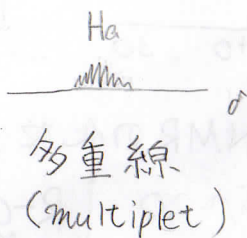
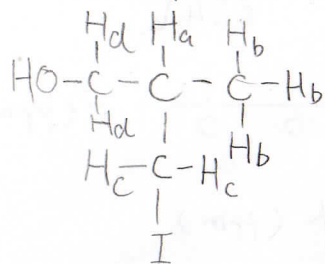


¹³C-NMR

☆ ¹³C-NMR を測定する意義

「スペクトルの単純さ」

¹H-NMR → スピン-スピン分裂



¹³C-NMRなら、スペクトルが複雑化せず、
もっと簡単に化合物の同定ができる!
→ なぜ?

☆ NMR 活性と天然存在比

有機化合物を構成する元素

H, C, O, N, X (ハロゲン), S, ...

分子骨格を

ヘテロ原子

つくる

化合物の物性に大きく影響する

(大体ある!)

レギュラーな元素

↓

(あたりなあたり)

未知物質の構造

同定に適している

NMR 活性な核種

・水素 → ¹H (天然存在比率 99%以上)

・炭素 → ¹³C (天然存在比率 約 1.1%)

天然存在比率が低い → 同一分子内で隣り合う確率低い

→ ¹³C-¹³C カップリングはほぼ起こらない

→ スペクトルは単一線になりやすい!

☆ ¹³C-NMR と ¹H-NMR の違い

・ピーク強度

¹³C の天然存在比が小さい

+

そもそも ¹³C の共鳴強度が小さい

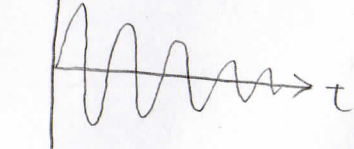
¹H-NMR において
H-¹³C カップリング
が見えないのも同じ

¹H-NMR と同条件で測定すると、¹³C のピーク
のピーク強度は約 1/6000 になる。

↓

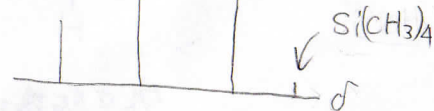
FT NMR による多重ラジオ周波数パルスの
積算で、短時間でも大きなピークが得られる

I ↑ FID



フーリエ変換

⇒



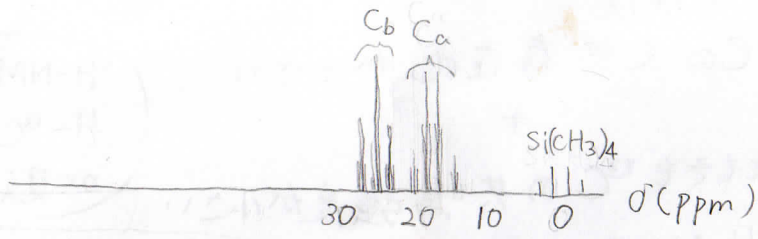
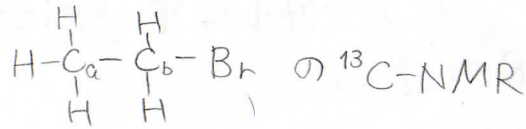
・化学シフトの範囲

¹H-NMR : 約 10 ppm

¹³C-NMR : 約 200 ppm

★ ^{13}C -Hカップリング

近くに核スピンを持つHがあると、大きなスピン-スピン分裂が起こる

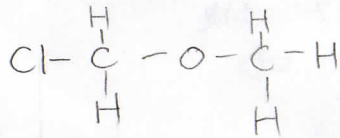


$J^{13}\text{C}-\text{H} = 125 \sim 200 \text{ Hz}$

$J^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H} = 0.7 \sim 6 \text{ Hz}$

広帯域水素デカップリング (プロトンデカップリング) という手法で ^{13}C -Hカップリングは取り除ける

例)



外部磁場 7.05 T における低分解能 NMR

$^{13}\text{C} \rightarrow 75.3 \text{ MHz}$

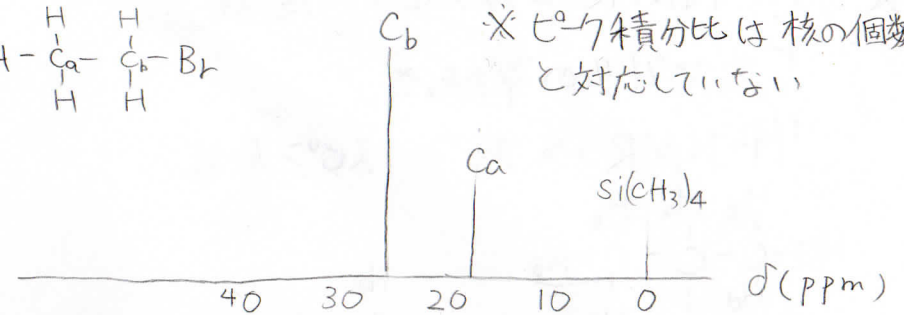
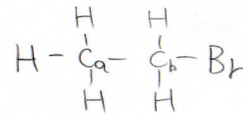
$^1\text{H} \rightarrow 300 \text{ MHz}$

両方の周波数のラジオ波を当てる



^1H は ^{13}C より素速く α と β の交換が起こる (デカップリング)

デカップリング後の ^{13}C -NMR



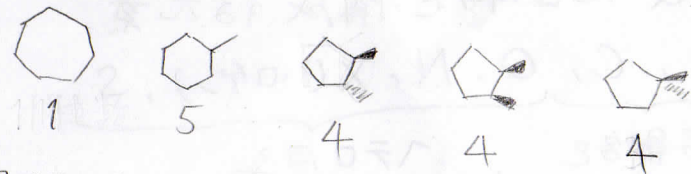
★ 代表的な ^{13}C -NMR の化学シフト (ppm)

$\text{R}-\text{CH}_3$: 5~20	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$: 25~50
R_2-CH_2 : 20~30	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OR}$: 50~90 (OH)
R_3-CH : 30~50	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$: 170~180
R_4-C : 30~45	

★ 異性体の判別

^{13}C -NMR のピークの本数 = 化学的に等価な炭素の数

例) C_7H_{14}



★ 練習問題

分子量 70 の炭化水素で、 ^{13}C -NMR のピークが 4 本だった。考え得る構造は?

答え

分子量 70
 C_5H_{10} (不飽和度 1)

シクロアルカンかアルケン

