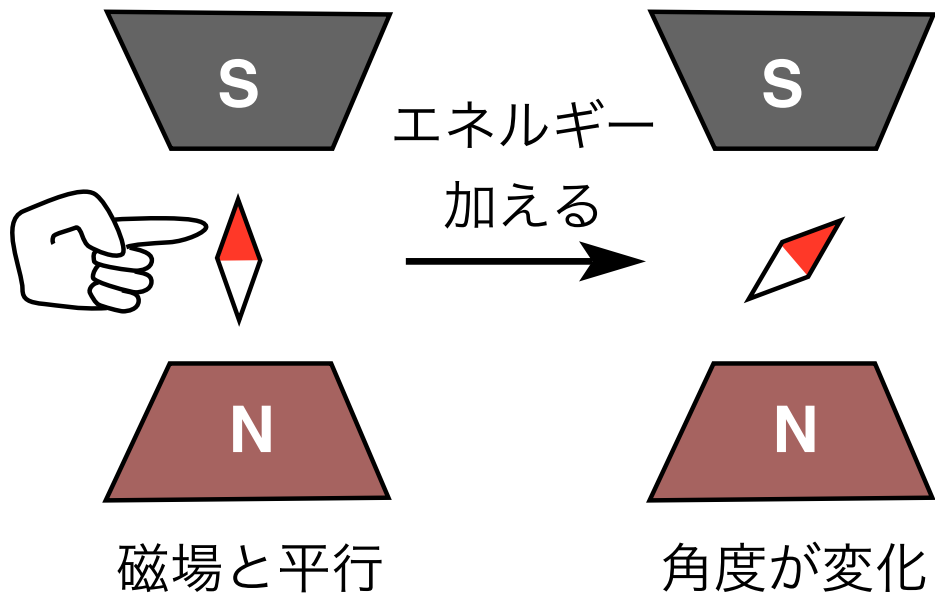
核種	天然存在比	スピン	磁気モーメント (μ_N)	磁気回転比 ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
^1H	99.99%	1/2	2.792	26.7513
^{12}C	98.94%	0	0	0
^{13}C	1.07%	1/2	0.7022	6.7262
^{14}N	99.64%	1	0.4035	1.9331
^{15}N	0.36%	1/2	-0.2830	-2.7116
^{16}O	99.76%	0	0	0
^{17}O	0.038%	5/2	-1.894	-3.6264

磁気モーメントの単位は核磁子 $= \mu_N = e\hbar/2m_p = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J/T}$
 (e : 電荷素量 $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ A s}$, m_p : プロトンの質量 $= 1.677 \times 10^{-27} \text{ kg}$)
 T (テスラ) $= \text{kg A}^{-1} \text{ s}^{-2}$ は磁束密度の単位

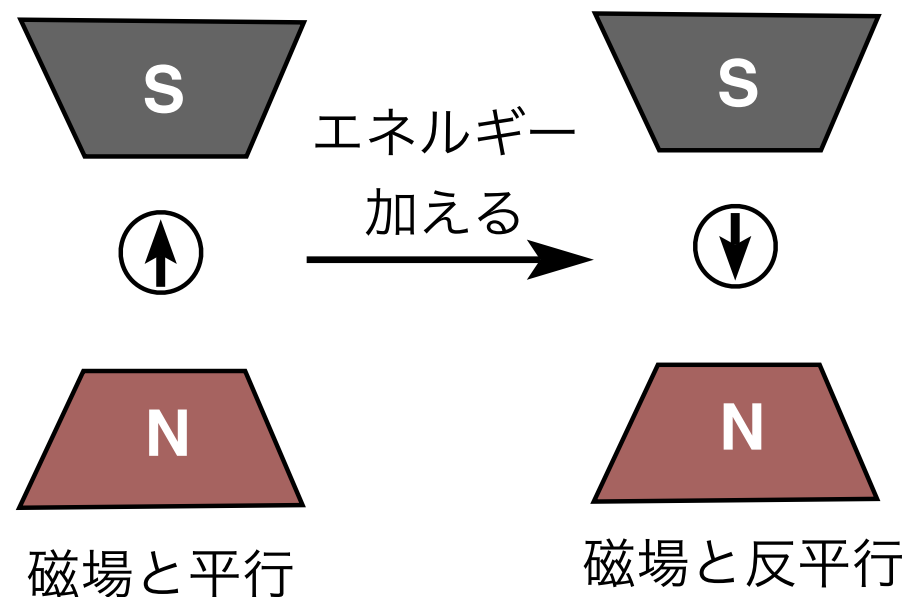
磁場中での磁石の挙動



磁場中の磁石にエネルギーを加えると？

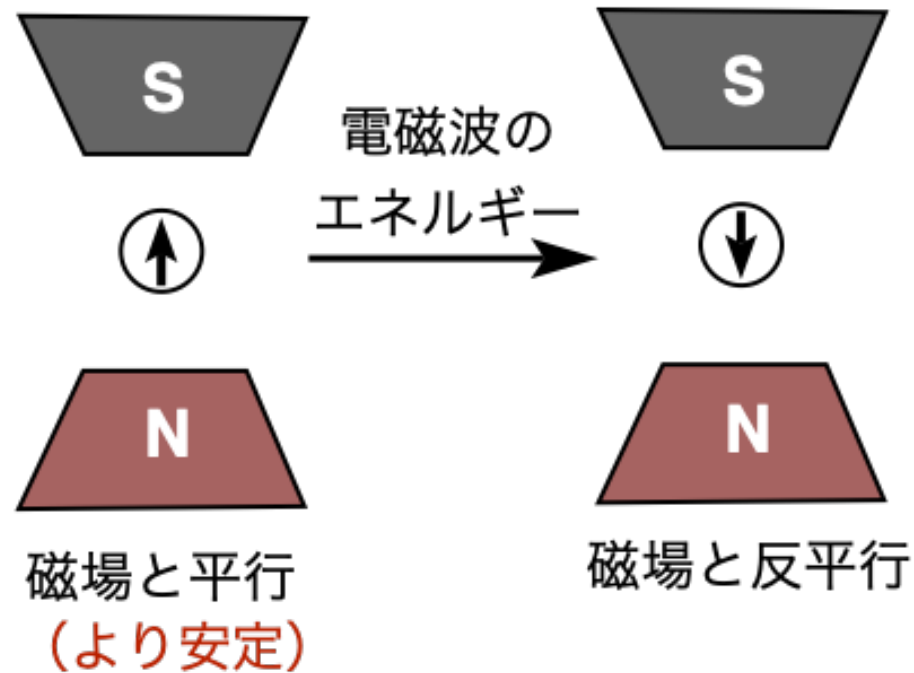


方位磁石 = 古典力学



原子核の磁気モーメント = 量子力学

核磁気共鳴 (NMR) 現象



電磁波の波長：0.75 m～3.0 m 前後
(ラジオ波)

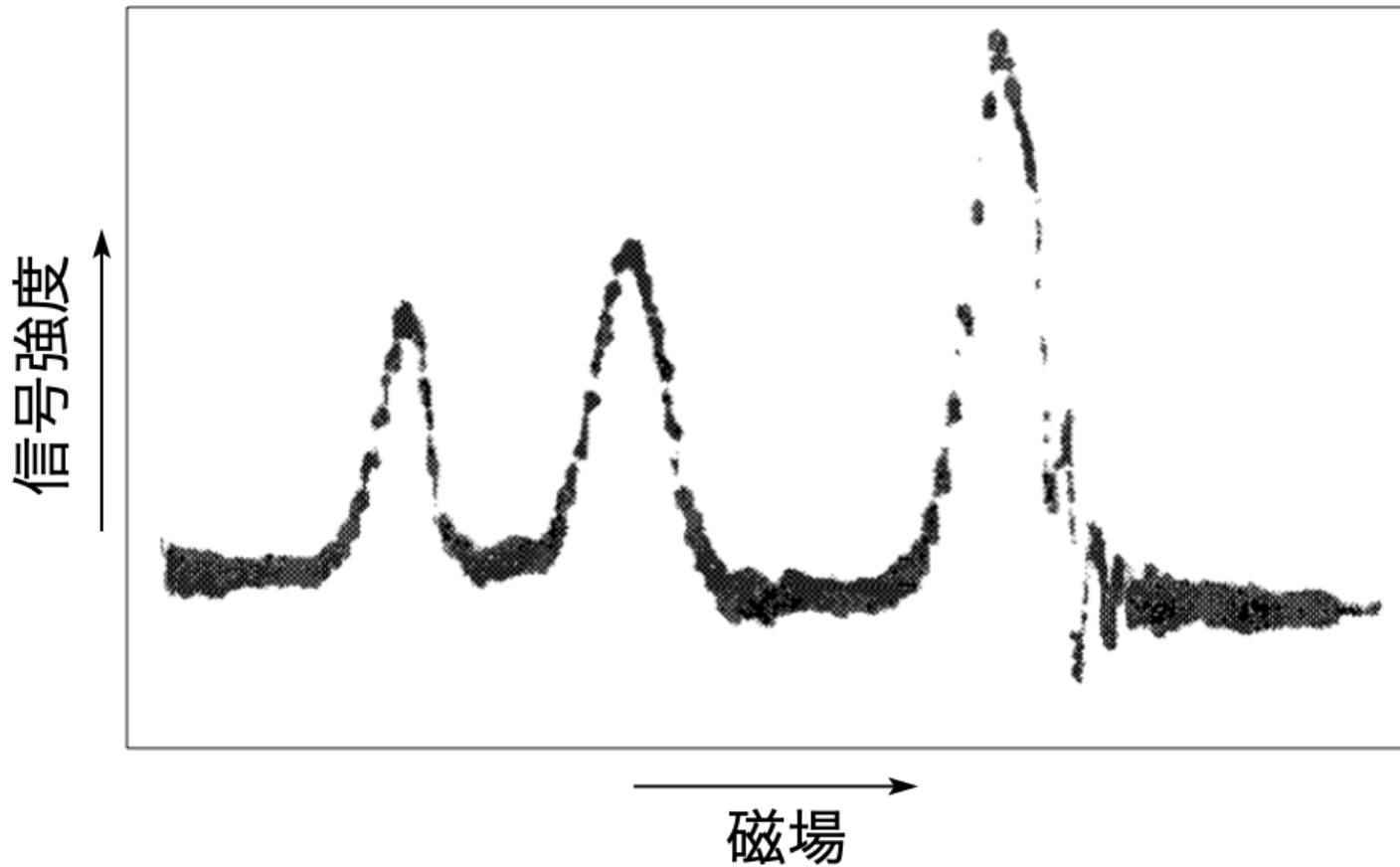
化学シフト

スペクトルとシグナル

外部磁場と局所磁場

化学的に等価なプロトン

CH₃CH₂OH の ¹H NMR スペクトル

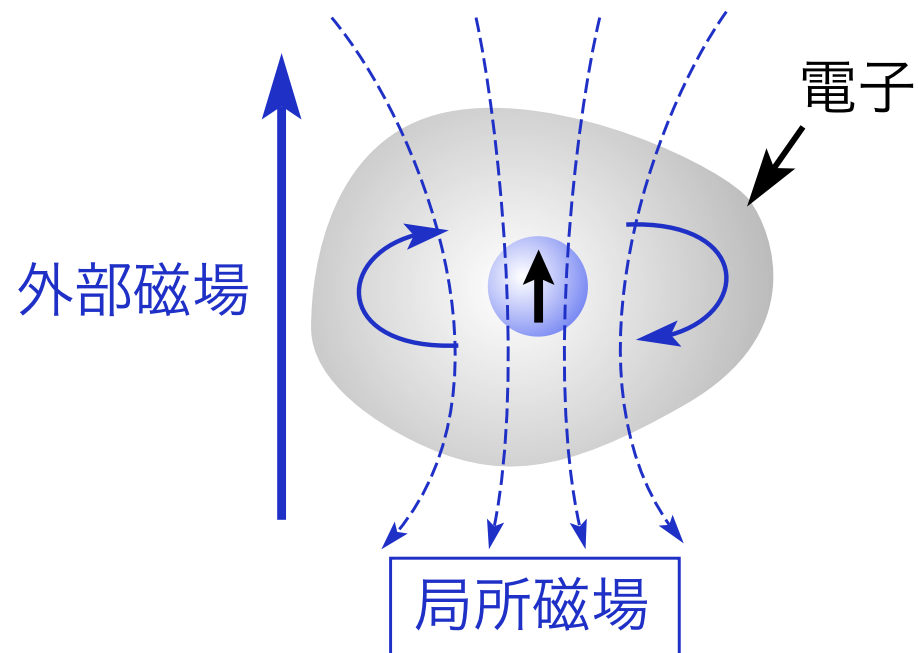
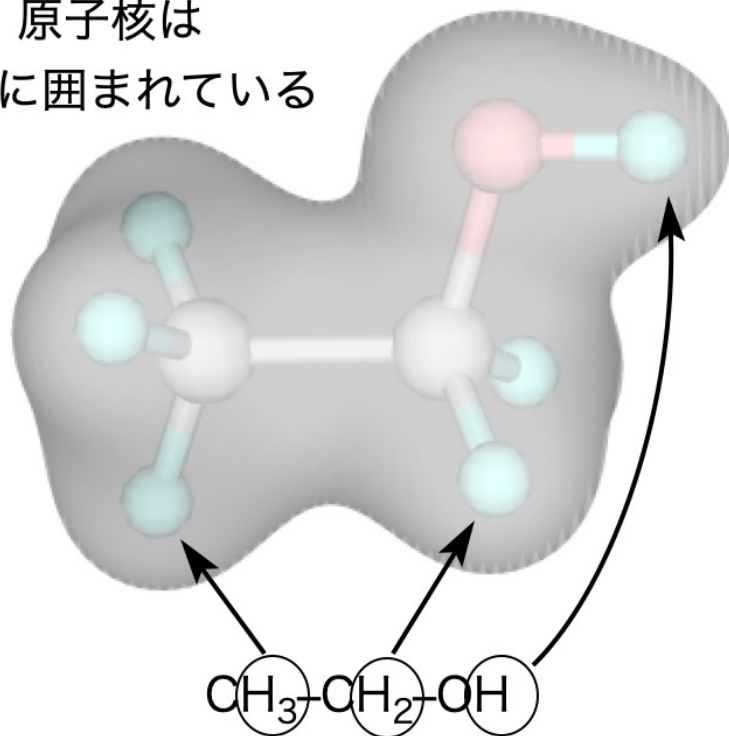


J. T. Arnold et al. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 507

なぜ 3 本のシグナルが現れたのか？

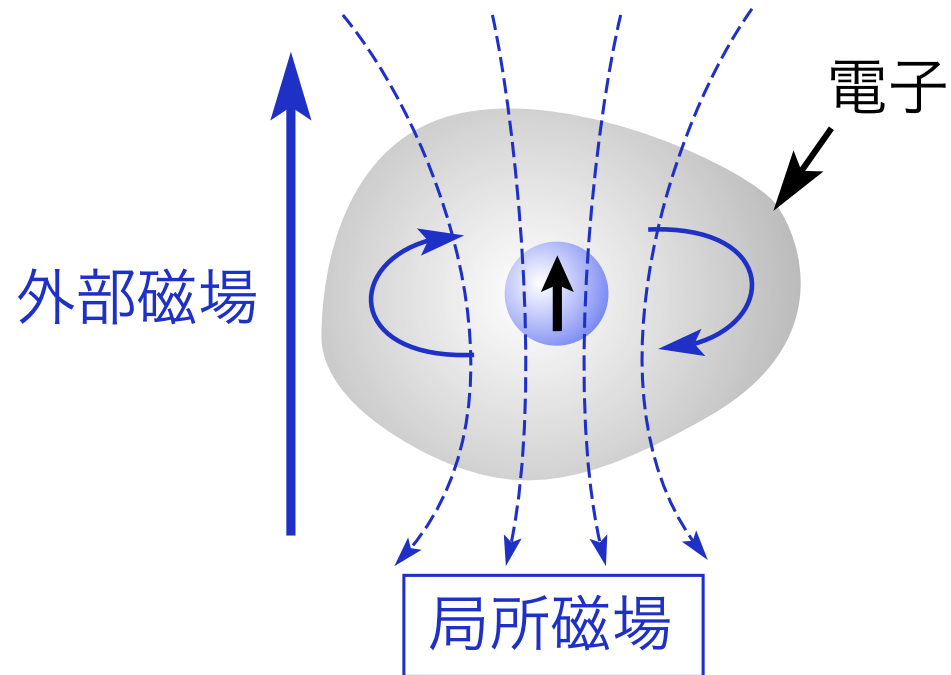
外部磁場と局所磁場

原子核は
電子に囲まれている



原子核が感じる磁場は
「外部磁場」と「局所磁場」の和

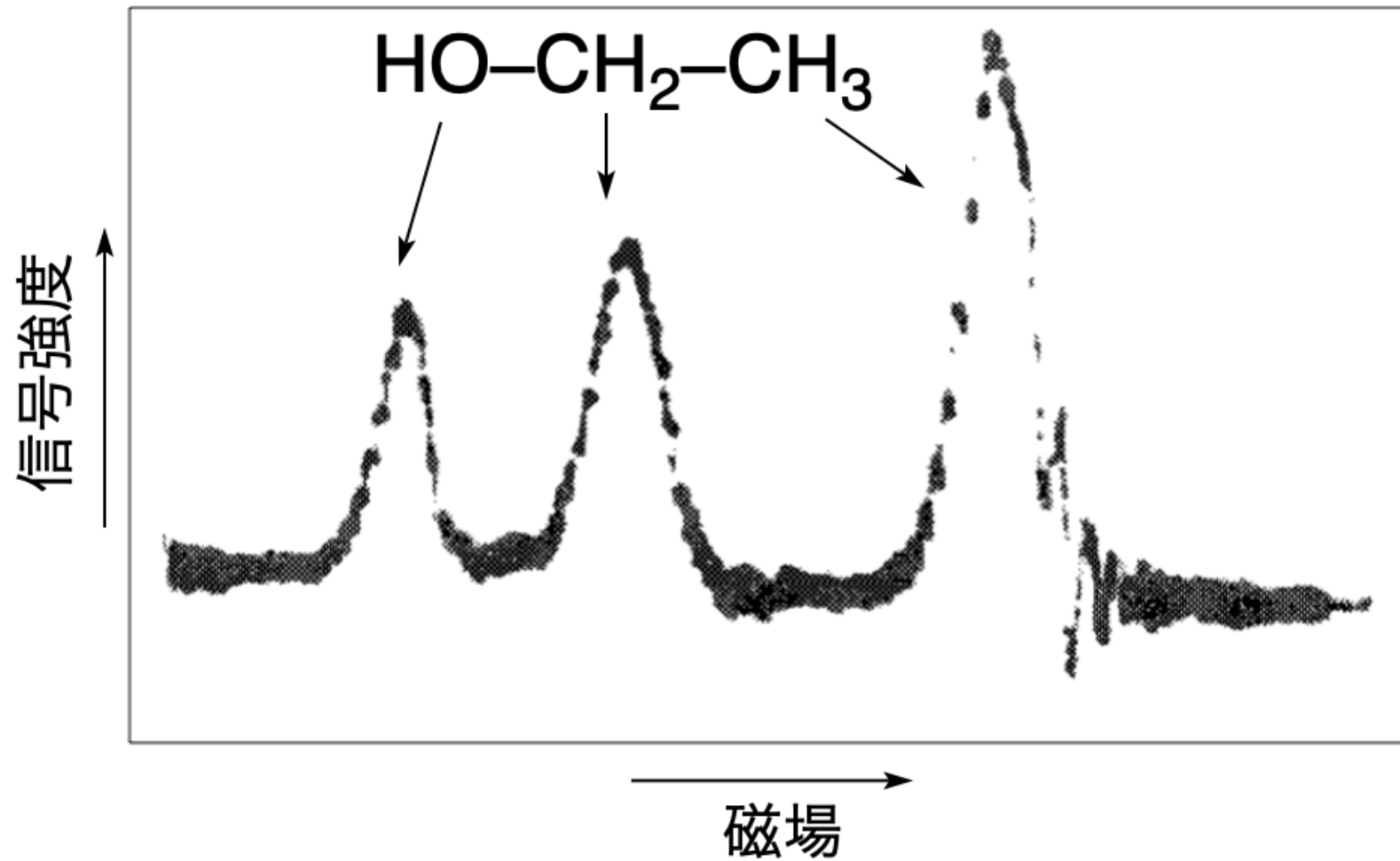
局所磁場と「化学シフト」



- 局所磁場は（多くの場合）外部磁場と反対向き
→ 外部磁場を「遮蔽」（しゃへい）する
- 同じラジオ波を当てても、共鳴が起きる磁場が異なる
→ その原子核の「化学的環境」を反映

化学シフト

CH₃CH₂OH の ¹H NMR スペクトル

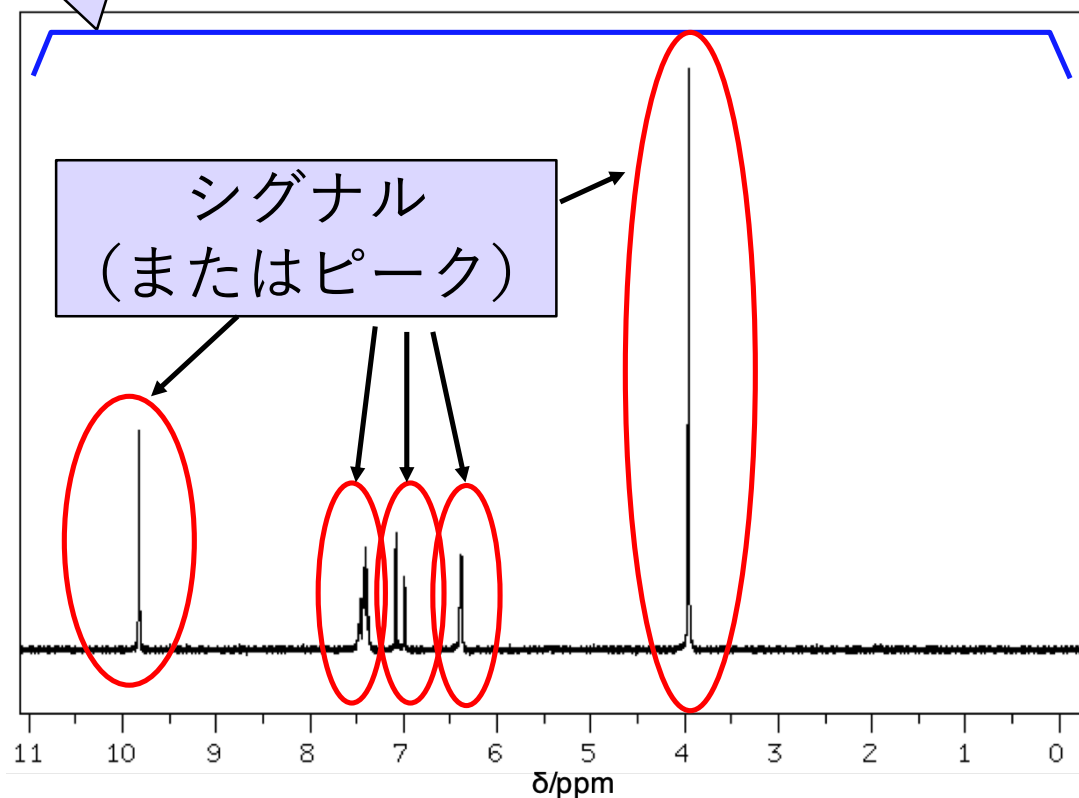


「スペクトル」と「シグナル」

スペクトル：ある物理量（上の例では磁場）の変化に対して
信号強度の変化を記録したもの

シグナル：スペクトルの中で分離して観測される個別の信号

スペクトル（全体図）



化学的に等価なプロトン

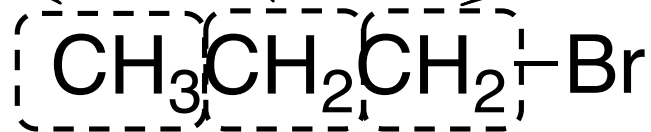
^1H NMR がいくつのシグナルを与えるか？

→ 「化学的に等価なプロトン」は同一のシグナルを与える

3 個の水素原子は
化学的に等価

2 個の水素原子は
化学的に等価

2 個の水素原子は
化学的に等価

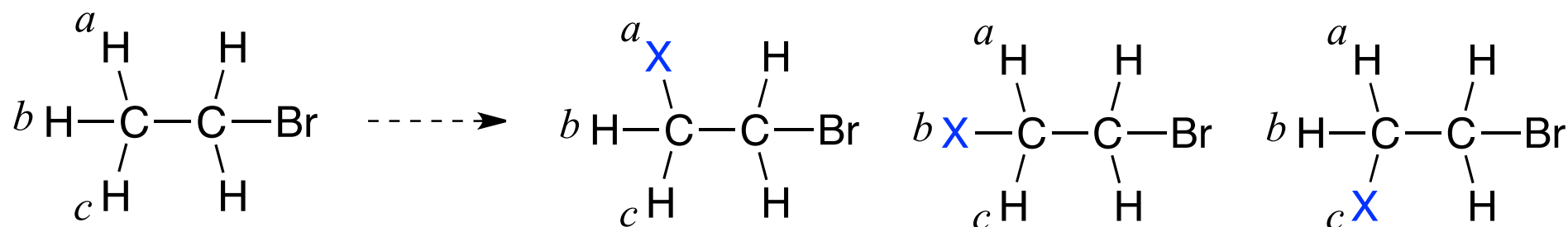


この化合物は 3 つの ^1H NMR シグナルを与える

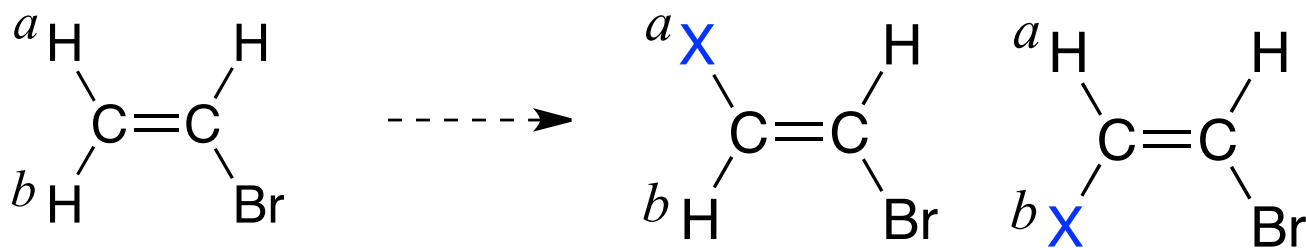
化学的に等価かどうかを判定する方法

別の原子 X に置き換えてみる

同じ物質になれば等価、ならなければ非等価

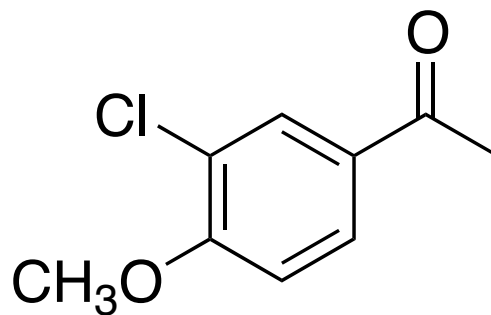
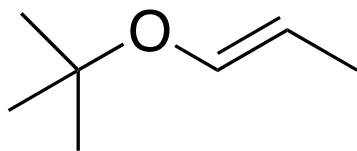


すべて同じ = a, b, c は化学的に等価



異なる = a, b は化学的に非等価

【練習問題】 次の化合物の ^1H NMR スペクトルにはいくつのシグナルがあるか予想しなさい。



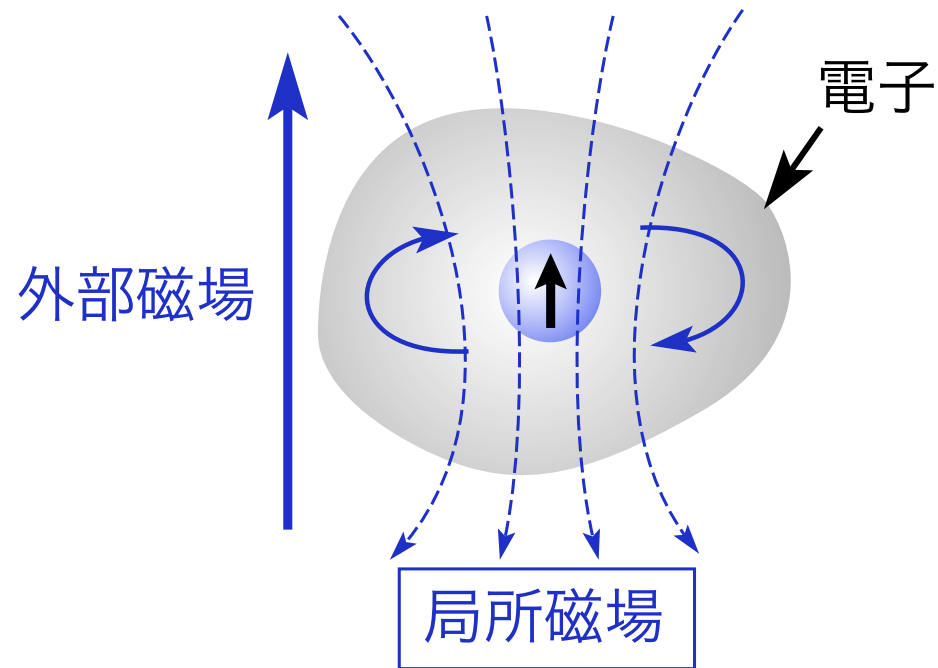
化学シフトの範囲

化学シフトは ppm で表す

基準物質

化学シフトの代表的な値

局所磁場の大きさは外部磁場に比例する



化学シフト = 局所磁場 / 外部磁場
(測定装置によらず、それぞれの H に固有の値)

「ppm」単位で表す

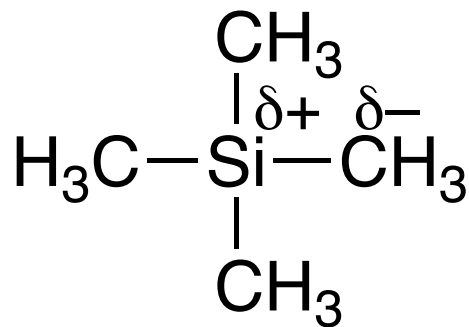
化学シフトは「基準物質」に対する相対値で表す

「化学シフト = 0」はどういう状態？

本来は「局所磁場 = 0」の状態だが、実用上不便！

ある「基準物質」のシグナルを「0」として、
そこからの相対値で表す

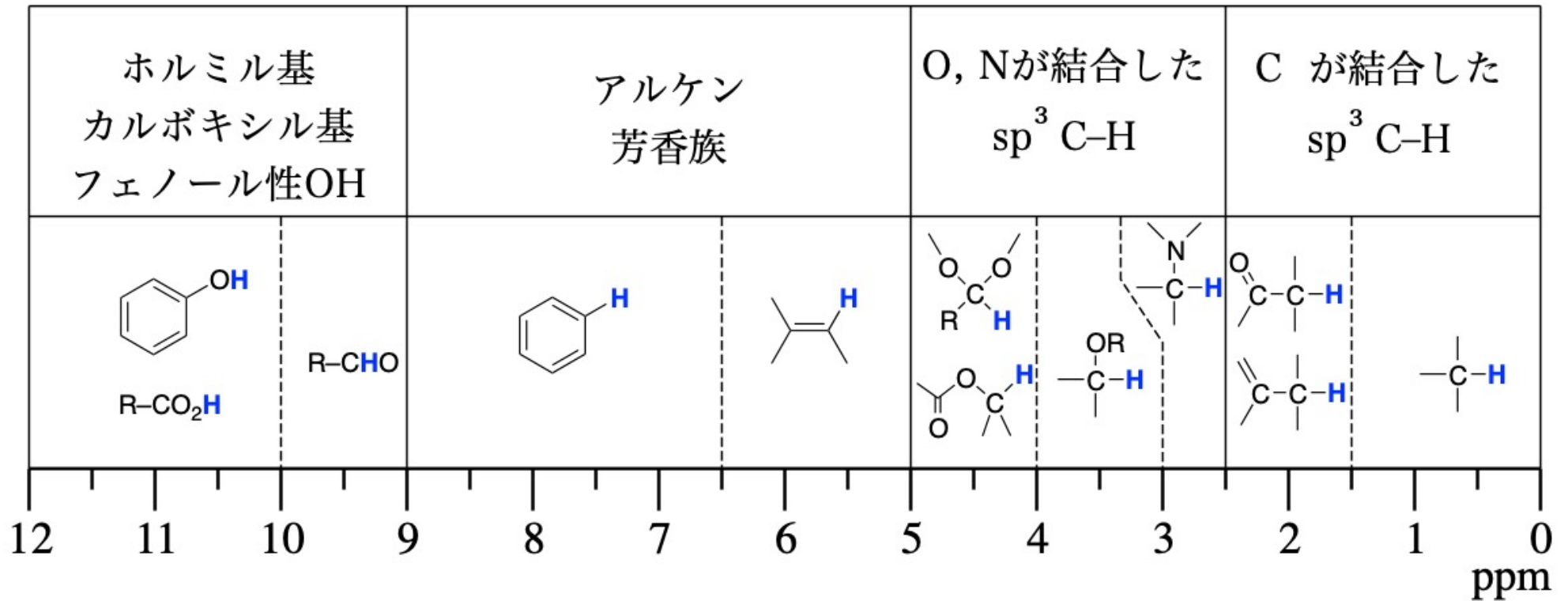
^1H NMR の基準物質は $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
(テトラメチルシラン、TMS)



H の周りの電子密度が高い
= 遮蔽が大きい
= 高磁場にシグナルが現れる

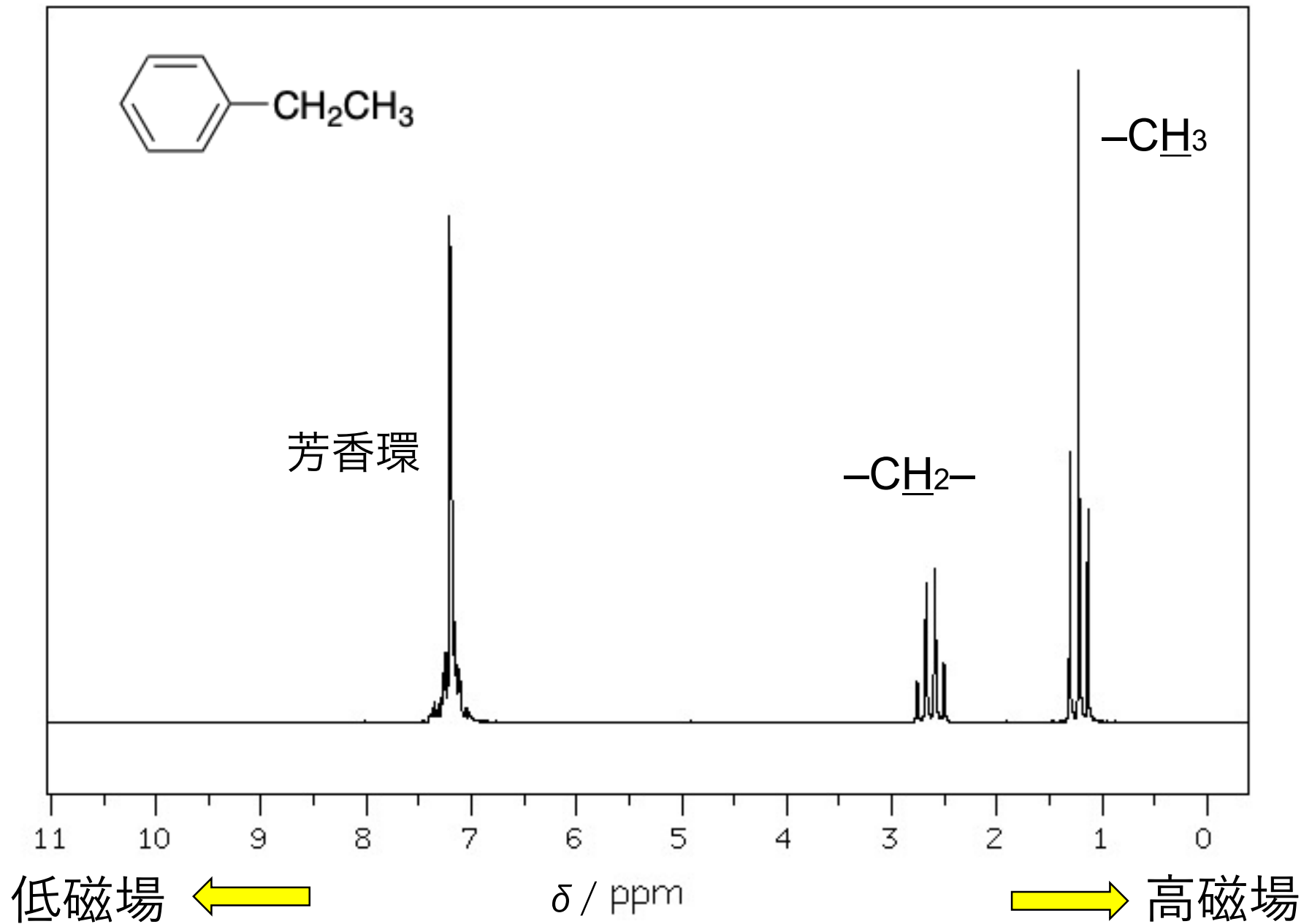
TMS をゼロとする化学シフトの表記 = δ 表記

化学シフトの代表的な値



※ 実際のスペクトル解析の際にはこの図では不十分。
必ず専門書・文献・データベースなどを参照すること。

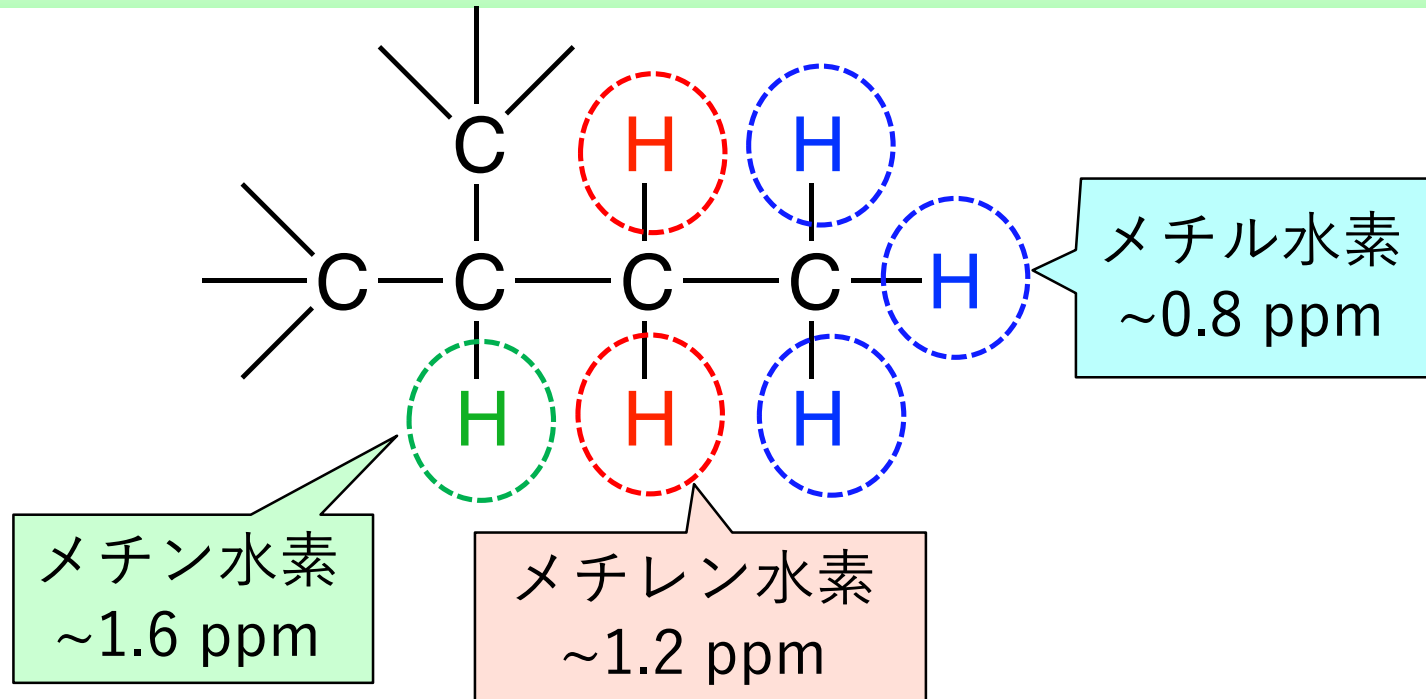
^1H NMR スペクトルの例



化学シフトと分子構造

誘起効果による化学シフトへの影響

アルカンの H 原子の化学シフト



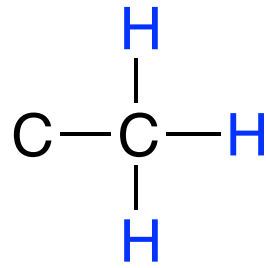
C は H よりも電子を引っ張る (電気陰性度が高い)

→ H 周りの電子密度が低くなる (遮蔽が小さくなる)

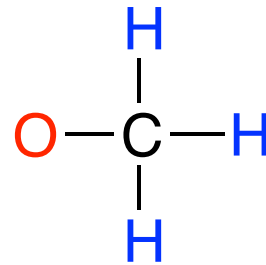
→ シグナルが低磁場シフト

(化学シフトの値は大きくなる、スペクトルの「左側」に移動)

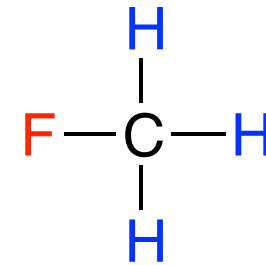
他の原子がある場合の化学シフト



~0.8 ppm



~3.3 ppm



~4.3 ppm

電気陰性度：C < O < F

O, F は C よりも電子を引っ張る

→ H 周りの電子密度は低くなる（遮蔽が小さくなる）

→ シグナルが低磁場シフト

（化学シフトの値は大きくなる、スペクトルの「左側」に移動）

誘起効果と共鳴効果：混同しないように！

「アルキル基は電子供与性じゃなかったの？」

※ それは共鳴効果です（超共役）

「O はローンペアがあって電子豊富じゃないの？」

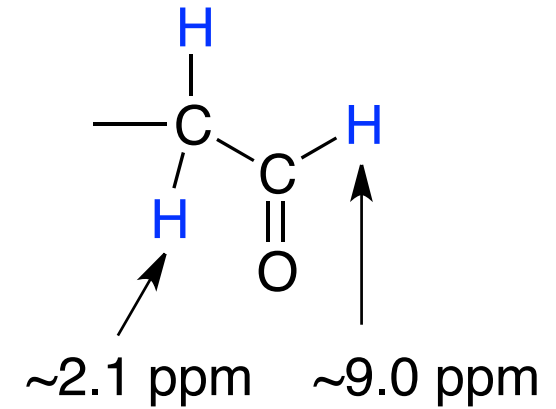
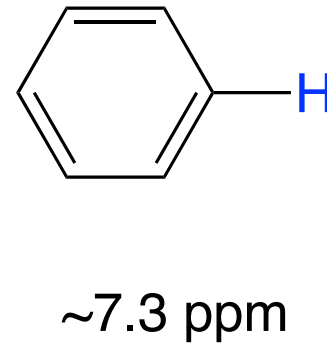
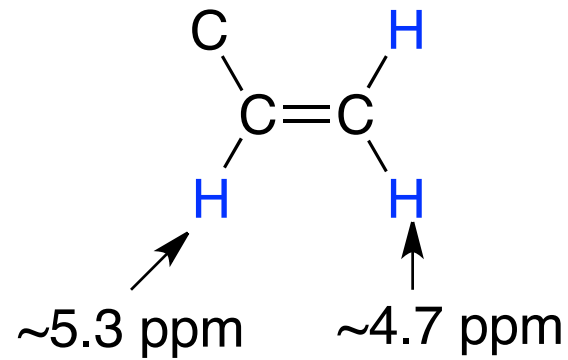
※ それも共鳴効果です（ローンペアの非局在化）

電子の非局在化が関係しない sp^3 炭素上での影響は
誘起効果が支配的になる（= 電気陰性度の効果）

化学シフトと分子構造

π 電子を持つ化合物の反磁性異方性

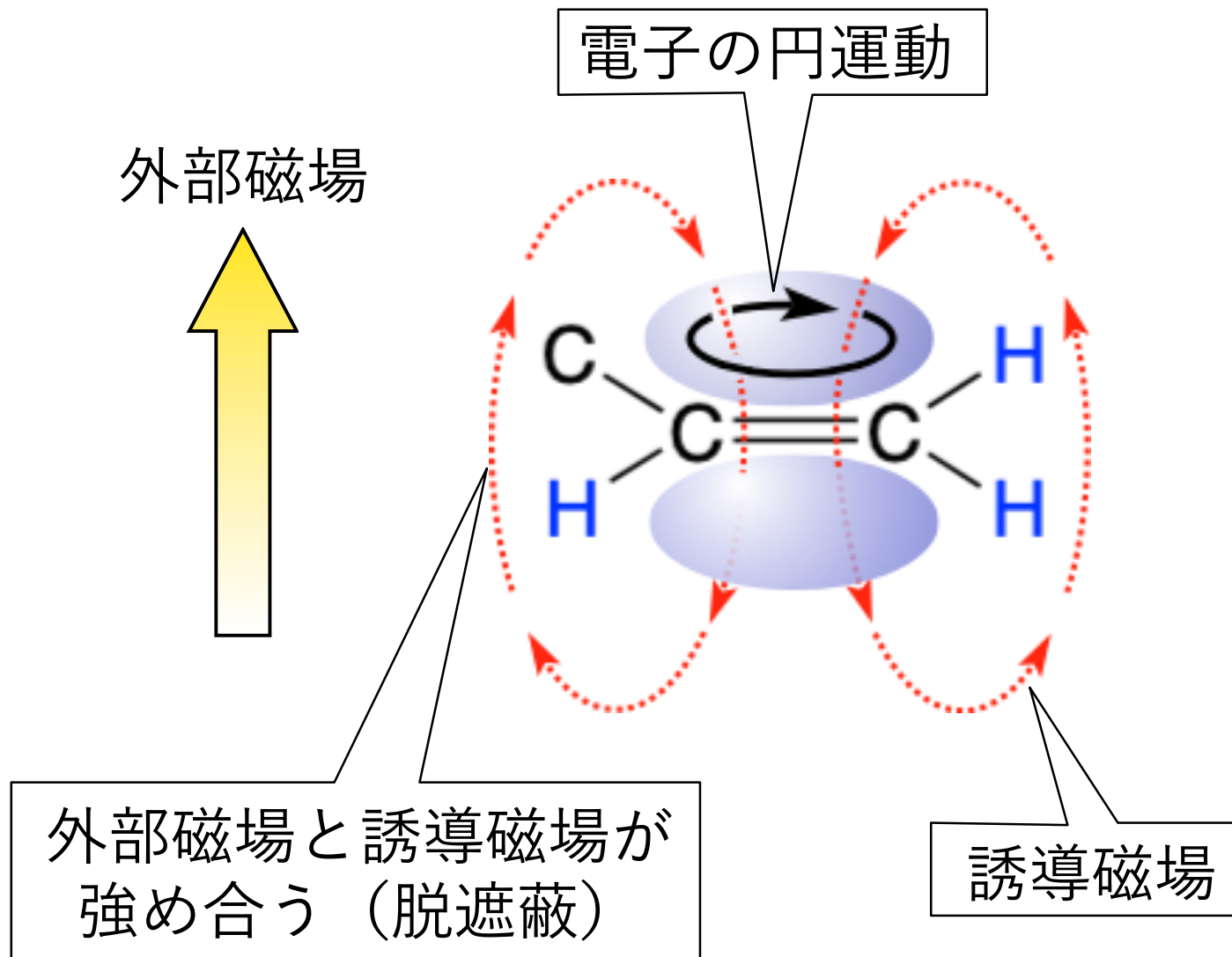
π 電子を持つ化合物の ^1H NMR 化学シフト



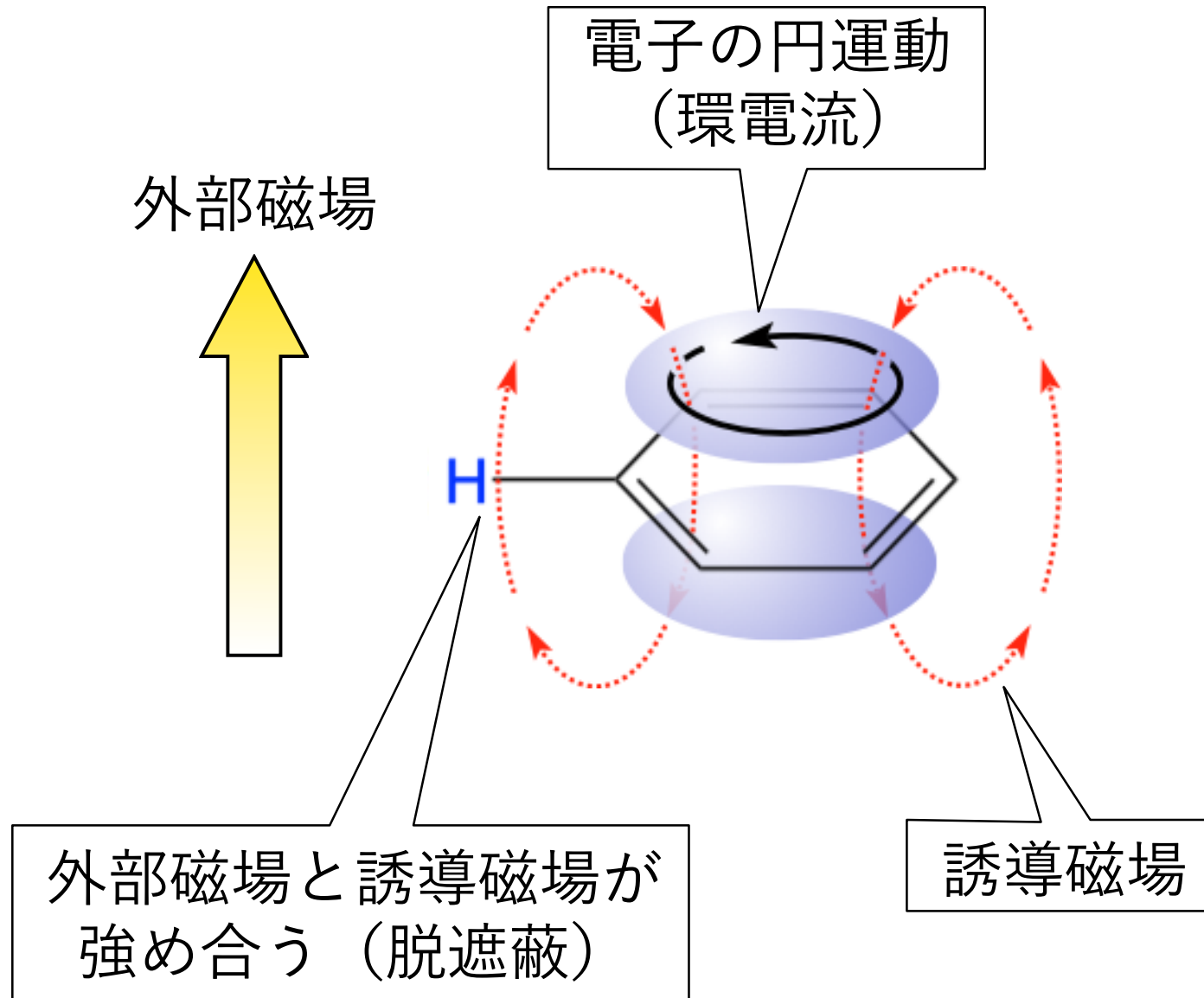
誘起効果よりもずっと大きな効果？

電気陰性度だけでは説明できない？

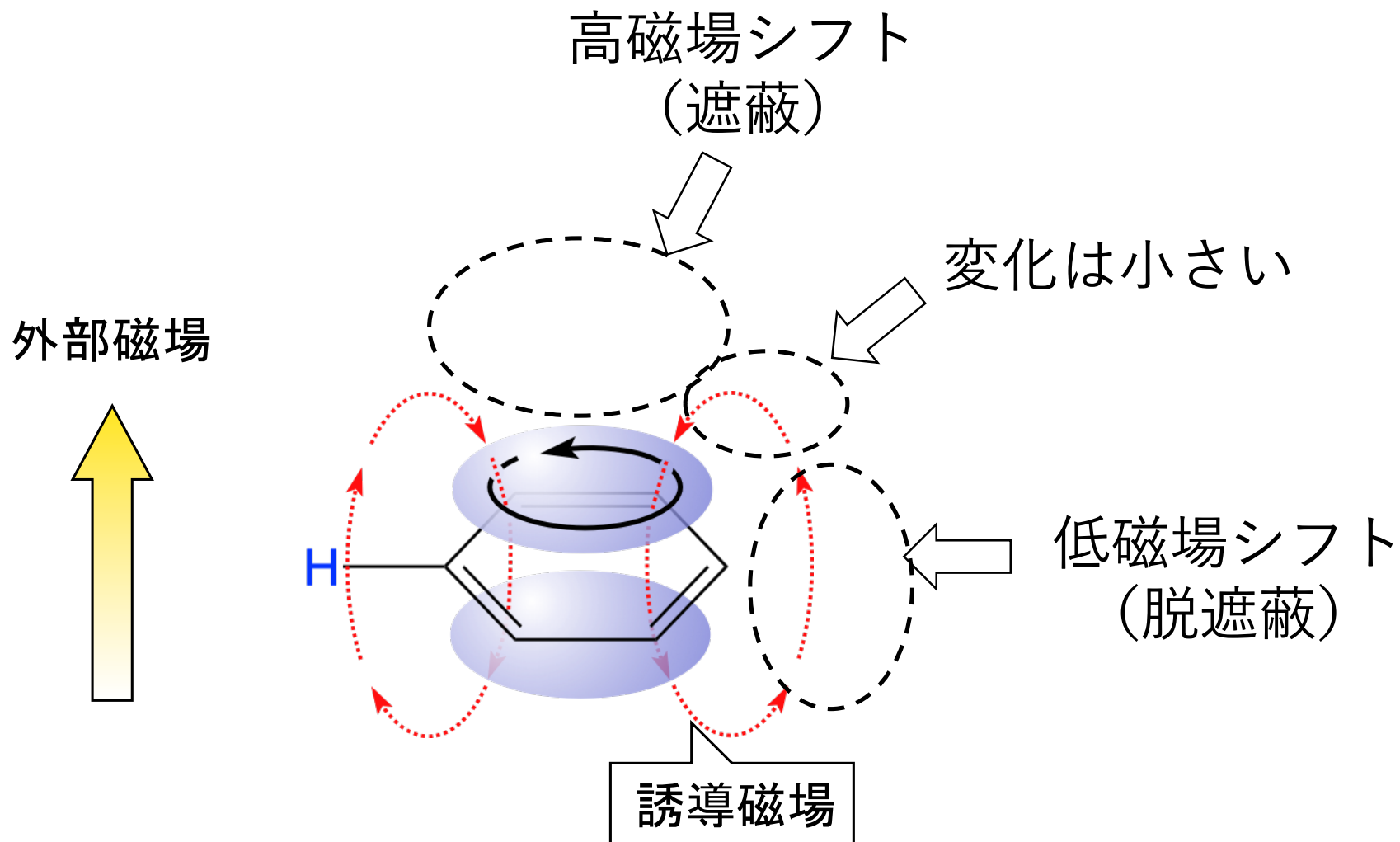
π 電子の運動による「脱遮蔽」効果



ベンゼン環の脱遮蔽効果（環電流）

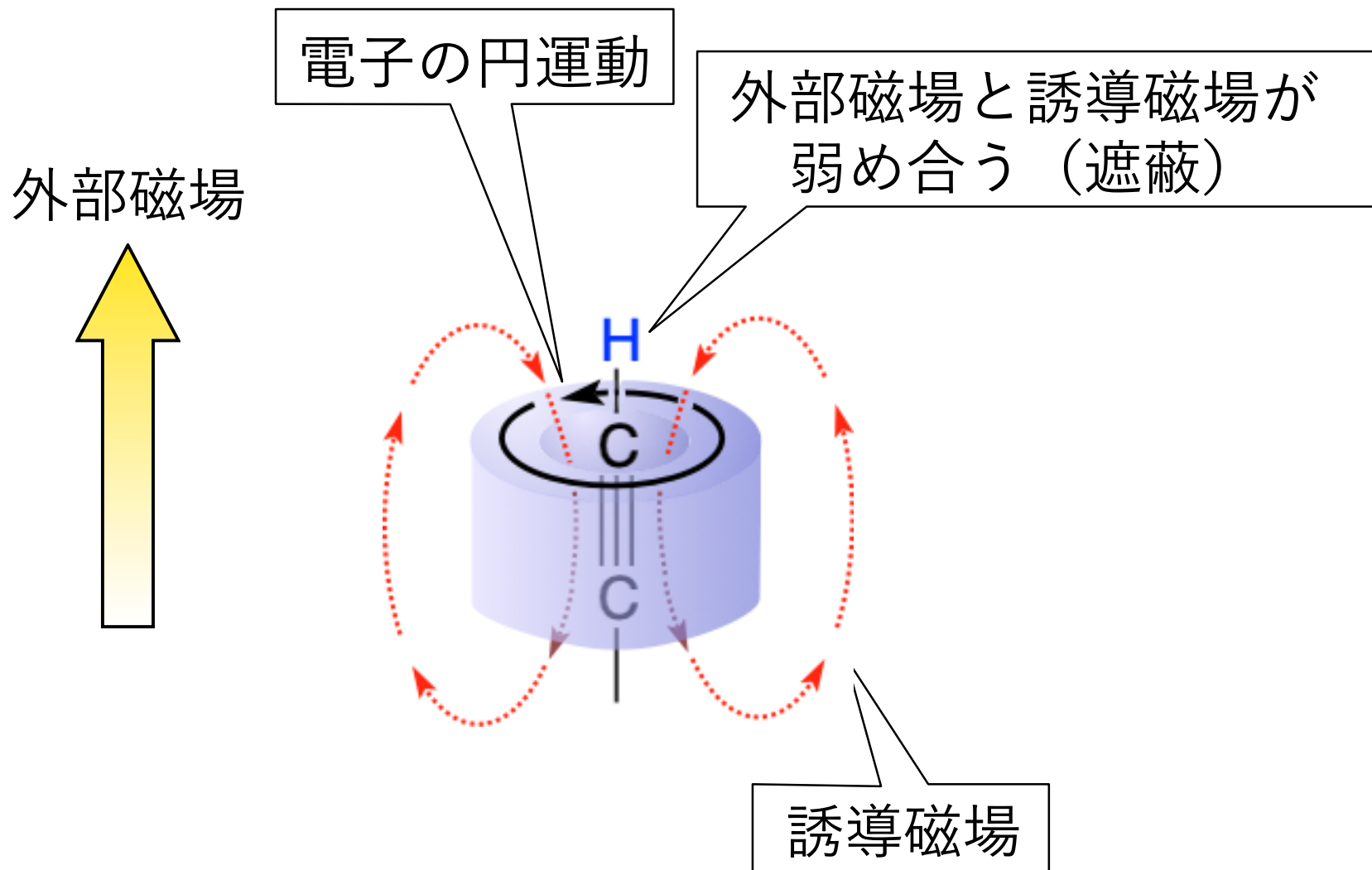


反磁性異方性



π 電子の周りの空間位置によって変化が異なるので
「異方性」と呼ぶ

反磁性異方性が現れる例：末端アルキンのH



【練習問題】 次の化合物の ^1H NMR スペクトルで、シグナルが最も低磁場に現れるものから順に a, b, … の記号をつきなさい。

