

有機構造解析講義資料

1) J-カップリングの求め方 (ppm から Hz への変換方法)

規定の長さの材木を切り出す際の誤差の定義式

$$\text{誤差 (\%)} = \frac{\text{実際の長さ} - \text{規定の長さ}}{\text{規定の長さ}} \times 100 = \frac{\text{残差}}{\text{規定の長さ}} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

$$\text{誤差 (ppm)} = \frac{\text{実際の長さ} - \text{規定の長さ}}{\text{規定の長さ}} \times 10^6 = \frac{\text{残差}}{\text{規定の長さ}} \times 10^6 \quad (\text{式 2})$$

NMR の化学シフト値 (δ) の定義式

$$\begin{aligned} \text{化学シフト値 (ppm)} &= \frac{\text{測定核の共鳴周波数} - \text{基準周波数}}{\text{基準周波数}} \times 10^6 \\ &= \frac{\text{基準周波数からの周波数差}}{\text{基準周波数}} \times 10^6 \end{aligned} \quad (\text{式 3})$$

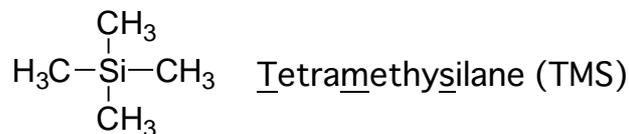
つまり化学シフト値は基準周波数からのズレ (誤差) を ppm 単位で表したもの

(プロトン NMR の場合)

測定核の共鳴周波数 (単位は Hz) : 着目するプロトンの共鳴周波数 (ここでは絶対共鳴周波数または絶対周波数と呼ぶことにする)

基準周波数 (単位は Hz) : 一般に TMS のプロトン共鳴周波数を基準周波数とする

500 MHz NMR は、TMS のプロトンが **500 MHz** で共鳴する NMR 装置

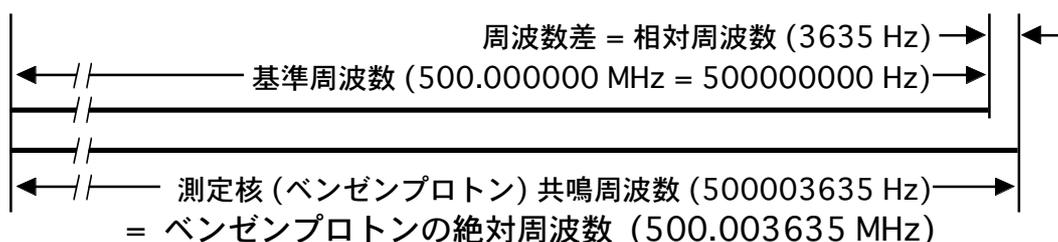


(金属パイプ切り出し誤差)



$$\text{誤差 (ppm)} = \frac{1.000100 - 1.000000}{1.000000} \times 10^6 = \frac{0.000100}{1.000000} \times 10^6 = 100 \text{ ppm}$$

例 1) 500 MHz NMR でベンゼンのプロトン (^1H) NMR を測定した場合
(Hz から ppm への変換)



$$\begin{aligned} \text{ベンゼンプロトンの化学シフト値 (ppm)} &= \frac{500003635 - 500000000}{500000000} \times 10^6 \\ &= \frac{3635}{500 \times 10^6} \times 10^6 = \frac{3635}{500} \\ &= 7.27 \text{ ppm} \end{aligned}$$

例 2) 300 MHz NMR でベンゼンのプロトン (^1H) NMR を測定した場合
(ppm から Hz への変換)

測定核 (ベンゼンプロトン) の共鳴周波数 : X (これから求める数値)
300 MHz NMR の基準周波数 : 300000000 Hz
測定核 (ベンゼンプロトン) の化学シフト値 : 7.27 ppm

$$7.27 \text{ ppm} = \frac{X - 300000000}{300000000} \times 10^6 = \frac{X - 300000000}{300}$$

$$X = 7.27 \times 300 + 300000000 = 300002181 \text{ Hz}$$

実は、例 1) のベンゼンプロトンの絶対周波数 (Hz) は、例 2) の方法で、ベンゼンプロトンの化学シフト値 : 7.27 ppm と基準周波数 : 500 MHz から逆算したもの。

また、基準周波数との周波数差 (ここでは相対周波数と呼ぶ) は

$$X - 300000000 = 300002181 - 300000000 = 2181 \text{ Hz} (=7.27 \times 300)$$

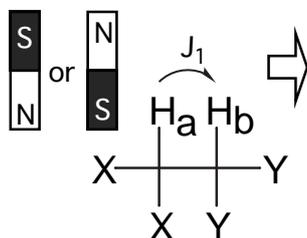
一般に、NMR スペクトルに表示されている Hz 数は、この相対周波数である (別紙問題集参照)。

ppm \leftrightarrow Hz 変換は、情報として基準周波数しか与えられていない時 (Hz 目盛りが打たれてない時) に、スペクトルから J -カップリングを算出する際に必須の計算であるので、必ず修得しておくべき事項である (J -カップリングの算出はページで解説)。

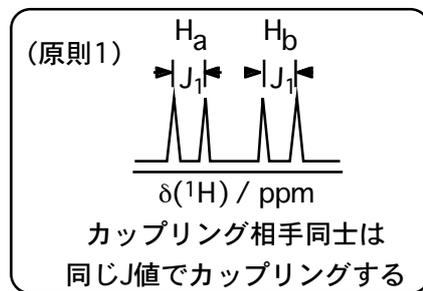
もう少し、裏の理屈を知りたい方、或いは、上記の説明ではピンと来なかった方は、資料末尾の“よもやま話”と“閑話休題”を読んでみて下さい。

Jカップリングについて

(図 2) H_a の核磁化(核スピン)の向き

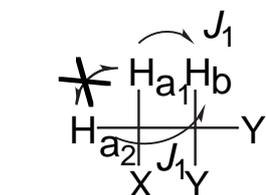


H_a の核磁化(核スピン)の向きが2種類
 H_b のシグナルが2本に割れる (Jカップリング)

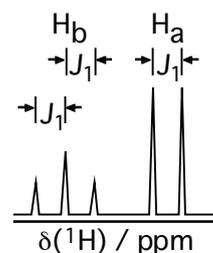
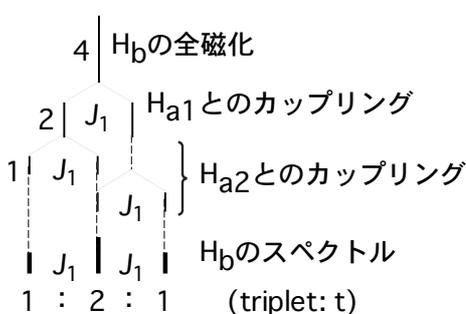


註：上記の説明は物理的には若干不正確な説明ですが、有機化合物の構造解析上は H_a の磁化のみのモデルで十分説明できるので、簡略化したモデルで説明しています。

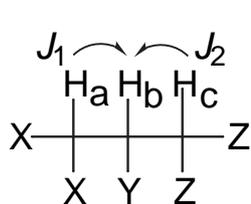
(図 3)



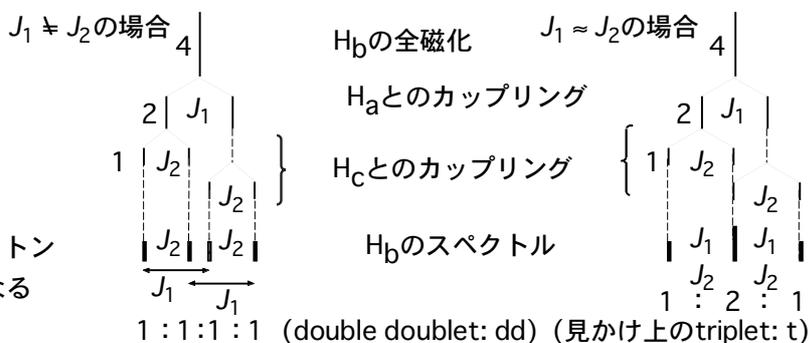
(原則2) 等価なプロトン同士にはJカップリングは観測されない。



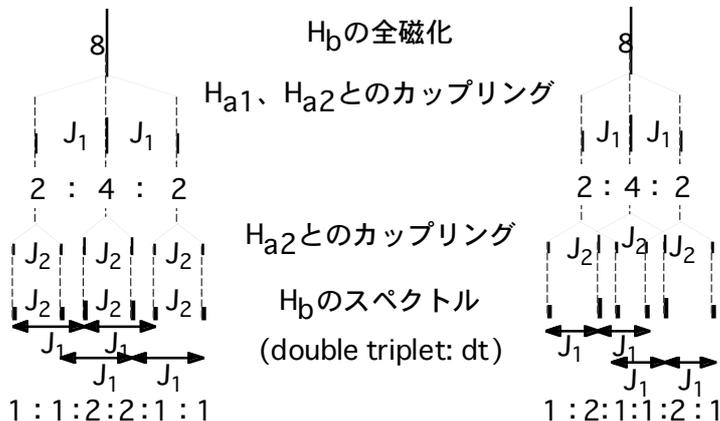
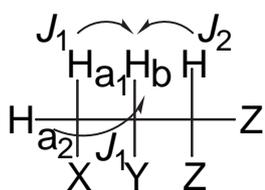
(図 4)



(原則3) 非等価なプロトンのJ値は原則的に異なる

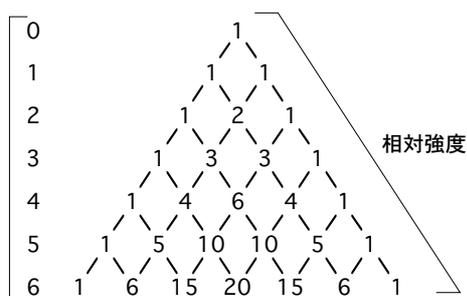


(図 5)



(原則4) 等価なn個のプロトンとJ-カップリングしているプロトンはn+1本のシグナルに分かれ、その積分比はパスカルの三角形(教科書P159図4.29)に従う。

カップリングする等価なプロトン数



(J-カップリングの算出)

NMR スペクトルによっては相対周波数(基準周波数からの周波数差: Hz 目盛り)が与えられていないものが存在する。そのような場合、以下のようにして J-カップリングを求めることができる。

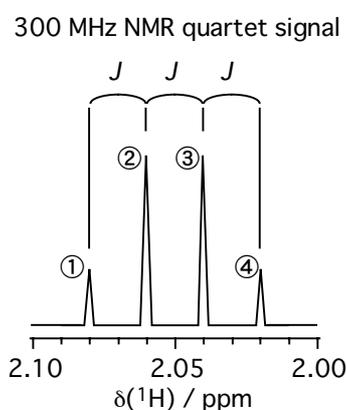


図 1

J-カップリングはシグナル①-②、②-③、③-④間いずれから求めてもよいが、①-④間の周波数差(Hz)を求めて、3で割った方がより正確に J-カップリングを求めることができる。

式 3 より、シグナル①、④の共鳴周波数はそれぞれ下記の通り。括弧内は相対周波数

$$\text{シグナル 1 : } 2.08 \times 300 + 300000000 = 300000624 \text{ Hz (624 Hz)}$$

$$\text{シグナル 2 : } 2.02 \times 300 + 300000000 = 300000606 \text{ Hz (606 Hz)}$$

従って、J-カップリングは以下の通り。

$$J\text{-カップリング} = (628 - 606) / 3 = 6 \text{ Hz}$$

カップリングの相手の同定法

(デカップリング法)

NMR では、特定のプロトンのシグナルのみにパルス照射してスペクトル上からそのシグナルを消去することができる(デカップリングという)。

シグナル消去 = 測定中の化合物から仮想的にプロトンが無くなった (スペクトル上)
 = J -カップリング相手の消失
 = J -カップリングの消滅 (消去されたプロトンのカップリング相手)
 = J -カップリングの相手の同定

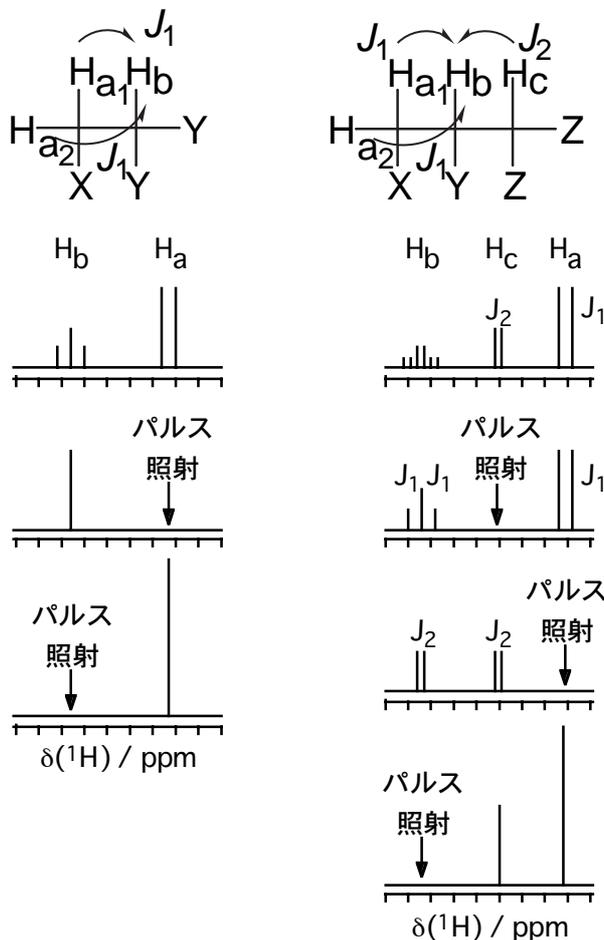


図 6

(2D ^1H - ^1H COSY 法)

二次元 NMR スペクトルの一種。 J -カップリングしているプロトンシグナルの化学シフト値の交点に交差ピーク (cross peak) が観測されるスペクトル。

異核相関 (プロトン-炭素間、プロトン-窒素間等の J -カップリング)

本来はプロトンと直接共有結合した炭素核はプロトンと J -カップリングしている(註)。しかし、有機構造解析上は炭素核の化学シフト値をまず知りたいため、プロトンを全てデカップルして、炭素核のシグナルを singlet にして測定している。

註：厳密には、より多くの共有結合を隔てたプロトンと炭素核でも共有結合 4 つ以内のもの同士は J -カップリングしている。ただし、共有結合を 2 つ以上隔てたプロトンと炭素核では J -カップリングの値は直接結合しているプロトン-炭素核の J -カップリングより遙かに小さくなる。

(1D ^{13}C NMR spectrum without ^1H decoupling)

プロトンをデカップルせずに一次元 ^{13}C NMR スペクトルを測定すると、炭素核のシグナルは以下のようなカップリングパターンを示す（ここでは共有結合を 2 つ以上隔てたプロトンと炭素核間の J-カップリングは小さいので無視している）。

四級炭素：singlet（プロトンが結合していないので J-カップリングなし）

メチン炭素：doublet（プロトンが 1 個結合しているため n+1 ルールより doublet）

メチレン炭素：triplet（プロトンが 2 個結合しているため n+1 ルールより triplet）

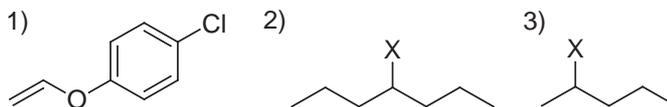
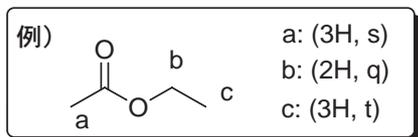
メチル炭素：quartet（プロトンが 3 個結合しているため n+1 ルールより quartet）

(2D ^1H - ^{13}C COSY, 2D ^1H - ^{13}C HMQC spectra)

2D ^1H - ^1H COSY では J-カップリングしているプロトン同士が交差ピーク（cross peak）を出す。2D ^1H - ^{13}C COSY スペクトル或いは 2D ^1H - ^{13}C HMQC スペクトルでは、カップリングしているプロトンと炭素核（即ち、直接共有結合しているプロトンと炭素核）の間に交差ピーク（cross peak）が観測される。

問題

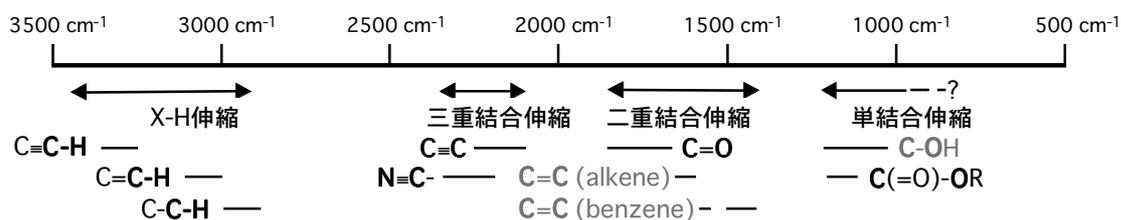
- 1) 図 1 の quartet のシグナルの 1-4 間の差は ppm 単位で 0.06 ppm (300 MHz NMR で)であるが、600 MHz NMR で測定した場合、シグナルの 1-4 間の差は何 ppm となるか？
- 2) 同シグナルの化学シフト値は何 ppm であるか (600 MHz NMR で)？
- 3) 同シグナルの共鳴周波数は何 Hz か (600 MHz NMR で)、また 0 ppm からの周波数差は何 Hz か (600 MHz NMR で)？
- 4) 例にならって、各プロトンのカップリングパターンが理論的にどのようになるかを予測しなさい。



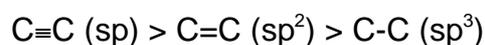
- 5) 図 5 の化合物について、 J_1 と J_2 の値が偶然等しいとき、カップリングパターンがどのようなようになるかを図示しなさい。

赤外スペクトル便利帳

(多重結合と伸縮結合の相関図)

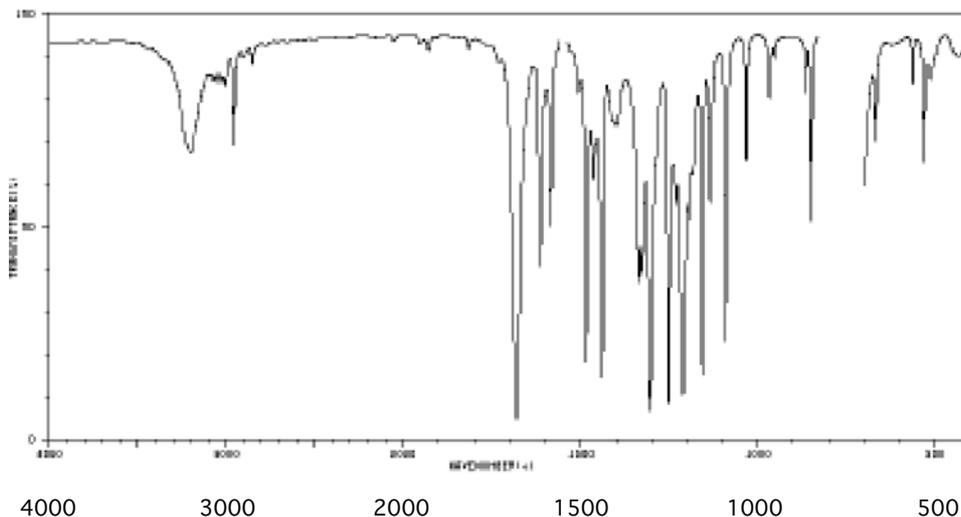


伸縮振動に関しては結合の多重度と振動数に顕著な相関があるので、この関係を頭に入れておけば、少しでも覚えることを少なくできる。炭素炭素結合を例にとると、炭素炭素間の結合力（バネ定数）が以下の順になることを意味している。



註：上図は多重結合と伸縮振動の相関のみを記したもので、ここに網羅されていない重要なマーカーバンドがあることに注意。

(書式)



3200 cm^{-1} : OH 伸縮 (広幅または broad) (註)

1680 cm^{-1} : C=O 伸縮

(ベンゼン環との共役と OH との水素結合により低波数シフト。)

1210 cm^{-1} : エステル C(=O)-O 伸縮

註：基本的にはピークトップの波数を読む。広幅なピークの場合は上述のように記述するのが推奨する。

～よもやま話～

ppm オーダーの差 (誤差) を地図上の距離に置き換えて考える。仙台～東京間 (約 300 km) の距離を 0.01 ppm 以内の誤差で測定する場合、許される距離の誤差は以下の通り。

$$\text{誤差最大値} = 300 \text{ km} \times 0.01 \text{ ppm} = 300,000 \text{ m} \times 0.01 \times 10^{-6} = 0.003 \text{ m} = 3 \text{ mm}$$

300 MHz の NMR 装置では 0.01 ppm を容易に見分けることができるが、これは東京仙台間の距離を mm オーダーの誤差範囲で測定することに相当する。また実際のプロトン NMR スペクトルではスペクトルの中心から 20 ppm 程度 (300 km の 20 ppm は 6 m) の範囲を見ているので、講義室の内寸を mm オーダーの正確さで、東京から計測しているようなものである。

世間では何 MHz の NMR 装置という言われ方がよくされ、磁場の強度の単位が Hz で表されるという誤解が時に見られる。これまでの話からも自明なように 500 MHz NMR といった場合には Hz 数はプロトンの共鳴周波数を指している。磁場の強さの単位は T (テスラ) または G (ガウス) である (1T = 10^4 G)。実は NMR 分光法においては、磁場の強さと、プロトンの共鳴周波数の間には単純な比例関係が成り立っている。

$$\nu^H = a^H \cdot B_0 \quad (\nu^H: \text{プロトン共鳴周波数}, B_0: \text{磁場の強さ}, a^H: \text{比例定数})$$

このように磁場の強度とプロトン共鳴周波数には 1:1 の関係があるため、NMR 分光法ではプロトン共鳴周波数を用いる慣習がある。

より大事なこととして、NMR で観測可能な核種 (炭素: ^{13}C 、窒素: ^{15}N 、リン: ^{31}P 、etc) はそれぞれ固有の比例定数を有していることがあげられる (プロトン: $a^H = 42.57$ 、 ^{13}C : $a^C = 10.70$ 、 ^{15}N : $a^N = 4.314$ 、 ^{31}P : $a^P = 17.23$ 、etc)。つまり、300 MHz NMR (磁場強度 7.0464 T) での各核種ごとの共鳴周波数は ^1H : 300 MHz、 ^{13}C : 約 75 MHz、 ^{15}N : 約 30 MHz 等となる。従ってプロトン NMR では 300 MHz 近傍 (それも ppm オーダー) で起きている現象をスペクトル表示して、化学構造の解析に用いている。

NMR 現象自体は物理学上の問題に端を発しており、核スピンの実在の証明に深く関わっている。従って当初 NMR 現象の検出を試みていた物理学者にとっては、個々のプロトンが異なる化学シフト値を示すことは視野の外にあったのではないかと想像される。もし化学構造が共鳴周波数に影響を与えないとしたら、プロトンや炭素核等の共鳴周波数のところ (一点) にシグナルがでるのみとなるだろう。これでは、まるで輝線スペクトル (註 1) のようなもので、化合物中に含まれる元素しか知り得ないことになる。しかし、実際はそ

うではなく、化学構造を鋭敏に反映する（化学シフトが存在する）スペクトルであったため、今日では化学者にとって化合物の構造決定の最重要測定機器の一つとなっている。

これを地図の話に再度置き換えると、 ^1H 核の測定では、仙台（東京より約 300 km）にいる人のまわり 3 m (10 ppm) 以内の状況を mm オーダーで、東京から調べている事に相当する。一方、 ^{13}C 核（ ^{13}C 共鳴周波数：約 75 MHz）の測定は栃木県小山市付近、 ^{15}N 核（ ^{15}N 共鳴周波数：約 30 MHz）の測定は東京と他県の境界あたりの状況を、東京から調べていることに相当する

ここまでの話から、プロトン NMR スペクトル上には炭素核のシグナルが何故現れないか気になる人がいるかもしれない。300 MHz NMR のプロトン・スペクトルでは 300 MHz 近傍の 20 ppm 程度の範囲内を表示しているだけなので、そのスペクトルの中に炭素核のシグナル（ ^{13}C 共鳴周波数は約 75 MHz）が現れることはない。このあたりの状況は、FM ラジオで多数の放送局があるにもかかわらず互いに混線しないことと類似している（下記の閑話休題参照）。

註 1：電離あるいは励起された原子から放射される光は原子内の電子のエネルギー準位が量子化されているため、ある特定の波長だけに限られている。このような光はプリズムで分光すると離散的ないくつかの光の線となる。この光の線を輝線といい、輝線からなるスペクトルを輝線スペクトルという。この輝線スペクトルのパターンは元素固有のものであり、輝線スペクトルから化合物に含まれる元素の同定が可能である。因みに原子が輝線スペクトルを出すような条件では有機化合物は個々の原子に分解されているので、元々どのような化合物に含まれていた原子かを同定することはできない。

<閑話休題>

ラジオには AM 波と FM 波があるが、これら二つの放送は周波数が異なるだけでなく、信号送信法が異なる。AM 波では電波の振幅（信号強度：amplitude）変化に音の情報をのせているため、**A**mplitude **M**odulation (AM)と呼ばれている。一方、FM 波では電波の周波数（frequency）変化（これも恐らく ppm オーダー）に音の情報をのせているため、**F**requency **M**odulation (FM)と呼ばれている。従って、FM 放送局の周波数はあくまでも中心（基準）周波数であり、FM ラジオの中では、送られてきた電波の周波数から基準周波数を引き算して周波数差を検出するための高周波回路が働いて、音楽等の音源を伝えてくれる。

ラジオの混線（炭素核の NMR シグナルがプロトン NMR スペクトル上に現れない理由）についての話が“よもやま話”のところのでたのでその点について触れておきたい。上述

のように FM 放送では基準周波数を中心に周波数に変調を加えて信号を送信している。これは NMR において、個々のプロトンが化学シフトを有していることと似ている (300 MHz NMR の場合では個々のプロトンは 300 MHz 近傍に化学構造に由来した複数の共鳴周波数が存在する)。また、それぞれの放送局は固有の基準周波数で電波を送信している点は、プロトンや炭素核が固有の共鳴周波数を持っていることとよく似ている。

このようにラジオには数多くの放送局が存在しているが、仙台 FM を聞いているときに NHK FM が同時に聞こえてくることはない。これは、仙台 FM と NHK FM の周波数が十分に遠いため、どちらか一方にチューニングをあわせた場合、他方の放送が混線してくることはない。同様に、NMR においてはプロトンと ^{13}C 核では 225 MHz (300 MHz NMR 装置の場合で) も離れているので、シグナルを同時に取り込むことはないのである。

近年、オーディオ機器に附属しているラジオの大部分が、ボタン一つで放送局を選択できるようになっているため、チューニングをとっているという感覚を持つことは少なくなった。昔のラジオではダイヤルをまわしてチューニングをあわせていたため、目盛りが徐々に目的の放送局に近づく様からチューニングをとっていることが実感できた。ここまで読んでいただいた方はお判りいただけると思うが、NMR においてもチューニング操作があり、特にプロトン、 ^{13}C 核以外の核種の直接測定では必須である。NMR のチューニングでは旧来のラジオと同様、ネジを回しながらチューニングをとる。何億円とする高価な最新の NMR 装置ですらダイヤル式である。即ち、ダイヤル式ラジオは最先端のハイテク機器といえる。(最後の一文には論理的に問題がある。問題点について説明せよ。ただしこの問題は有機構造解析の加点対象ではありません。)

最後に波動について忘れてしまった方と波動の物理をなっていない方のために、波動に関する基礎知識を示しておいた。参考にしていきたい。

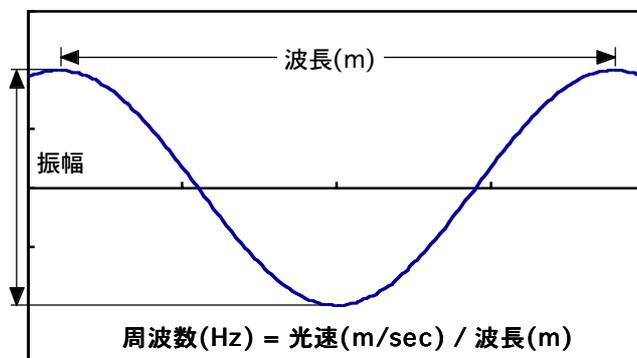


図 7