

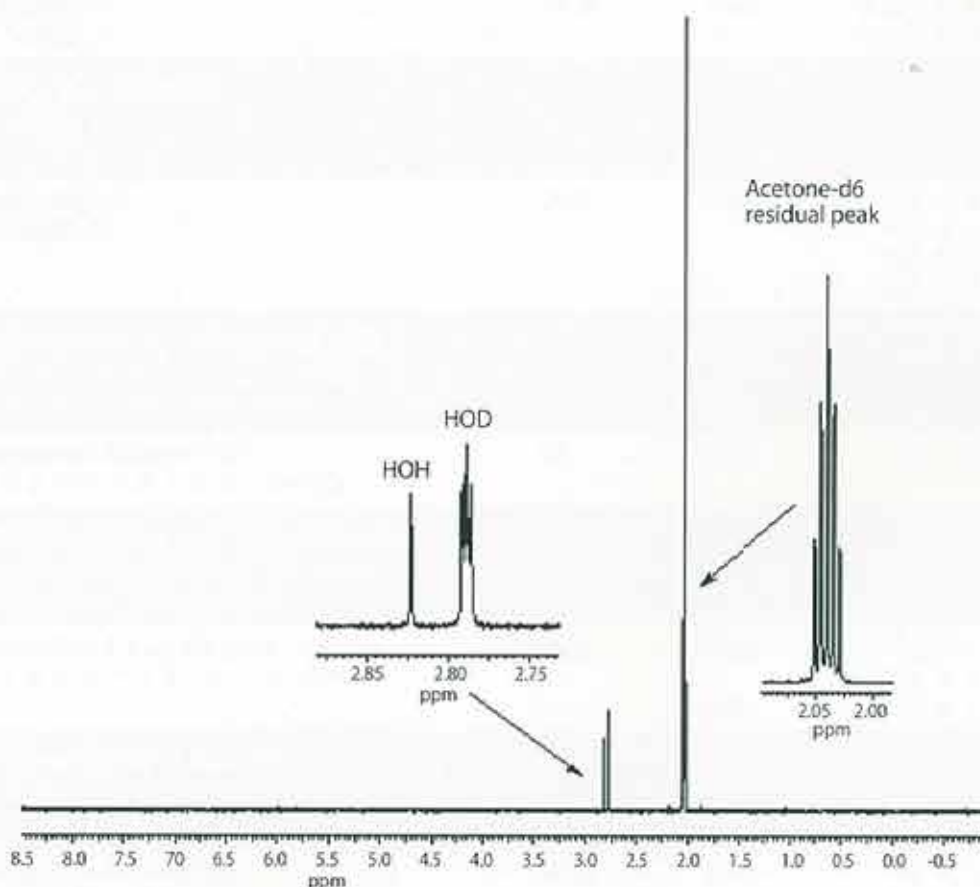
重水素化NMR溶媒における「Double Water Peaks」

^1H -NMR測定時に観測される、NMR溶媒中の「Double Water Peaks」は、1960年代の文献で報告されています (Holmes et al, J. Chem. Phys., 37, 150, 1962)。近年、NMR装置の高磁場化に伴い、「Double Water Peaks」がクローズアップされてきました。

CDCl_3 、アセトン- d_6 、 CD_3CN 、および $\text{DMSO}-d_6$ などのNMR溶媒中には、製造工程や保管状態に由来する微量水分が必ず混入することになります。一般的には、NMR溶媒中の水は、 HOH 、 HOD 、 DOD の3種存在します。したがって純粋なNMR溶媒のプロトンNMRを測定すると、 HOH および HOD の双方が観測され、 DOD は観測されません。

プロトンNMRスペクトルでは、 HOH は単一ピークとして現れます。しかし、 HOD は重水素核(核スピン量子数 $I=1$)とのカップリングに由来する等価な三本の線として観測されます。この時の結合定数 $^2J_{\text{HD}}$ はおよそ1-2Hzです。また、 HOH と HOD の置かれる環境は化学的には完全に同一なわけではありません。したがって、 HOH と HOD の化学シフトは近くに現れますが、完全には重ならず、通常0.03ppm程度の差があります。

下に示すNMRスペクトルは、アセトン- d_6 の HOH および HOD ピークを示しています。化学シフトおよび結合定数は、スペクトルから直接読み取ることができます。



アセトン- d_6 のプロトンNMR

アセトン- d_6 の残存ピークは2.04ppmを中心とする1:2:3:2:1の5本の線として観測されます。結合定数 $^2J_{\text{HD}}$ は2.11Hzです。また、アセトン- d_6 の残存ピークを中心から約150Hz離れた両側に、 ^{13}C に由来する小さなサテライトピークが見られます。

H_2O のピークは2.82ppmにあるシングレットです。

HOD のピークは2.78ppmにある結合定数 $^2J_{\text{HD}}=2.07\text{ Hz}$ である三本の線です。