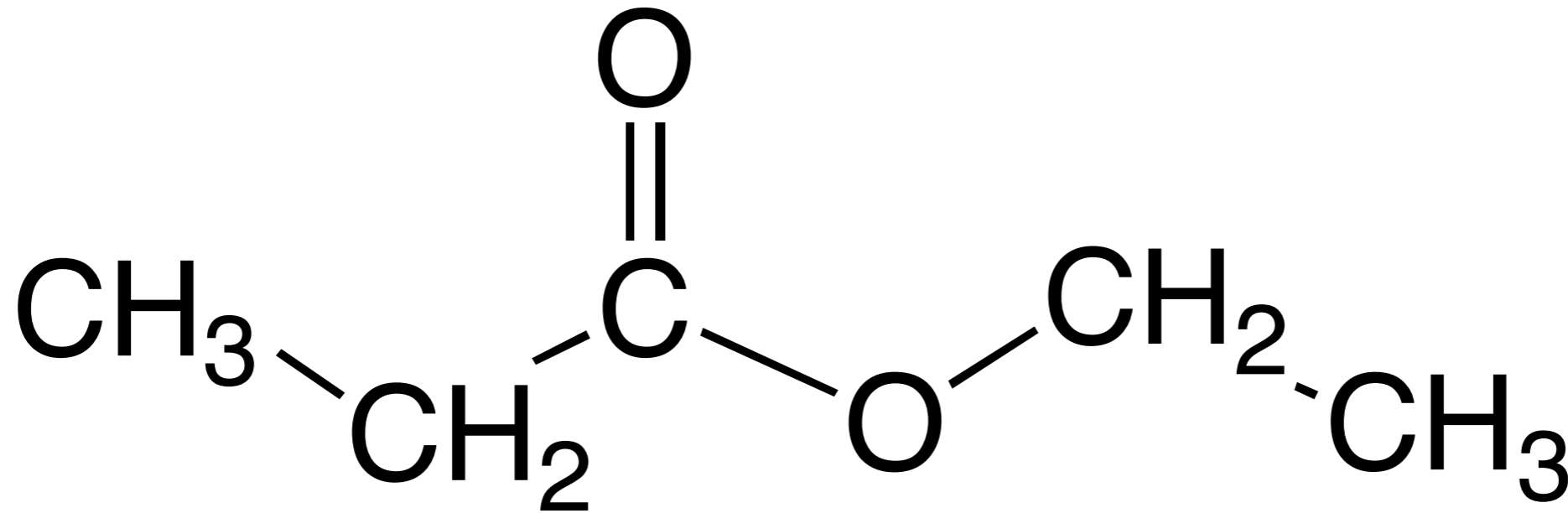


前回の問題： 次の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルについて以下の問に答えよ

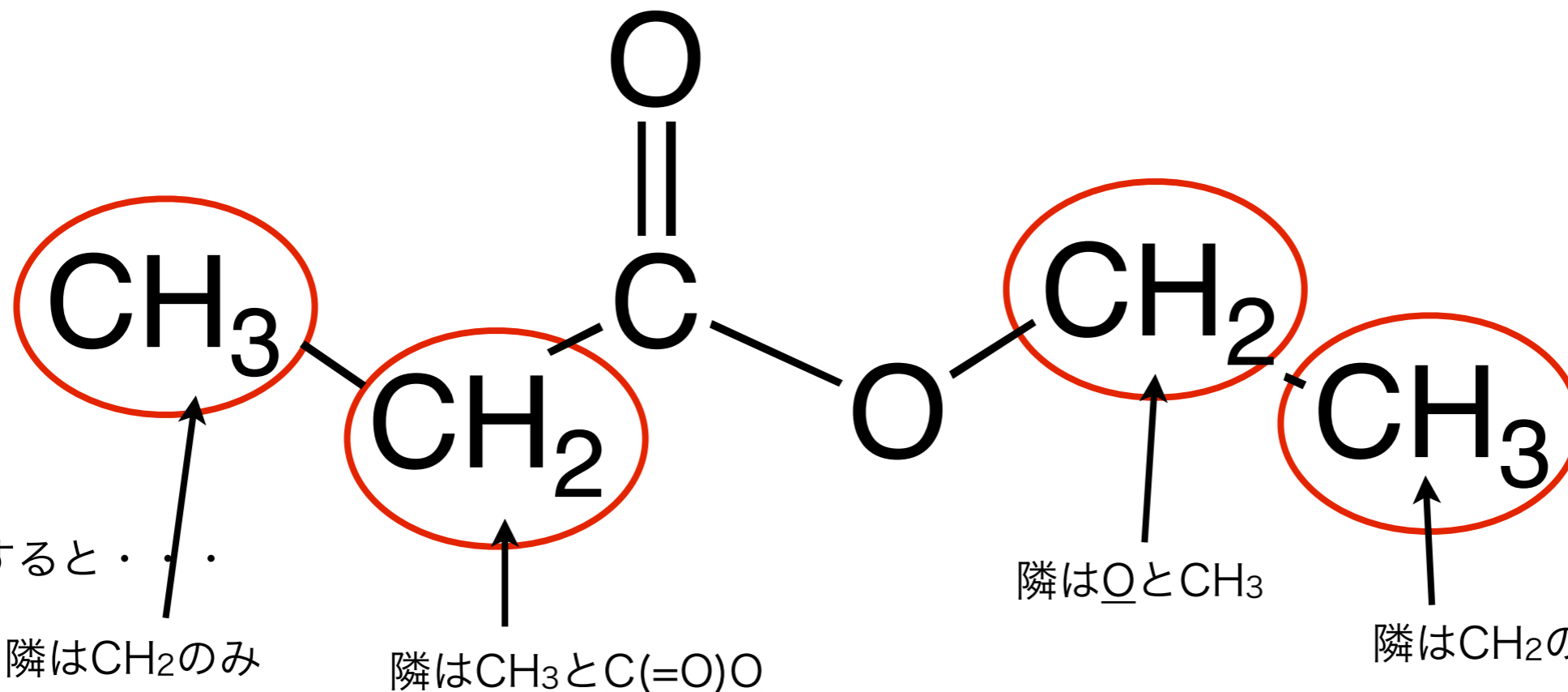
---



- ① 等価なプロトンの組み合わせを示せ
- ② 各プロトンのピークの予想されるおよそのケミカルシフトを答えよ
- ③ 各ピークの分裂パターンを示せ
- ④ 各ピークの積分比を示せ

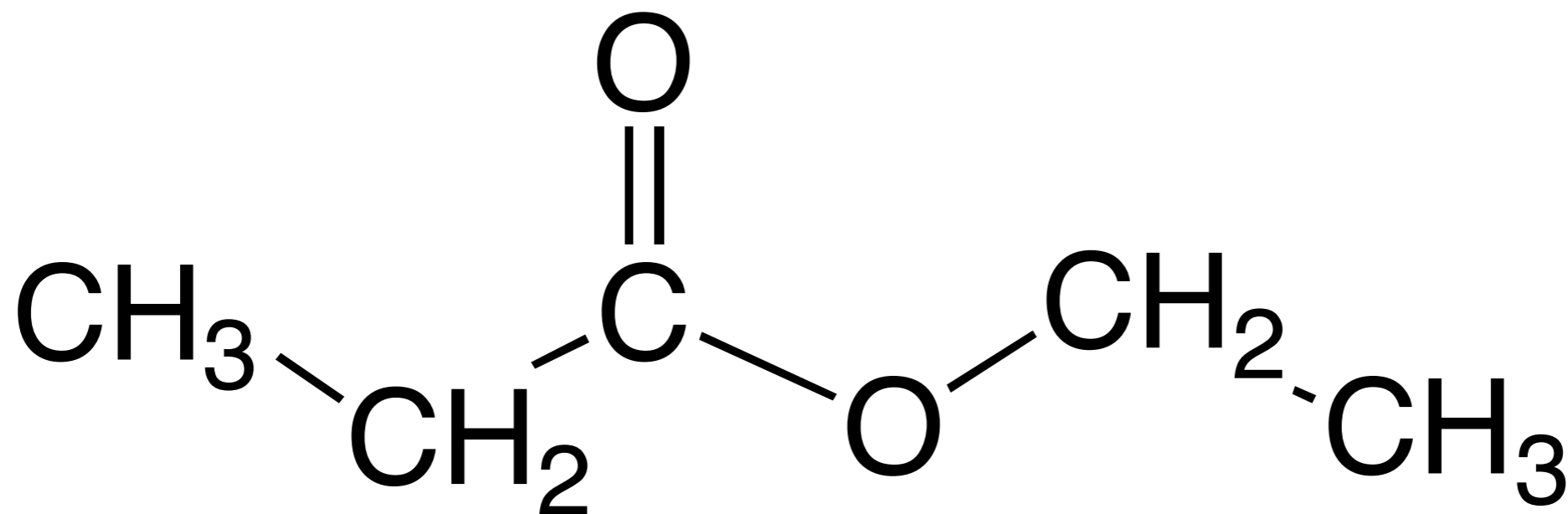
前回の問題： 次の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルについて以下の問に答えよ

①



②

③



④

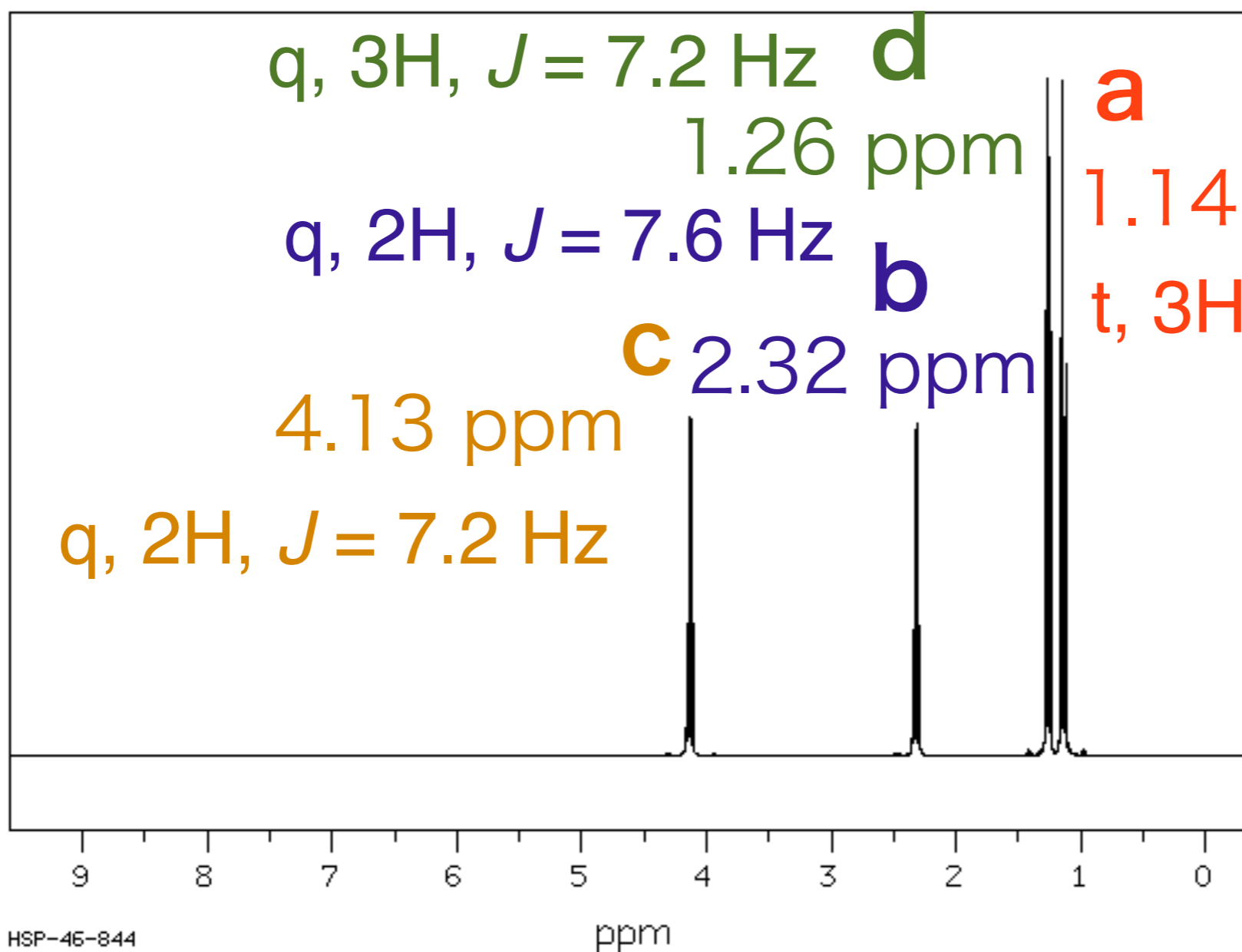
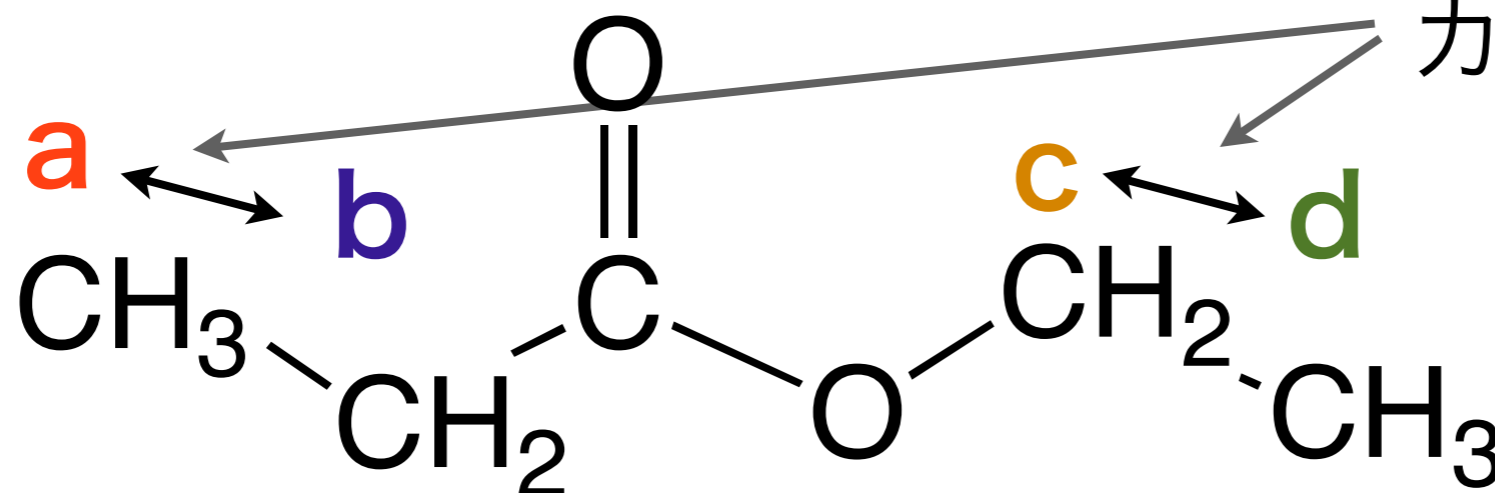
(分裂したピークごとの強度比の場合そのように書かれる)

# 実際のスペクトル

プロトンの組ごとの<sup>4</sup>

カップリング定数

( $J_{a-b}$ と $J_{c-d}$ )



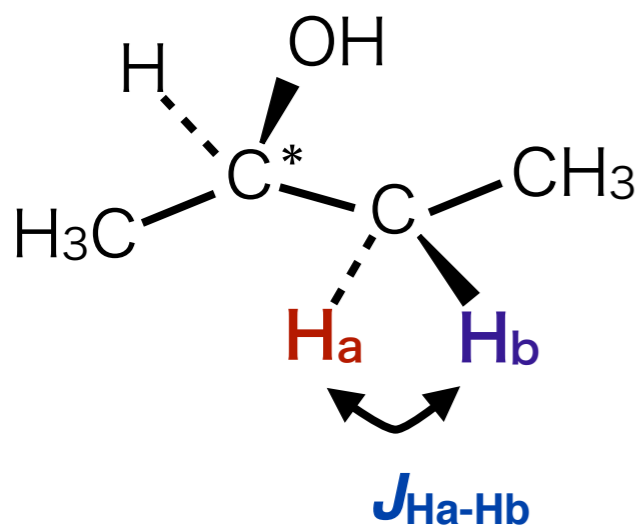
HSP-46-844

SDBSより

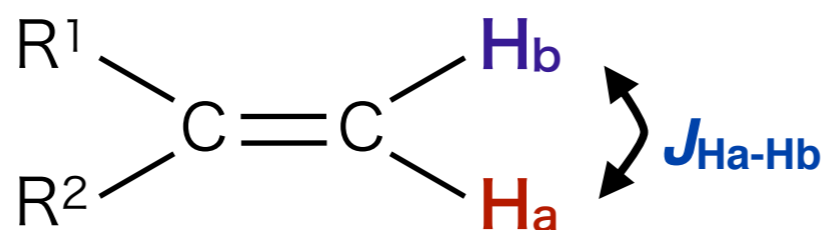
# より複雑なスピン-スピン分裂パターン③

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

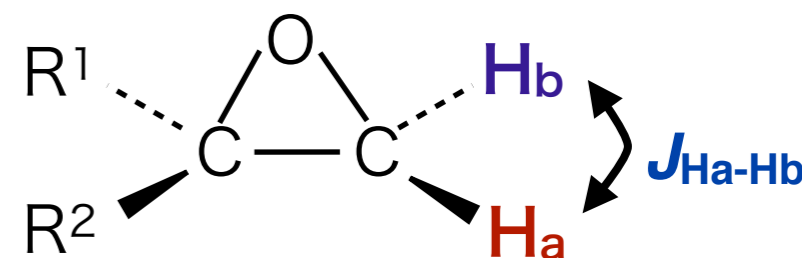
キラル化合物



アルケン

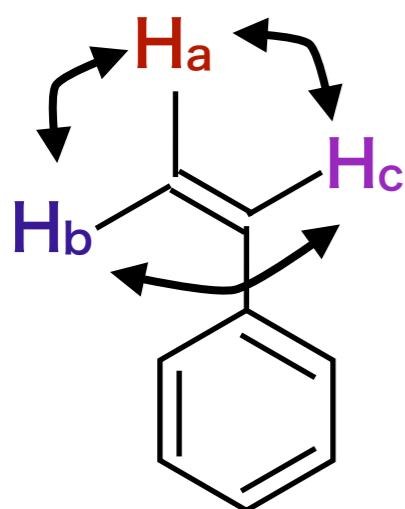


環状化合物



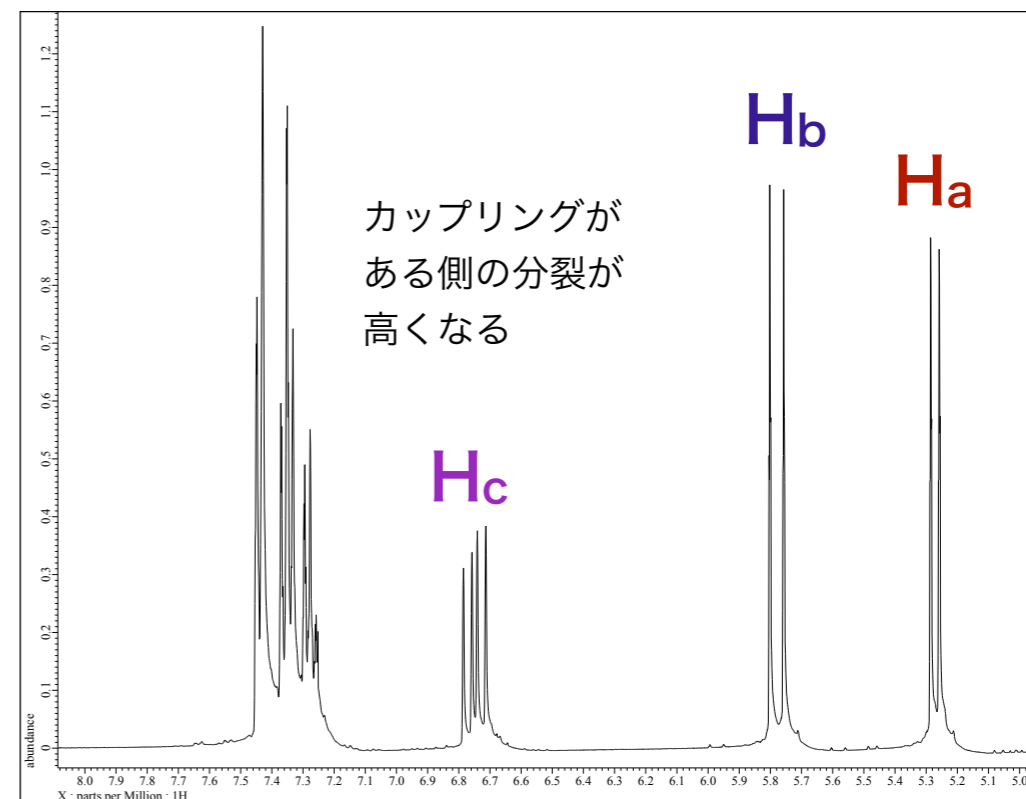
$R^1 \neq R^2$ なら  $H_a$  と  $H_b$  は非等価 (回転しないので)

例：スチレンの場合

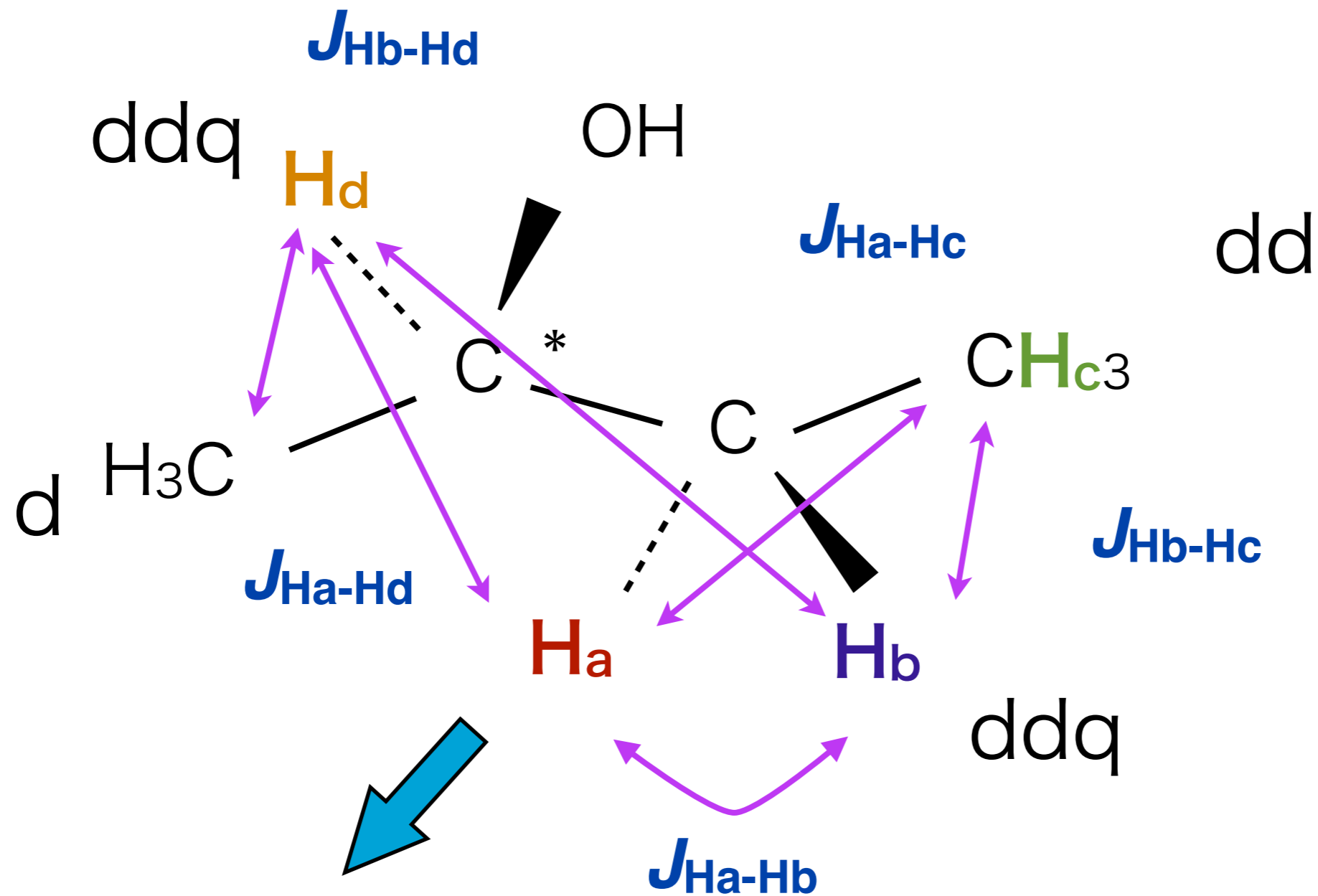


全部ddになる

(ただし  $J_{Ha-Hb}$  は一般に小さい)



# 実際にはどう分裂するの？



$H_b$  1H  $\rightarrow$  1+1=2  $\rightarrow$  d  
 $H_c$  3H  $\rightarrow$  3+1=4  $\rightarrow$  q  
 $H_d$  1H  $\rightarrow$  1+1=2  $\rightarrow$  d

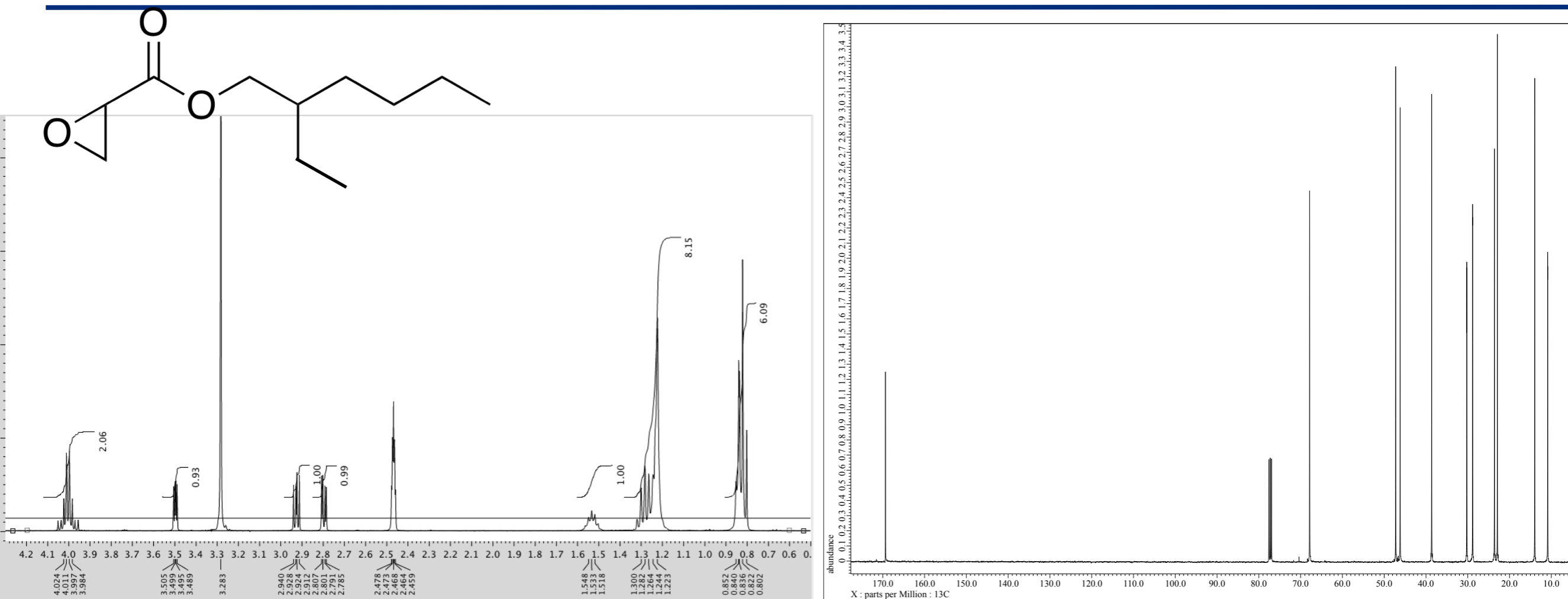
ddq

大体解析できなくて、

表記される

と

# 参考：論文などでのNMRデータの記述方法



$^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -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,  $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  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 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}<$ ).

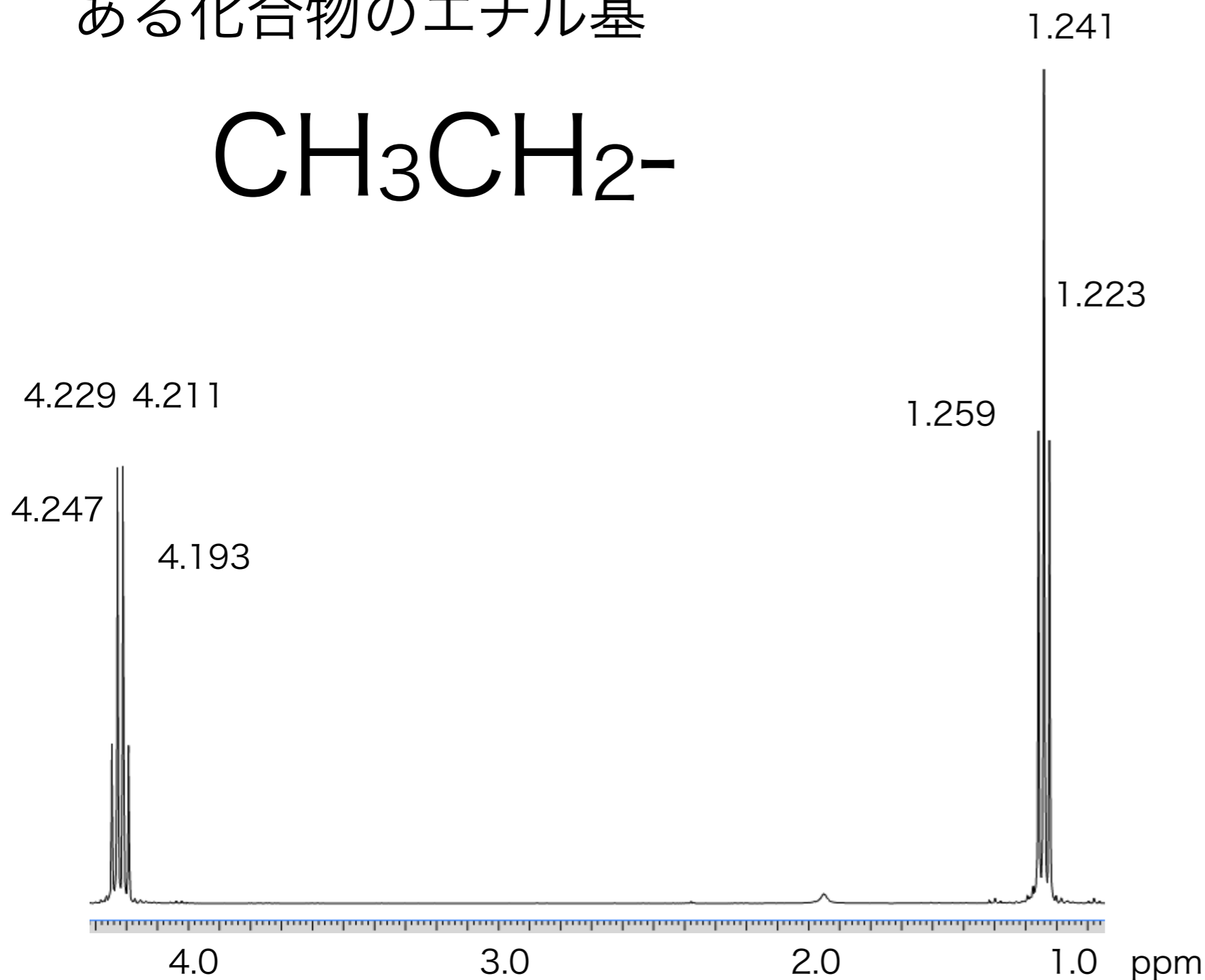
$\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}$ が複数種あるが、判別できるように記述してある。

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

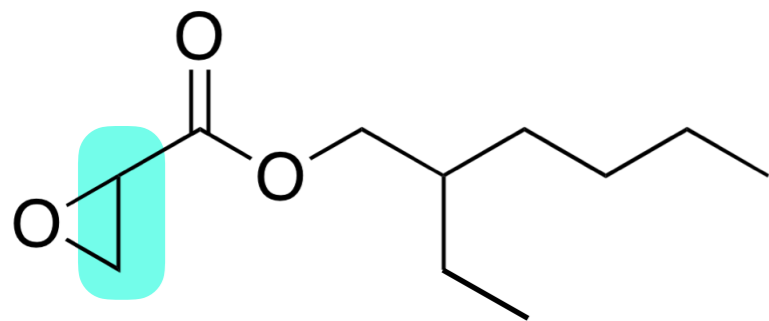
1.259 1.241 1.223

400MHzの装置の  
場合のJ値は

$J =$



# スペクトルからJ値を求める (dd)

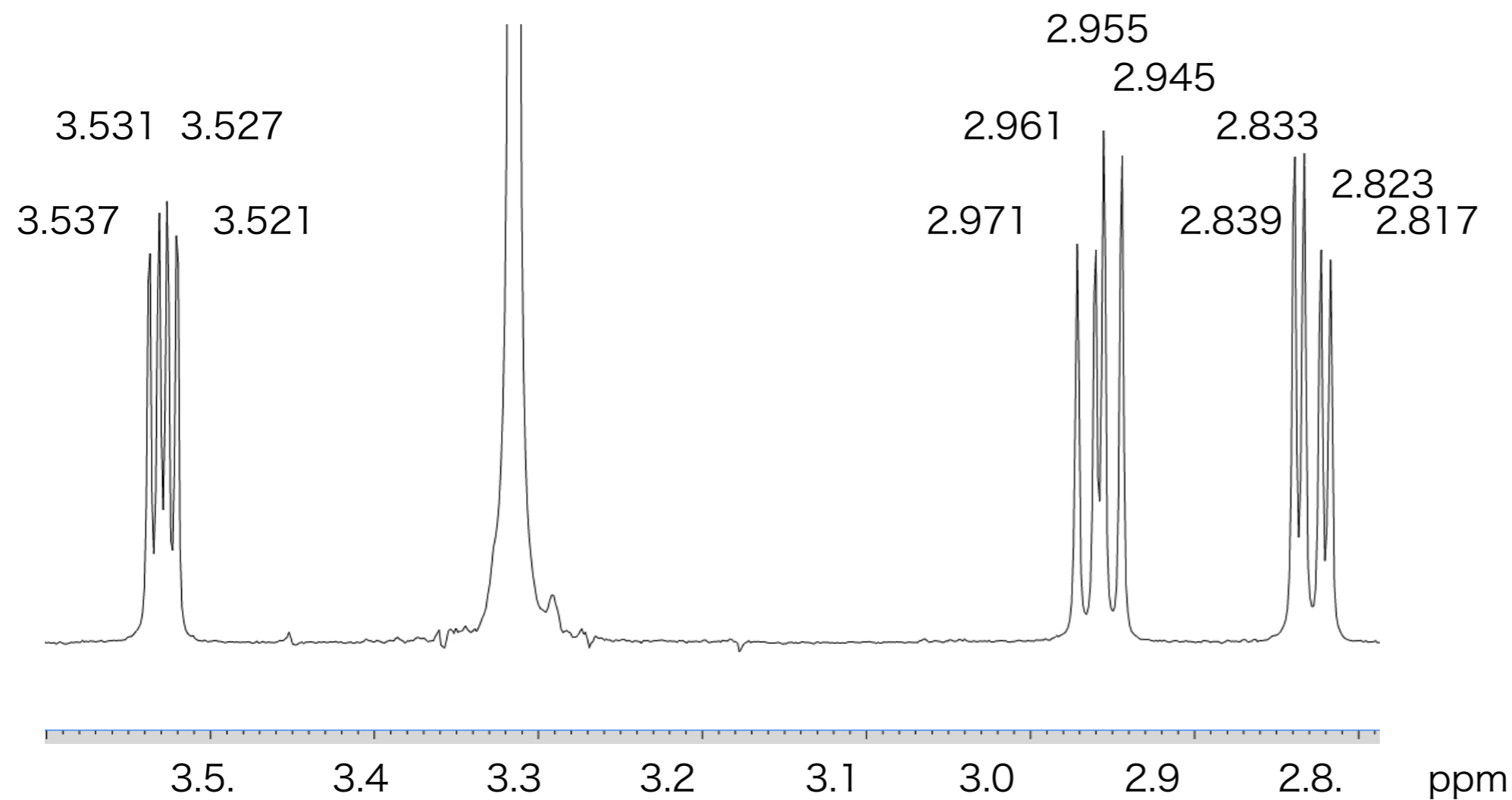


3.53 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $4.0$  Hz,  $-\text{OCHCOO}-$ )

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

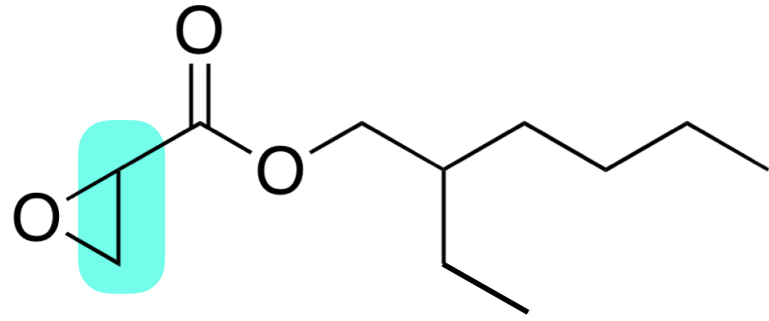
2.83 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $6.4$  Hz,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ )

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)

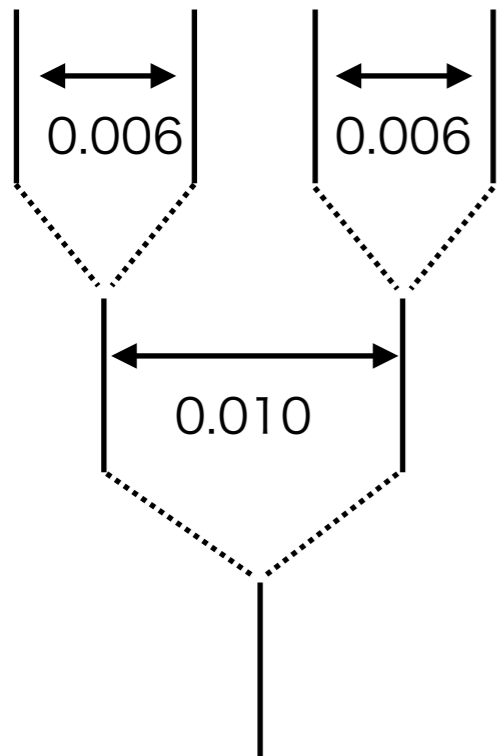


3.53 (dd, 1H,  $J = 2.4$  and  $4.0$  Hz,  $-\text{OCHCOO}-$ )

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,  $-\text{OCH}_2\text{CHCOO}-$ )

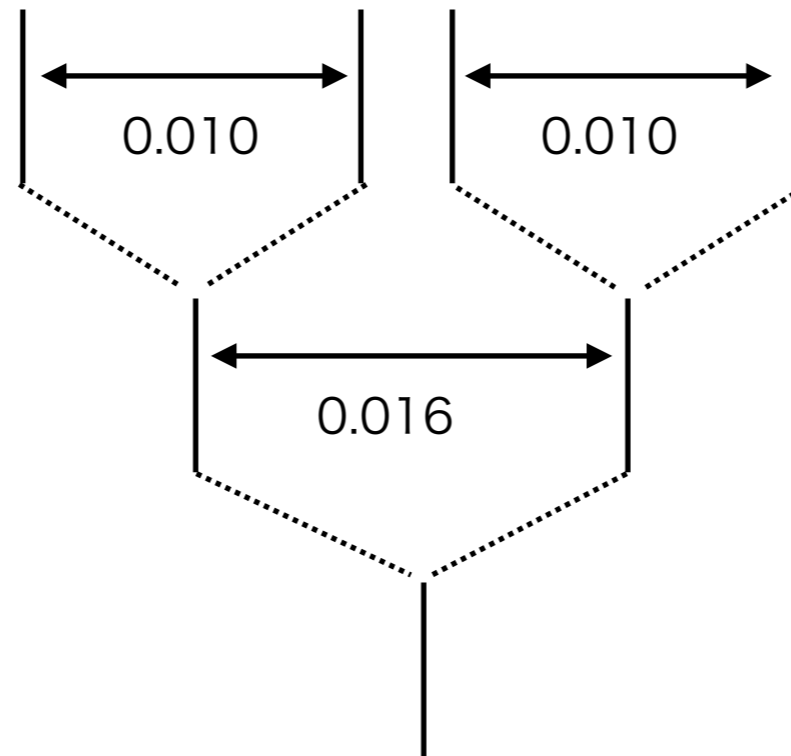
3.537 3.531 3.527 3.521



H<sub>A</sub>

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

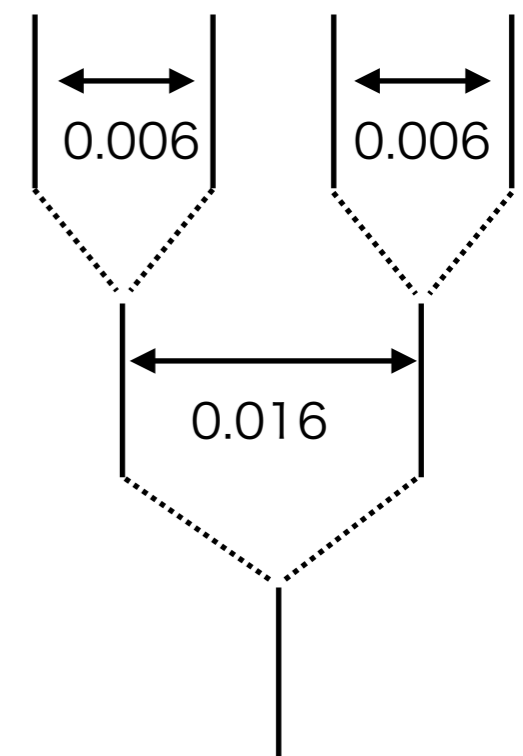
2.971 2.961 2.955 2.945



H<sub>B</sub>

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

2.839 2.833 2.823 2.817



H<sub>c</sub>

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

$J =$

# 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、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