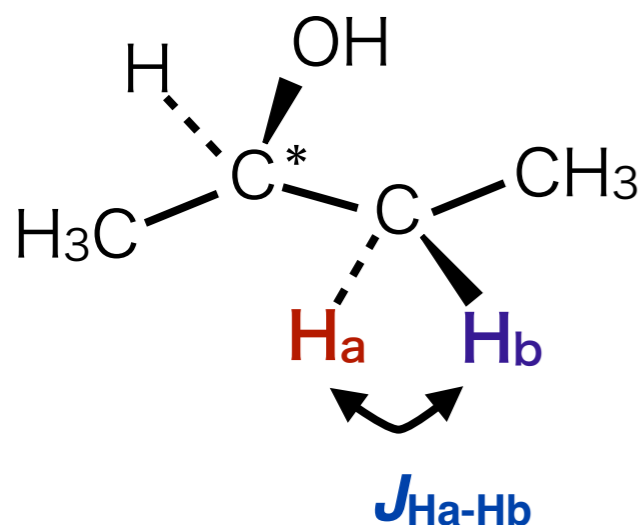


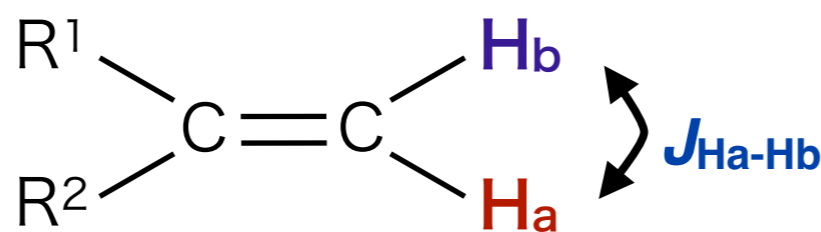
# より複雑なスピン-スピン分裂パターン④

直接結合している炭素に非等価なプロトンがある場合  
互いに電子的環境が異なるのでカップリングが生じる

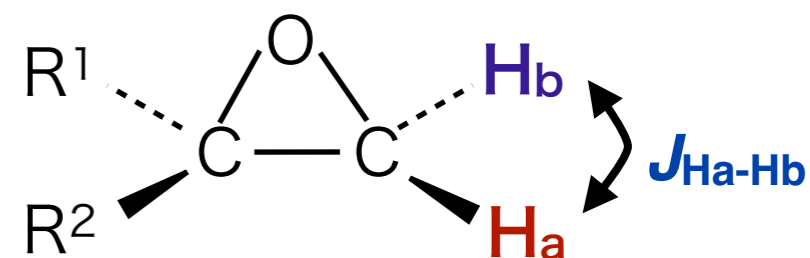
キラル化合物



アルケン

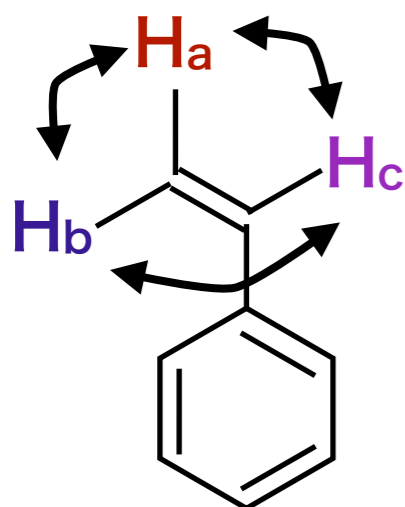


環状化合物



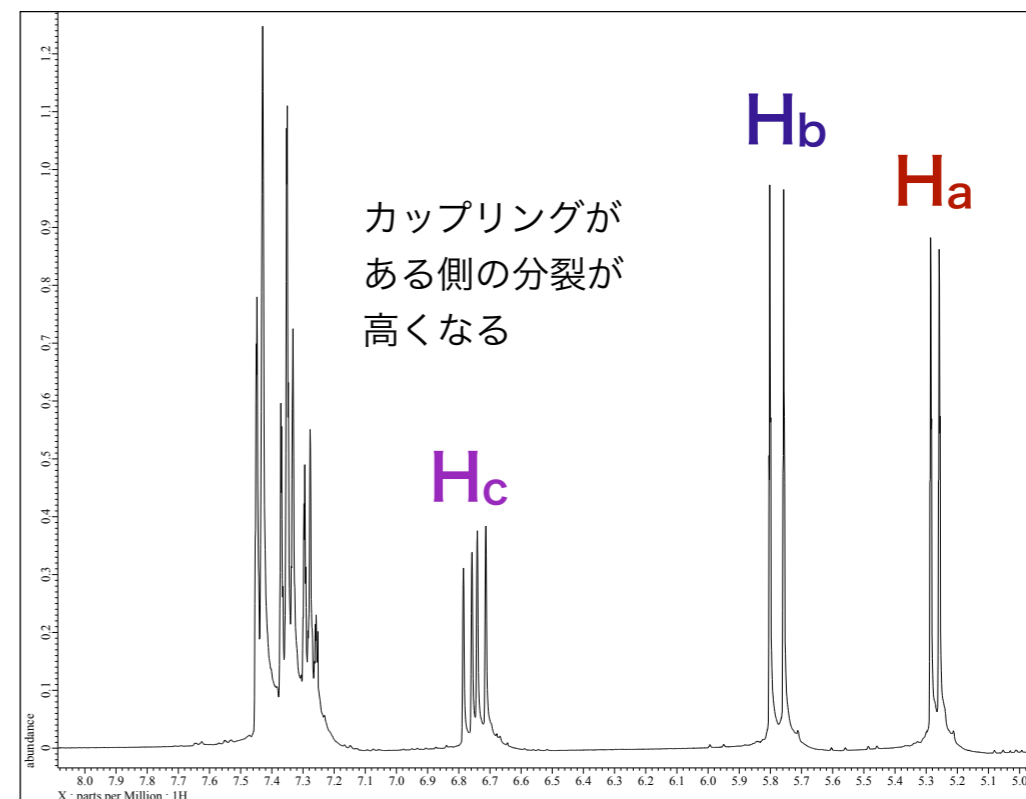
R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup>なら H<sub>a</sub> と H<sub>b</sub> は非等価 (回転しないので)

例：スチレンの場合

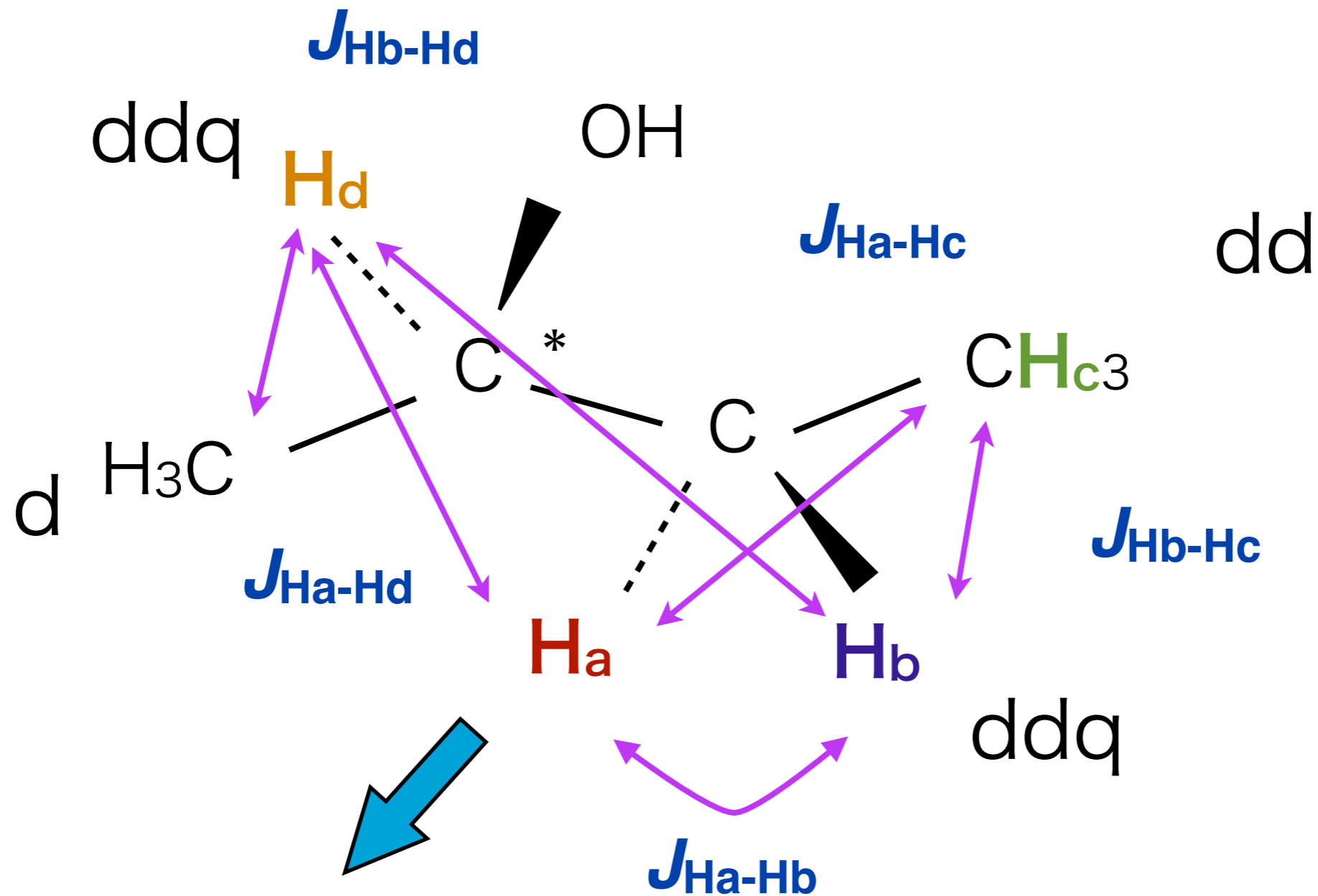


全部ddになる

(ただし  $J_{\text{Ha-Hb}}$  は一般に小さい)



# 実際にはどう分裂するの？

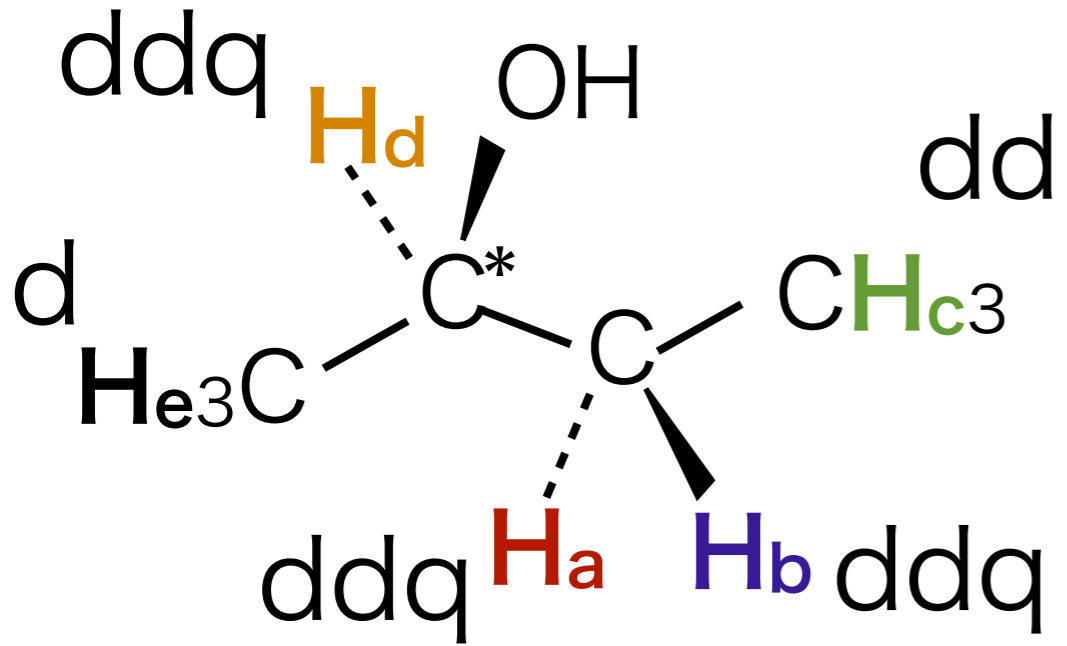


**H<sub>b</sub>** 1H → 1+1=2 → d  
**H<sub>c</sub>** 3H → 3+1=4 → q  
**H<sub>d</sub>** 1H → 1+1=2 → d

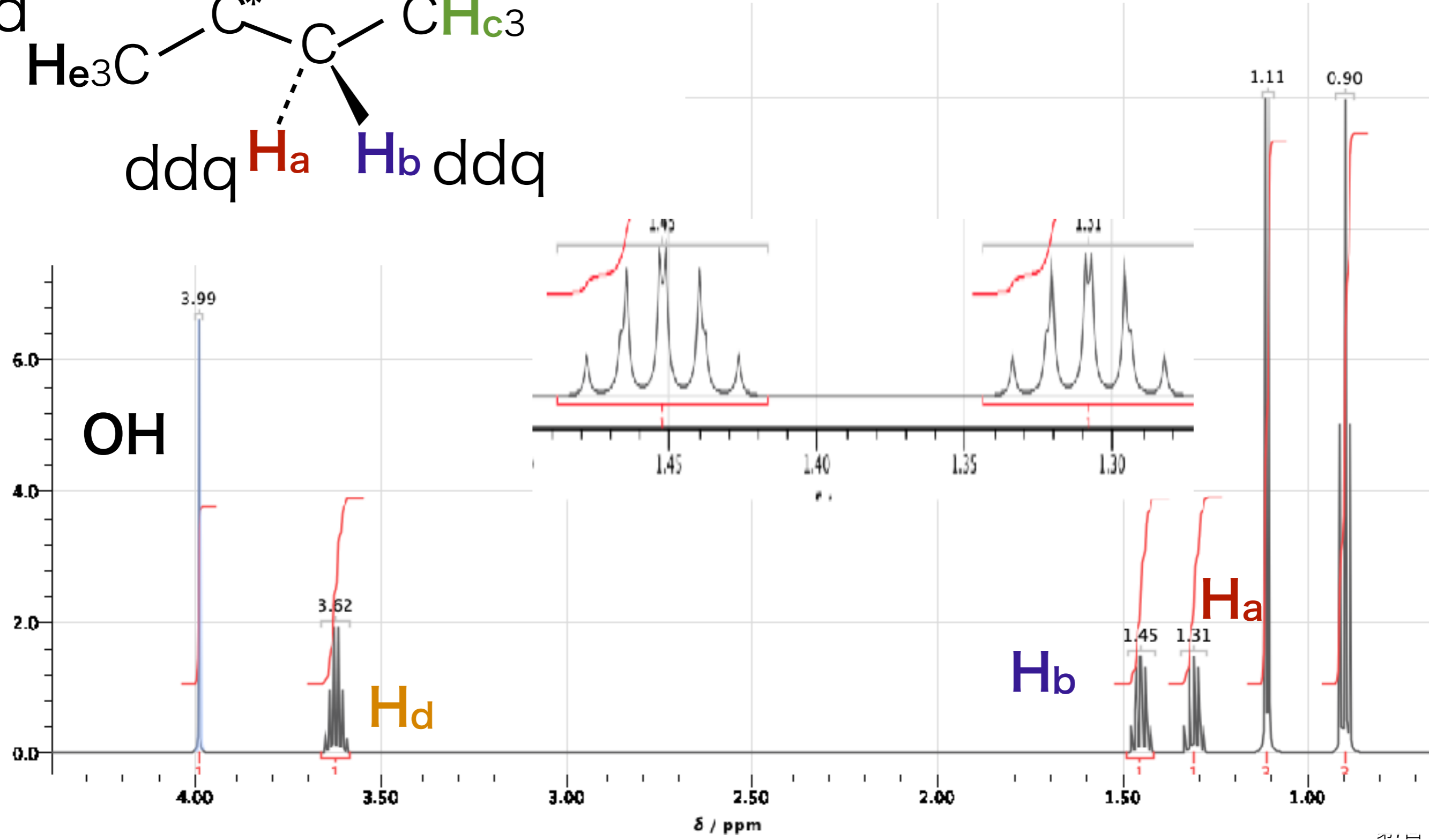
ddq

大体解析できなくて、  
**多重線 (m, multiplet)** と  
 表記される

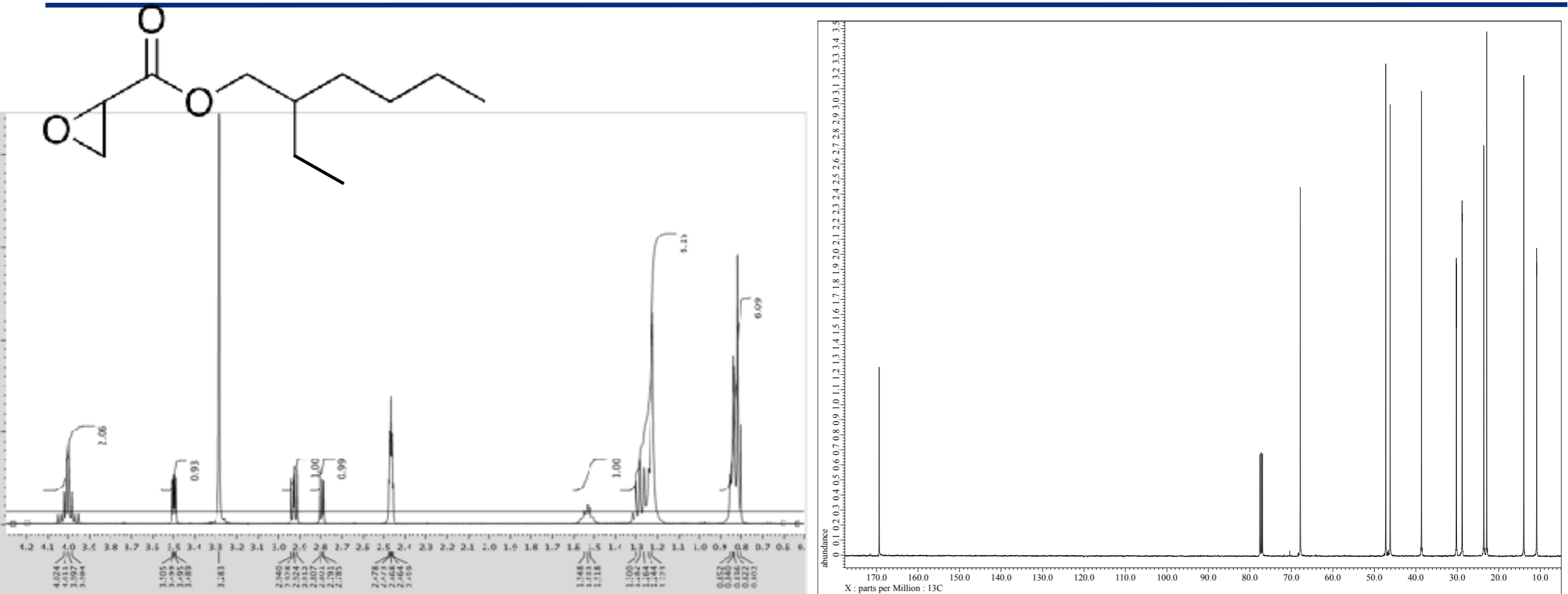
# 計算したスペクトル



He Hc



# 参考：論文などでのNMRデータの記述方法



<sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO, 400 MHz,  $\delta$  in ppm): 4.18–4.05 (m, 2H,  $-\text{COOCH}_2-$ ), 3.53 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and 4.0 Hz,  $-\text{OCHCOO}-$ ), 2.96 (dd, 1H,  $J = 4.0$  and 6.4 Hz,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ ), 2.83 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and 6.4 Hz,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ ), 1.60–1.50 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}<$ ), 1.35–1.24 (m, 2H,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3-$ ), 0.87 (3H, t,  $J = 6.8$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 0.86 (3H, t,  $J = 7.6$  Hz,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>C NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz,  $\delta$  in ppm): 169.4 ( $>\text{C}=\text{O}$ ), 67.8 ( $-\text{COOCH}_2-$ ), 47.3 ( $-\text{CHCH}_2-$  in epoxy ring), 46.2 ( $-\text{CHCH}_2-$  in epoxy ring), 38.6 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}<$ ), 30.2 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 28.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 23.6 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}<$ ), 22.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ ), 10.9 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}<$ ).

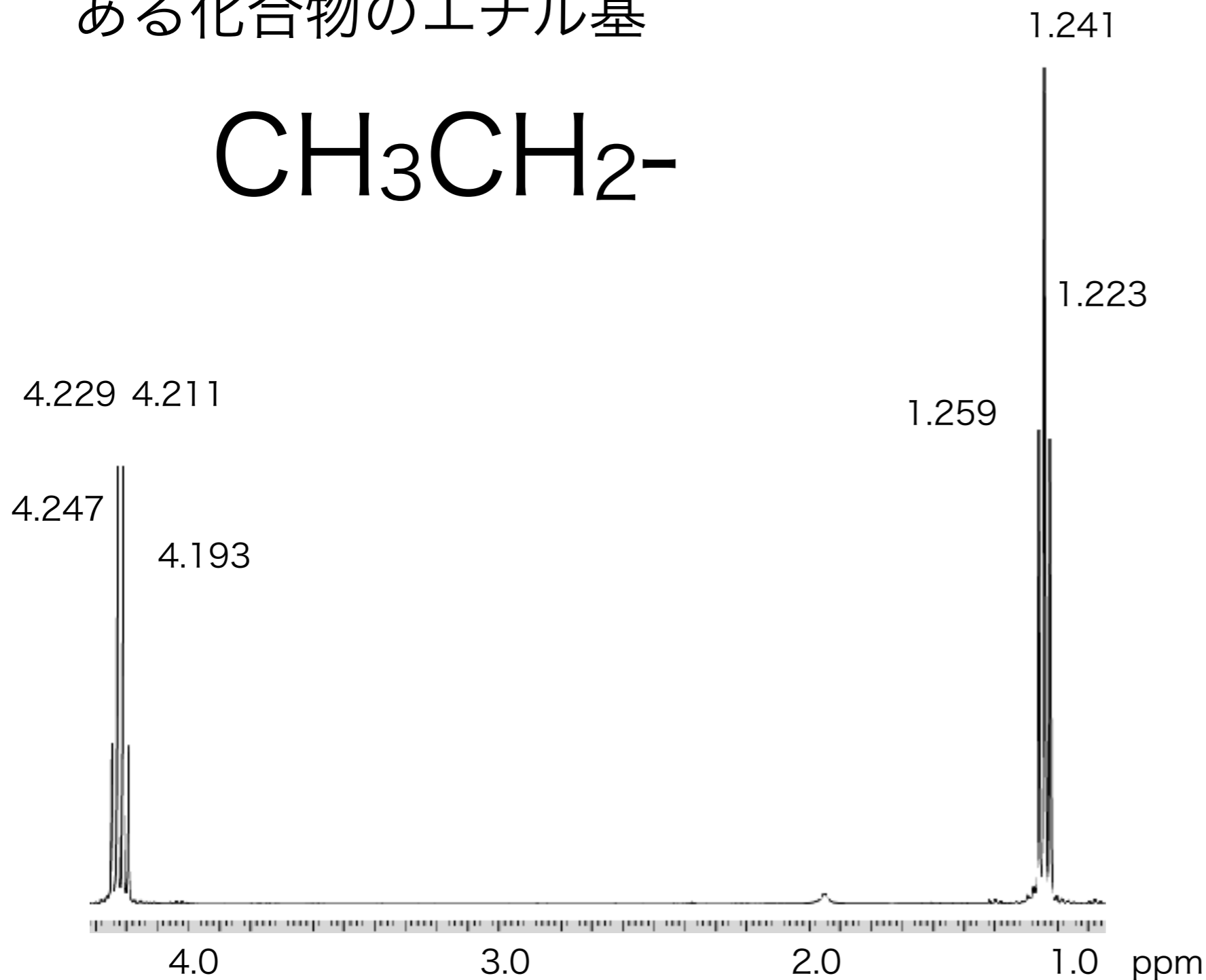
CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>、CHが複数種あるが、判別できるように記述してある。

昇順、降順は雑誌によったり、個人の好みによったりする。

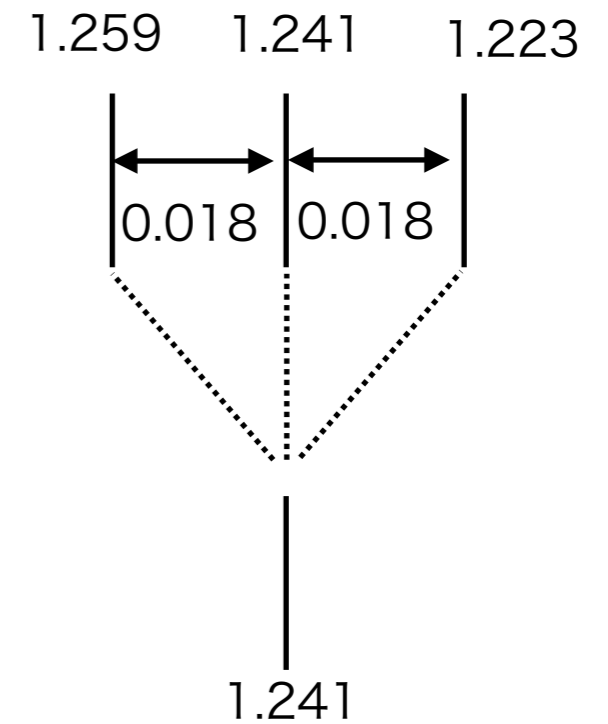
かなりマニアックな化合物ですが、参考まで……

# スペクトルからJ値を求める (t)

ある化合物のエチル基



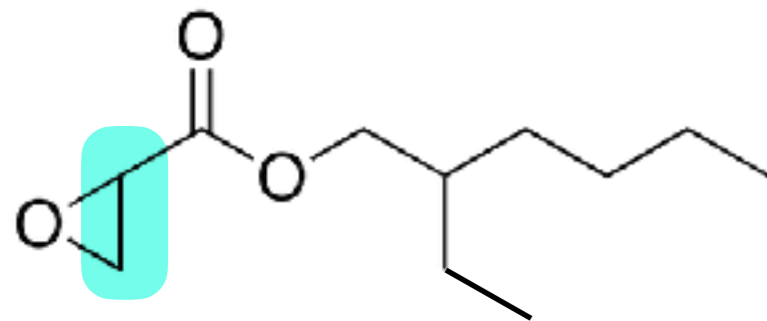
メチル基から  
求めてみる



400MHzの装置の  
場合のJ値は

$$J = 0.018 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 7.2 \text{ Hz}$$

# スペクトルからJ値を求める (dd)

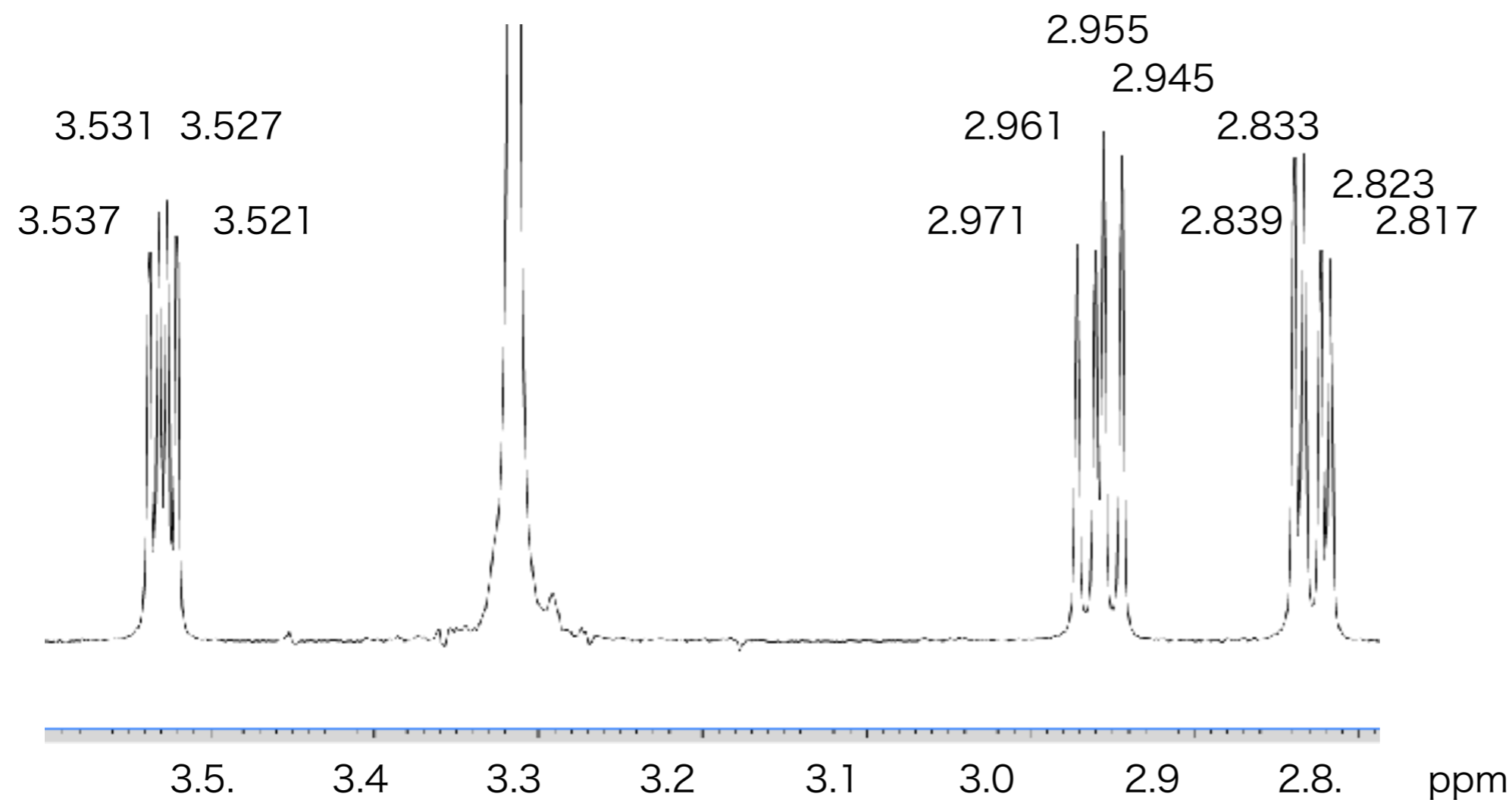


3.53 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $4.0$  Hz,  $-\text{OCHCOO}-$ )

2.96 (dd, 1H,  $J = 4.0$  and  $6.4$  Hz,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ )

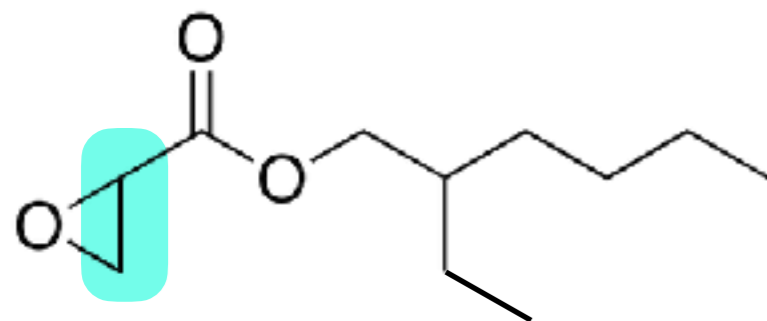
2.83 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $6.4$  Hz,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ )

このデータは



どうやって  
これから  
出したの？

# スペクトルからJ値を求める (dd)

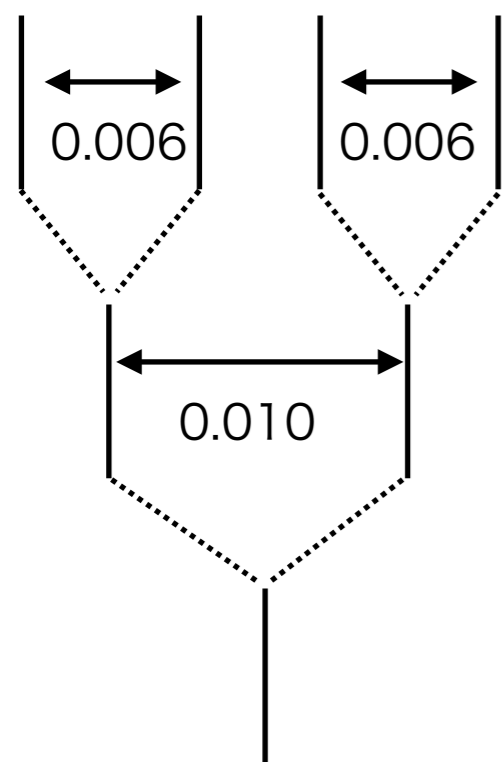


3.53 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $4.0$  Hz,  $\text{—OCHCOO—}$ )

2.96 (dd, 1H,  $J = 4.0$  and  $6.4$  Hz,  $\text{—OCH}_2\text{CHCOO—}$ )

2.83 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $6.4$  Hz,  $\text{—OCH}_2\text{CHCOO—}$ )

3.537 3.531 3.527 3.521



3.529  $\approx$  3.53 ppm

$J =$

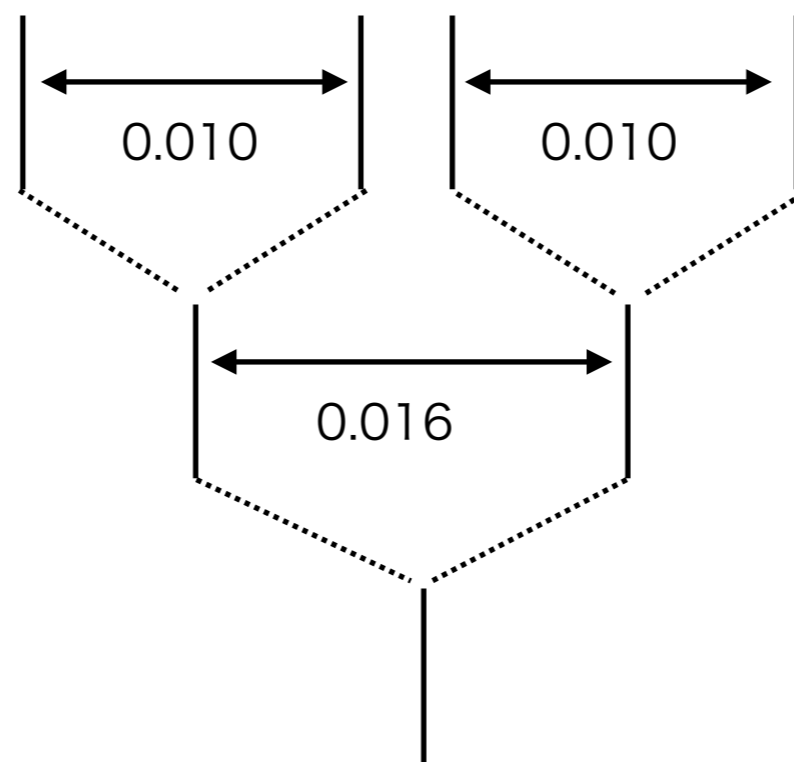
$$0.006 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 2.4 \text{ Hz}$$

$$0.010 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 4.0 \text{ Hz}$$

H<sub>A</sub>

$$J_{\text{H}_A\text{-H}_C} = 2.4 \text{ Hz}$$

2.971 2.961 2.955 2.945



2.958  $\approx$  2.96 ppm

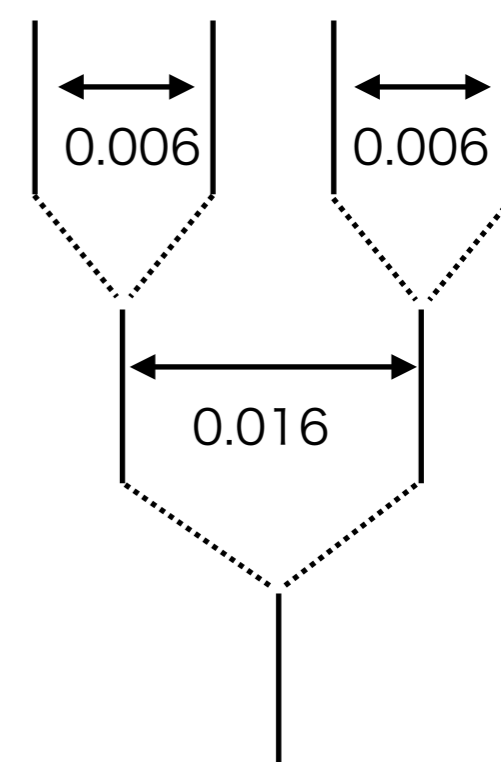
$$0.010 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 4.0 \text{ Hz}$$

$$0.016 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 6.4 \text{ Hz}$$

H<sub>B</sub>

$$J_{\text{H}_A\text{-H}_B} = 4.0 \text{ Hz}$$

2.839 2.833 2.823 2.817



2.828  $\approx$  2.83 ppm

$$0.006 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 2.4 \text{ Hz}$$

$$0.016 \text{ (ppm)} \times 400 \text{ (MHz)} = 6.4 \text{ Hz}$$

H<sub>C</sub>

$$J_{\text{H}_B\text{-H}_C} = 6.4 \text{ Hz}$$

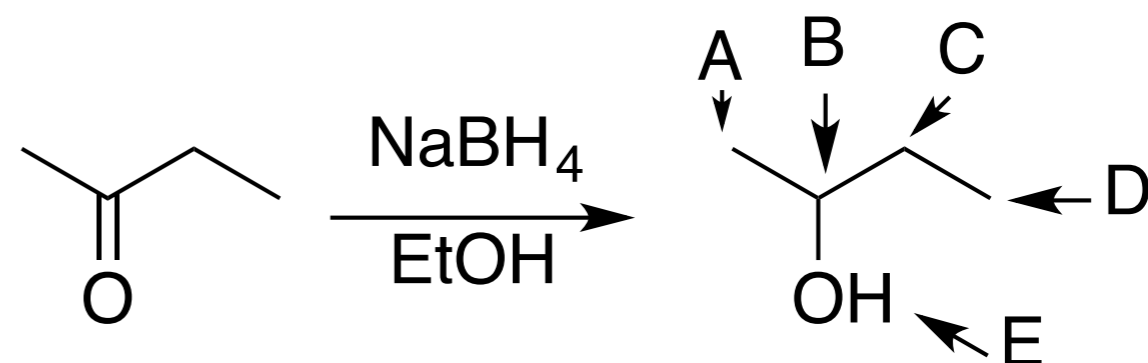
# スペクトルから反応率を求める

積分比から成分のモル分率がわかるので、

2019過去問より

反応率を求めることもできる

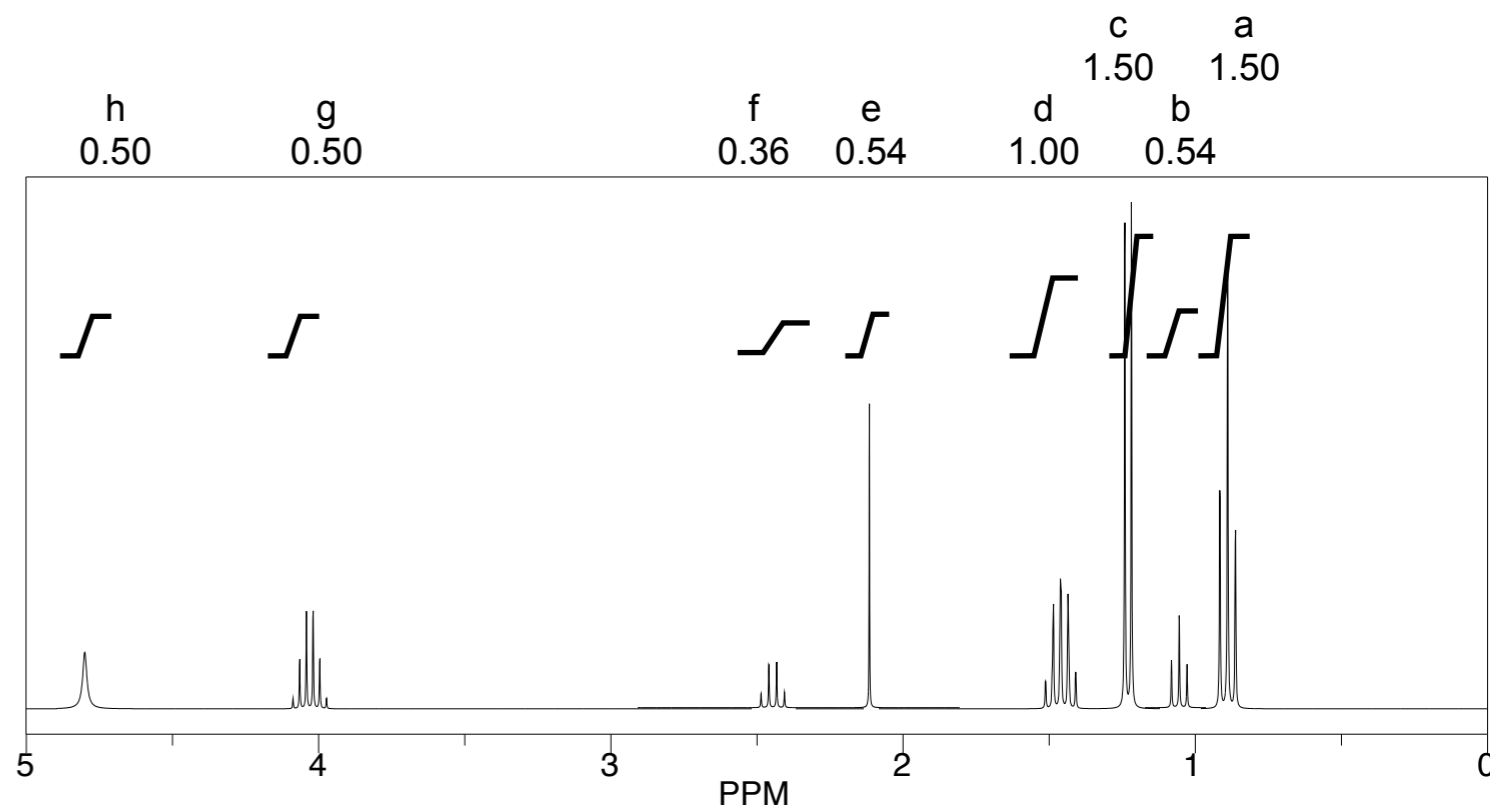
右図は、2-ブタノン水を水素化ホウ素ナトリウムで還元した際の生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。スペクトルの上にある数字は積分比である。



この反応は十分に進行せず、原料（2-ブタノン）と目的物（2-ブタノール）の混合物となった。この際、副反応は起きておらず、溶媒など原料と生成物以外の物質は除かれているものとする。以下の問いに答えよ。

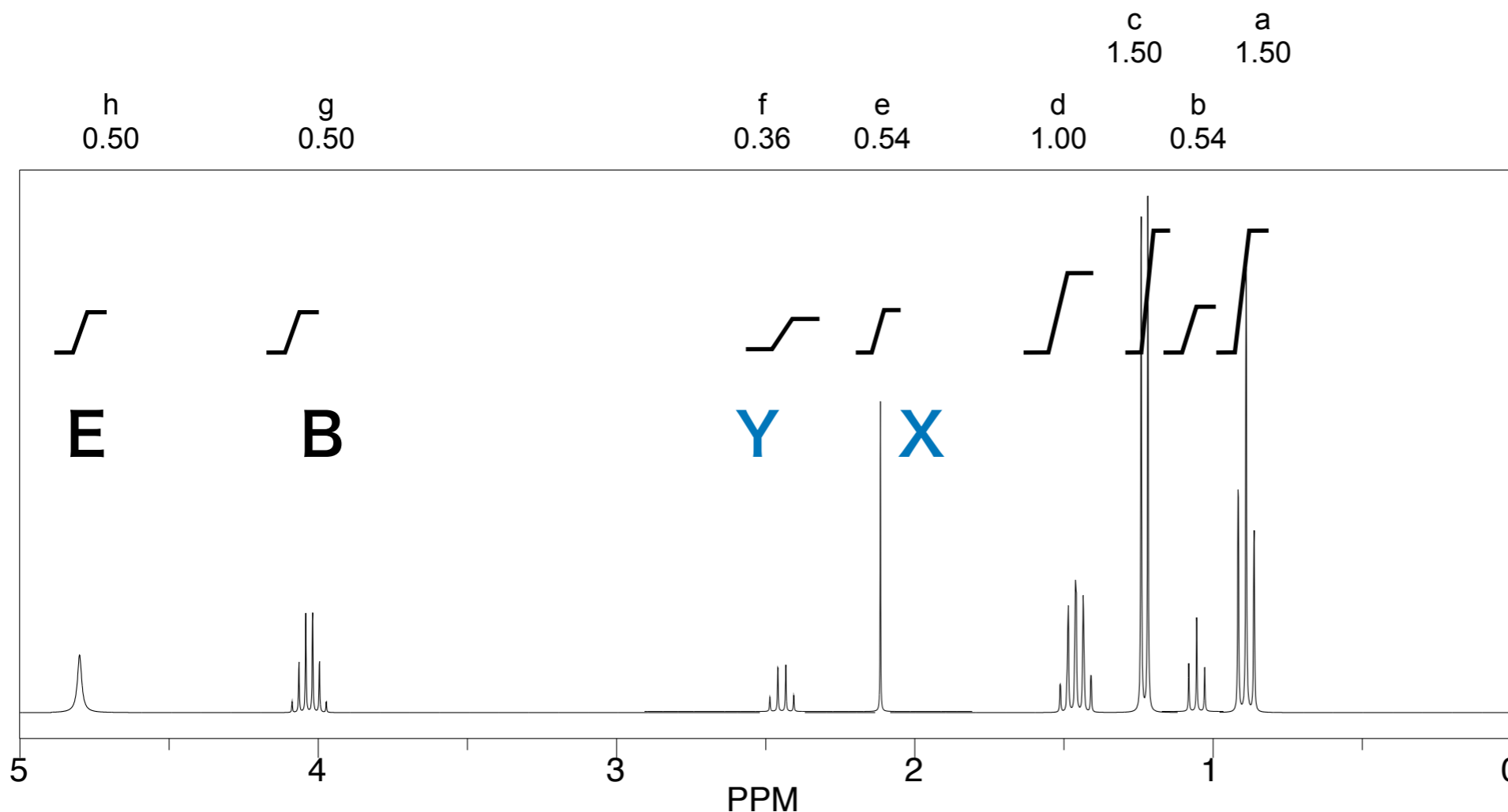
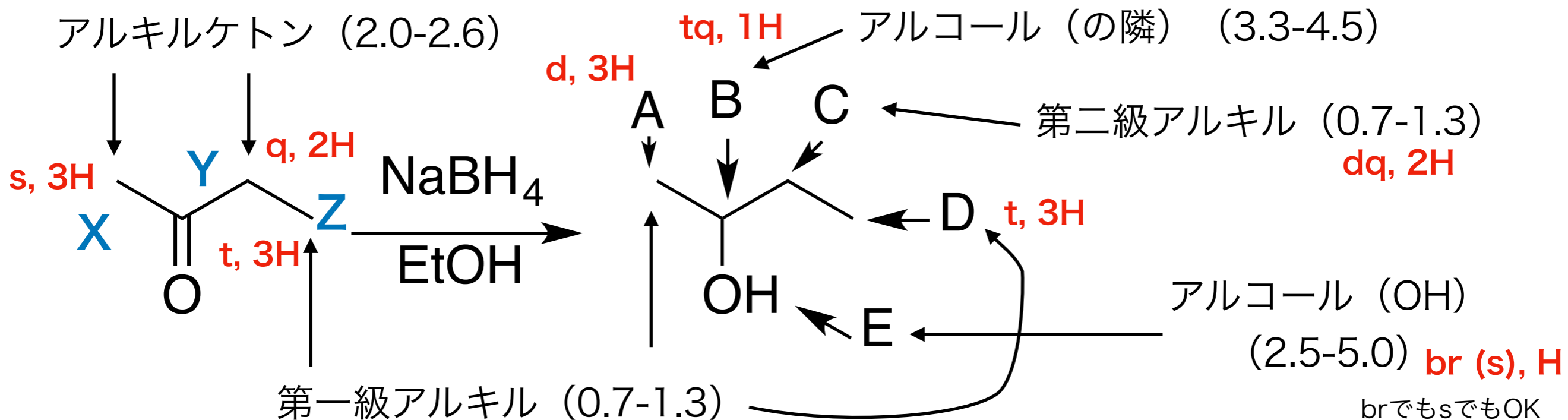
(a) 2-ブタノールのプロトンA,B,C,D,Eに由来するピークの記号（a-h）をそれぞれ答えよ。

(b) 目的物と原料のモル比を有効数字2桁で答えよ（目的物：生成物=11:89など、化合物と比の関係が分かり、値の合計100になる比で記載）。





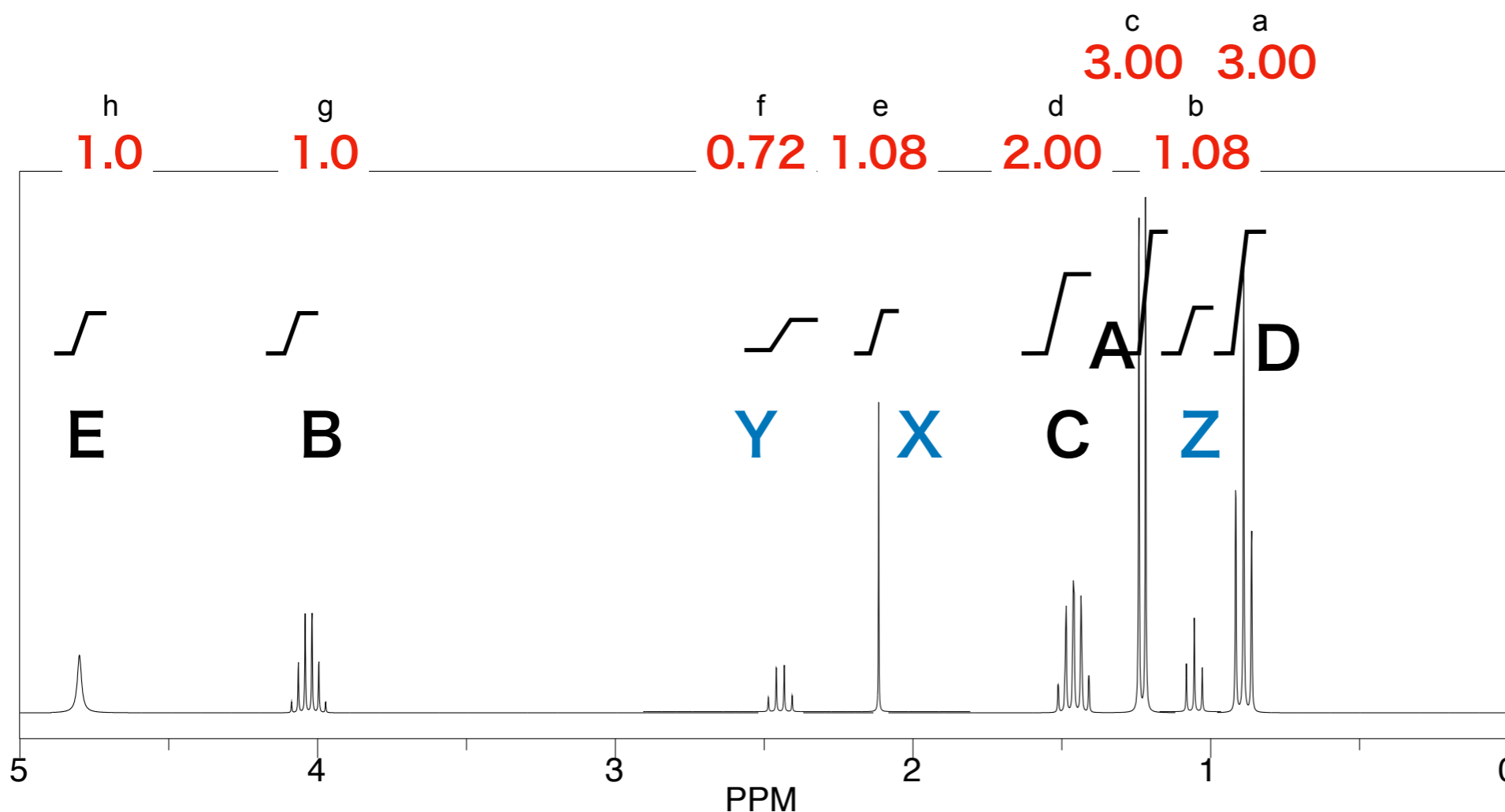
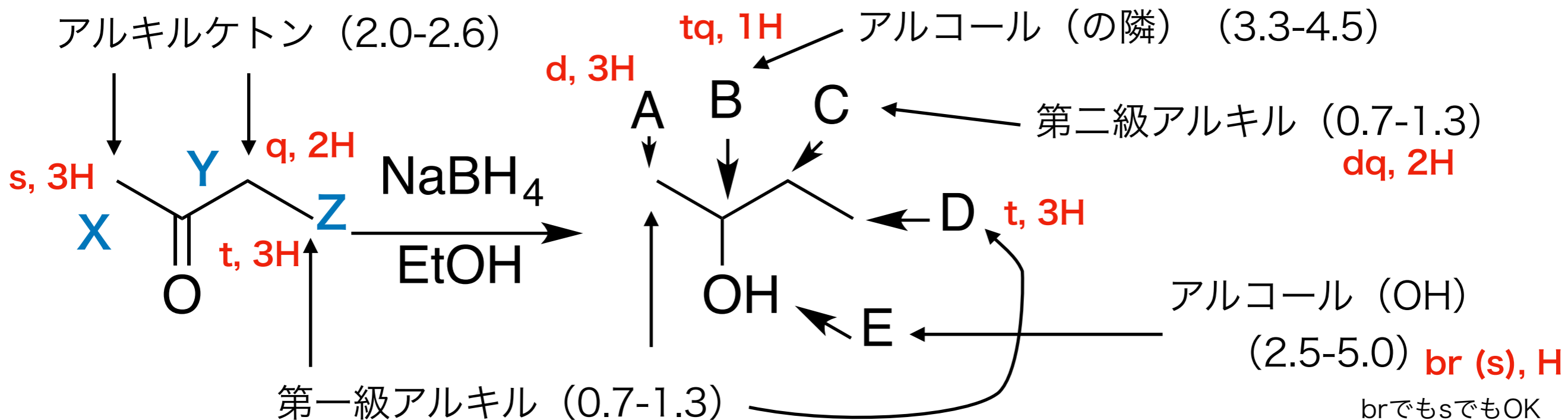
# まずはピークを帰属する



まず帰属しやすいのは、B,E,X,Y

次にB,E (X,Yでもよいが) の積分比を実際の化合物のプロトン数である1に合わせる (**全体を2倍**)

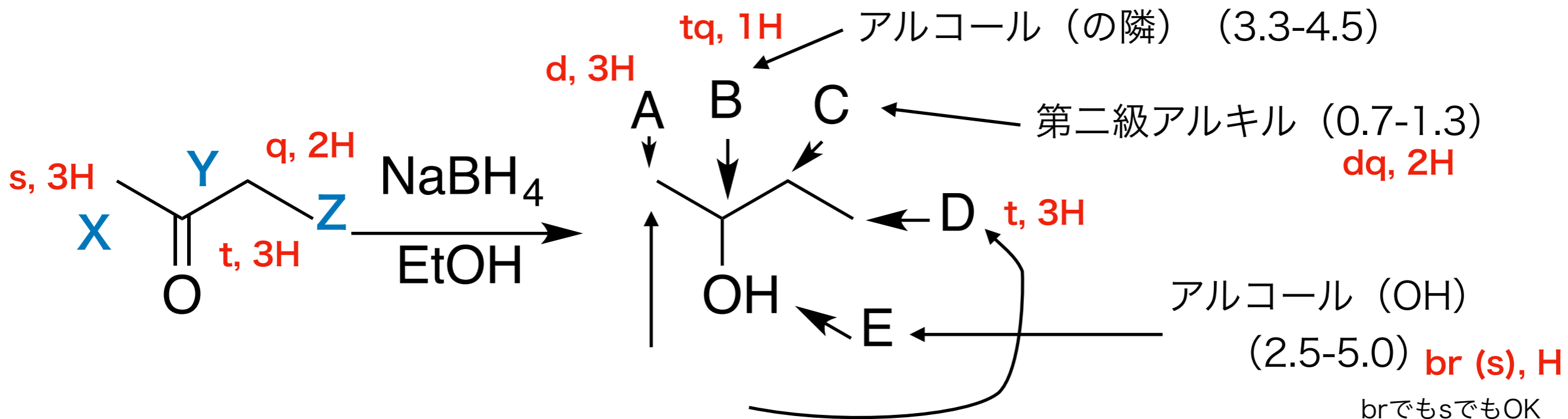
# まずはピークを帰属する



そうすると積分比が  
整数の組と小数組に  
(この場合) 分かれ  
る

この積分比とカップ  
リングの情報からさら  
に帰属すると、  
全ピークが帰属でき  
る

# 比を計算する



モル比に換算する



0.36 : 1.00

百分率に換算する



$0.36 \div (0.36 + 1.00) = 0.26 \longrightarrow 26:74$

# 構造同定問題の基本的な解き方

- ① 低磁場の特徴的なピークの有無を確認

$^1\text{H}$ : アルケン、芳香族、アルデヒド、カルボン酸

$^{13}\text{C}$ : アルケン、芳香族、カルボニル

絶対的なパターンが  
有るわけではないので、  
あくまでも典型例

- ② 組成式から不飽和度を求める

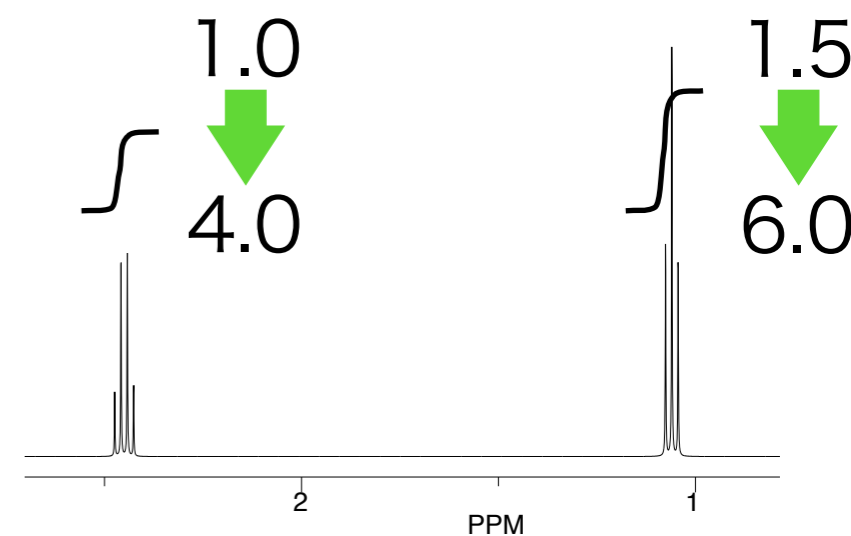
(教科書参照・無くても解けるが、有ると大きなヒントになる)

- ③  $^1\text{H}$ の積分比の総和と組成式のH数が一致するように、積分比を何倍かする

例:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ に対して1.0:1.5なら、

$$1.0 + 1.5 = 2.5 \quad 10 \div 2.5 = 4$$

全体4倍して、4.0:6.0



- ④  $^{13}\text{C}$ のピーク本数から、等価なCの組数を把握

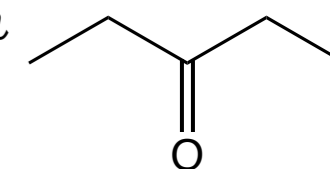
- ⑤ DEPTで級数を判断

各炭素についてのHの数がわかる

ちなみに構造はこれ

$\text{CH}_3$ が6H

$\text{CH}_2$ が4H



- ⑥ わかった断片を書き出しつつ、各情報から総合的に判断

# 演習問題 6 の上の場合

この問題は講義の情報からは最後2つから絞れない

①	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$
	アルケン	なし	アルケン 多分なし
	芳香族	あり	芳香族 あり
	アルデヒド	なし	カルボニル あり
	カルボン酸	なし	
②	$(9 \times 2 + 2 - (9 + 1)) \div 2 = 5$		不飽和度 4 のベンゼン環と 不飽和度 1 のカルボニル

③ 低磁場側から 2:2:2:3

④ 7種類。全部でCは9個だから、等価な組を作るCが2個ある

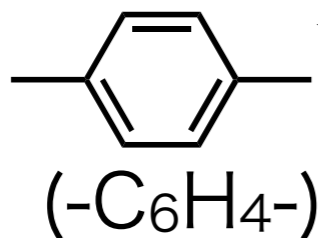
⑤ ベンゼン環は二置換。他に $\text{CH}_2$ が1種、 $\text{CH}_3$ が1種

⑥ わかった断片を書き出しつつ、各情報から総合的に判断

$\text{CH}_3-$

$-\text{CH}_2-$

$>\text{C}=\text{O}$

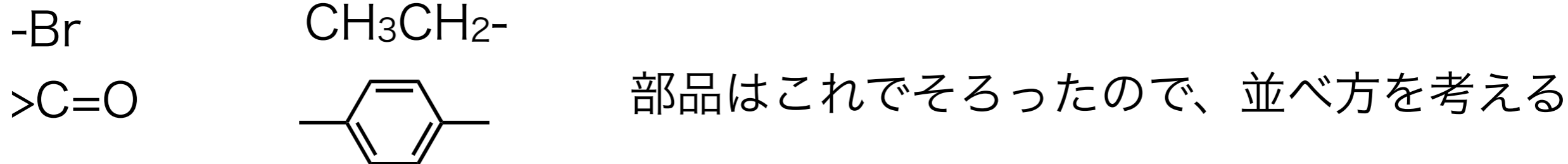


こんな感じで連結する  
先があるか、端かが  
わかるように書く

足すと $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$ なので、残りはBr

dが2つになるのでp-二置換ベンゼン

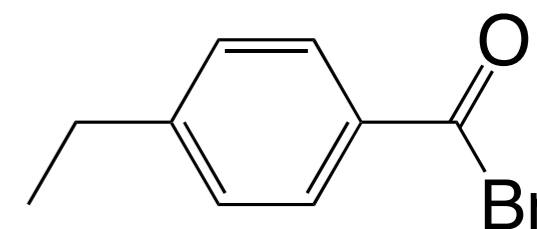
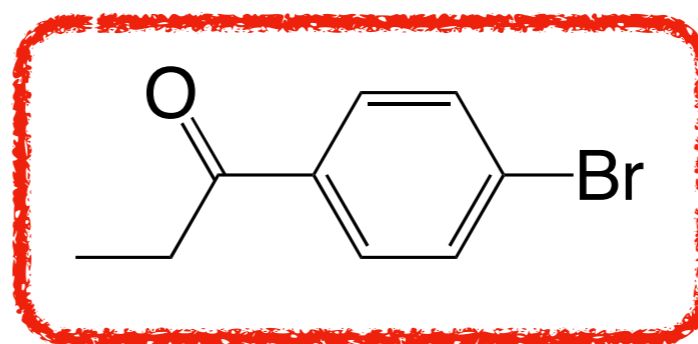
# 演習問題 6 の上の場合



端を配置



この中に上の2つを並べると



-CH<sub>2</sub>-のケミカルシフトを考えると

芳香族ケトン  
(2.4-3.4)

芳香族アルキル  
(2.2-3.3)

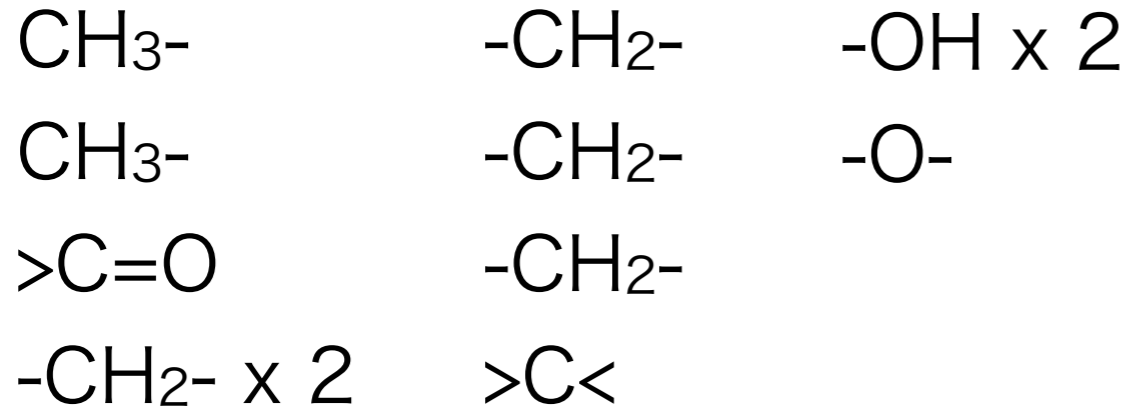
正解はこっちだが、  
どちらかが答えられればOK

2.97ppmなので判定はできないが  
<sup>13</sup>Cのカルボニルの位置的にはケトンっぽい  
 (講義に出していないが酸臭化物はエステルと  
 近い領域に観測される)

# 2018過去問の詳しい解答例 (難しめだが・・・)

- ①
- | $^1\text{H}$ |    | $^{13}\text{C}$ |    |
|--------------|----|-----------------|----|
| アルケン         | なし | アルケン            | なし |
| 芳香族          | なし | 芳香族             | なし |
| アルデヒド        | なし | カルボニル           | あり |
| カルボン酸        | なし |                 |    |
- ②  $(9 \times 2 + 2 - 18) \div 2 = 1$   $\rightarrow$  不飽和構造はカルボニルのみ
- ③ 低磁場側から 2:2:4:3:2:2:3
- ④ 8種類。全部でCは9個だから、等価な組を作るCが1個ある
- ⑤  $\text{CH}_3$ が2種 (DEPT上向き2種で3Hは2種なので)、 $\text{CH}_2$ が4種、四級が1種
- ⑥ わかった断片を書き出しつつ、各情報から総合的に判断
- |                      |                 |                                     |                            |
|----------------------|-----------------|-------------------------------------|----------------------------|
| $\text{CH}_3-$       | $-\text{CH}_2-$ | こんな感じで連結する<br>先があるか、端かが<br>わかるように書く | ブロードなH $\rightarrow$ OHが2つ |
| $\text{CH}_3-$       | $-\text{CH}_2-$ |                                     |                            |
| $>\text{C}=\text{O}$ | $-\text{CH}_2-$ |                                     |                            |
| $-\text{CH}_2-$      | $>\text{C}<$    |                                     |                            |
- 残りは $\text{CH}_2\text{O}$   
 $\text{CH}_2$ 一種類が等価
- 足すと $\text{C}_8\text{H}_{14}$ なので、残りは $\text{CH}_4\text{O}_3$

# 2018過去問の詳しい解答例



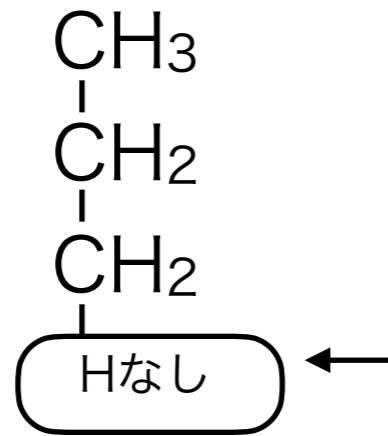
部品はこれでそろったので、  
並べ方を考える

<sup>1</sup>Hの高磁場のピーク

0.88, 3H, t

1.10, 2H, tq

1.22, 2H, t



-O-, >C=Oだと  
もっとCH<sub>2</sub>が  
低磁場なので

<sup>13</sup>Cの14.7

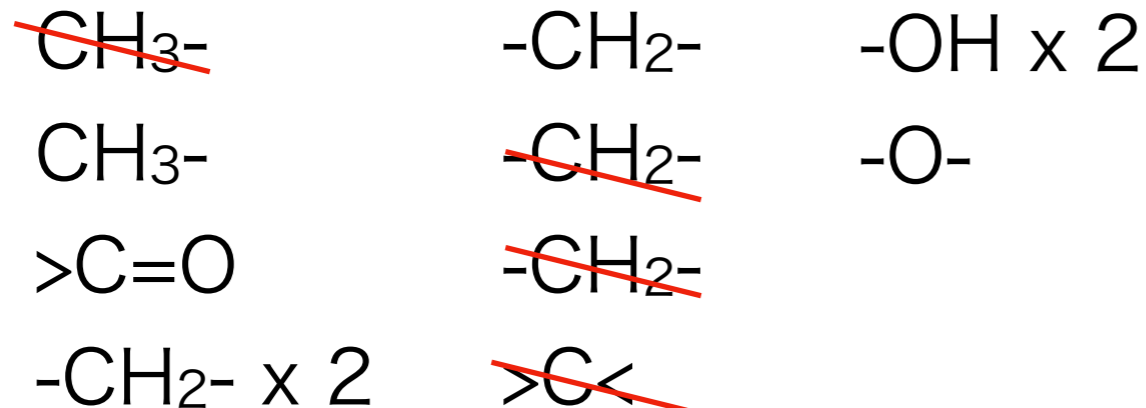
18.0

30.0

39.8

>C<

残り





# 2018過去問の詳しい解答例

$^1\text{H}$ で2.04の3H,sのピーク

$\text{CH}_3-$

隣のグループにHなし

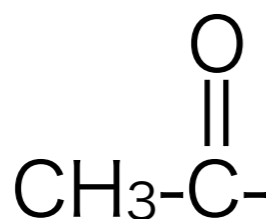
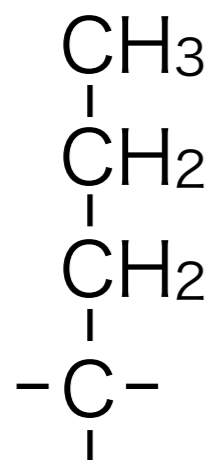
OHだとメタノールで終わるし、 $-\text{O}-$ だともっと低磁場なので

となりは $>\text{C}=\text{O}$

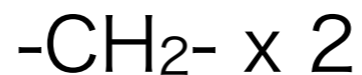
$^{13}\text{C}$ の20.7

170.2

ここまでわかった構造



残った構造



$^1\text{H}$ で3.39の4H,sのピーク

4Hなので、 $-\text{CH}_2- \times 2$ 、なおかつ両側のグループはHなし

つまり $-\text{CH}_2-$ ではないし、1つしかないアセチル基とも隣接していない

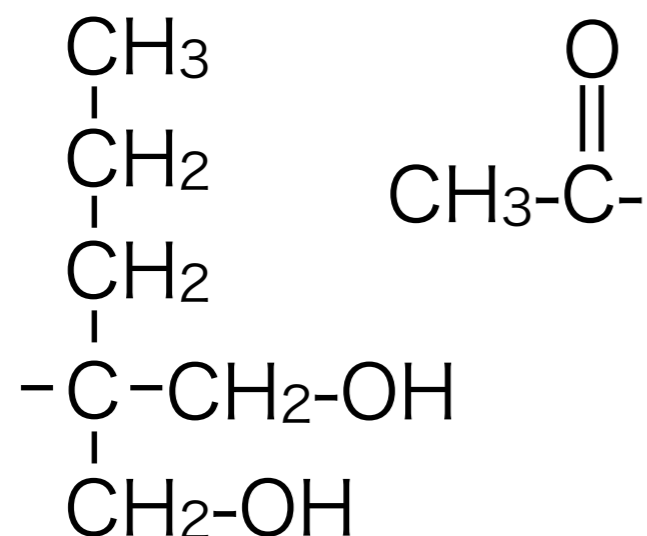
ケミカルシフト的にはOの隣だが、 $-\text{O}-$ の隣につけるとその先に等価な

構造をつけれられないので、OHと連結 ( $-\text{CH}_2-\text{OH} \times 2$ )

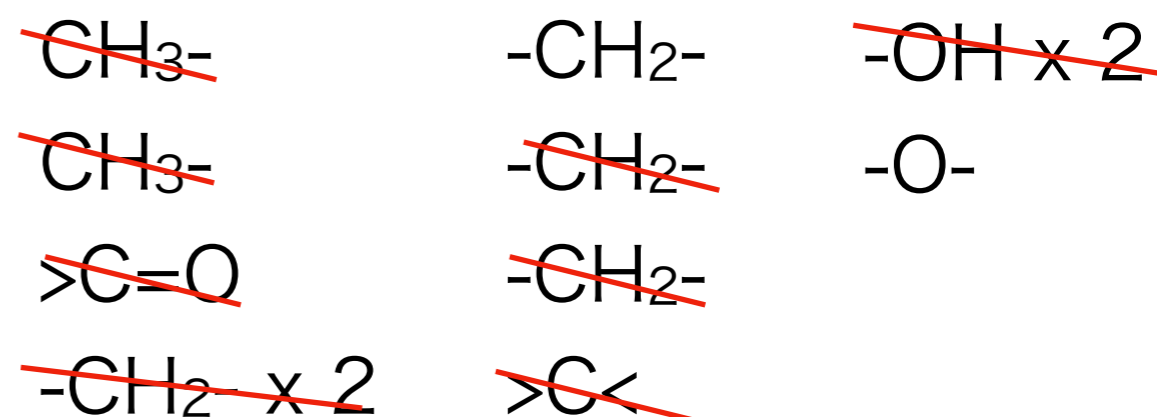
これが等価につくのは、四級炭素のところのみ

# 2018過去問の詳しい解答例

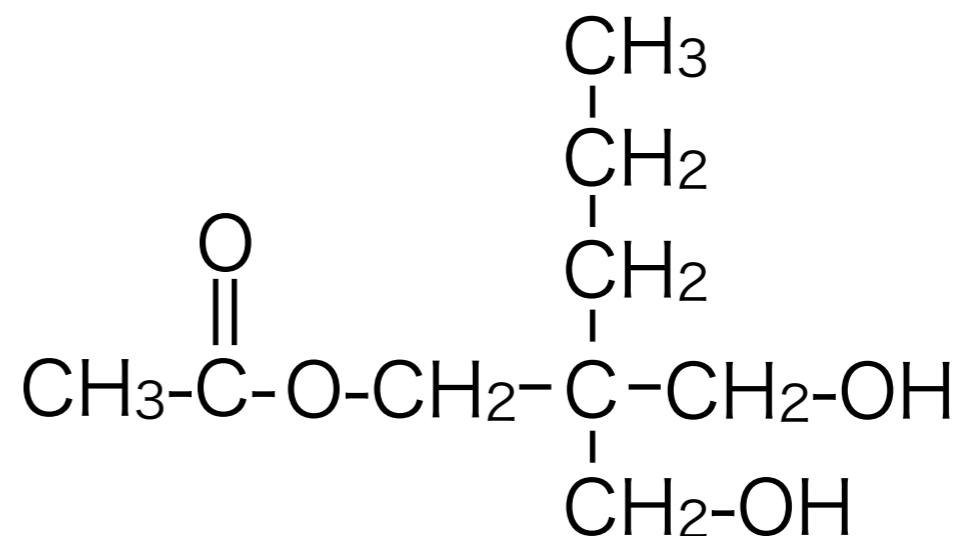
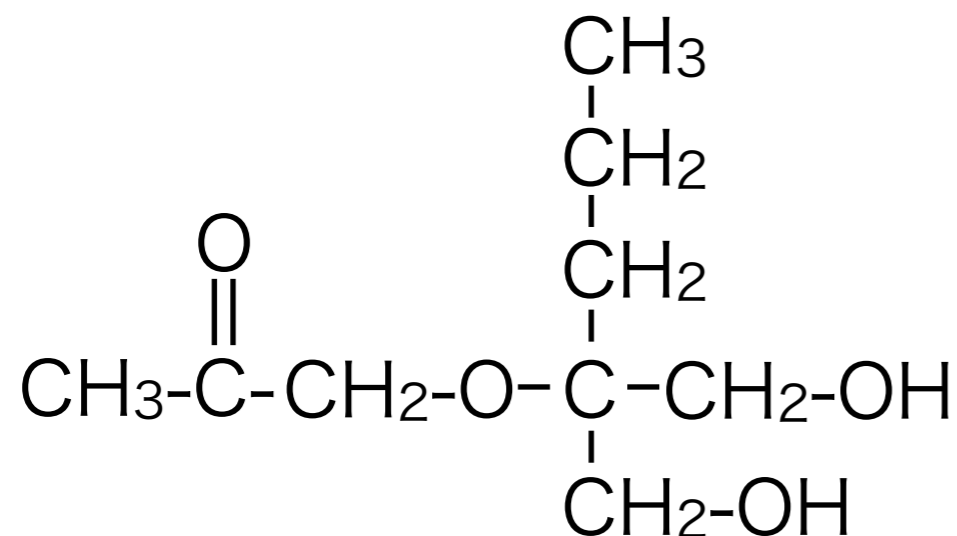
ここまでわかった構造



残った構造



$^1\text{H}$ で3.94の2H,sのピークが残った $-\text{CH}_2-$ で、可能な並べ方は以下の2つ



こっちだと四級炭素の $^{13}\text{C}$ のケミカルシフトが合わないので

こっちが正解

# 中間試験（12/1）について

- 対面で大問2, 3問、残りはWebClassで解答期間1週間
- 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）
- 対面時は携帯電話・PC（インターネット利用可能な機器）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（過去問参照）