

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)  $^{13}\text{C}$ -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、 $^1\text{H}$ -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、 $^1\text{H}$ -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  $12.8\text{Hz}$  の dd (doublet of doublet) のシグナルが  $5.48\text{ppm}$  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

a

CC(=O)C

(a)

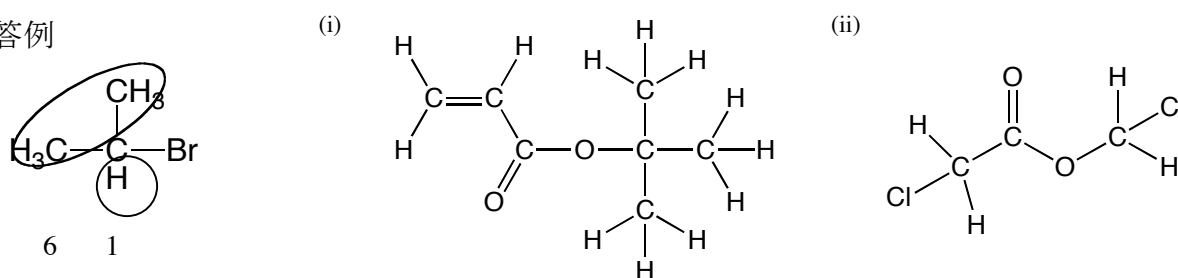
(b)

(c)

	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  $^{13}\text{C}$ -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

a

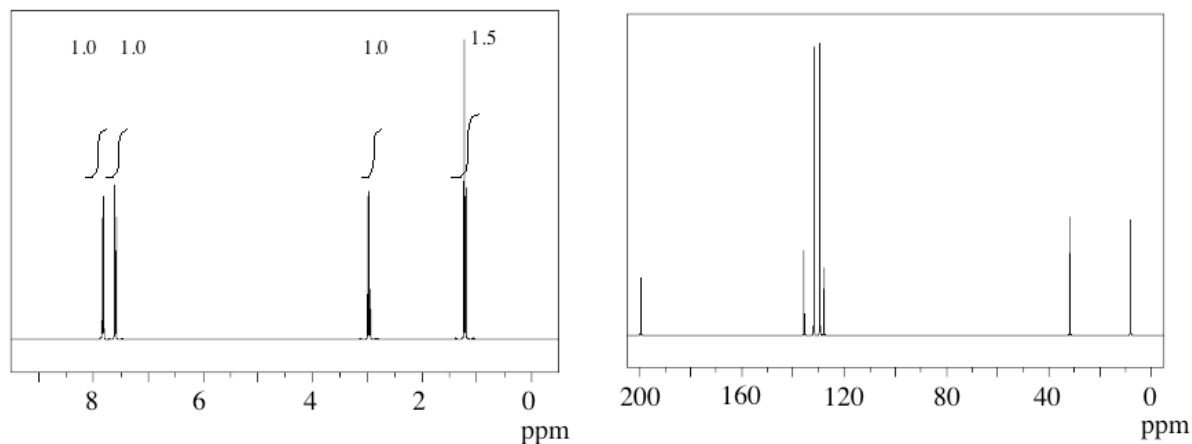
(i)

(ii)

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

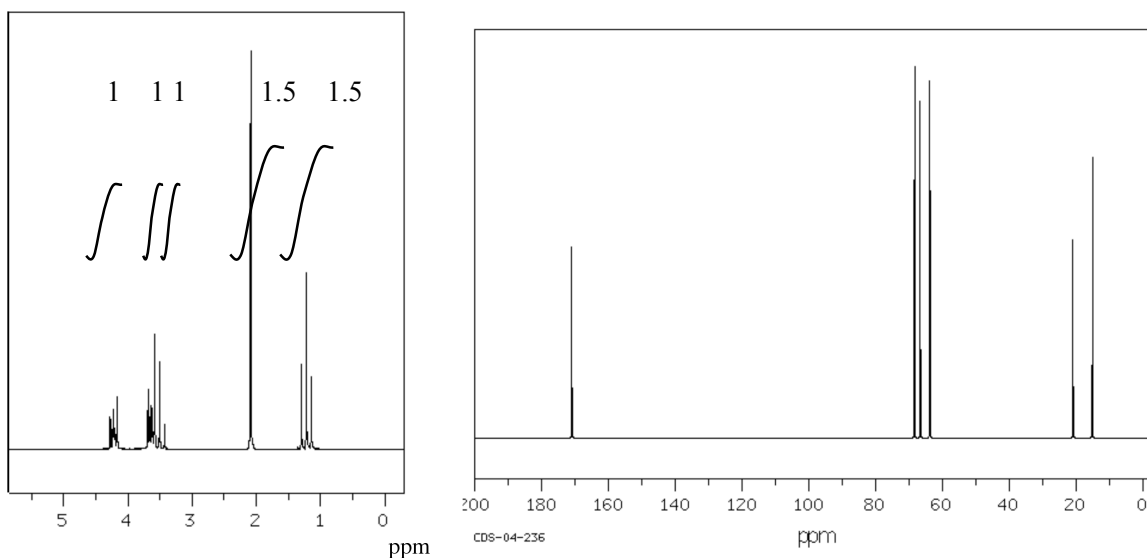
- 6 以下の組成式・ $^1\text{H-NMR}$  スペクトル・ $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルをもつ化合物を答えよ。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトル中の曲線は積分曲線であり、その上の数字は積分比である。また、スペクトルの下には、各ピークに関する情報 ( $^1\text{H}$ :化学シフトと分裂パターン、 $^{13}\text{C}$ :化学シフト) が示してある。

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



$^1\text{H}$	7.83 ppm	d		$^{13}\text{C}$	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)



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

12/9 は中間試験です。注意は先週のプリント参照。

これまでのプリント等は研究室ホームページにあります。カップリングに関する補足資料、並びに過去の中間試験およびその解説と解答 (今回のものと重複あり&問題訂正をかけた分は修正済み) も掲載 (内容を毎年多少変えているので、過去問には今年度の内容と整合性が無い部分もあります)。

解答

1

a) ×      b) ×      c) ×      d) ×

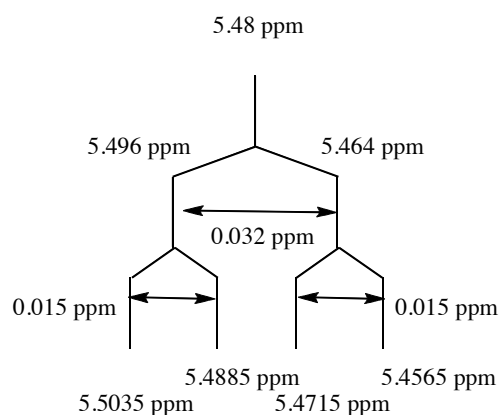
2

まず、中心が 5.48ppm である。

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

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

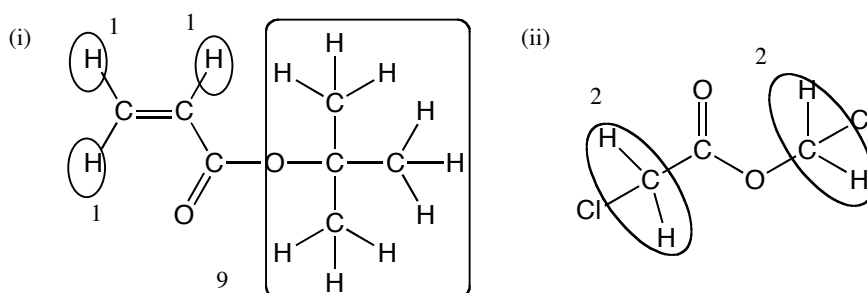
従って右の樹形図の通りとなる。



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

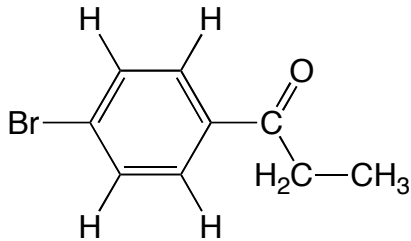


比なので(a)は 1 : 1 でも OK

5

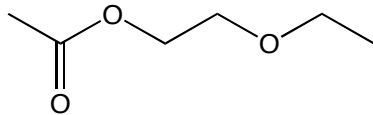
(i)	<sup>13</sup> C (ppm)	DEPT 135	DEPT 90
a	110-150	↓	-
b	110-150	↑	↑
c	30-60	↑	↑

(ii)	<sup>13</sup> 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
- ・  $^1\text{H}$  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。
- ・  $^{13}\text{C}$  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  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_1$
- ・  $^1\text{H}$  の二つの d のピークと  $^{13}\text{C}$  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)。
- ・  $^1\text{H}$  の 1.22(3H, t)と 2.97 (2H, q) は、積分比とカップリングから  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  に帰属できる。また、 $^{13}\text{C}$  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、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{Br}$  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。  $^1\text{H}$  の積分比の整数比は組成式のプロトン数と同じ。
- ・  $^1\text{H}$  から、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  (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。
- ・  $^{13}\text{C}$  から  $\text{C}=\text{O}$  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  $\text{CH}_3-$  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。