

4 核磁気共鳴スペクトル

核磁気共鳴 (NMR) は原子核のスピンの状態に関係した現象であり、有機分子に含まれる水素や炭素原子の結合状態に関する有用な情報を与えるので、分子構造の解析に欠くことのできない手段となっている。磁場のもとでは、原子核スピンのエネルギー準位が分裂し、その大きさが個々の原子の結合や電子状態に依存しており、また原子核の間に相互作用があるので、それらを観測し解析する。

4.1 核磁気共鳴の原理

原子核は固有の核スピン量子数をもっており、その値がゼロでない核は核スピンをもつ。このような核は軸まわりに回転して小さい磁石の性質をもっており、磁場の中におくとスピン状態によっていくつかのエネルギー準位に分裂する (Zeeman 効果)。この分裂したエネルギー差を検出することによって原子 (核) の状態がわかるのである。核スピンをもつ代表的な元素は、 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P であり、NMR 測定の対象になる。

有機化学で重要な ^1H や ^{13}C の核スピン量子数は $1/2$ であり、磁場によって二つのスピン状態に分裂する。磁場のないところでは核スピンの向きはランダムでバラバラであるが、磁場をかけるとその磁場と同じ向きの安定な状態 (α スピン) と逆向きの不安定な状態 (β スピン) に分かれる (図 4.1)。

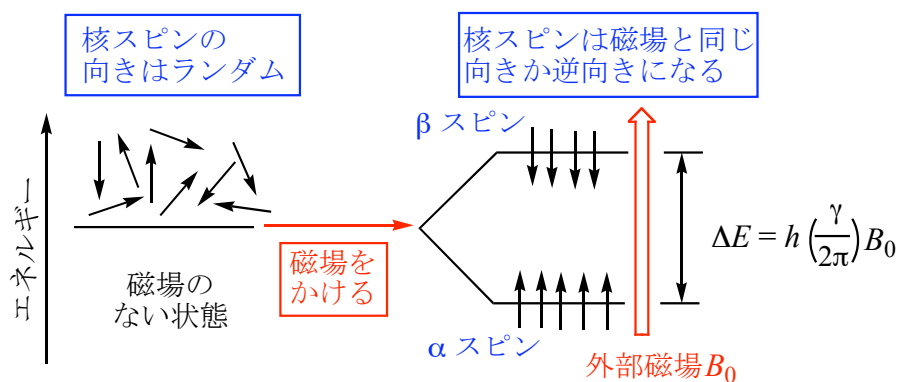


図 4.1 核スピンと磁場におけるエネルギー準位の変化

α スピンと β スピン状態のエネルギー差 ΔE は外部磁場 B_0 に比例する。

そのエネルギー差 ΔE はかけた磁場 (外部磁場) の強度 B_0 に比例する。比例定数は磁気回転比 γ (gyromagnetic ratio) とよばれ、原子核に固有の値である。磁場強度の単位、T (テスラ) を用いると、 ^1H の $\gamma = 2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 ^{13}C の $\gamma = 6.688 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。ただし、 h は Planck 定数である。

$$\begin{aligned}\Delta E &= h(\gamma/2\pi)B_0 \\ &= h\nu\end{aligned}$$

二つのスピン状態のエネルギー差 ΔE はラジオ波（マイクロ波）のエネルギー（周波数 ν^* ）に相当し、ラジオ波を吸収すると α スピン状態の核が一部反転して β スピン状態になる。励起された核は同じ周波数のラジオ波を放射して α スピン状態にもどる。すなわち、磁場の中においた核にラジオ波を照射すると、核は照射電磁波に応答して α と β スピン状態を行き来する状態になる。このような状態を共鳴しているという。NMR 分光装置では放射されるラジオ波を検知し、Fourier（フーリエ）変換（FT）してシグナル強度を算出・記録する。

上述のように、それぞれの核種は特有の磁気回転比 γ をもっているため、かけた磁場に応答してほぼ同じ周波数で共鳴する。例えば、NMR 分光装置が 4.70 T の磁場をもつ磁石を備えていれば、プロトン ^1H はほぼ 200 MHz（メガヘルツ）で共鳴し、 ^{13}C は 50 MHz 付近で共鳴する。NMR 分光装置は、通常プロトンの共鳴周波数で命名され、4.70 T の超伝導磁石を備えている装置は XX200 型とよばれている。

しかし、かけた磁場に対してすべての ^1H が同じ周波数で共鳴し、 ^{13}C が特定の周波数で共鳴するのでは、分子構造の情報は何も得られないことになる。実際には、分子中では原子核は電子雲に囲まれており、その電子は磁場に反応して局所磁場を生じる。したがって、核が受ける有効磁場は、装置の磁石からくる外部磁場と外部磁場によって誘起される局所磁場の差になる。局所磁場は分子の電子状態に依存するので、原子核の環境を反映することになり、分子構造に関する情報を与えることになる。さらに、近傍の核（磁石の性質をもつ）からの影響も受ける。したがって、高分解能 NMR 装置によってこれらを検出し、解析することによって有機分子の構造に決定的な情報が得られる。

NMR スペクトルの測定は、通常、数ミリグラムの試料を約 0.5 mL の重水素化溶媒（よく用いられるのは CDCl_3 ）に溶かした溶液として、外径 5 mm の薄い専用のガラス管に入れて行う。

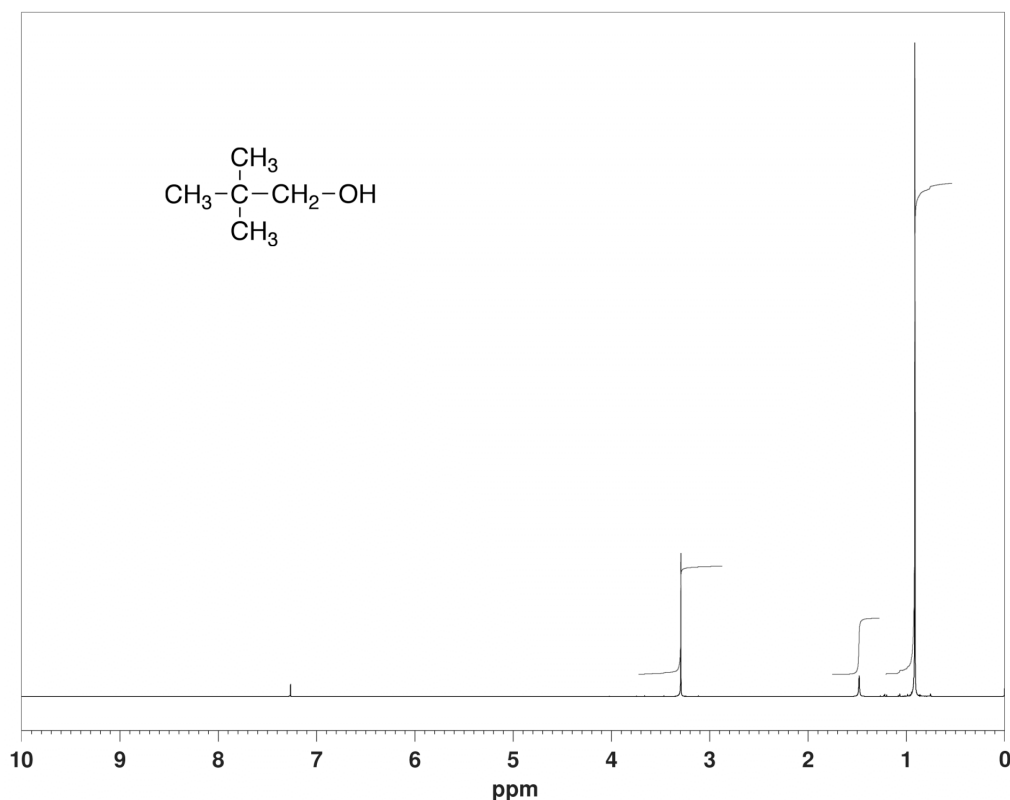
4.2 プロトン NMR

水素はほとんどの有機化合物に含まれ、核スピンをもつ同位体 ^1H の天然存在度がほぼ 100% であることから測定感度が非常に高いので、有用である。 ^1H NMR によって有機分子に含まれる水素の種類と数、およびそれらの位置関係を決めることができる。また、測定試料の純度や異性体比の定量に用いることもできる。

*この波長領域の電磁波の名称の定義はあいまいであるが、通常、波長が 1 m よりも短い（周波数が 300 MHz よりも高い）電磁波をマイクロ波というので、それよりも長波長の電磁波はラジオ波とよばれるであろう。NMR に関係するエネルギーはちょうどこの境界領域にあたるが、ラジオ波領域と書かれることが多いのでそれに従うことにする。

4.2.1 化学シフト

電子によって生じる局所磁場は外部磁場に対して逆向きになるので、プロトン核が受ける有効磁場はその分だけ小さくなる。すなわち、プロトンは外部磁場から遮蔽（しゃへい）されている。電子密度が高いほど遮蔽効果は大きいのでプロトンが受ける有効磁場は小さくなる。したがって、共鳴する周波数は低くなる。逆に電子密度が低いと有効磁場は大きく、共鳴周波数は高くなる。NMR スペクトルでは、周波数は右から左に向けて高くなるように表す（図 4.2）。NMR の測定においては磁場を変化させるわけではないが、遮蔽効果が大きいときプロトン核のスピン状態を一定磁場で共鳴させるためには、外部から高磁場をかけることに相当する。したがって、周波数の低い NMR スペクトル図の右側（低周波数）の方を高磁場側、左側（高周波数）の方を低磁場側という慣わしになっている。



化学シフト

小 ← 遮蔽効果 → 大
高周波数 ← → 低周波数
低磁場 ← → 高磁場

図 4.2 2,2-ジメチル-1-プロパノールの ^1H NMR スペクトル

プロトンの局所磁場は外部磁場に比例し、その約 $1/10^6$ なので、その共鳴位置はテトラメチルシラン（TMS） $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の共鳴位置を基準にして ppm (parts per million) 単位で表され

る. NMRにおける共鳴位置を化学シフト (chemical shift) といい, δ で表す (NMRの共鳴ピークをシグナルというので, 共鳴位置はシグナルの位置といってもよい). 次式で表すように基準の周波数で割算して ppm 単位にすれば, 化学シフトは外部磁場に依存しない数値になる.

$$\text{化学シフト } \delta = [(\text{試料の共鳴周波数} - \text{TMSの共鳴周波数}) / \text{TMSの共鳴周波数}] \times 10^6$$

表 4.1 プロトン化学シフト

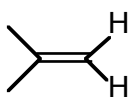
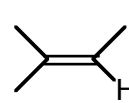
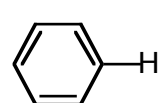
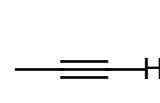
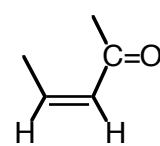
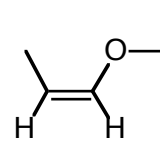
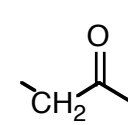
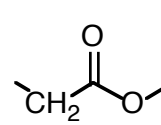
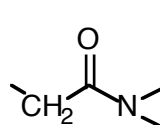
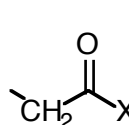
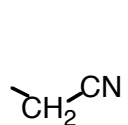
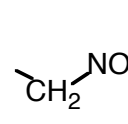
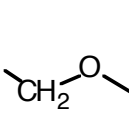
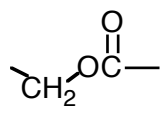
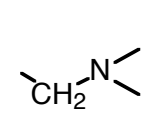
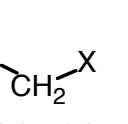
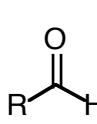
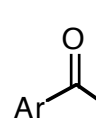
炭化水素				
CH_3-	$-\text{CH}_2-$	$-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$	$\text{Ar}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=$
0.9 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.1 ± 0.3
				
5.0 ± 0.5	6.0 ± 1.0	$6.8-9.0$	1.9 ± 0.3	
置換オレフィン				
				
$7.0-8.2$	$6.0-7.4$	$4.4-5.9$	$6.1-7.4$	
置換メチレン				
				
2.1 ± 0.3	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3	2.3 ± 0.3
				
4.3 ± 0.1	3.5 ± 0.3	4.2 ± 0.3	2.4 ± 0.4	3.3 ± 0.3 (X=F: 4.1 ± 0.1)
アルデヒド水素				
				
9.6 ± 0.2	10.2 ± 0.6			
ヘテロ置換水素				
$\text{R}-\text{OH}$	$\text{Ar}-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OH}$	$-\text{NH}_2$	$-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{NH}_2$
$2-5$	$4-9$	$9-13$	$1-4$	$5-9$

図 4.2 に示したのは 2,2-ジメチル-1-プロパノール(ネオペンチルアルコール)の ^1H NMR スペクトル図であるが、高磁場側にメチル基の大きいシグナル (δ 0.91) が見られ、1.48 ppm と 3.29 ppm に OH と CH_2 のシグナルが見られる。

化学シフトの特徴的な値を表 4.1 にまとめ、図 4.3 にそれぞれの化学シフト領域に現れる典型的なプロトンの種類を示している。

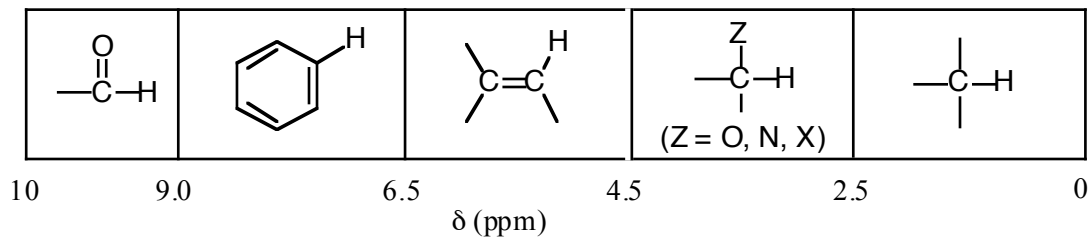


図 4.3 プロトンの種類と化学シフト

同じ種類のプロトンの化学シフトは、電子密度が低いほど低磁場で共鳴するので、電気陰性度の大きい原子に結合している水素の化学シフトは大きくなる。同じような環境にある場合、メチル CH_3 、メチレン CH_2 、メチンプロトン CH の化学シフトはこの順に大きくなる。

化学シフトは結合する炭素の混成状態によって大きく変化し、立体的な状態にも依存する。 sp^2 炭素に結合しているプロトンの化学シフトは電子密度から予想されるよりも大きい。これは π 電子に基づく反磁性異方性 (diamagnetic anisotropy) によるものである。 π 電子は外部磁場に応答して環状の電流を生じ、図 4.4 に示すような誘起磁場をつくる。

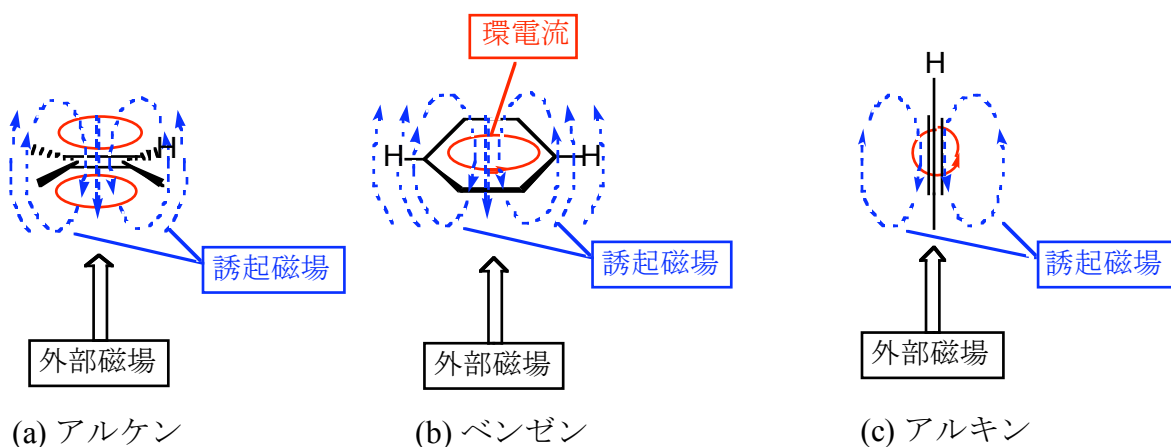


図 4.4 π 電子の環電流による反磁性異方性

誘起磁場の方向はアルケンやベンゼンの水素の位置では外部磁場の方向と一致しているので、有効磁場は外部磁場より大きくなる。すなわち、プロトンは反遮蔽効果を受けてより

高い周波数（低磁場）で共鳴する。この環電流（ring current）による効果は、ベンゼン環などの芳香族化合物で特に顕著であり、芳香族水素の化学シフトは大きい。環電流の存在は芳香族性の一つの指標と考えられている。ベンゼン環の上方に水素原子がくるような構造をもった化合物では、そのプロトンは外部磁場とは逆向きの誘起磁場を受けて高磁場にシグナルを示す（コラム 1）。一方、アルキンの三重結合の π 電子は結合のまわりに環電流を作るので、誘起磁場はアセチレン水素の位置で外部磁場とは逆向きになる。したがって、アセチレン水素は高磁場に見られる（およそ 1.9 ppm）。

4.2.2 積分値

プロトン NMR シグナルの面積は、積分値として測定することができ、その値は分子に含まれる水素原子の数に比例する。したがって、シグナルを与えた H の相対的な数がわかる。図 4.2 のスペクトルでは、高磁場のシグナルから順に 9 : 1 : 2 になっている。

4.2.3 スピン-スピン分裂

核は隣接する核の影響も受ける。ある核が感じる磁場は、隣接の小さな磁石である核に影響されるのである。隣接にプロトンが 1 個だけあれば、それが α か β スピン状態であるかの違いにより共鳴周波数が影響を受け、観測シグナルは 2 本に分裂する。例えば、2-ブロモ-1,1-ジメトキシエタンは図 4.5 に示すような ^1H NMR スペクトルを与える。

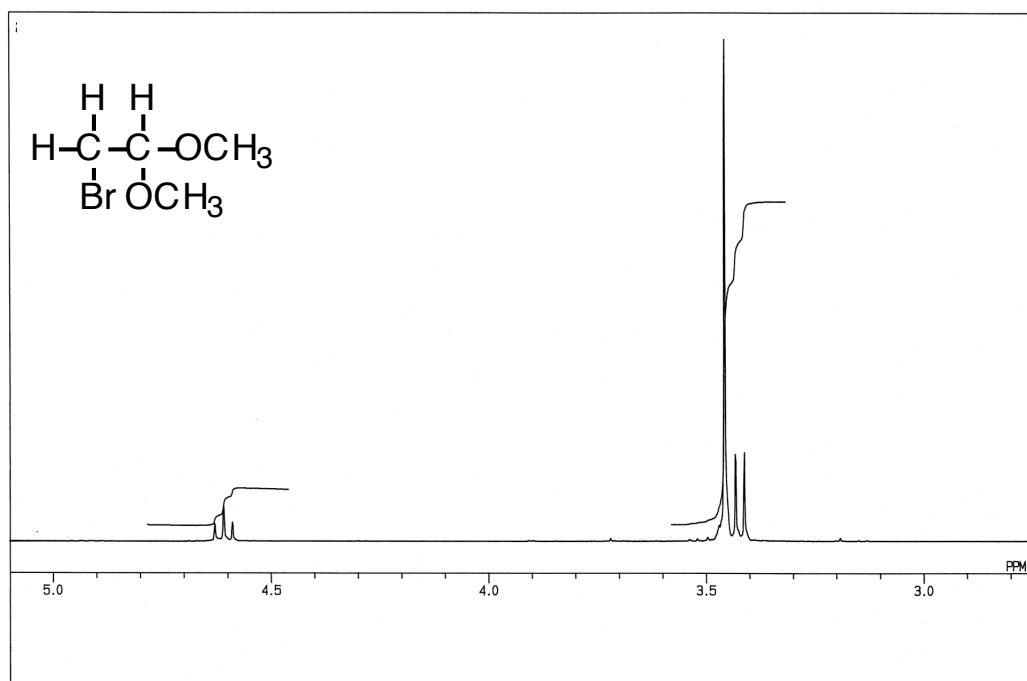


図 4.5 2-ブロモ-1,1-ジメトキシエタンの ^1H NMR スペクトル (270 MHz)

メチル基のシグナル (δ 3.47) は隣接原子に水素がないので単一線 (singlet) であるが、2位のプロトン (δ 3.42) は1位のプロトンの影響を受けて2本線 (二重線 doublet という) になっている。一方、1位のプロトン (δ 4.61) は、2位の2個のプロトンと相互作用して三重線 (triplet) になっている (シグナルの積分値は6:2:1であり、Hの数を反映している)。このようにシグナルが分裂しているプロトンの化学シフトはそれらの中心の値で表す (一次解析という。一次解析できない場合については、4.2.4項、図4.13参照)。

このようなシグナルの分裂はスピン-スピン分裂 (spin-spin splitting) とよばれ、核スピンの相互作用 (スピン結合またはスピнкаップリング spin-spin coupling という) によるものである。この相互作用の大きさはスピン結合定数 (spin-spin coupling constant, J で表す) とよばれ、分裂幅に相当する (上の例では $J = 5.5$ Hz)。互いにカップリングしているシグナルの分裂幅 (結合定数 J) は等しく、測定磁場によらず周波数単位 (Hz) で表される。

隣接する炭素に N 個の等価なプロトンがある場合、シグナルは $(N+1)$ 本に分裂する。図4.6に酢酸エチルの ^1H NMRスペクトルを示している。

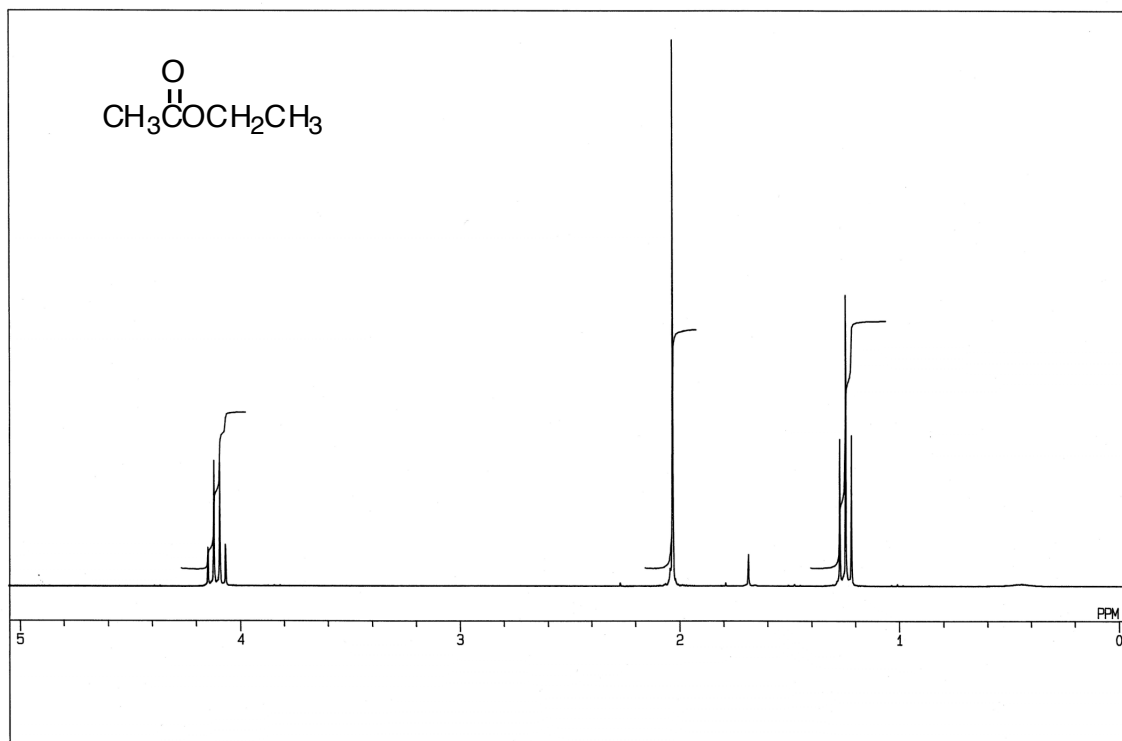


図4.6 酢酸エチルの ^1H NMRスペクトル (270 MHz)

アセチル基のプロトンは 3H 分の単一線として δ 2.02 に現れているが、エチル基のメチル基は 3H 分の三重線として δ 1.25 に、メチレン基は 2H 分の四重線 (quartet) として δ 4.12 に現れている。メチルシグナルは隣接の CH_2 の 2 個のプロトンとカップリングして 3 本に分裂し、メチレンシグナルは CH_3 の 3 個のプロトンとカップリングして 4 本に分裂している。これらの分裂幅は等しく結合定数 $J=7.0$ Hz である。

カップリングするプロトンが 1 個の場合には、そのスピン状態が α か β であるために 2 本に分裂すると述べた。等価な ^1H が 2 個あれば、2 本に分かれたシグナルはさらに同じ幅で 2 本ずつに分かれる。その結果は 1:2:1 の強度の三重線になる。等価な ^1H が 3 個ある場合には、3 回 2 本に分かれるので、1:3:3:1 の強度比の 4 本のピーク (四重線) になる (図 4.7)。

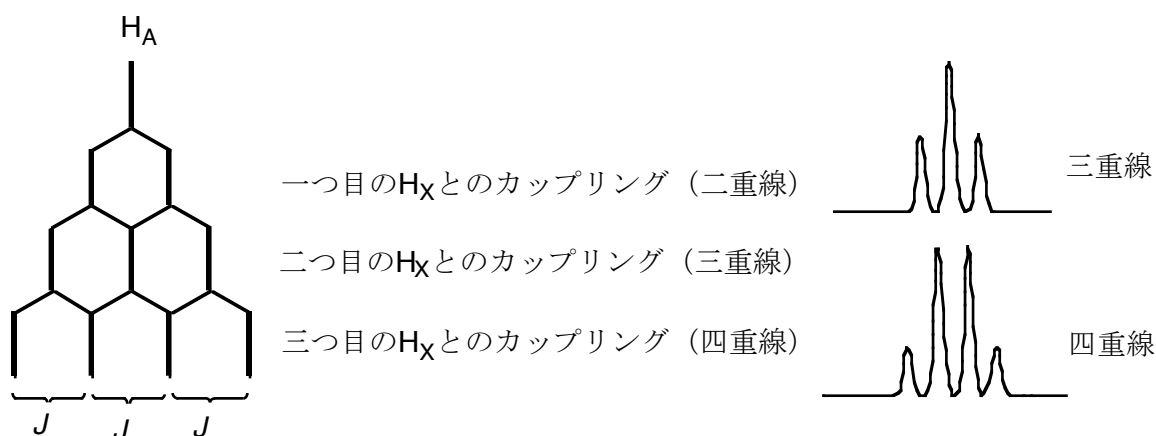


図 4.7 スピンのカップリングの結果

別の見方をすると、三重線は 2 個の ^1H のスピン状態、 $\alpha\alpha$, ($\alpha\beta$, $\beta\alpha$), $\beta\beta$ の影響を受けて 3 本に分かれたと考えてもよい。同じように考えると、3 個の ^1H のスピン状態には $\alpha\alpha\alpha$, ($\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$), ($\alpha\beta\beta$, $\beta\alpha\beta$, $\beta\beta\alpha$), $\beta\beta\beta$ の 4 種類の状態があるので、その影響を受けた ^1H のシグナルは 1:3:3:1 の四重線になる。

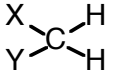
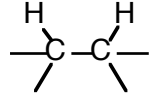
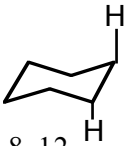
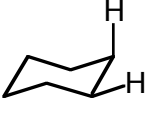

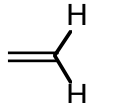
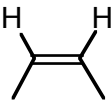
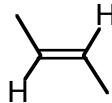
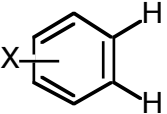
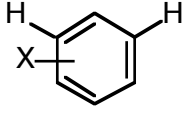
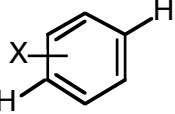
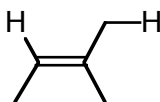
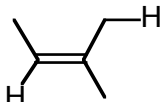
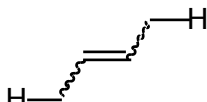
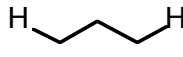
例題 塩化イソプロピル $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ の CH のように、隣接に等価な H が 6 個ある場合には CH のシグナルはどのように分裂するか。

(解答)

1:6:15:20:15:6:1 の強度比の七重線になる。

^1H - ^1H スピン結合定数の代表的な値を表 4.2 にまとめる.

表 4.2 スピン結合定数 (Hz)

					
6~18	6~8 (自由回転)	8~12	2~3	2~3	
					
0~2	6~12	12~18	7~10	2~3	0~1
遠隔カップリング					
					
0~1.3	0.6~2	0~1.5	(W 型配座) < 7		

結合二つ隔てたジェミナル (geminal) スピン結合 2J は, 結合角や結合している他の基によって大きく変動する. 結合を三つ隔てた 3J は, 二つの C-H 結合のなす角度 (ねじれ角または二面角 ϕ) に依存する. 結合の軌道の重なりが強さによるので $\phi = 90^\circ$ のときに最低値をとり, 0° ($^3J = 9\sim 12$ Hz) と 180° ($^3J = 10\sim 15$ Hz) で極大値になる. この関係は Karplus 式で表される. A, B, C は系に固有の値である.

$$\text{Karplus 式: } \quad {}^3J = A\cos^2\phi + B\cos\phi + C$$

自由回転している場合にはその平均値が観測されるが, シクロヘキサンの 3J にはねじれ角の影響がよく現れている.

結合定数は相互作用する核の間の結合数が多くなるに従って減少し, 特別な場合を除いて四つの結合が間に入るとカップリングはほとんど無視できる ($^4J < 1$ Hz).

4.2.4 ^1H NMR スペクトルの例

この項では, いくつかの有機化合物の ^1H NMR スペクトルの実例を示し, スペクトル図をどのように見るか説明しよう.

まず, 図 4.8 に 3-メチル-2-ブタノンの ^1H NMR スペクトルを示す.

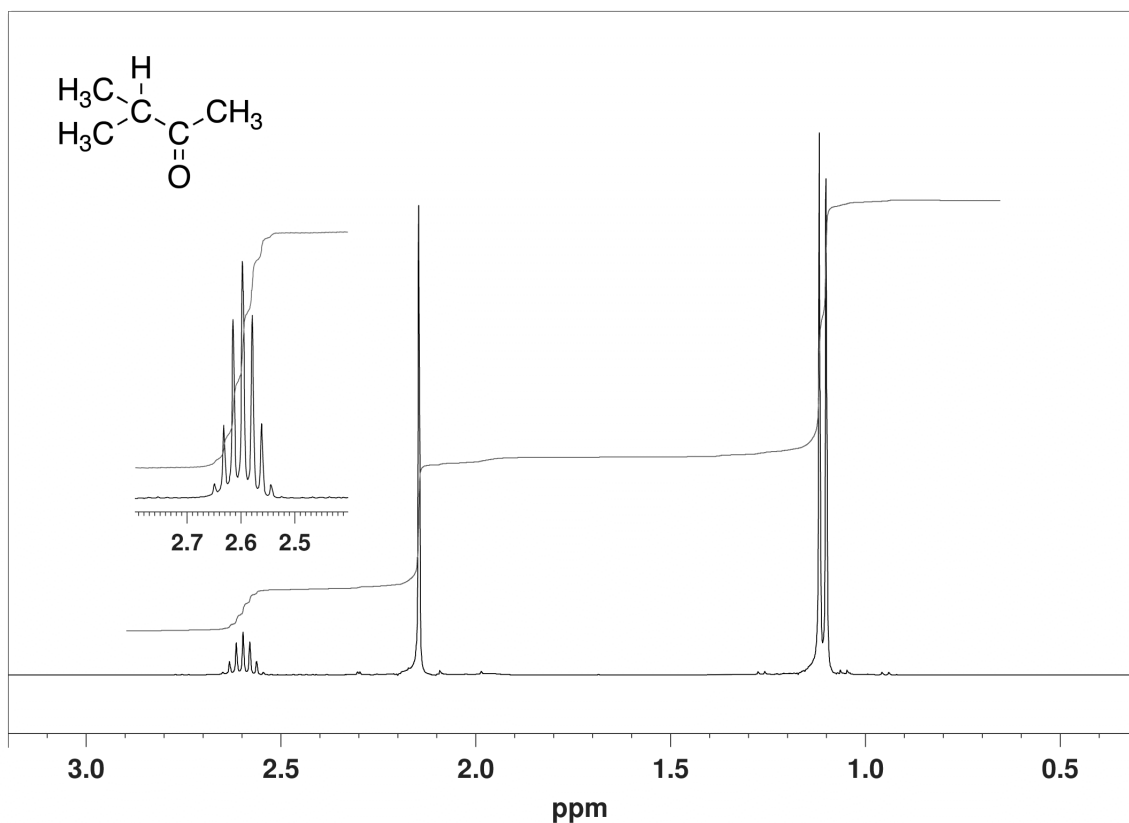


図 4.8 3-メチル-2-ブタノンの ^1H NMR スペクトル (400 MHz)

δ 1.11 と 2.15 ppm に 2 種類のメチル基水素のシグナルが見られる. 2.60 ppm に広がった小さいシグナルはイソプロピル基のメチン H に由来するものである. 隣接の二つの等価なメチル基の 6 個の H とカップリングして 7 ($N+1$) 本のピークに分かれており, その強度比は 1:6:15:20:15:6:1 になるはずである. 6 個の H は同じ炭素に結合している訳ではないが, すべて等価であるために同じ結合定数 ($J=7.2$ Hz) でメチン H とスピンカップリングを起こして 7 本に分裂させている.

例題 図 4.8 のスペクトルで 3-メチル-2-ブタノンの二つのメチル基は δ 1.11 と 2.15 ppm に見られる. それぞれのメチル基を帰属し, その根拠を説明せよ.

(解答)

1.11 ppm のシグナルは二重線になっているので隣接 CH をもつイソプロピル基のメチルであり, 単一線の 2.15 ppm のシグナルはカルボニル基に結合したメチル基に由来する. 後者はカルボニル基の電子求引性と反磁性異方性の影響で低磁場シフトしている.

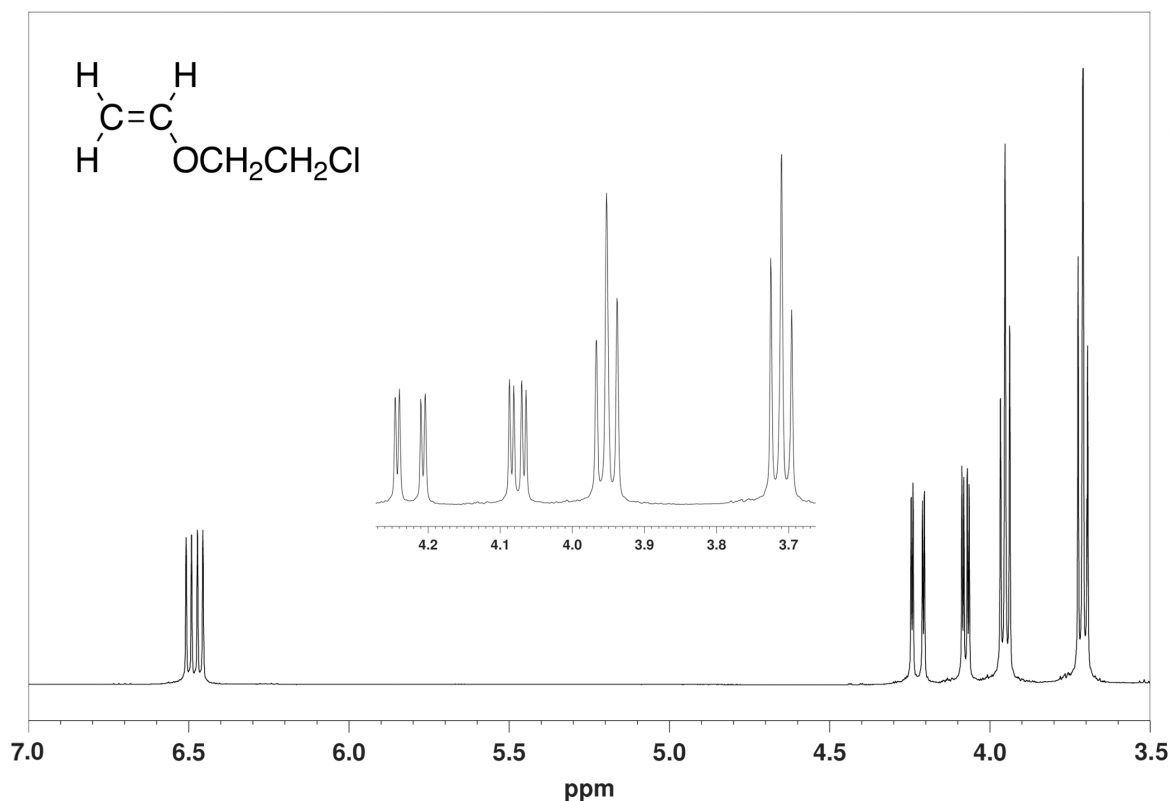


図 4.9 2-クロロエチルビニルエーテルの ^1H NMR スペクトル (400 MHz)

図 4.9 に示すのは 2-クロロエチルビニルエーテルのスペクトルである。3.70 と 3.95 ppm の三重線 ($J = 5.8$ Hz) はクロロエチル基に帰属される。4.08 と 4.23 ppm のシグナルはビニル基の末端メチレン H に帰属されるが、オレフィン水素としてはかなり高磁場に現れている。酸素の電子供与性効果により β 炭素の電子密度が高くなっているからである。それに対して α 水素は 6.48 ppm に見られる。これら 3 個のビニル水素の一つに注目すると残りの 2 個の H とカップリングしているが、いずれも三重線ではなく 4 本のピークになっている。これはカップリングしている相手の 2 個の H が非等価であり、結合定数が異なるためである ($J_{\text{trans}} = 14.4$, $J_{\text{cis}} = 6.8$, $J_{\text{gem}} = 2.4$ Hz)。すなわち、二重線がさらに二重線に分裂している。したがって、4 本のピークはほぼ等しい強度になっている (4.2.3 項で見た三重線は結合定数が等しいために二つの二重線が中央で重なったものとみなせる)。

これまでメチル基の H や飽和のメチレン H は暗黙のうちに等価であるとしてきた。これは単結合まわりの自由回転のために NMR の時間スケールでは区別できないからである。ビニル基の末端メチレンの 2 個の H は二重結合が回転できないので、同じ炭素に結合していても非等価であり、異なる H として観測された。

自由回転していてもキラル中心の隣のメチレン炭素の 2 個の H は、完全に同じ環境にあるとはいえない。例えば、図 4.10 に 1,2-ジブロモプロパンの ^1H NMR を示している。

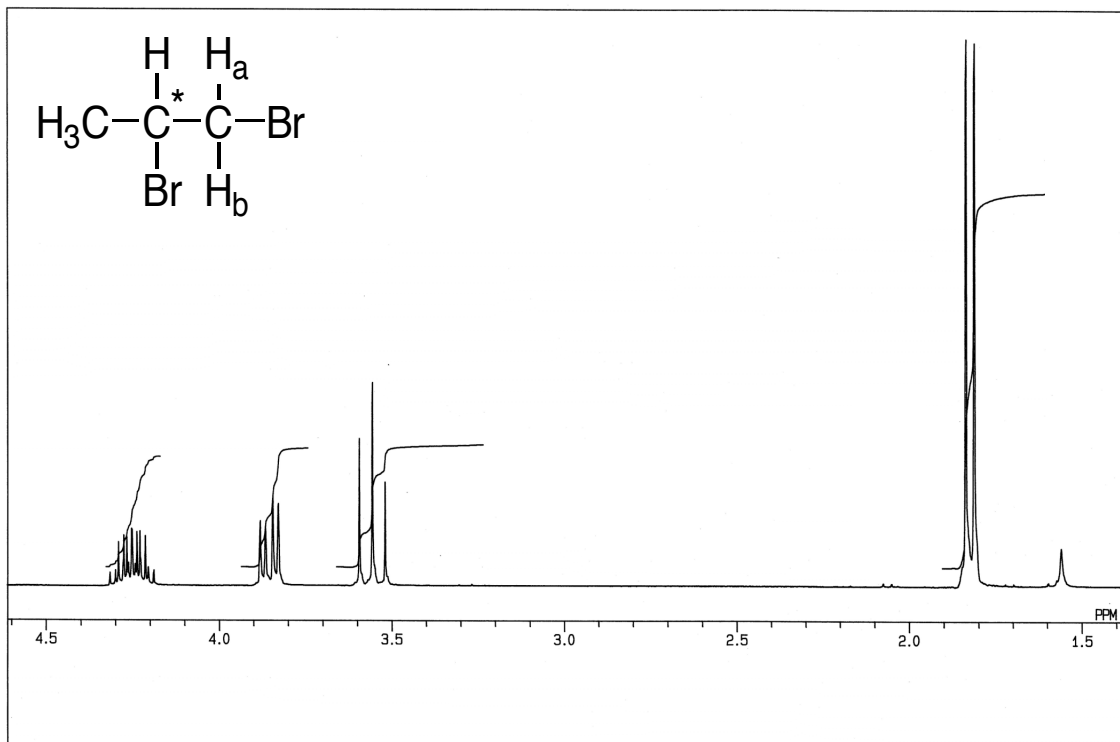


図 4.10 1,2-ジブロモプロパンの ^1H NMR スペクトル (270 MHz)

この化合物の C2 はキラル中心になっており、三つのねじれ形配座 (図 4.11) から分かるようにこれらの存在比が異なるため C1 の 2 個の H は非等価になる。その結果、これらは δ 3.55 と 3.85 にそれぞれ二重線の二重線として 4 本のピークで現れる。

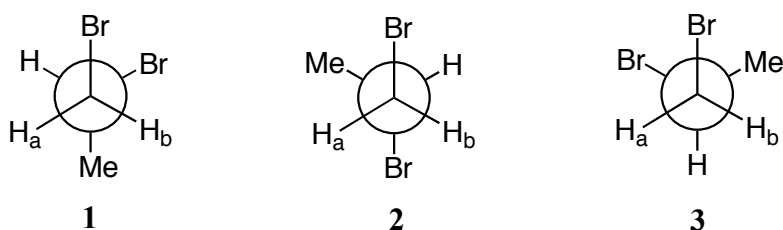


図 4.11 1,2-ジブロモプロパンのねじれ形立体配座

互いにカップリングした 2 組の二重線が現れる場合には化学シフトが十分離れていると、2 組の二重線はそれぞれほぼ同じ強さの 2 本のピークとして現れる。模式的に書くと図 4.12a のようになる。しかし、カップリングしている 2 種類の H の共鳴位置 (化学シフト : 化学シフトを周波数で表して J と比較する) が近づくと互いに相互作用が生じ、ピークの形が変化してくる。互いに近い方のピークが強くなるのである (図 4.12)。

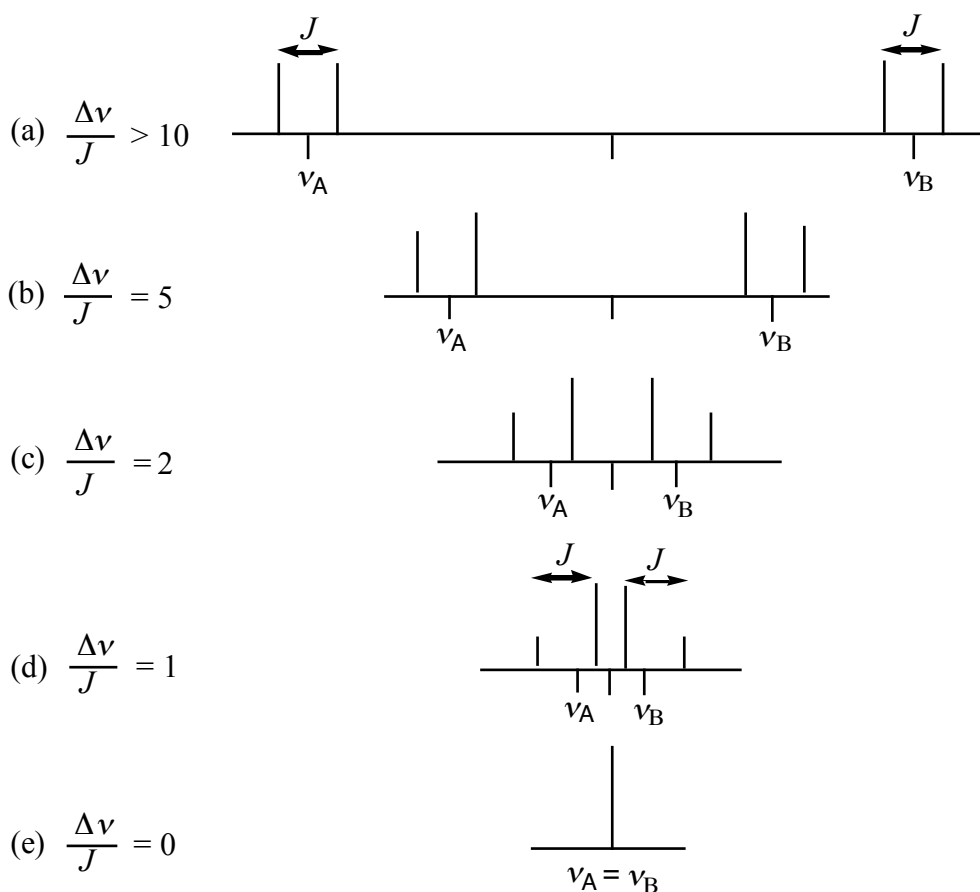


図 4.12 互いにスピカップリングしている二つの二重線の模式図.
 (ν は化学シフトを Hz 単位で表したもの)

この現象はルーフ（屋根）効果ともいわれ、カップリングしている相手を見つけるのに役立つ。究極的に化学シフトが一致すると一つの単一線になってしまう。化学シフトは二重線の高さの重心位置になるので互に位置が近づいてもピークが交差することはない。このように二つの二重線の形が変化している例として、*p*-メトキシトルエンのスペクトルを示した（図 4.13）。7 ppm 付近に芳香族水素が互いにカップリングした二つの二重線として観測される。

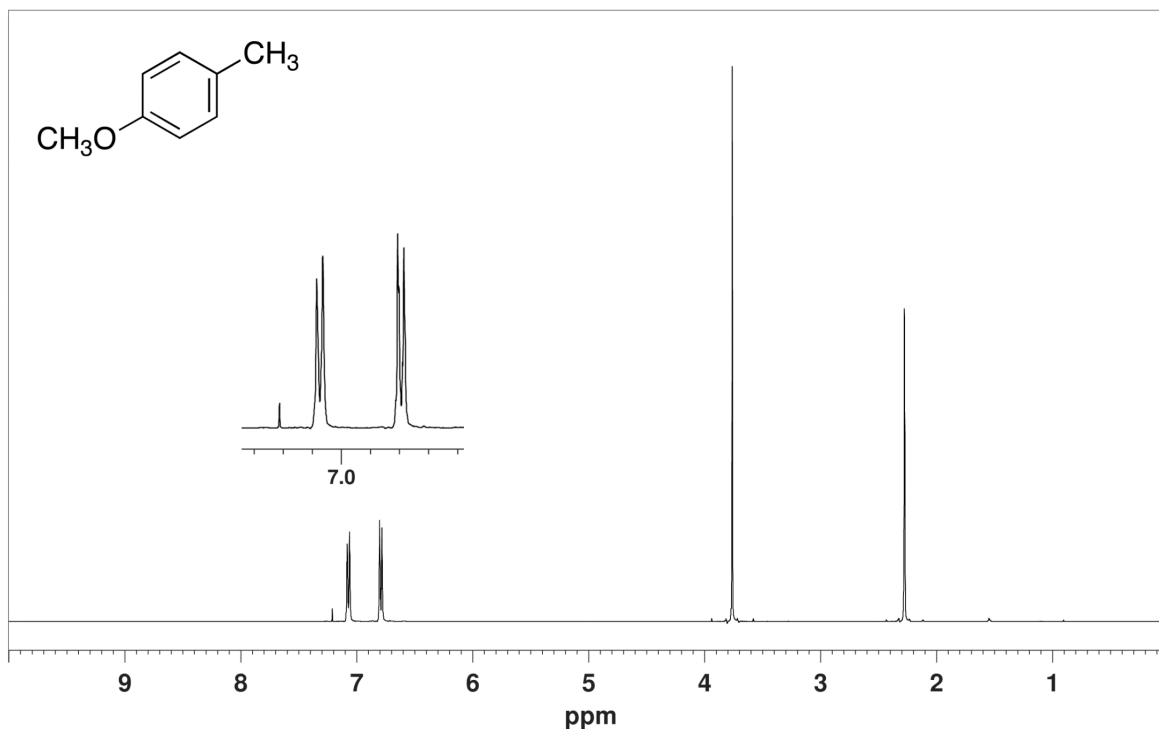


図 4.13 *p*-メトキシトルエンの ^1H NMR スペクトル (400 MHz)

例題 図 4.13 の *p*-メトキシトルエンの ^1H NMR スペクトルを説明せよ。

(解答)

δ 2.28 と 3.76 に単一線として二つのメチル基シグナルが見られる。化学シフトから前者が環に結合したメチルで、後者がメトキシ基に帰属される。

δ 6.80 と 7.07 の二重線は互いにカップリング ($J=8.4$ Hz) しており、それぞれ 3 位 (メトキシ側) と 2 位 (メチル側) の芳香族水素に由来する。メトキシ基はオルト位に電子供与しメタ位から電子求引するので、電子密度の高い位置が高磁場になっている。

4.2.5 スピン分裂の消失

a. プロトン交換

図 5.2 に示した 2,2-ジメチル-1-プロパノールの OH シグナルは単一線になっていた。OH は CH_2 に隣接しているので、OH と CH_2 のプロトンはスピンのカップリングして分裂してもよいはずである。それにもかかわらず、いずれも単一線として観測されたのは OH プロトンの速い交換反応のためである。純粋なアルコールを非極性溶媒中で観測すれば、プロト

ン交換は起こりにくくなり、OH は三重線、CH₂ は二重線のシグナルを与える。注意深く不純物の酸と水を除いて CDCl₃ 溶液とした 2,2-ジメチル-1-プロパノールの ¹H NMR スペクトルを図 4.14 に示す。OH シグナルが 1.44 ppm (少しシフトしている) に三重線 ($J=6.2$ Hz) として観測され、3.29 ppm の CH₂ は二重線になっている。

アルコールの OH プロトン交換反応は酸塩基や水分によって加速される。アルコール分子どうしあるいは H₂O 分子と OH プロトンが素早い交換反応を起こすと、そのプロトンはスピンカップリングを起こすほど長く O に結合していないため、隣接の H ともカップリングを起こさないのである。結合している H のスピン状態が平均化されてしまうと考えるとよい。すなわち、NMR の観測時間スケールよりも速くプロトン交換が起こるとカップリングは観測されないのである*。

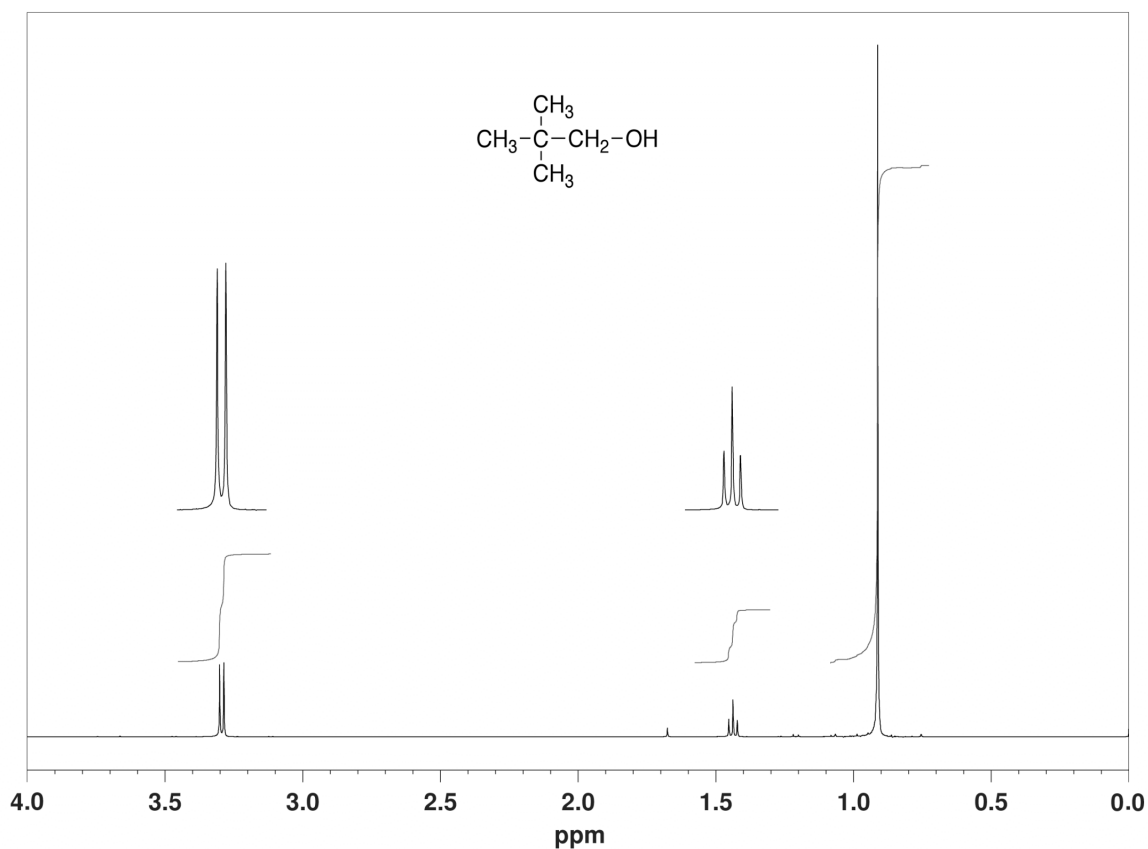


図 4.14 純粋な 2,2-ジメチル-1-プロパノールの ¹H NMR スペクトル
(CDCl₃ 溶液, 400 MHz)

*NMR の時間スケールはシグナルの分離の程度 (J Hz) や緩和時間に依存し $1\sim 10^{-4}$ 秒である。変化がこれよりも速いときには別々のシグナルは観測できず、平均化されてしまう。この時間スケールと同程度の半減期をもつ場合には、シグナルの形を解析することによって、その反応速度を決定することができる。この手法は動的 NMR として知られている。

b. スピンデカップリング

スピン分裂しているプロトンのカップリングを強制的に解除する方法がある。相互作用しているプロトンの一方のシグナルの共鳴周波数のラジオ波を照射 (irradiation) しながらスペクトルを観測すると、そのスピンカップリングは消失する。照射された H では二つのスピン状態の間の速い遷移が誘起され、その H のスピンは (NMR の時間スケールで) 平均化されてしまうために、相手のプロトンのスピン分裂は観測されなくなる。いいかえれば、照射された H は一つのスピン状態にとどまる時間があまりにも短くなるために、相手プロトンとカップリングできないのである。この方法に用いて、スピン分裂によって複雑になっているスペクトルを単純化し、カップリングの相手を見つけ、解析を容易にすることができる。この手法はカップリングしている H を共鳴させ、相手の H の共鳴を観測するので二重共鳴とよばれる。

図 4.15 に (a) クロトン酸のスペクトルと (b) スピンデカップリングしたスペクトルを示す。メチル基 (1.9 ppm) の共鳴周波数を照射するとオレフィン水素はいずれも二重線になる。

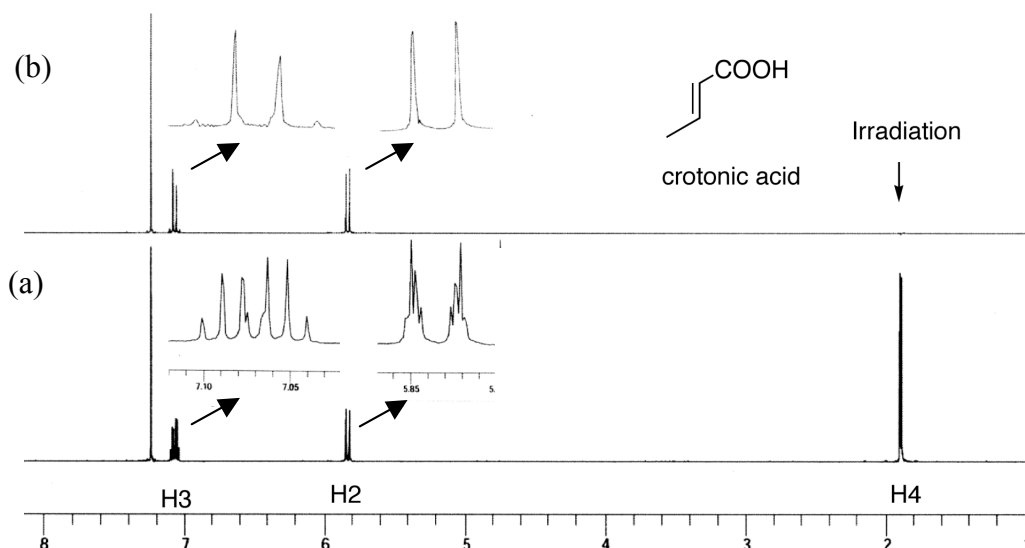


図 4.15 クロトン酸の ¹H NMR スペクトル

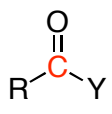
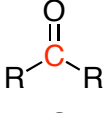
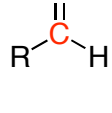
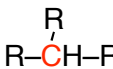
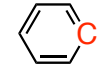
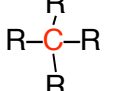
4.3 ¹³C NMR スペクトル

炭素の主な同位体 ¹²C は NMR シグナルを与えないが、天然に 1.11% だけ存在する同位体 ¹³C は核スピンをもつので、NMR シグナルを与える。しかし、その感度はプロトン ¹H に

比べると非常に低く、天然存在度も小さいので約 1/6000 倍になる*。¹³C NMR は ¹H とカップリングして複雑なスペクトルを与えるが、通常はこの ¹H とのカップリングを**広帯域プロトンデカップリング** (broad-band proton decoupling) ですべて除いて、¹³C シグナルを単一線として観測する。このことによりシグナルピークはシャープになり観測しやすくなると同時に、4.4 節で述べる NOE 効果によりシグナル強度の増大も引き起こす。さらに FT NMR で掃引を繰り返して積算し、シグナル強度を増大して観測することができる。また、2 個の ¹³C が隣どうしになる確率は非常に小さいので、¹³C-¹³C のカップリングは通常ノイズに隠れて見えない。

¹³C NMR の化学シフトは大きく 200 ppm 以上の広がりをもっており、シグナルが単一線として観測されるので、ピークが重なりあう可能性が低く、非等価な炭素の数が決定できる。それらがどのような種類の炭素であるかも帰属しやすい。表 5.3 に ¹³C 化学シフト値をまとめてある。¹³C NMR においても TMS が化学シフトの基準に用いられる。

表 4.3 炭素の種類と ¹³C NMR 化学シフト (ppm)

(CH ₃) ₄ Si	0	C-I	0~40		165~185
R-CH ₃	8~35	C-Br	25~65		195~205
R-CH ₂ -R	15~50	C-Cl	35~80		195~215
	20~60	C-N	40~60		110~170
	30~40	C-O	50~80		
$\equiv\text{C}$	65~85	=C	100~150		

*NMR シグナルの強度は原子核の磁石としての強さにも依存する。これは核の磁気回転比で表され、シグナル強度はその三乗に比例する。すなわち、¹³C は ¹H に比べると磁気回転比が約 1/4 であるから、NMR の感度は約 1/64 になる。それに天然存在度を考慮すると、現実の感度比は約 1/5800 である。また、シグナル強度は二つのスピン状態、すなわち二つのエネルギー準位間の核の分布にもよる。低エネルギー準位 (α スピン) の核の数が多いほど、シグナル強度は強くなる。熱平衡ではボルツマン分布しているので、エネルギー差が大きくなると指数関数的に存在比の差が大きくなり、シグナル強度が強くなる。したがって、外部磁場が大きいかほどエネルギー差が大きくなるのでシグナル強度は強くなる。スピンの分布、すなわち、二つのエネルギー準位間の核の分布は、近傍の核からも影響を受ける (NOE 効果参照)。

^{13}C 化学シフトはおもに炭素の混成状態に依存し、結合している原子の電気陰性度にも影響される。 sp^2 炭素は sp^3 炭素よりも低磁場側に現れ、カルボニル炭素はその中でも特に低磁場側に現れる（この傾向は ^1H の場合と似ている）。 図 4.16 の 4-メチル-3-ペンテン-2-オンの ^{13}C NMR にその様子が見られる。

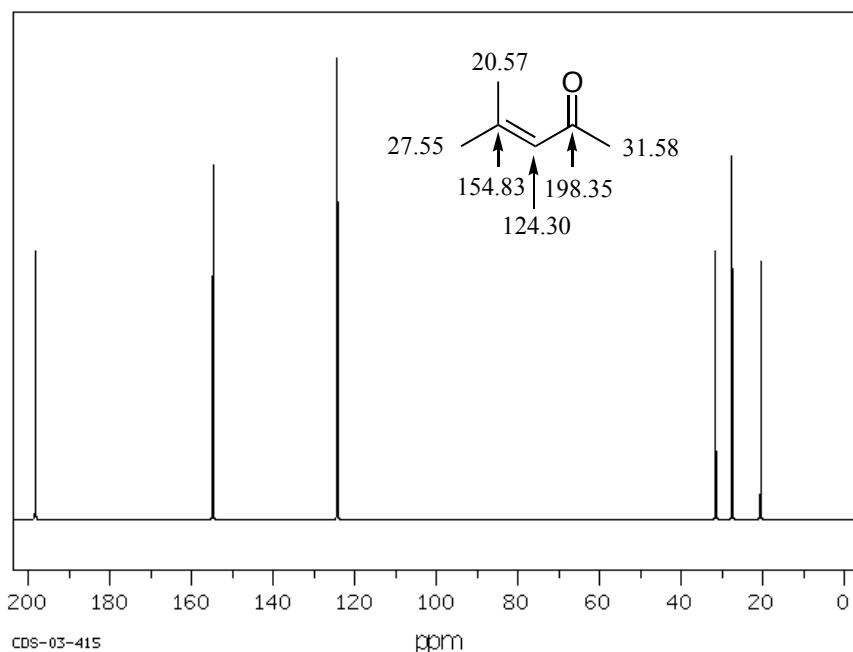
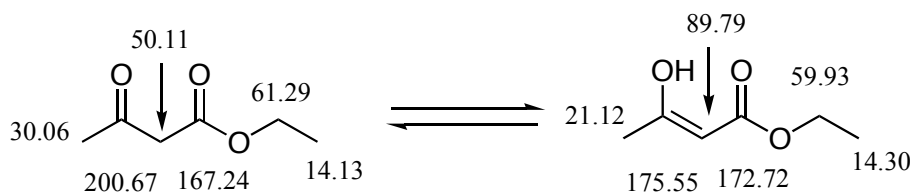


図 4.16 4-メチル-3-ペンテン-2-オンの ^{13}C NMR スペクトル

カルボン酸誘導体のカルボニル炭素はケトンとアルデヒドのものと容易に区別される。 図 4.17 にアセト酢酸エチルの CDCl_3 溶液の ^{13}C NMR スペクトルを示しているが、ケトンとエステルのカルボニル炭素の化学シフトを比較することができる。 アセト酢酸エチルはケト-エノールの互変異性化平衡にあり、このスペクトルには約 10%のエノールのスペクトルが見られる。 次式の中に示した数値は ^{13}C 化学シフトである。



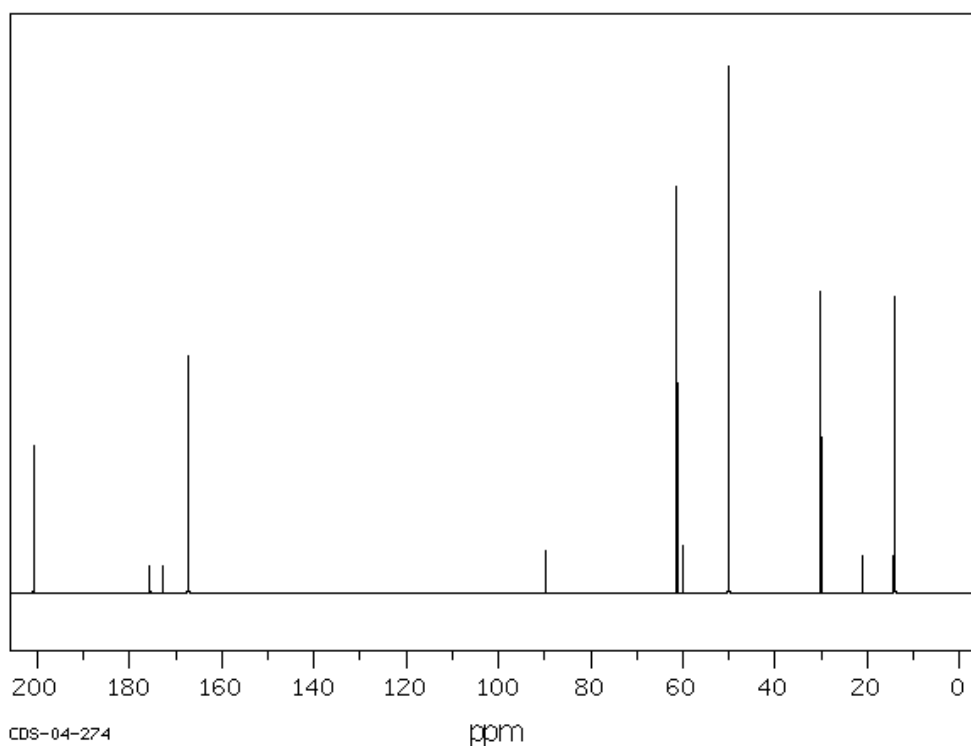


図 4.17 アセト酢酸エチルの ^{13}C NMR スペクトル (CDCl_3 溶液)

炭素の化学シフトは，プロトンに比べると溶媒や異方性の効果など空間的な影響も小さく，計算による予想値も比較的正確である。

^{13}C NMR の欠点は，特別な手法を用いない限り，シグナルの面積が炭素数に比例しないことである (4.4 節参照)。特に水素の結合していない第四級炭素のシグナルは小さくなる (逆にいうと，シグナルの高さを比較することにより第四級炭素を見つけることができる)。また，カルボニル炭素も測定条件によってシグナルが非常に小さくなるので注意を要する。

4.4 緩和現象と核オーバーハウザー効果

4.4.1 二つの緩和過程

磁場においた原子核に適当な電磁波を照射すると，エネルギーを吸収して励起状態になる。すなわち，熱平衡にあったスピン状態のうち一部が α から β に遷移する。 β 状態の核はエネルギーを放射して α 状態に戻るが，電磁波の入射量が十分大きくなると α スピンと β スピンの数は等しくなり，もはや電磁波エネルギーを吸収できなくなり，NMR は観測できない。このような状態を飽和 (saturation) の状態という。 β スピンが α スピンに戻り，熱平衡の状態になることを緩和 (relaxation) という。

この緩和には 2 種類の過程がある。一つは，スピン-格子緩和 (spin-lattice relaxation) と

よばれる（一般に縦緩和とよばれ、緩和時間を T_1 で表す）もので、核スピンのエネルギーが周囲の核の振動や電子配置の変化（双極子の変動）によって受け入れられる過程である。すなわち、核スピンの過剰エネルギーが周囲の格子へ熱エネルギーとして移行することによってスピン緩和が起こる。主な過程が双極子相互作用によることから双極子緩和とよばれることもある。

もう一つの緩和過程は、スピン-スピン緩和とよばれる（横緩和とよばれ、緩和時間を T_2 で表す）ものであり、他の核と相互作用することなく、核スピンの位相のそろった状態からランダムなエントロピーの増大した状態になる過程と電磁波を放射して β から α 状態に戻る過程がある。一般的に $T_1 > T_2$ であり、二つの緩和時間にはある程度相関がある。

飽和した状態から緩和が起こると NMR が観測できるようになるので、繰り返し測定して積算したスペクトルを観測するときには、繰り返し時間の設定に緩和時間を考慮する必要がある。炭素に水素が結合していると縦緩和が起こりやすくなり、 T_1 が短くなる。カルボニル炭素や第四級炭素は特に T_1 が長く、 ^{13}C NMR の通常の測定条件では繰り返し時間内に緩和しきれず、シグナルが小さくなる。また、緩和時間は分子運動の状況や原子核の周囲の状態を反映しているので、スペクトルの帰属に用いることもできる。

4.4.2 NOE

スピン-格子緩和の説明で述べたように、近接する二つの核は結合電子を介して相互作用する（スピнкаップリングする）だけでなく、結合していなくても近くに存在することによって双極子相互作用することができる。そしてスピンの緩和を促進するような影響は、二つのスピン状態の存在比率に影響し、NMR シグナル強度を変化させる。ある特定の核の共鳴周波数で照射するとその核のエネルギー準位間の遷移が速くなり、近隣の核の双極子緩和を促進し、そのシグナル強度を変化させることになる。この現象を、その発見者の名前にちなんで核 Overhauser 効果（nuclear Overhauser effect, NOE）という。とくに分子量の大きな高分子でなければ（分子量 1000 以下）、シグナル強度の増大が見られる。

^{13}C NMR においては、プロトン完全デカップリングにともなう NOE のために、シグナル強度の増大が見られる。この増大効果は最大 3 倍にもなるので、 ^{13}C NMR 測定におけるメリットは非常に大きい。

NOE は空間的な距離を反映するので、 ^1H NMR においても、シグナルの帰属や立体構造の決定に大変有効な情報を提供する。

4.5 二次元 NMR (2D NMR)

これまで見てきた通常のスペクトルは、二次元のチャートに記録されるにもかかわらず、一次元の NMR とよばれる。測定条件を変えながら測定し、二つ以上のパラメーターに対してシグナル強度を求め、二つの周波数軸に対してシグナル強度を等高線図としてプロッ

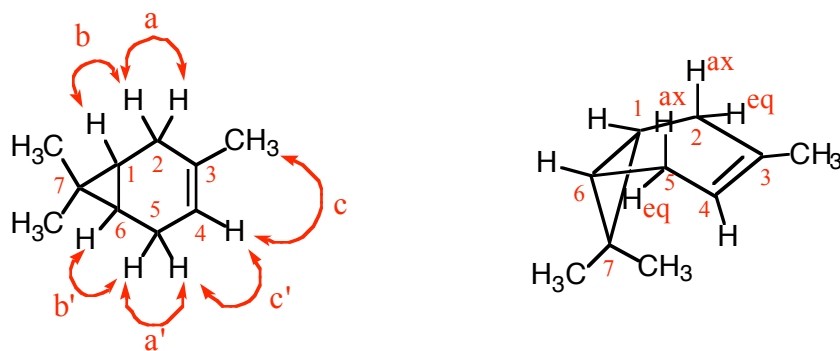
トしたスペクトルを、二次元 NMR (2D NMR) という。この方法によって、シグナル間の相関を明らかにし、複雑な化合物の (溶液中における立体構造も含めた) 構造解析を行うことができる。種々の 2D NMR があり、さらに多次元の NMR を得る技法もあるが、ここでは代表的な 2D NMR スペクトルからどのようなことがわかるか説明する。

その一つは ^1H - ^1H COSY (correlation spectroscopy の略: シフト相関スペクトルの意味) とよばれるものであり、スピンカップリングしている相手の ^1H を示すので、平面的な構造 (原子の結合順) を明らかにするために有用である。 ^{13}C - ^1H シフト相関あるいは ^{13}C - ^{13}C シフト相関を示す 2D NMR スペクトルも、同じように観測できる。これらのスペクトルからは直接結合している C-H あるいは C-C の関係がわかる。

また、NOESY (nuclear Overhauser effect difference spectroscopy の略) では NOE をもつ相手を示し、核の空間的な距離情報を与えるので、立体配座解析に用いることもできる。結晶構造解析では不可能な溶液中における立体構造の解析に使うことができる。

ここでは、 ^1H - ^1H COSY スペクトルの例として、テルペンの一つである 3-カレンのスペクトルを図 4.18 に示す。

x 軸と y 軸には通常的一次元 ^1H NMR スペクトルがプロットされ、COSY シグナルが等高線図として表されている。まず対角線上にシグナルが現れ、対角線からはずれた位置には“交差ピーク”が見られる。交差ピークはカップリングしているプロトン対を示し、強度はスピン結合定数の大きさを示している。



3-カレン(3-Carene)

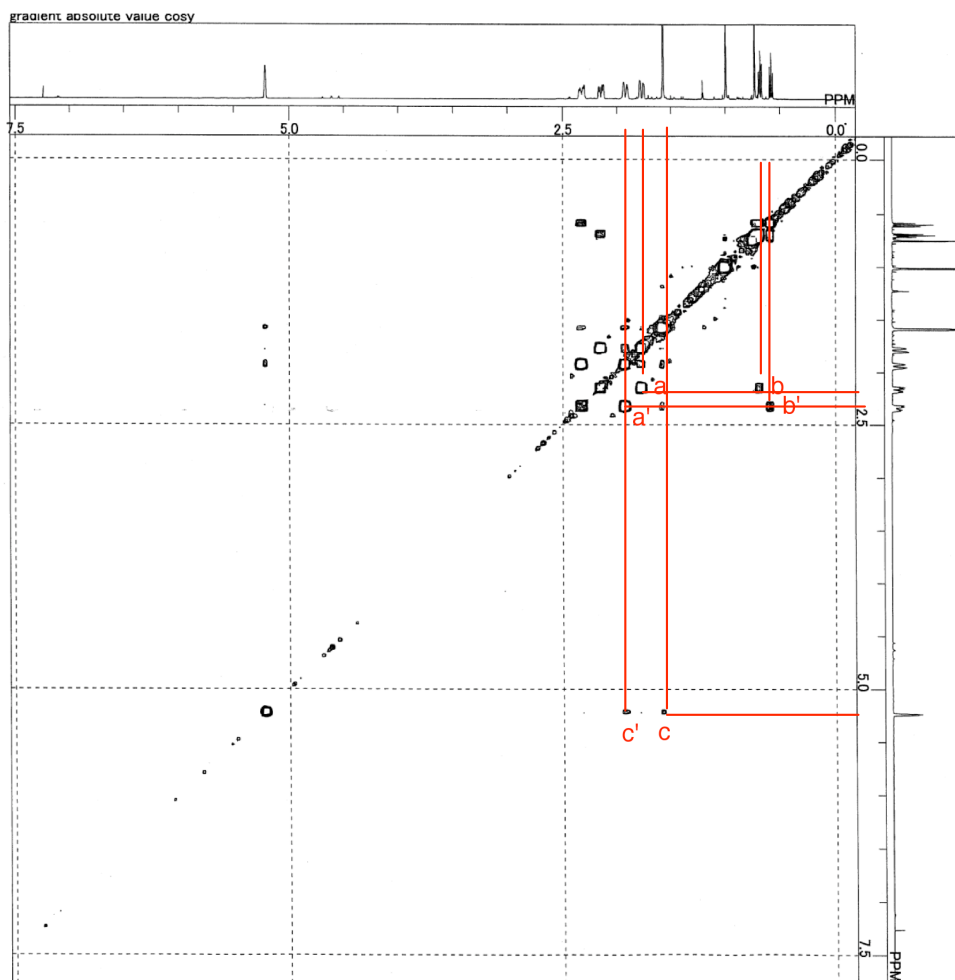


図 4.18 3-カレンの H-H COSY スペクトル。

このスペクトルは次のように説明できる。図の a と a' の強いシグナルはジェミナルカップリングに相当すると考えられ、 δ 1.7~2.3 ppm の四つのシグナルが H2, H2' および H5, H5' の 4H に由来することを示唆する。それらのうちの 1H ずつが中程度の結合定数で H1 および H6 とビシナルカップリングしている (b と b')。このカップリングを示す H2 と H5 は上の右に示したような立体配座でアキシアル位を占めていると思われる (この配座では H1 あるいは H6 の結合との二面角はアキシアル結合の方が小さい)。さらに c と c' の弱いシグナルはオレフィンプロトン (H4) と H5 および 3 位メチル H とのカップリングに帰属される。H4 とカップリングしている H5 の結合の二面角は小さく、エクアトリアル H5 と帰属できる。したがって、観測された水素は、高磁場側から H6, H1, 7 位メチル H (二つのピーク), 3 位メチル H, H2 (ax), H5 (ax), H2 (eq), H5 (eq), H4 と帰属できる。