

H-NMR スピン-スピン分裂

☆ 前回までのおさらい

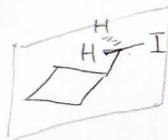
・ 化学シフト → 官能基の判別

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{Si(CH}_3)_4 \text{のピークとの差 (Hz)}}{\text{分光計の周波数 (MHz)}}$$

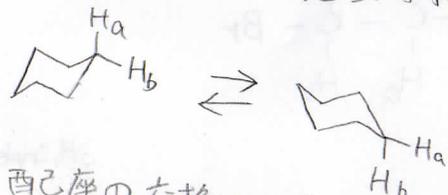
・ 積分比 → 化学的に等価な水素原子の個数比



回転対称



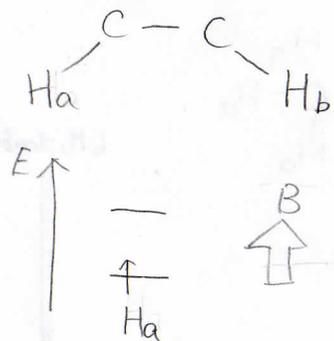
鏡面对称



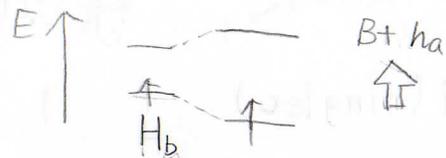
配座の交換による平均化

化学的に等価

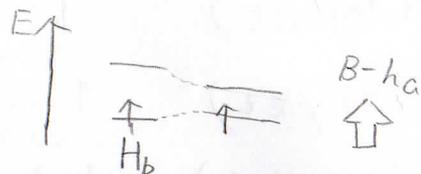
☆ 非等価な隣接水素の影響



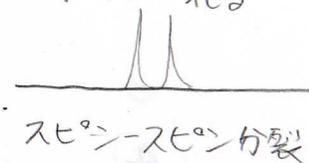
・ Hbに着目したとき、Haが作る磁場も考慮する必要がある



ha: Haのスピンのよって発生する磁場の大きさ



1個のHについてのピークも2本に分かれる



・ 隣接する水素が複数個あるとき
隣接水素が2個(xとy)としたとき、考え得る状態は、4通り

(↑, ↑)

(↑, ↓), (↓, ↑)

(↓, ↓)

3本に分かれ、積分比は1:2:1

隣接水素が3個のとき

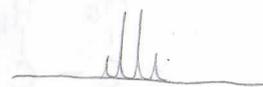
(↑↑↑)

(↑↑↓) (↑↓↑) (↓↑↑)

(↑↓↓) (↓↑↓) (↓↓↑)

(↓↓↓)

4本に分かれ、積分比は1:3:3:1



・スピン-スピン分裂は $N+1$ 則に従うことが多い

等価な隣接
水素の数

ピークの本数	積分比
1 (singlet)	1
2 (doublet)	1:1
3 (triplet)	1:2:1
4 (quartet)	1:3:3:1
5 (quintet)	1:4:6:4:1
6 (sextet)	1:5:10:10:5:1
7 (septet)	1:6:15:20:15:6:1

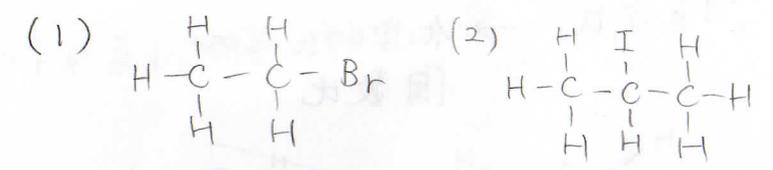
パスカルの三角形

・化学シフトにおける分裂の幅とカップリング定数の関係

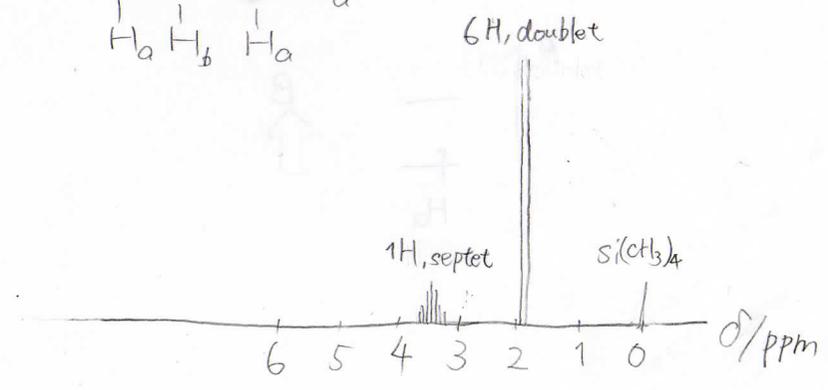
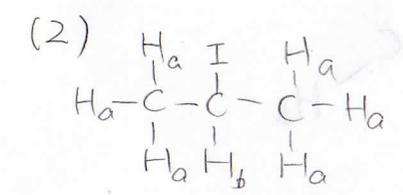
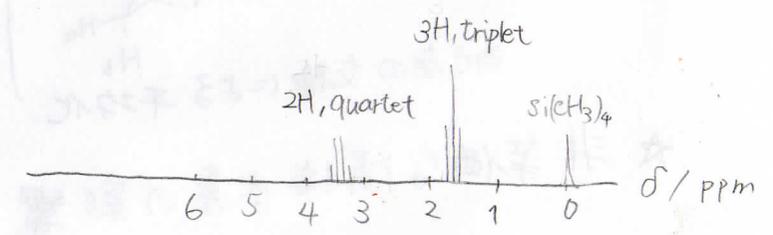
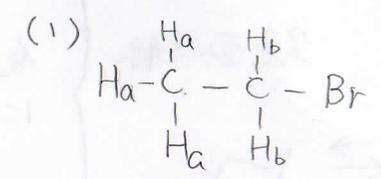
$$\Delta\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{カップリング定数 (Hz)}}{\text{分光計の周波数 (MHz)}}$$

★ 練習問題

次の化合物のNMRスペクトルは？

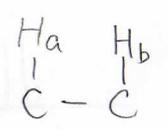
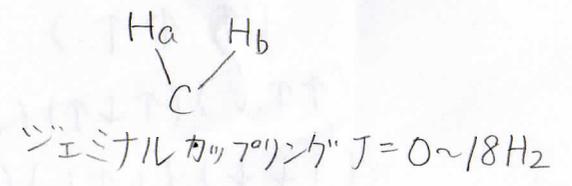


答え

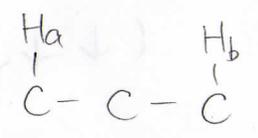


★ カップリング定数

ピークが分裂する幅は隣接水素との位置関係で決まる。この幅に対応する周波数をカップリング定数と呼ぶ。



vicinal coupling: $J = 6 \sim 8 \text{ Hz}$



1,3-coupling: $J \approx 0 \text{ Hz}$
通常は無視できる