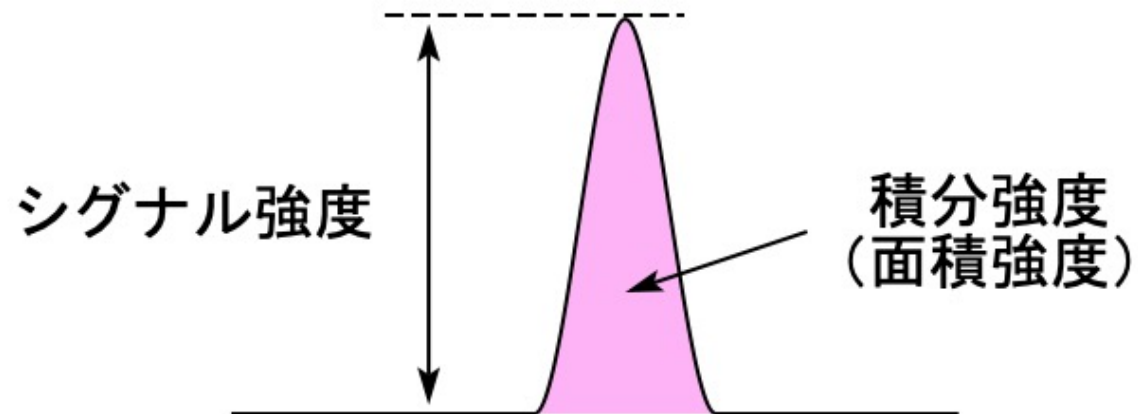


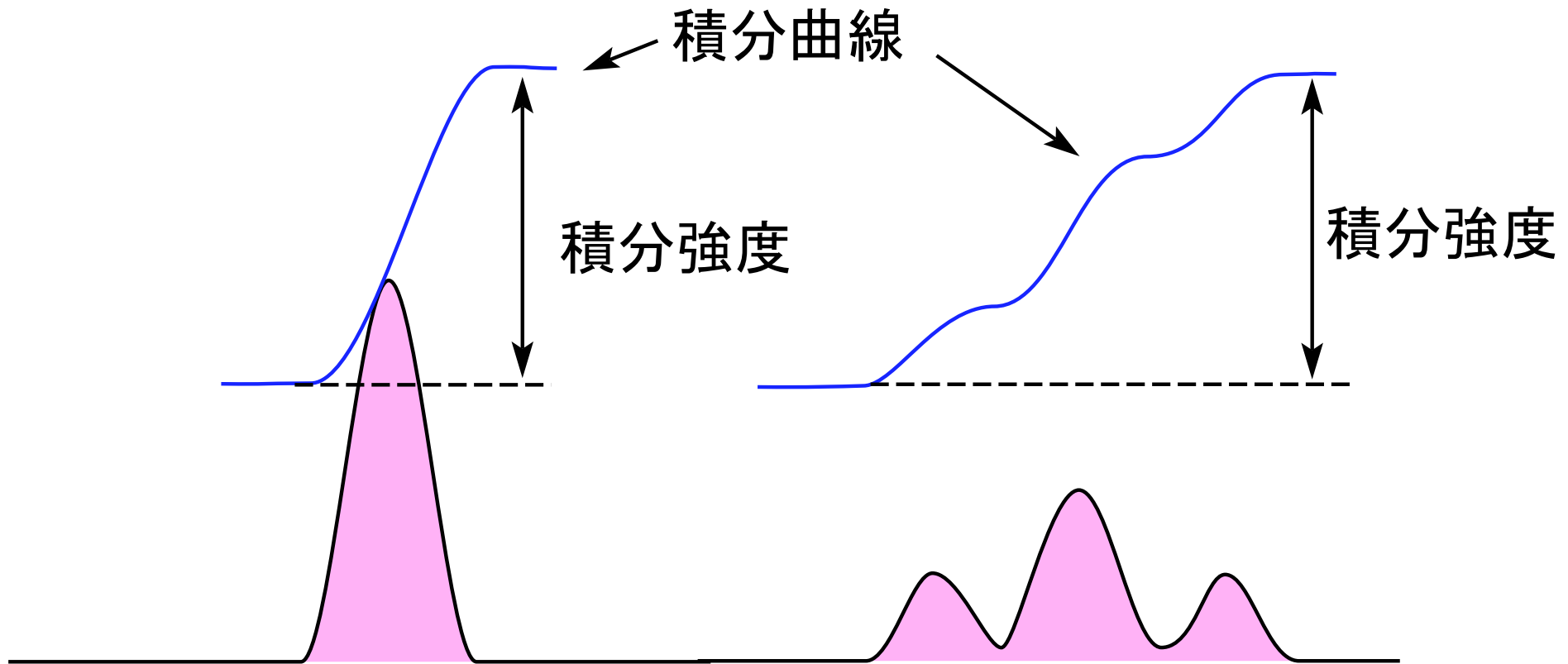
積分強度

^1H NMR の積分強度

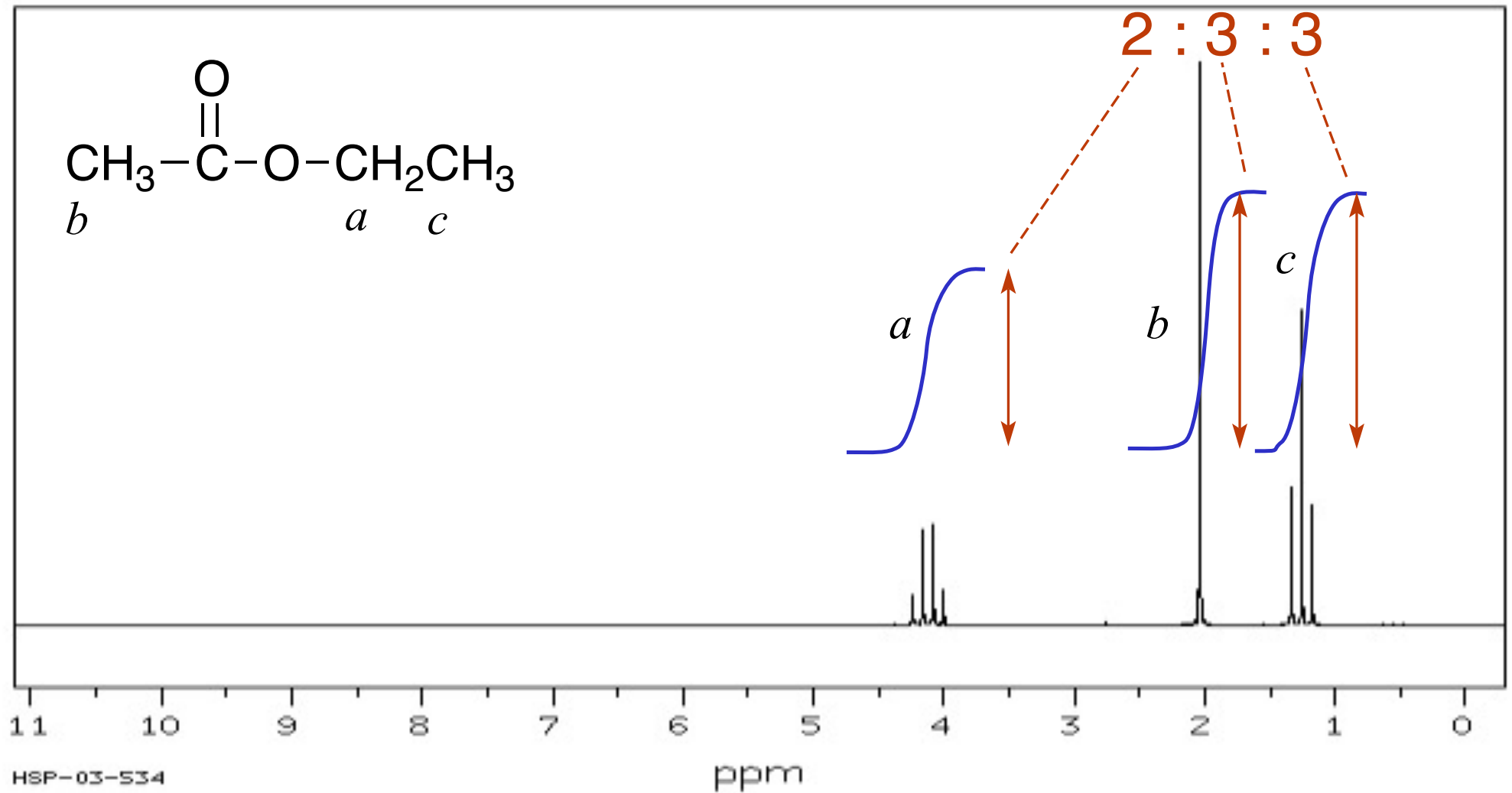


シグナルの積分強度は
そのシグナルを与える水素原子の数に比例する

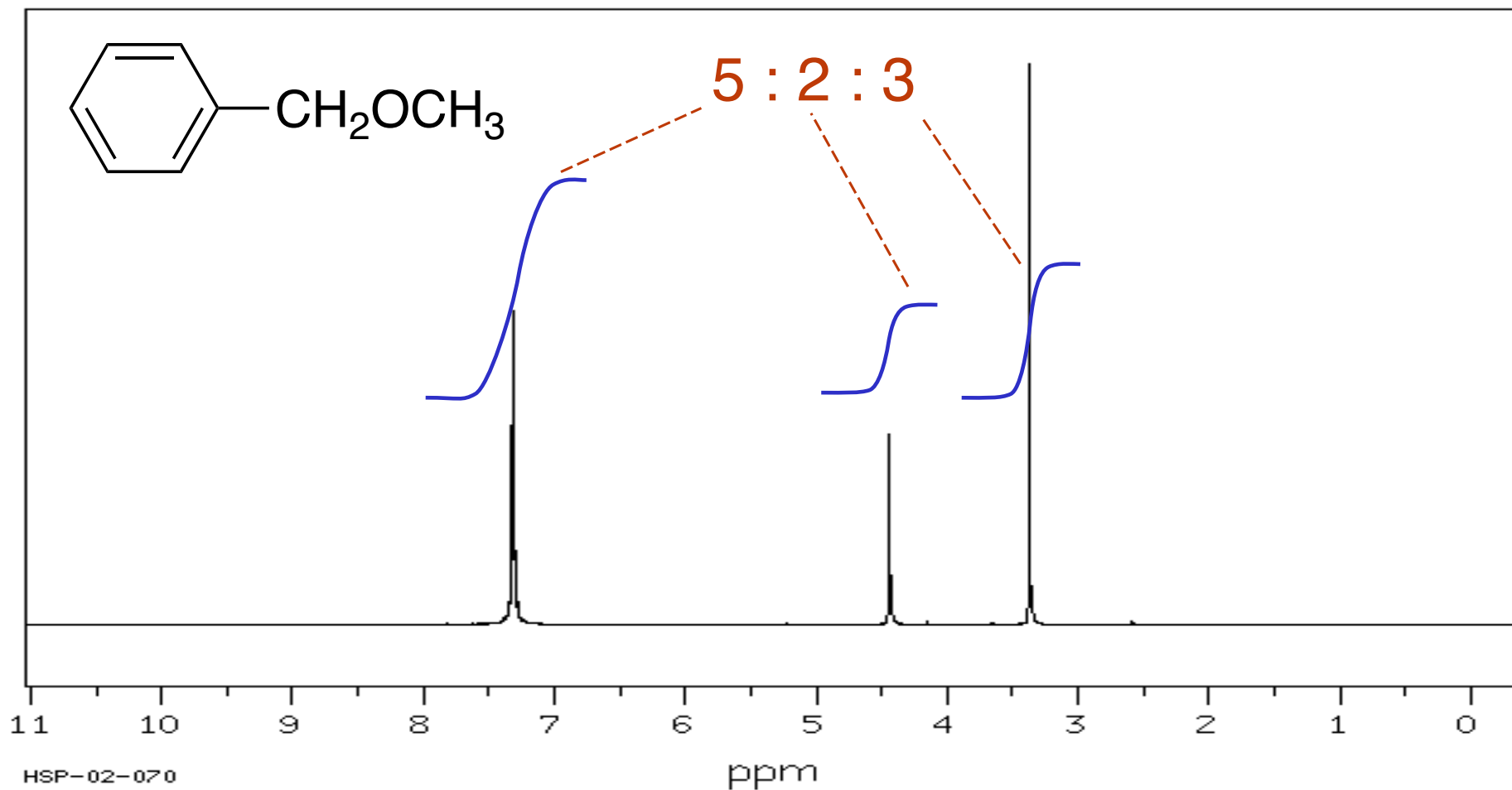
^1H NMR の積分強度の求め方



^1H NMR の積分強度は水素原子の数に比例する

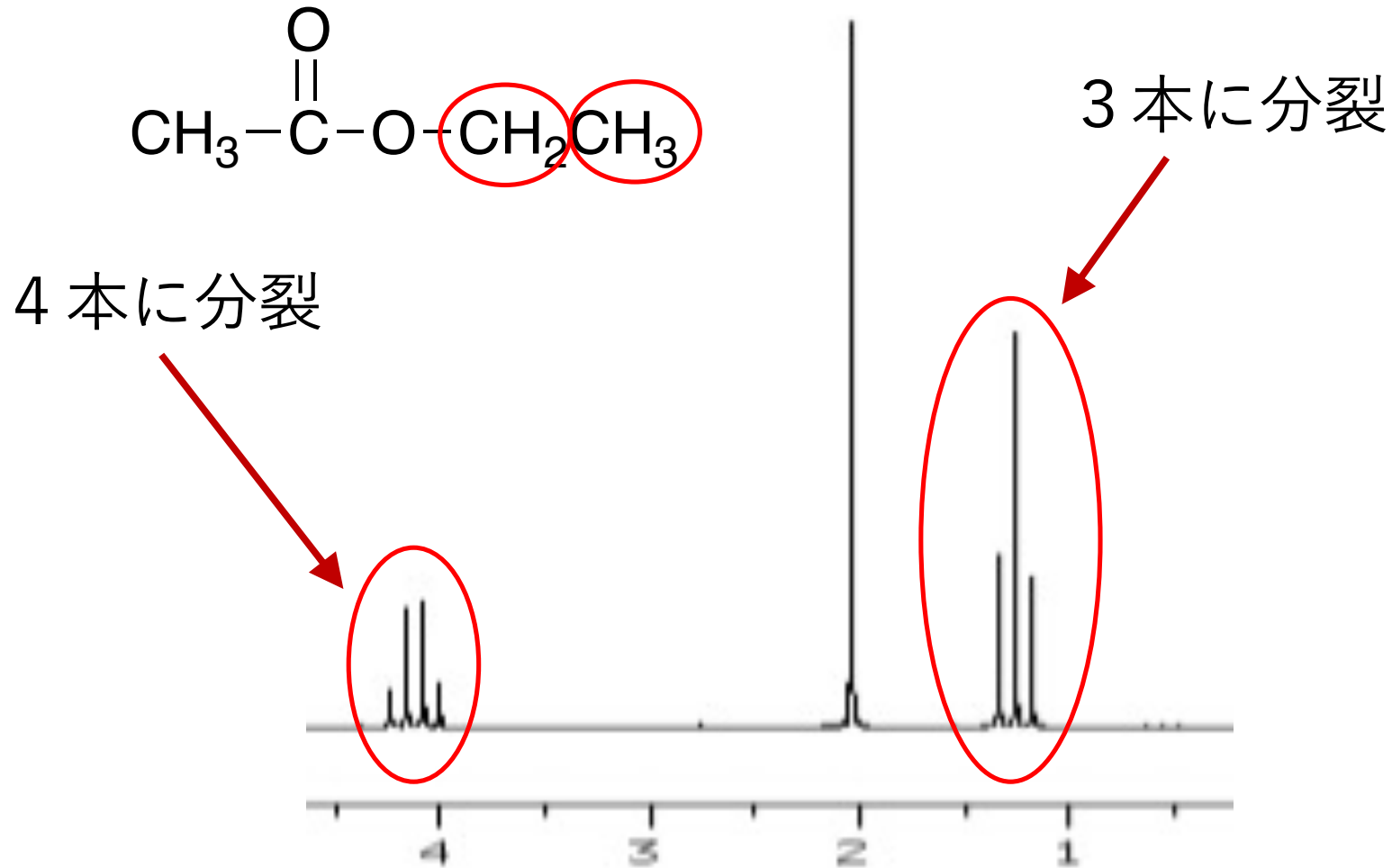


【練習問題】 下の ^1H NMR の各シグナルの帰属を決定しなさい。



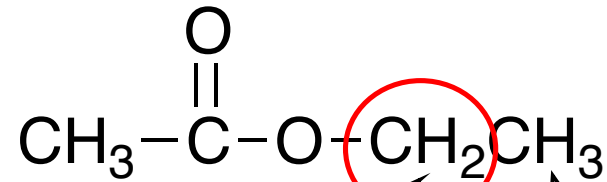
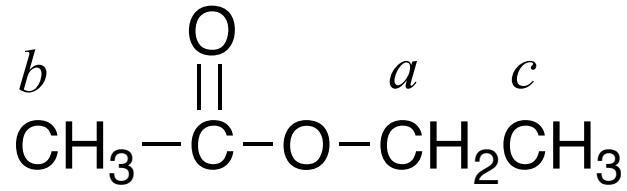
スピンカップリングによるシグナルの分裂

^1H NMRのシグナルの分裂：スピンカップリング



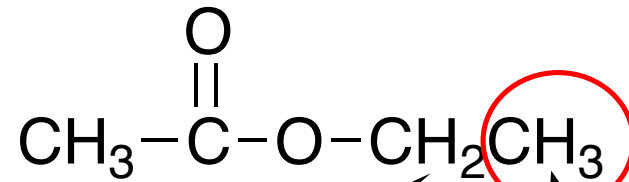
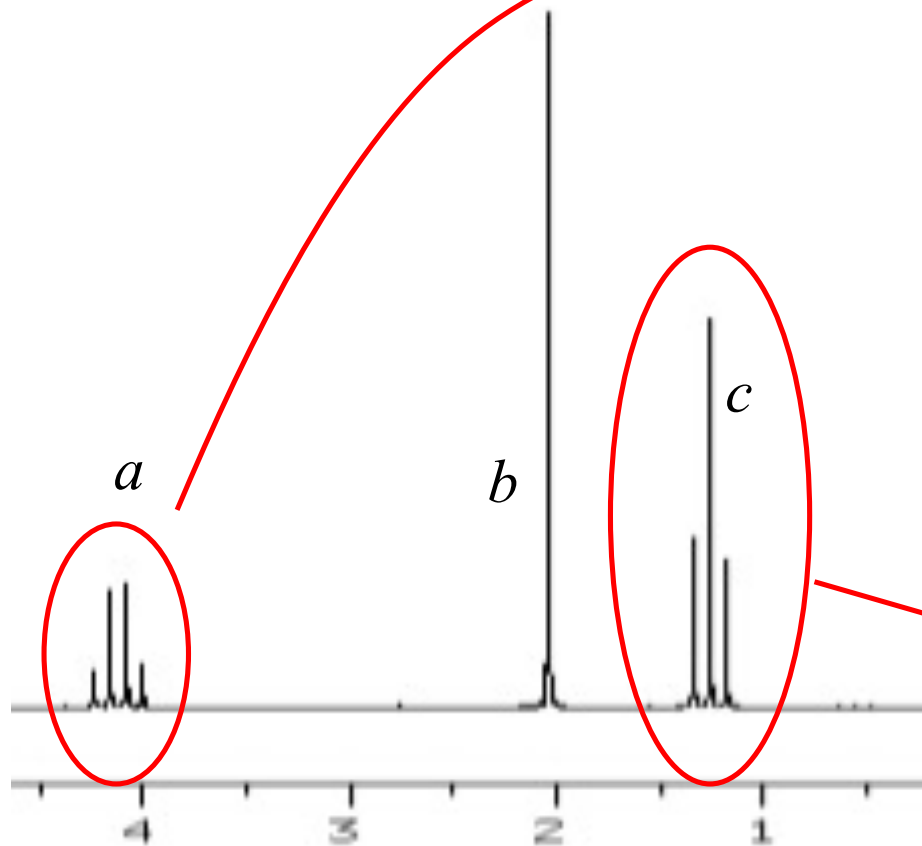
近くにある「核スピンを持つ原子核」との
相互作用によってシグナルが分裂する
= スピンカップリング

スピントップリングで「隣接するH原子」の数を知る



このシグナルが
4本に分裂

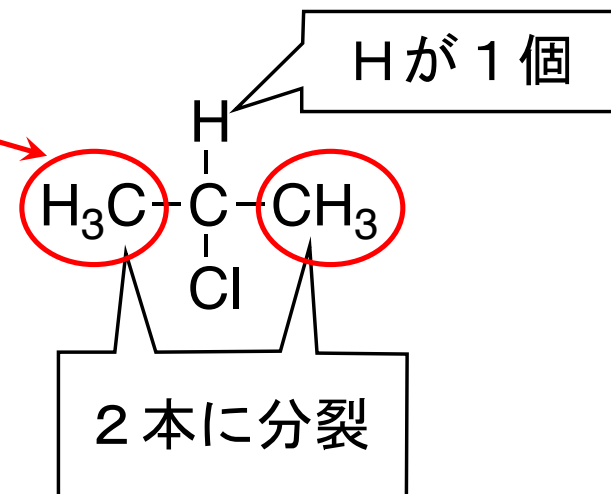
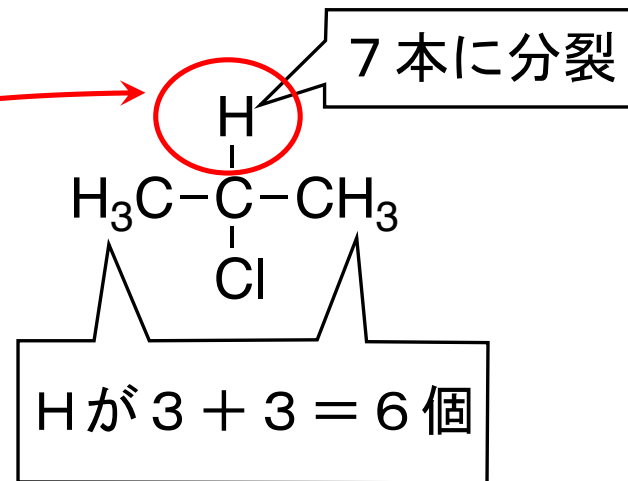
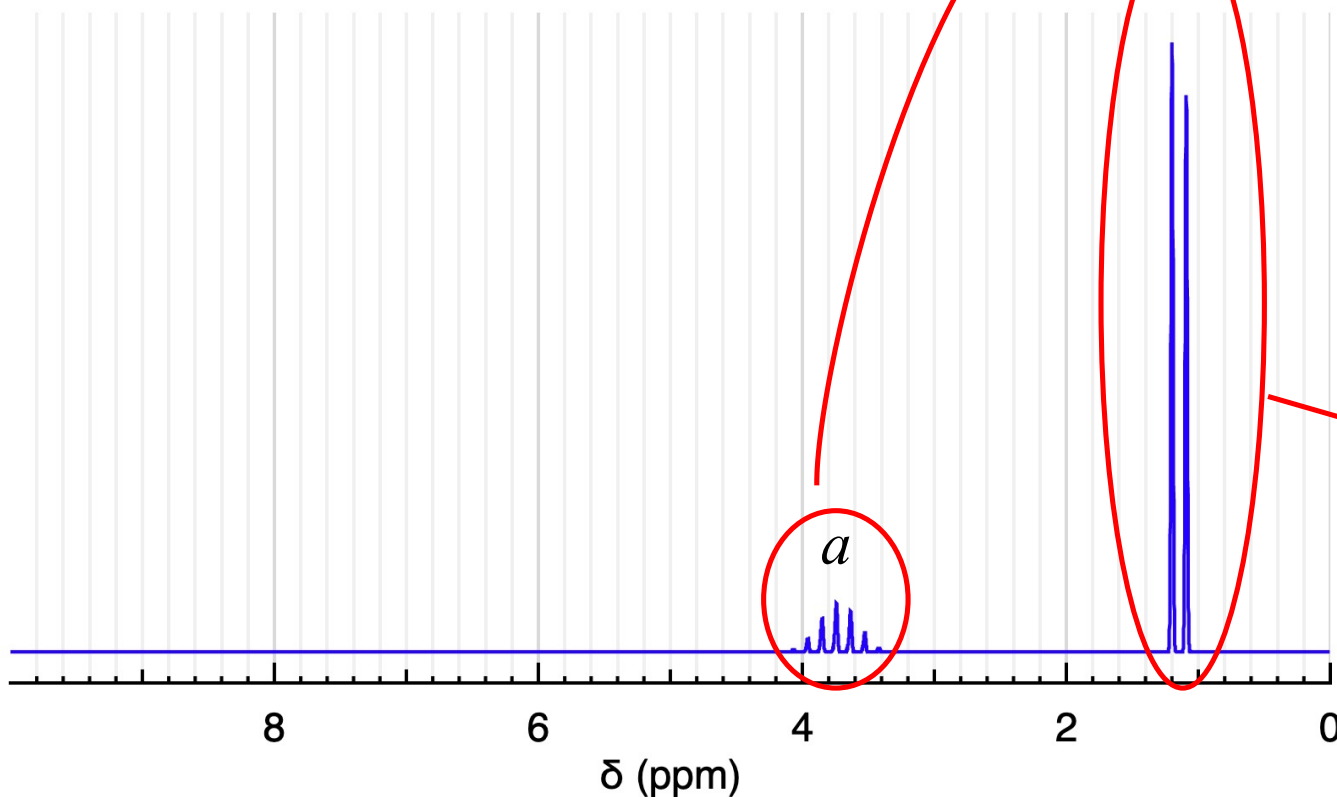
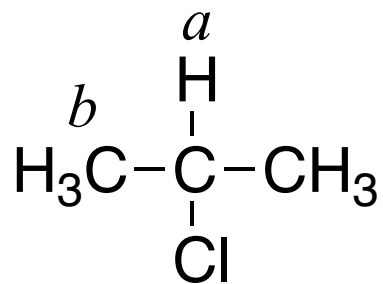
ここにHが3個



ここにHが2個

このシグナルが
3本に分裂

スピンカップリング：「両隣」にH原子がある場合



スピントラッピングの原理

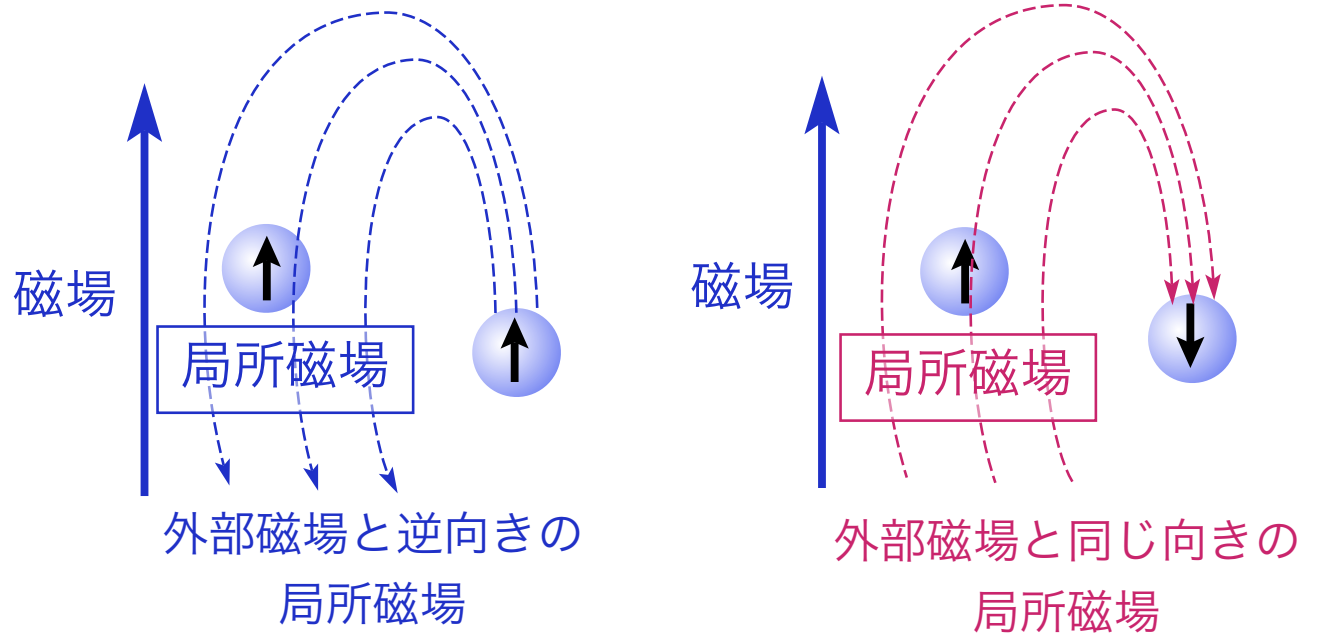
スピンカップリング



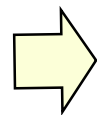
核A



核B



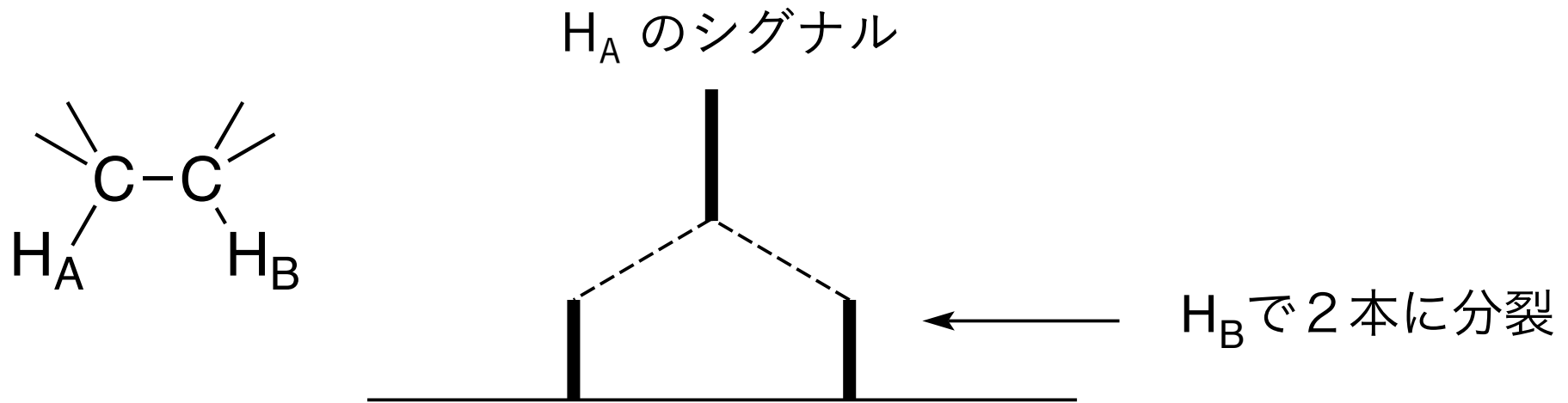
核 B のスピンの磁場と同じ向きか
逆向きかで、核 A の共鳴磁場が変化する



核 A のシグナルはほぼ同じ強度の 2 本に分裂する

(同じ理由で、核 B のシグナルも分裂する)

最も単純なスピнкаップリング

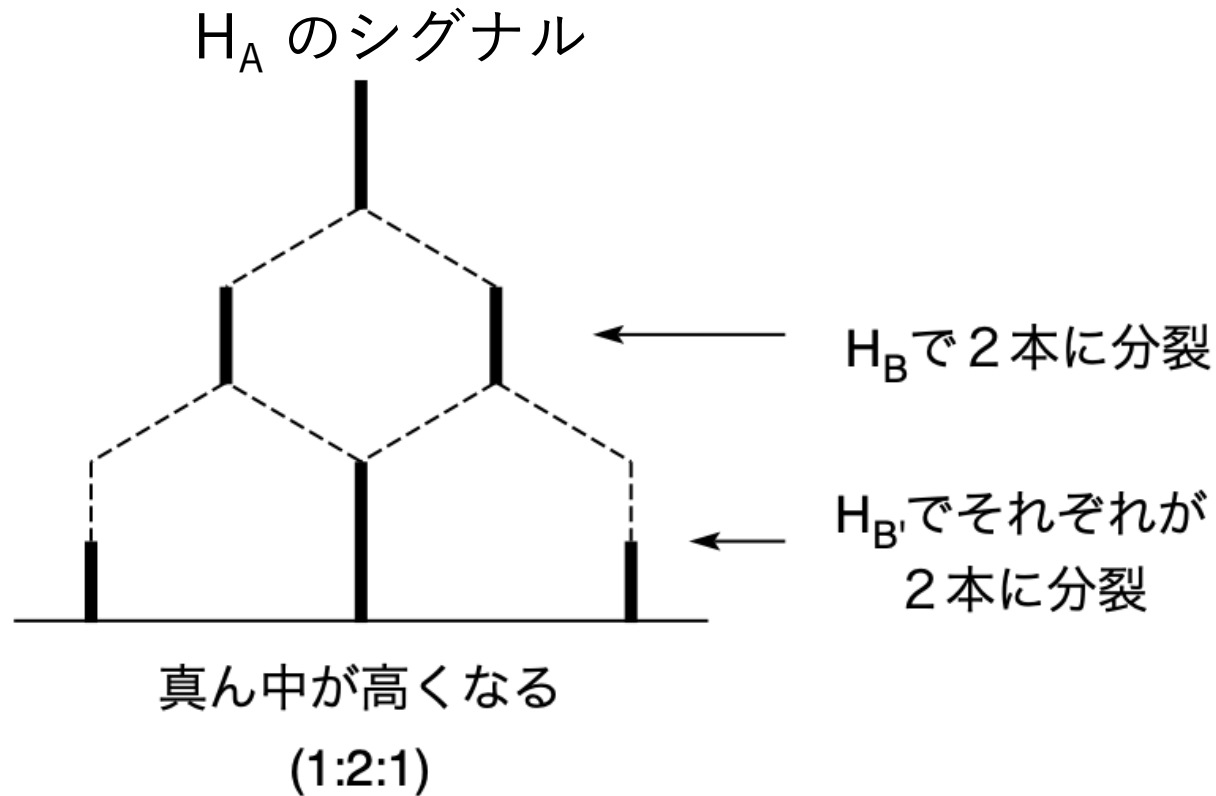
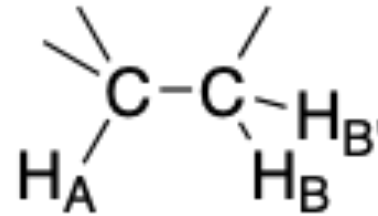


2本に分裂
= ダブレット (doublet)

※ 「ダブレット」という言葉は、単に「2本のシグナル」ではなく、「1つのシグナルがスピнкаップリングで2本に分裂した」場合に使う

スピンカップリングによるシグナルの分裂

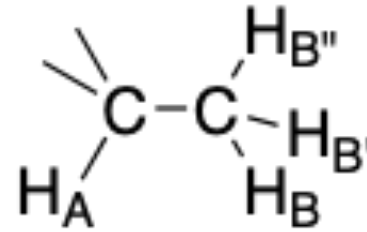
隣の炭素に水素原子が
2個結合



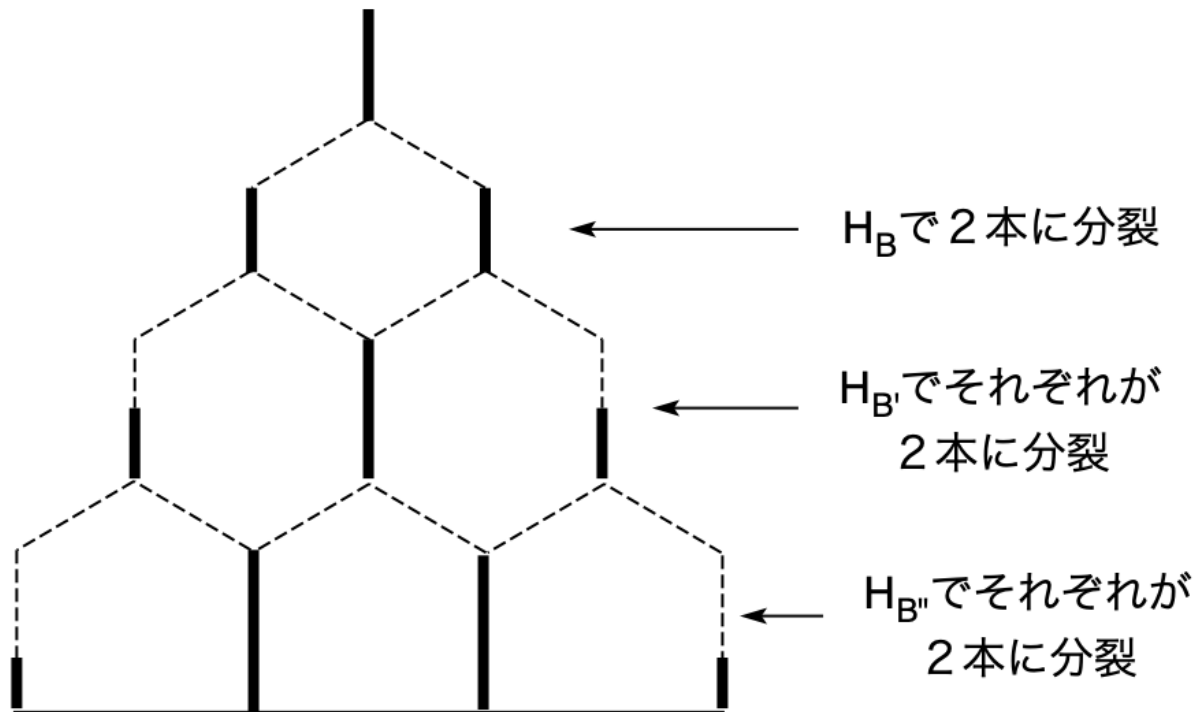
3本に分裂
= トリプレット (triplet)

スピンカップリングによるシグナルの分裂

隣の炭素に水素原子が
3個結合



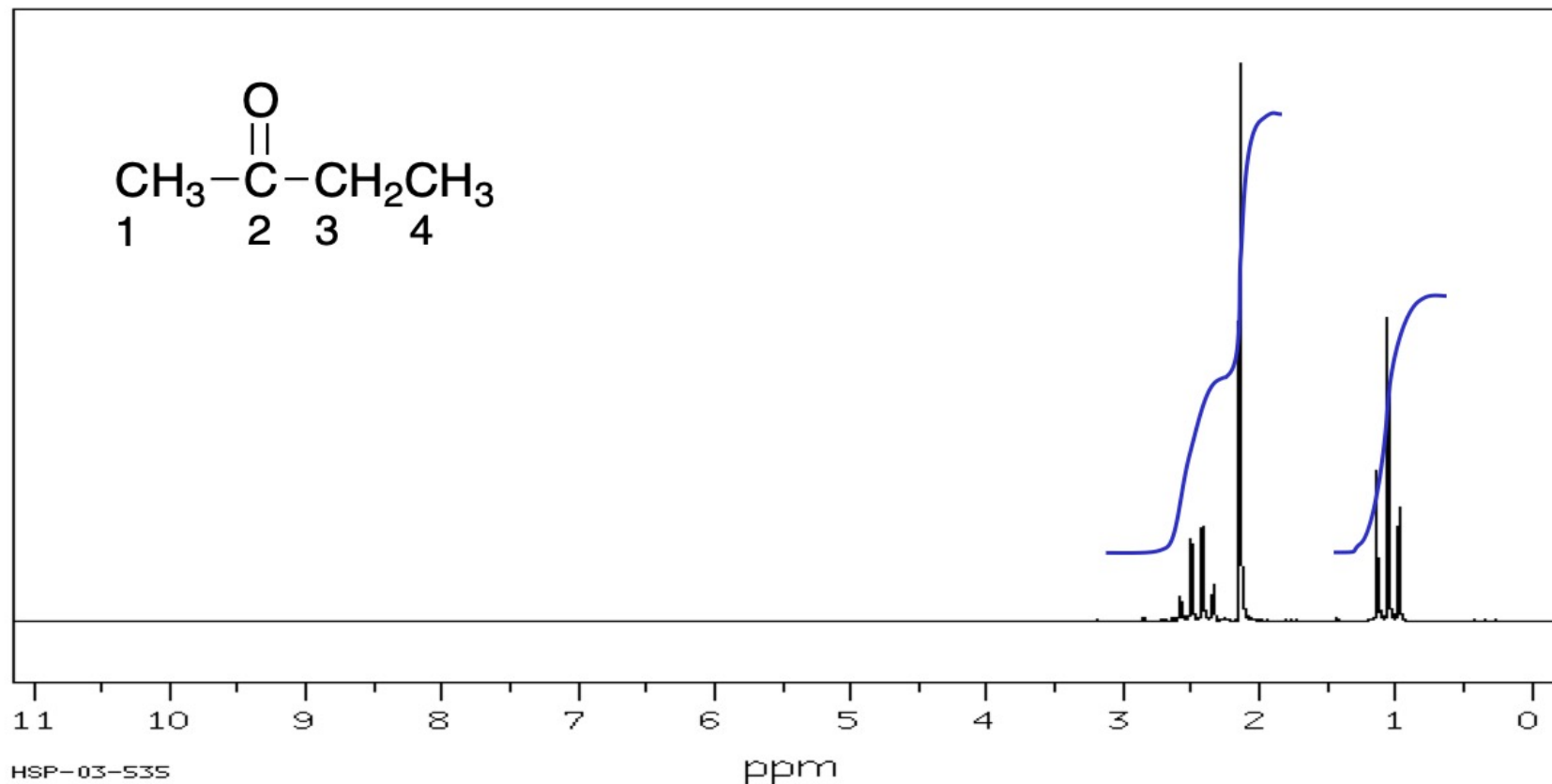
H_A のシグナル



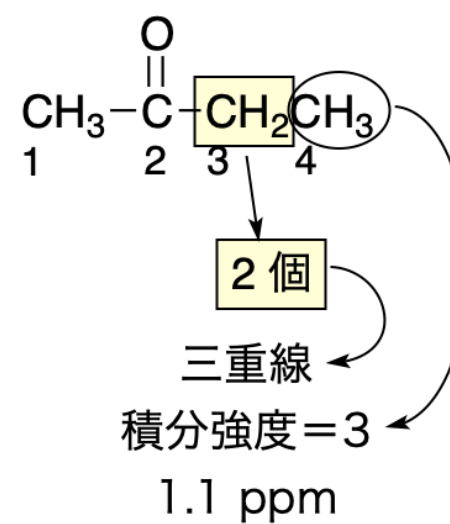
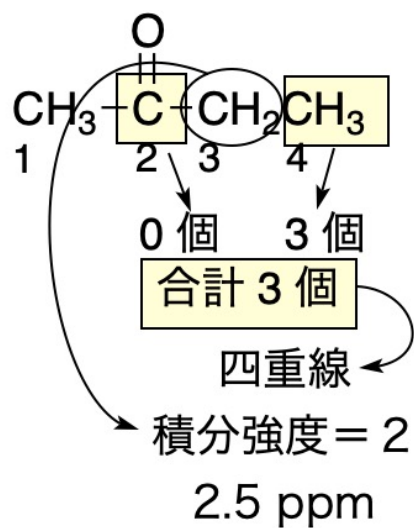
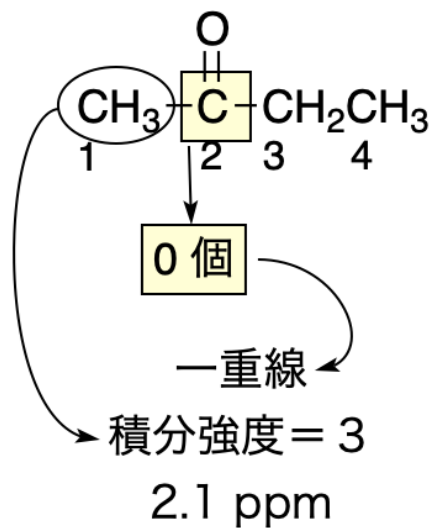
(1:3:3:1)

4本に分裂
=カルテット (quartet)

例 (2-ブタノンの¹H NMR スペクトル)



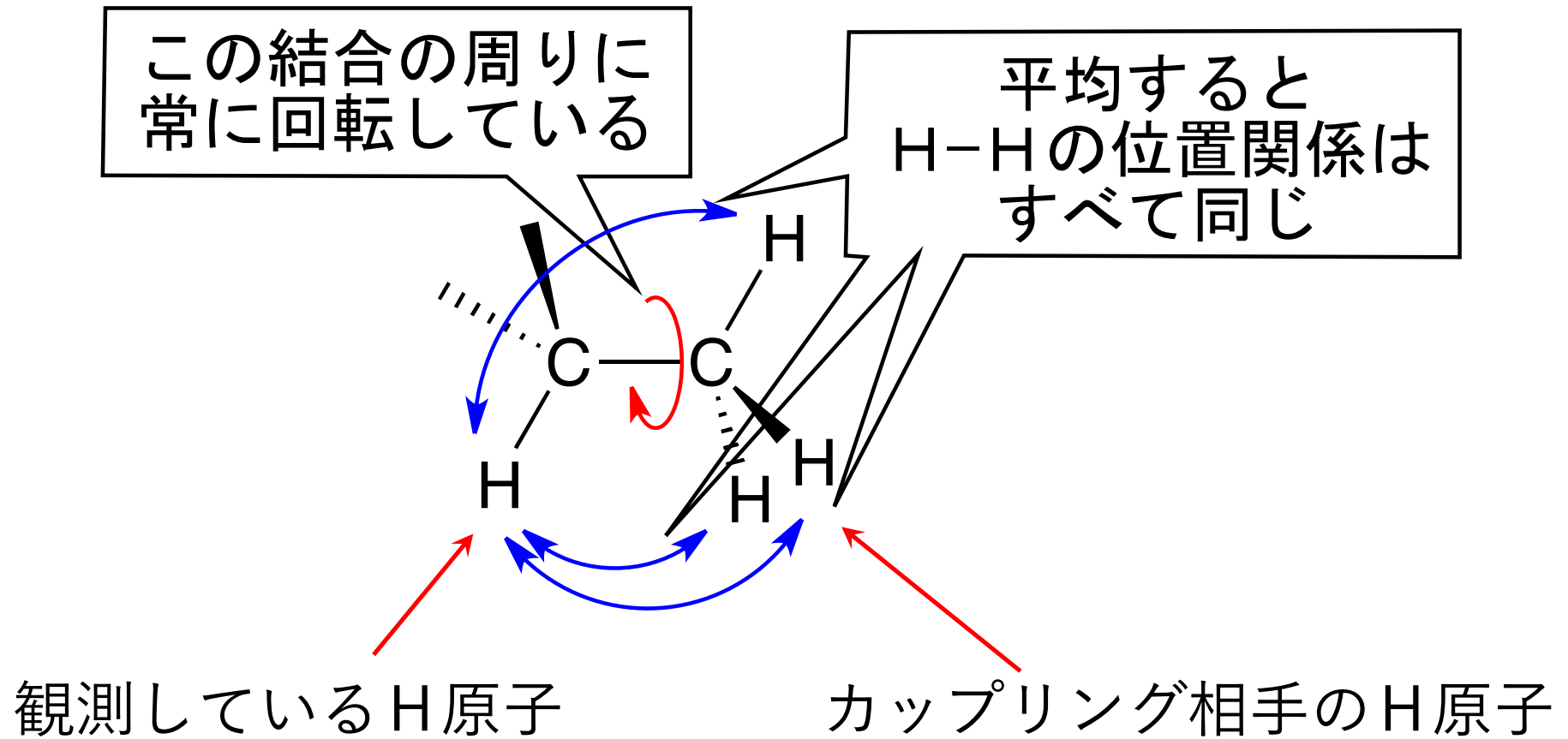
HSP-03-S35



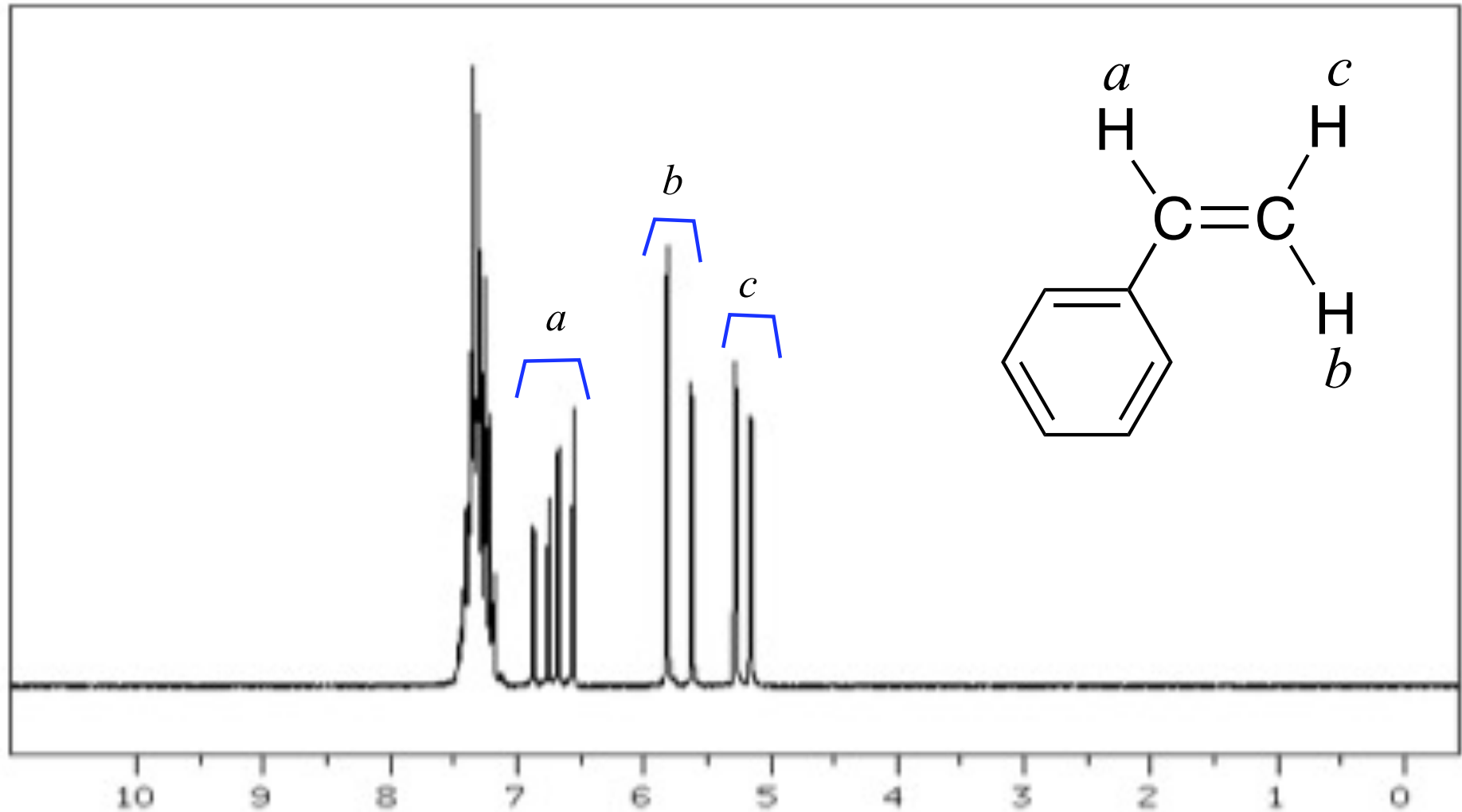
等価でない水素原子によるスピンカップリング

「水素原子の数 + 1」本に分裂するのは単純な場合

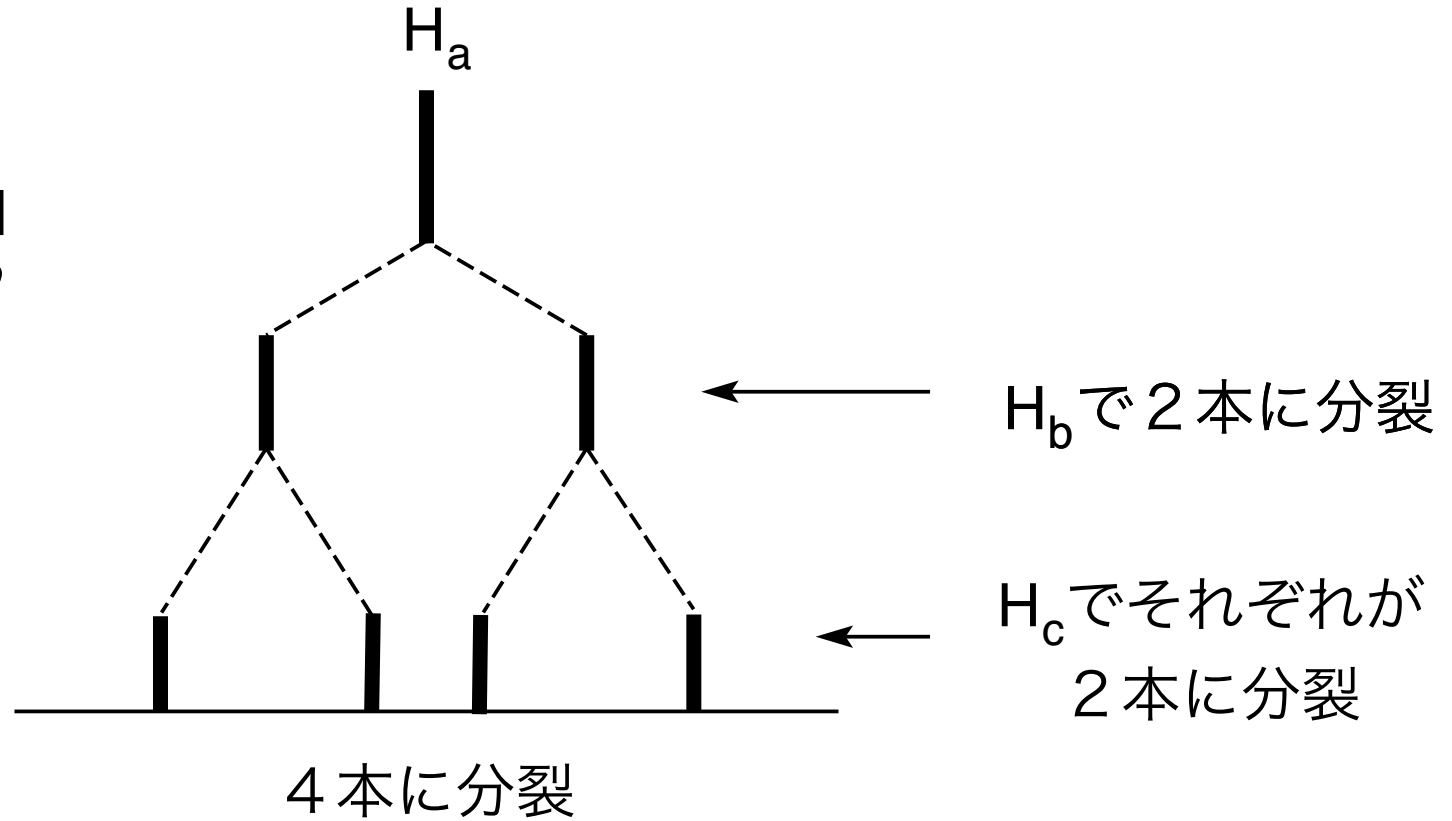
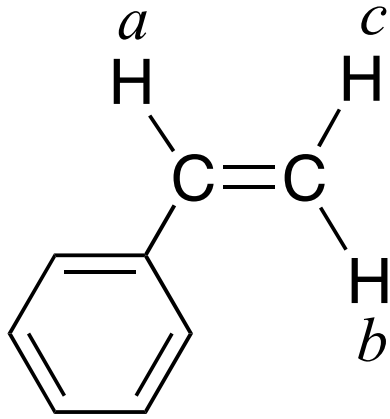
ここまでの説明は「カップリング相手の水素原子がすべて等価な場合」にのみ成立する



スチレンの ^1H NMR スペクトル

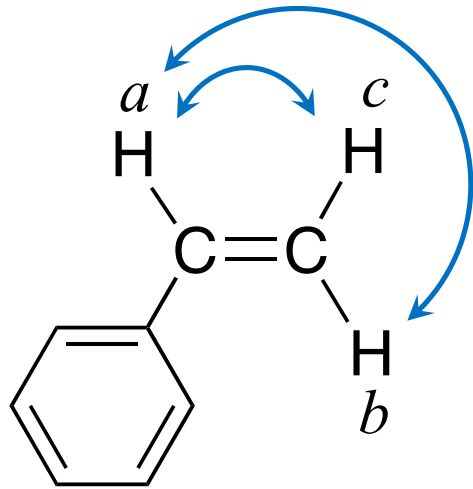


H_a 原子のスピンカップリング



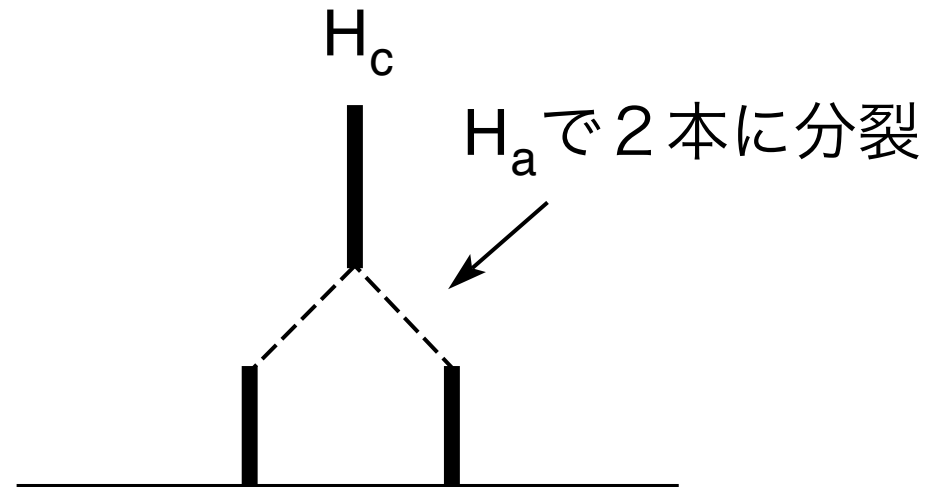
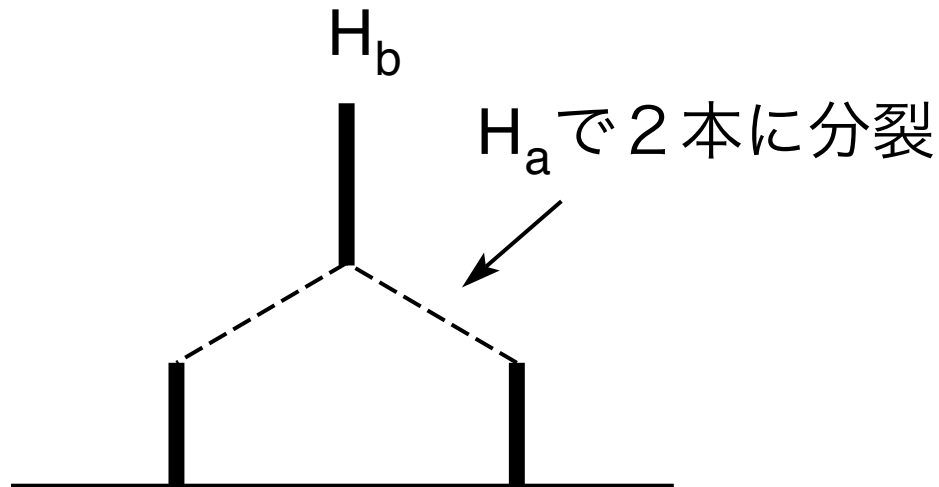
2本がさらに2本に分裂
= ダブルダブルレット (double doublet)

H_b , H_c 原子のスピンカップリング



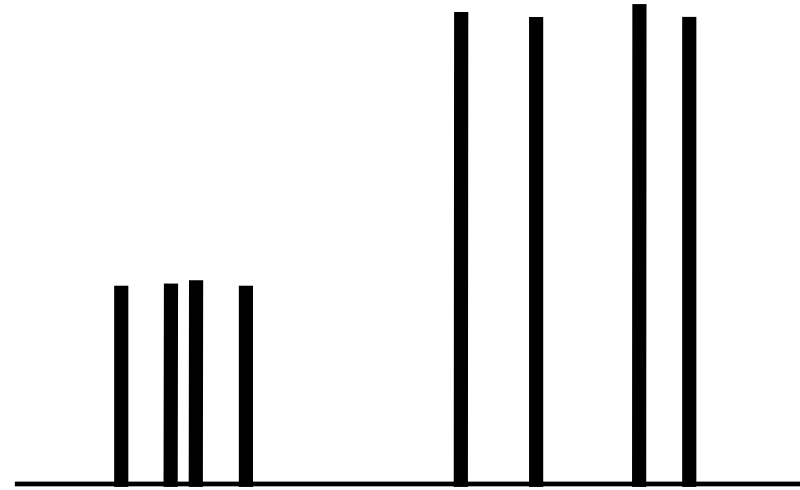
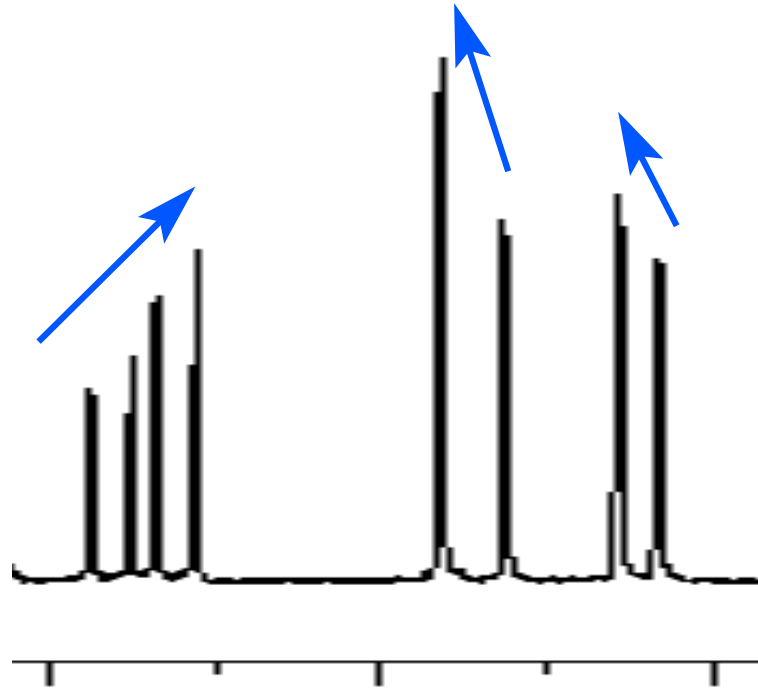
H_a と H_b のカップリングの方が
 H_a と H_c のカップリングよりも大きい

(結合電子を通じた相互作用が大きいため)



分裂したシグナルの強度

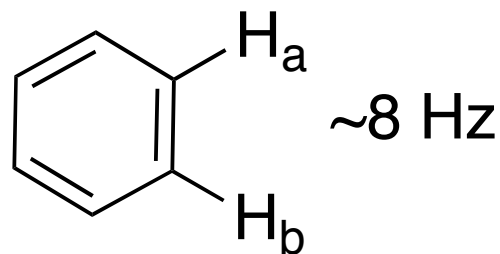
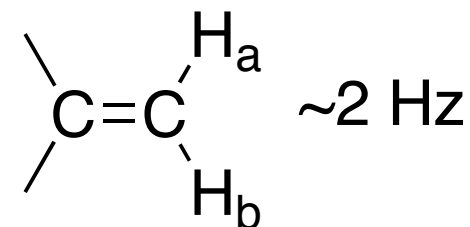
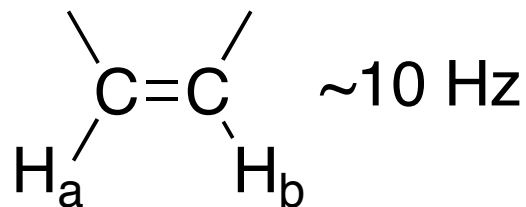
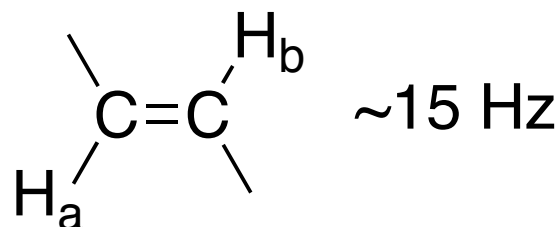
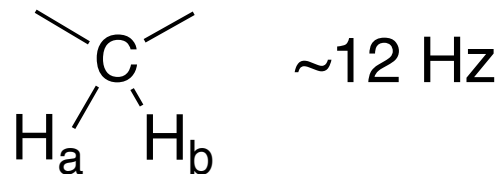
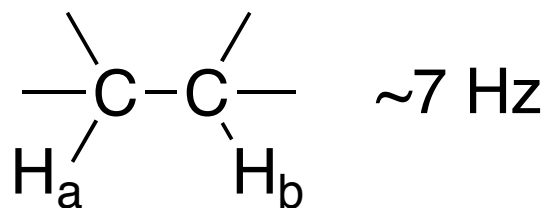
こうはならない



互いにカップリングしている
シグナルは「内側」が高くなる

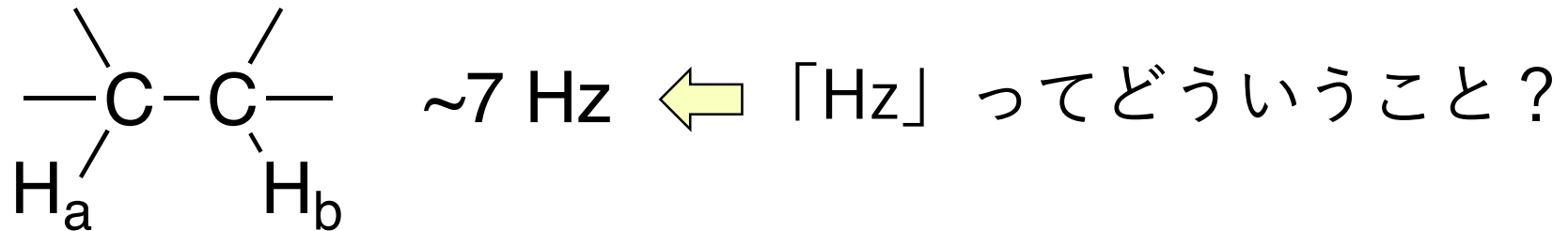
スピントラッピング定数

スピンカップリング定数 (J) のおよその値



注意： H_a と H_b の化学シフトの差が J と比べて小さいとき
スピンカップリングは観測されない

スピンカップリング定数は Hz 単位で表す



シグナルの分裂は、 H_b が作る「局所磁場」で決まる

共鳴周波数と磁場の間には、以下の比例関係がある

$$\text{共鳴周波数} = \text{磁場} \times (\text{原子核の磁気回転比} / 2\pi)$$

→ シグナルの分裂幅を「共鳴周波数の差」に換算したと考えると、Hz 単位で表す

装置の操作周波数

400 MHz

(超電導電磁石)

約 2 m



日本電子株式会社の HP より

60 MHz

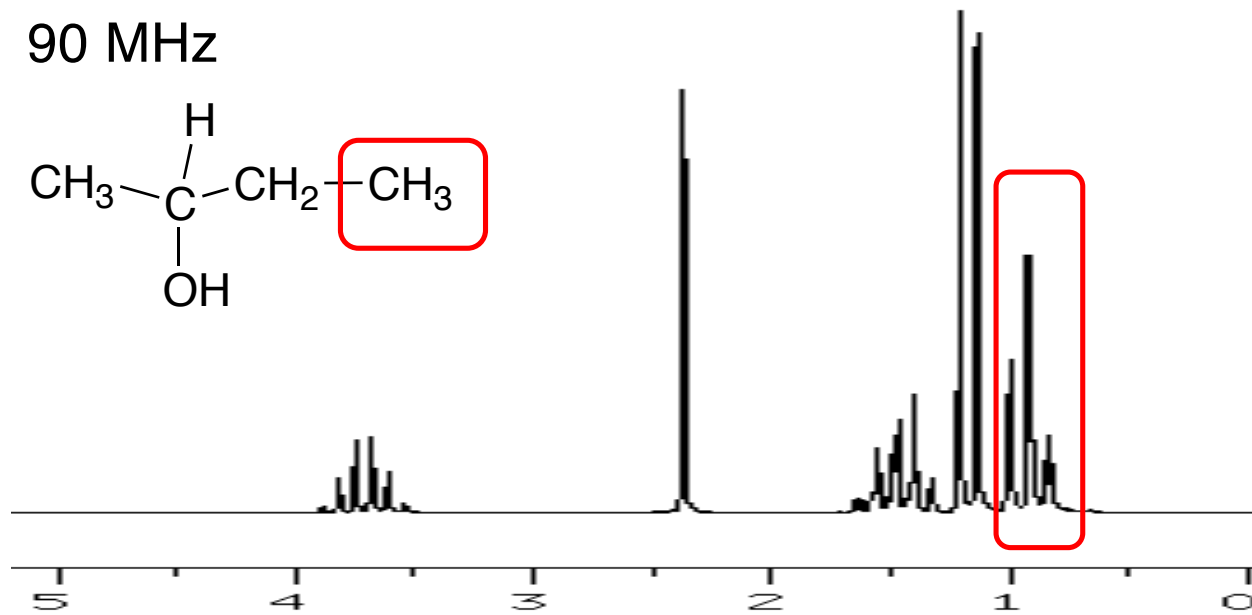
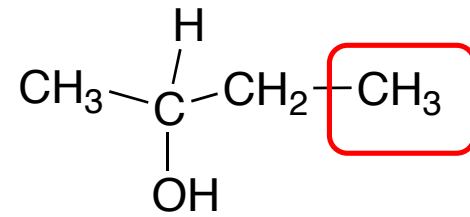
(永久磁石)



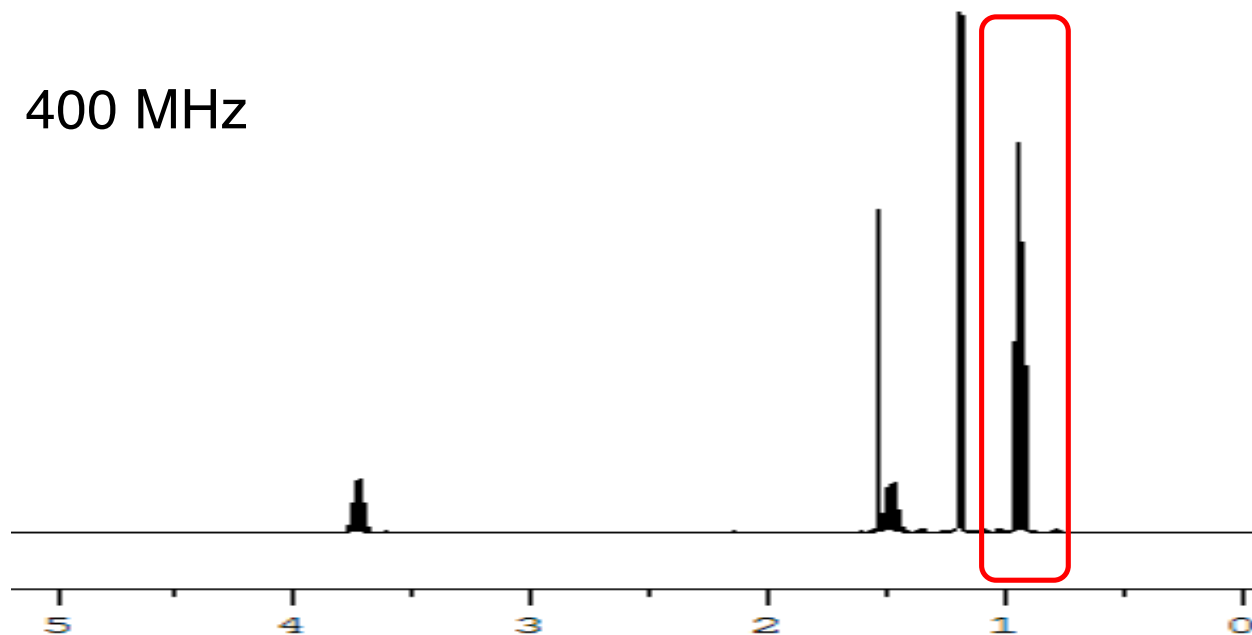
K-247 室に設置

異なる操作周波数で測定したスペクトル

90 MHz



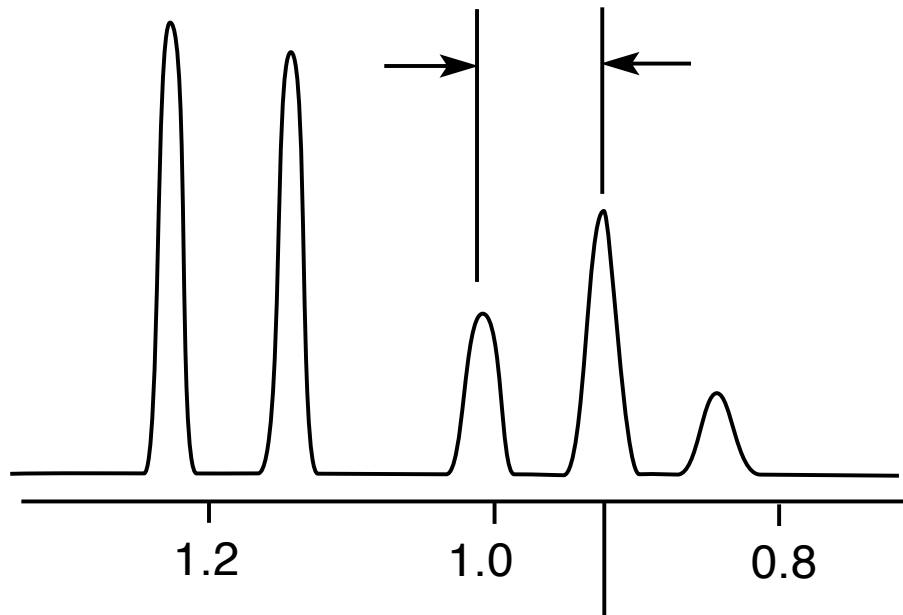
400 MHz



異なる操作周波数で測定したスペクトル

90 MHz

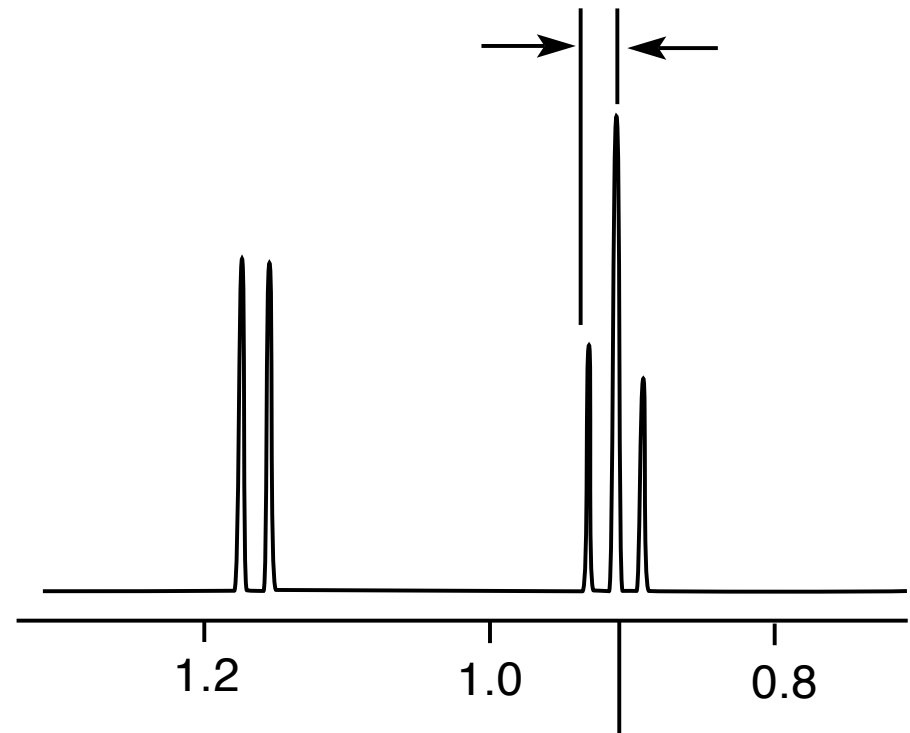
カップリング定数：
7.5 Hz = 0.083 ppm



化学シフト： 0.93 ppm

400 MHz

カップリング定数：
7.5 Hz = 0.019 ppm



化学シフト： 0.93 ppm

【練習問題】 下の ^1H NMR の各シグナルの帰属を決定しなさい。

