

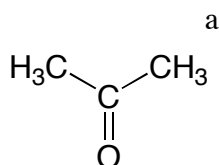
1 以下の文はそれぞれ正しいか誤りがあるか。解答欄に正しい場合には○、誤っている場合には×を記入せよ。

- a) 電子密度が高い原子は一般に低磁場に観測される。
- b) ^{13}C -NMR の DEPT135 スペクトルを用いると全ての級数の炭素を識別できる。
- c) アルコールをはじめとする活性水素は、 ^1H -NMR スペクトルにおいて常にカップリングに関与しない。
- d) *trans*-2-ブテンと *cis*-2-ブテンは各原子の電子的な環境が同じであるため、 ^1H -NMR スペクトルは同じである。

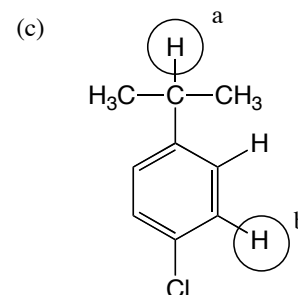
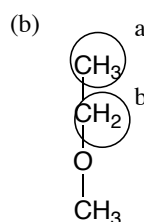
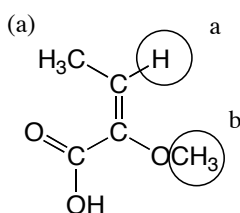
2 400MHz の NMR 装置にて、結合定数が $J=6.00$ と 12.8Hz の dd (doublet of doublet) のシグナルが 5.48ppm に観測された。このとき各ピークはそれぞれ何 ppm に観測されるか、全てについて答えよ。

3 以下の化合物について、○で囲んだプロトンの分裂パターン (s, dd など) と観測される化学シフト (ppm) を予想せよ。化学シフトは大まかな範囲で構わない。

解答例

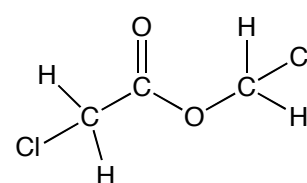
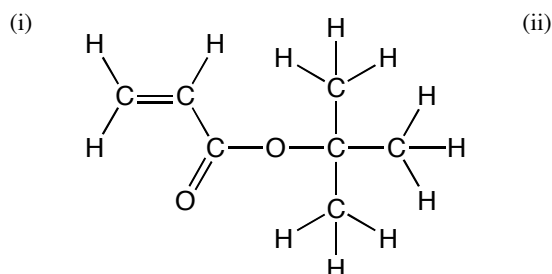
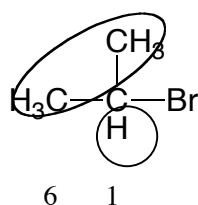


	化学シフト	分裂パターン
a	2.0-2.4ppm	s



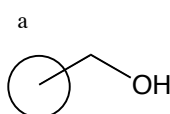
4 以下の化合物について、磁気的に等価な水素ごとの積分比はどのようになるか示せ。

解答例

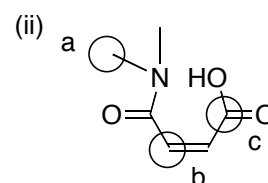
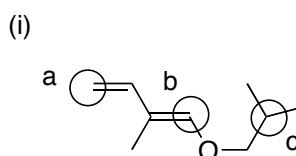


5 以下の化合物の通常 ^{13}C -NMR スペクトルでの観測される領域、および DEPT135 スペクトルと DEPT90 スペクトルでのピークの現れ方 (正負、観測されないなど) を予測せよ。

解答例

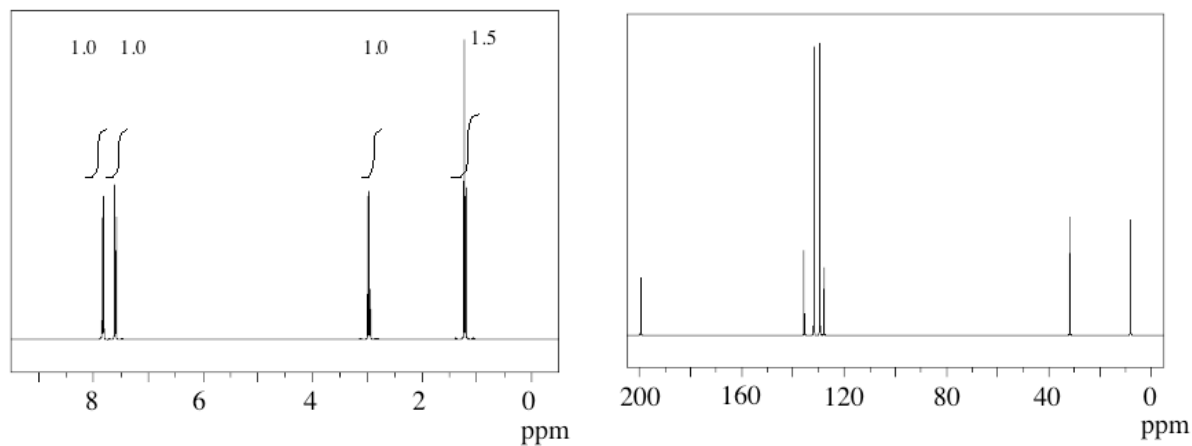


	^{13}C (ppm)	DEPT 135	DEPT 90
a	10-30	↑	-



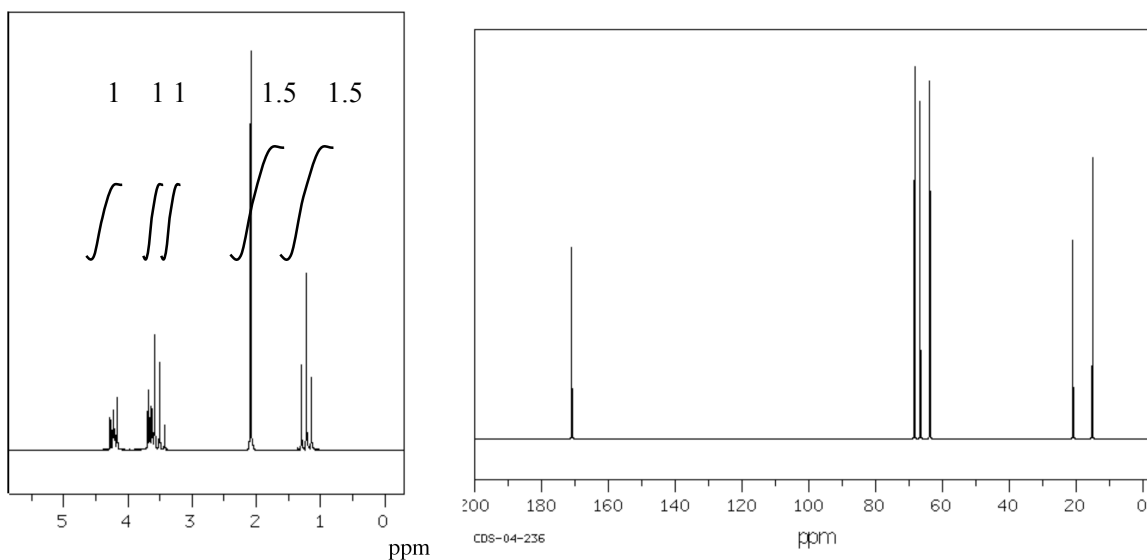
- 6 以下の組成式・ $^1\text{H-NMR}$ スペクトル・ $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルをもつ化合物を答えよ。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中の曲線は積分曲線であり、その上の数字は積分比である。また、スペクトルの下には、各ピークに関する情報 (^1H :化学シフトと分裂パターン、 ^{13}C :化学シフト) が示してある。

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_1\text{Br}_1$ (スペクトルは ChemDraw により予測)



^1H	7.83 ppm	d		^{13}C	199.46 ppm	127.90 ppm
	7.60 ppm	d			135.64 ppm	31.72 ppm
	2.97 ppm	q			131.81 ppm	8.10 ppm
	1.22 ppm	t			129.49 ppm	

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ (各スペクトルは SDBS より)



^1H	4.22	t		2.09	s		^{13}C	170.94		63.74
(ppm)	3.63	t		1.22	t		(ppm)	68.39		20.90
	3.55	q						66.62		15.13

解答

1

a) × b) × c) × d) ×

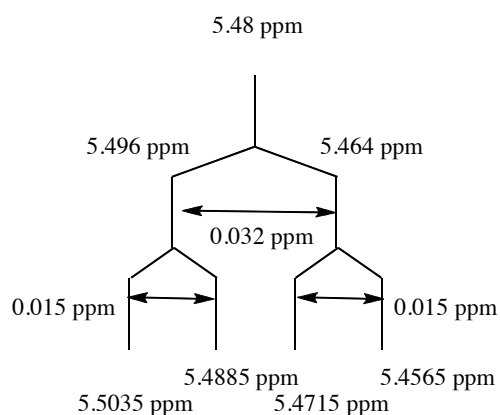
2

まず、中心が 5.48ppm である。

$$6.00 \text{ (Hz)} / 400 \text{ (MHz)} = 0.015 \text{ (ppm)}$$

$$12.8 \text{ (Hz)} / 400 \text{ (MHz)} = 0.032 \text{ (ppm)}$$

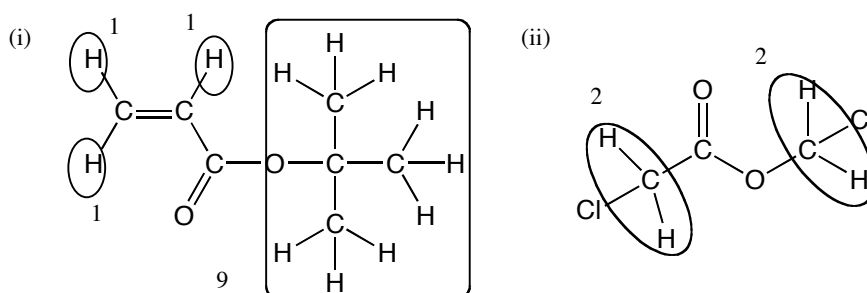
従って右の樹形図の通りとなる。



3

	(a)	(b)	(c)			
	化学シフト(ppm)	分裂パターン	化学シフト(ppm)	分裂パターン	化学シフト(ppm)	分裂パターン
a	4.5-6.5	q	0.7-1.3	t	2.4-2.7	sep
b	3.3-4.5	s	3.3-4.5	q	6.5-8.0	d

4

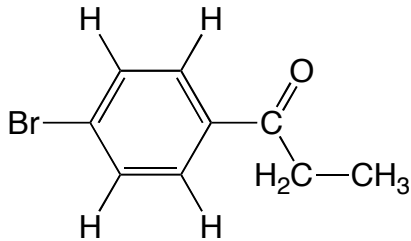


比なので(a)は 1 : 1 でも OK

5

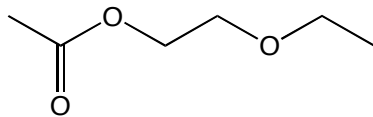
(i)	¹³ C (ppm)	DEPT 135	DEPT 90
a	110-150	↓	-
b	110-150	↑	↑
c	30-60	↑	↑

(ii)	¹³ C (ppm)	DEPT 135	DEPT 90
a	45-75	↑	-
b	110-150	↑	↑
c	160-220	-	-



考え方の例

- ・ 不飽和度が 5 で、芳香環の領域にシグナルが見えるので、ベンゼン環+一つの不飽和結合を示唆
- ・ ^1H の積分比を整数に直すと、低磁場から 2 : 2 : 2 : 3。和は 9 で、組成式のプロトン数に一致するから、この積分比は直接各ピークに対応するプロトン数を示している。
- ・ ^{13}C の 199.46 ppm のピークからカルボニル基 (C=O) が存在 (さらに恐らくケトンかアルデヒド)。残った組成は $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_1$
- ・ ^1H の二つの d のピークと ^{13}C の 4 つの芳香環に帰属できるピークから、*p*-二置換ベンゼン ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)。残った組成は $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_1$ (以上で不飽和結合が終了)。
- ・ ^1H の 1.22(3H, t)と 2.97 (2H, q) は、積分比とカップリングから CH_3CH_2- に帰属できる。また、 ^{13}C を含めたケミカルシフトから、エチル基はカルボニルか芳香環に隣接。残った組成は Br-
- ・ つまり、 CH_3CH_2- 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{Br}$ が構成要素。これらをつなぐ方法 w は、正解の化合物と、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{Br}$ 。このどちらかが答えられれば正解 (これらの判別は講義の範囲からはできない)。



- ・ 不飽和度 1。 ^1H の積分比の整数比は組成式のプロトン数と同じ。
- ・ ^1H から、 CH_3 、 CH_3CH_2- (t と q で積分比は 3:2)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (t と t で積分比は 2:2) があるのが分かる。
- ・ ^{13}C から C=O があるのが分かる (他に不飽和無し)。
- ・ 残ったのは、 $-\text{O}-$ が 2 つ。ケミカルシフトから、メチルケトン型の CH_3- があること、エーテル型の $-\text{CH}_2-$ が 3 つあることなどが判断できるので、上記の化合物。