

## 核磁気共鳴 (NMR) スペクトル講義資料 (2009.4.22 改訂版)

田中好幸 (東北大学大学院薬学研究科)

### ○はじめに

核磁気共鳴 (NMR: **N**uclear **M**agnetic **R**esonance) スペクトルは有機化合物の化学構造を決定するのに必須のスペクトルである。しかし初めて聞く人には核磁気共鳴スペクトルあるいは NMR スペクトルと言われてもピンとこないものと思われる。そこで NMR スペクトルが有機化学にどのように役に立つのか、その御利益について最初に説明する。学ぶだけの意義があるものであることが解った上で核磁気共鳴 (NMR) スペクトルとは何であるかについて説明し、具体的な有機化学における使用法について説明を加える。

### NMR スペクトルの御利益 (何の役に立つのか)

有機化学の教科書 : 反応原料化合物 + 反応試薬 → 反応生成物 (理想的状況を記述)

実際の反応 : 反応原料化合物 + 反応試薬 → 反応生成物 + 未反応原料 + 副生成物

即ち目的とする生成物が得られているかどうかは生成物の化学構造を何らかの手法で決定しなければ判らない!



有機化合物の NMR スペクトル を測定すると化合物の 化学構造が決定できる。a

### NMR って何?

化学者は皆、NMR という言葉を多義的に使用するので、初学者にはその点が非常に不可解に聞こえる。そこでまず、NMR という言葉の定義と、NMR という言葉が化学の現場でどのような使われ方をするのかを解説する。

### 言葉の定義 :

**【NMR】** : Nuclear Magnetic Resonance の略語であり、厳密には Nuclear Magnetic Resonance (NMR) 現象 (日本語では核磁気共鳴現象) という物理現象の名前。広義には NMR 分光法、NMR スペクトル、NMR 分光装置をさす言葉としても使用される。

**【NMR 分光法】** : NMR 現象を利用した分光法。紫外吸収スペクトルが紫外光 (電磁波) の吸収を取り扱う分光法であるの対して、NMR 分光法はラジオ波 (マイクロ波) 領域の電磁波の吸収を扱う分光法である。

**【NMR スペクトル】** : NMR 分光法から得られるスペクトル。

**【NMR 分光装置】** : NMR スペクトルを測定するための装置一式。磁気共鳴を起こすための超伝導マグネットと NMR スペクトルを取り込むための分光計からなる。

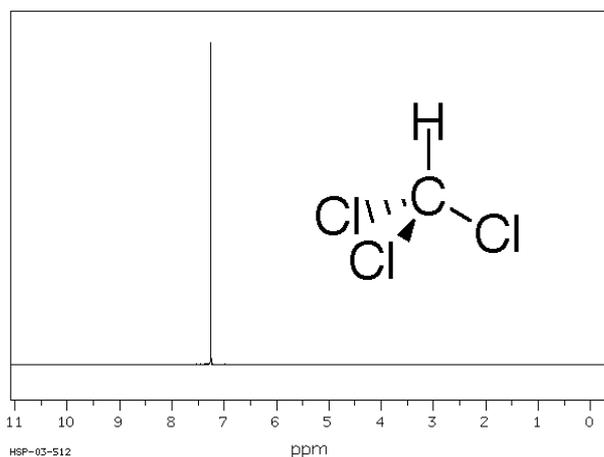
## NMR スペクトルで何が見えるのか（解るのか）？

通常 NMR のテキストでは最初に NMR 分光法の原理の説明から入るが、この資料は NMR の初学者がいかにして NMR スペクトルを読むかという点に絞って解説をしている異色のテキストである。なので原理はとばして、実例を用いて NMR スペクトルの性質（癖）を学ぶ。

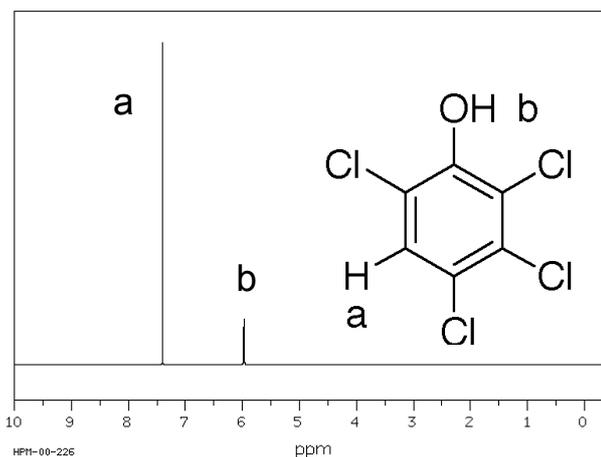
特に有機化学においては  $^1\text{H}$  NMR スペクトル（ $^1\text{H}$  NMR と書いてプロトン・エヌ・エム・アールと読む）を頻りに用いるので  $^1\text{H}$  NMR スペクトルから説明する。名前から解るように水素原子（の原子核）に由来したシグナルを検出する NMR 分光法である。

下記の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルはスペクトル中に書き込んだ化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。スペクトル例 2 の化合物の各プロトンには a、b と記号をふった。

### スペクトル例 1



### スペクトル例 2



出典：産業技術総合研究所 SDBS

スペクトル例 1 から判るように図中の化合物（クロロホルム）の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルではシグナルが 1 本しか観測されない。これはクロロホルムにプロトンが 1 種類しか存在しないためである。

一方、スペクトル例 2 の化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは 2 本のシグナルが観測されている。これは対応する化合物にプロトンが 2 種類（フェノール性水酸基のプロトン & 芳香環プロトン）あるためである。ここまでまとめると以下のようなになる。

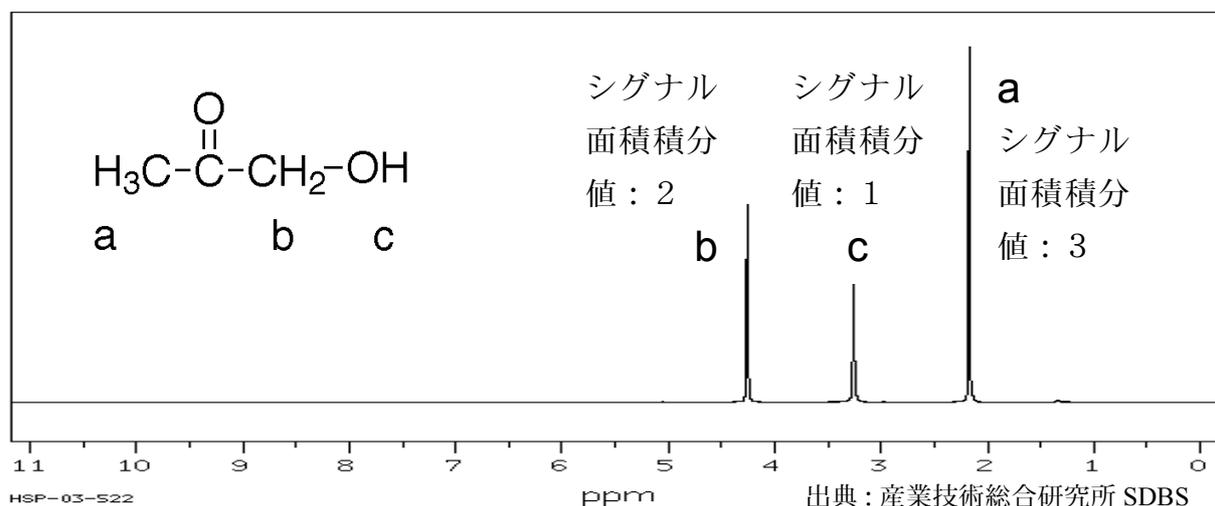
1.  $^1\text{H}$  NMR スペクトルではプロトン（水素原子の核）がシグナルを出す。
2. 1 種類のプロトン当たり 1 本の  $^1\text{H}$  NMR シグナルをだす。

この NMR スペクトルの特性から化学構造決定に重要なプロトンの種類数（化学的に環境の異なるプロトンの種類の数）を決定できる。

## NMR スペクトルの解釈&シグナル帰属法

ここからは NMR シグナルがどのプロトンに由来したシグナルであるかを帰属する方法について述べる。ここでも  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの例をあげて説明する。なお、メチルプロトン、メチレンプロトン、水酸基プロトンに a、b、c と記号をふった。

### NMR スペクトル例 3



化合物中のプロトンの種類：メチルプロトン、メチレンプロトン、水酸基プロトンの 3 種

$^1\text{H}$  NMR スペクトルのシグナル本数：3 本 → プロトンの種類の数に対応

(より正確には化学構造上非等価なプロトンの種類の数)

各 NMR シグナルの面積積分値 (整数比)： a: 3   b: 2   c: 1

### 3. シグナルを出すプロトン数の整数比に一致

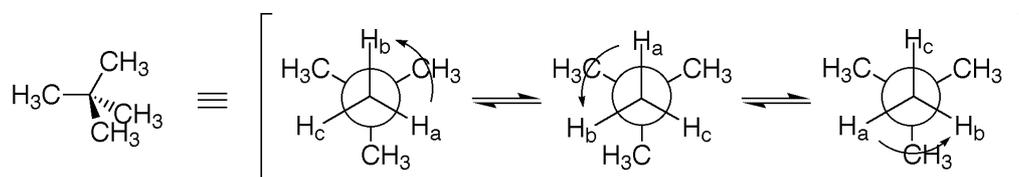
(例えば、a のメチルプロトンでは積分値整数比は 3、b のメチレンプロトンでは積分値整数比は 2、c の水酸基プロトンでは積分値整数比は 1)

メチルプロトン、メチレンプロトンは (化学構造上等価な限り) 1 本のシグナル

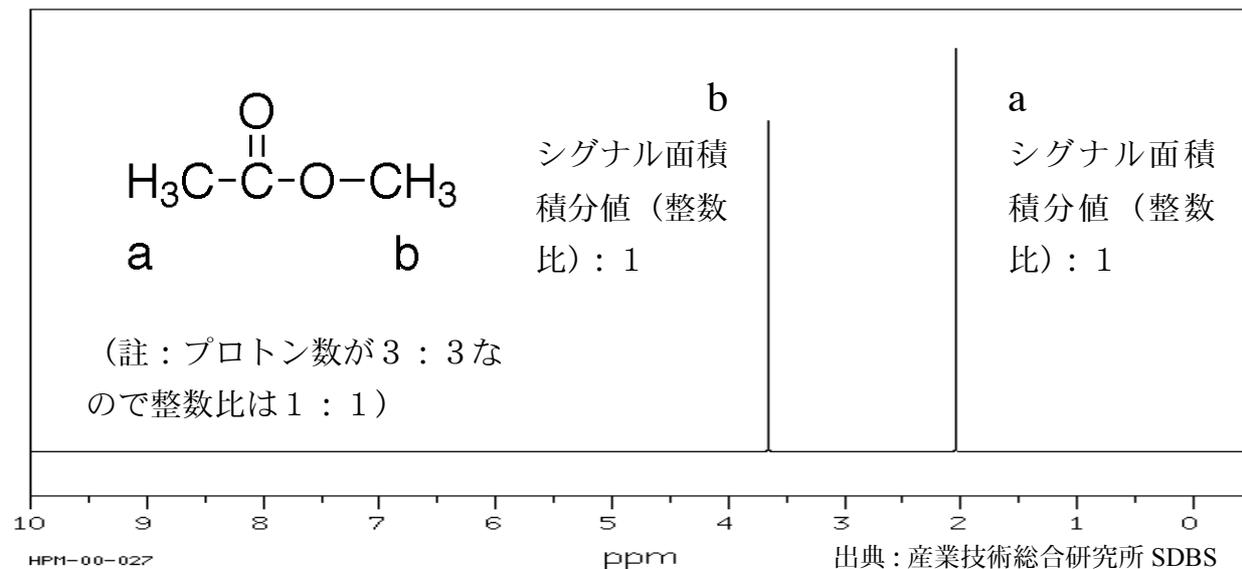
C-C 結合間の回転のため等価になる。

何故メチル基の 3 つのプロトンは 1 本のシグナルとなるのか？

下図のような C-C 結合間の回転により  $\text{H}_a$ 、 $\text{H}_b$ 、 $\text{H}_c$  の区別ができなくなるため。



## NMR スペクトル例 4

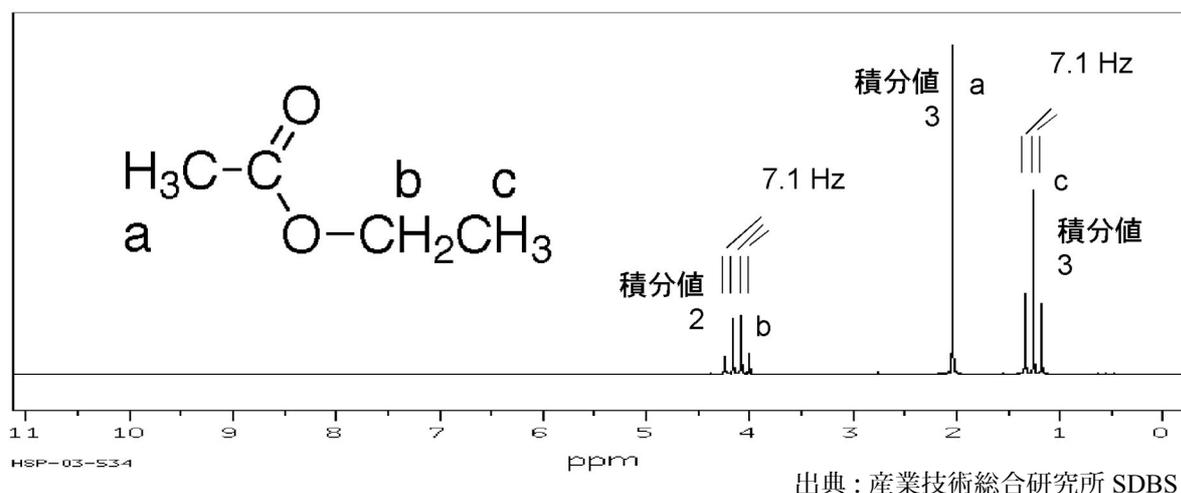


メチルプロトンでも環境が異なるものは別々のシグナルとして観測される (異なる官能基に含まれるプロトンも勿論、別シグナルを与える)。

ただし同一メチル基内の 3 つのプロトンはここでも 1 本のシグナルになる (回転のため化学的に等価なプロトンとなる)

### NMR シグナルとプロトンの対応付け (シグナル帰属) 1 (*J*-coupling の利用)

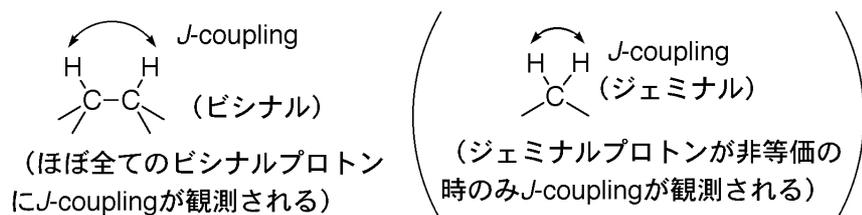
上述のように NMR においてはメチルプロトンでも環境が異なれば別々の NMR シグナルを与えるため、化学構造を決める上で便利である (メチレンプロトンでも同様)。ただしこれは両刃の剣で、NMR スペクトルを見ただけではいずれのシグナルがいずれのメチルプロトンに由来するかを帰属するには更なる追加情報が必要なことを意味する。ただし、この問題のかなりの部分は NMR スペクトル中で観測される *J*-coupling を利用することで解決できる。以下にその例を示す。



オリジナルテキスト : <http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/NMRlecture.pdf>  
 スペクトル中に各 NMR シグナルがどのプロトンに由来するシグナルか帰属が書かれている。注目してほしいのは b と c のシグナルである。それぞれシグナル b が 4 本、c が 3 本に分裂していることが判る（3 本または 4 本の個別シグナルが集まって見えているわけではない点に注意）。なお積分値（整数比）は  $a : b : c = 3 : 2 : 3$  である（a に関しては 4 本分の共鳴線の面積合計値、c も同様に 3 本分の合計値）。

どのような時にシグナルが分裂するのかが判れば**帰属に利用できる！！**

結論から言って以下の図のような関係にあるプロトンにシグナルの分裂 (**J-coupling**) が観測される。



上記スペクトルの化合物（酢酸エチル）ではエチル基の b のメチレンプロトンと c のメチルプロトンが上図左のような位置関係（この位置関係をビシナルの関係と言う）にある。



**J-coupling** を起こしたシグナルのほうがエチル基末端のメチルプロトンと帰属できる（積分値から a と c がメチルプロトンシグナルと判るが、本化合物で **J-coupling** を起こすのはエチル基末端のメチルプロトンのみ）。

**何故 c のメチルプロトンは 3 本に分裂するか？**

結論から言ってメチル基の隣の炭素原子（ここではメチレン炭素）に結合しているプロトン数と関係がある。

**分裂数 = ビシナル水素の数 + 1**（これを“**n + 1 ルール**”と呼ぶ）

逆にメチレンプロトンの分裂数は 4 本であるが、ビシナル位の水素は 3 個（メチルプロトン）のため、上式から  $3 + 1 = 4$  となり、確かに 4 本に分裂することが判る。

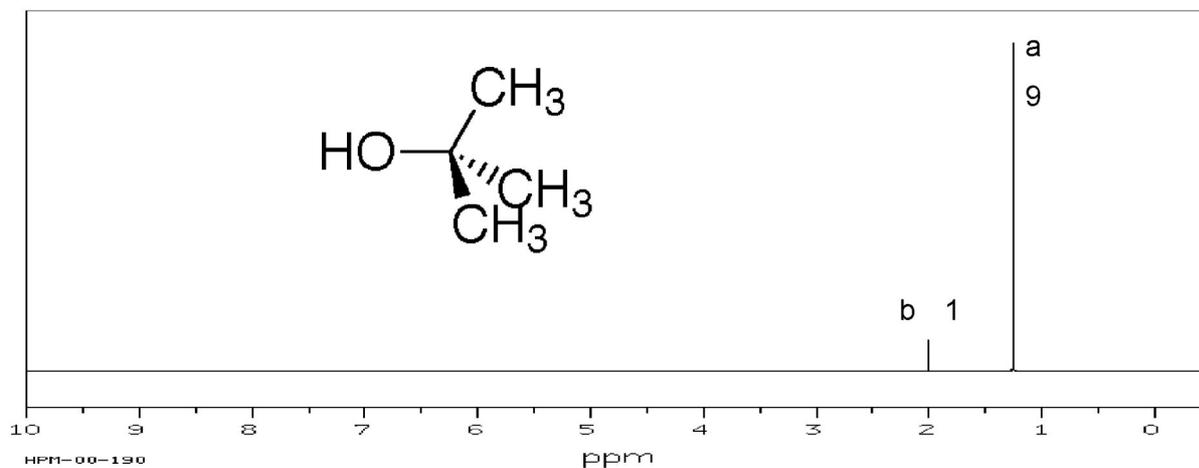
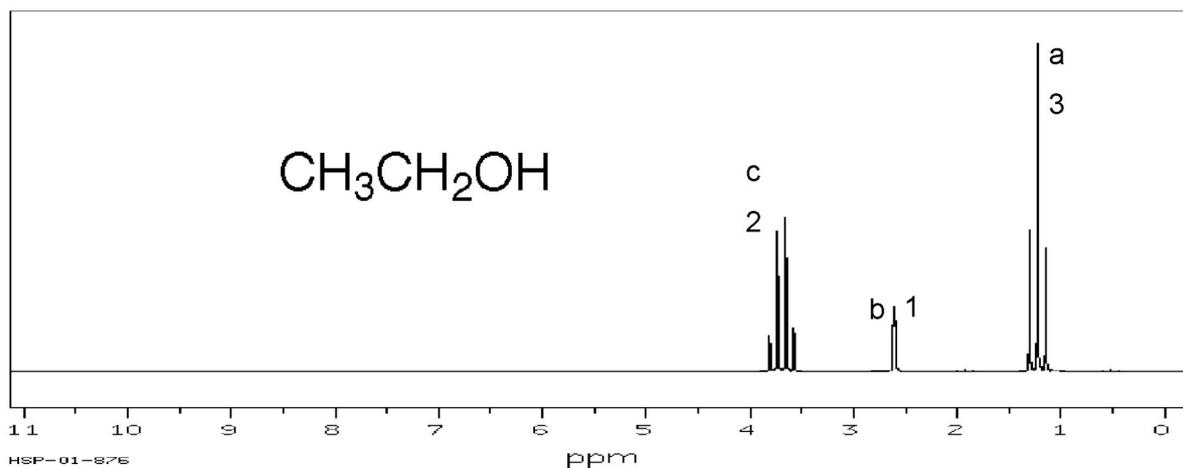
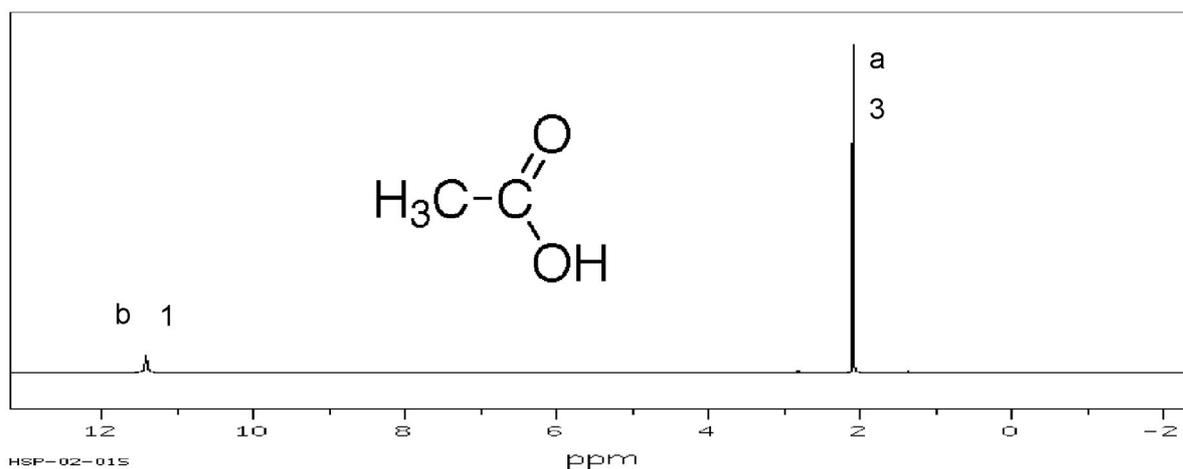
**注意：**ただし  $n + 1$  ルールが適用できるのは **C-C 結合間に自由回転が許されている場合のみ**。環状化合物等のビシナル水素が非等価になる場合には適用不可

さらに **J-coupling** しているプロトン同士ではその分裂幅（Hz 単位）が全く同じになる。

オリジナルテキスト : <http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/NMRlecture.pdf>

**J-coupling** のより詳しい内容は本講義資料でも後述するが、ここで強調しておきたいことは、上記の特性 (**J-coupling** および積分値に関する特性) はすべての化合物の NMR スペクトルについて成り立つ**普遍的法則**であるということである。裏を返せば上記ルールと矛盾するような帰属を行ったとすると、その帰属は明らかに間違いであると断定できる。

【練習問題】 シグナルの記号脇の数値は積分値整数比。



出典：産業技術総合研究所 SDBS

## NMR シグナルの帰属には上記普遍的法則のみで充分か？

ここまで NMR スペクトルで普遍的に成り立つ現象・法則について説明した。またこの法則にのっとり多くの低分子有機化合物の NMR シグナルの帰属が可能なのを見てきた。しかし、上記普遍的法則のみでは帰属が不可能な化合物も存在する。スペクトル例 4 で示した酢酸メチルがその典型である。上記普遍的法則のみからは、2つの NMR シグナルがいずれのメチル基に由来するかを帰属することができない。積分値から両シグナルがメチルプロトンに由来することはわかるが、いずれのメチルプロトンも **J-coupling** していないので上記法則のみからは二つのメチル基を識別できない。しかし、2つの NMR シグナルはスペクトル上の位置（化学シフト値）が異なることを見てきた。もし化学構造上の特徴と NMR シグナルの位置に何らかの関係があれば帰属の役に立つと思われる。この点も答えから言うと関係は大有りである。プロトンが含まれている官能基あるいは隣接する官能基によってどのような化学シフト値になるかがおよそ決まっている。

酢酸メチルのプロトンシグナルの帰属もこの関係を用いることで初めて可能となる。 $-\text{OCH}_3$  となるメチルプロトンが 4 ppm 付近にシグナルを出すことから、3.7 ppm の NMR シグナルが  $-\text{OCH}_3$  のメチルプロトンと帰属がつく。また  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  のメチル基も上記の関係と矛盾無い値 (2.0 ppm) となっており、リーズナブルな帰属である。

このように化学構造と化学シフト値の関係を使うと、より簡便に帰属を行うことができるようになる。ただし注意点として、化学シフト値と化学構造の関係は絶対的なものではなく、およその経験値であることを肝に銘じておいてほしい。時として化学構造から予想される値から大きくずれた値をとることもある。

化学シフト値と化学構造の関係を用いて帰属を行った場合は必ず上述の普遍法則に反しないかどうかを確認しなければならない。また普遍法則に反した結果となった場合は、残念ながらその帰属は間違いであるのでやり直さなければならない。

## シグナルのスペクトル上での位置（化学シフト値）は何をあらわしている？

### 化学シフト (chemical shift) って何？

NMR スペクトルのシグナルの位置のことを**化学シフト値**（単位：ppm）という。ppm は%と同様、濃度の単位である（無次元の濃度単位）。一般に分光測定データ（スペクトル）では横軸の単位は波長 (nm, m)、波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、周波数 ( $\text{Hz} = \text{sec}^{-1}$ ) という物理量のいずれかであるのに、NMR 分光法だけが何故 ppm か？、と奇妙に思われる方もあろう。結論から言うと、化学シフト値とは、基準物質の NMR シグナルの周波数\*とサンプルに由来するシグナルの周波数差を ppm 単位で表したものである（\* 正確には共鳴周波数：Hz（桁数の関係で MHz で表すことが多い））。

$$\begin{aligned}\text{化学シフト値 (ppm)} &= \frac{\text{測定核の共鳴周波数} - \text{基準周波数}}{\text{基準周波数}} \times 10^6 \\ &= \frac{\text{基準周波数からの周波数差}}{\text{基準周波数}} \times 10^6\end{aligned}\quad (\text{式 1})$$

つまり NMR 分光法も他の分光法と同様、周波数の単位を有している。

前置きが長くなったが、本節では NMR 化学シフト値と化学構造の間に関係があるかどうか为主题である。

### 化学シフト値はどうして ppm 単位にするのか？そのメリットは？

NMR スペクトルは化合物を磁場中に置いて初めて観測される。また**共鳴周波数は磁場の強さに比例**する（磁場の強さの単位：T（テスラ）、G（ガウス）、 $1\text{ T} = 10^4\text{ G}$ ）。

基準周波数 $\propto$ 磁場の強さ；測定核の共鳴周波数 $\propto$ 磁場の強さ（式 2）

つまり磁場の強さがかわれば共鳴周波数が変わってしまう。事実、NMR 分光器に使われている磁石には様々な磁場の強さの磁石が使われており、Hz 単位で表した場合、NMR シグナルの共鳴周波数を磁場の強さとともに表さない限り意味のない数値となってしまう。特定の化合物について紫外可視吸収スペクトルを測定した場合は $\sim\text{nm}$ （Hz 単位に換算可能）に吸収極大があるという単純な言い方ができるのに対して、NMR 分光法では周波数のみではスペクトルを記述したことにならない。一方、単位を ppm にした場合、磁場の強さに依存せず個々の測定核のシグナルの位置が一定になる（式 1 および式 2 より）。従って、磁場強度に依存しない定数として扱いたい場合は ppm 単位のほうが都合がよい。

### J-coupling 値はどうして Hz 単位にするのか？そのメリットは？

J-coupling によるシグナルの分裂幅（J-coupling 値）の場合は化学シフト値とは逆に Hz 単位にしたとき磁場依存性がなくなる（定数となる）。裏を返せば J-coupling を ppm 単位で表した場合は磁場の強さが異なる NMR 分光計で測定したスペクトルでは異なる値となる。従って、磁場強度に依存しない定数として扱いたい場合は Hz 単位のほうが都合がよい。

## ppm と Hz の変換

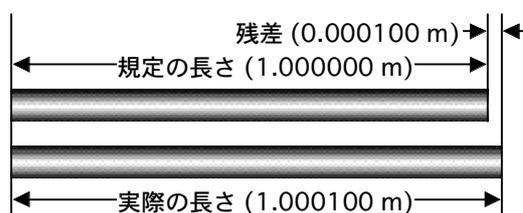
NMR スペクトルの化学シフト値 (ppm) の式は決まった長さの金属パイプを切り出そうとした時の個々のパイプの切り出し長の誤差 (ppm) を求める式と同じである!

規定の長さの金属パイプを切り出す際の誤差の定義式

$$\text{誤差 (\%)} = \frac{\text{実際の長さ} - \text{規定の長さ}}{\text{規定の長さ}} \times 100 = \frac{\text{残差}}{\text{規定の長さ}} \times 100 \quad (\text{式 3})$$

$$\text{誤差 (ppm)} = \frac{\text{実際の長さ} - \text{規定の長さ}}{\text{規定の長さ}} \times 10^6 = \frac{\text{残差}}{\text{規定の長さ}} \times 10^6 \quad (\text{式 4})$$

(金属パイプ切り出し誤差)



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

NMR の化学シフト値 ( $\delta$ ) の定義式

$$\begin{aligned} \text{化学シフト値 (ppm)} &= \frac{\text{測定核の共鳴周波数} - \text{基準周波数}}{\text{基準周波数}} \times 10^6 \\ &= \frac{\text{基準周波数からの周波数差}}{\text{基準周波数}} \times 10^6 \end{aligned} \quad (\text{式 5})$$

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)

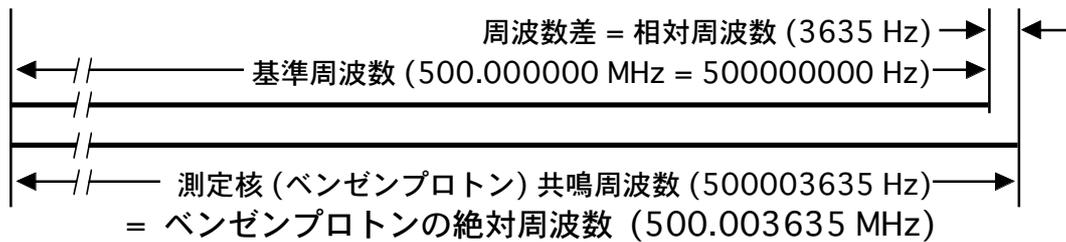
測定核の共鳴周波数 (単位は Hz) : 着目するプロトンの共鳴周波数

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



例 1) 500 MHz NMR でベンゼンのプロトン ( $^1\text{H}$ ) 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 ( $^1\text{H}$ ) 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

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

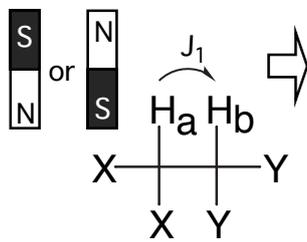
一般に、NMR スペクトルに表示されている Hz 数は、この相対周波数である (別紙問題集参照)。

ppm <-> 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。

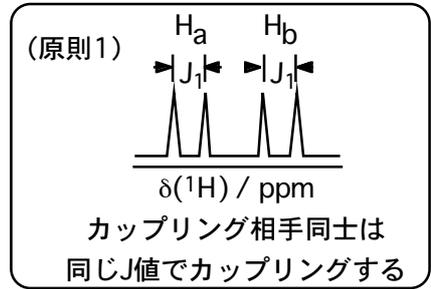
もう少し、裏の理屈を知りたい方、或いは、上記の説明ではピンと来なかった方は、資料末尾の“よもやま話”と“閑話休題”を読んでみて下さい。

### J-coupling パターンについて

(図 2)  $H_a$ の核磁化(核スピン)の向き

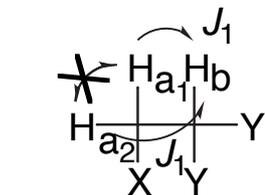


$H_a$ の核磁化(核スピン)の向きが2種類  
 $H_b$ のシグナルが2本に割れる (Jカップリング)

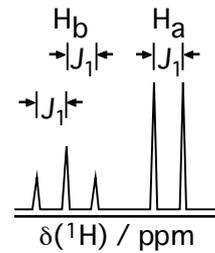
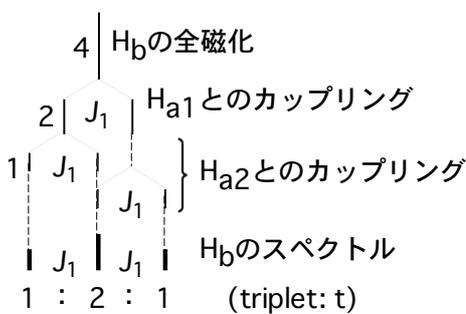


註：上記の説明は物理的には若干不正確な説明ですが、有機化合物の構造解析上は  $H_a$  の磁化のみのモデルで十分説明できるので、簡略化したモデルで説明しています。

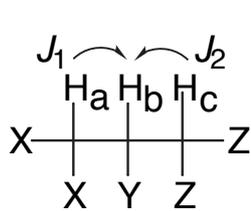
(図 3)



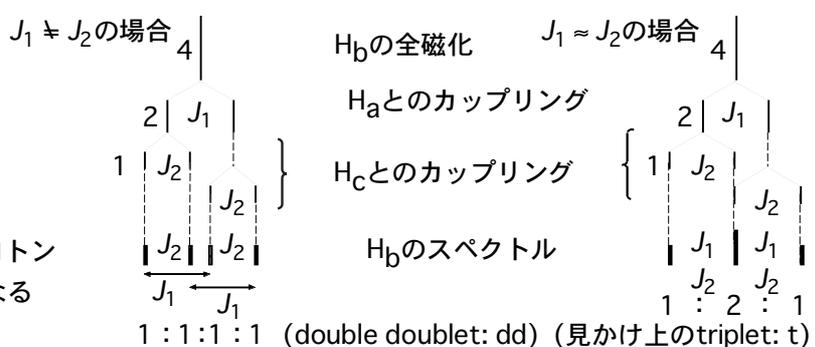
(原則2) 等価なプロトン同士にはJカップリングは観測されない.



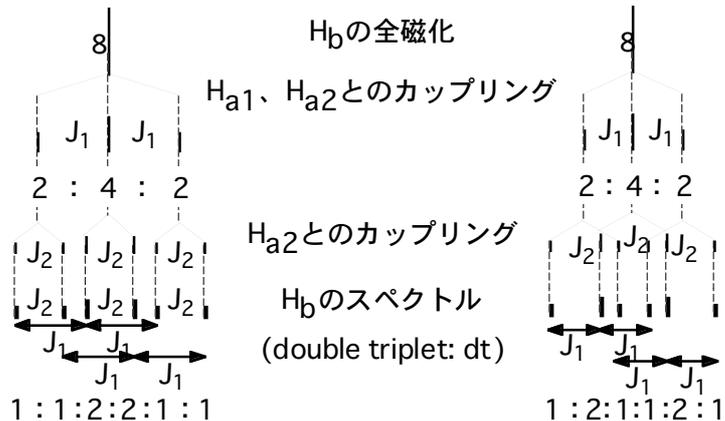
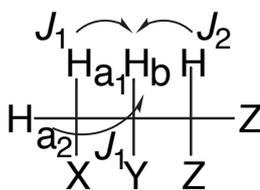
(図 4)



(原則3) 非等価なプロトンのJ値は原則的に異なる

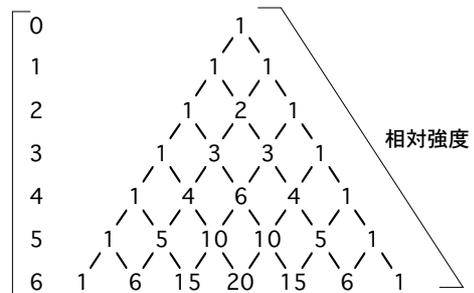


(図 5)



**(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。

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

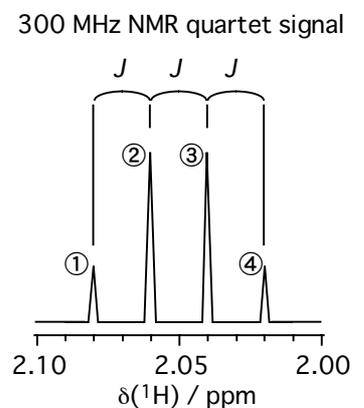


図 1

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

$$\text{シグナル 4 : } 2.02 \times 300 + 300000000 = 300000606 \text{ Hz (606 Hz)}$$

従って、J-カップリングは以下の通り。

$$J\text{-カップリング} = (624 - 606) / 3 = 6 \text{ Hz}$$

## 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

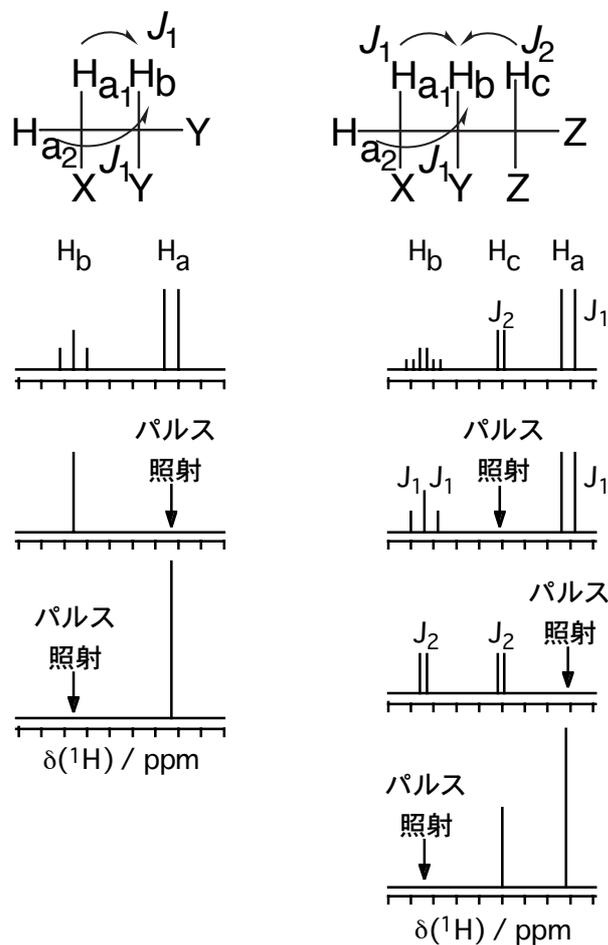


図 6

## (2D $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 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 $^{13}\text{C}$ NMR spectrum without $^1\text{H}$ decoupling)

プロトンをデカップルせずに一次元  $^{13}\text{C}$  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)

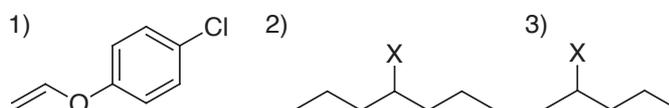
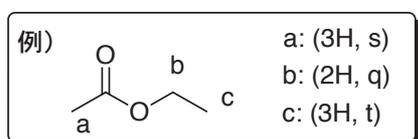
メチル炭素 : quartet (プロトンが 3 個結合しているため n+1 ルールより quartet)

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

2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  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) を出すが、2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY スペクトル或いは 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC スペクトルでは、カップリングして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

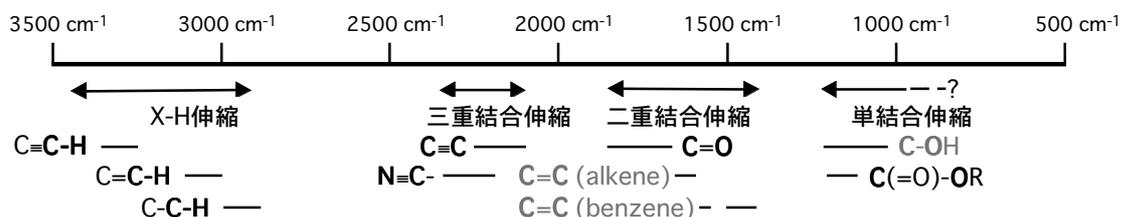
- 1) 図 1 の quartet のシグナルの 1-4 間の差は ppm 単位で 0.06 ppm (300 MHz NMR で)であるが、600 MHz NMR で測定した場合、シグナルの 1-4 間の差は何 ppm となるか？
- 2) 同シグナルの化学シフト値は何 ppm であるか (600 MHz NMR で)？
- 3) 同シグナルの共鳴周波数は何 Hz か (600 MHz NMR で)、また 0 ppm からの周波数差は何 Hz か (600 MHz NMR で)？
- 4) 例にならって、各プロトンのカップリングパターンが理論的にどのようなになるかを予測しなさい。



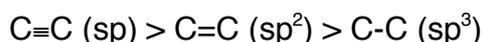
- 5) 図 5 の化合物について、 $J_1$  と  $J_2$  の値が偶然等しいとき、カップリングパターンがどのようなになるかを図示しなさい。

## 赤外スペクトル便利帳

(多重結合と伸縮結合の相関図)

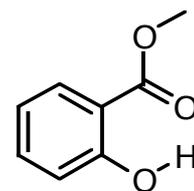
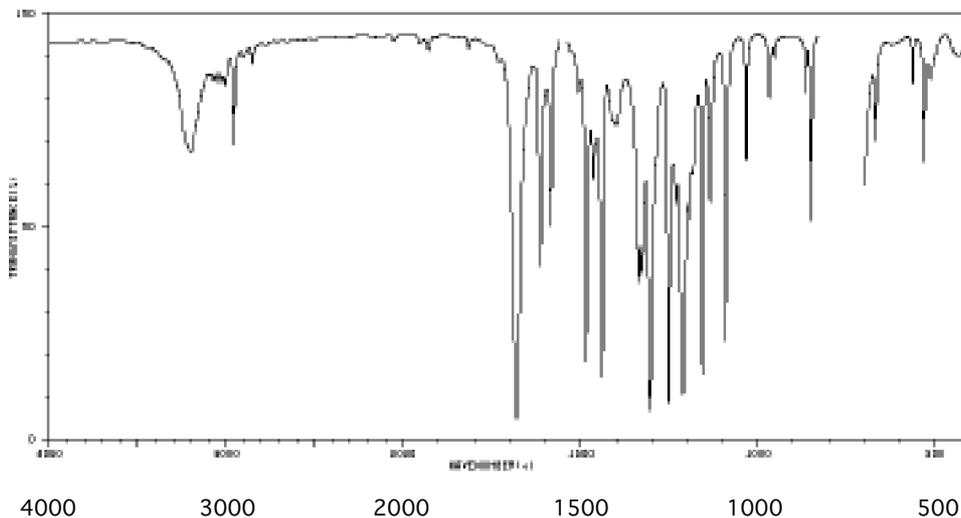


伸縮振動に関しては結合の多重度と振動数に顕著な相関があるので、この関係を頭に入れておけば、少しでも覚えることを少なくできる。炭素炭素結合を例にとると、炭素炭素間の結合力（バネ定数）が以下の順になることを意味している。



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ストリープがあることに注意。

(書式)



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

1680  $\text{cm}^{-1}$ : 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  $\text{cm}^{-1}$ : 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を推奨する。

～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 ( $1\text{T} = 10^4 \text{G}$ )。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。

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

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 :  $^{13}\text{C}$ 、窒素 :  $^{15}\text{N}$ 、リン :  $^{31}\text{P}$ 、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 :  $a^{\text{H}} = 42.57$ 、 $^{13}\text{C}$  :  $a^{\text{C}} = 10.70$ 、 $^{15}\text{N}$  :  $a^{\text{N}} = 4.314$ 、 $^{31}\text{P}$  :  $a^{\text{P}} = 17.23$ 、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  $^1\text{H}$  : 300 MHz、 $^{13}\text{C}$  : 約 75 MHz、 $^{15}\text{N}$  : 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

オリジナルテキスト : <http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/NMRlecture.pdf>

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、 $^1\text{H}$  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、 $^{13}\text{C}$  核 ( $^{13}\text{C}$  共鳴周波数：約 75 MHz) の測定は栃木県小山市付近、 $^{15}\text{N}$  核 ( $^{15}\text{N}$  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 ( $^{13}\text{C}$  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

オリジナルテキスト : <http://www.pharm.tohoku.ac.jp/~henkan/lab/tanaka/lecture/NMRlecture.pdf>

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  $^{13}\text{C}$  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と思うが、NMR においてもチューニング操作がある。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。参考にさせていただきたい。

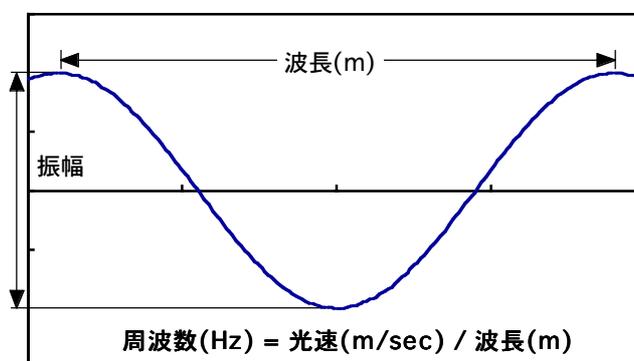


図 7