

化学シフトの基礎

プロトンの電子密度

低い: δ プラス $\rightarrow$ 低磁場
 高い: δ マイナス $\rightarrow$ 高磁場

遮蔽効果

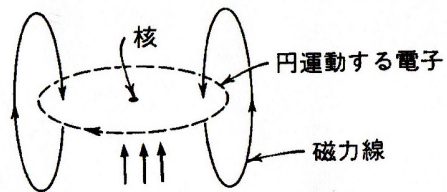


図 4・13 円運動をする電子による核の反磁性遮蔽。↑↑↑は強さ B_0 の静止磁場の方向を表す。円運動をする電子により電流が生じるが、その方向は便宜上正の電荷が流れるように示されている。

オレフィンとアセチレンの場合も考えること

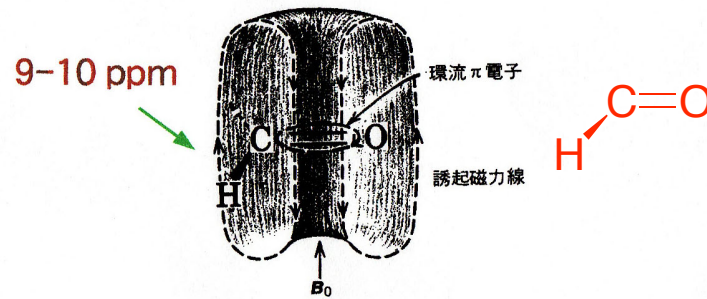
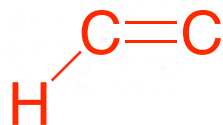


図 4・17 アルデヒドプロトンの非遮蔽化

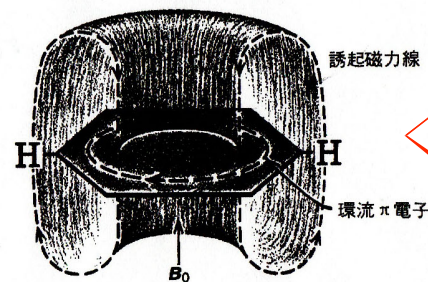


図 4・18 ベンゼンの環電流効果

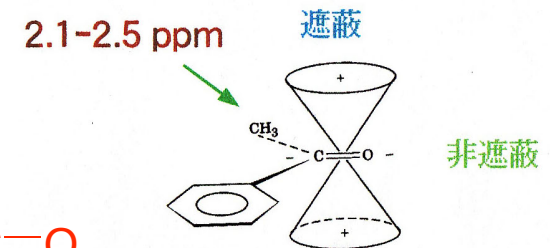


図 4・19 アセトフェノンの遮蔽化部 (+) および非遮蔽化部 (-)

axial より 0.5 ppm 低磁場

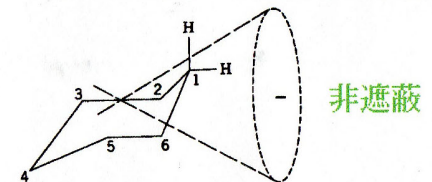
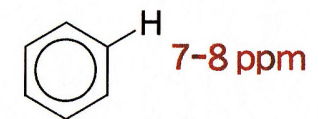


図 4・20 構造の固定した六員環のエクアトリアルプロトンの非遮蔽化

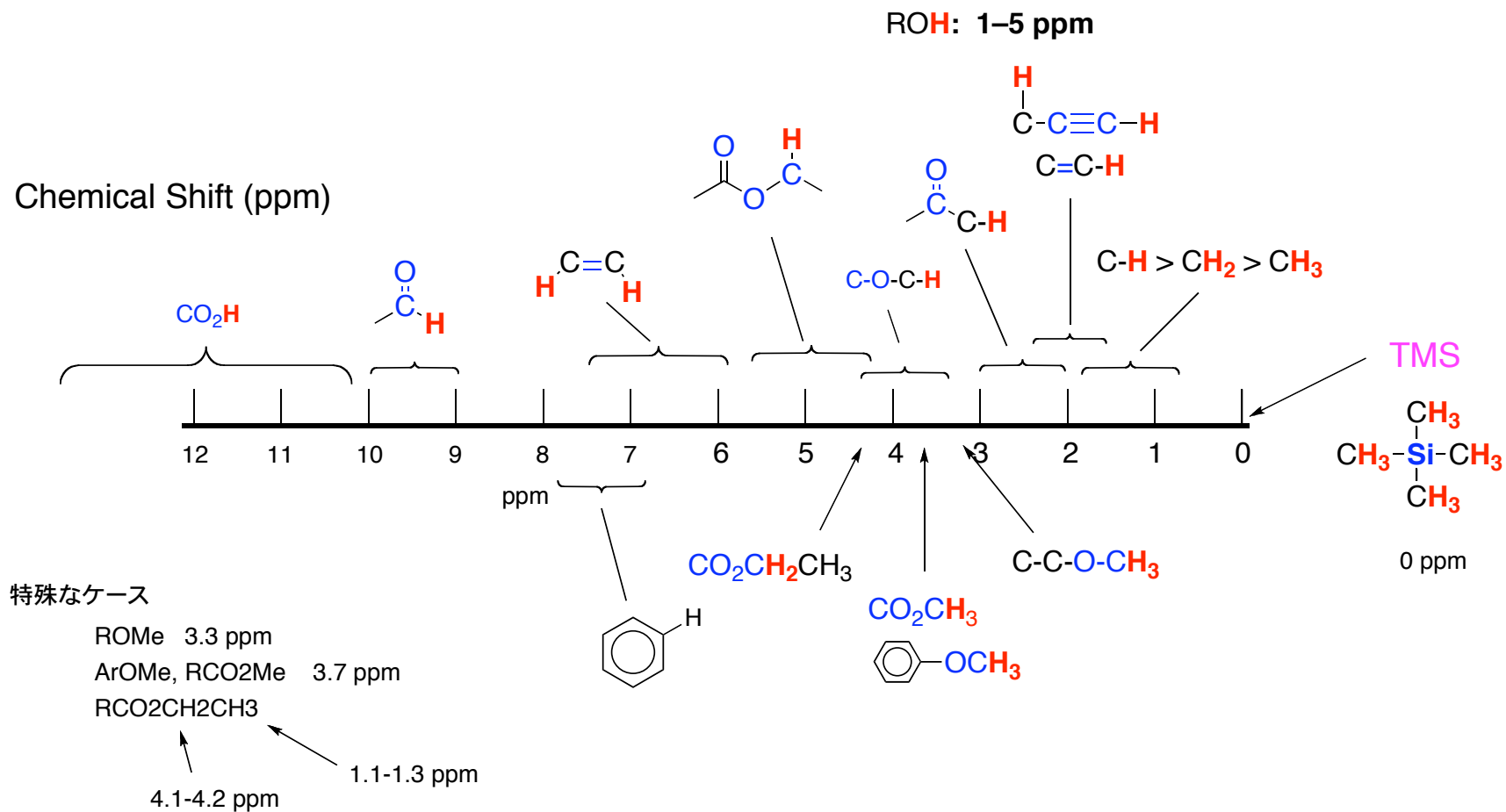


NMR から得られる情報：

Chemical Shift => 官能基

シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数

シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数



Chemical Shift => 官能基

シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数

シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数

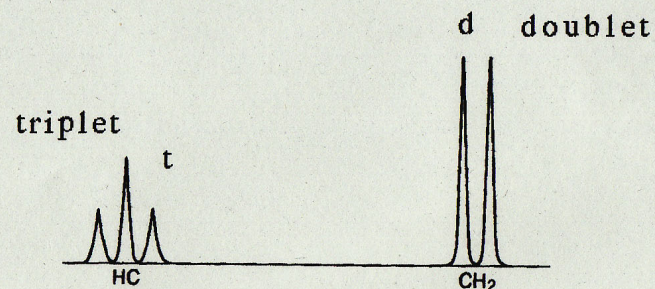


図 4・27 非常に異なった化学シフトをもつ CH と CH₂ のスピン結合

triplet に分裂
する理由

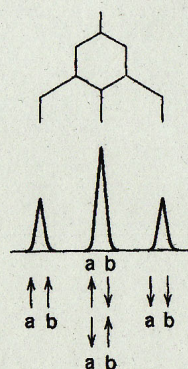


図 4・28 図 4・27 に示した三重線を生じるメチレン基(プロトン a および b)の三つのスピン状態のエネルギー準位

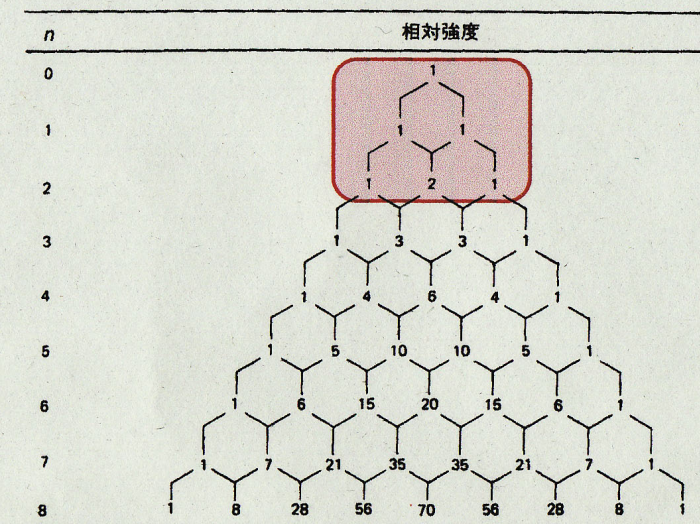


図 4・29 パスカルの三角形。一次の多重線の相対強度。n はスピン 1/2 (たとえばプロトン) のスピン結合している核の数である。

ピークの分裂 = n + 1 本

1 本 : singlet

2 本 : doublet

3 本 : triplet

4 本 : quartet

5 本 : multiplet (quintet)

6 本 : multiplet (sextet)

.....

.....

Chemical Shift => 官能基

シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数 => $n + 1$ 本

シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数

2 + 1

~~3 + 1~~

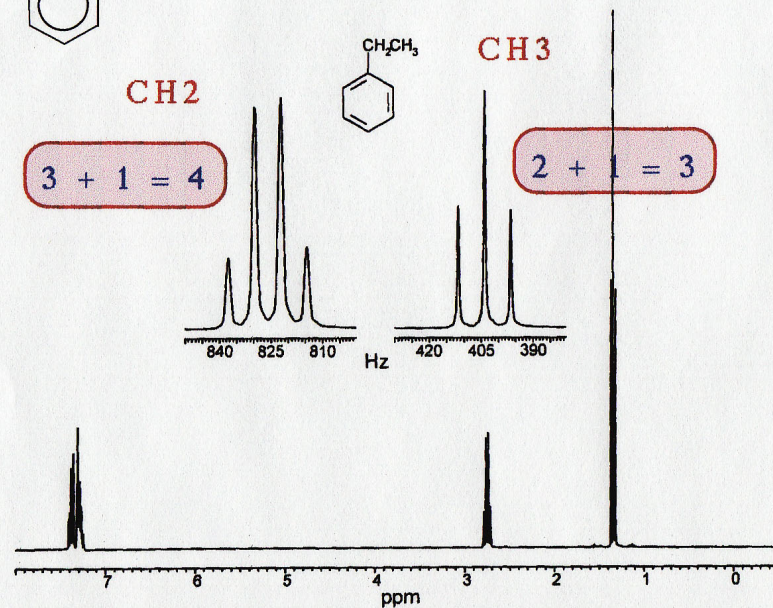
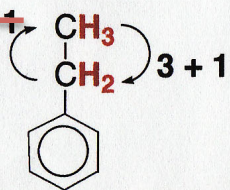
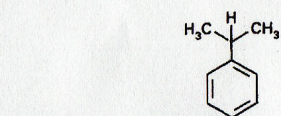
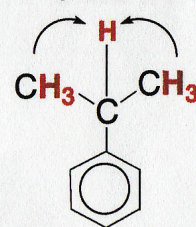


図 4・30 CDCl₃ 中のエチルベンゼンの 300 MHz スペクトル。エチル部分は CH₃ の三重線と CH₂ の四重線により見分けられる。

3 X 2 + 1



5 H

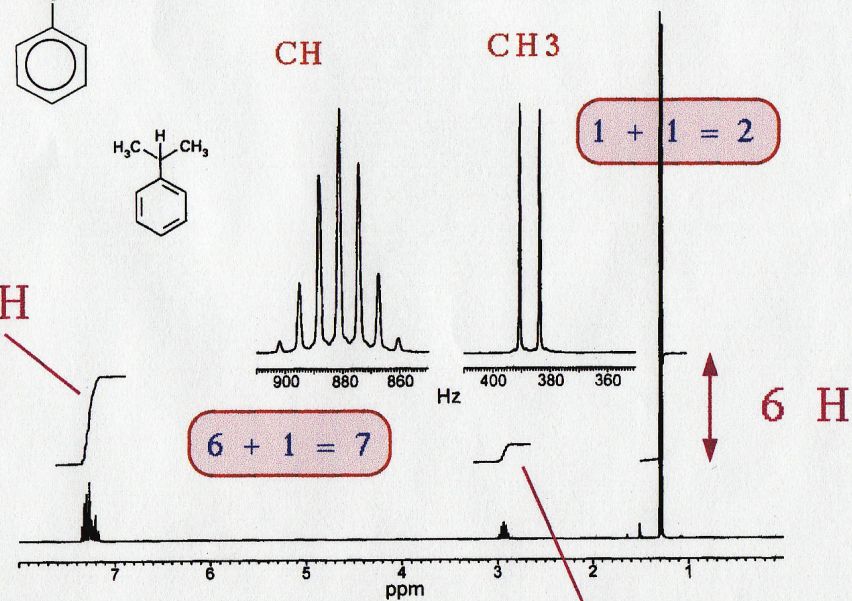


図 4・31 CDCl₃ 中のクメン (イソプロピルベンゼン) の 300 MHz スペクトル。イソプロピル部分は特徴のある 6 個のプロトンの二重線と 1 個のプロトンの七重線により見分けられる。

シグナル分裂のパターン より複雑な場合

10-8 スヒ

その1

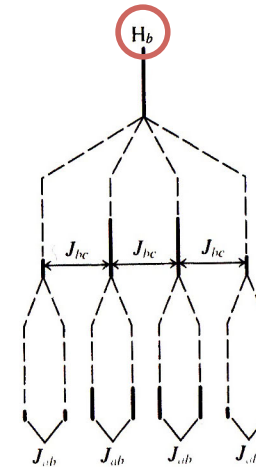
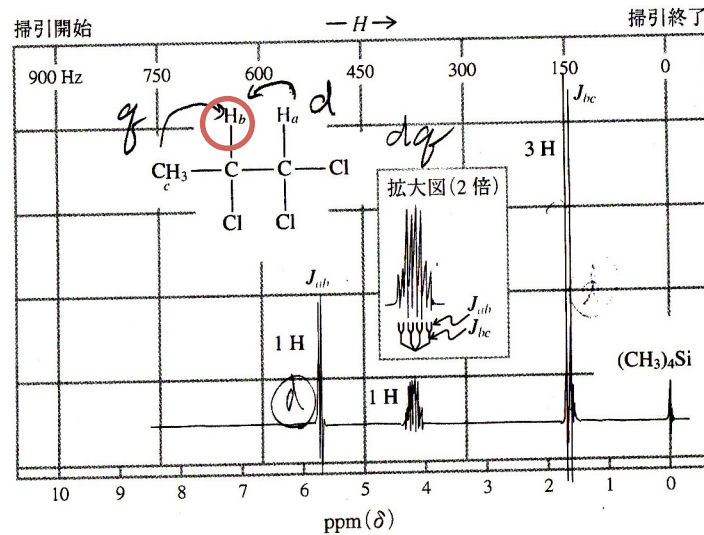
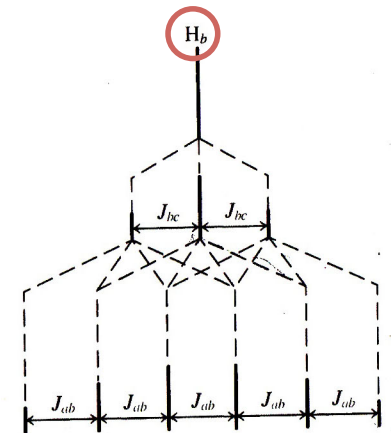
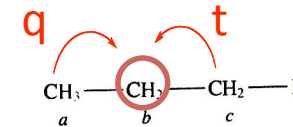
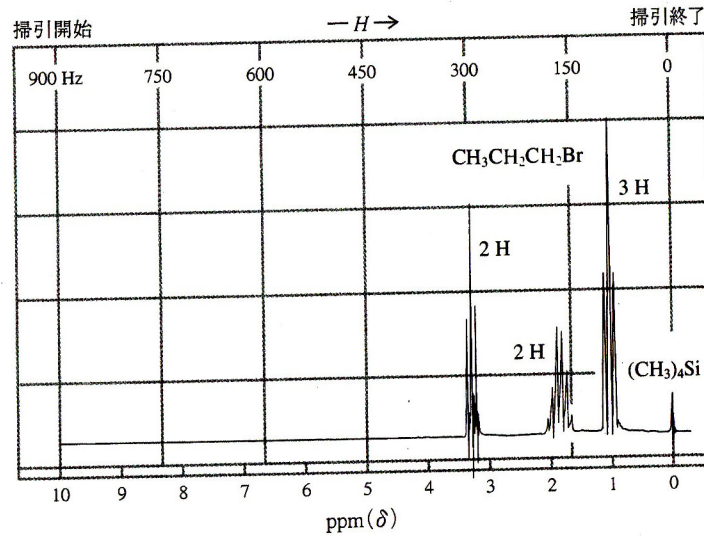


図 10-26

1,1,2-トリクロロプロパンの H_b の分裂パターンは N+1 則を連続的に適用することによって得られる。メチル基とのカップリングにより生じた四重線のそれぞれが、CH の水素によってさらに二重線に分裂している。

その2



二面体角

Karplus の式 (ビシナル 相関関係)

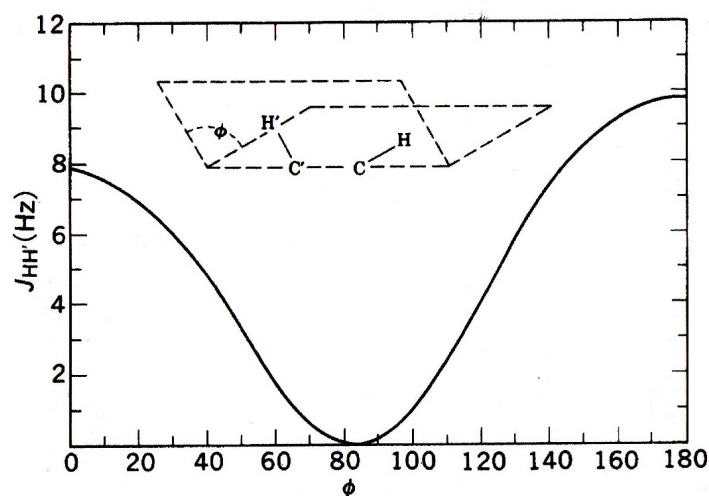
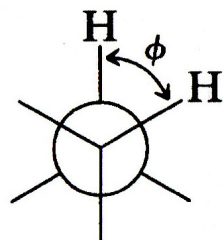
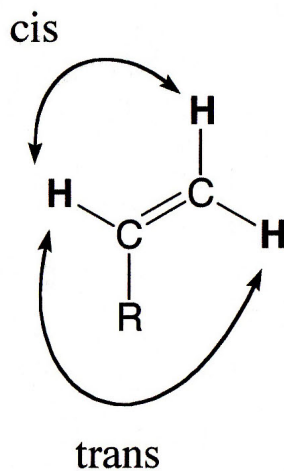
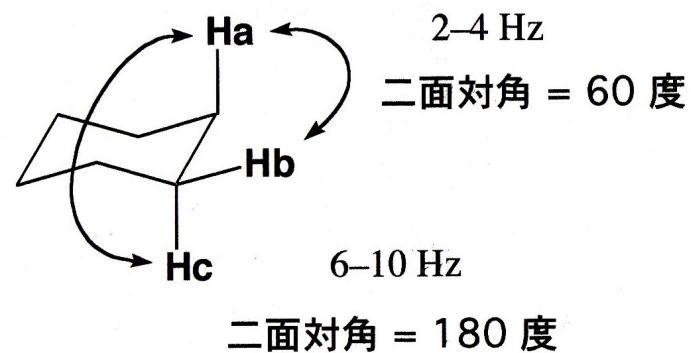


図 4・51 Karplus によるビシナル相関関係, すなわちビシナルプロトンに対する二面角 (ϕ) と結合定数との関係



cis 8–12 Hz
二面对角 = ゼロ

trans 13–17 Hz
二面对角 = 180 度



磁場の大きさとスペクトルの形

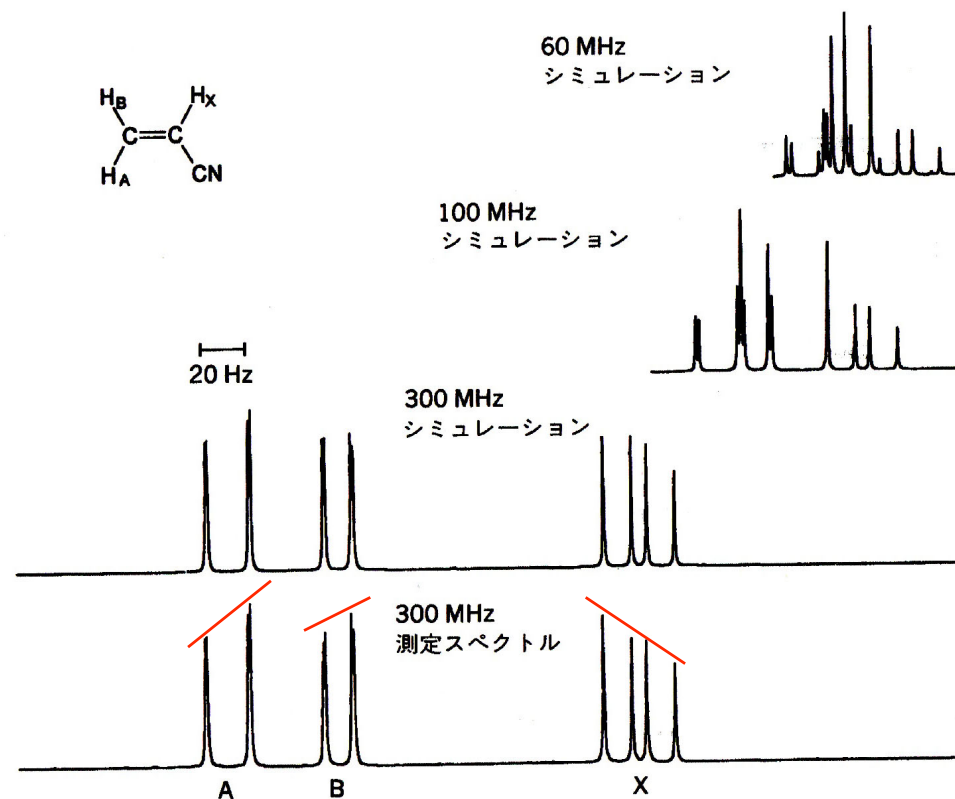


図 4・15 アクリロニトリルの 60, 100, および 300 MHz におけるシミュレーション・スペクトル, 比較のために 300 MHz の実測スペクトル (CDCl_3 中) を示す. スペクトルのシミュレーションについては, 4・8 節の Bruker Instruments のプログラムに関する脚注を参照のこと.