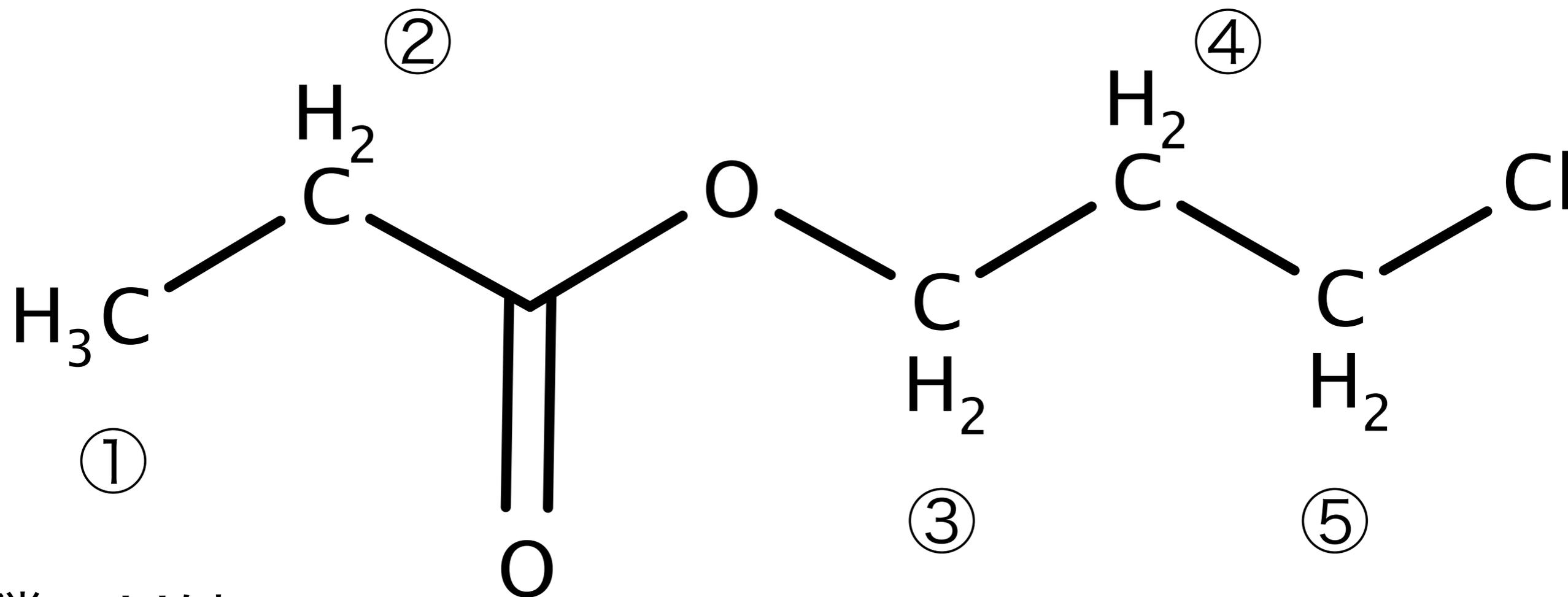


# おさらいの問題

それぞれのプロトンの分裂パターンは？

d、ddなどのように解答してください



隣のHは

2

3

2

2と2

2

分裂を考えるには

$2+1$

$3+1$

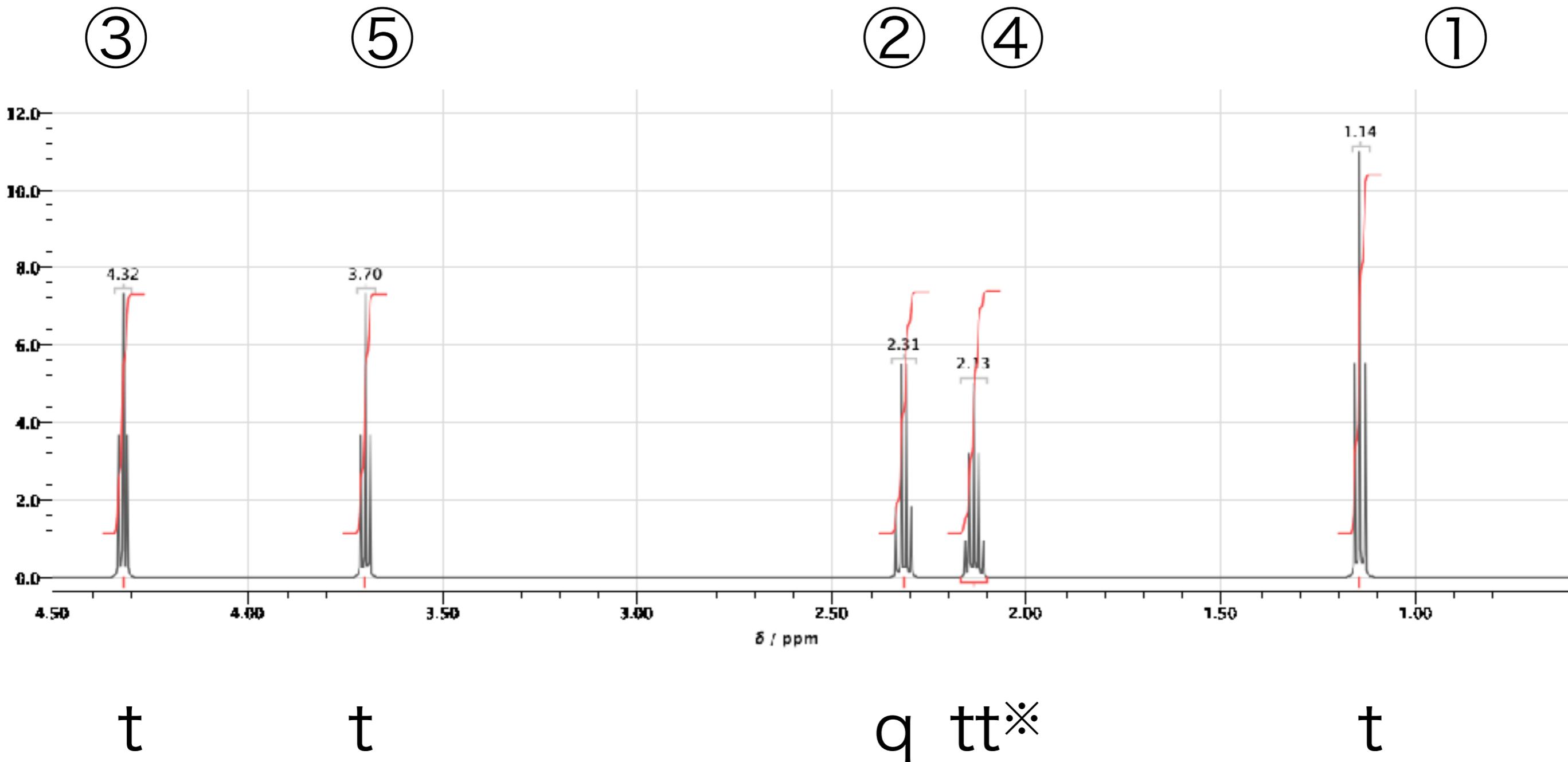
$2+1$

$(2+1) \times (2+1)$

$2+1$

# 計算されたスペクトル

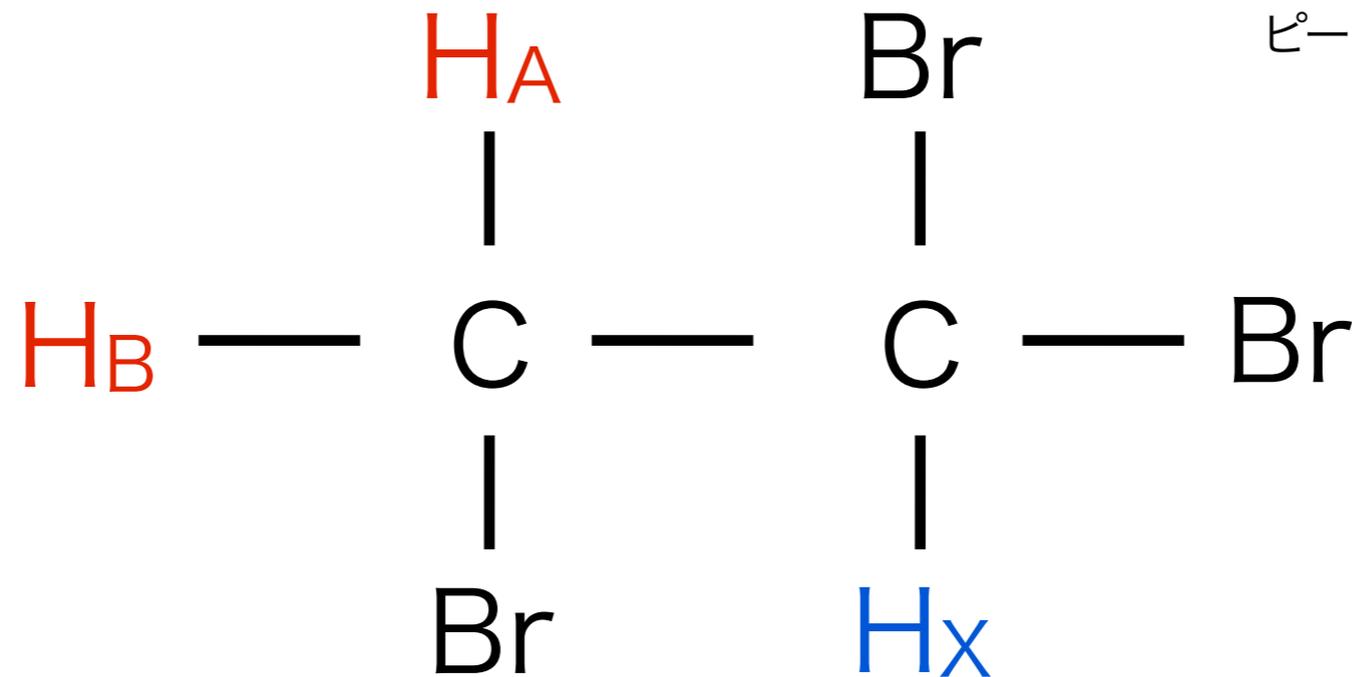
スペクトルはMarvin Sketchで予測



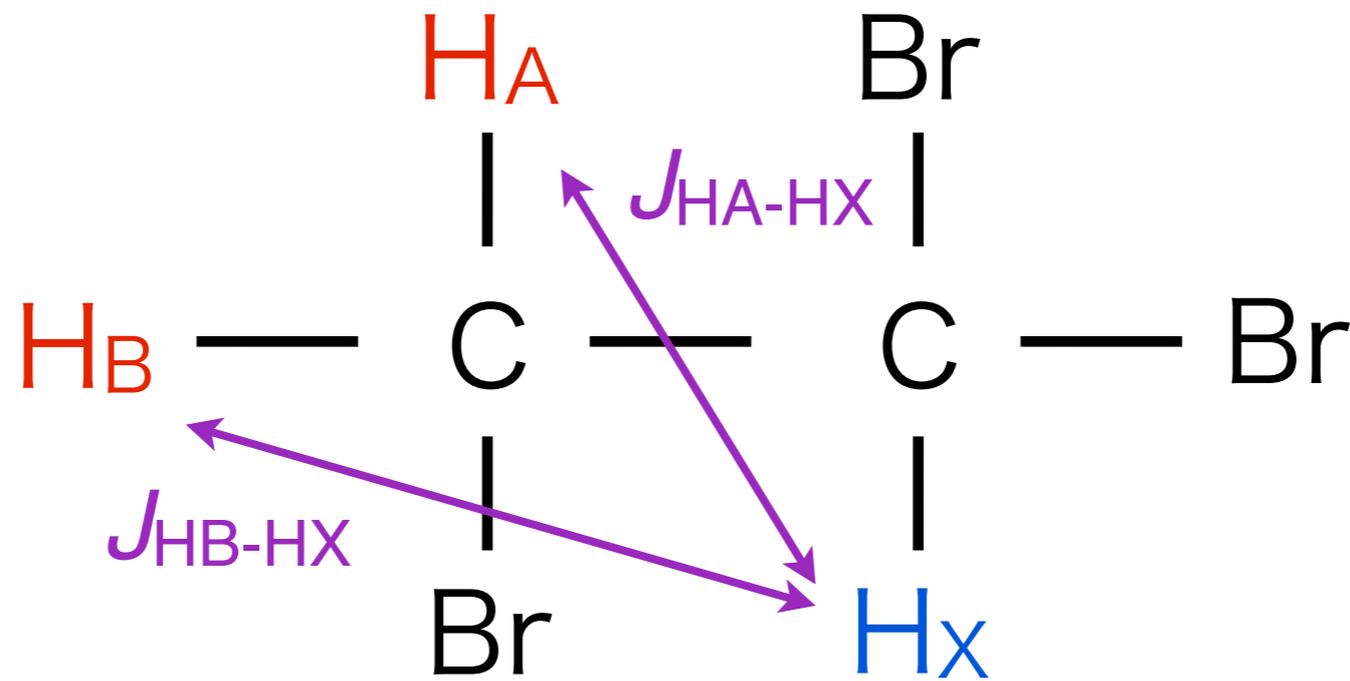
※ 実際には重なって5本に見えている。似たようなアルキル基なので、Jがほぼ等しいため。隣とのJはKarplus式というもので大体計算できる。

# 分裂したシグナルの強度比（面積比・積分比）

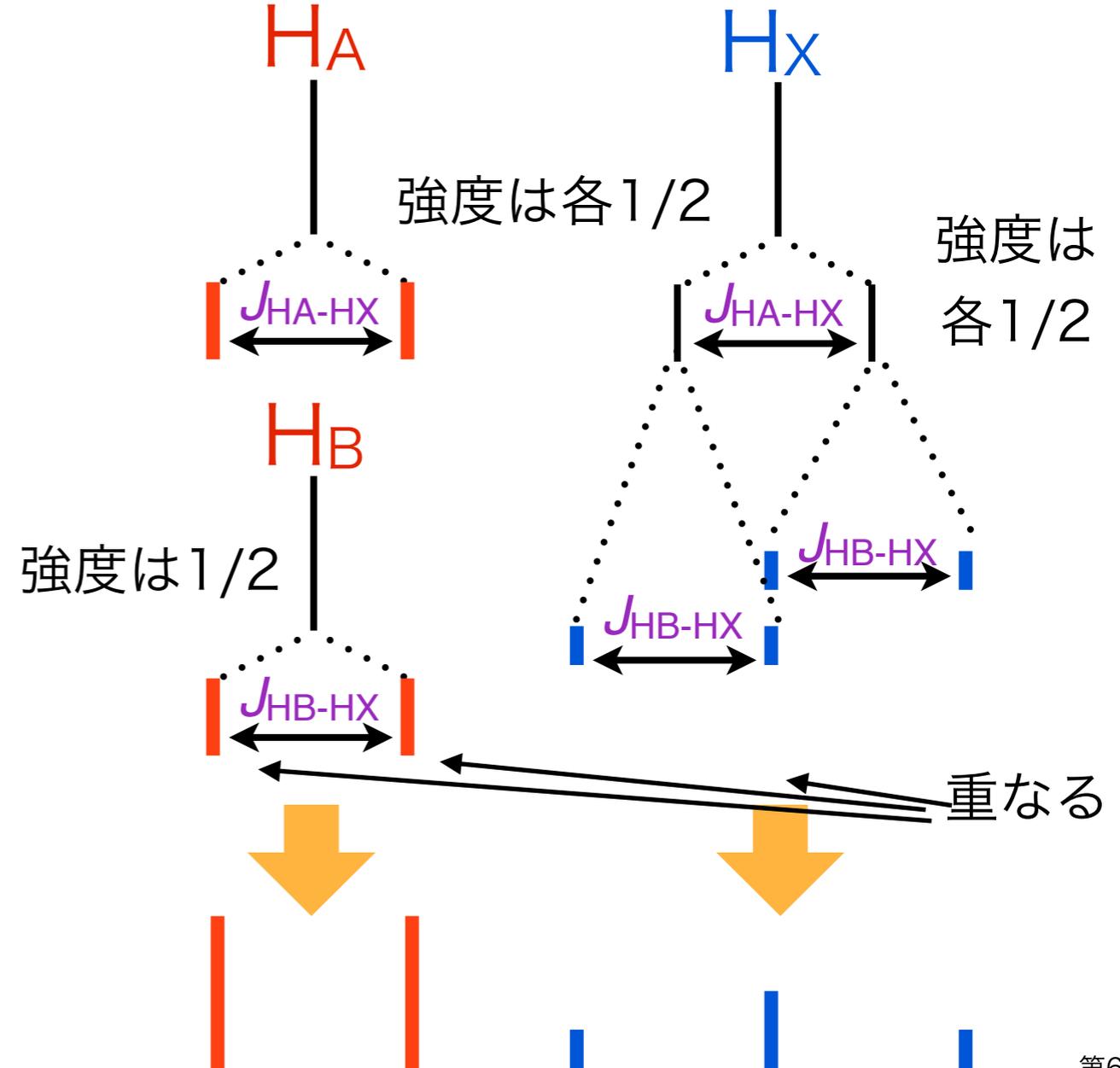
どれも同じ意味だが、この講義では  
ピーク全体の積分比と区別するため  
分裂関連では強度比と記載



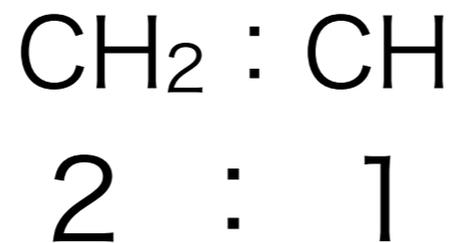
- $\text{H}_A$ 、 $\text{H}_B$  は等価
- これら2つのプロトンと非等価な $\text{H}_X$ が隣接



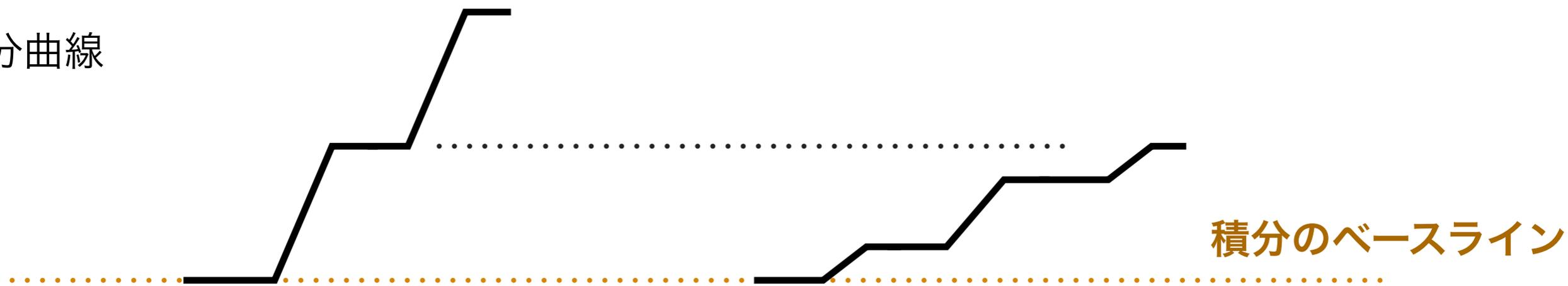
- ①  $\text{H}_A$ と $\text{H}_X$ について考える  
 それぞれ一つのプロトン同士なので  
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{H}_A-\text{H}_X}$ )
- ②  $\text{H}_B$ と $\text{H}_X$ について考える  
 ここで $\text{H}_A$ と $\text{H}_B$ は等価なので、
  - ・  $\text{H}_A$ と $\text{H}_B$ のケミカルシフトは同じ
  - それぞれ一つのプロトン同士なので  
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{H}_B-\text{H}_X}$ )
  - ・  $J_{\text{H}_A-\text{H}_X} = J_{\text{H}_B-\text{H}_X}$
- 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



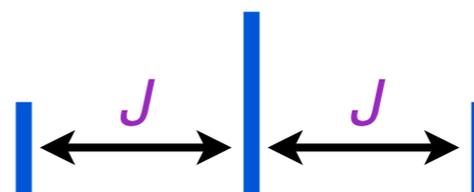
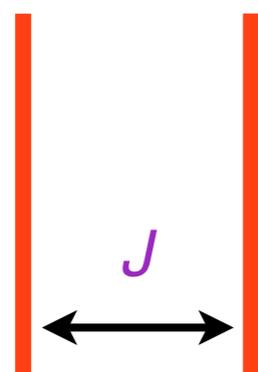
積分曲線



各シグナルが  
分裂した  
ピークの強度比

1 : 1

1 : 2 : 1



間隔

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

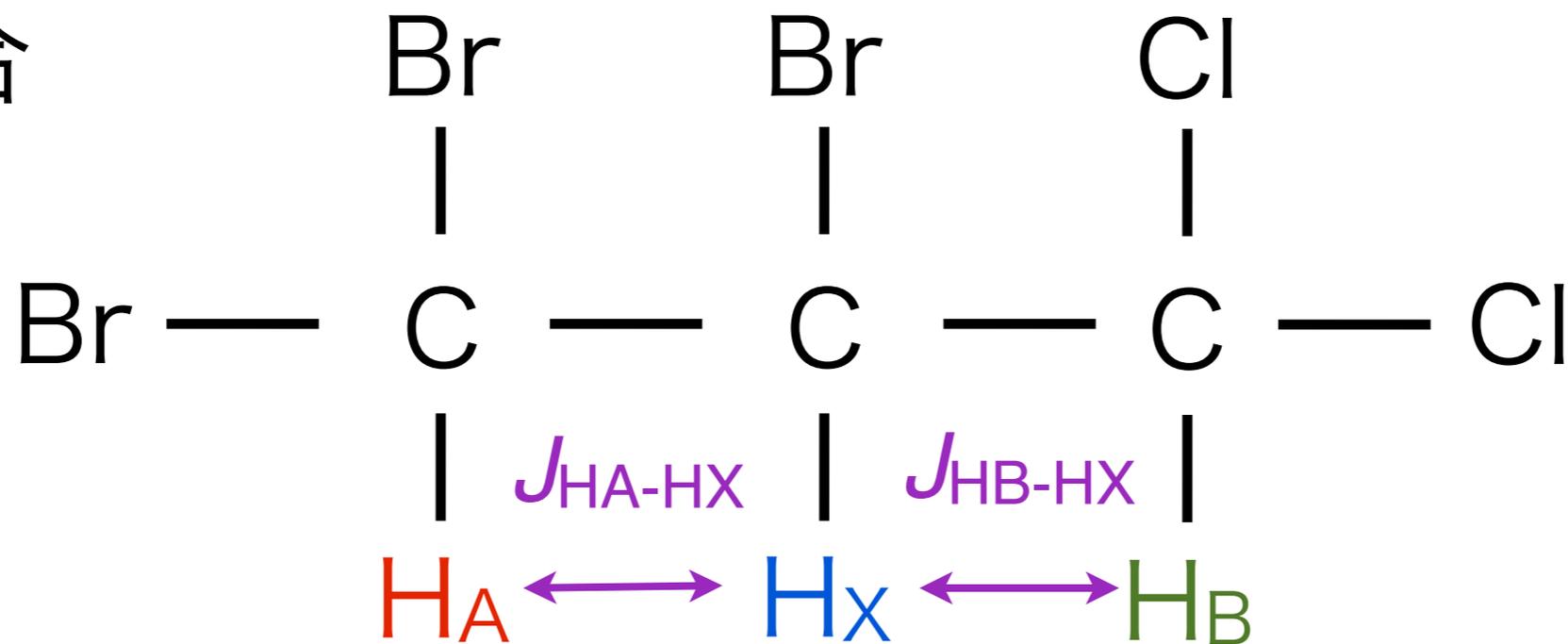
J自体はHzで決まっているので、装置ごとの  
共鳴周波数 (MHz) で割るとppm表示になる

# スピン多重度ごとの強度比

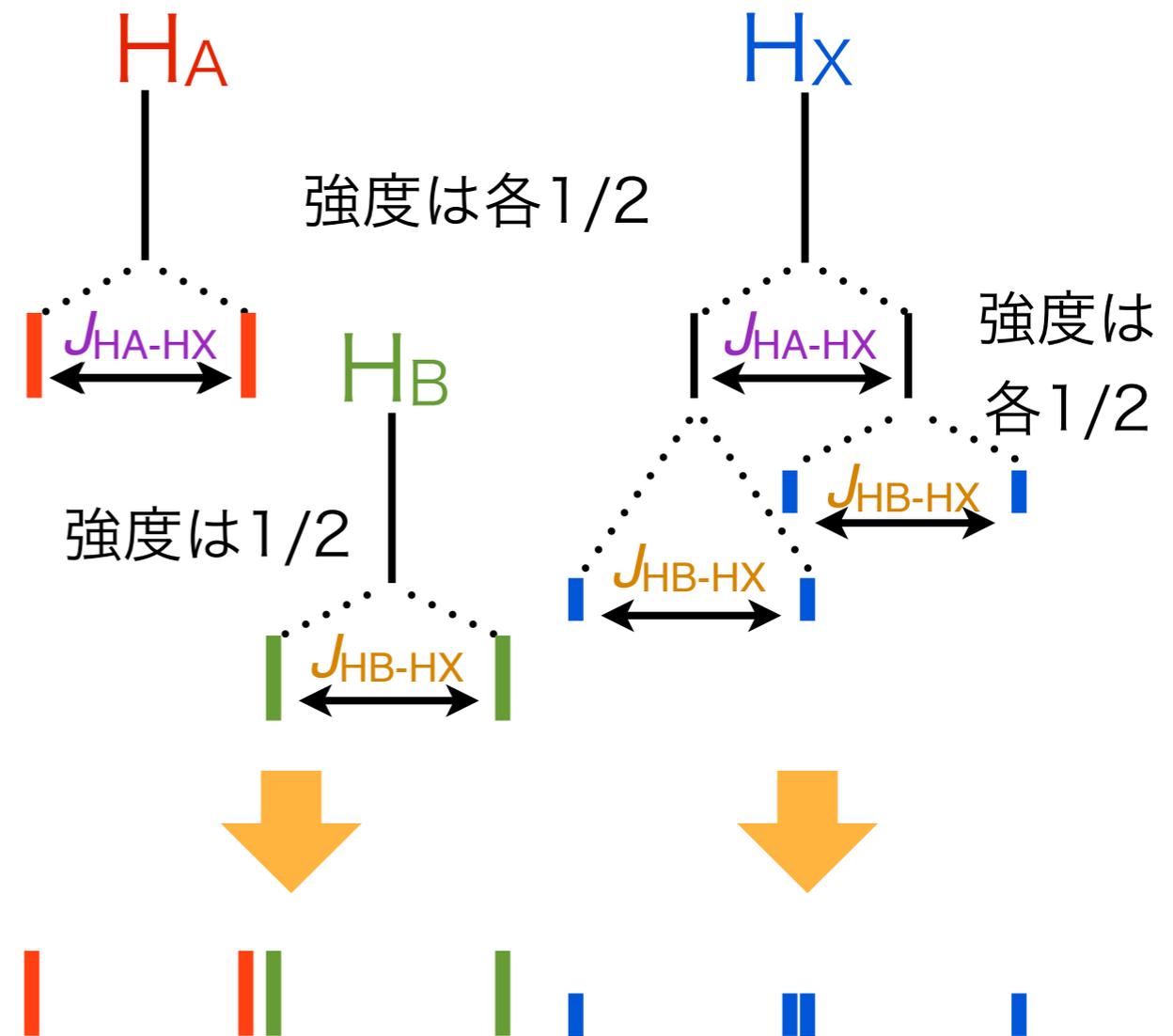
隣接する等価な プロトン数	多重度	強度比
0	s	1
1	d	1 : 1
2	t	1 : 2 : 1
3	q	1 : 3 : 3 : 1
4	quin	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	sep	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

**パスカルの三角形（二項展開の係数）と同じ**

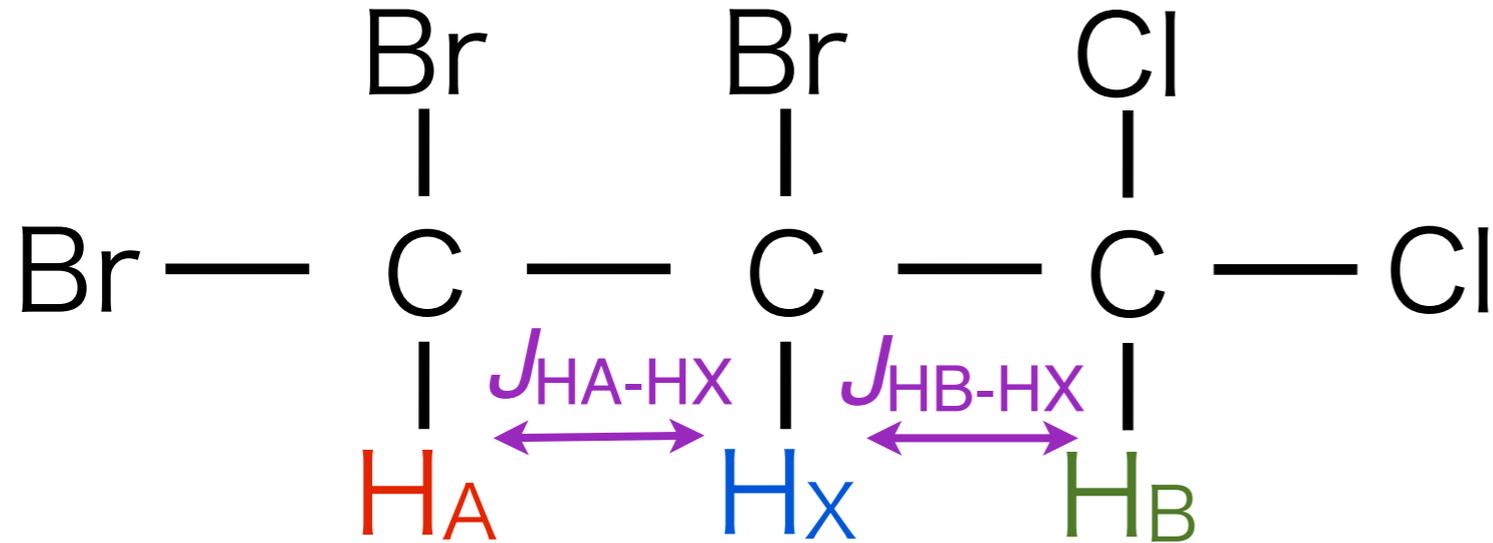
## ddの場合



- ①  $\text{H}_A$ と $\text{H}_X$ 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  $\text{H}_B$ と $\text{H}_X$ 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 $\text{H}_A$ と $\text{H}_B$ は非等価なので、
  - ・  $\text{H}_A$ と $\text{H}_B$ 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。

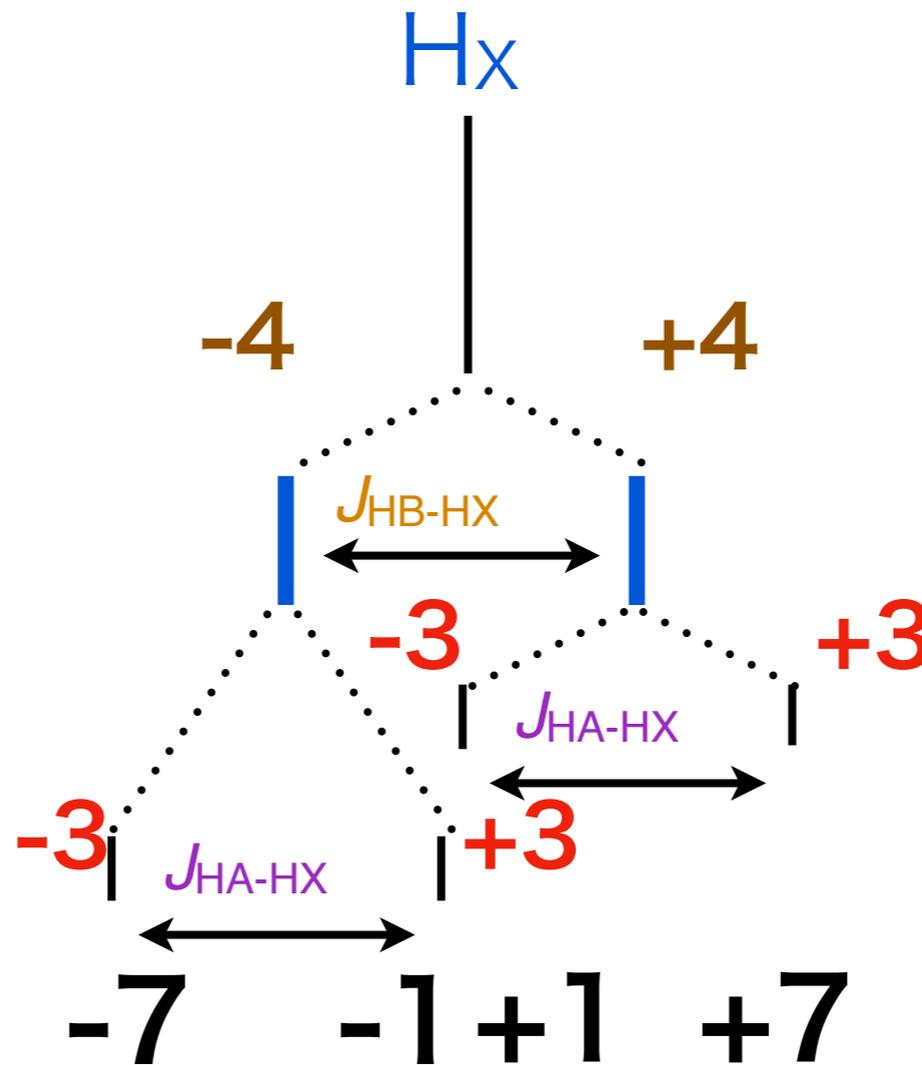
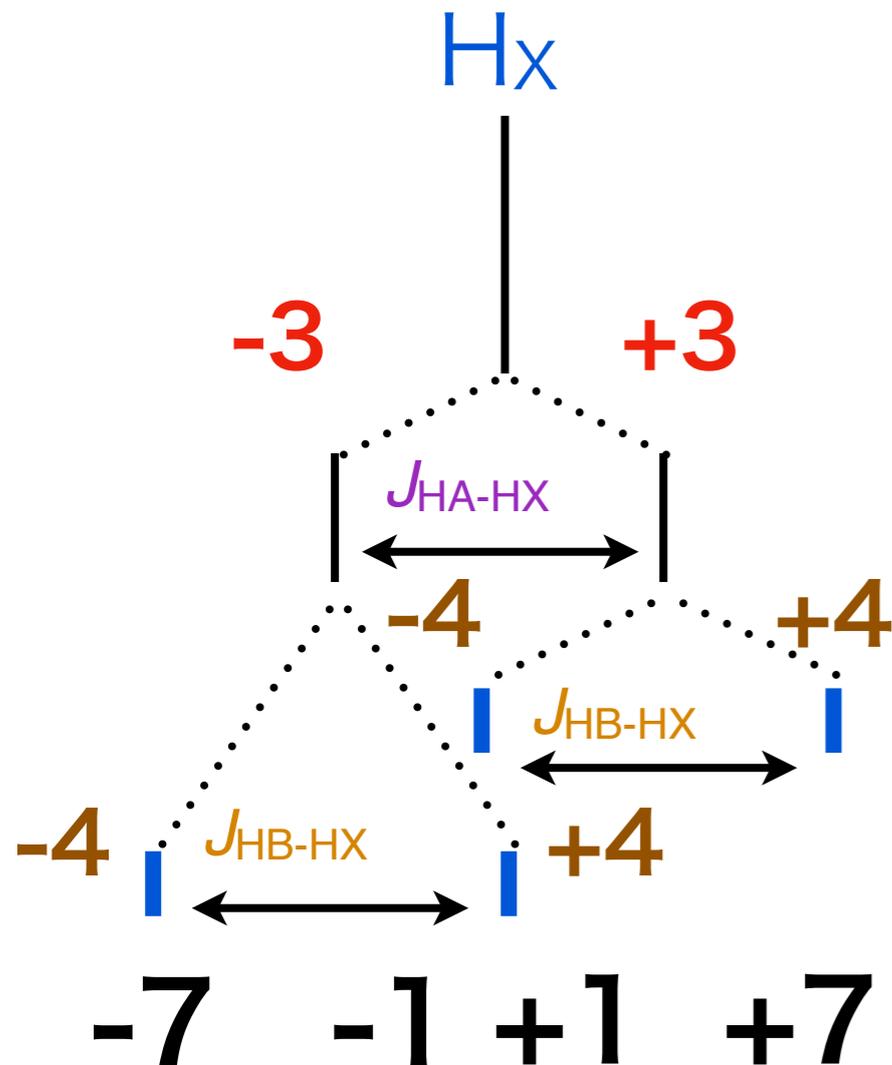
$$J_{\text{HA-HX}} = 6\text{Hz}$$

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

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

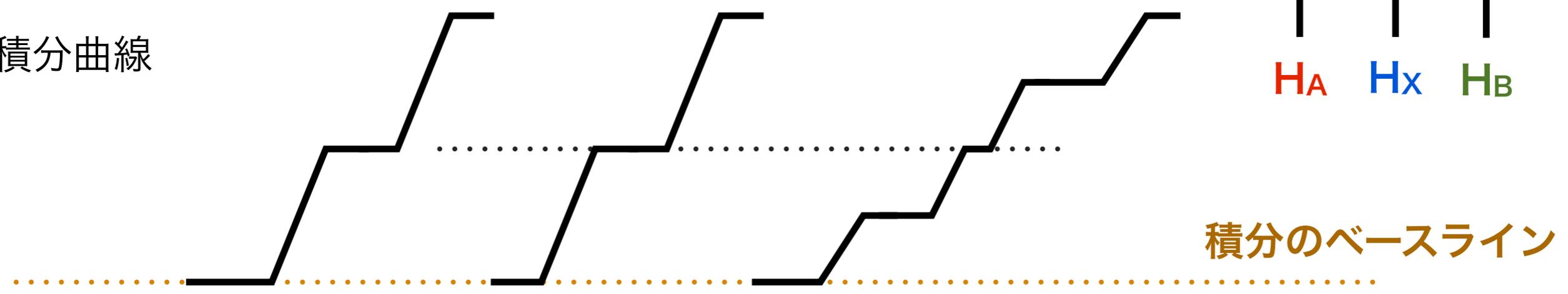
$H_A : H_B : H_X$

1 : 1 : 1

Br Br Cl



積分曲線

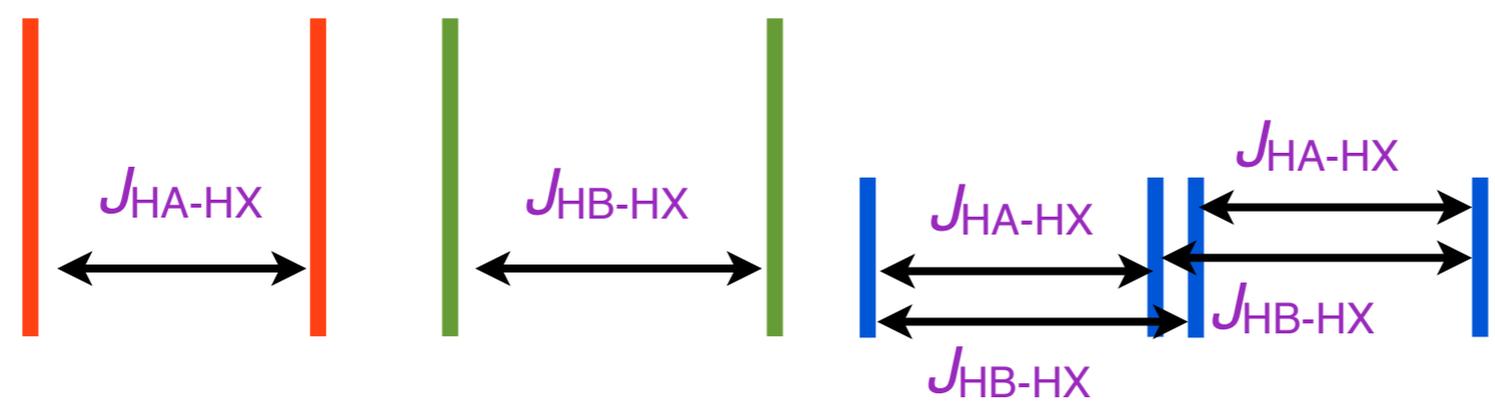


分裂した  
ピークの強度比

1 : 1

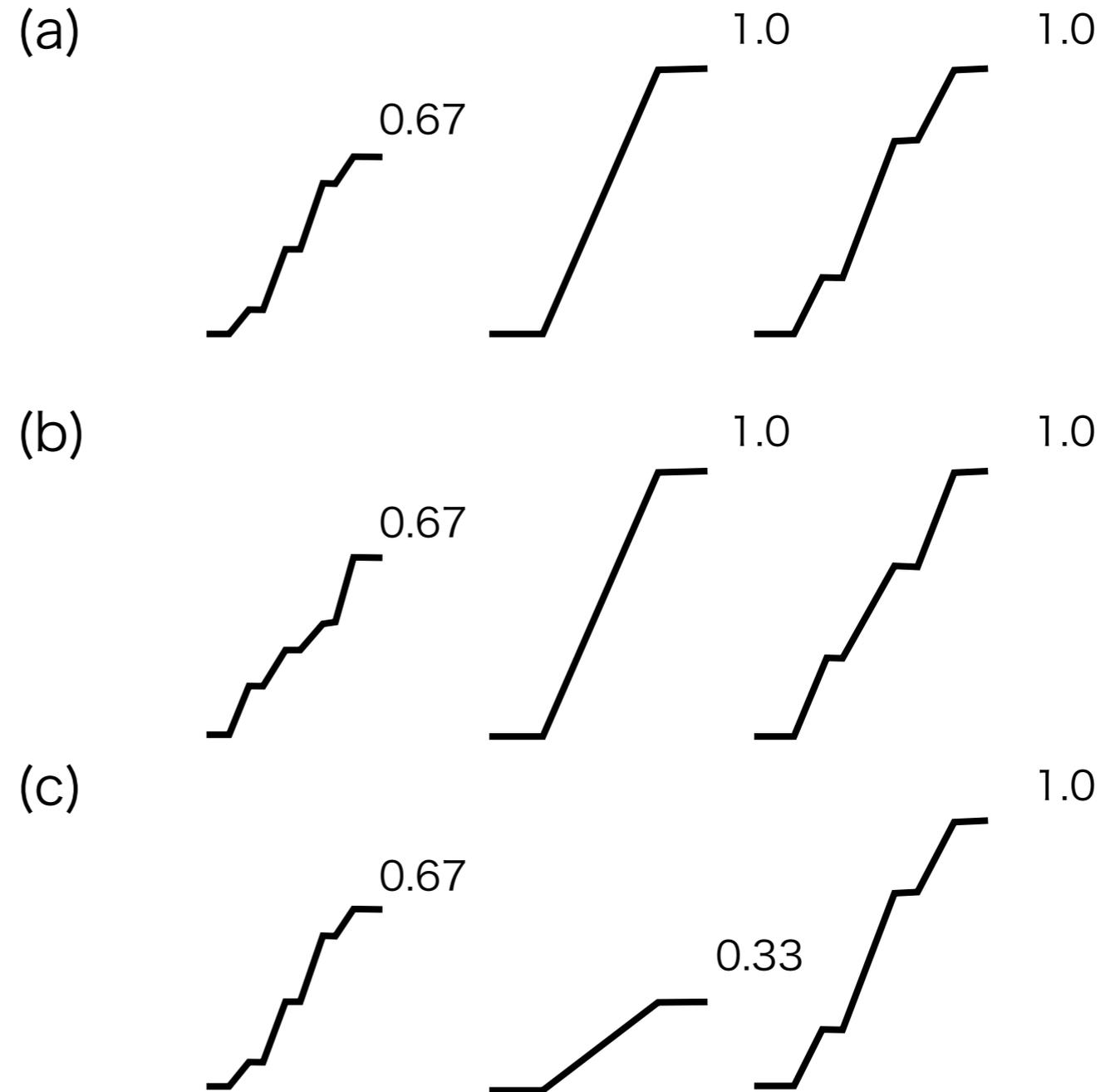
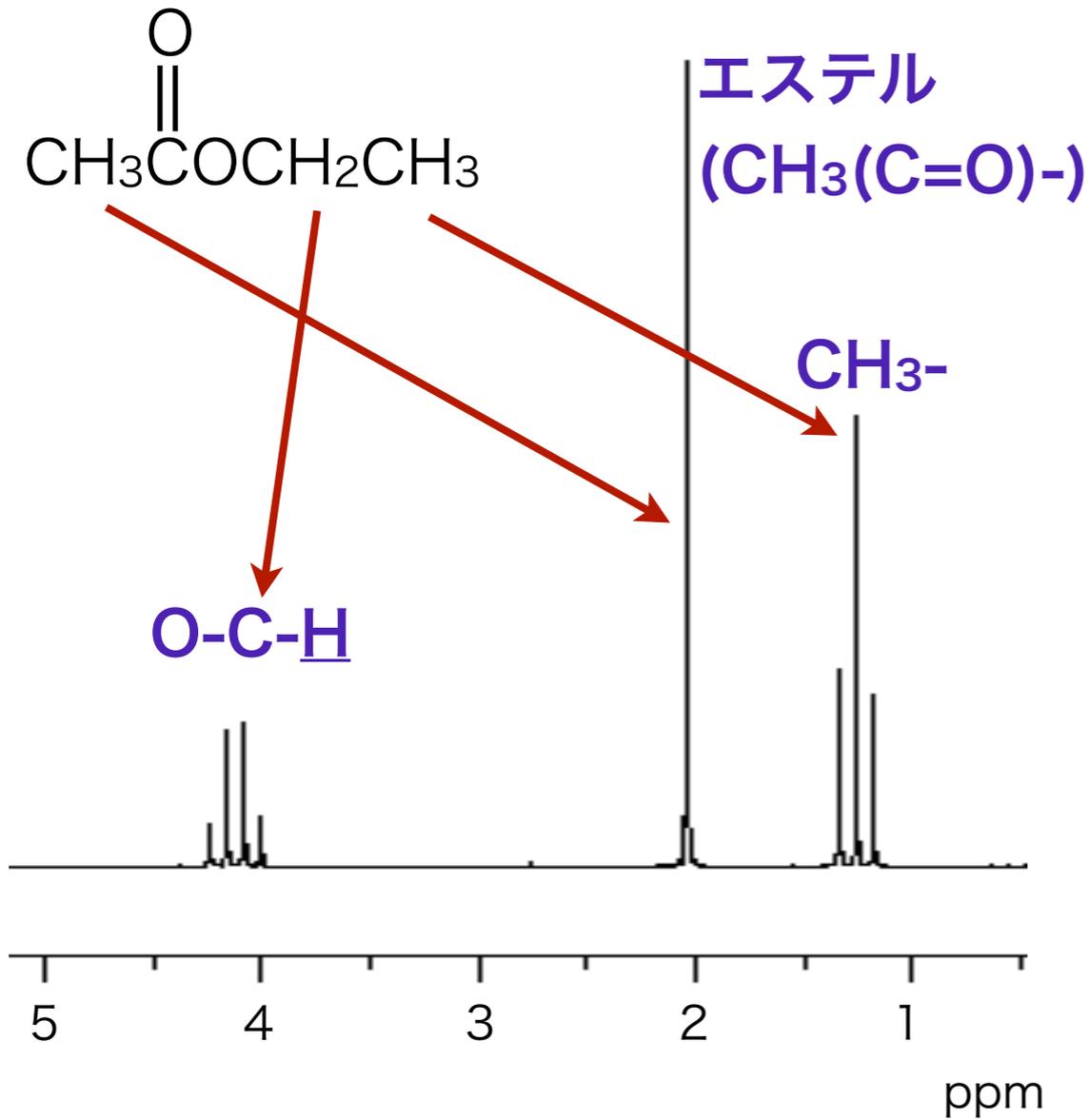
1 : 1

1 : 1 : 1 : 1



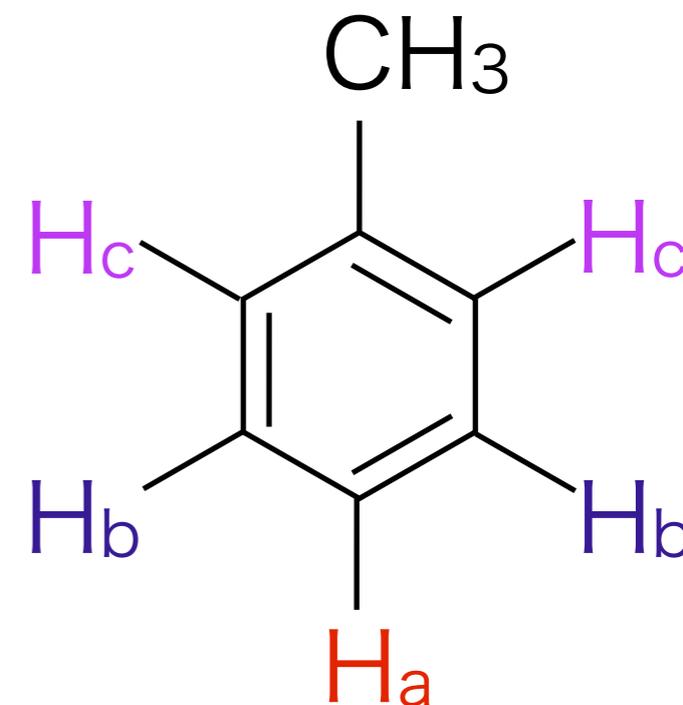
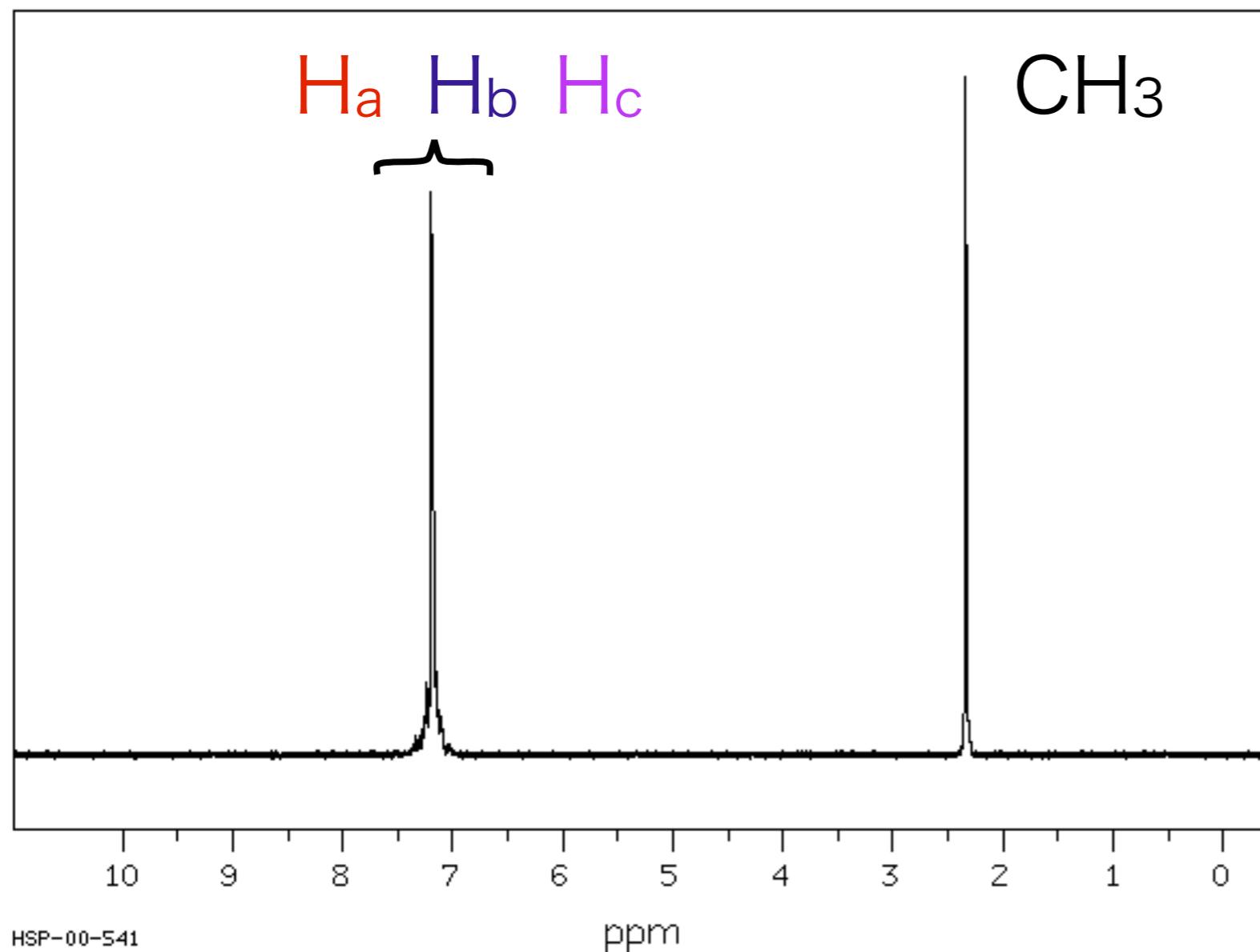
$J_{HA-HX} \neq J_{HB-HX}$ なので、4本に分裂  
 (偶然  $J_{HA-HX} = J_{HB-HX}$ なら結果的に t の  
 ように3本線となる)

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

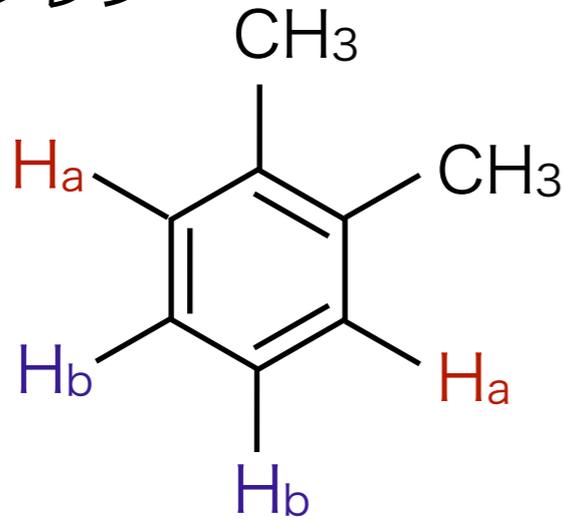
# より複雑なスピン-スピン分裂パターン②

## 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）

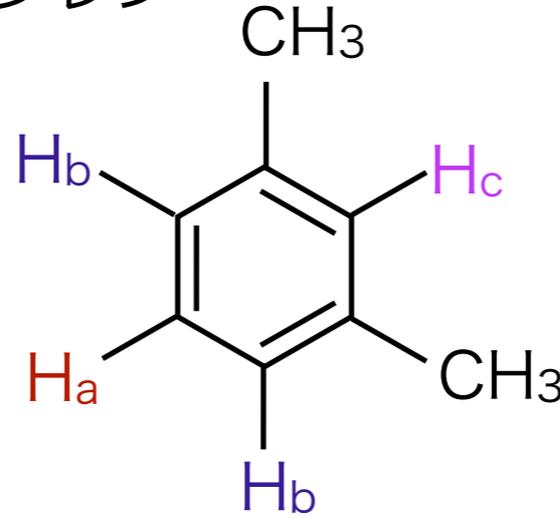
### 正しい組み合わせは？

※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。

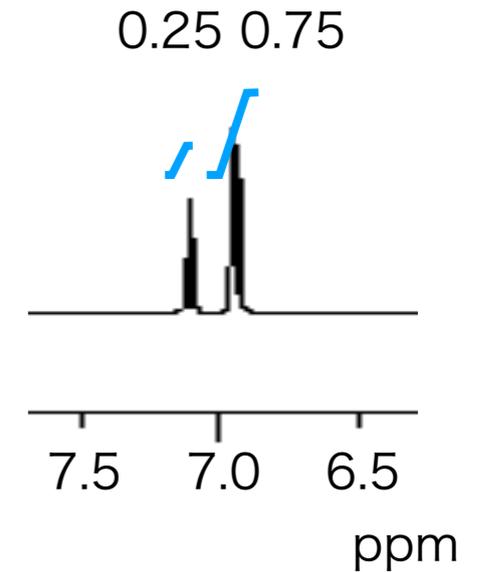
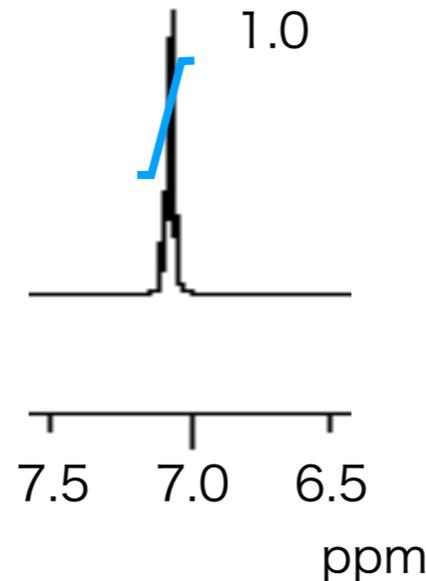
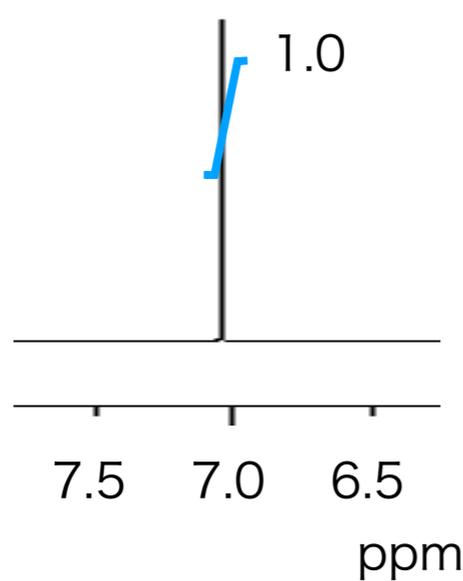
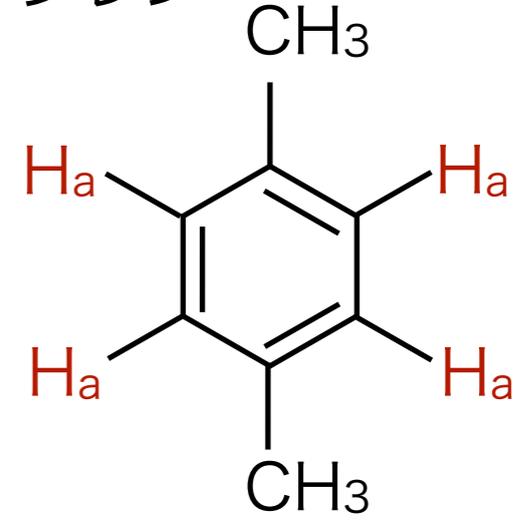
*o*-キシレン



*m*-キシレン



*p*-キシレン



# より複雑なスピン-スピン分裂パターン③

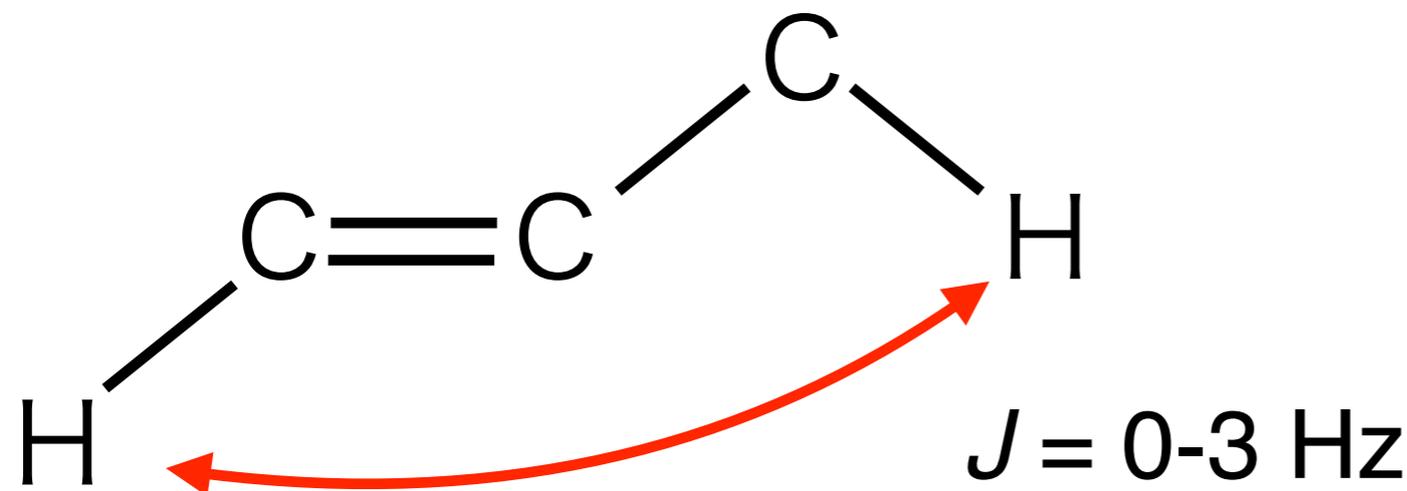
## 遠隔カップリング

※難しいので試験には出しません。参考まで。

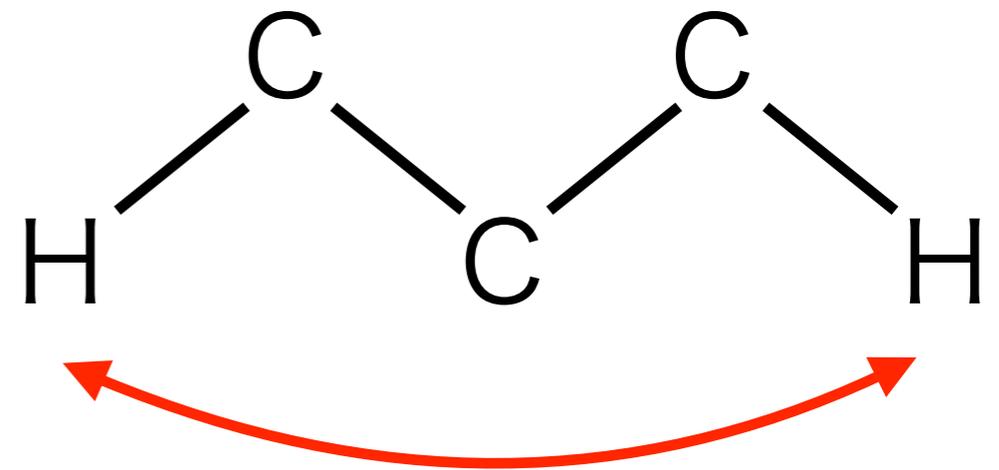
アルケン、アルキン、芳香環、その他環構造（特にひずみが大い小員環と橋かけがあるもの）では、隣の隣のグループのプロトン（3つの結合で離れたプロトン）との遠隔カップリングが起きる場合がある。

一般には0-3Hzくらいなので、あまり目立たない。（環構造だと、たまに7Hzとかのが有るらしい）

例 アリル

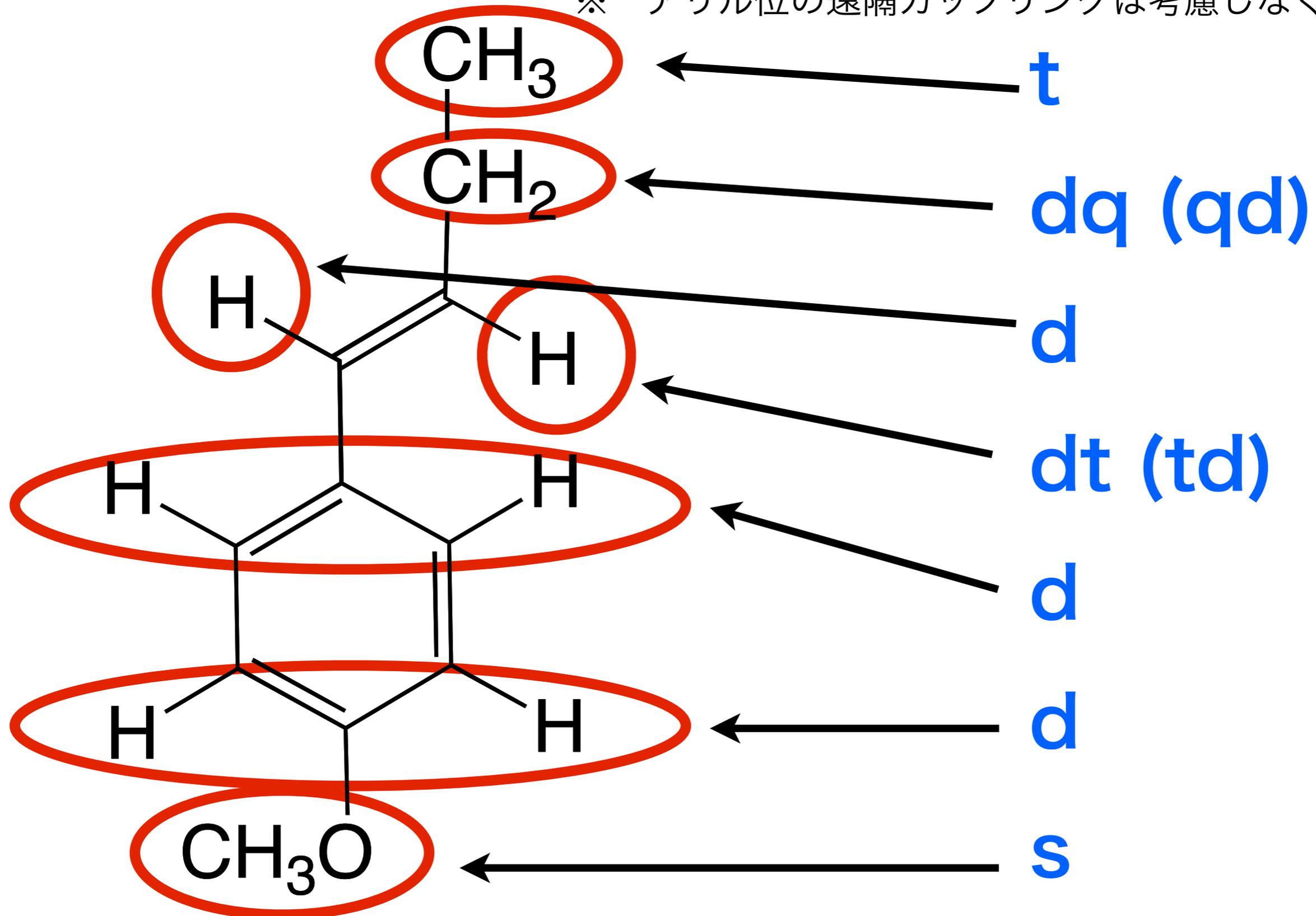


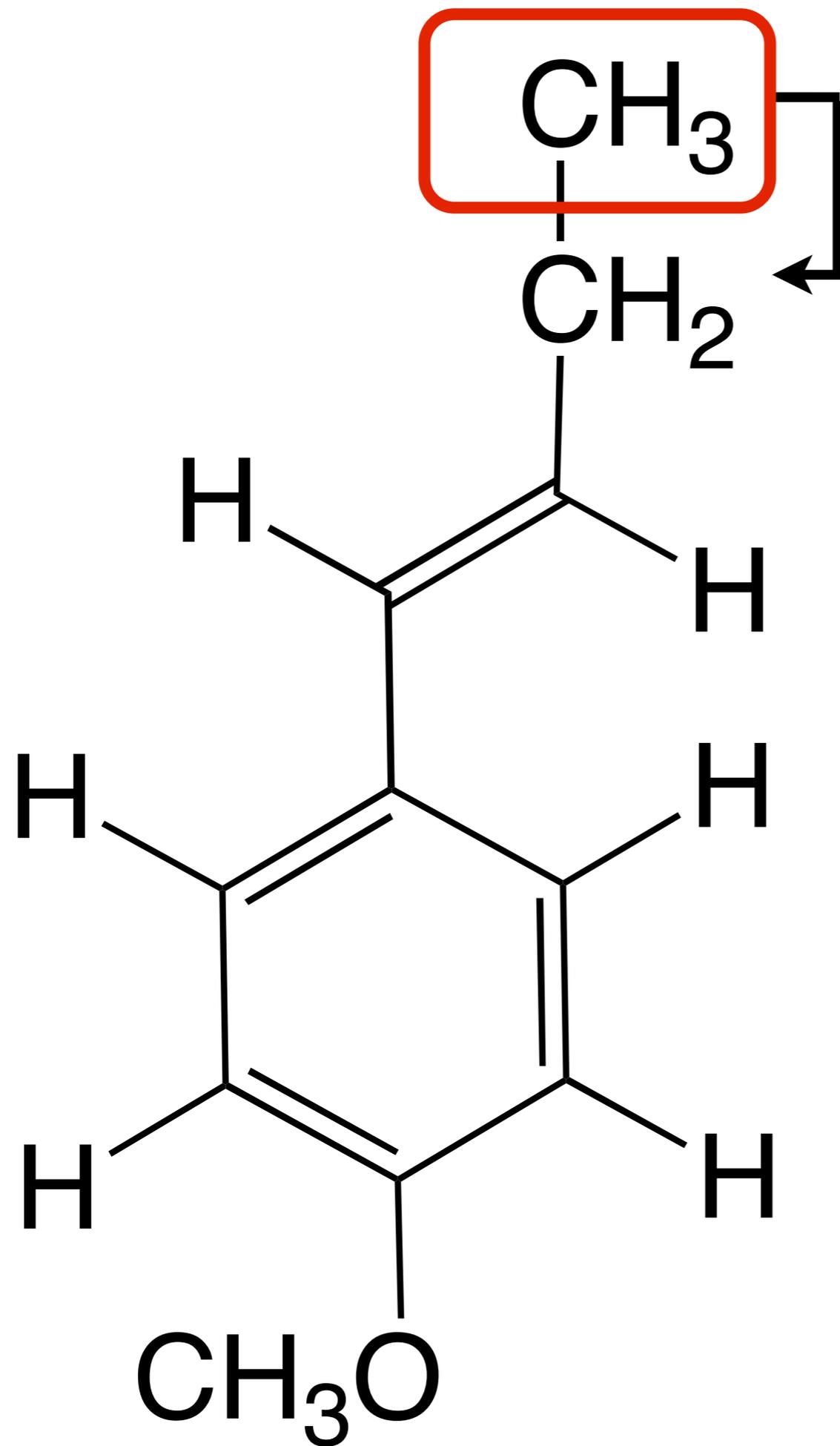
W字型（コンフォメーションが固定されている時）



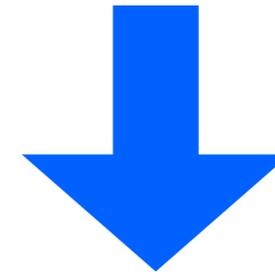
問題13.7 (p.448) の分子について、各シグナルはそれぞれどのような分裂パターンを示すか？

※ アリル位の遠隔カップリングは考慮しなくて良い

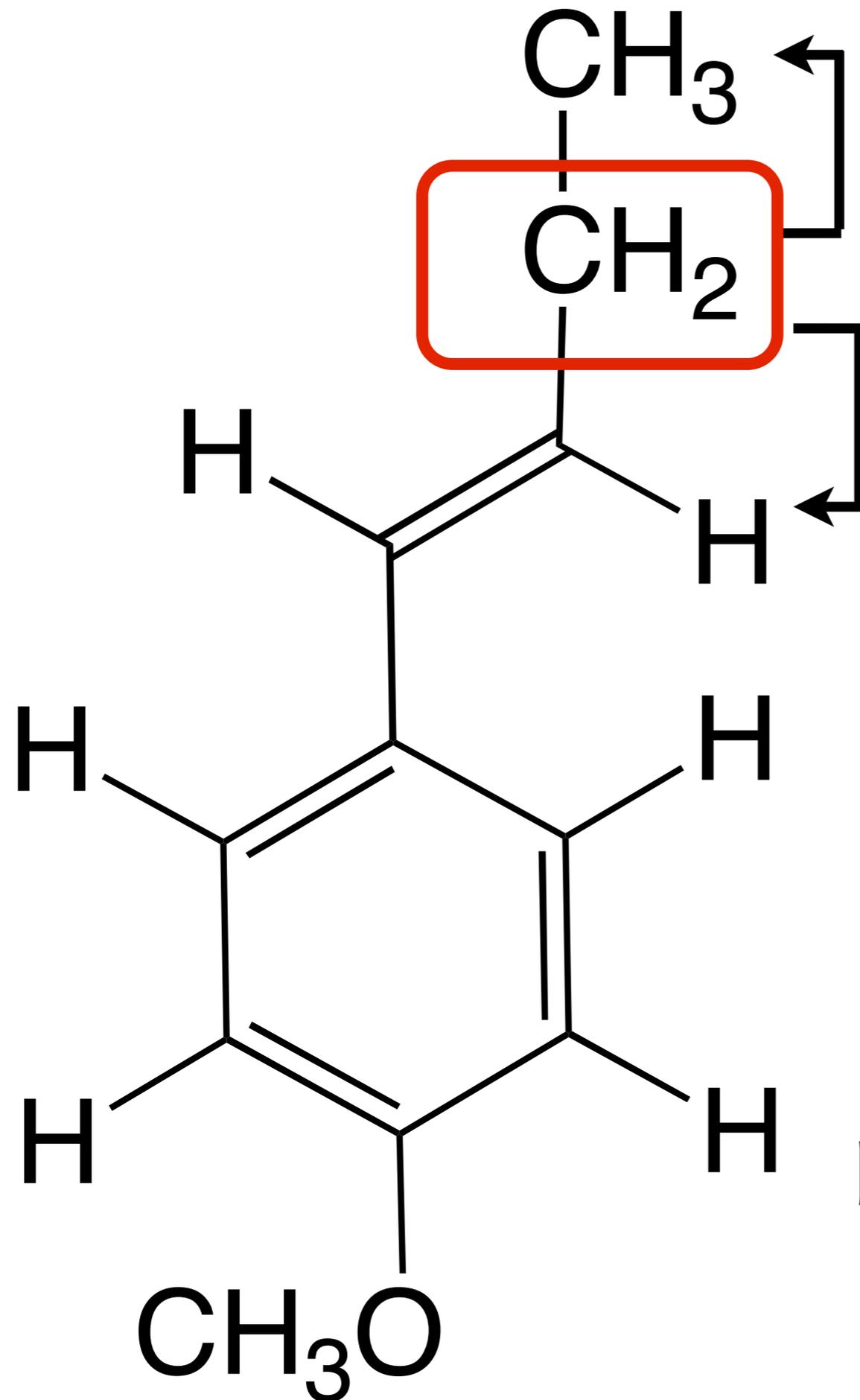




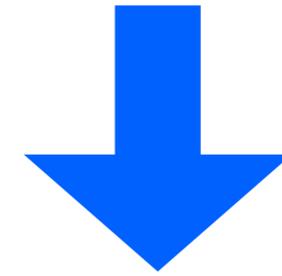
となりは $\text{CH}_2$ のみ



$2+1=$ 三重線 (t)



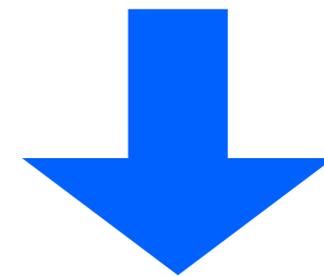
となりは  
CH<sub>3</sub>とCH



3+1=四重線 (q)

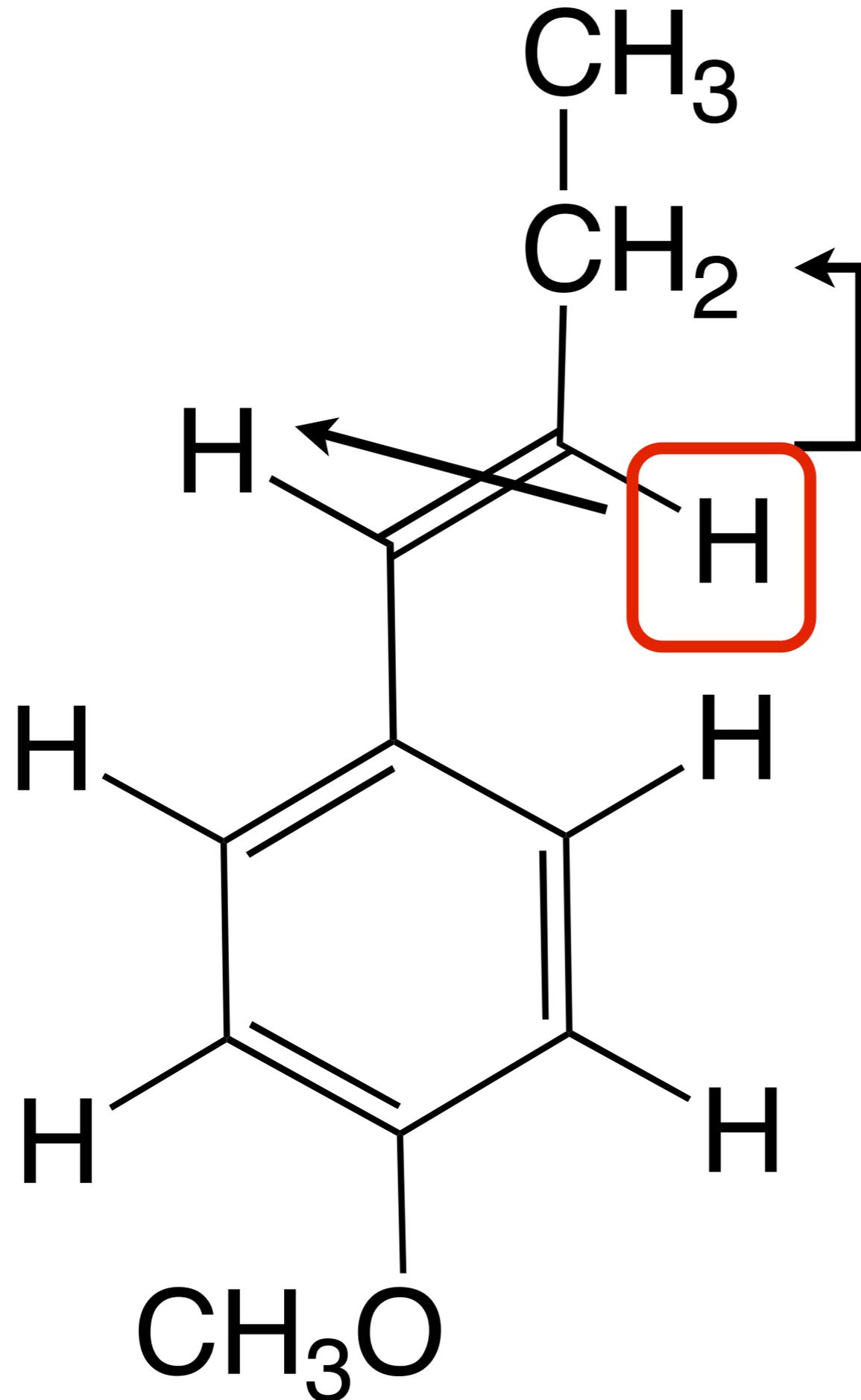
と

1+1=二重線 (d)

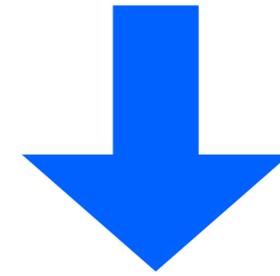


Doublet of quartet (dq)

2x4の二重四重線



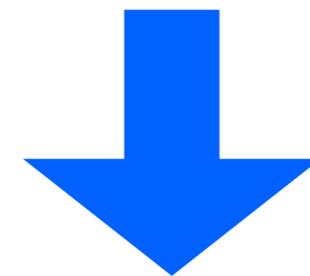
となりは  
 $\text{CH}_2$ と $\text{CH}$



$2+1=$ 三重線 (t)

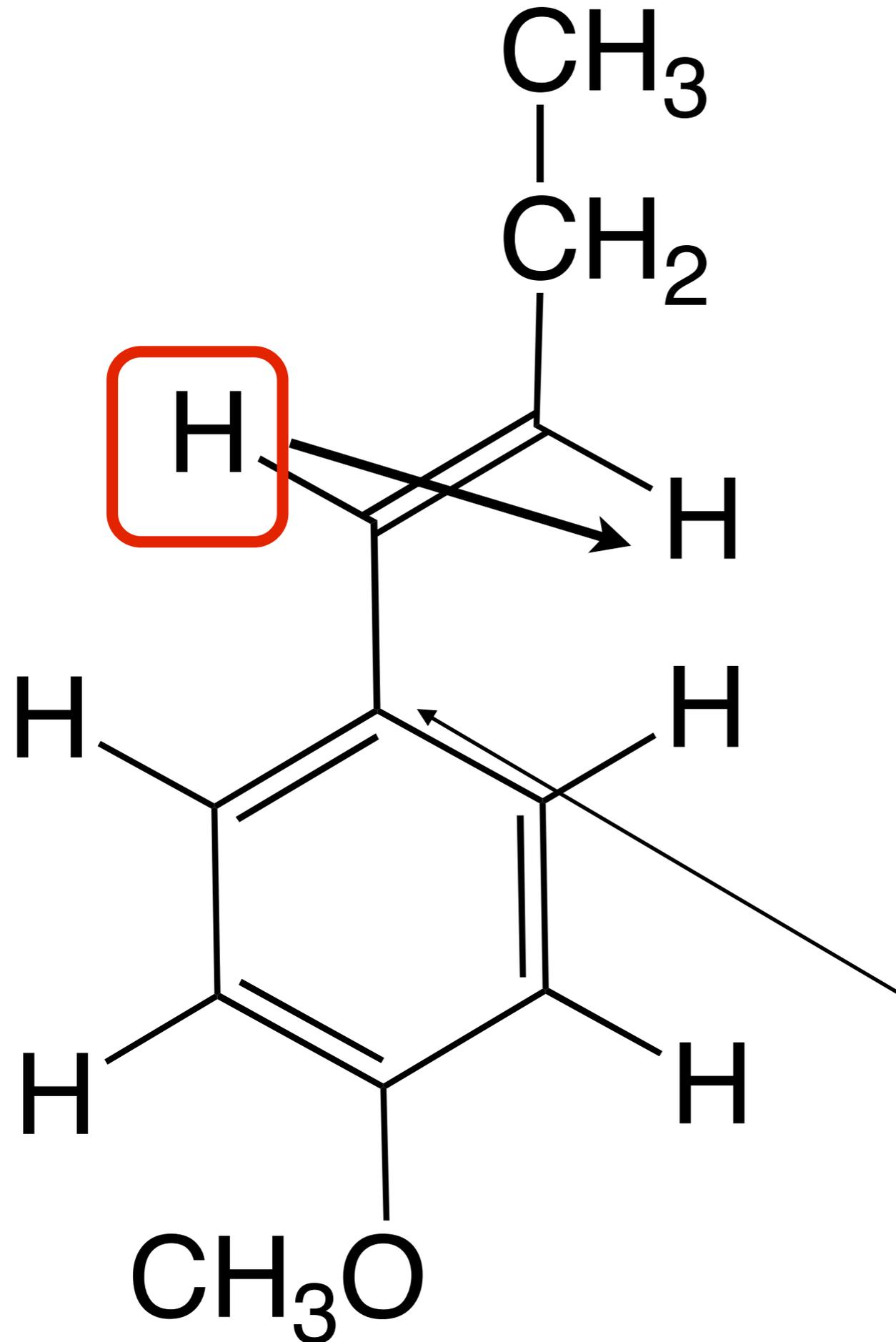
と

$1+1=$ 二重線 (d)

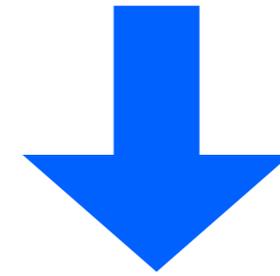


Doublet of triplet (dt)

2x3の二重三重線

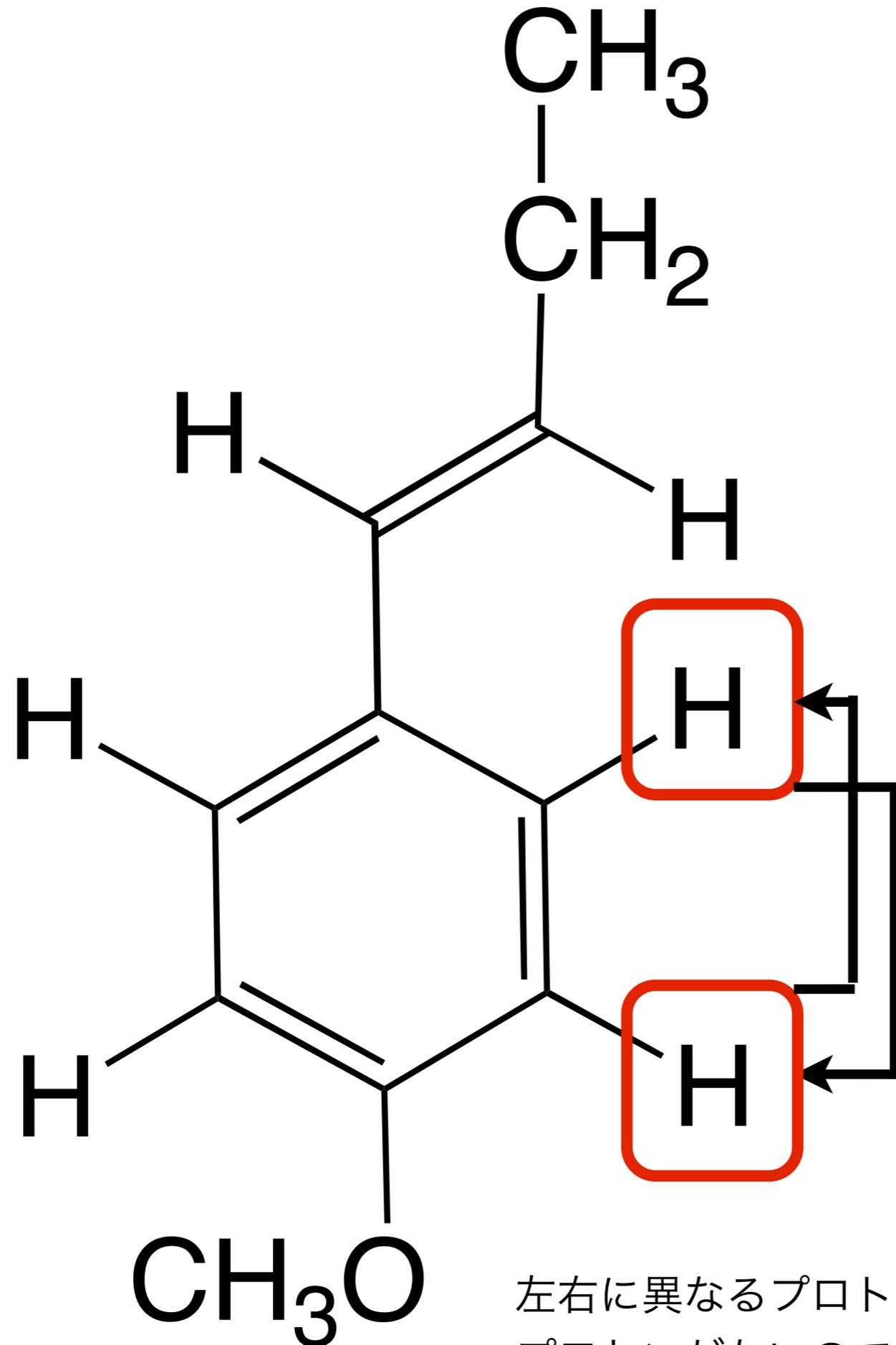


となりは  
CHのみ

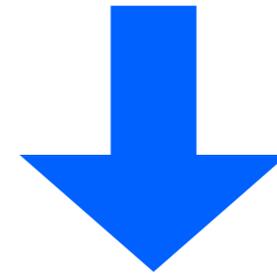


$1+1=$ 二重線 (d)

ここにはHが無いので  
この分がsなのを考えて  
sdと書く人がいるが、  
sは不要



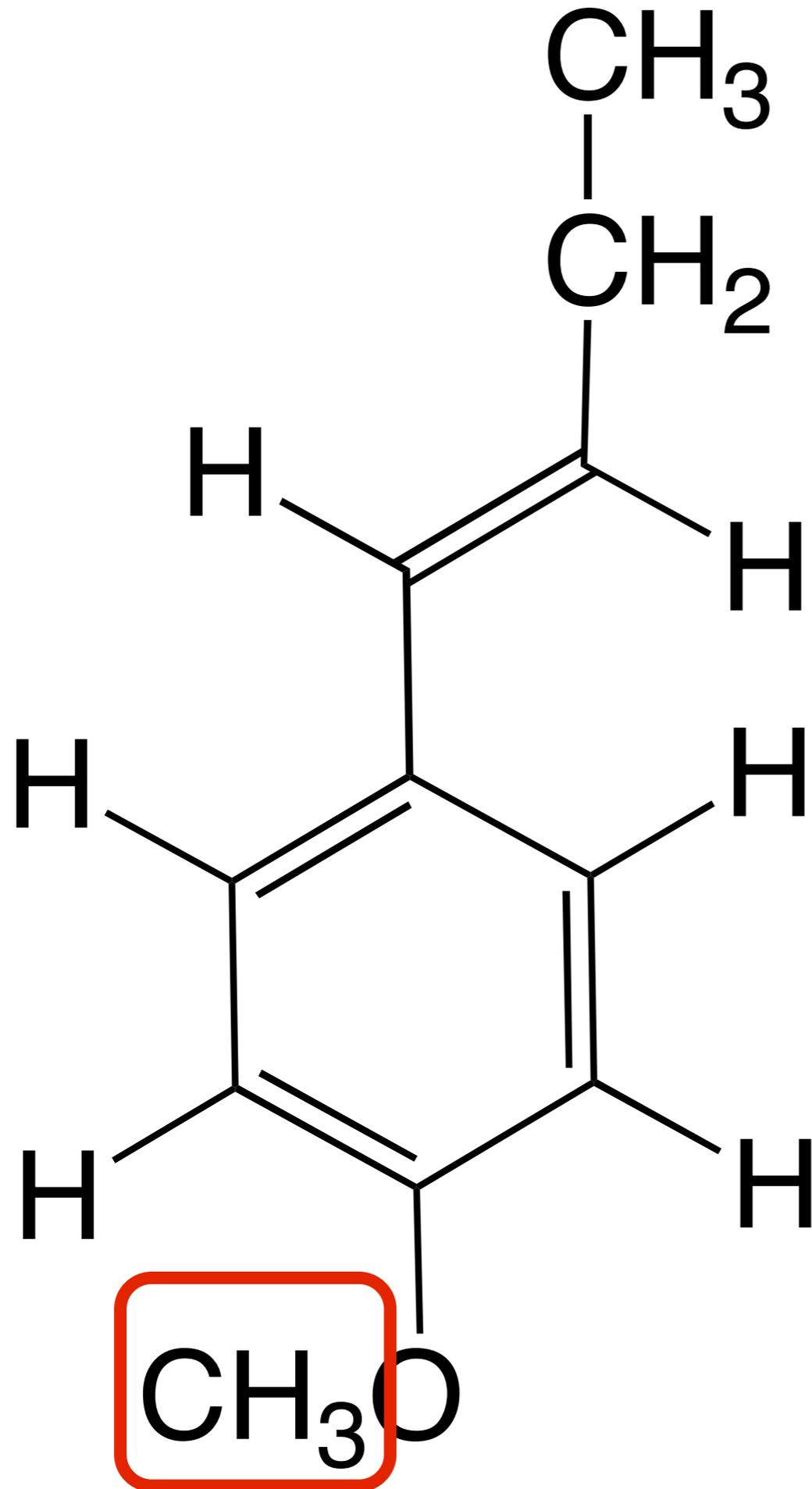
となりは  
CHのみ



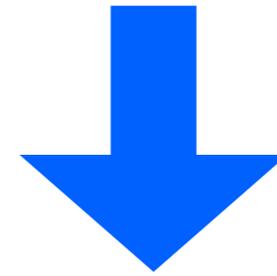
1+1=二重線 (d)

逆も同じ

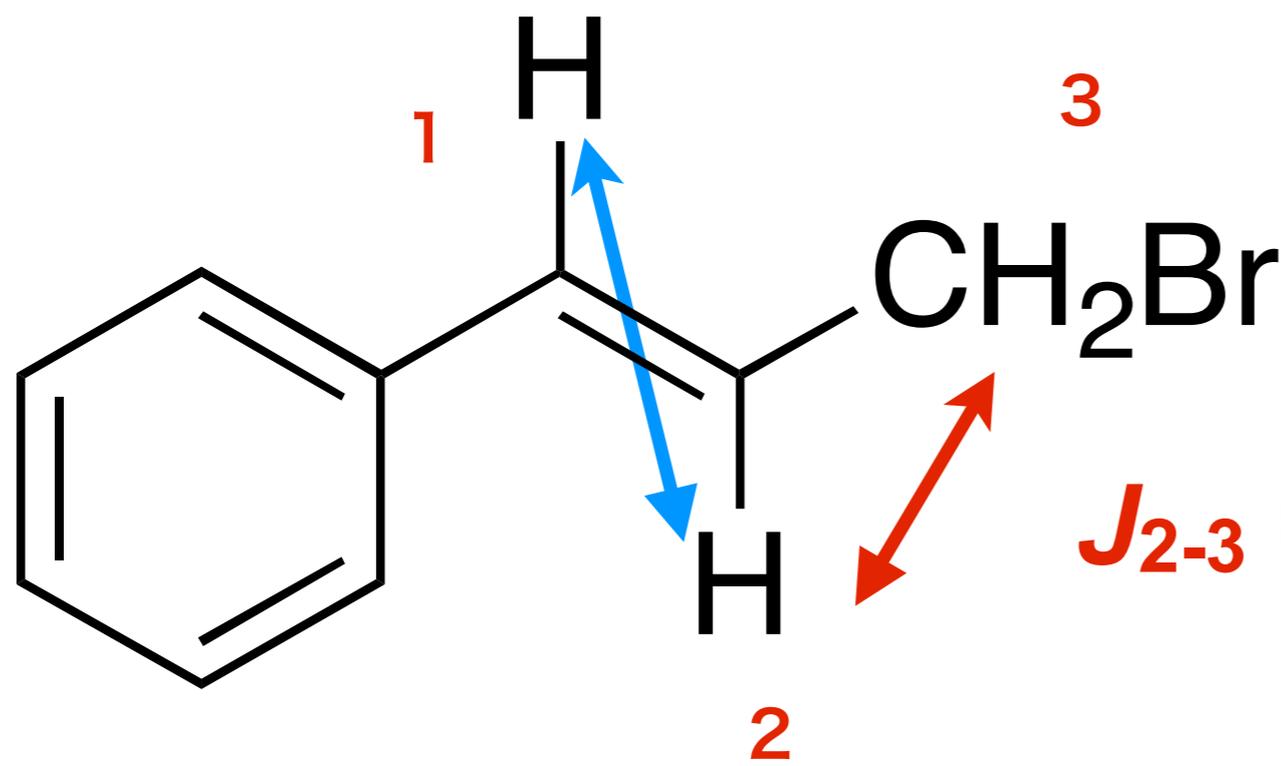
左右に異なるプロトンが計2つあるが、それぞれは隣に一つしかプロトンがないので、各々が同じ位置に観測されるdになる



となりにはHがない



$0+1=$ —重線 (s)



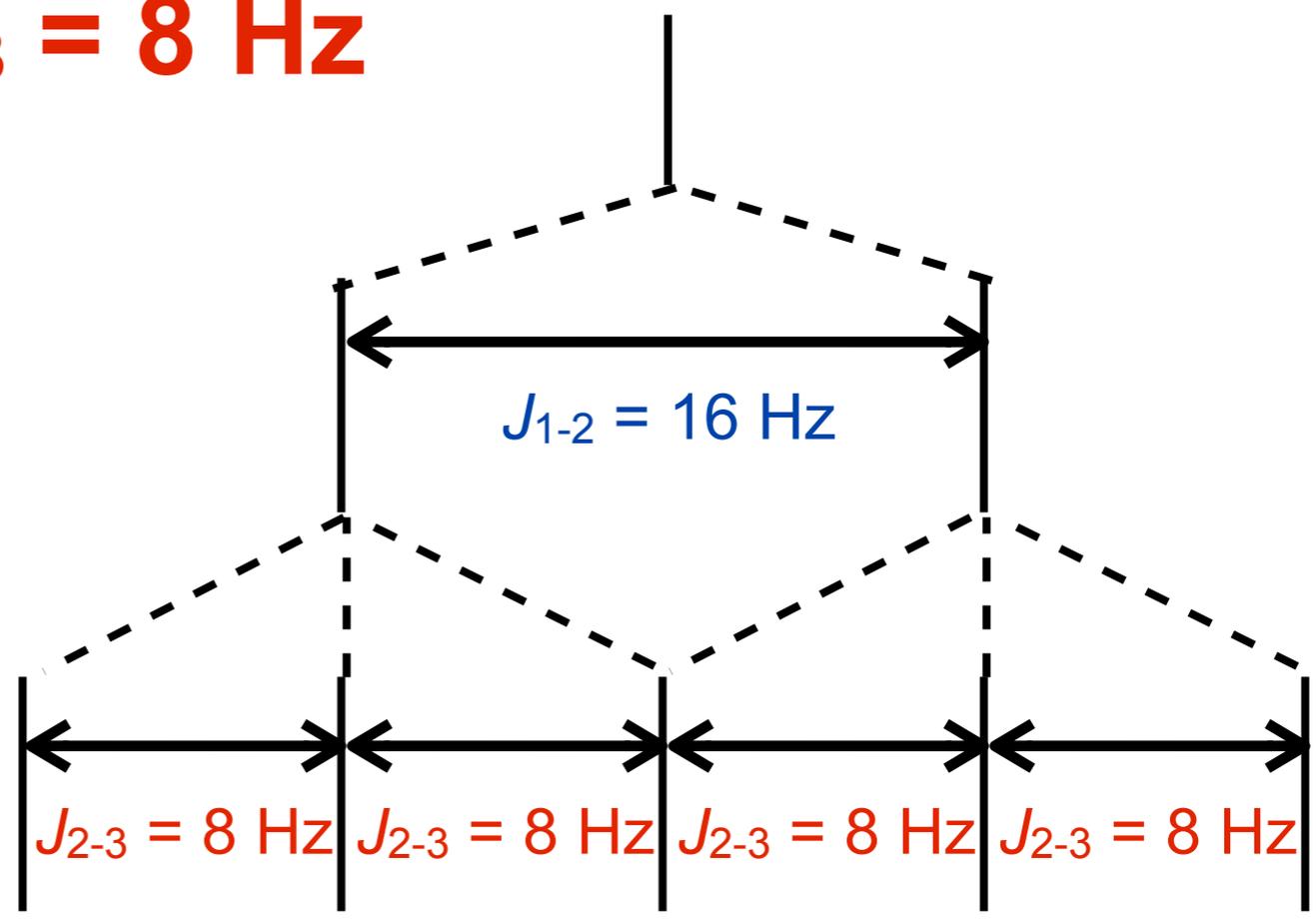
3本に分裂

$J_{2-3} = 8 \text{ Hz}$

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

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



ここが偶然 (?) 重なる