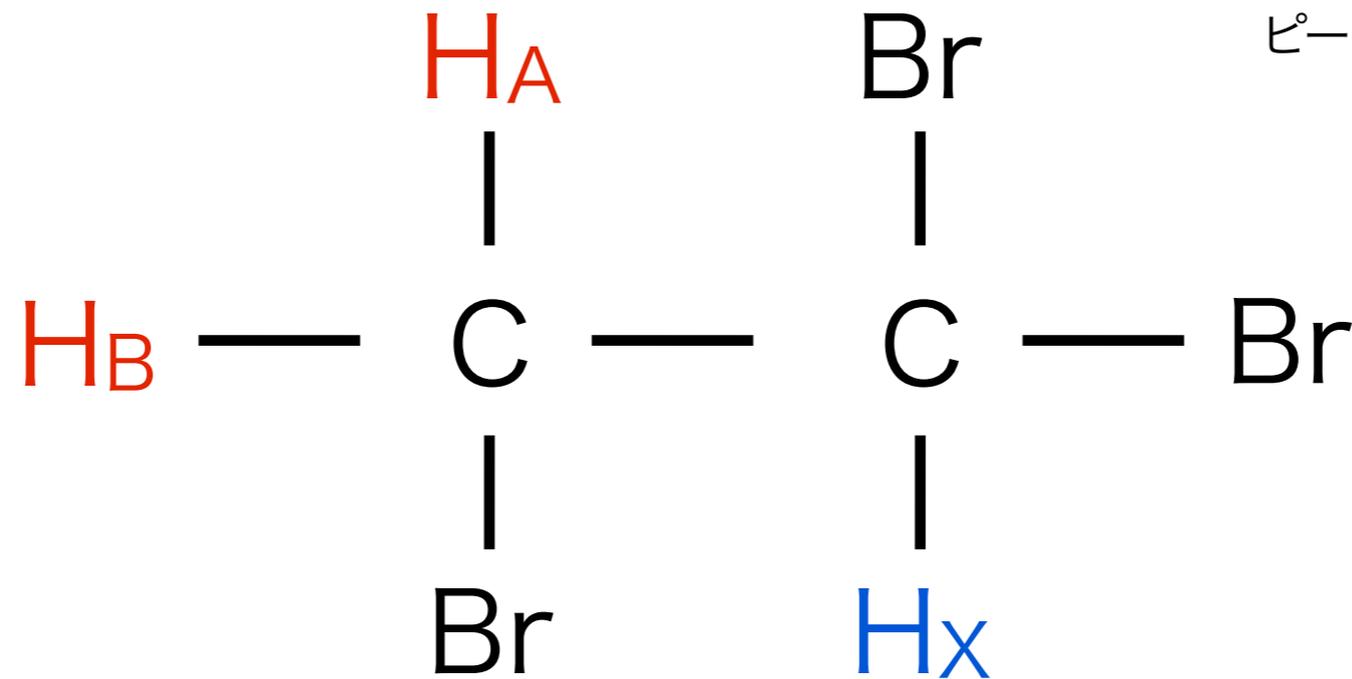
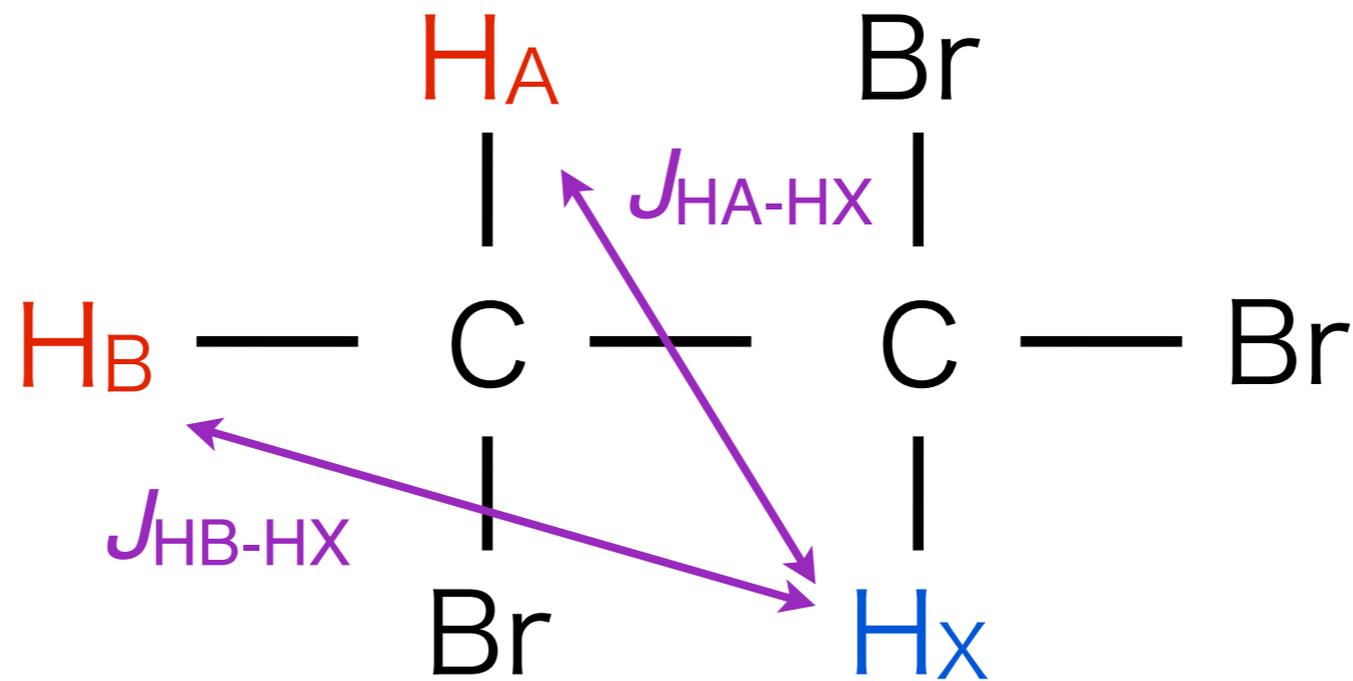


分裂したシグナルの強度比（面積比・積分比）

どれも同じ意味だが、この講義では
ピーク全体の積分比と区別するため
分裂関連では強度比と記載



- H_A 、 H_B は等価
- これら2つのプロトンと非等価な H_X が隣接

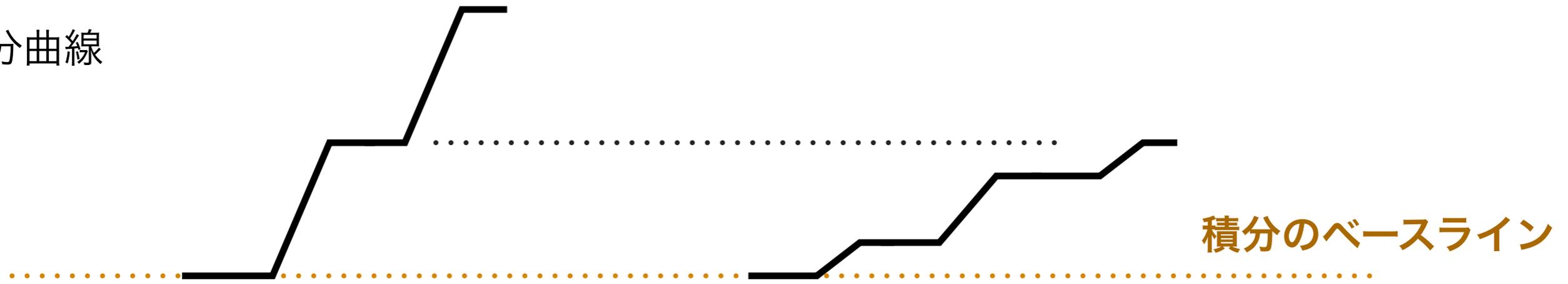


- ① H_A と H_X について考える
それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{H_A-H_X}$)
- ② H_B と H_X について考える
それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{H_B-H_X}$)
ここで H_A と H_B は等価なので、
 - ・ H_A と H_B のケミカルシフトは同じ
 - ・ $J_{H_A-H_X} = J_{H_B-H_X}$
- ③ 分裂後の各ピークを足しあわせる

各ピークの強度比と間隔

CH₂ : CH
2 : 1

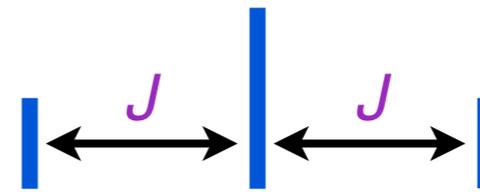
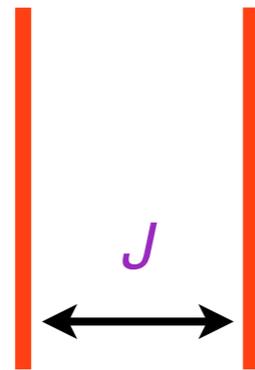
積分曲線



各シグナルが
分裂した
ピークの強度比

1 : 1

1 : 2 : 1



間隔

$$J = J_{\text{HA-HX}} = J_{\text{HB-HX}}$$

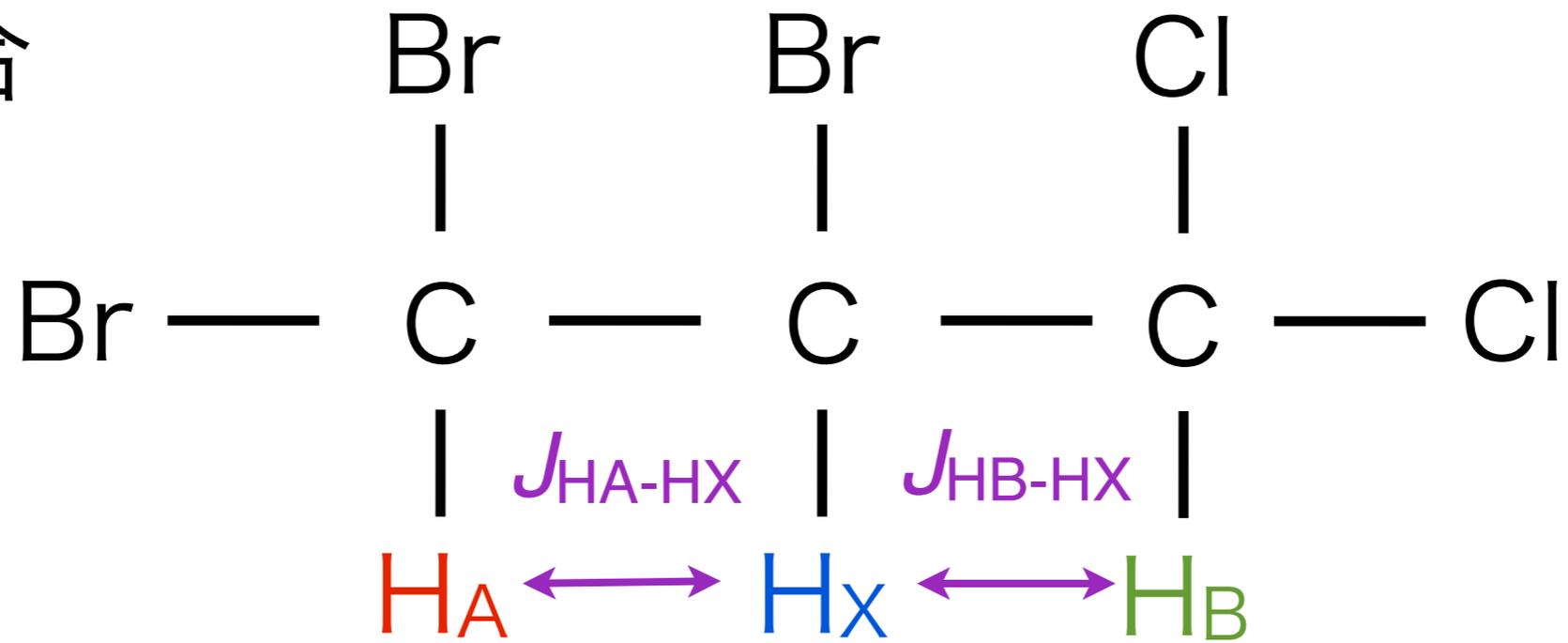
J自体はHzで決まっているので、装置の振動数
(MHz) で割るとppm表示になる

スピン多重度ごとの強度比

隣接する等価な プロトン数	多重度	強度比
0		
1		↓
2		↙ ↘ ↙
3		↙ ↘ ↙ ↘ ↙
4		↙ ↘ ↙ ↘ ↙ ↘ ↙
6		

パスカルの三角形（二項展開の係数）と同じ

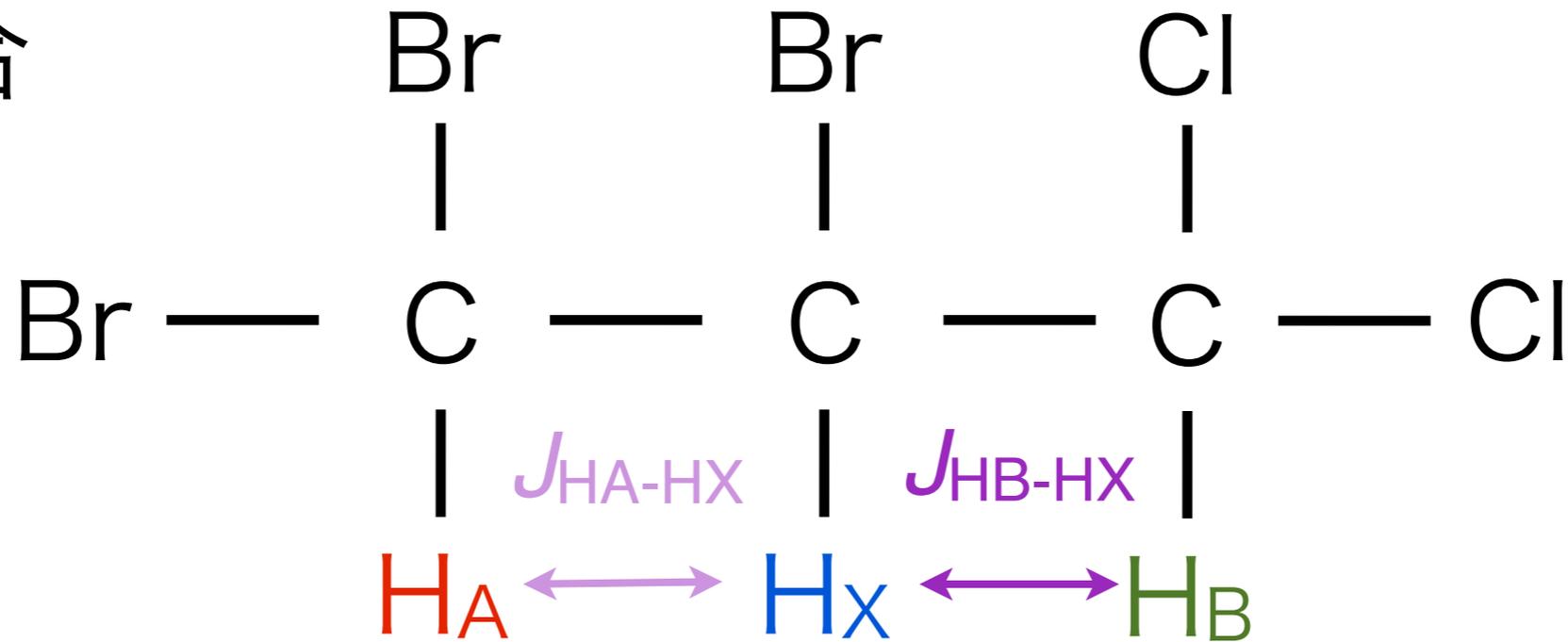
ddの場合



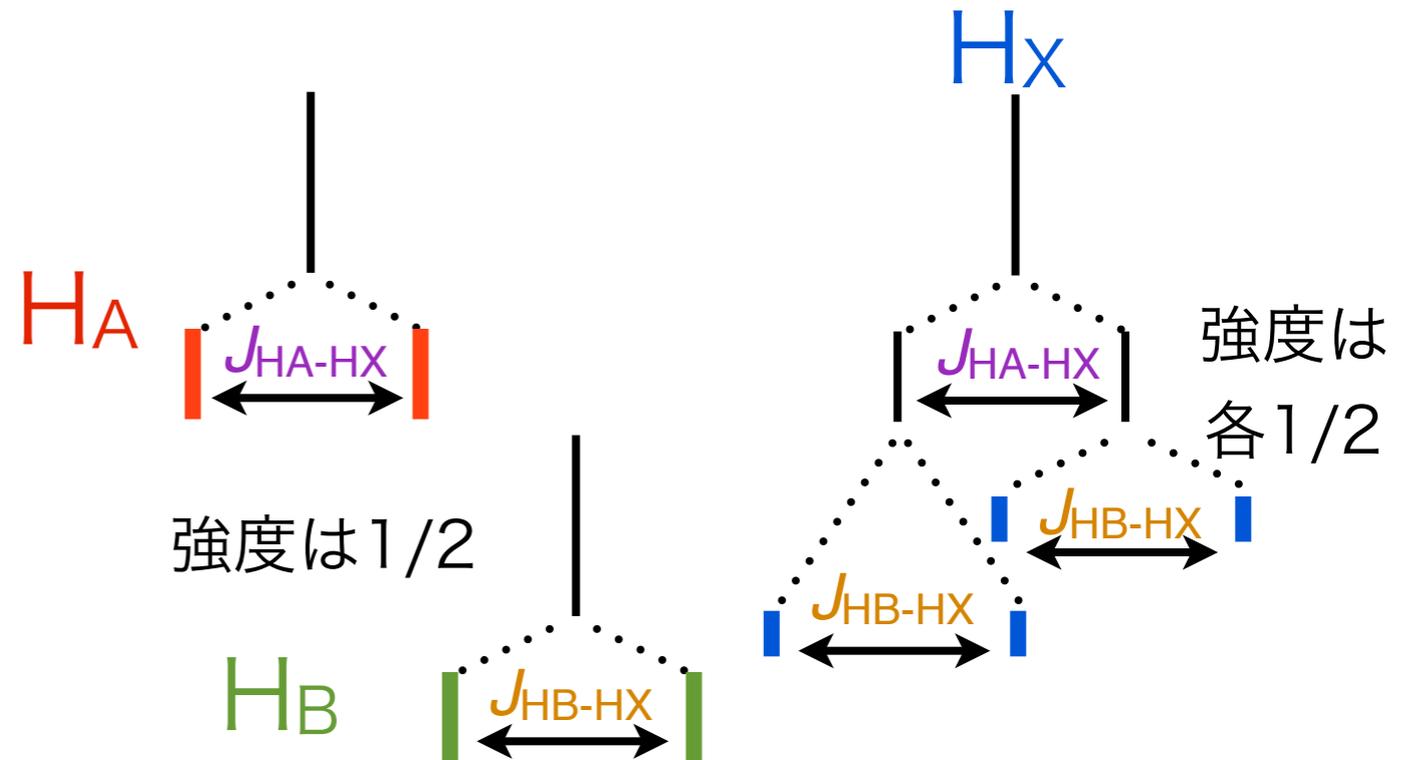
- ① H_A と H_X について考える
 それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HA-HX}}$)



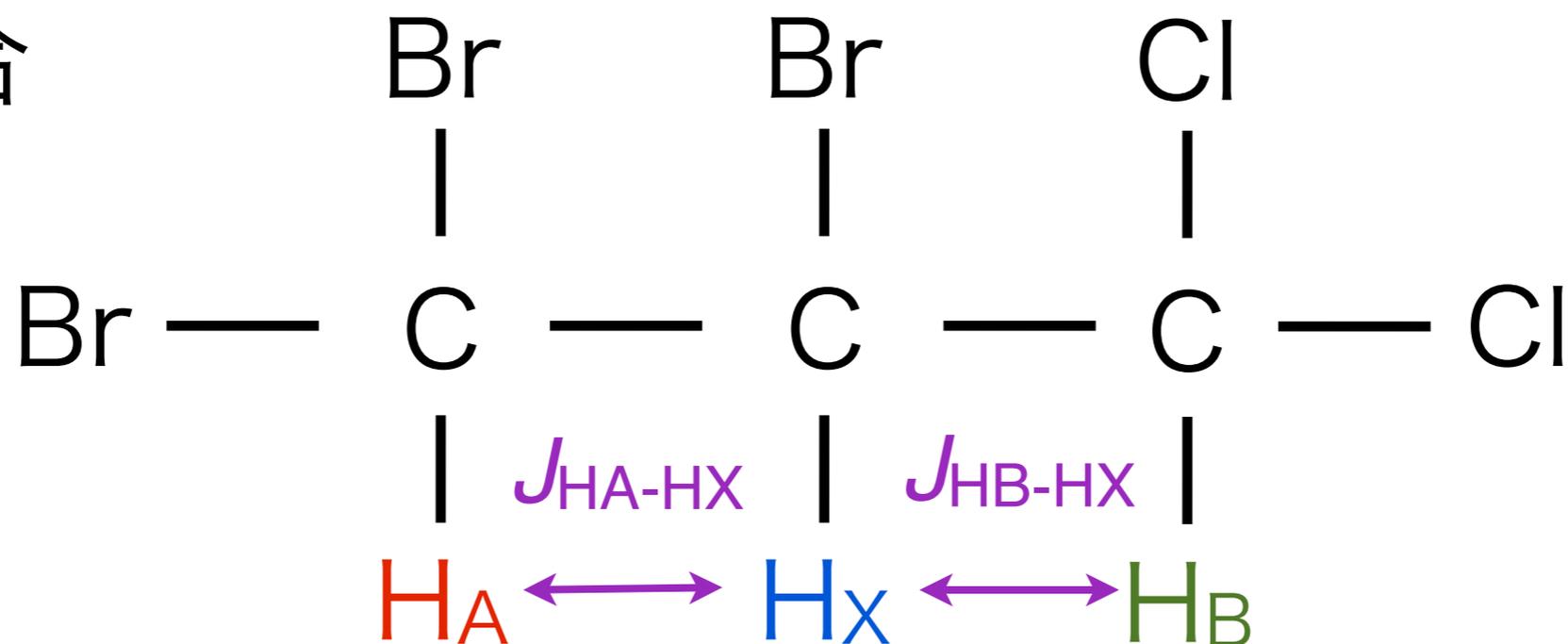
ddの場合



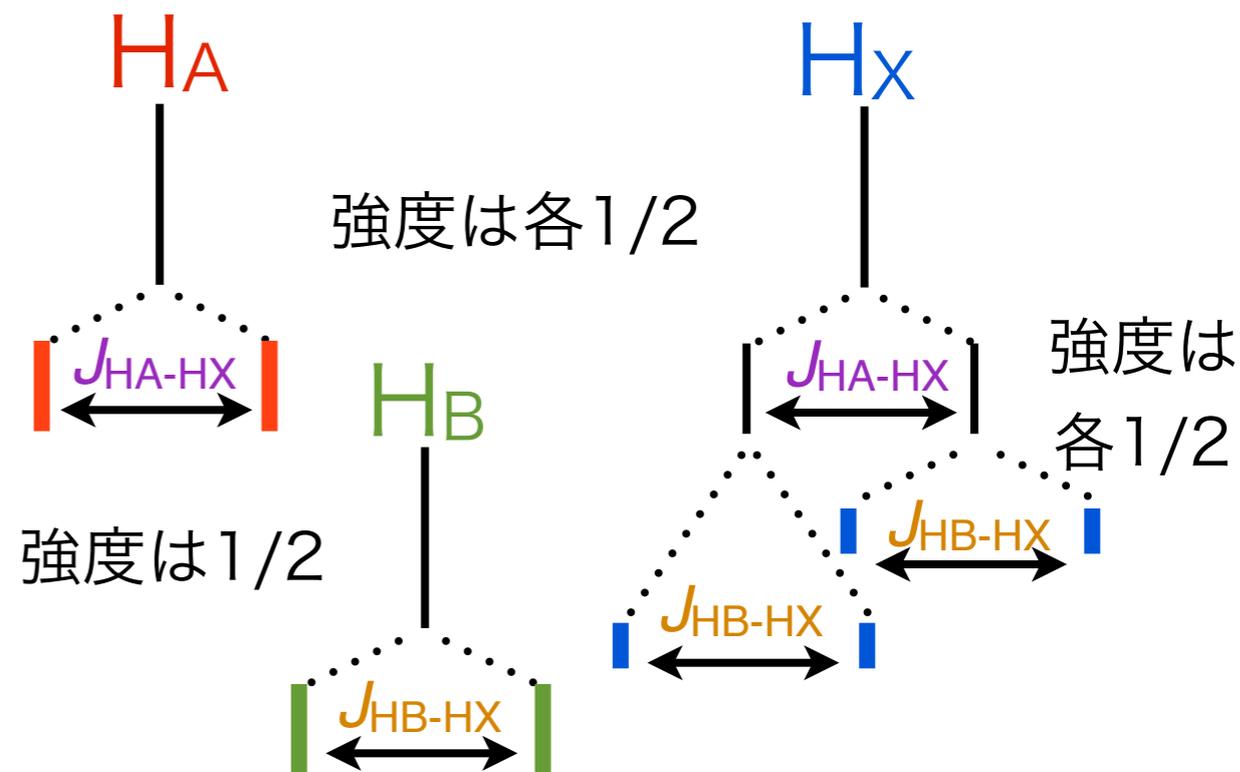
- ① H_A と H_X について考える
 それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HA-HX}}$)
- ② H_B と H_X について考える
 それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HB-HX}}$)
 ここで H_A と H_B は非等価なので、
- H_A と H_B のケミカルシフトは異なる
 - $J_{\text{HA-HX}} \neq J_{\text{HB-HX}}$



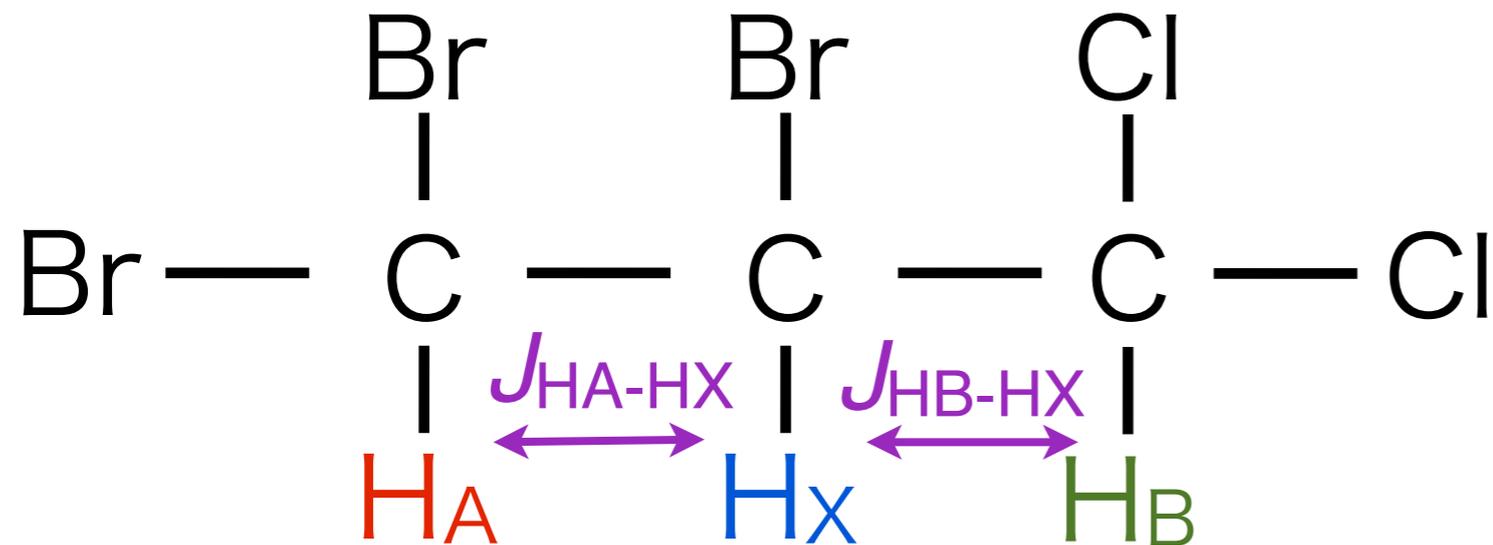
ddの場合



- ① H_A と H_X について考える
それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HA-HX}}$)
- ② H_B と H_X について考える
それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HB-HX}}$)
ここで H_A と H_B は非等価なので、
 - ・ H_A と H_B のケミカルシフトは異なる
 - ・ $J_{\text{HA-HX}} \neq J_{\text{HB-HX}}$
- ③ 分裂後の各ピークを足しあわせる



どっちを先に分裂させるの？



結果的に数字は同じになる。

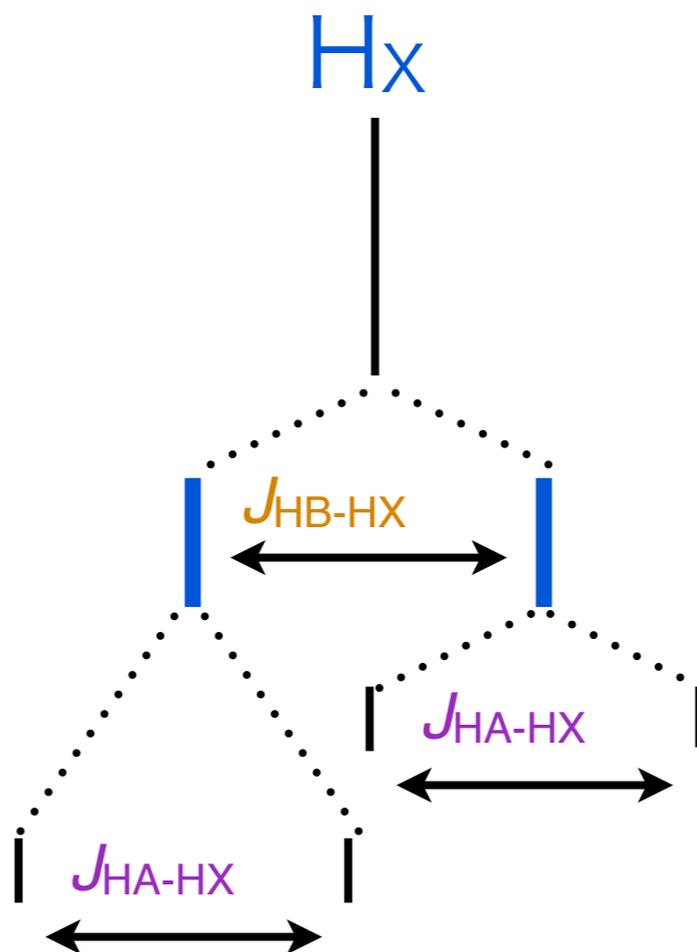
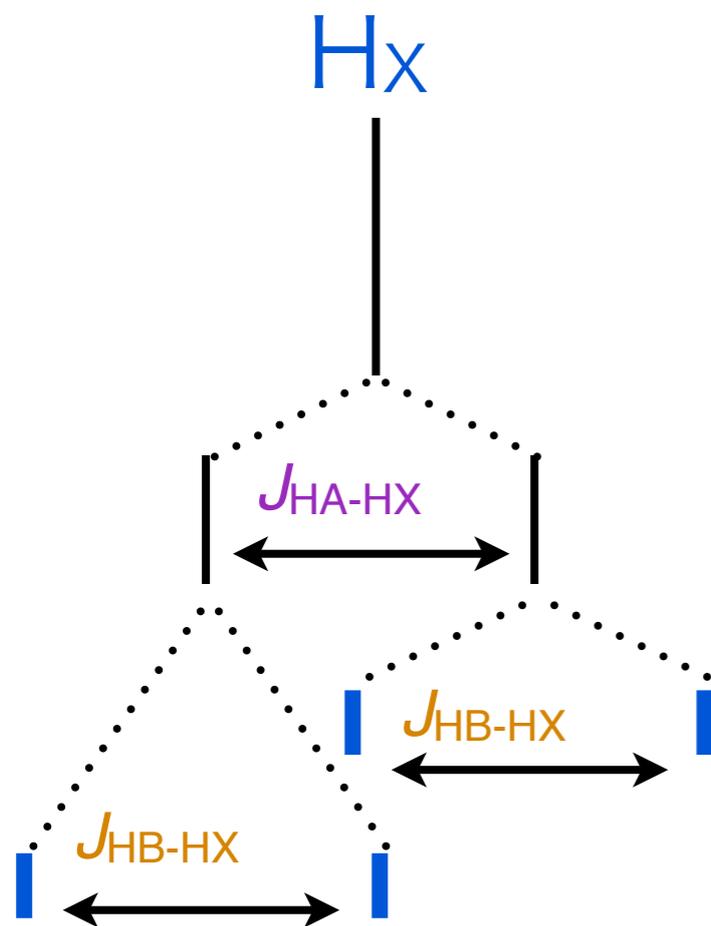
$$J_{\text{HA-HX}} = 6\text{Hz}$$

$$J_{\text{HB-HX}} = 8\text{Hz}$$

とし、双方で各ピークが元のケミカルシフトから何Hz離れるかを計算せよ

$J_{\text{HA-HX}}$ (6Hz) が先

$J_{\text{HB-HX}}$ (8Hz) が先



各ピークの強度比と間隔

$$H_A : H_B : H_X$$

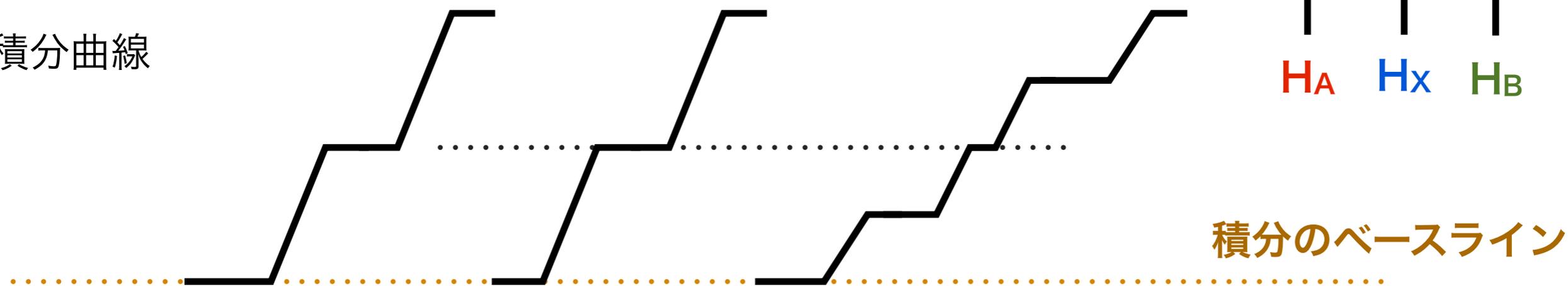
$$1 : 1 : 1$$

Br Br Cl

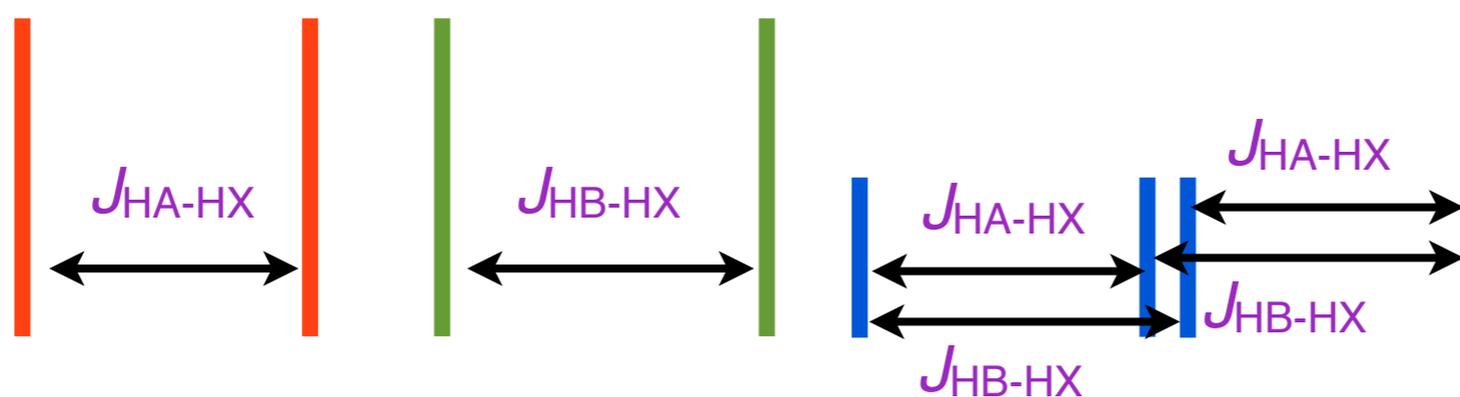
$$\text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$$

H_A H_X H_B

積分曲線



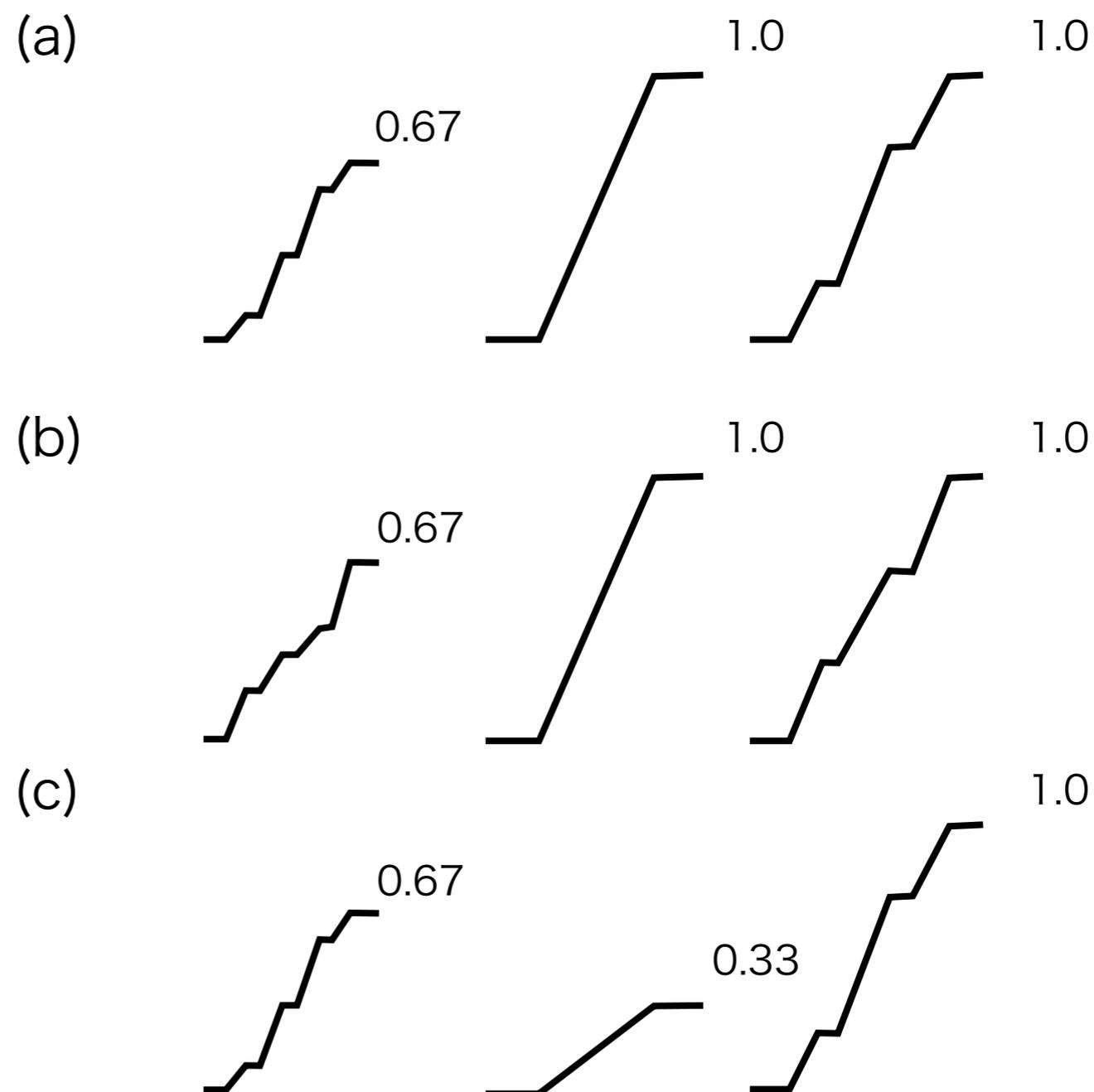
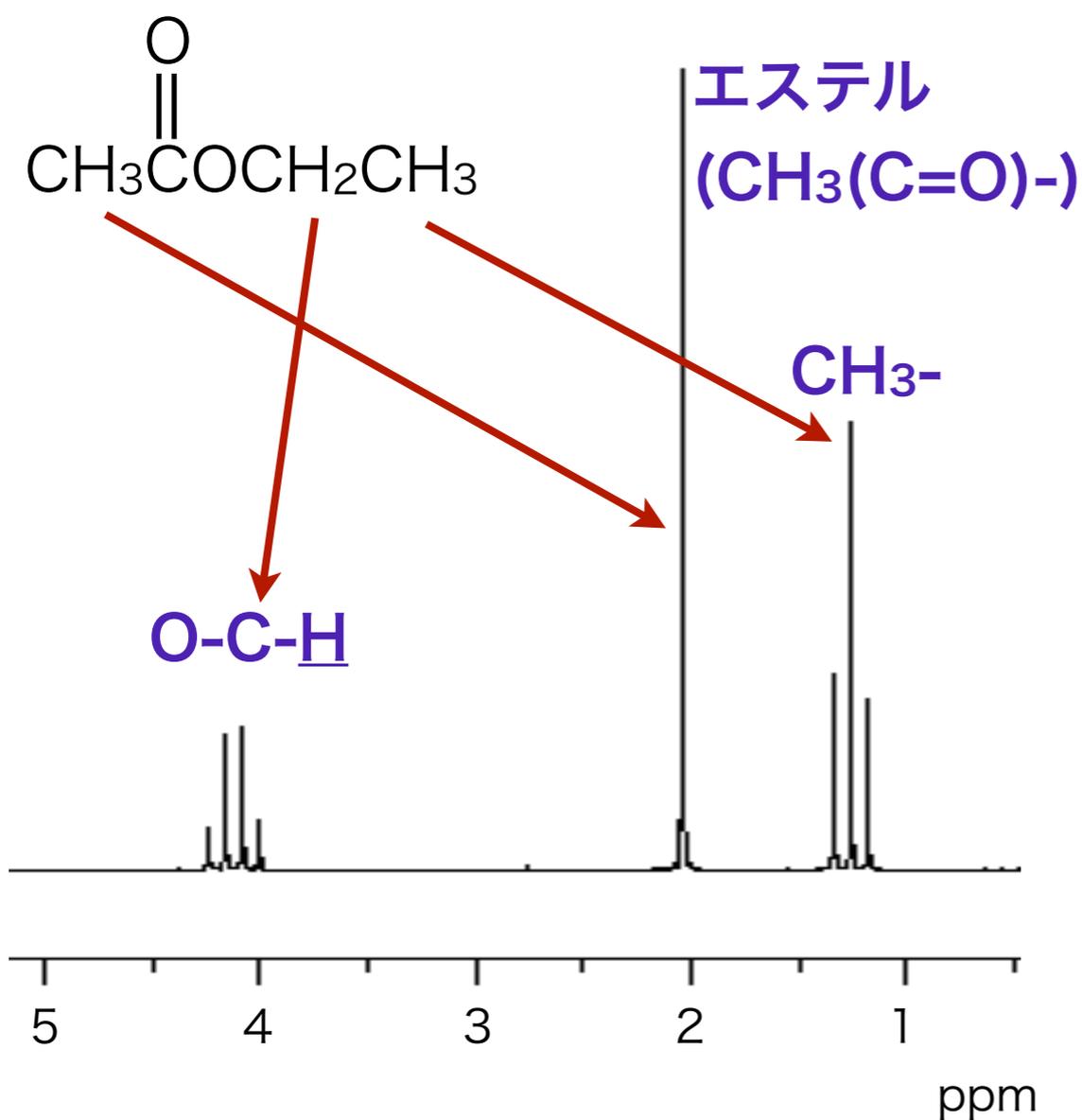
分裂した
ピークの強度比

 $1 : 1$
 $1 : 1$
 $1 : 1 : 1 : 1$


$J_{HA-HX} \neq J_{HB-HX}$ なので、4本に分裂

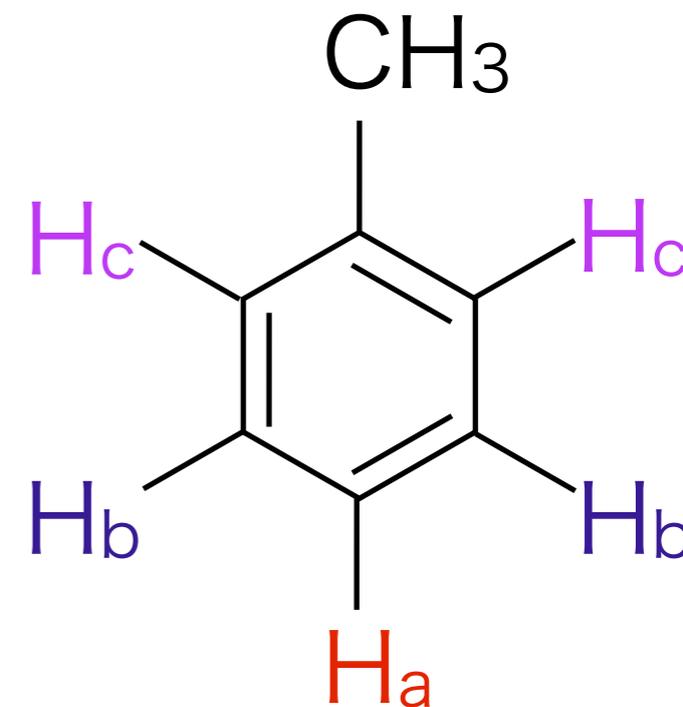
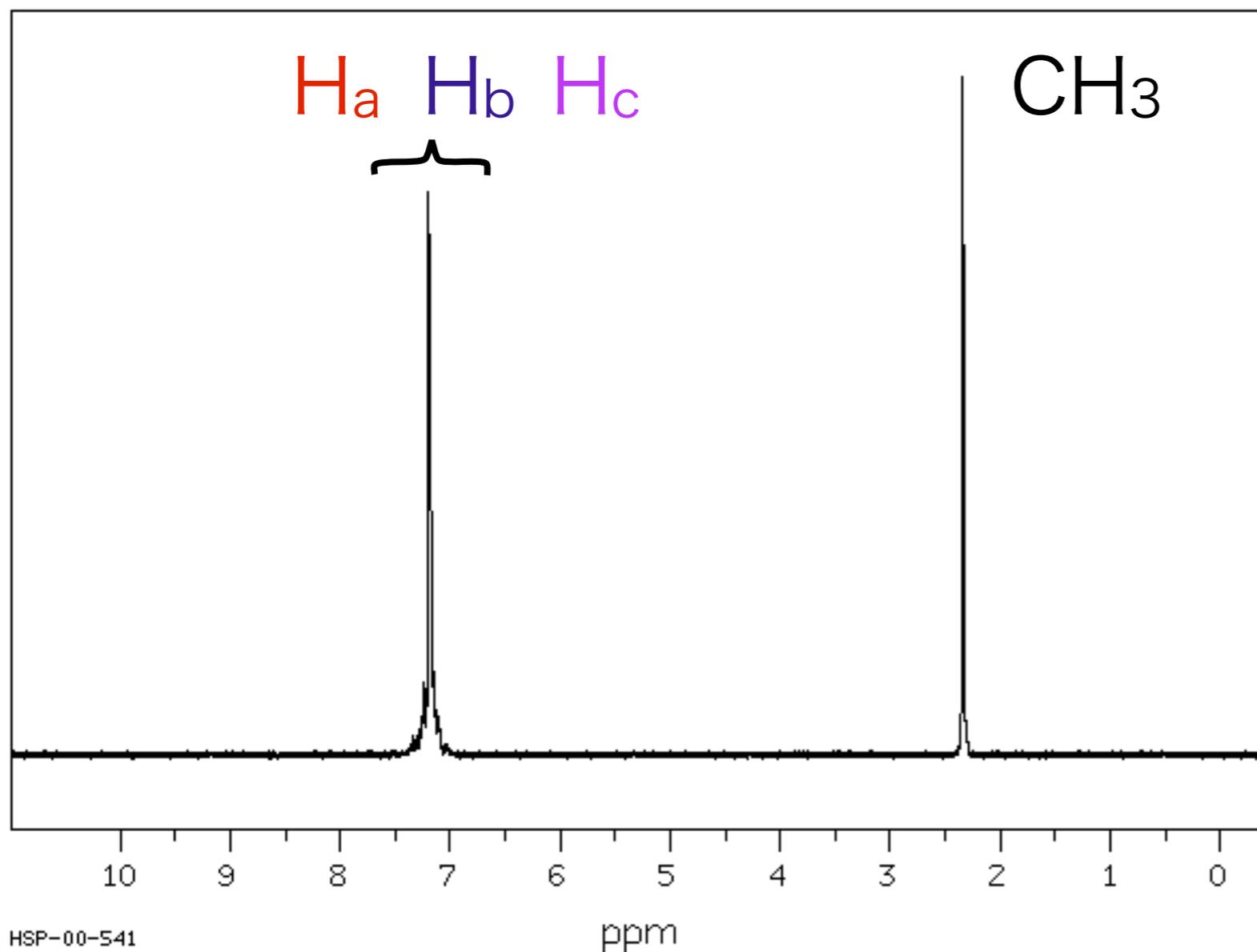
(偶然 $J_{HA-HX} = J_{HB-HX}$ なら結果的に t のように3本線となる)

酢酸エチルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに対して正しい積分曲線の組み合わせを選択せよ。ただし積分曲線の上にある数値は積分比を示している（有効数字2桁）



より複雑なスピン-スピン分裂パターン①

トルエンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル



芳香環の3種の非等価なプロトンは
重なり合ったシグナルとして観測される

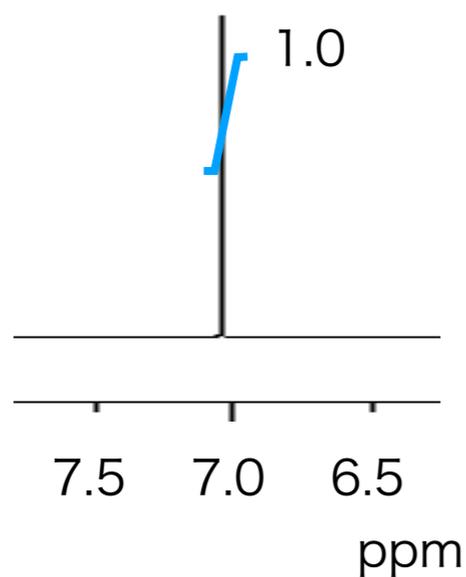
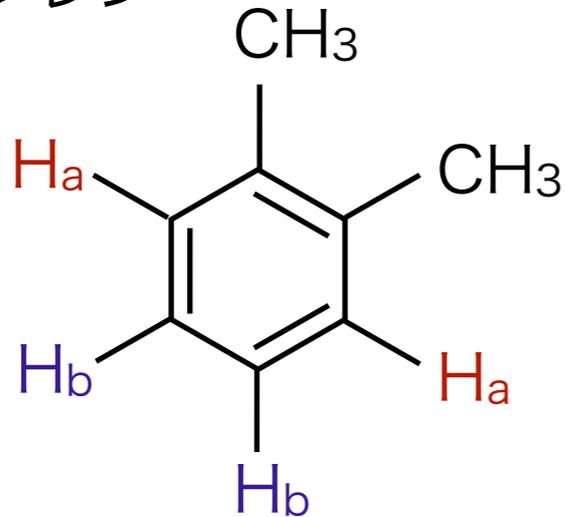
より複雑なスピン-スピン分裂パターン②

キシレン類の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（芳香族領域のみを拡大）

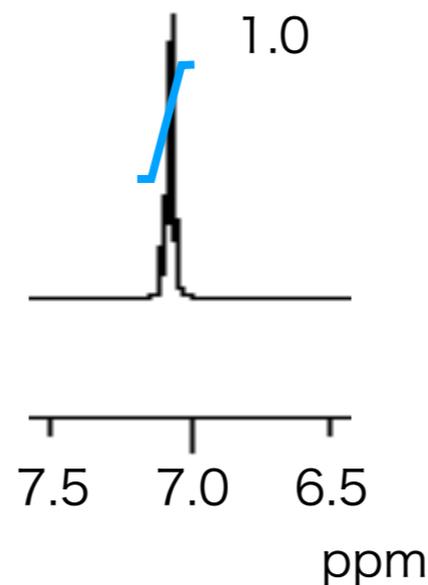
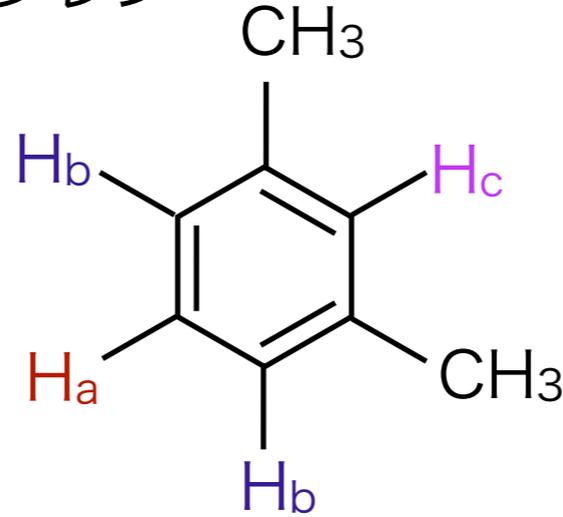
正しい組み合わせは？

※芳香環は隣である o -位のみではなく、 m -位、 p -位とのカップリングもあるが、非常に J 値が小さいので、一般的なベンゼン環では o -位（隣）のみ考えれば良い。
遠隔カップリングがある芳香環も多い。

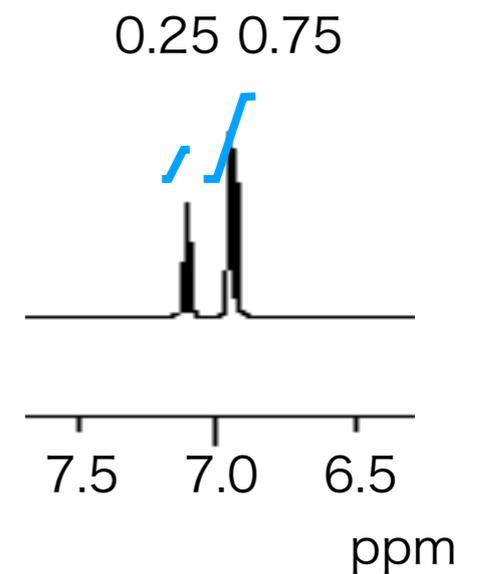
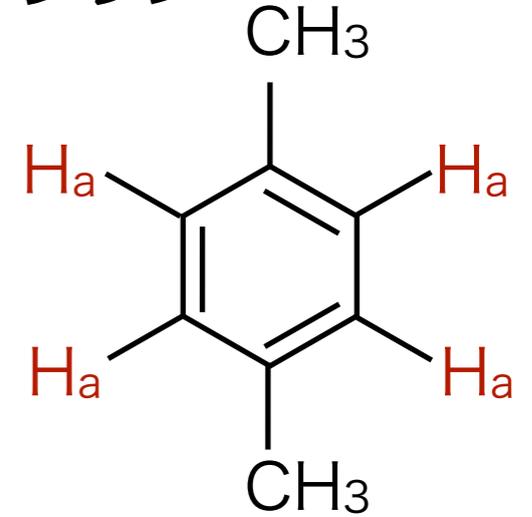
o -キシレン



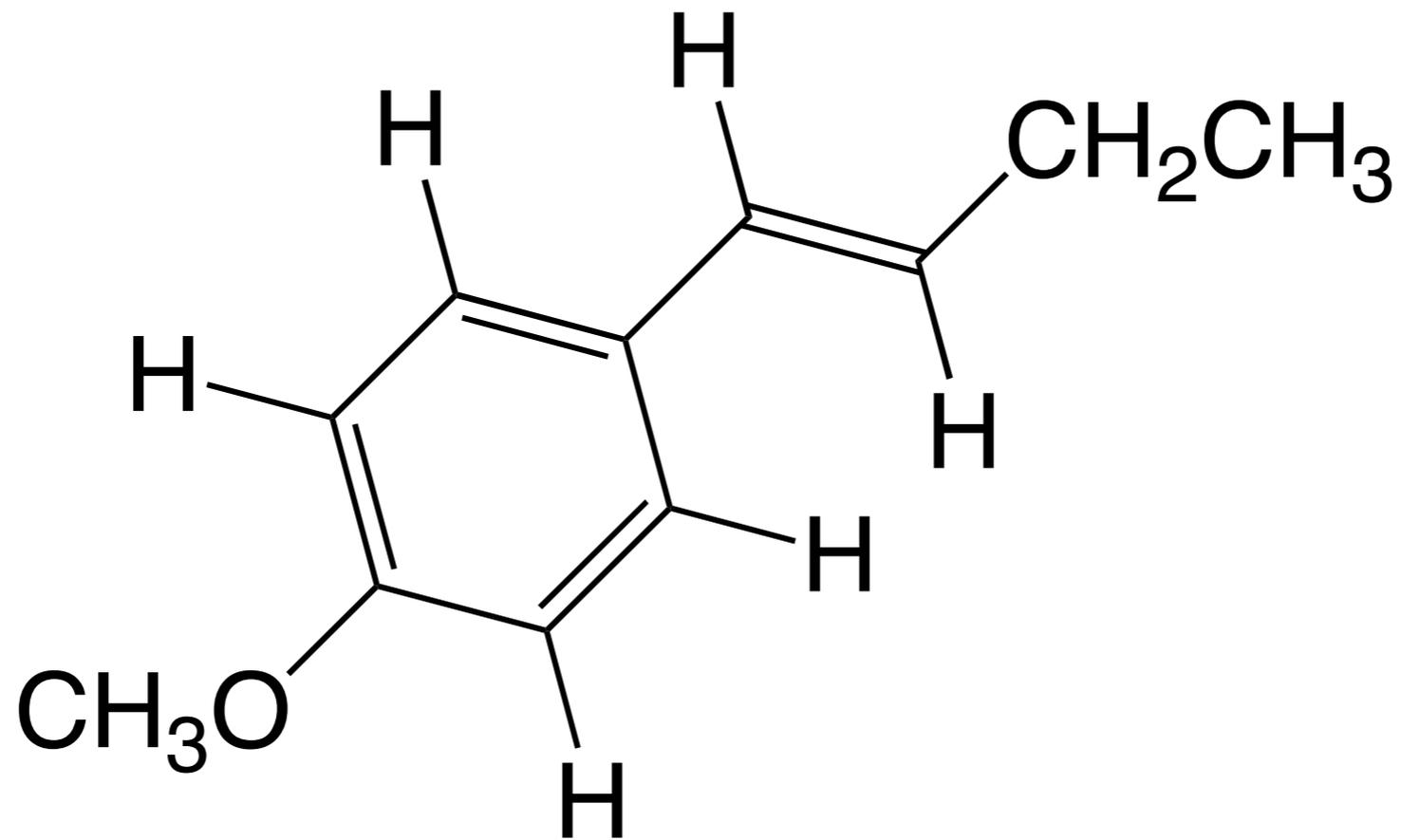
m -キシレン

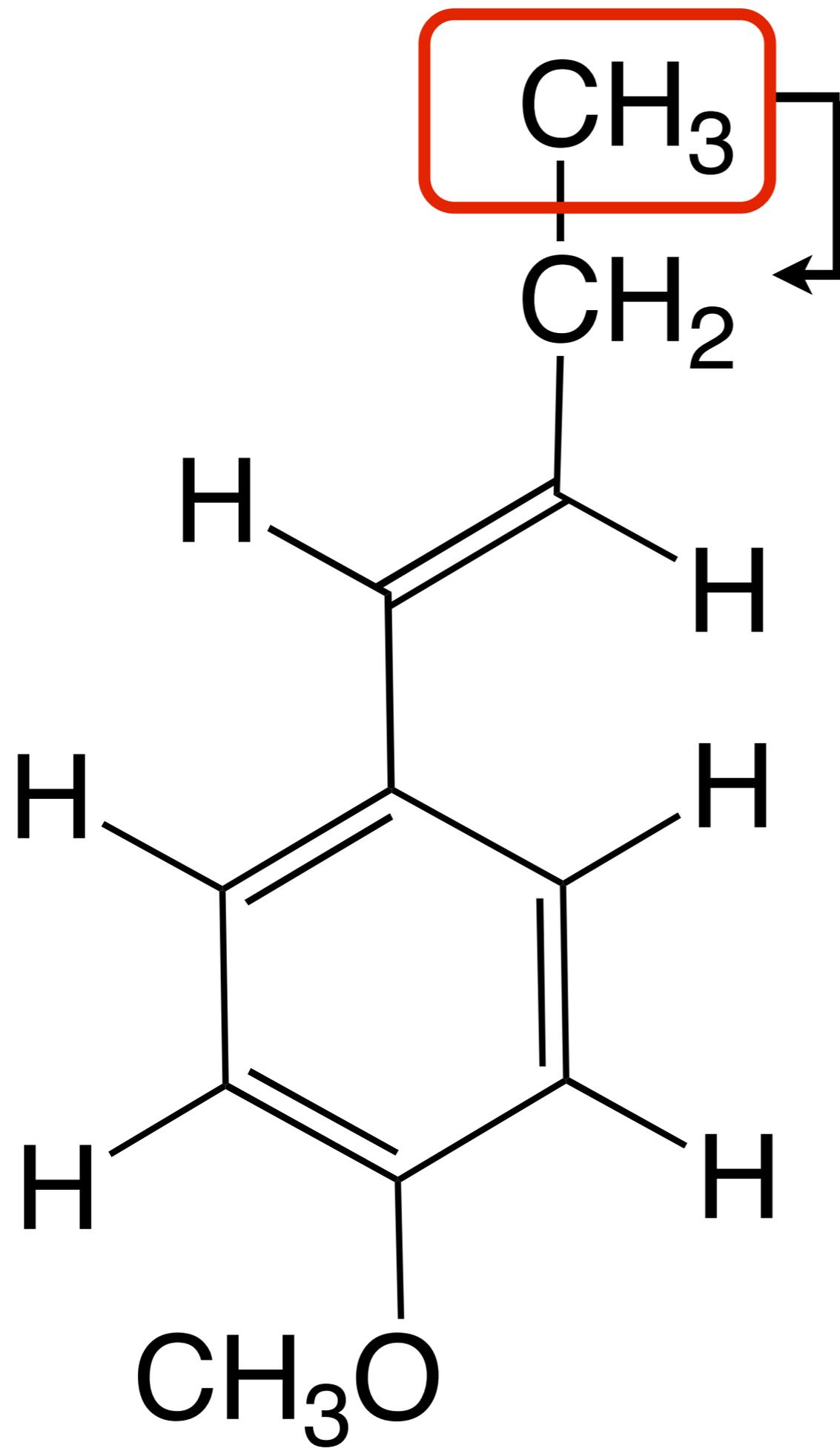


p -キシレン

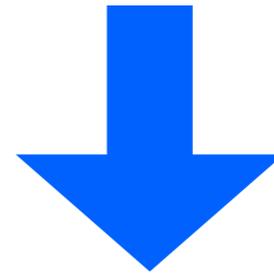


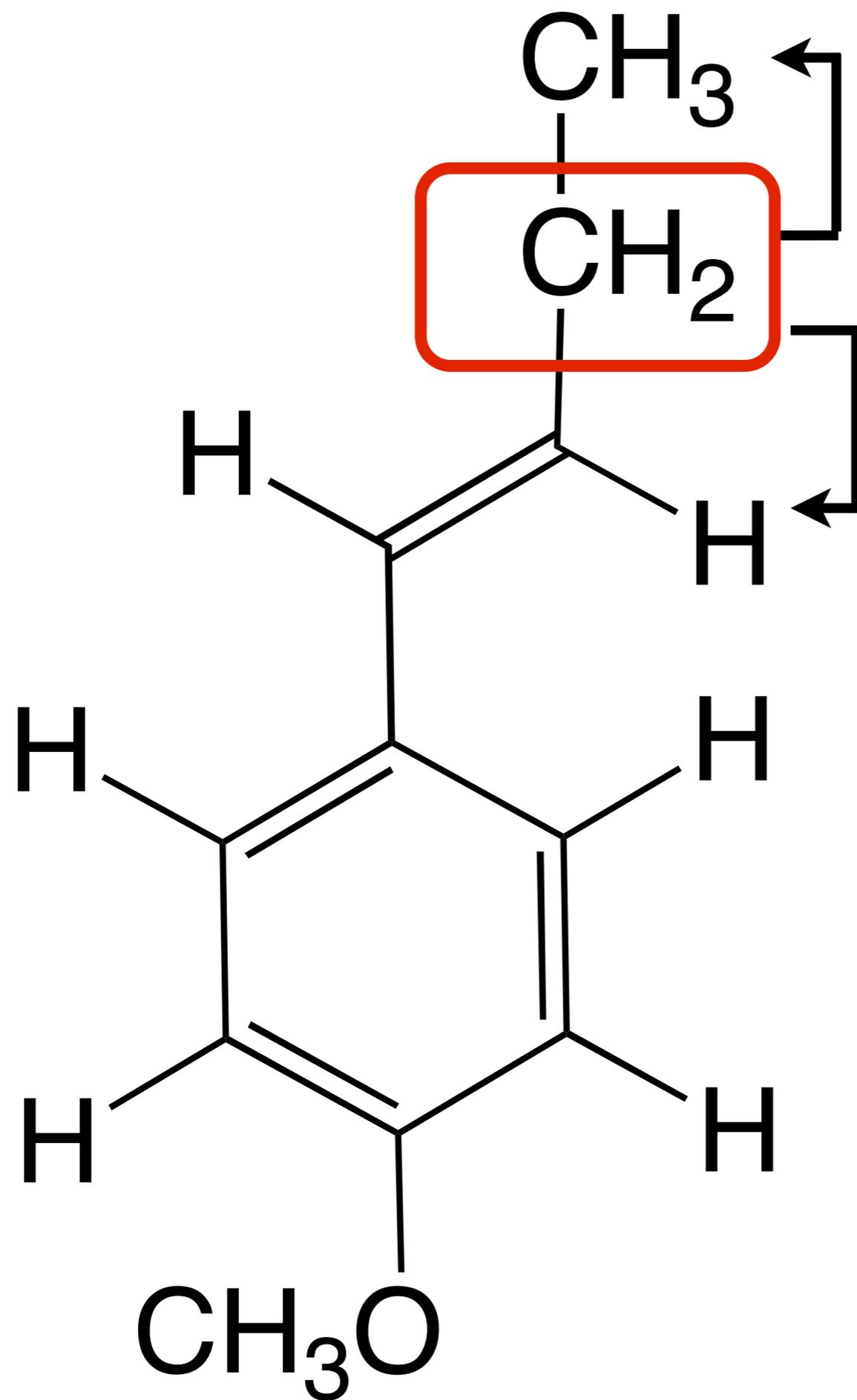
問題13.7 (p.448) の分子について、
それぞれどのような分裂パターンを示すか？



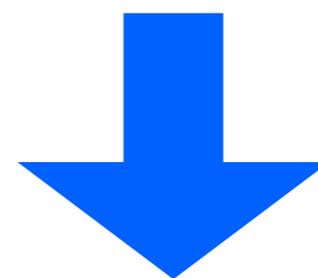
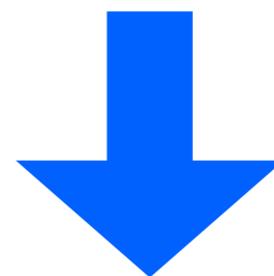


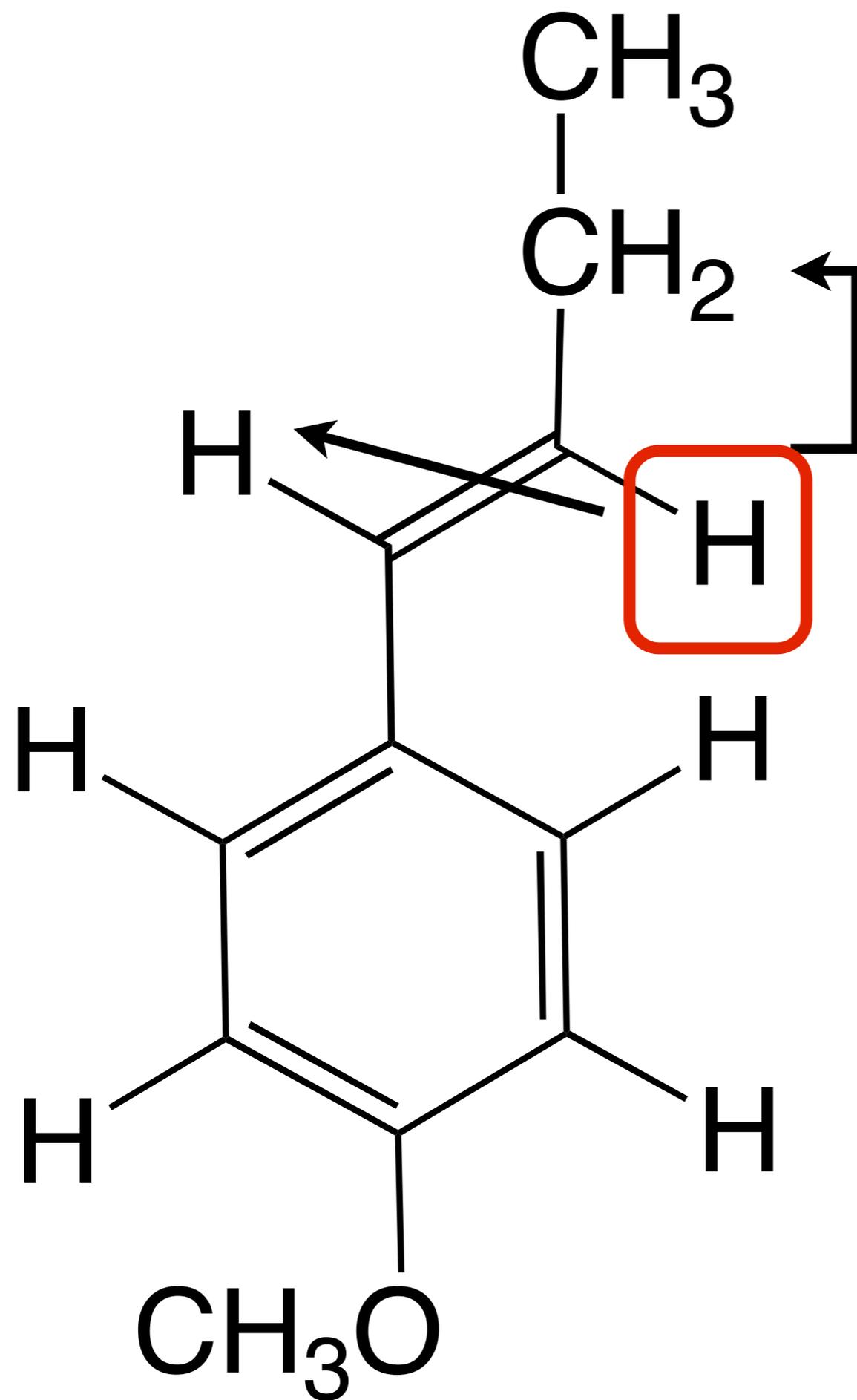
となりはCH₂のみ



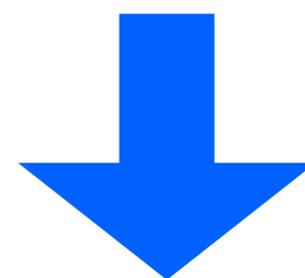
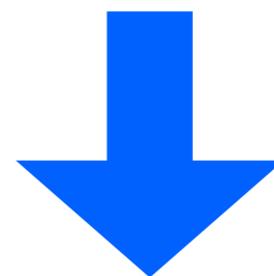


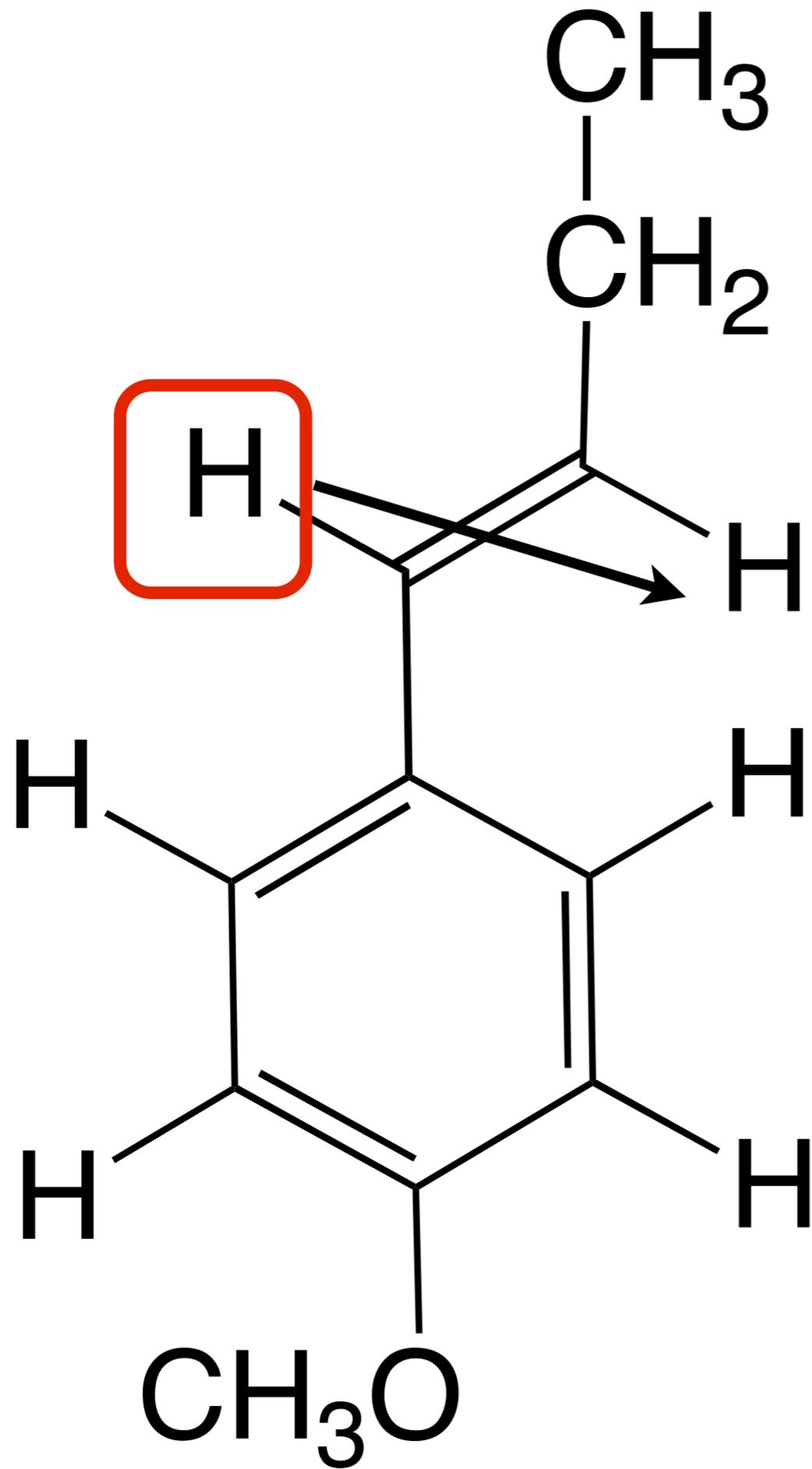
となりは
 CH_3 と CH



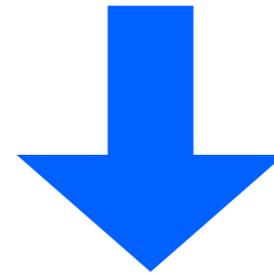


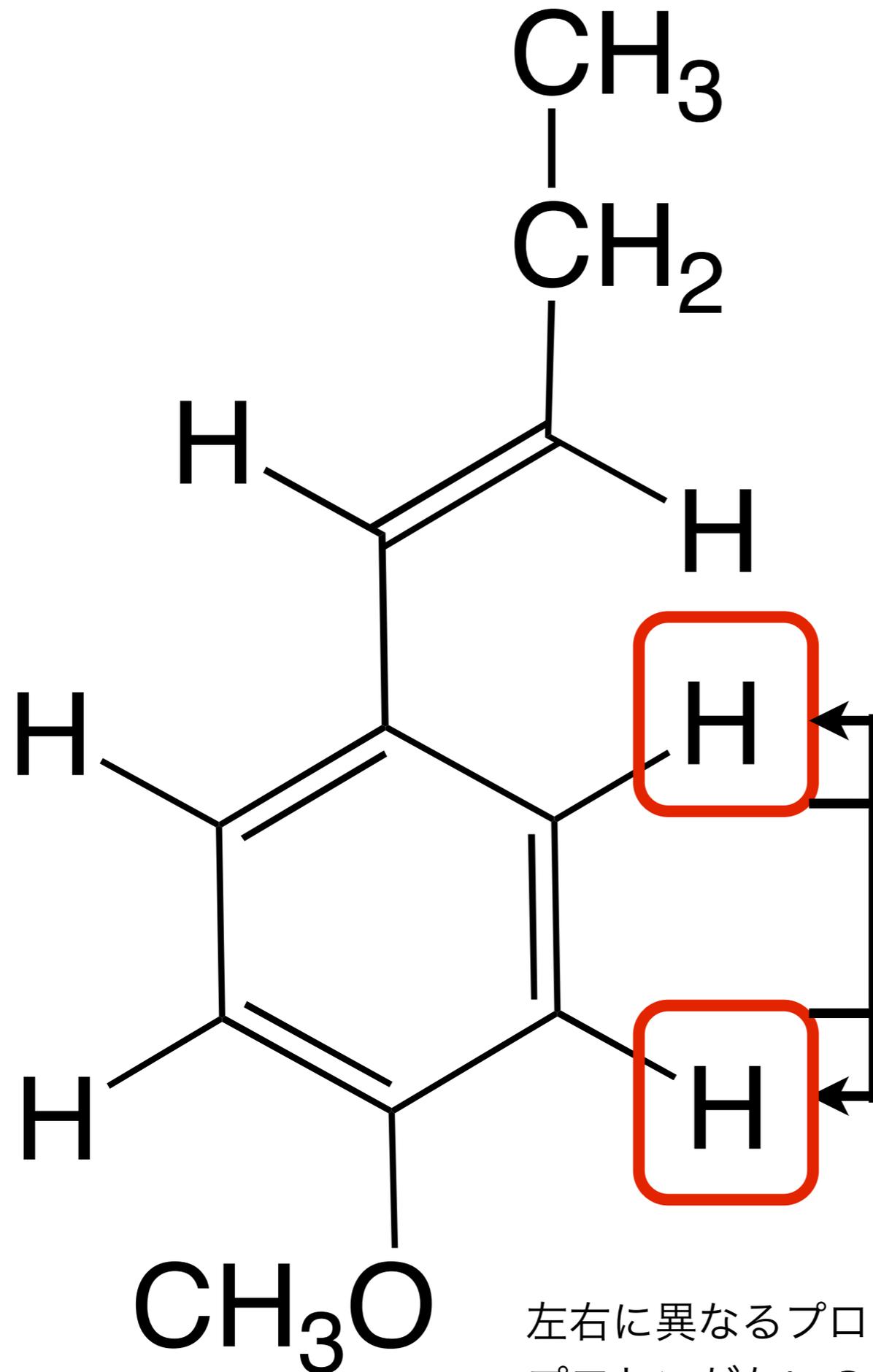
となりは
CH₂とCH



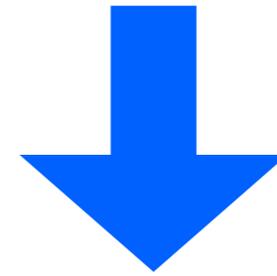


となりは
CHのみ

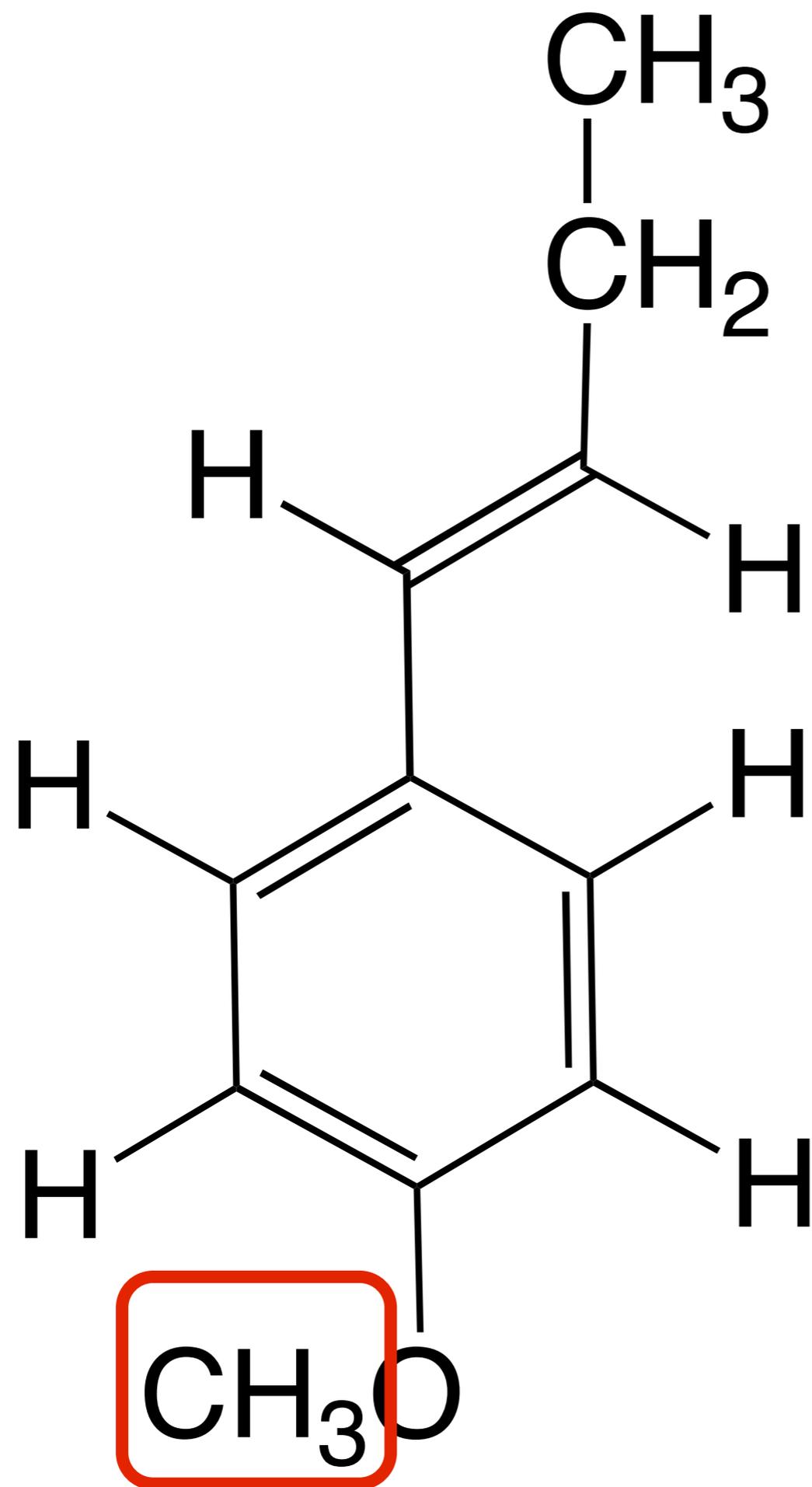




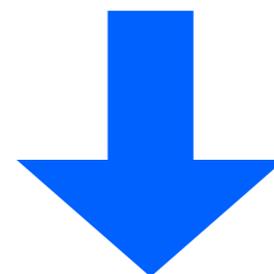
となりは
CHのみ

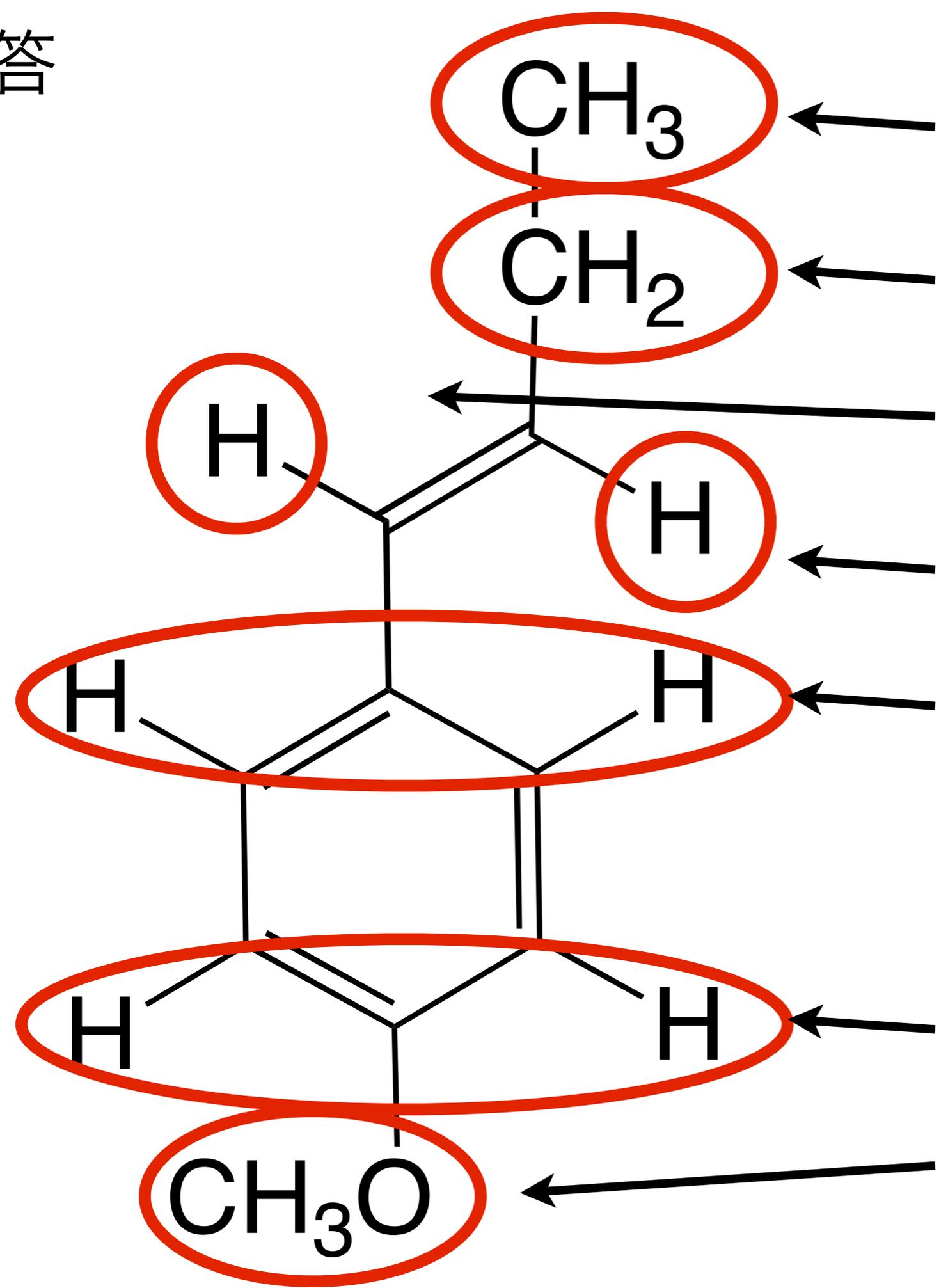


左右に異なるプロトンが計2つあるが、それぞれは隣に一つしかプロトンがないので、各々が同じ位置に観測されるdになる

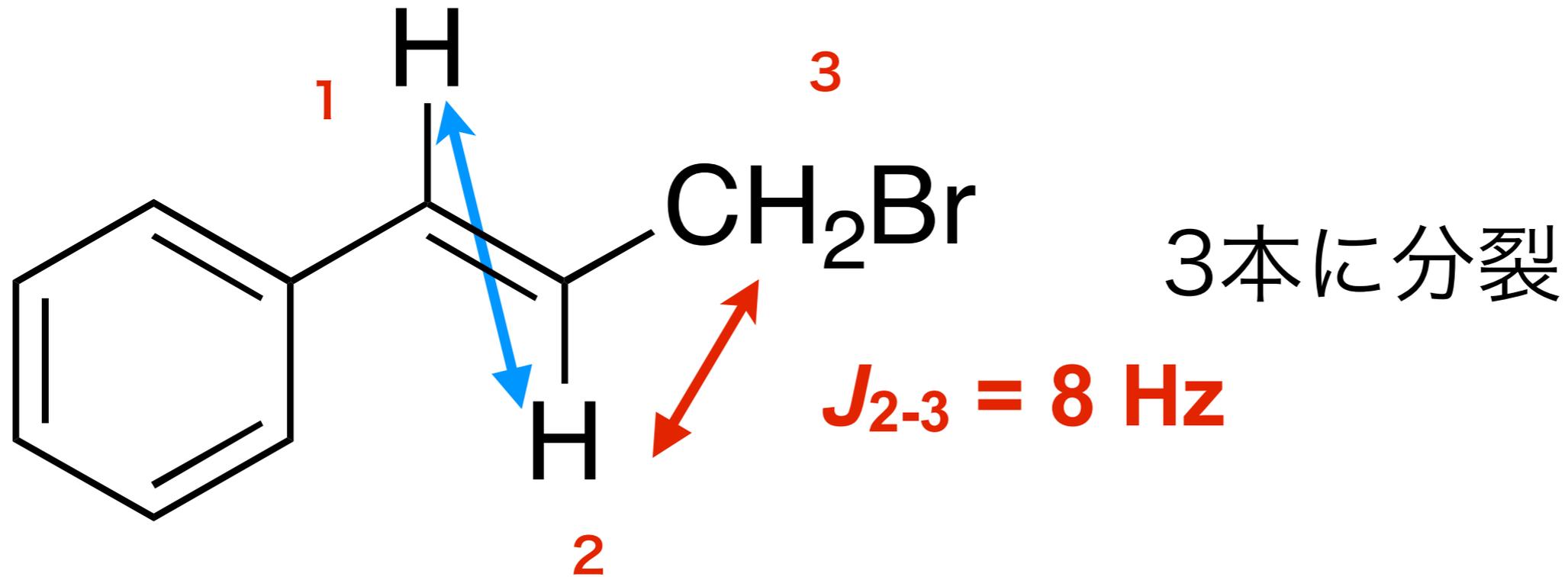


となりにはHがない





13.15



$J_{1-2} = 16 \text{ Hz}$

2本に分裂

普通はdtなので

$2 \times 3 = 6$ 本のはず

でも5本になるのはなぜ

中間試験（11/29）について

- 教科書類（解答付き機器分析の問題集を除く）、プリント（過去問含む）、ノート類、電卓の持ち込みOK
- 入室制限は試験開始45分後まで（逆に終わった人は45分後以降退室OK）
- 携帯電話（インターネット）などの使用は認めない（電卓機能も含む）
- 持ち込みなりの難易度