

¹H-NMR の化学シフト

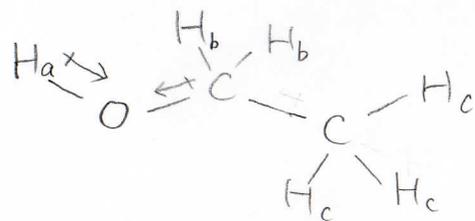
★ 前回のおさらい

- ↑ E
- ↓ ↑ ↑ ↑
 - セーマン分裂
外部磁場に平行なスピンを持つ
2状態にエネルギー差が生じる
 - ↑ B
 - 核磁気共鳴 (NMR)
セーマン分裂した核が電磁波を吸収してスピンの反転する
 - 遮蔽化
電子は外部磁場と逆向きの
局部磁場を発生させる

★ 反遮蔽化の化学シフト

よく使われる原子核 ¹H, ¹³C

$$(\text{核が感じる磁場}) = \underbrace{(\text{外部磁場})}_{\text{共通}} + \underbrace{(\text{局部磁場})}_{\text{核が置かれる環境に依存}}$$



酸素による電子求引で Ha, Hb の近くの電子密度が小さくなる → 反遮蔽化

セーマン分裂の大きさ $H_b > H_c$

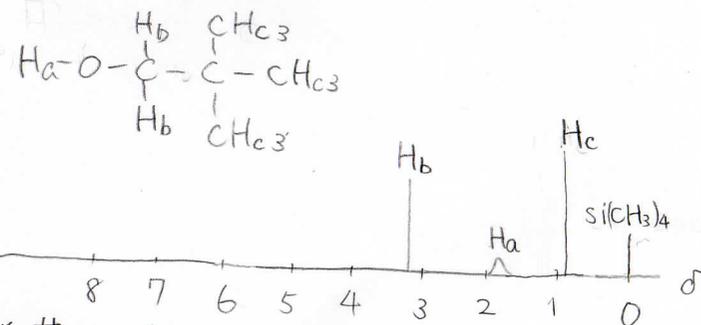
★ 化学シフト

吸収光の周波数は外部磁場の大きさに比例するため、比較が面倒

↓
物質に固有な量 (物質定数) を決める

化学シフト ... $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を基準にした吸収振動数

$$\delta (\text{ppm}) = \frac{\text{Si}(\text{CH}_3)_4 \text{ のピークからの差 (Hz)}}{10^6 \times \text{分光計の振動数 (MHz)}}$$



★ 官能基と化学シフト

官能基	δ / ppm	特徴
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{H}$	0.8-1.0	アルキル水素は 1-2
$\text{R}_2-\text{CH}-\text{H}$	1.2-1.4	
$\text{R}_3-\text{C}-\text{H}$	1.4-1.7	
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{H}$	2.1-2.6	ケトンの α 水素は 2-2.5
$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{OH}$	3.3-4.0	アルコール、エーテル、ハロアルカン の α 水素は 3-4
$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{Br}$	3.4-3.6	
$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	0.5-5.0 (測定環境に依存)	