

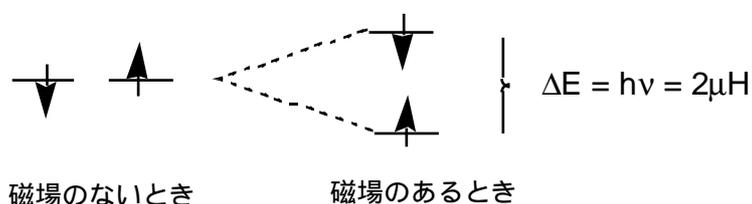
# $^1\text{H}$ NMR (プロトン核磁気共鳴)

電子物性工学実験第一、H12年度(石田)

予習：次の解説文中にある、問いに答えておくこと。

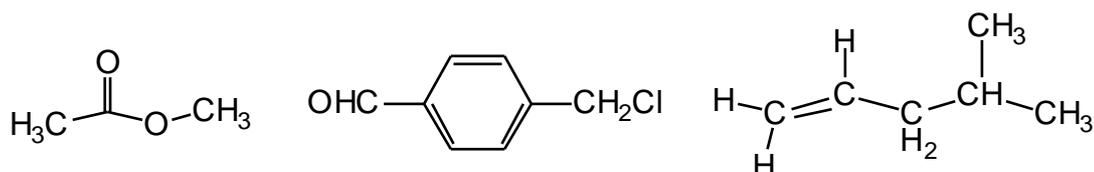
## 【1】原理

$^1\text{H}$  原子核(プロトン)は、小さな磁石である。方位磁石が南北を示すように、プロトンも磁場中に置かれると、磁場に沿った安定な方向を向こうとする。しかしその小さな磁石の向く方向が量子化されており、安定な方向とそれとは逆の不安定な方向の2つしか取り得ない。その2つのエネルギー準位の幅(ゼーマン分裂)とちょうど等しいエネルギーを有する電磁波を吸収あるいは放出して(共鳴)、プロトンはその磁化の方向を入れ替える。印加する磁場と電磁波の周波数とは比例関係にある。



全てのプロトンは、ある外部磁場のもとで、同じ周波数で共鳴する。ところが、プロトンの周囲にある電子が外部磁場を遮蔽するといった現象のために NMR は化学者の大変役に立つ道具となったのである。厚紙の上の砂鉄を厚紙の裏から磁石で動かす遊びを思い出してみよう。厚紙に鉄網を挟めば砂鉄は動きにくくなる。元のように動かそうとすれば、強い磁石が要る。NMR 現象でも同じように、プロトン周囲の電子雲が濃ければ、強い磁場が必要になるし、一方プロトンがむき出しになれば弱い磁場で十分である。もし NMR スペクトルを、磁場を掃引しながら測定すれば、環境の異なるプロトンは異なる磁場で共鳴線を与える。化学的に等価なプロトンは同一の共鳴線を与える。どの程度の磁場の変化を検出するかというと、印加磁場に対する割合として ppm (100万分の1) のオーダーである。データの再現性はその 1/100 にまで達する。このため化学で用いられる NMR は一般に高分解能 NMR と呼ばれる。

問1 次の化合物に予想される  $^1\text{H}$  NMR シグナルは何本か、すなわち異なる水素原子は何種類か。単結合は室温でぐるぐる回るが、二重結合は回らないことにも注意せよ。



\*参考 医療の現場では、X線CTなどに替わってMRI(磁気共鳴イメージ)が用いられるようになった。あとに示すように、NMRのもたらす情報は大変に豊かである。病巣は

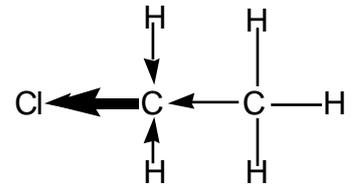
通常の組織に比べて生体分子の置かれた化学的環境が異なるから、NMR 装置の応用でそれを非破壊的に調べることができる。なお、この MRI はプロトンを用いるのではなく、他の NMR 活性核を用い、しかも励起核スピンの緩和時間の差異を上手に利用しているのが普通である。

## 【2】NMR から得られる情報

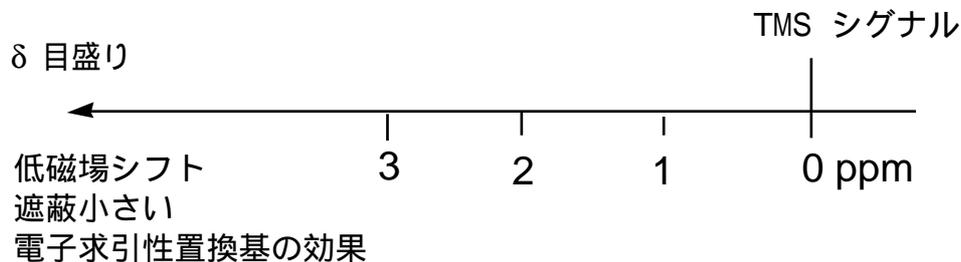
化学者の使うオーソドックスな<sup>1</sup>H NMR からは、次のような情報が得られる。

### 【2.1】ケミカルシフト（化学シフト）

「遮蔽効果」を考えればよい。クロロエタン ClCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>を例にとろう。電気陰性度の高い原子や電子求引性置換基（この場合塩素原子）が電子を引きつけると、結果としてプロトン上（この場合エチル基上）の電子密度は低下する。したがって、遮蔽が減り、低磁場シフトを起こす。また、その効果はメチレン（CH<sub>2</sub>）の方がメチル（CH<sub>3</sub>）より陰性原子に近いだけに顕著である。ケミカルシフトの割合は、基準物質からの ppm で測られる。



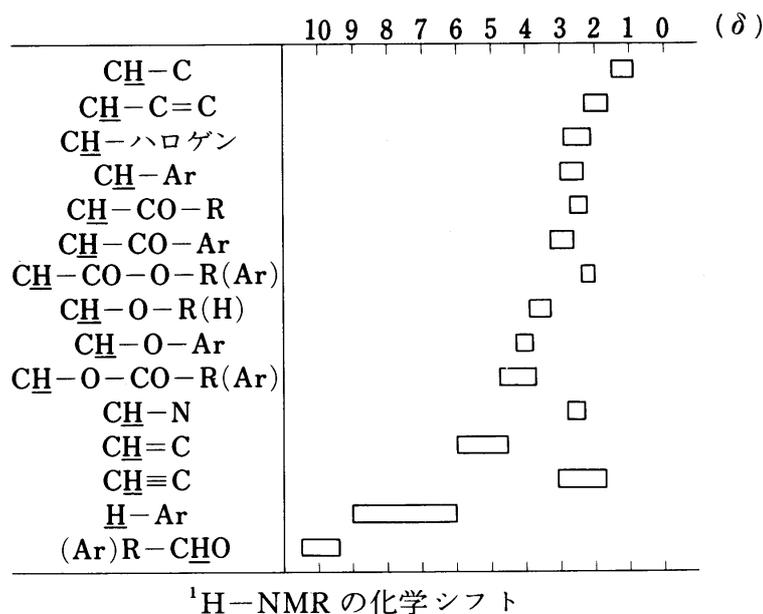
基準を TMS（テトラメチルシラン：(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si）のピークから測って、低磁場シフト側を正に選んだ尺度を（デルタ）値と呼ぶ。ケイ素 Si は C や H よりも陽性原子であるゆえ、TMS のプロトン周辺に電子密度が高まり、すなわち強く遮蔽され、高磁場側に現れる。通常の有機化合物はこれより低磁場側に現れるので TMS が基準に選ばれたのである。有機化合物では、典型的には、1 ~ 10 程度である。



問2 クロロエタンの<sup>1</sup>H NMR は、1.48 と 3.57 の2種の共鳴シグナルからなる。帰属せよ（各シグナルが構造式中のどのプロトンに由来するかを言い当てよ）。

実は、ケミカルシフトの原因は他にもある。多重結合性化合物や、芳香族においては、磁場に感応して電子が運動する（環電流効果などという）。その電子の運動は磁場を発生する。磁場は加減性があるので、多重結合周辺のプロトンはその影響を受ける。ベンゼン環に直接結合しているプロトンやアセチレンのプロトンに見られるシフトはその好例である。詳細な理由はここでは述べないが、それらは特徴的なケミカルシフトを示す。

NMR スペクトルを物質の同定に用いるには、次のような表を参照するとよい。例えば、10にピークを見たらば、すなわちアルデヒドであると断じてよい。スペクトルをとることの目的が、化合物の同定・構造決定であれば、なぜここにピークを与えるのかを議論するより、このような表を使いこなすことに労力を注ぐことの方が実用的である。



シグナルが偶然重複して、本来のシグナル数より少なく見えることがある（問3を見よ）。そのときは、次の項で述べる積分を調べる。

問3 トルエンの <sup>1</sup>H NMR は、 2.31 と 7.10 の2本のピークからなる。帰属せよ。

### 【2.2】積分

各ピークの面積（強度）は積分することができて、それによってスペクトルの各ピークを与えているプロトンの相対数を決定できる。

問4 問1の化合物で、それぞれ区別されるピークの相対強度を予想せよ。また、問2のクロロエタン、問3のトルエンの相対強度を予想せよ。

### 【2.3】カップリング

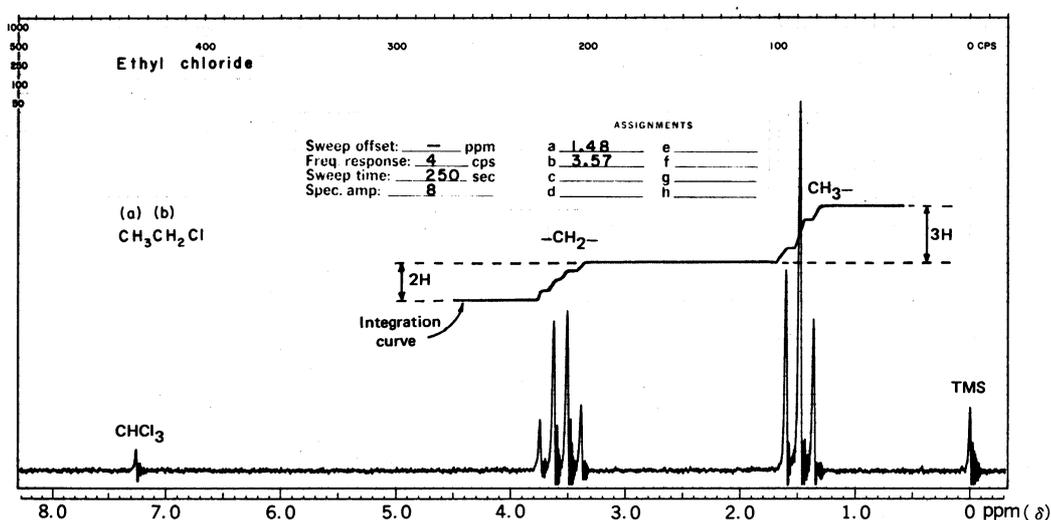
NMR ピークは分裂する。その原因は、近傍にあるプロトンが小さな磁石であり、その影響を受けるからである。これをスピン - スピンカップリングと呼ぶ。分裂線が現れた場合には、ケミカルシフトは、群のど真ん中を読む。隣接炭素にあるプロトン (vicinal proton, H-C-C-H) 同士におこるカップリング が実用上もっとも重要である。

次のような特徴がある：

- (1) 分裂線は二重線なら1:1、三重線なら 1:2:1、などの二項分布則に従う。
- (2) n個の等価な隣接プロトンをもつプロトンは、n+1本のピークに分裂する。隣接プロトンが1つなら二重線、隣接プロトンが2つなら三重線という具合。
- (3) 互いにカップリングしている場合、両者の分裂幅（微細なピーク間隔）は等しい。
- (4) 互いにカップリングしている場合、分裂線の相対強度が統計分布からわずかにはずれて「内側に寄り添う」。

カップリングは次の場合には起こらない。a) 同じケミカルシフトを有するプロトン。例えば、メチル基の3つの水素は等価であるゆえ、お互いにカップリングしない。偶然にケミカルシフトが近いときにも、そのプロトン間のカップリングは見いだすことが難しい。b) 三結合以上離れた関係 (H-C-C-C-H など) でも、一般にカップリングするが、その分裂幅は小さいので、見いだされないことが多い。c) H-X-C-H (X = O, N など) のカップリングは観測されないことが多い。だから、カップリングの解析にとってH-C-C-H の関係が最も重要なのだ。

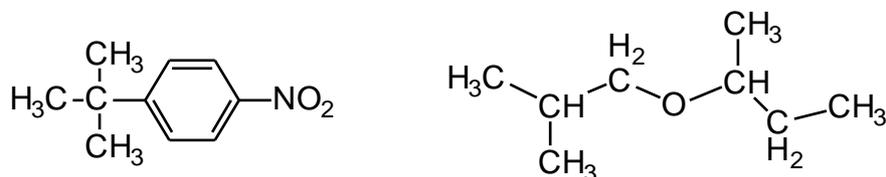
クロロエタンの例では、シグナルが2種ある、とだけ先に述べているが、正確にはメチレンは隣接メチルのカップリングを受けて四重線に、メチルは隣接メチレンのカップリングを受けて三重線になっている。下図に実測チャートを示すが、カップリングにおける特徴の (1) ~ (4) を確認されたい。一方、トルエンのメチルは孤立しているゆえ、一重線であり、芳香族部分は見かけ上の一重線である (芳香族3種のシグナルが重畳)。



CDCl<sub>3</sub> 中の塩化エチルの 60 MHz スペクトル

まとめると、NMR から、「プロトンの種類」「プロトンの数」「プロトンの置かれた環境」「隣接プロトンの数」がわかり、構造決定のための有益な情報が得られる。

問5 次の化合物の各プロトンが何重線になるかを予測せよ。



\*参考 <sup>1</sup>H NMR のカップリング情報は、炭化水素骨格の地図を作る上で大変重要である。カップリングする関係にあるプロトン同士を二次元表示したり、<sup>13</sup>C NMR を測定した上で H-C 結合関係 (炭素中の天然存在比 1% の <sup>13</sup>C は NMR 活性核であり、<sup>1</sup>H は <sup>13</sup>C ともカップリングする) を多次元表示する 2D や 3D NMR には、さまざまなものがある。いまや NMR は有機分子の構造決定に大変強力な武器となっている。