

【技術資料】NMR 入門講座 ③溶液 NMR スペクトルの読み方

概要

核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance:NMR)法は、分子構造や様々な分子間相互作用、分子の運動状態などを調べる手法で、高分子化学、生物化学、医学等の広範囲な分野で活用されています。本講座では溶液 NMR の 1 次元スペクトル(^1H 、 ^{13}C)で何が分かるのかについて説明します。

溶液 NMR のスペクトル(^1H 、 ^{13}C)¹⁾

溶液 NMR では、官能基の種類や組成、官能基間の化学結合といった情報を得ることができます。これらの情報から未知化合物の構造決定を行うことが可能で、特に有機化合物に対しては溶液 NMR が重要な分析法の一つとなっています。ここでは、有機化合物の ^1H 及び ^{13}C の 1 次元 NMR スペクトルについて紹介します。

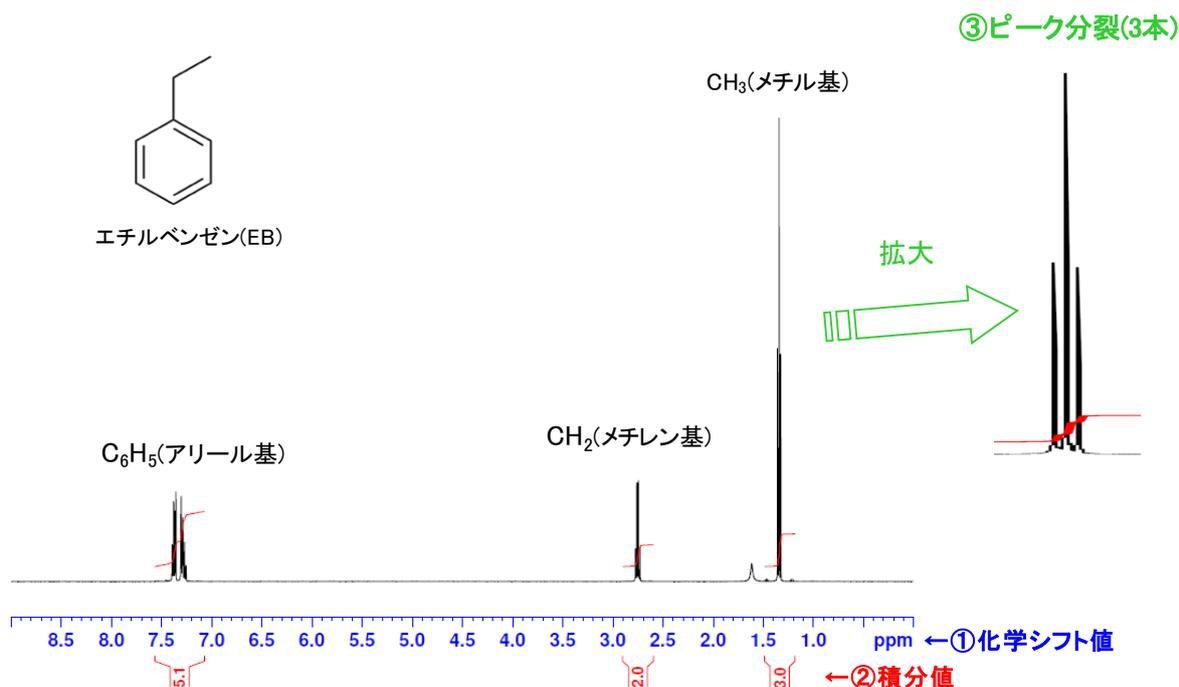
1) ^1H NMR スペクトル

例として、エチルベンゼン(EB)の ^1H NMR スペクトルを【図 1】に示します。

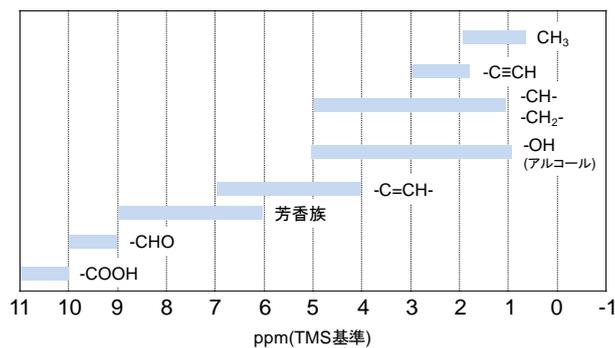
まず、各ピークの①化学シフト値から官能基の種類(メチル基、メチレン基、アリアル基)が分かります(【図 2】に代表的な官能基の化学シフト範囲を示しました)。

また、ピークの下部には、各ピークの面積から求めた②積分値が示されています。この積分値から、官能基に含まれる水素原子数比が分かります。下図では各ピークの積分値がメチル基:メチレン基:アリアル基=3:2:5 となっており、EB の水素原子数に対応していることが分かります。

さらに、③ピーク分裂(間接スピン結合)から官能基付近の ^1H 数が分かります。【図 1】では、メチル基のピークが 3 本に分裂しており、隣接する水素原子が 2 つ(メチレン基)存在することを示しています。



【図 1】EB の ^1H NMR スペクトル



【図 2】 ^1H 核の化学シフト値

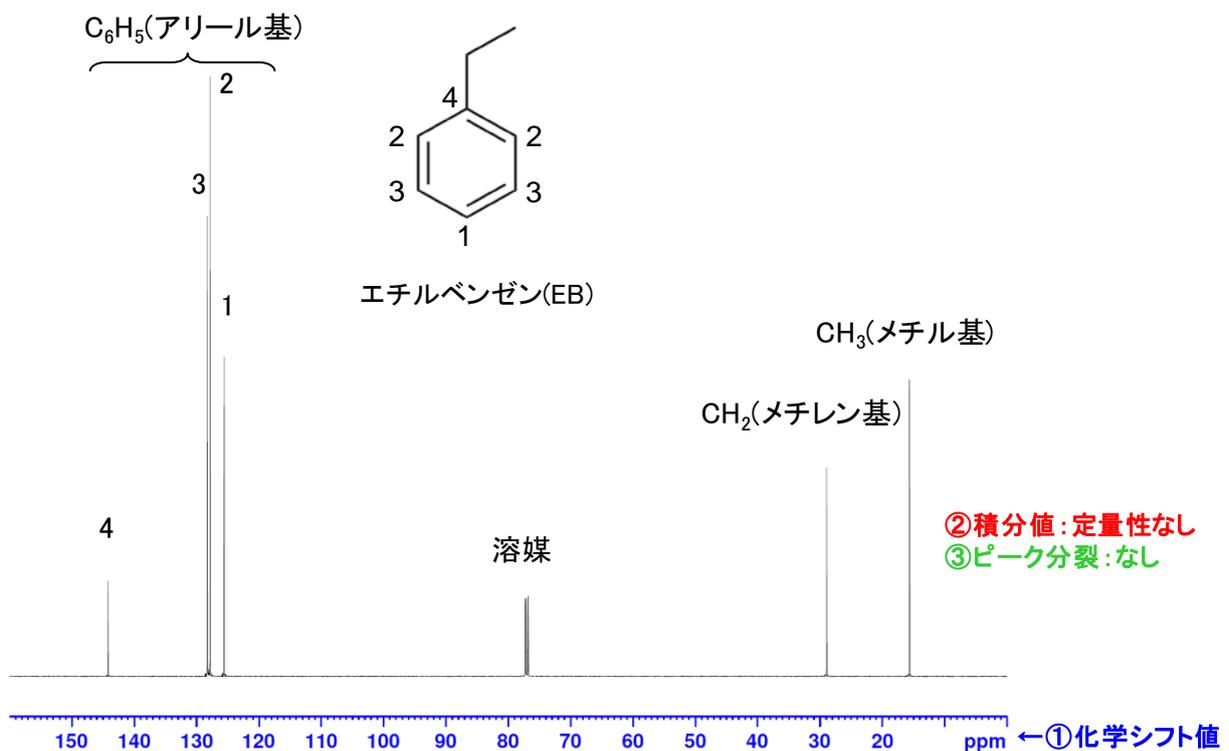
2) ^{13}C NMR スペクトル

例として、EB の ^{13}C NMR スペクトルを【図 3】に示します。

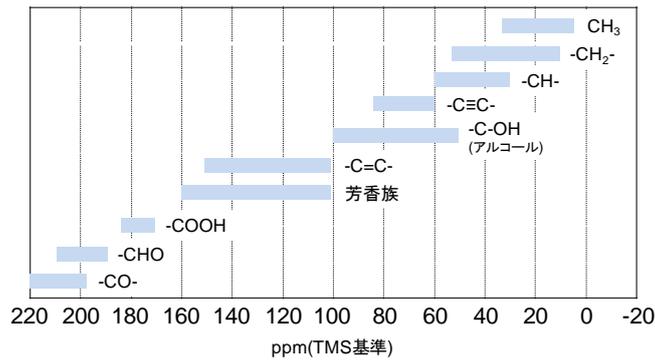
^{13}C NMR スペクトルでも、先ほどと同様に①化学シフト値から官能基の種類を推定できます(【図 4】に代表的な官能基の化学シフト範囲を示しました)。 ^{13}C NMR ではピーク観測範囲が 0~200 ppm と広く、 ^1H NMR よりピークが分離しやすい傾向にあります。EB では、 ^1H NMR で重複していたアリール基のピークが 4 種類観測されています(ピーク 1~4)。

【図 3】の標準的な測定では、ピークの定量性がないため②積分値から炭素数比を求めることができません。定量測定が可能な逆ゲートドデカップリング法を用いれば算出可能ですが、感度は低くなります。

また、【図 3】の測定ではプロトンデカップリングという手法を用いています。これにより ^1H - ^{13}C 間の間接スピン結合(講座①原理(T1712)を参照)が切断されるため、③ピーク分裂は生じません。 ^{13}C 核種の隣接水素数を調べる際には、次に紹介する DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 法がよく用いられています。



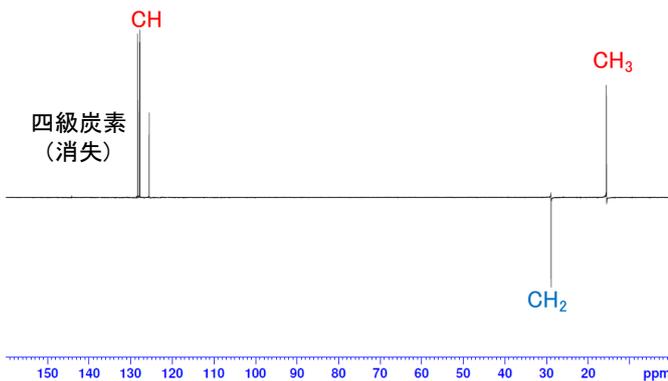
【図 3】EB の ^{13}C NMR スペクトル



【図 4】¹³C 核の化学シフト値

例として、EB の DEPT-135 スペクトルを【図 5】に示します。DEPT 法では ¹³C NMR に類似したスペクトルが得られますが、炭素の級数(水素原子の数)によってピークの現れ方が変化します【表 1】。

DEPT-135 を用いた【図 5】では、メチル基(CH₃)が**正**、メチレン基(CH₂)が**負**、メチン基(CH)が**正**のピークとして観測されています。また、水素との結合を持たない 4 級炭素ピークは消失しています。



【表 1】DEPT 法とピークの向き関係

測定法*	CH ₃	CH ₂	CH	C
DEPT-45	正	正	正	×
DEPT-90	×	×	正	×
DEPT-135	正	負	正	×

*数字は ¹H 核のフリップ角度

【図 5】EB の DEPT-135 スペクトル

まとめ

最後に、ここまで紹介した 1 次元の ^1H , ^{13}C NMR スペクトルから得られる情報を【表 2】にまとめました。

【表 2】 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルから得られる情報まとめ

スペクトルの情報	^1H NMR スペクトル	^{13}C NMR スペクトル
①化学シフト	官能基の種類	官能基の種類 (^1H に比べピーク分離しやすい)
②積分値	水素原子数比の算出	標準法: 定量性なし 逆ゲートッド法: 炭素原子数比の算出
③ピーク分裂	隣接する水素原子数	なし (DEPT 法: 隣接する水素原子数)

簡単な化合物であれば、上記の情報から構造推定が可能です。しかし、分子量が数百以上になるとスペクトルが複雑化し、構造推定が難しくなります。このような場合、上記方法に加えて 2 次元 NMR 法による測定・解析が必要となります。2 次元 NMR 測定例も関連技術資料で掲載しております。あわせてご覧ください。

参考文献

- 1) R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle 著、「有機化合物のスペクトルによる同定法 第 7 版」、荒木峻、益子洋一郎、山本修、鎌田利紘 訳、東京化学同人(2006)。