

付 録 A シフト位置に対する官能基の効果 (60 Mz のデータ)

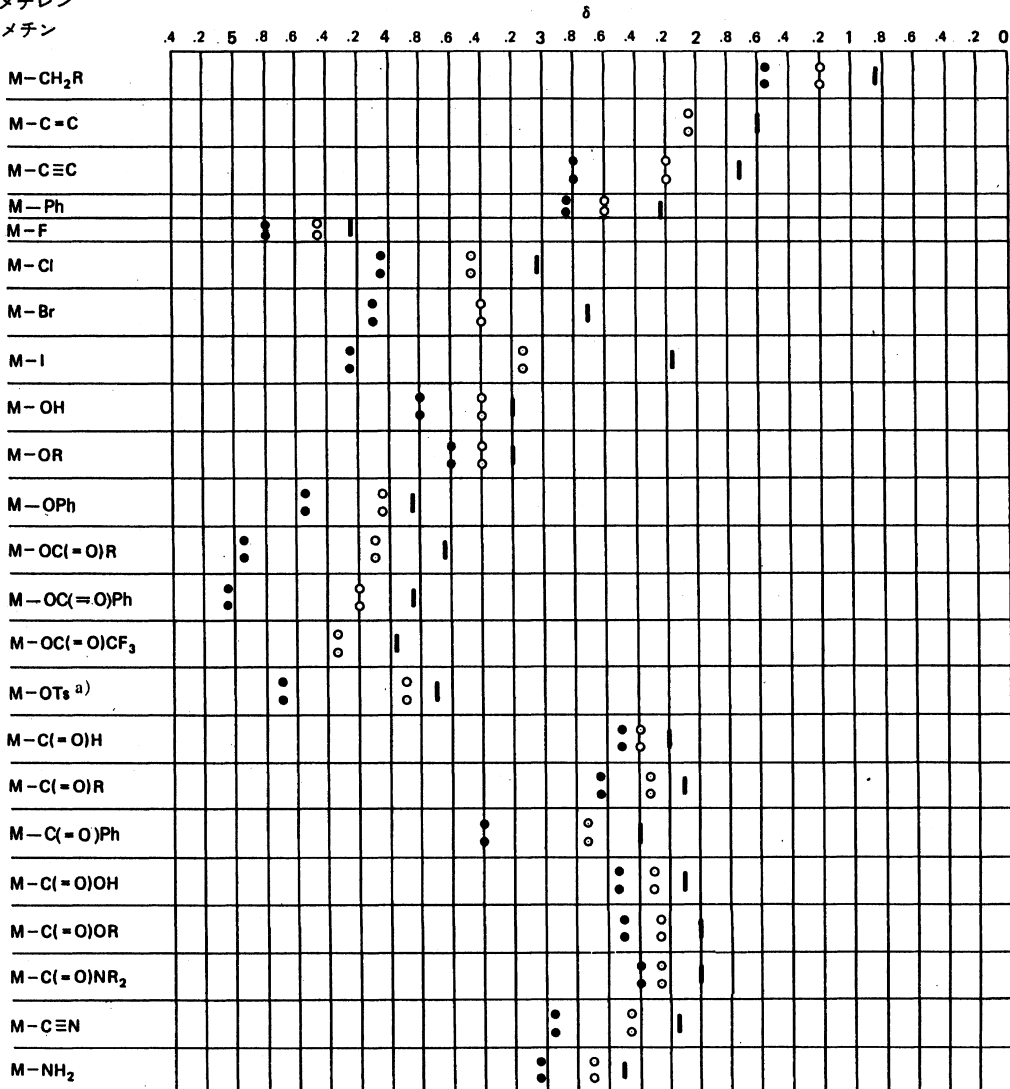
図 A・1 と図 A・2 には、脂肪族化合物で 1 個の官能基に隣接した、または 1 個離れた CH_3 , CH_2 , および CH 基の化学シフトをまとめてある。炭化水素では、これらのプロトンの δ 値は、メチルプロトンで約 0.90, メチレンプロトンで約 1.25, およびメチンプロトンでは約 1.50 に存在する。一例として、図 A・1 の 7 行目では、 CH_3Br のプロトンの δ 値は約 2.70, RCH_2Br のメチレンプロトンは約 3.40 で、また R_2CHBr のメチンプロトンは約 4.10 である。

シフト位置は溶媒または濃度で変化するが、一般

にはこれらの変動は極性の強い溶媒または水素結合が存在しない場合は大きくない。図に示されたシフト位置は通常の CCl_4 または CDCl_3 溶媒が用いられた場合の平均値であり、その範囲は、0.5 ppm 以内である。これらの値は Jackman と Sternhell, Chamberlain, Bovey, K. Nukada, *et al.*, *Anal. Chem.*, **35**, 1892 (1963), および G. V. D. Tiers (“NMR Summary”, 3 M Company, St. Paul, Minnesota) などの文献から集めた。

図 A・1 脂肪族化合物の官能基に隣接した (α 位) 炭素原子と結合したプロトンの化学シフト (M-Y)

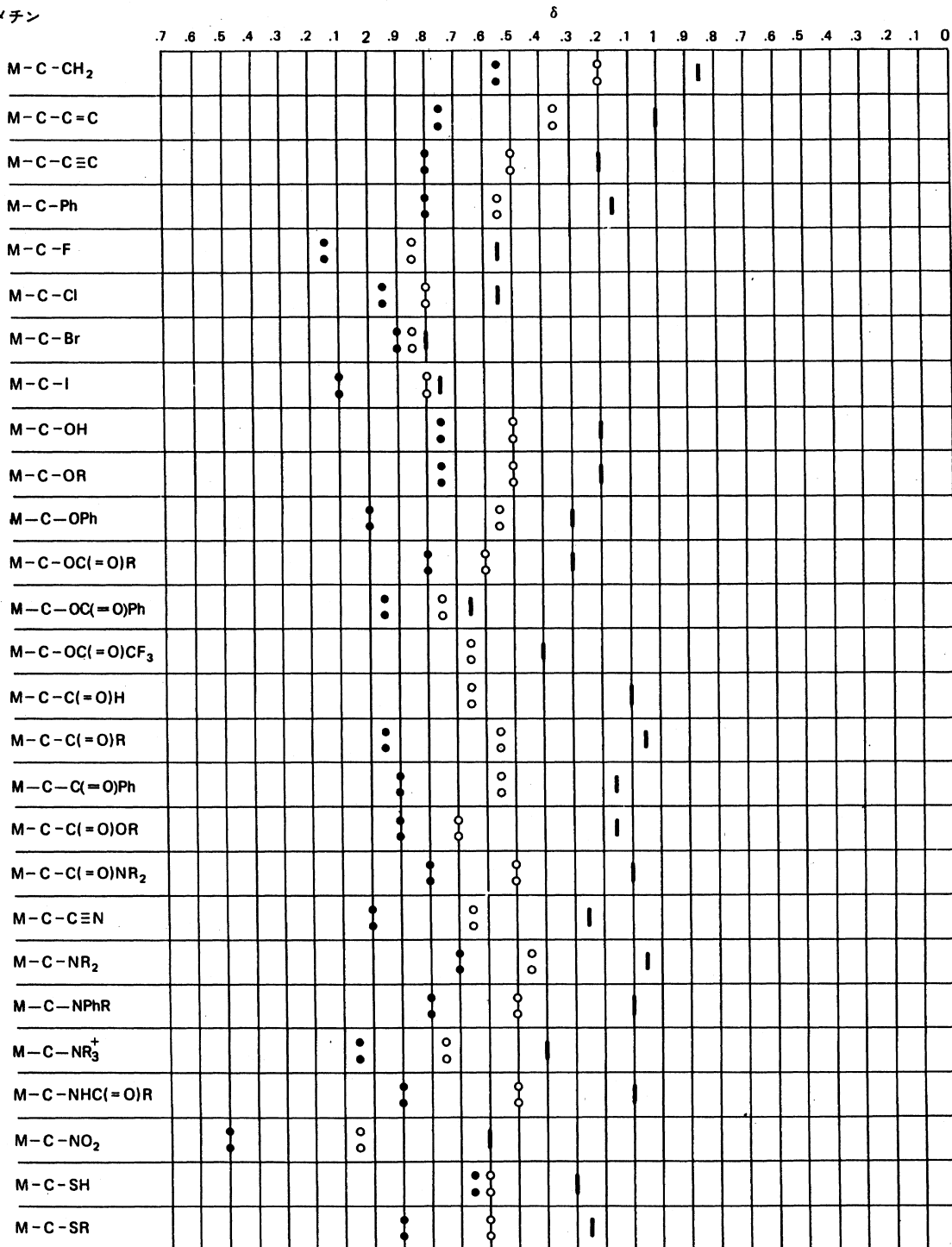
- I M = メチル
- M = メチレン
- M = メチン



a) Ts: $-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, *p*-トルエンスルホニル基を示す。

図 A・2 脂肪酸化合物の官能基から1個離れた(β位)炭素原子と結合したプロトンの化学シフト (M-C-Y)

- M = メチル
- M = メチレン
- ⊖ M = メチン



付録 B 2個または3個の官能基(Y-CH₂-Z と Y-CH(Z)-

への影響

Shoolery の法則 [B. P. Dailey, J. W. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3977 (1955) および J. N. Shoolery, "Varian Technical Information Bulletin", Vol. 2, No. 3, Palo Alto, CA (1959)] によれば, 2個の官能基のついたメチレン基のシフトの位置は下表 B・1 の遮蔽定数の加成效果によって計算ができる. 遮蔽定数の和を CH₄ の位置 δ 0.23 に加えればよい.

C₆H₅CH₂Br の -CH₂- のプロトンのシフト値を計算すれば,

$$\text{C}_6\text{H}_5 = 1.85$$

$$\text{Br} = \underline{2.33}$$

$$4.18$$

$$\text{CH}_4 \quad \underline{0.23}$$

$$4.41$$

これらの遮蔽定数は図 B・1 (次ページ) を作製するのに用いられた. 元の定数の組にいくつかの値が加えられている. 図 B・1 はまた, 2個の官能基のついたメチレン基のシフト位置を, 上部の官能基と対角線上の官能基との交点の囲みの中の δ 値から探

し出すのに用いられる ("里程早見表" 型の表). 囲みの中の上の数字は実測値であり, 下の数字は Shoolery の定数から計算したものである.

これらの遮蔽定数はメチル, メチレン, メチンプロトンに対し, 改訂し, 拡張された値である.

表 B・1 遮蔽定数

Y または Z	遮蔽定数	Y または Z	遮蔽定数
-CH ₃	0.47	-OC(=O)R	3.13
-C=C	1.32	-C(=O)R	1.70
-C≡C	1.44	-C(=O)Ph	1.84
-Ph	1.85	-C(=O)OR	1.55
-CF ₂	1.21	-C(=O)NR ₂	1.59
-CF ₃	1.14	-C≡N	1.70
-Cl	2.53	-NR ₂	1.57
-Br	2.33	-NHC(=O)R	2.27
-I	1.82	-N ₃	1.97
-OH	2.56	-SR	1.64
-OR	2.36	-OSO ₂ R	3.13
-OPh	3.23		

出典: E. C. Friedrich, K. G. Runkle, *J. Chem. Educ.*, **61**, 830(1984); **63**, 127(1986).

表 B・2 は Y-CH₃, Y-CH₂-Z または,

$$\begin{array}{c} \text{Y}-\text{CH}-\text{Z} \\ | \\ \text{W} \end{array}$$
 の化学シフトを計算するのに用いられる。
 $\text{BrCH}_2^2\text{CH}_2^1\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ の CH₂ の化学シフトは
 つぎのように計算される。

	1-CH ₂		2-CH ₂	
	CH ₂ 標準 ^{b)}	1.20	CH ₂ 標準	1.20
	α -OR	2.35	α -Br	2.18
	β -Br	0.60	β -OR	0.15
		4.15		3.53
	実測値: 1-CH ₂	~ δ 3.80		
	実測値: 2-CH ₂	~ δ 3.40		

表 B・2 化学シフトへの置換基効果^{a)}

置換基	プロトンの型 ^{b)}	α 位のシフト値	β 位のシフト値
-C=C-	CH ₃	0.78	
	CH ₂	0.75	0.10
	CH		
-C=C-C-R (X=C または O)	CH ₃	1.08	
Aryl (アリール)	CH ₃	1.40	0.35
	CH ₂	1.45	0.53
	CH	1.33	
-Cl	CH ₃	2.43	0.63
	CH ₂	2.30	0.53
	CH	2.55	0.03
-Br	CH ₃	1.80	0.83
	CH ₂	2.18	0.60
	CH	2.68	0.25
-I	CH ₃	1.28	1.23
	CH ₂	1.95	0.58
	CH	2.75	0.00
-OH	CH ₃	2.50	0.33
	CH ₂	2.30	0.13
	CH	2.20	
-OR (R は飽和)	CH ₃	2.43	0.33
	CH ₂	2.35	0.15
	CH	2.00	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OC}-\text{R}, \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OC}-\text{OR}, \end{array}$ $-\text{OAr}$	CH ₃	2.88	0.38
	CH ₂	2.98	0.43
	CH	3.43 (エステルのみ)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}, \end{array}$ (R はアルキル, アリール, OH, OR', H, CO, または N)	CH ₃	1.23	0.18
	CH ₂	1.05	0.31
	CH	1.05	
-NRR'	CH ₃	1.30	0.13
	CH ₂	1.33	0.13
	CH	1.33	

a) T. J. Curphey の学位論文 (Harvard 大学) より許可を得て転載。

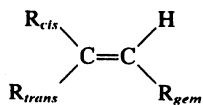
b) 標準的な位置は CH₃ δ 0.87, CH₂ δ 1.20, CH δ 1.55。

またメチンプロトンの化学シフト相関を参照せよ [E. C. Friedrich, K. G. Runkle, *J. Chem. Educ.*, **63**, 127 (1986)]

付録 D 不飽和系および芳香族の化学シフト

表 D・1 の使用法,

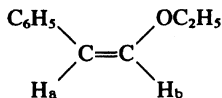
について, つぎのように計算される.



$$\delta_H = 5.25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$

H _a :	C ₆ H ₅ _{gem}	1.35	5.25
	OR _{trans}	<u>-1.28</u>	<u>0.07</u>
		0.07	δ 5.32
H _b :	OR _{gem}	1.18	5.25
	C ₆ H ₅ _{trans}	<u>-0.10</u>	<u>1.08</u>
		1.08	δ 6.33

たとえば, アルケンプロトンの化学シフトは

表 D・1 CCl₄ 中の置換エチレンの化学シフトの置換基定数(Z)

置換基 R	Z			置換基 R	Z		
	gem	cis	trans		gem	cis	trans
-H	0	0	0	/H			
-アルキル	0.44	-0.26	-0.29	-C=O	1.03	0.97	1.21
-アルキル環 ^{a)}	0.71	-0.33	-0.30	/N			
-CH ₂ O, -CH ₂ I	0.67	-0.02	-0.07	-C=O	1.37	0.93	0.35
-CH ₂ S	0.53	-0.15	-0.15	/Cl			
-CH ₂ Cl, -CH ₂ Br	0.72	0.12	0.07	-C=O	1.10	1.41	0.99
-CH ₂ N	0.66	-0.05	-0.23	-OR, R: 脂肪族	1.18	-1.06	-1.28
-C≡C	0.50	0.35	0.10	-OR, R: 共役 ^{b)}	1.14	-0.65	-1.05
-C≡N	0.23	0.78	0.58	-OCOR	2.09	-0.40	-0.67
-C=C	0.98	-0.04	-0.21	-芳香族	1.35	0.37	-0.10
-C=C(共役) ^{b)}	1.26	0.08	-0.01	-Cl	1.00	0.19	0.03
-C=O	1.10	1.13	0.81	-Br	1.04	0.40	0.55
-C=O(共役) ^{b)}	1.06	1.01	0.95	-N $\begin{array}{l} R \\ R \end{array}$	0.69	-1.19	-1.31
-COOH	1.00	1.35	0.74	R: 脂肪族			
-COOH(共役) ^{b)}	0.69	0.97	0.39	-N $\begin{array}{l} R \\ R \end{array}$	2.30	-0.73	-0.81
-COOR	0.84	1.15	0.56	R: 共役 ^{b)}			
-COOR(共役) ^{b)}	0.68	1.02	0.33	-SR	1.00	-0.24	-0.04
				-SO ₂	1.58	1.15	0.95

a) アルキル環は二重結合が環の一部 $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{R} \end{array}$ であることを示す.


b) 共役置換基に対する Z 因子は, 置換基または二重結合がさらに他の基と共役している場合に使用する.
出典: C. Pascual, J. Meier, W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 164 (1966).

表 D・3 アルキンプロトンの化学シフト

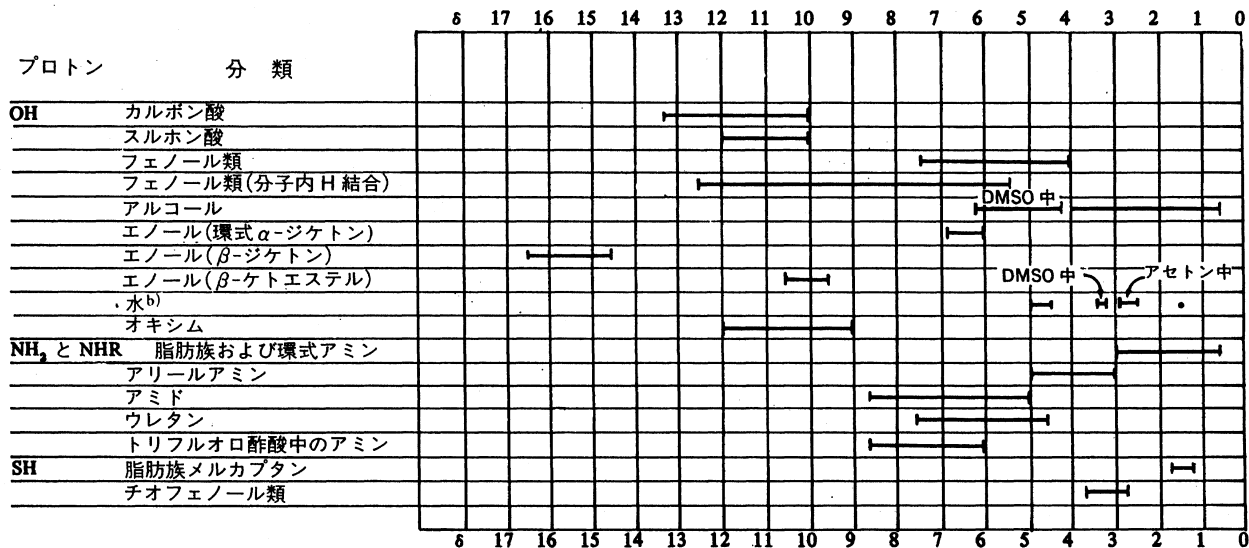
HC≡CR	1.73~1.88
HC≡C-COH	2.23
HC≡C-C≡CR	1.95
HC≡CH	1.80
HC≡CAr	2.71~3.37
HC≡C-C≡CR	2.60~3.10

図 D・1 一置換ベンゼンの環プロトンの化学シフト

	9	.8	.6	.4	.2	8	.8	.6	.4	.2	7	.8	.6	.4	.2	6	δ
ベンゼン											:						
CH ₃ (omp)											:						
CH ₃ CH ₂ (omp)											:						
(CH ₃) ₂ CH (omp)											:						
(CH ₃) ₃ C o,m,p											:	:	:				
C=CH ₂ (omp)											:						
C≡CH o, (mp)											:	:					
フェニル o, m, p											:	:	:				
CF ₃ (omp)											:						
CH ₂ Cl (omp)											:						
CHCl ₂ (omp)											:						
CCl ₃ o, (mp)						:		:									
CH ₂ OH (omp)											:						
CH ₂ OR (omp)											:						
CH ₂ OC(=O)CH ₃ (omp)											:						
CH ₂ NH ₂ (omp)											:						
F m,p,o											:	:	:				
Cl (omp)											:						
Br o, (pm)											:	:					
I o,p,m							:		:	:							
OH m,p,o											:	:	:				
OR m, (op)											:	:					
OC(=O)CH ₃ (mp), o											:	:					
OTs ^a (mp), o											:	:					
CH(=O)o,p,m						:	:	:									
C(=O)CH ₃ o, (mp)						:	:										
C(=O)OH o, p, m						:	:	:									
C(=O)OR o, p, m						:	:	:									
C(=O)Cl o, p, m						:	:	:									
C≡N											:						
NH ₂ m,p,o											:	:	:				
N(CH ₃) ₂ m(op)											:	:					
NHC(=O)R o											:						
NH ₃ ⁺ o											:						
NO ₂ o,p,m					:		:	:									
SR (omp)											:						
N=C=O (omp)											:						

a) Ts: -CH₃, *p*-トルエンスルホニル基を示す。

付録 E ヘテロ原子についてのプロトン

図 E・1 水素結合効果を受けたプロトン (ヘテロ原子についてのプロトン)^{a)}a) 溶媒 CDCl₃、濃度の関数の範囲内の化学シフト。

b) 4・5・1b 節参照。

表 E・1 重水素化した溶媒中に溶解した水の化学シフト



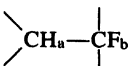
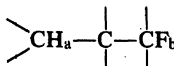
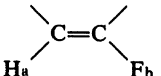
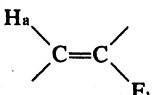
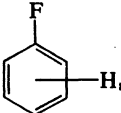
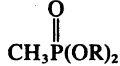
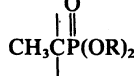
溶 媒	δ
クロロホルム-d ₃	1.5
ベンゼン-d ₆	0.4
アセトン-d ₆	2.75
塩化メチレン-d ₂	1.55
ジメチルホルムアミド-d ₇	3.0
ピリジン-d ₅	5.0
トルエン-d ₈	0.1~0.2
メタノール-d ₄	4.9
アセトニトリル-d ₃	2.1
ジメチルスルホキシド-d ₆	3.35
水-d ₂	~4.75(HDO)

付録 F プロトン-スピン結合定数^{a)}

構造の型	J_{ab} (Hz)	J_{ab} (典型的な場合)	構造の型	J_{ab} (Hz)	J_{ab} (典型的な場合)
	0-30	12-15		0-3	2
CH _a -CH _b (自由回転)	6-8	7	C=CH _a -CH _b =C	9-13	10
	0-1	0		三員環 0.5-2.0 四員環 2.5-4.0 五員環 5.1-7.0 六員環 8.8-11.0 七員環 9-13 八員環 10-13	
			CH _a -C≡CH _b	2-3	
アキシアル-アキシアル	6-14	8-10	-CH _a -C≡C-CH _b -	2-3	
アキシアル-エクアトリアル	0-5	2-3			6
エクアトリアル-エクアトリアル	0-5	2-3			4
					2.5
シス 5-10				J (オルト) 6-10	9
トランス 5-10				J (メタ) 1-3	3
				J (パラ) 0-1	~0
シス 4-12				J (2-3) 5-6	5
トランス 2-10				J (3-4) 7-9	8
				J (2-4) 1-2	1.5
シス 7-13				J (3-5) 1-2	1.5
トランス 4-9				J (2-5) 0-1	1
CH _a -OH _b (交換なし)	4-10	5		J (2-6) 0-1	~0
	1-3	2-3		J (2-3) 1.3-2.0	1.8
C=CH _a -CH _b	5-8	6		J (3-4) 3.1-3.8	3.6
	12-18	17		J (2-4) 0-1	~0
	0-3	0-2		J (2-5) 1-2	1.5
	6-12	10		J (2-3) 4.9-6.2	5.4
CH _a -C≡CH _b	0-3	1-2		J (3-4) 3.4-5.0	4.0
	4-10	7		J (2-4) 1.2-1.7	1.5
	0-3	1.5		J (2-5) 3.2-3.7	3.4
				J (1-2) 2-3	
				J (1-3) 2-3	
				J (2-3) 2-3	
				J (3-4) 3-4	
				J (2-4) 1-2	
				J (2-5) 1.5-2.5	
				J (4-5) 4-6	
				J (2-5) 1-2	
				J (2-4) 0-1	
				J (4-6) 2-3	
				J (4-5) 3-4	
				J (2-5) 1-2	
				J (2-4) ~0	

a) Varian Associates により収集。絶対値。

付録 F (つづき)

構造の型	J_{ab} (典型的な場合)	構造の型	J_{ab} (Hz)	J_{ab} (典型的な場合)
プロトン-フッ素核		プロトン-リン核		
	44-81		630-707	
	3-25	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	2.7	
	0	$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$	13.4	
	1-8	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}$	13.7 (HCCP)	0.5 (HCP)
	12-40	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	16.3 (HCCP)	11.9 (HCP)
	<i>o</i> 6-10 <i>m</i> 5-6 <i>p</i> 2		10-13	
			15-20	
		$\text{CH}_3\text{OP}(\text{OR})_2$	10.5-12	
		$\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	8.8	
		$\text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	9.5	

付録 H 原子核の磁氣的性質^{a)}

同位体	1 T の磁場における NMR 周波数 (MHz)	天然存在比 (%)	一定磁場で の相対感度	磁気モー メント μ	スピン数 I	電気四極子 モーメント $e \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	磁気回転比 γ (rad) (G ⁻¹)
¹ H	42.576	99.9844	1.000	2.79268	1/2		26753
² H	6.5357	1.56×10^{-2}	9.64×10^{-2}	0.85739	1	2.77×10^{-3}	4107
³ H	45.414		1.21	2.9788	1/2		
¹⁰ B	4.575	18.83	1.99×10^{-2}	1.8005	3	7.4×10^{-2}	
¹¹ B	13.660	81.17	0.165	2.6880	3/2	3.55×10^{-2}	
¹² C		98.9			0		
¹³ C	10.705	1.108	1.59×10^{-2}	0.70220	1/2		6728
¹⁴ N	3.076	99.635	1.01×10^{-3}	0.40358	1	7.1×10^{-2}	
¹⁵ N	4.315	0.365	1.04×10^{-3}	-0.28304	1/2		-2712
¹⁶ O		99.76			0		
¹⁷ O	5.772	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}	-1.8930	5/2	-4.0×10^{-3}	-3628
¹⁹ F	40.055	100	0.834	2.6273	1/2		25179
²⁸ Si		92.28			0		
²⁹ Si	8.458	4.70	7.85×10^{-2}	-0.55548	1/2		-5319
³⁰ Si		3.02			0		
³¹ P	17.236	100	6.64×10^{-2}	1.1305	1/2		10840
³² S		95.06			0		
³³ S	3.266	0.74	2.26×10^{-3}	0.64274	3/2	-0.053	2054
³⁴ S		4.2			0		
³⁵ Cl	4.172	75.4	4.71×10^{-3}	0.82091	3/2	-7.9×10^{-2}	2624
³⁷ Cl	3.472	24.6	2.72×10^{-3}	0.68330	3/2	-6.21×10^{-2}	2184
⁷⁹ Br	10.667	50.57	7.86×10^{-2}	2.0991	3/2	0.34	
⁸¹ Br	11.499	49.43	9.84×10^{-2}	2.2626	3/2	0.28	
¹²⁷ I	8.519	100	9.35×10^{-2}	2.7937	5/2	-0.75	

a) "Varian Associates NMR Table", 4th ed. (1964).

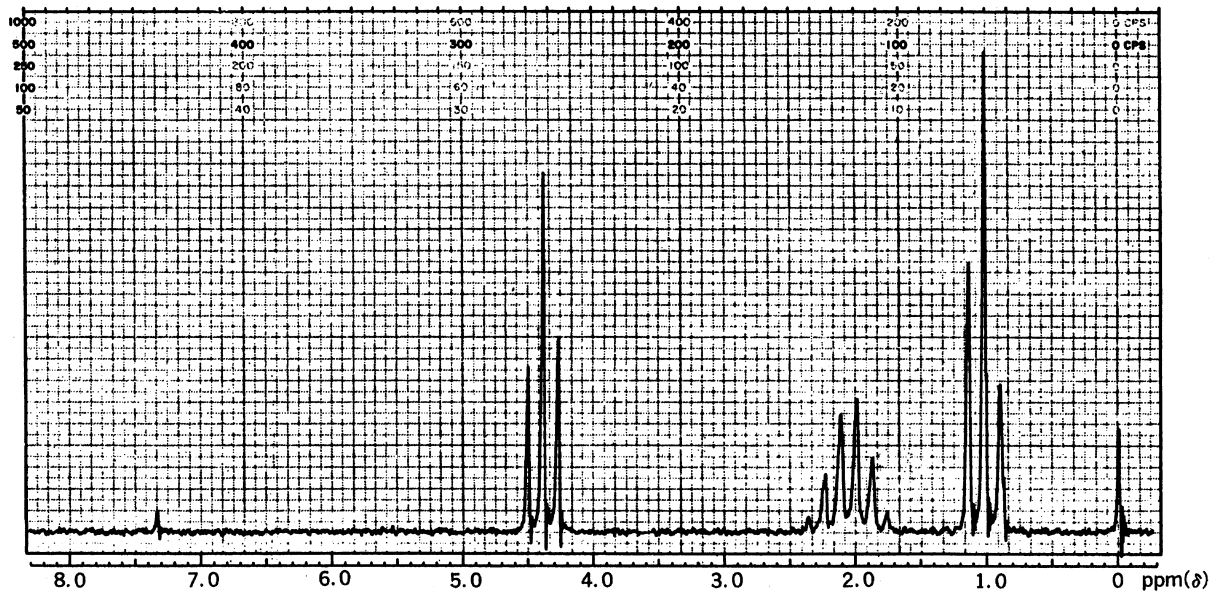


図 4・45 CDCl_3 中の 1-ニトロプロパン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, 60MHz, $A_3MM'XX'$

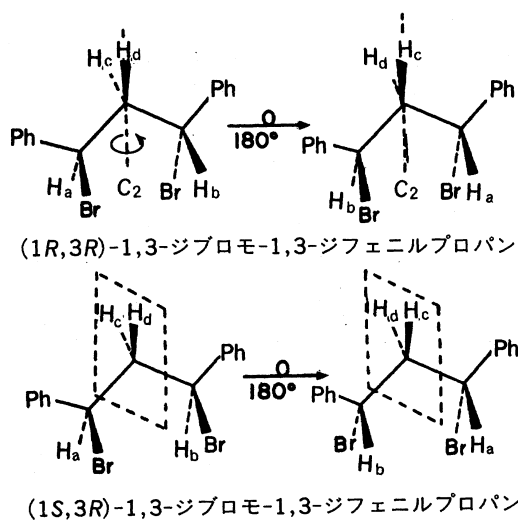


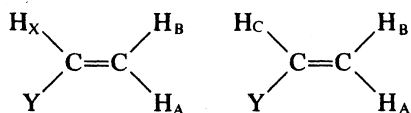
図 4・43 1,3-ジブromo-1,3-ジフェニルプロパンの二つの異性体。(1*R*,3*R*)異性体では H_a と H_b は化学シフトが等価であり, H_c と H_d も同様である。(1*S*,3*R*)異性体では H_a と H_b は化学シフトが等価であるが H_c と H_d はそうではない

べきである。この系は $AA'XX'$, または写實的に書くと $A-XX'-A'$ である。図 4・43 の (1*S*,3*R*) 化合物では $J_{ad}=J_{bd}$ かつ $J_{ac}=J_{bc}$ であるので、この分子では H_a と H_b は磁氣的に等価である。 H_c と H_d の磁氣的等価性については、化学シフトが等価ではないので関係がない。この系は ABX_2 , または $X-AB-X$ と書ける。

4・8 三つの結合定数をもつ AMX, ABX, および ABC 系

2-フランカルボン酸メチル (8章, 化合物8・2) のスペクトルは、三つの結合定数をもつ近似的に一次の AMX 系を表している。各プロトンは 2 組の二重線によって示されている。

三つの結合定数をもつ ABX 系は一次のスペクトルではないが、変形がそれほどひどくないときはしばしばそのパターンを見分けることができる。変形の程度は A および B プロトンのピーク間隔とそれらの結合定数との比の大小に依存する。ビニル構造は、プロトンのシフト位置を決定する置換基 Y の性質によって ABX あるいは ABC 系を示す。



p-クロロスチレン (図 4・44) は、容易に AMX パターンに関係づけられる ABX スペクトルを示す。

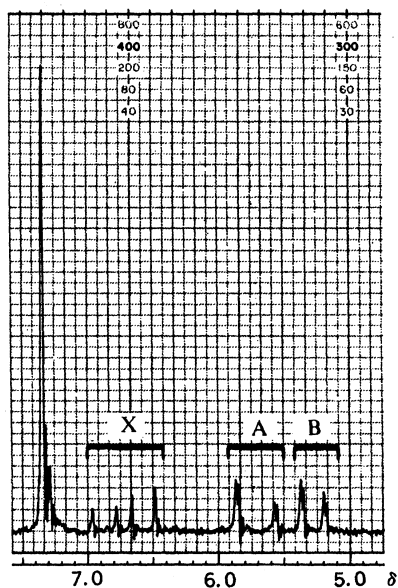
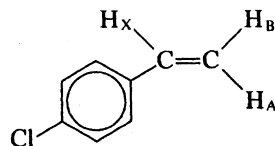
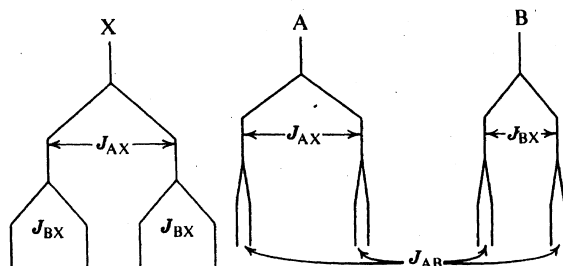


図 4・44 *p*-クロロスチレン, 60 MHz

以下の解析は厳密なものではないが有用である。

プロトン A および B は化学シフトが等価ではない。プロトン A ($\delta \sim 5.70$) は環に相対的に接近しているため、プロトン B に比べて約 25 Hz 非遮蔽化されている。プロトン X ($\delta \sim 6.70$) は環によって強く非遮蔽化されており、プロトン A ($J \sim 18$ Hz) およびプロトン B ($J \sim 11$ Hz) によって分裂する。プロトン A のシグナルはプロトン X ($J \sim 18$ Hz) およびプロトン B ($J \sim 2$ Hz) によって分裂する。プロトン B のシグナルはプロトン X ($J \sim 11$ Hz) およびプロトン A ($J \sim 2$ Hz) によって分裂する。



ビニル系に対する結合定数は特徴的であり、トランス-スピン結合はシス-スピン結合よりも大きく、ジェミナル-スピン結合は非常に小さい (記注: $J_{AX} > J_{BX} \gg J_{AB}$)。

上記の解析はいくつかの点において厳密さに欠け