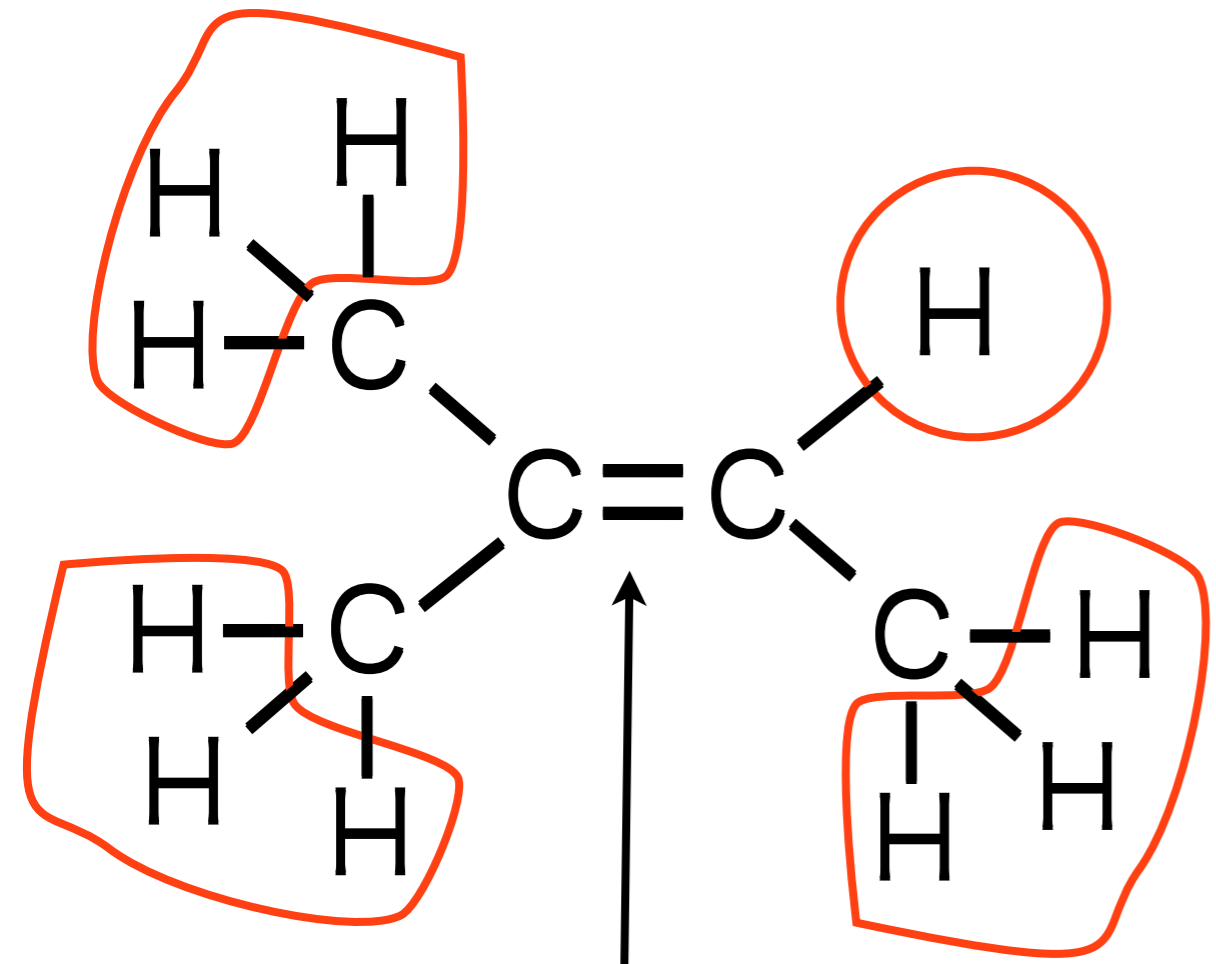
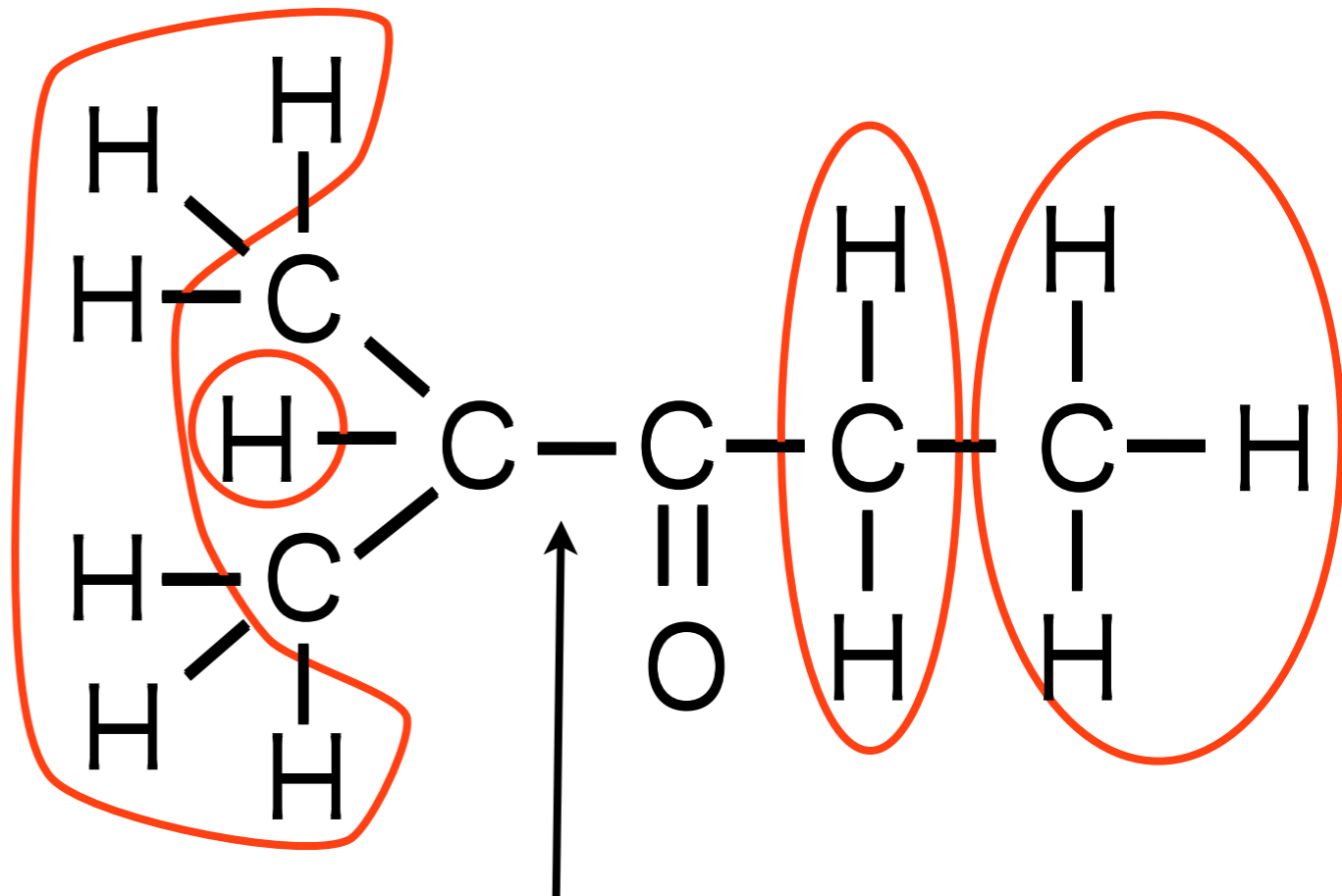


これらの化合物の等価な水素の組み合わせは？



回転しない



回転する

試験で¹H-NMR
のケミカルシフトを求
められたらこの表

さらに細かいケミカルシフト (p.450を改訂)

以下は一般的な数値であり、構造によっては多少範囲を超えるものもある

プロトンの型	構造	化学シフト (ppm)	プロトンの型	構造	化学シフト (ppm)
TMS (基準ピーク)	Si(CH ₃) ₄	0	アミン	R-NH- Ar-NH-	1.0-3.3 3.0-5.0
第一級アルキル	CH ₃ -R	0.7-1.3	アルキニル	-C≡C-H	2.3-3.0
第二級アルキル	R-CH ₂ -R	1.2-1.6	モノハロゲン化 アルキル※2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ >\text{C}-\text{ハロゲン} \end{array}$	2.5-4.0
第三級アルキル	R ₂ -CH-R	1.4-1.8	アルコール	C-OH	2.5-5.0
アリル	C=C-C-H	1.6-2.2	アルコール、エー テル、エステル等	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ >\text{C}-\text{O}- \end{array}$	3.3-4.5
アルキルケトン	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{CH}-\text{R}'_2 \end{array}$	2.0-2.6	フェノール	ArOH	4.0-7.5
芳香族ケトン	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{CH}-\text{R}'_2 \end{array}$	2.4-3.4	ビニル型	$>\text{C}=\text{C}<\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \end{array}$	4.5-6.5
芳香族アルキル	Ar-CH-	2.2-3.3	芳香族	Ar-H	6.4-8.3
エステル、アミド カルボン酸、ニトリル (N≡C-CH) など	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{X}-\text{C}-\text{CH} < \end{array}$	2.0-2.8	アルデヒド	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	9.5-10.5
アミン、アミド等	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ >\text{C}-\text{N}- \end{array}$	2.0-3.6	カルボン酸	-COO-H	11.0-13.0

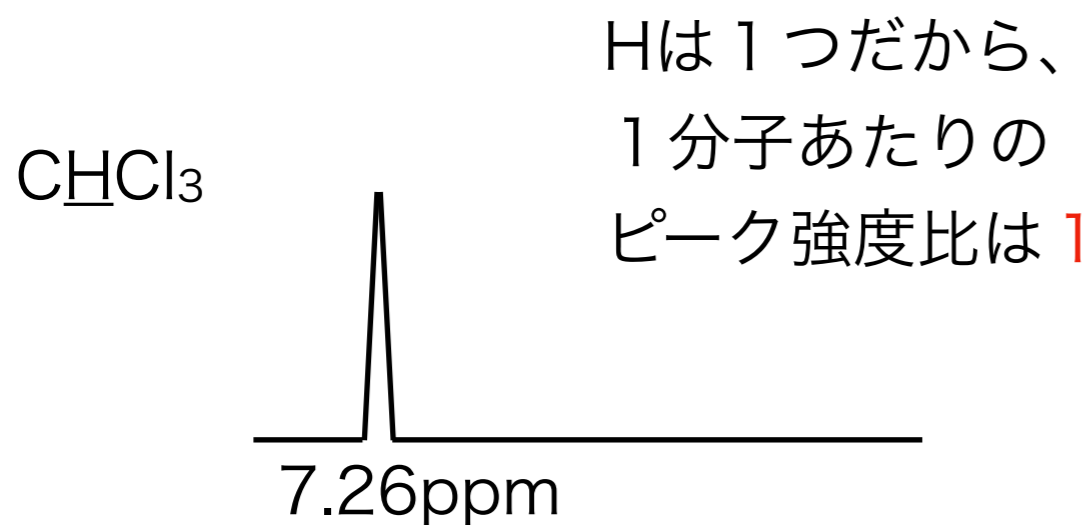
※ R=アルキル R'=アルキルorH Ar=アリール (芳香族)

※2 ハロゲンが複数付くとより低磁場
I,Brがつくと高磁場に出ることも

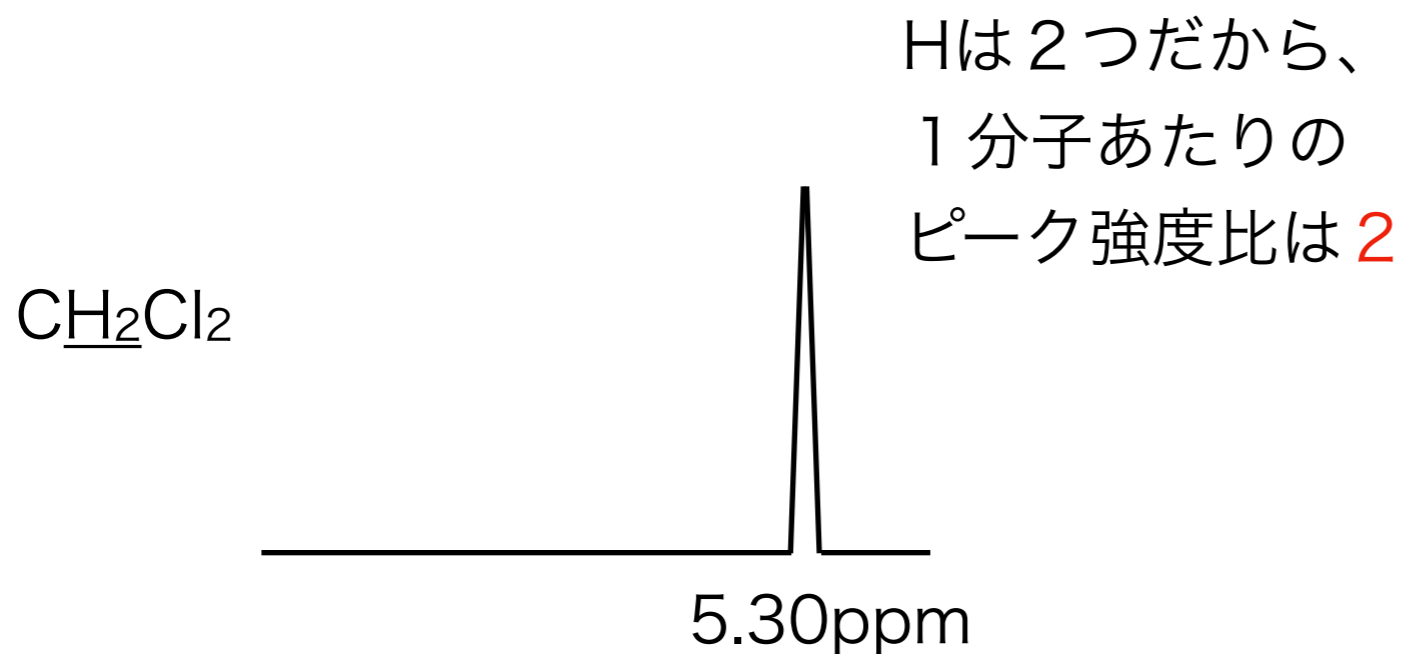
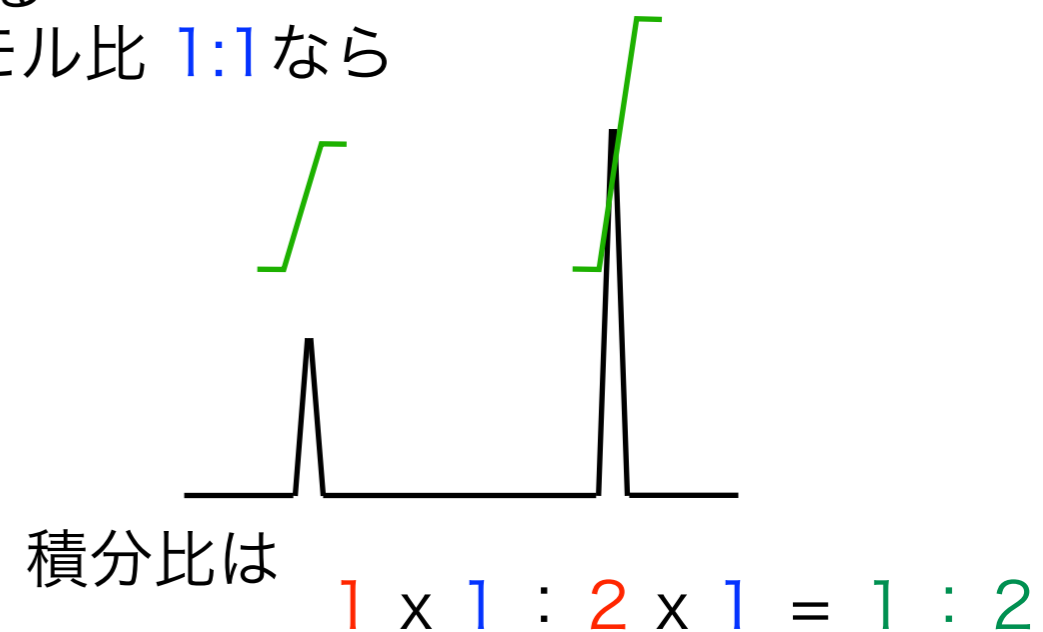
積分比と存在比（モル比）の関係

$^1\text{H-NMR}$ の積分比はそのプロトンの存在比を示す。

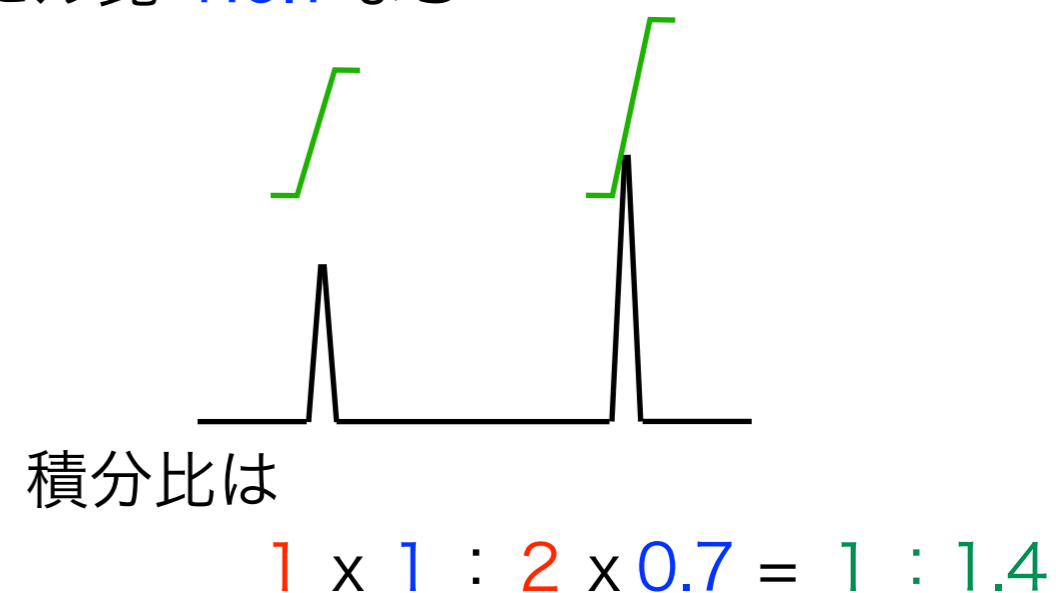
CHCl_3 と CH_2Cl_2 がモル比 $1:x$ で存在するときを考える



モル比 **1:1**なら



モル比 **1:0.7**なら



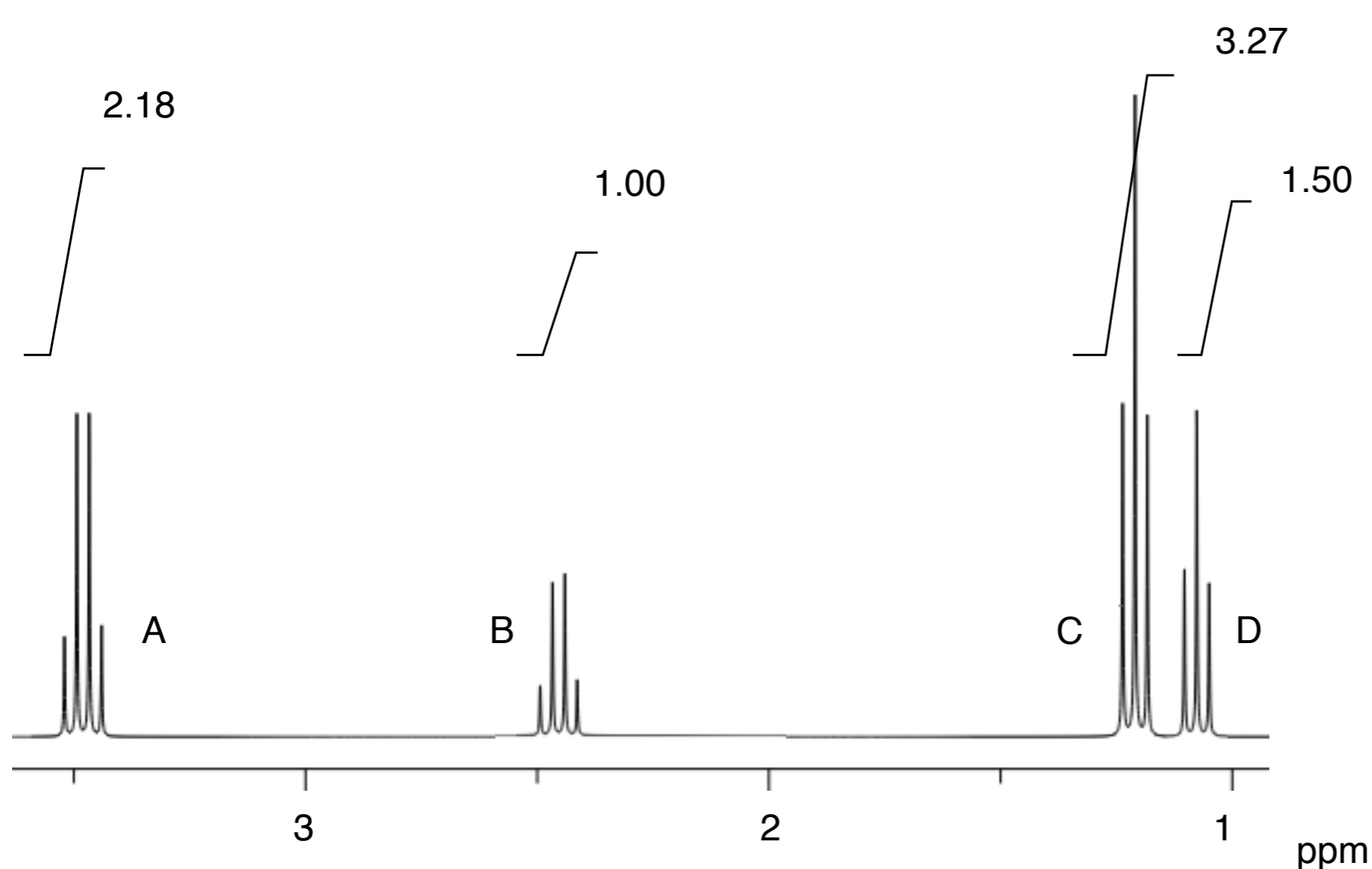
積分比はモル比を反映するので、積分比からモル比を計算できる

NMRで存在比を求める

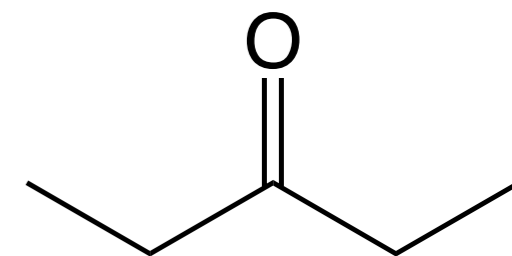
2017年中間試験より

3-ペンタノンとジエチルエーテルの混合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルについて以下の問いに答えよ。積分曲線の右上にある数字は、積分比である。

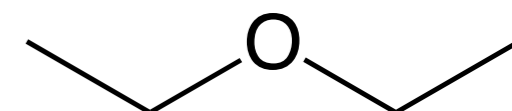
- 3-ペンタノンに由来するピークを全て記号で示せ。
- 3-ペンタノンとジエチルエーテルのモル分率を有効数字2桁の%で答えよ。



3-pentanone



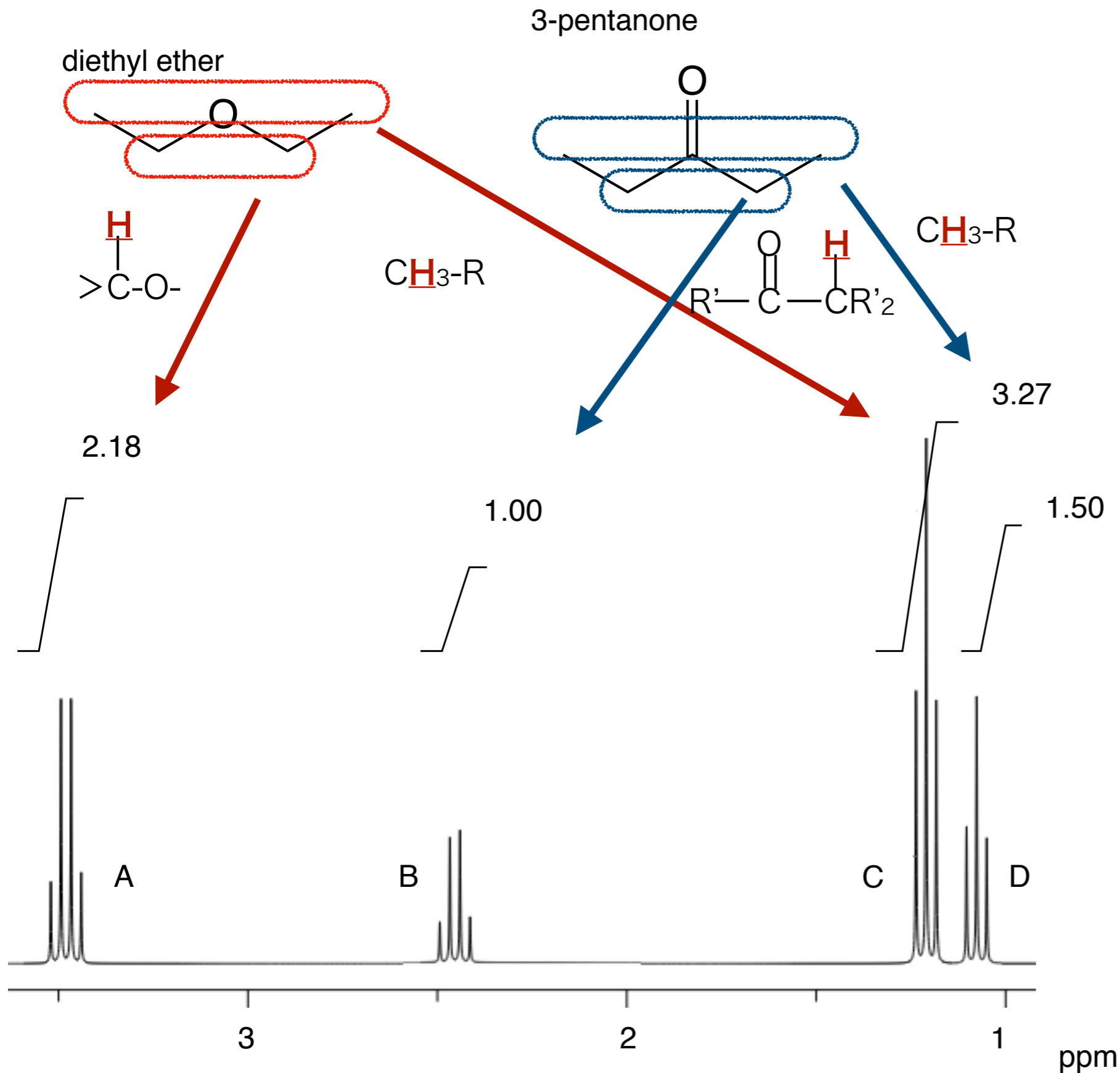
diethyl ether



試験の時には
構造は示して
いませんでした

解答

2017年中間試験より



i) B,D

ii)

3-ペンタノンの
プロトン数に
積分比を合わせる

(全部4倍)

水素数で割って
モル比へ

ジエチルエーテル

$$13.08 \div 6 = 2.18$$

ペンタノン

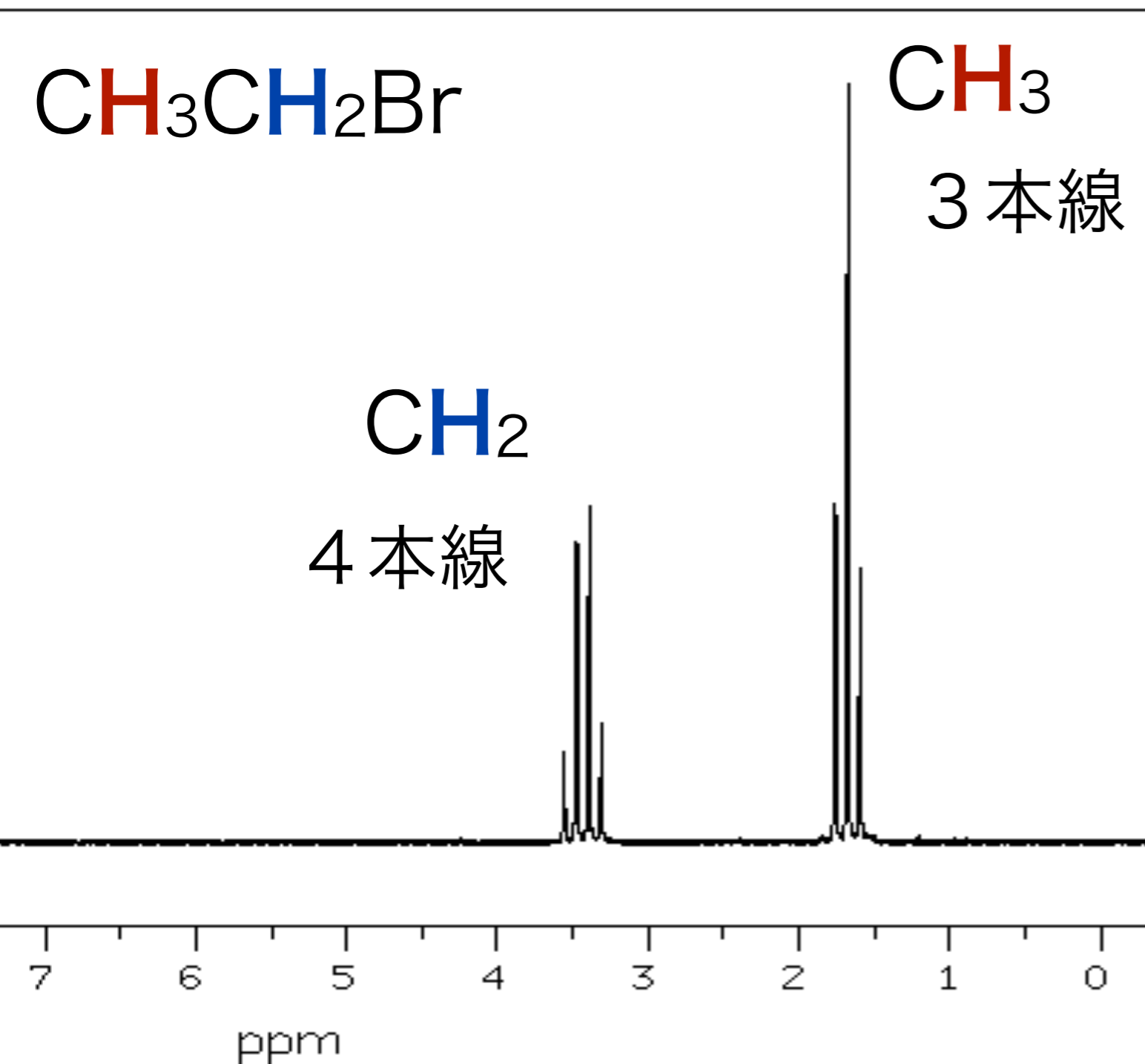
$$6.00 \div 6 = 1.00$$

$$2.18 : 1.00 = 69 : 31$$

NMRスペクトルのパラメーター

- 化学シフト（ケミカルシフト） p.445
- 積分比（面積比のこと） p.449
- カップリング（スピンスピン分裂） p.450

カップリング（スピンスピン分裂）とは？



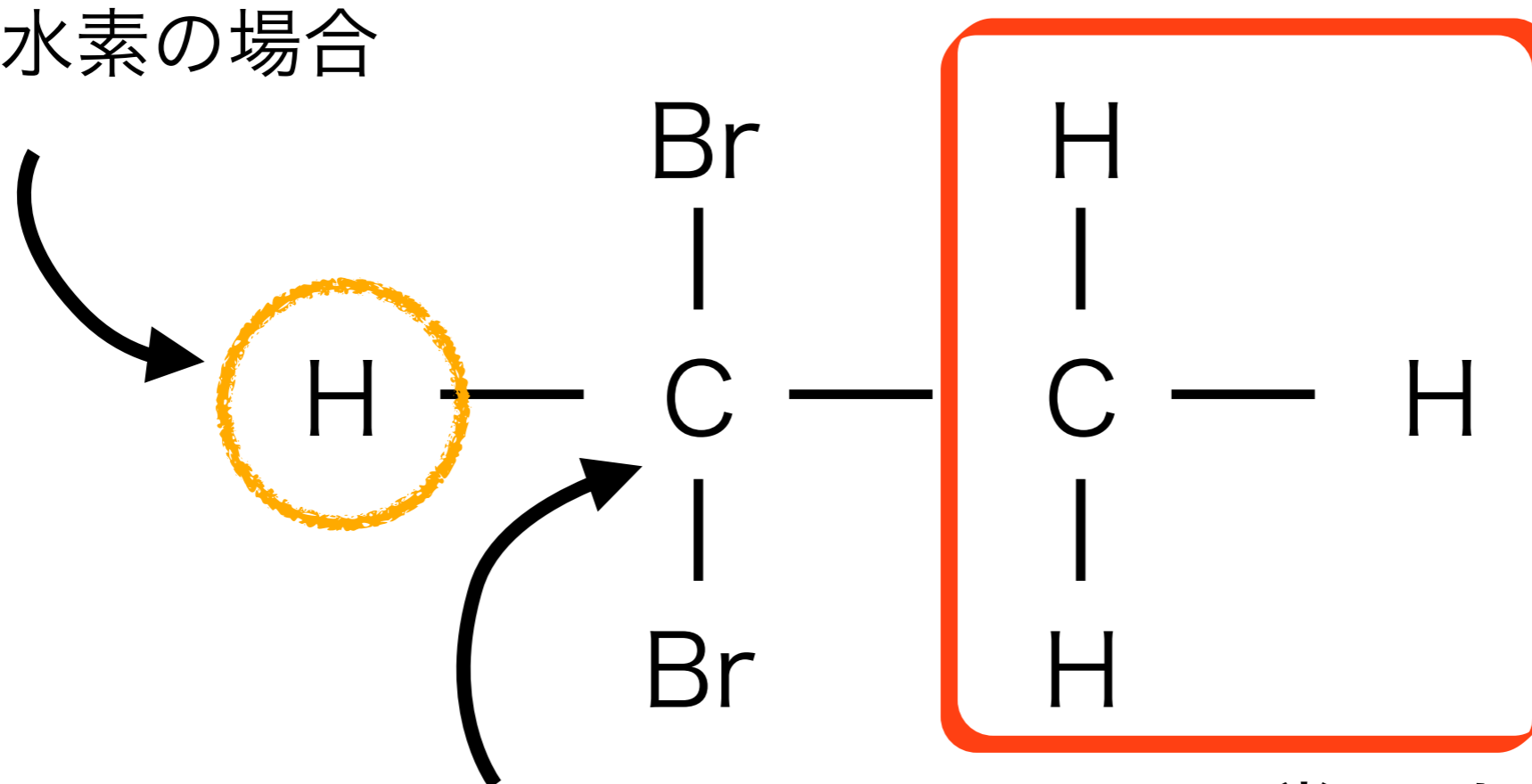
等価な水素であって
も隣の影響を受けて
複数本のピークに
なる

重要なファクター

隣のグループに
何種類・いくつの
水素がある？

隣のグループの水素数ってどういうこと？

この水素の場合



直接結合している炭素の

隣にある原子
(この場合炭素)
についている
水素の数

結合定数と分裂パターン

基本的な分裂パターン：隣の水素数 + 1

隣および直接結合した炭素に
非等価な水素達がいると
このルールを拡張する
必要があるので、
それはまた来週



隣はCH₂

$$2 + 1 = 3$$

隣はCH₃

$$3 + 1 = 4$$

CH₂ 4本線

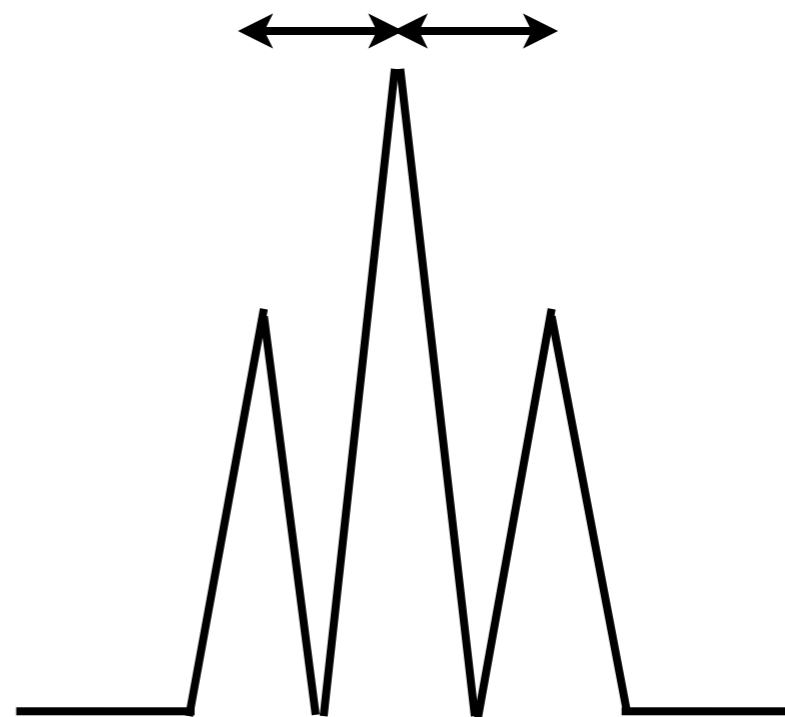
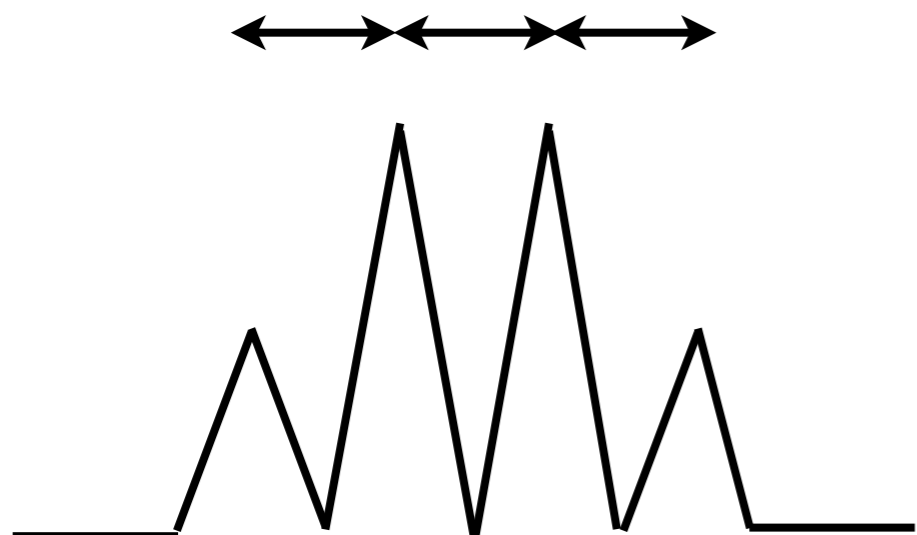
CH₃ 3本線

この化合物では $J = 7 \text{ Hz}$

200MHz の装置の場合

↔ 間は全て同じ7Hz

$$7\text{Hz} \div 200\text{MHz} = 0.035 \text{ ppm}$$



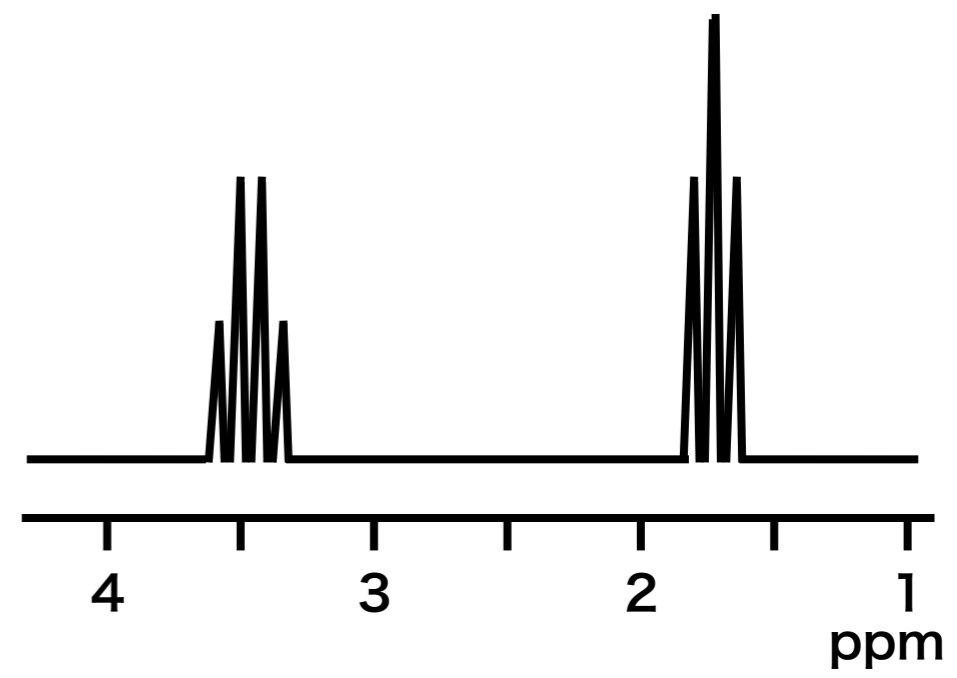
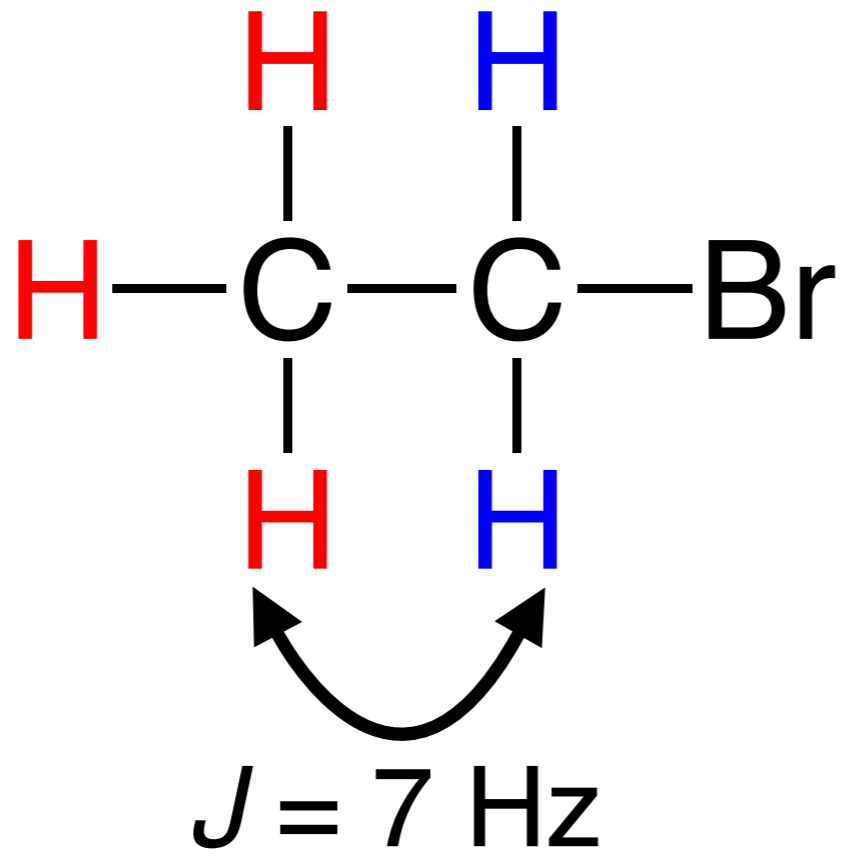
ケミカルシフトは中心を取る

ピーク間距離を決めるもの

→ 結合定数 (J)

結合定数 (カップリング定数)

ブロモエタン
の場合

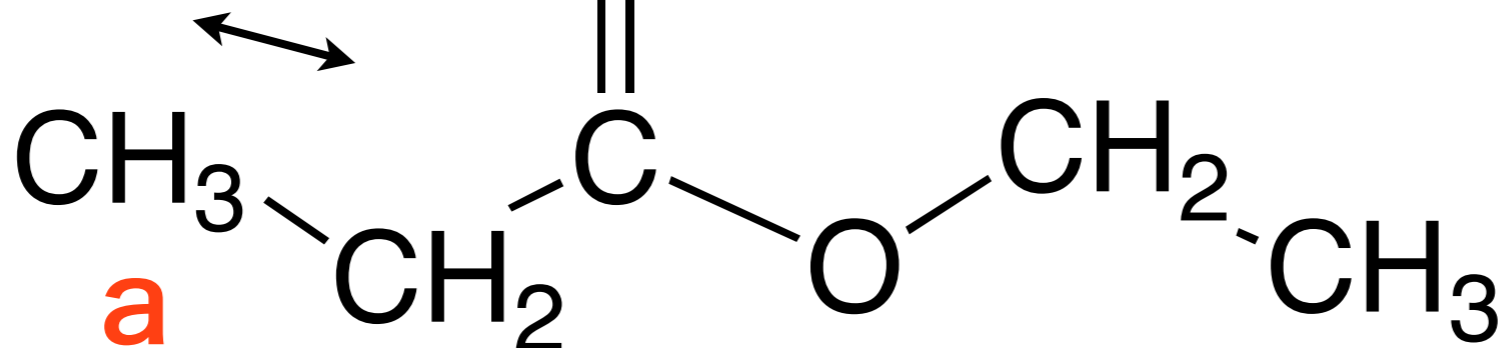


実際のスペクトル上での幅 (ppm) = $\frac{\text{結合定数}}{\text{装置の振動数}}$

400MHzの装置を
使った場合



$$J_{a-b} = 7.6 \text{ Hz}$$



1.14 ppm, t

b 2.32 ppm, q

a

1.14 ppm

+ 7.6 Hz

- 7.6 Hz

$$\frac{-7.6 \text{ Hz}}{400 \text{ MHz}} = 0.019 \text{ ppm}$$

^1H の共鳴周波数が
400MHzの場合

$$1.14 - 0.019 = 1.121 \text{ ppm}$$

$$1.14 + 0.019 = 1.159 \text{ ppm}$$

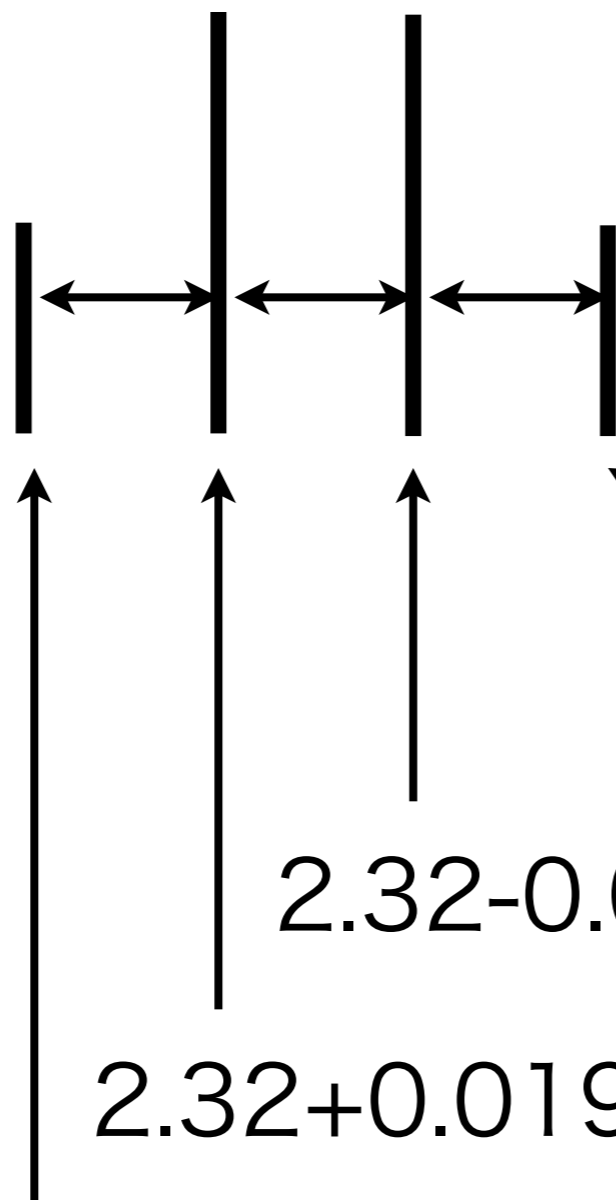
b 2.32 ppm (中心)

+ 7.6/2 Hz ↓ - 7.6/2 Hz

+ 7.6/2 + 7.6 Hz

- 7.6/2 - 7.6 Hz

¹Hの共鳴周波数が
400MHzの場合



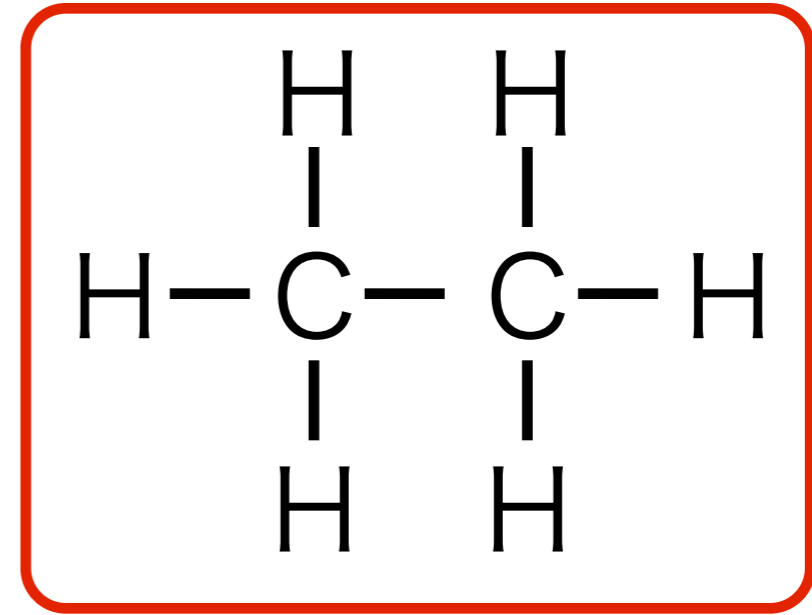
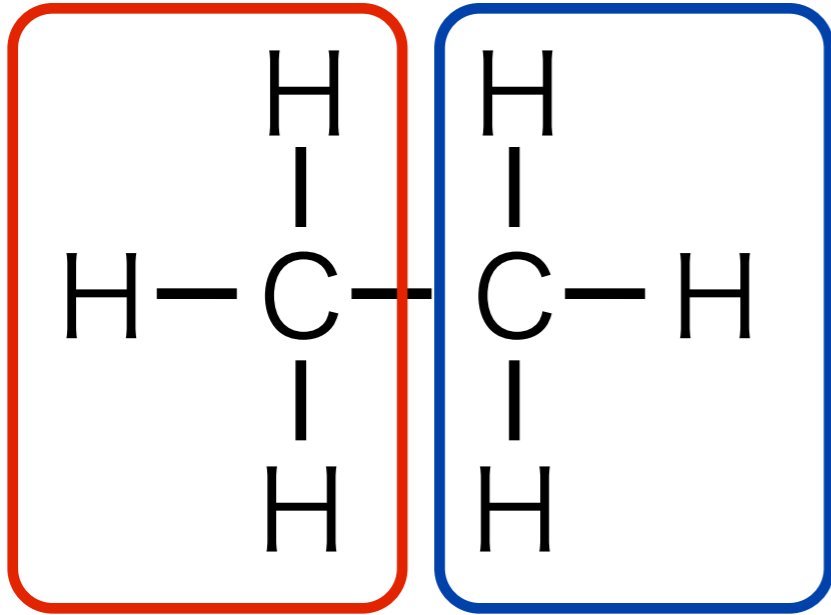
$$2.32 - 0.019/2 - 0.019 = 2.2915 \text{ ppm}$$

$$2.32 - 0.019/2 = 2.3105 \text{ ppm}$$

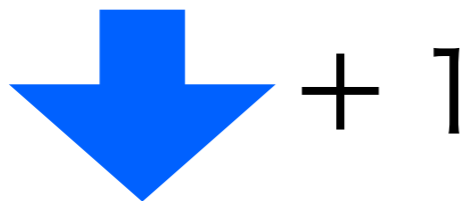
$$2.32 + 0.019/2 = 2.3295 \text{ ppm}$$

$$2.32 + 0.019/2 + 0.019 = 2.3485 \text{ ppm}$$

ではエタンだったらどっちが正しい？



こう考えると、
赤のシグナルが青の3つの
プロトンによって分裂



4本に分裂

こう考えると、
全て等価なシグナル
なので分裂しない



1本のシグナル

活性水素のケミカルシフトとカップリング

アルコール (R-OH) 、アミン (R_n-NH) 、
フェノール (Ar-OH) 、カルボン酸 (R-COOH) など
ヘテロ原子に**直接結合**したプロトンの場合

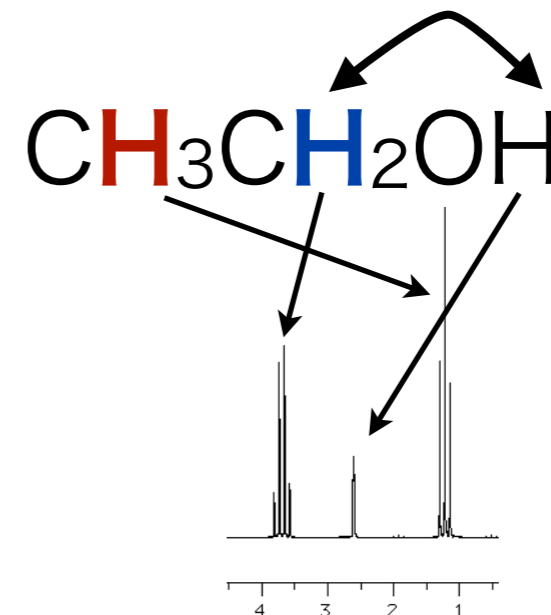
ケミカルシフト

- ・ 測定条件により変わりやすい
(溶媒・温度・濃度・共存化合物など)
- ・ 幅広いピークとなることも多い

カップリング

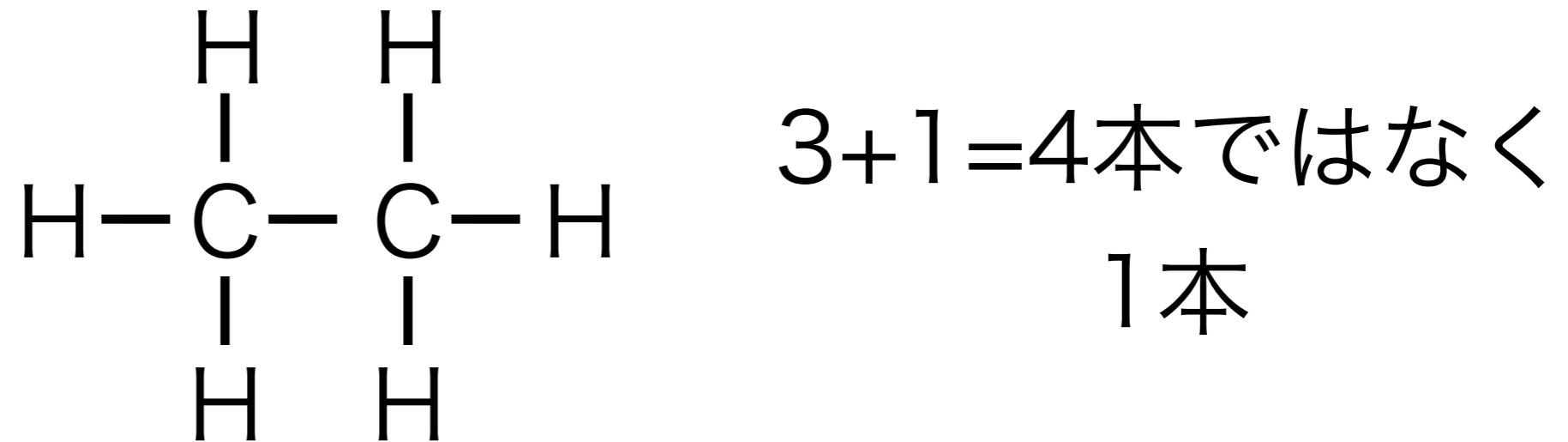
- ・ 基本的に関与しない
(低温では関与することが多い)

例



スピンスピン
分裂しない

規則 1 化学的に等価なプロトンの間では
スピン-スピン分裂が起きない。



規則 2 等価な n 個の隣接プロトンをもつプロト
ンのシグナルは結合定数 J をもった $n + 1$
本のピークの多重線に分裂する。

規則 3 互いにカップリングしている 2 組のプロト
ンは同じ結合定数を持っている

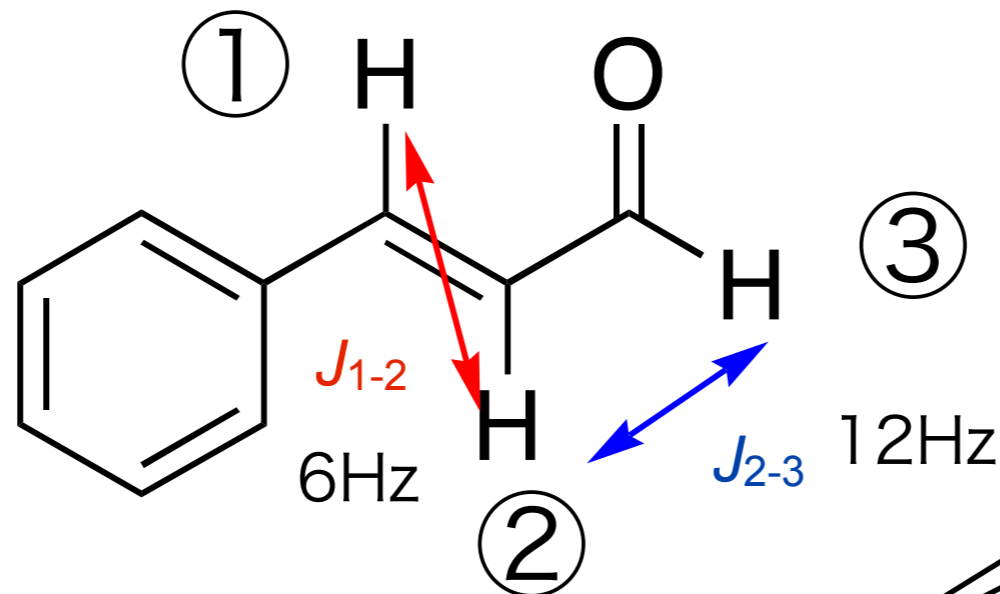
分裂パターンを表記法

隣接する等価なプロトン数	多重線の型	略号
0	一重線	s
1	二重線	d
2	三重線	t
3	四重線	q
4	五重線	quin
6	七重線	sep

隣接する等価な
プロトンが2組
ある場合の例
(後述)

二重の二重線	dd
二重の三重線	dt
二重の四重線	dq

ddとかの考え方 (p.457~)



①が先でも
③が先でも同じ

～②について考える～

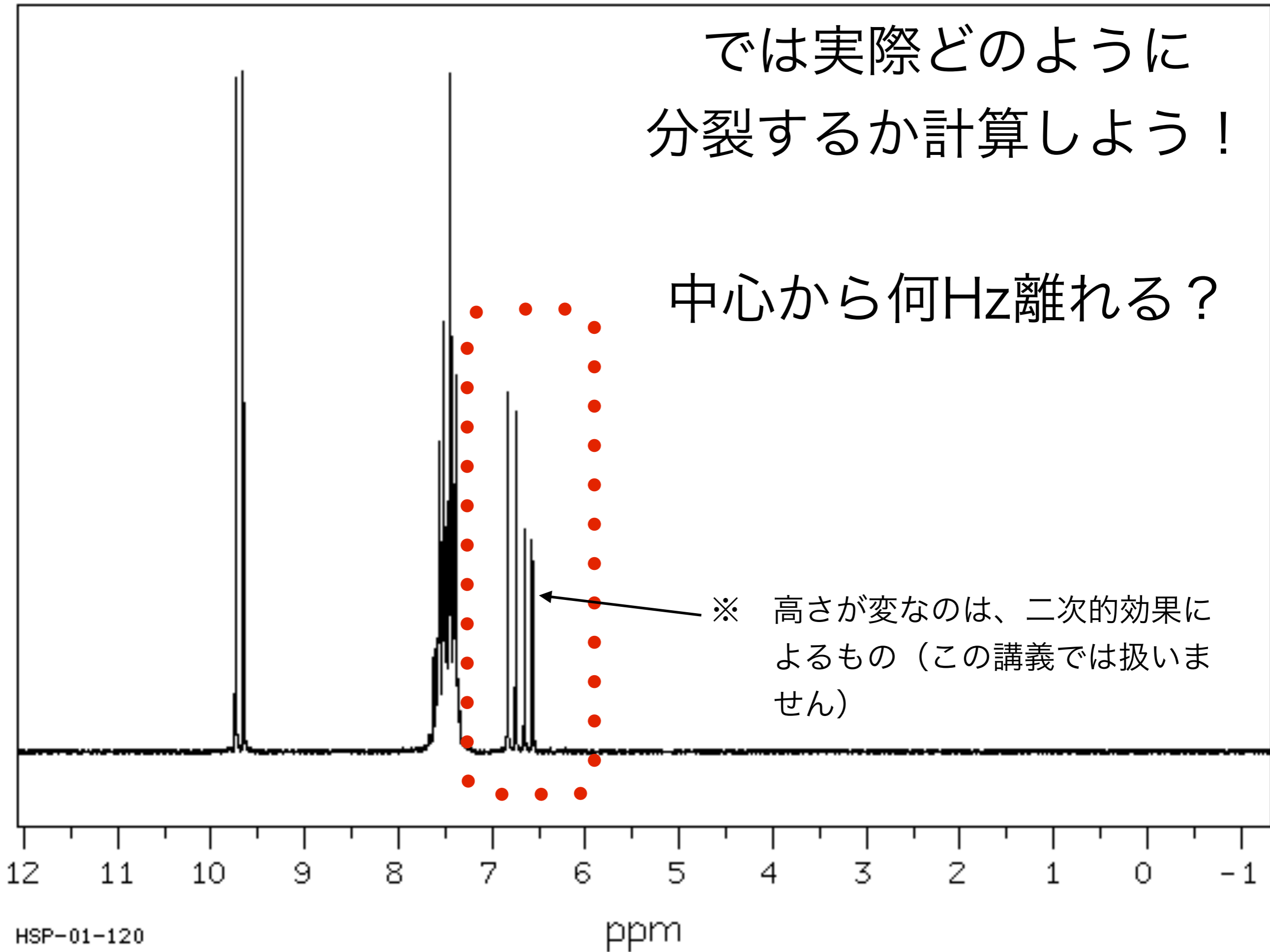
- ①の影響で $1 + 1 = 2$ 本に分裂
- ③の影響でそれぞれが $1 + 1 = 2$ 本に分裂

もっと適当に説明すると・・・

- ミカンを2つに割りなさいと2ヶ所から言われた
- まず2つに割ったあと、どっちかだけをさらに割っても不公平なので、両方2つに割った

では実際どのように
分裂するか計算しよう！

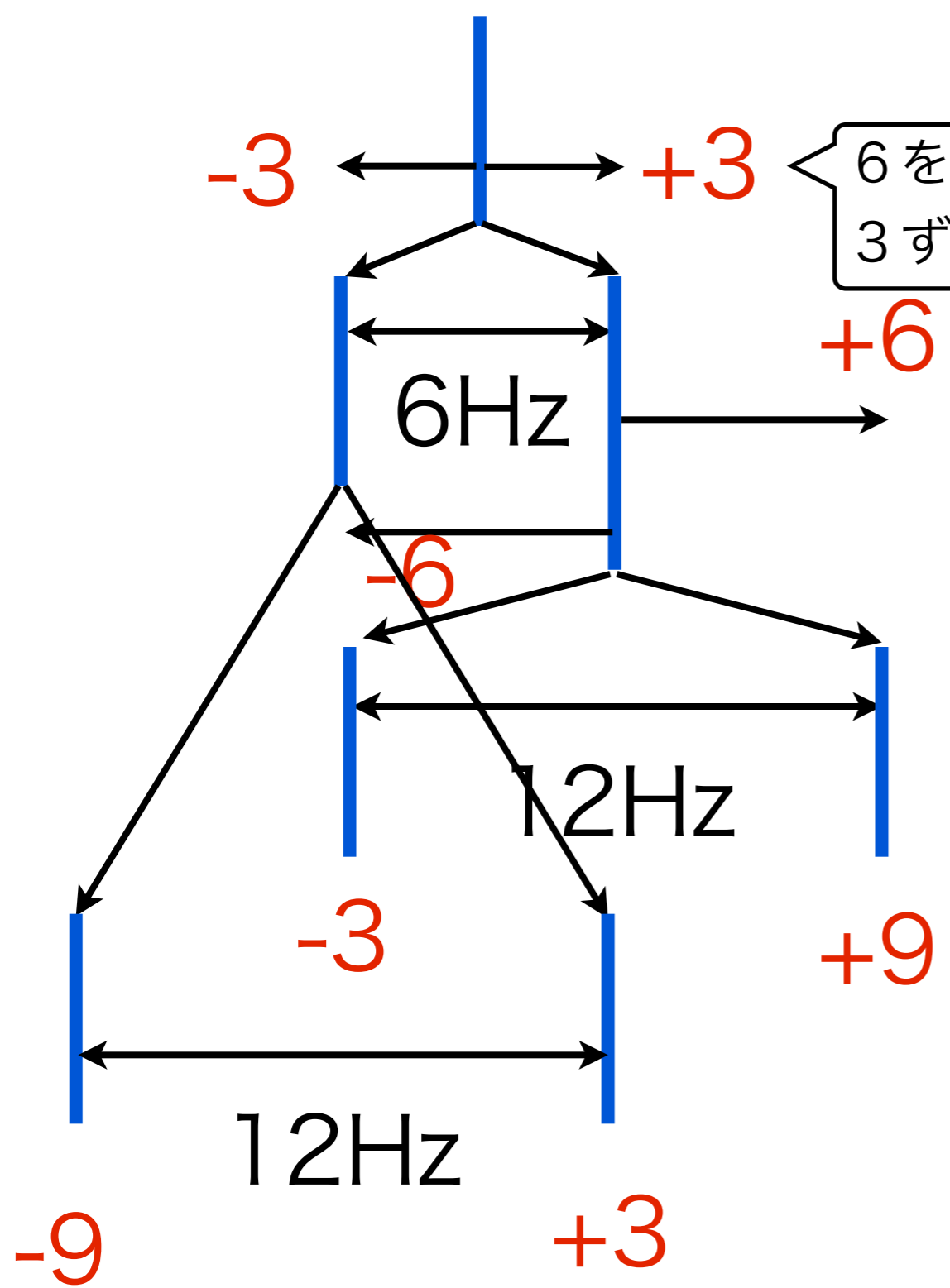
中心から何Hz離れる？



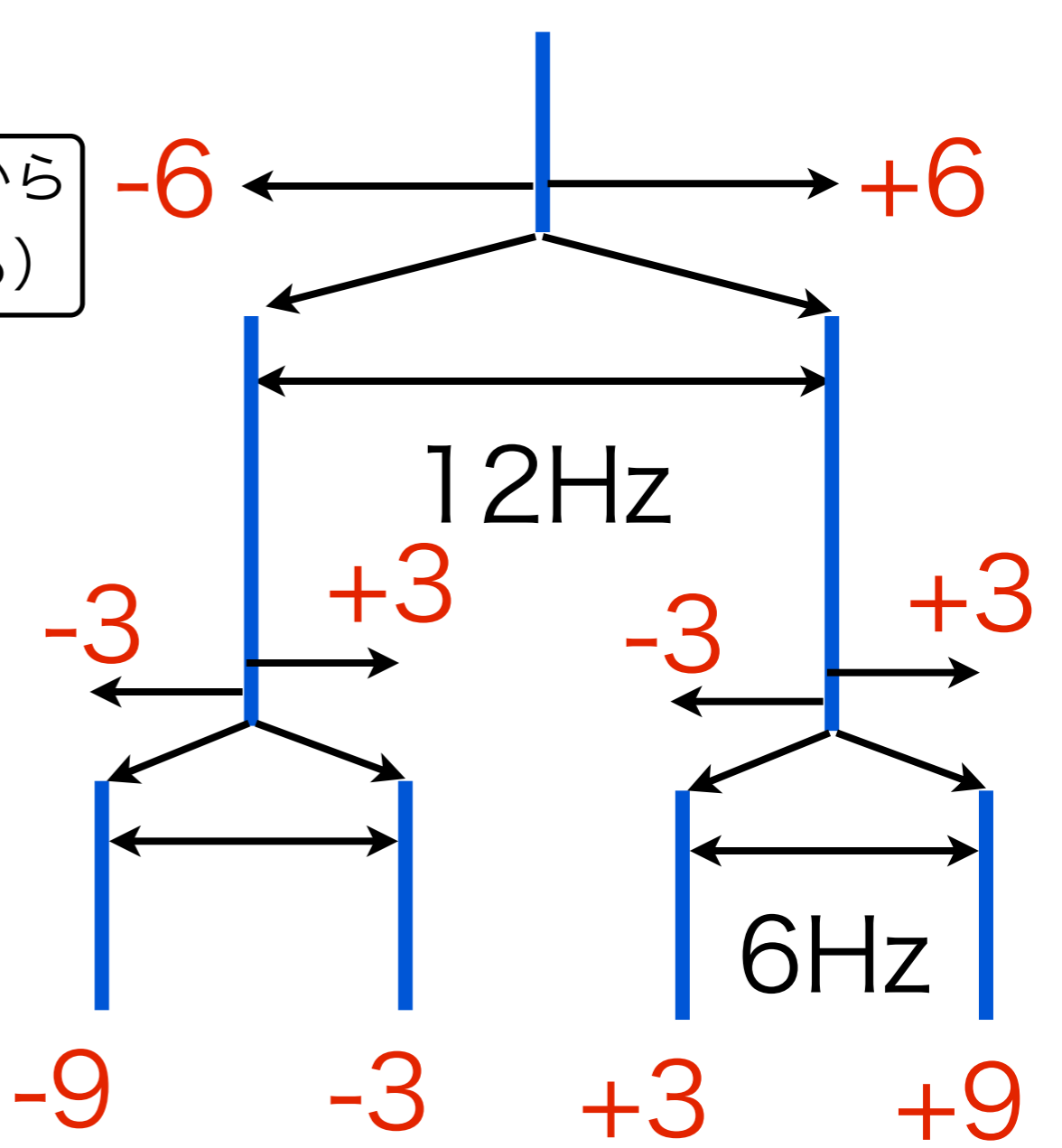
※ 高さを変なのは、二次的効果によるもの（この講義では扱いません）

1 2枚目のような樹形図を書いてみる

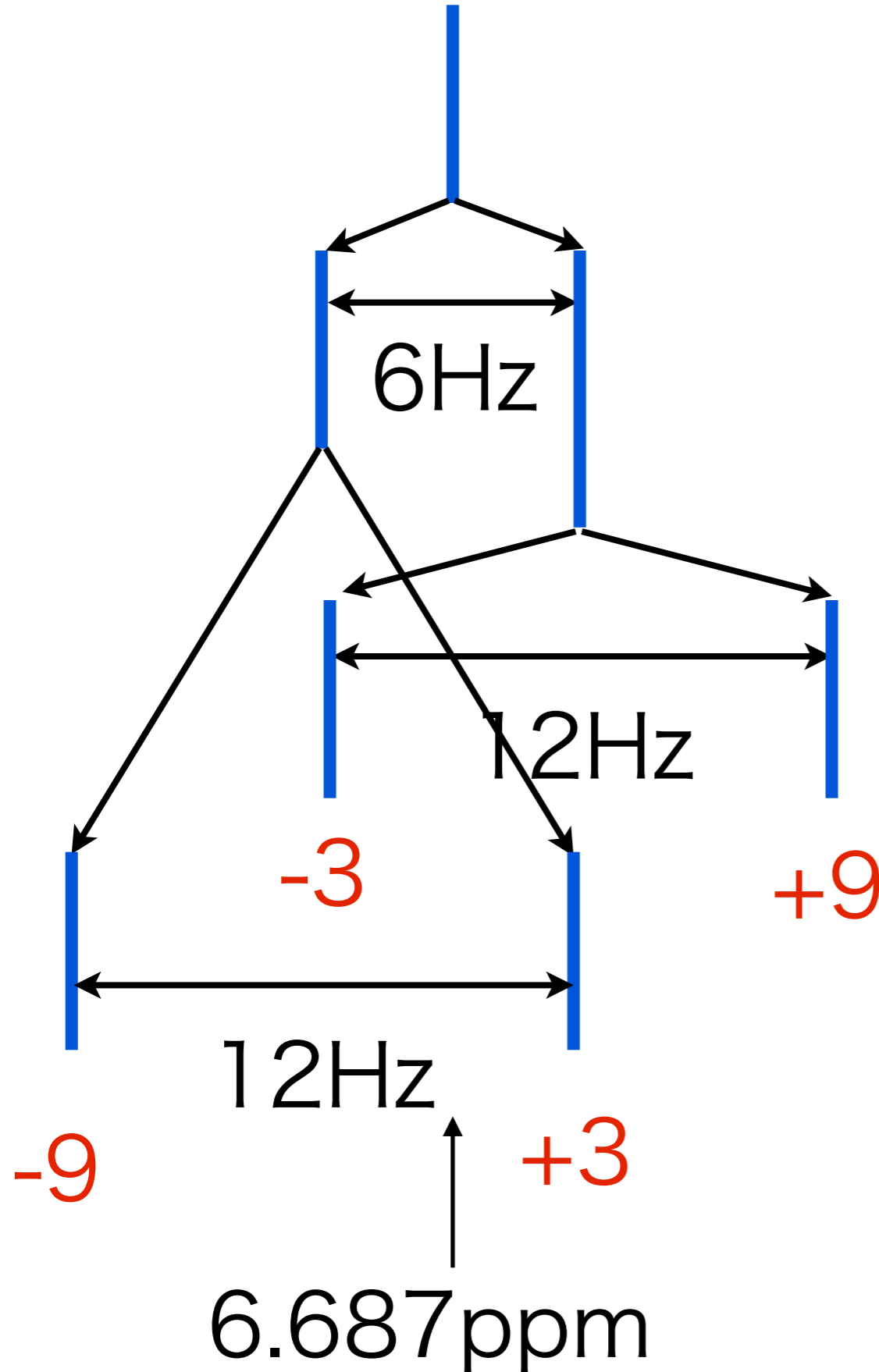
6 → 12



12 → 6



500MHz の装置の場合の分裂した各シグナルの
ケミカルシフトを計算



$$3\text{Hz} \div 500\text{ MHz} \\ = 0.006\text{ppm}$$

$$9\text{Hz} \div 500\text{ MHz} \\ = 0.018\text{ppm}$$

Ans. 6.705ppm
6.693ppm
6.681 ppm
6.669ppm

補足：略号等の元

DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
s	singlet
d	doublet
t	triplet
q	quartet
quin (quint)	quintet
sep	septet
br	broad (幅広いピークに使う)
m	multiplet (分裂しすぎて解析できないときに使う)

dt(doublet of triplet)かtd(triplet of doublet)かはアメリカ化学会の投稿規程を読むとどちらも記載されているので、好みでよいのだと思う。

pubs.acs.org/paragonplus/submission/acs_nmr_guidelines.pdf