

機器分析学 I 第 13 回解答

ハロゲン化合物の問題

- MS の $m/z=200.0, 202.0$ のほぼ高さが同じピークから、Br の存在が分かる (M-Br の $m/z=121$ も確認できる)
- Br を除いた 121 と $^{13}\text{C-NMR}$ のシグナル数から、 $6 \leq \text{炭素数} \leq 10$
- $^1\text{H-NMR}$ の積分比を整数比にすると、低磁場から 2:3:2:2。水素数は 9 の倍数 (ここから炭素数 10 では炭素だけで 120 になってしまうので、最大の炭素数は 9 となる)
- $^1\text{H-NMR}$ の 6-8ppm のシグナルと $^{13}\text{C-NMR}$ の 110-160ppm のシグナルから、一置換ベンゼンであることが分かる。(IR の 3064cm^{-1} や $1650-2000\text{cm}^{-1}$ のピークも芳香環由来)
- $^1\text{H-NMR}$ の 3-5ppm には 2 本のトリプレットで整数積分比が 2 のものがあるので、これは連結した 2 つの CH_2 であることが分かる。
- Br-、 C_6H_5 -、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ - の分子量を 200 から引くと 16。つまり -O- と予測できる。
- 以上より組成式は、 $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ と分かった。
- 可能な配列は、 $\text{Ph-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$ か $\text{Ph-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-Br}$ の 2 種。($-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ - は t と t にならない)
- $^1\text{H-NMR}$ のケミカルシフトから、どちらの CH_2 もヘテロ原子 (O, N, ハロゲン) に隣接していると考えられる (芳香族の隣は 2.4-2.7ppm 位)。つまり $\text{Ph-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-Br}$ が正しい。(ちなみに $-\text{OBr}$ は不安定な構造で、この構造をもつ化合物は非常に希)

機器分析学 I 第 14 回解答

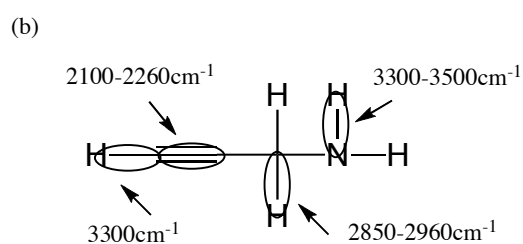
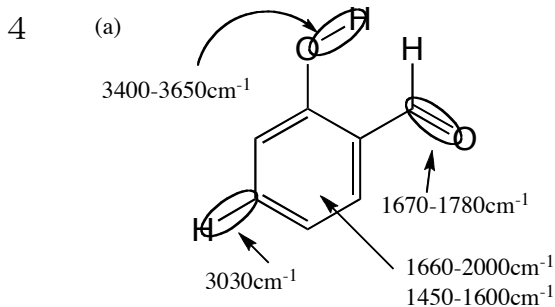
1 (a) ○ (b) X (c) ○ (d) X

2 0.0005cm ($5 \times 10^{-6}\text{m}$)

3 (a) C_{11}H_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6$

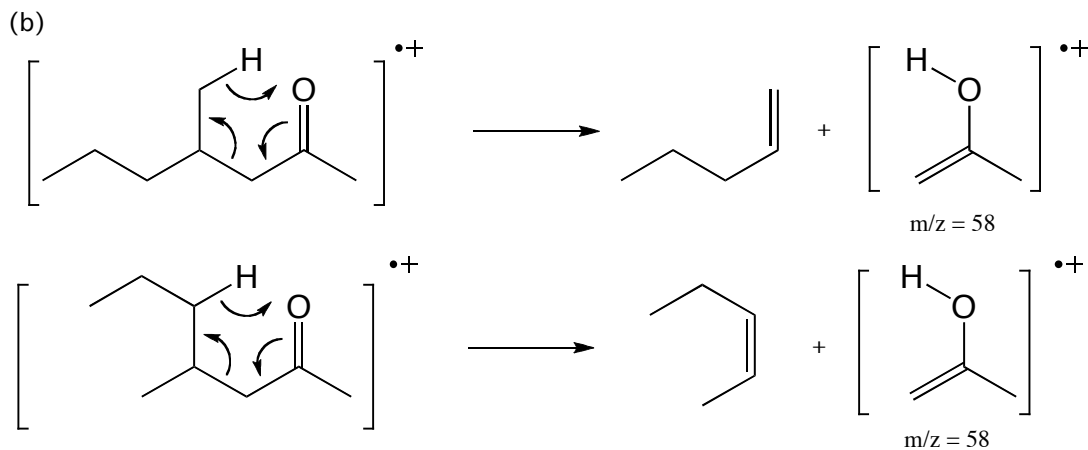
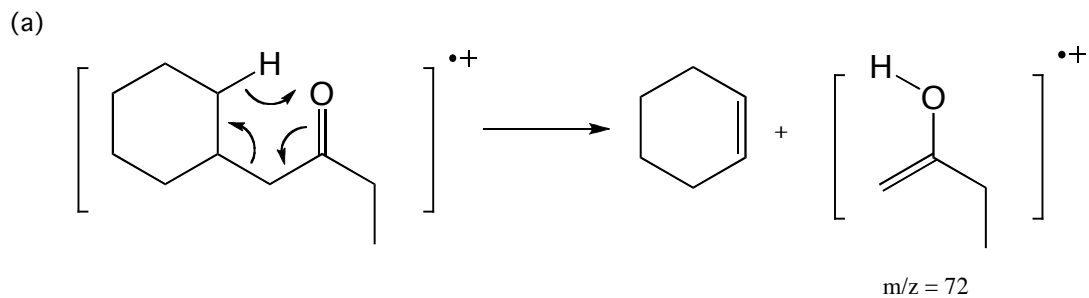
(b) C_9H_4 , C_8H_{16} , $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, CH_4O_6

(c) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$, $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_5$ (窒素ルールにより N が奇数個なのでこの組み合わせしかない)



アルデヒド C-H ($2700-2900\text{cm}^{-1}$) も特徴的

5



6

- ・窒素ルールから奇数個の窒素原子を含む (分子イオンの m/z が奇数)
- ・ ^{13}C -NMR と MS より、 $6 \leq \text{炭素数} \leq 8$ ($12 \times 8 - 14 = 107$, $107 \div 12 = 8$ あまり 11)
- ・ ^1H -NMR の積分比・ケミカルシフト・カップリングより、芳香環 5H (一置換ベンゼン) と CH_2CH_2 -基が存在
- ・これから組成式が $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ に決まる
- ・一置換ベンゼン、エチル基、N、H をならべることができるのは、*N*-エチルアニリンのみ (*N,N*-ジメチルアニリンはメチル基が等価なので、メチル基は 6H のシングレット)。IR でも NH 基が確認できる。

