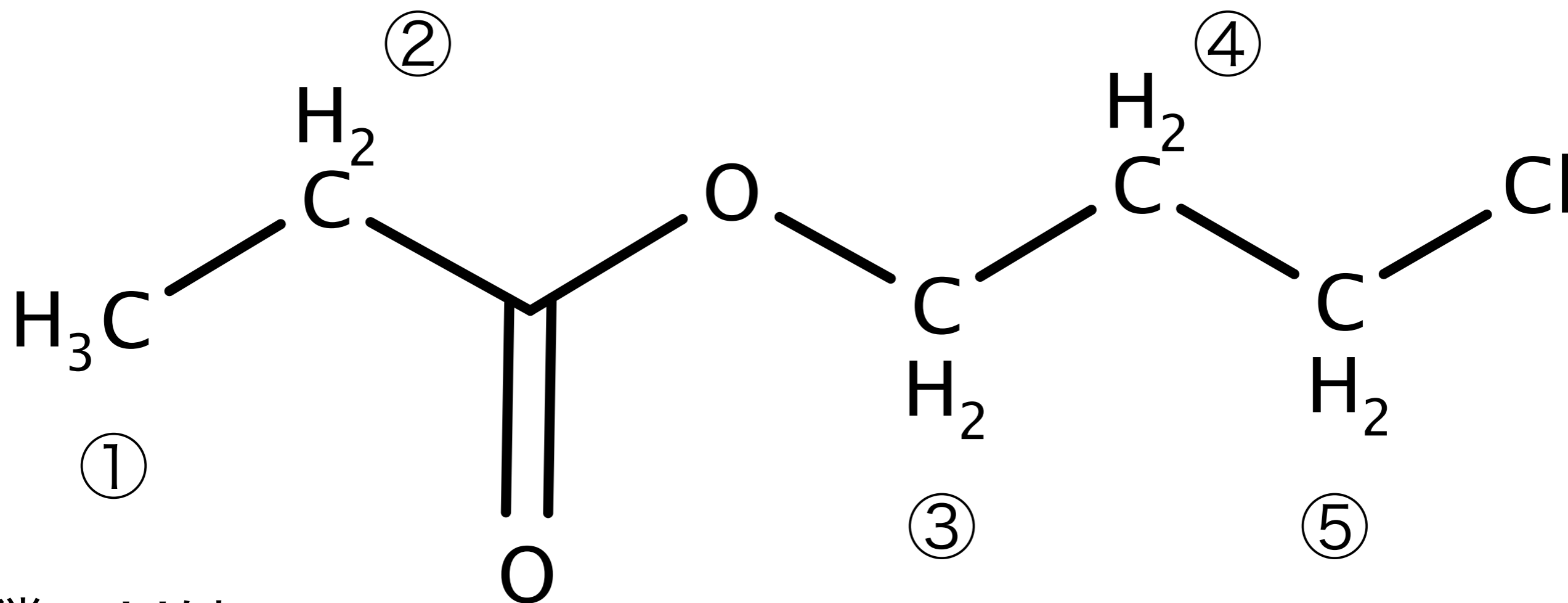


おさらいの問題

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

$2+1$

$3+1$

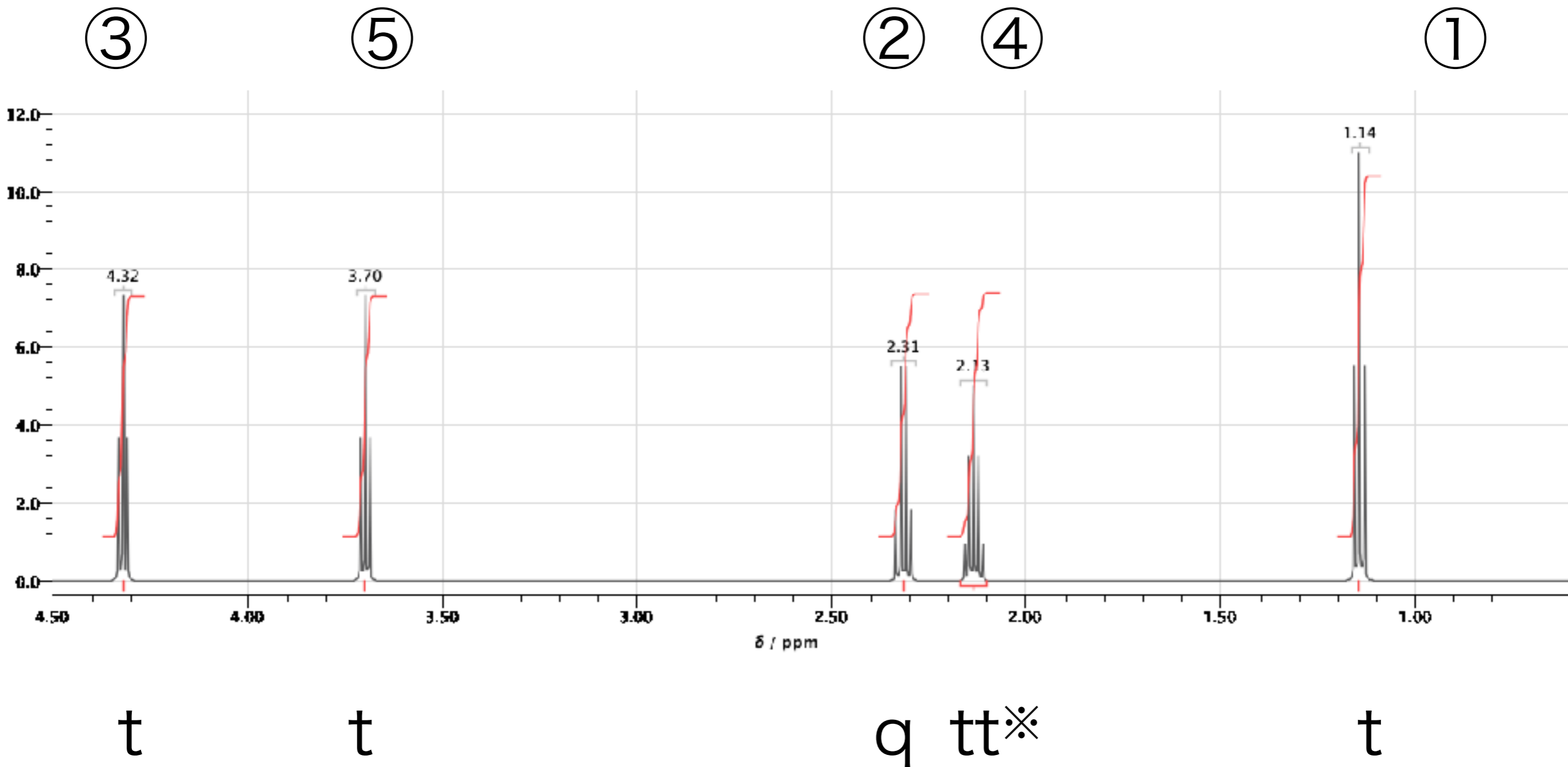
$2+1$

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

$2+1$

計算されたスペクトル

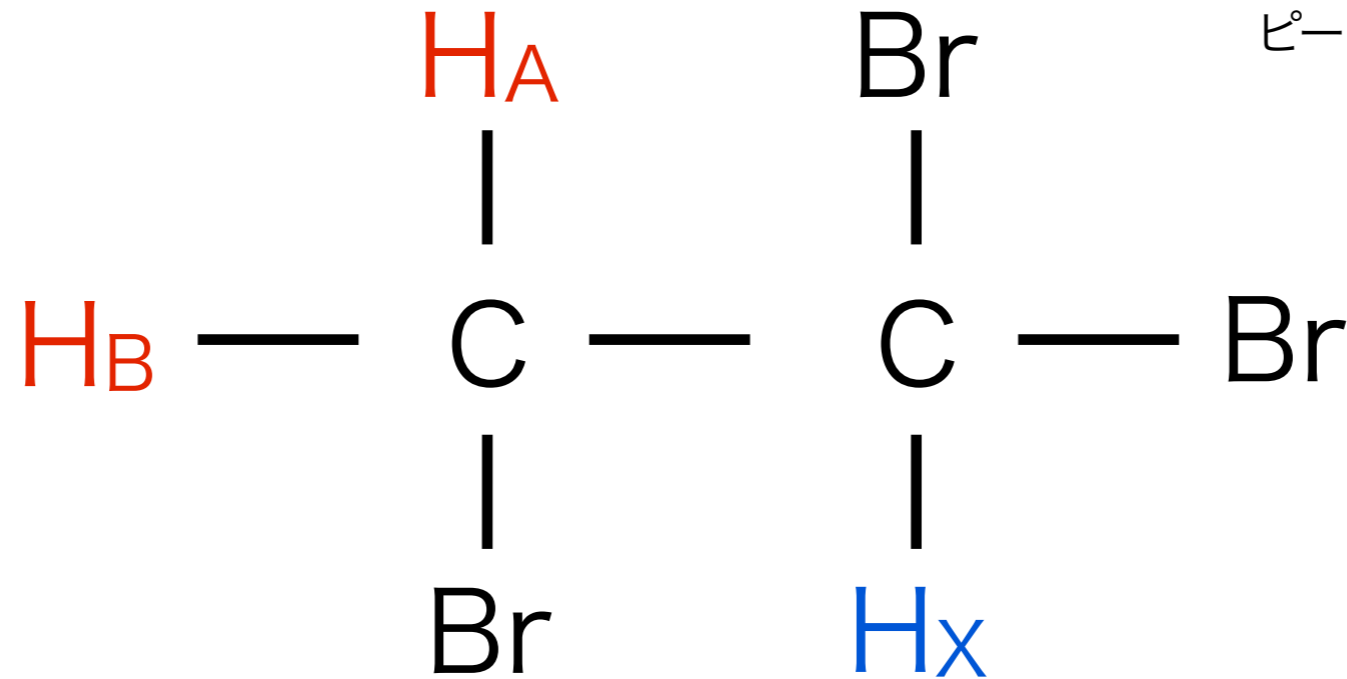
スペクトルはMarvin Sketchで予測



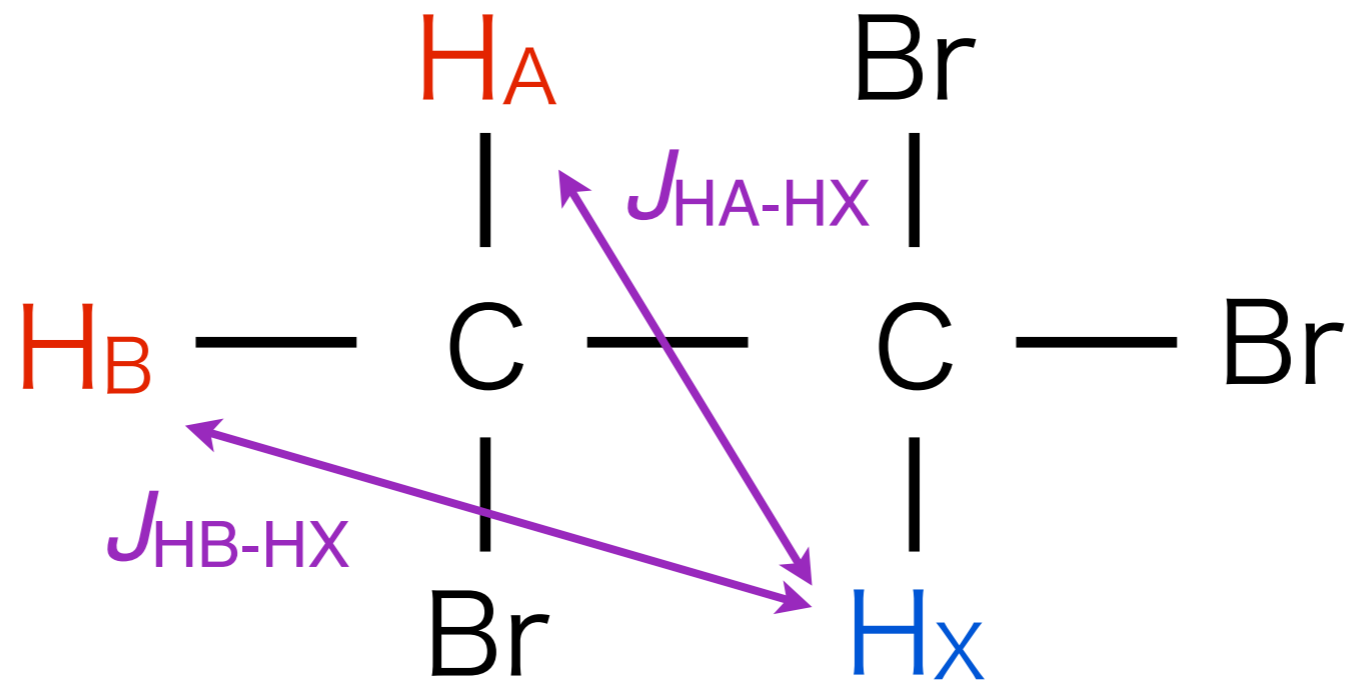
※ 実際には重なって5本に見えている。似たようなアルキル基なので、Jがほぼ等しいため。隣とのJはKarplus式というもので大体計算できる。

分裂したシグナルの強度比（面積比・積分比）

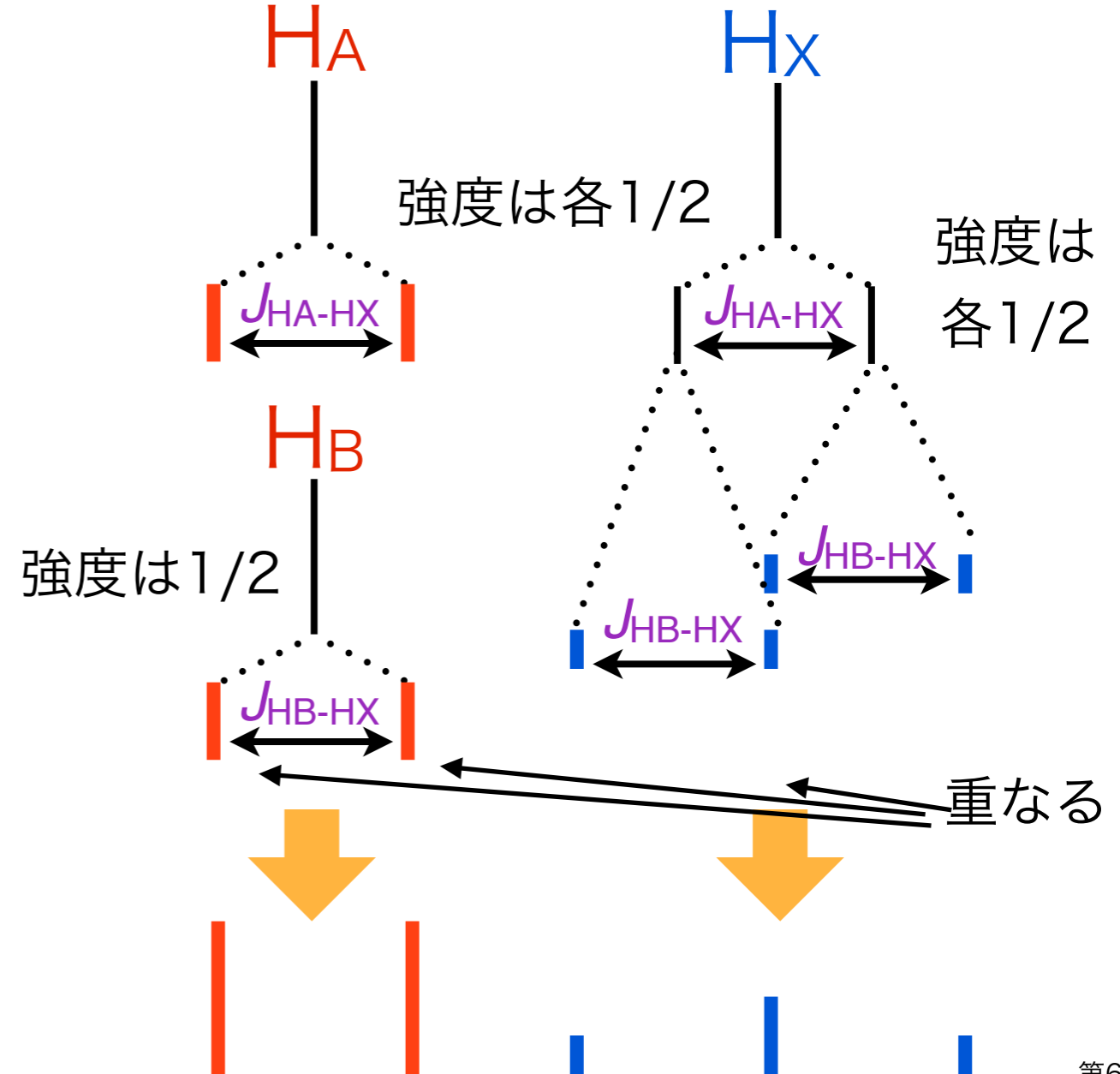
どれも同じ意味だが、この講義では
ピーク全体の積分比と区別するため
分裂関連では強度比と記載



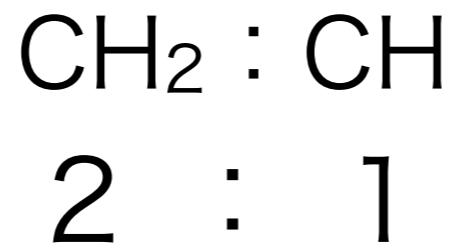
- H_A 、 H_B は等価
- これら2つのプロトンと非等価な H_x が隣接



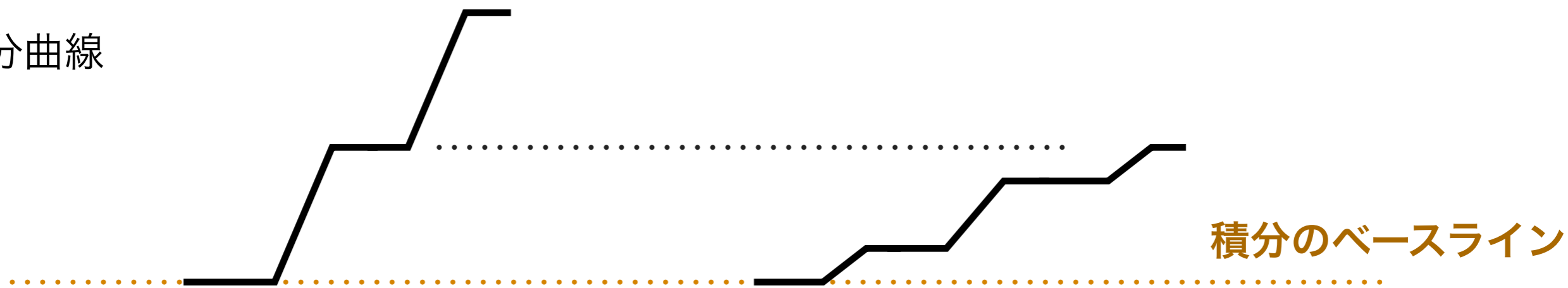
- ① H_A と H_X について考える
それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HA-HX}}$)
- ② H_B と H_X について考える
ここで H_A と H_B は等価なので、
 - ・ H_A と H_B のケミカルシフトは同じ
 - それぞれ一つのプロトン同士なので
 $1 + 1 = 2$ 本に分裂 (間隔は $J_{\text{HB-HX}}$)
 - ・ $J_{\text{HA-HX}} = J_{\text{HB-HX}}$
- ③ 分裂後の各ピークを足しあわせる



各ピークの強度比と間隔



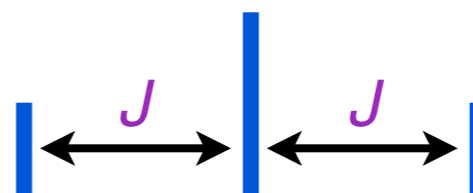
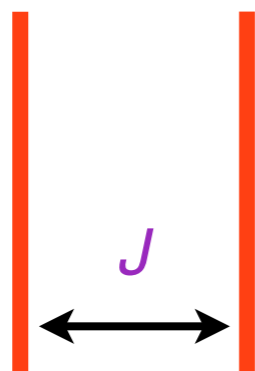
積分曲線



各シグナルが
分裂した
ピークの強度比

1 : 1

1 : 2 : 1



間隔

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

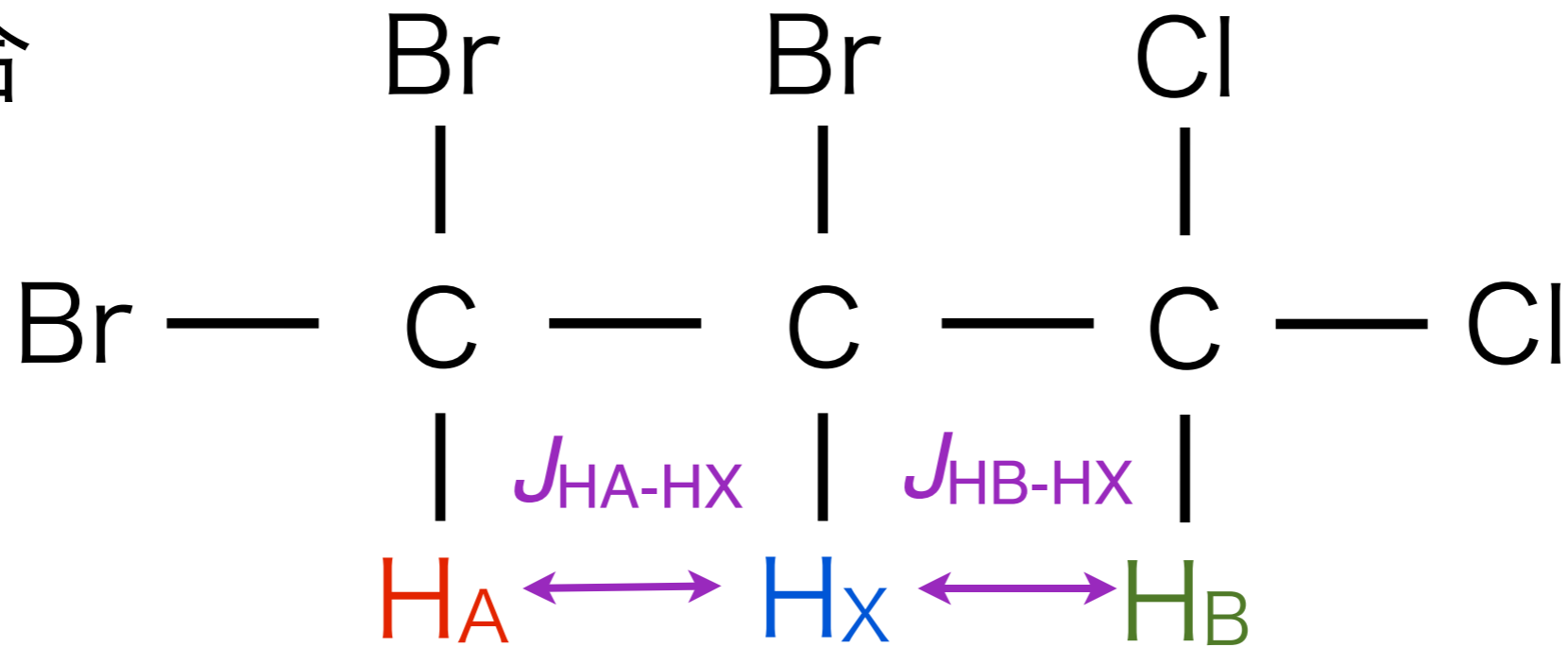
J自体はHzで決まっているので、装置ごとの
共鳴周波数 (MHz) で割るとppm表示になる

スピン多重度ごとの強度比

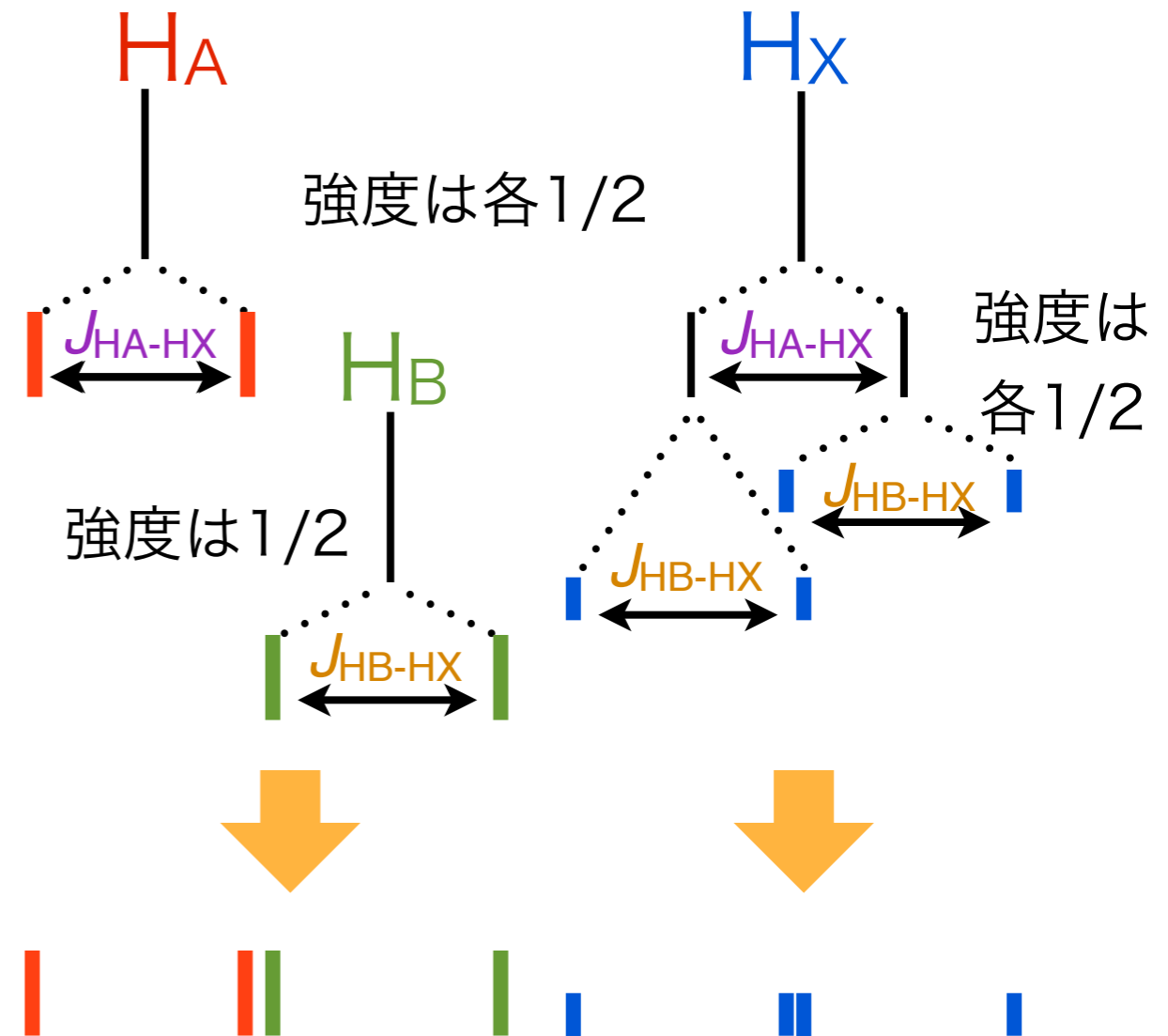
隣接する等価な プロトン数	多重度	強度比
0	s	1
1	d	1 : 1
2	t	1 : 2 : 1
3	q	1 : 3 : 3 : 1
4	quin	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	sep	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

パスカルの三角形（二項展開の係数）と同じ

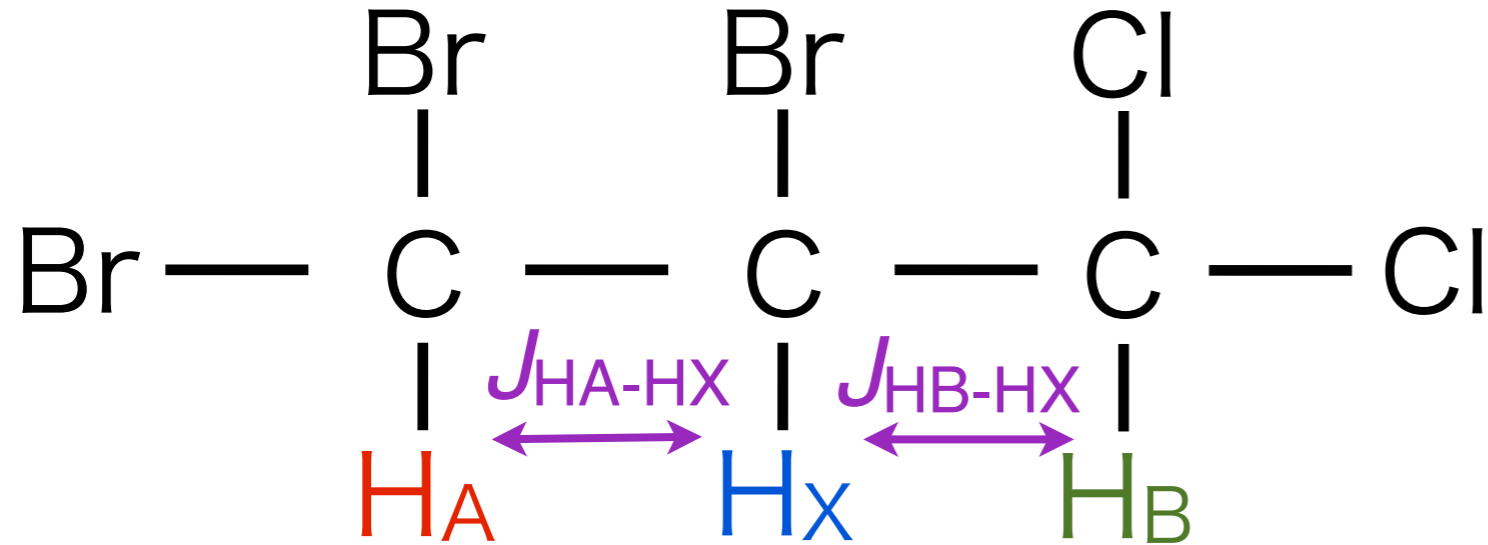
ddの場合



- ① H_A と 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 H_B と 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 H_A と H_B は非等価なので、
 - ・ H_A と 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。

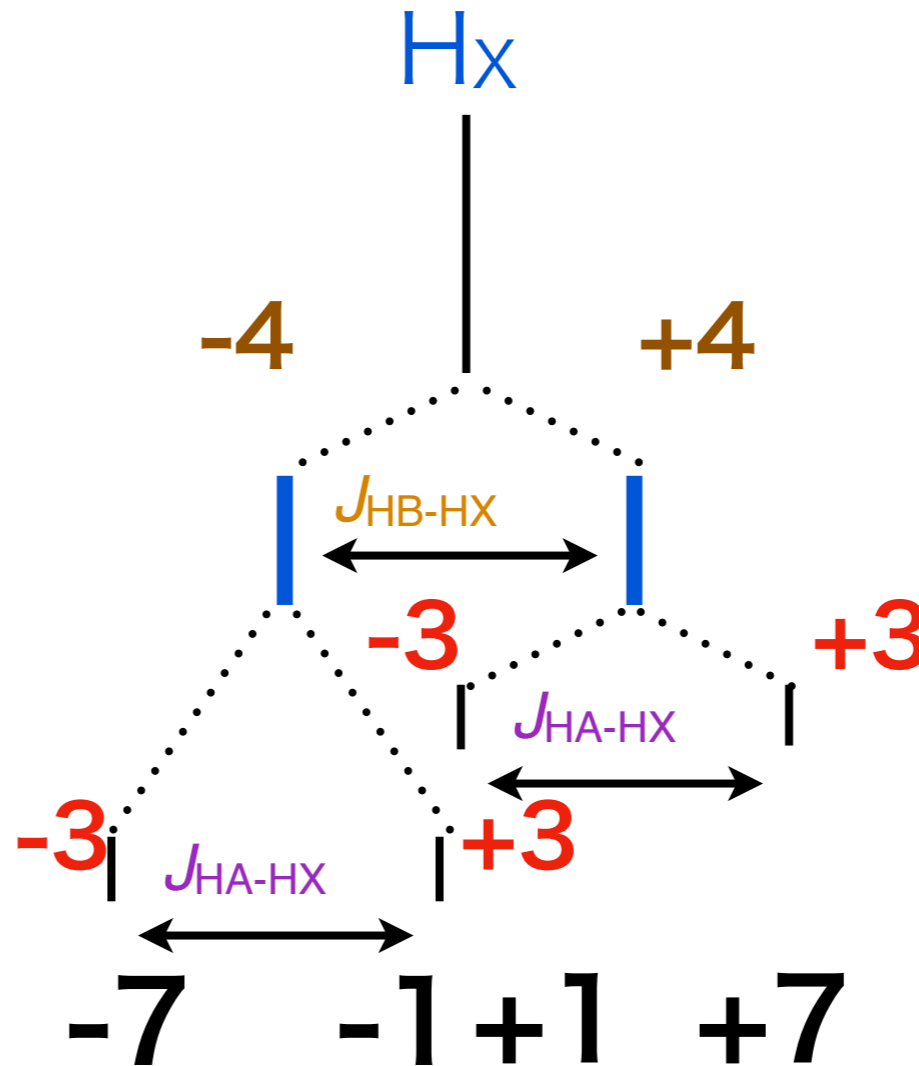
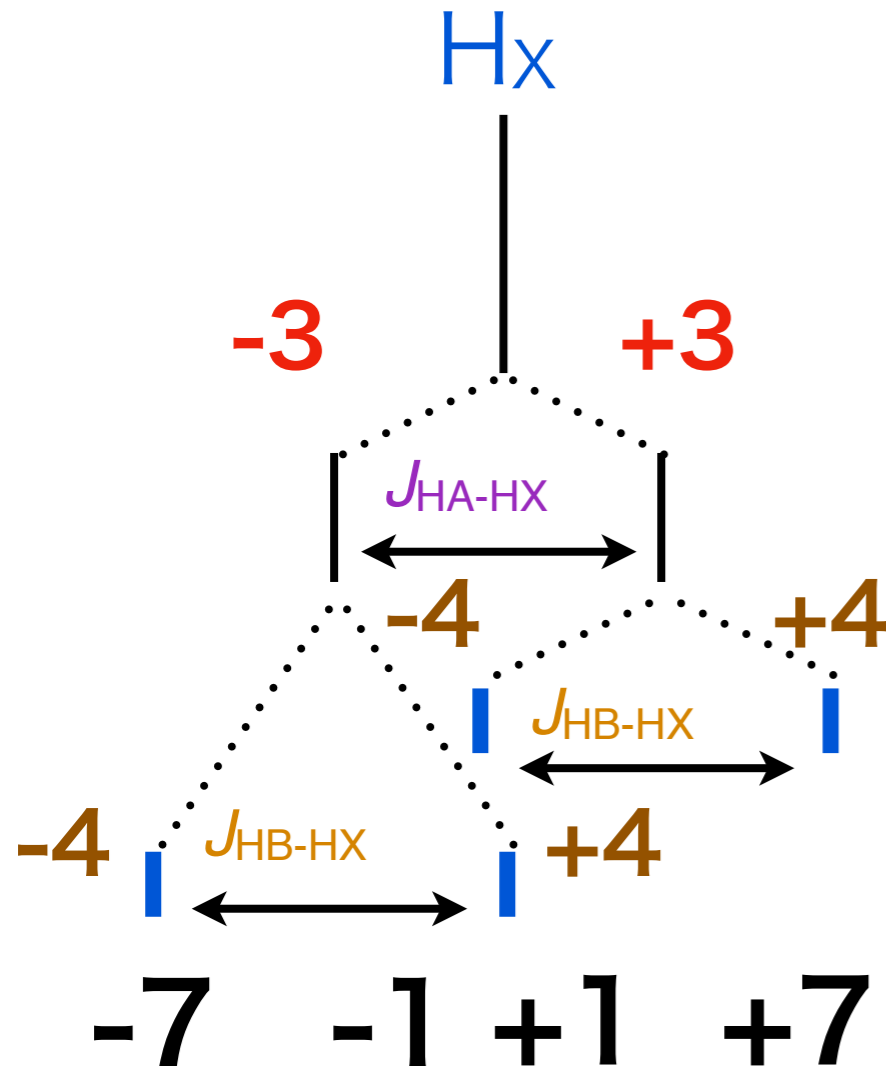
$$J_{\text{HA-HX}} = 6\text{Hz}$$

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

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

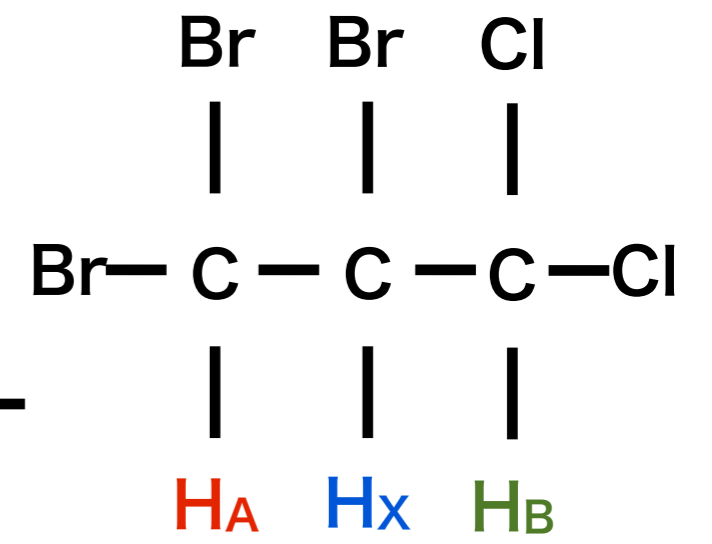
$J_{\text{HB-HX}}$ (8Hz) が先



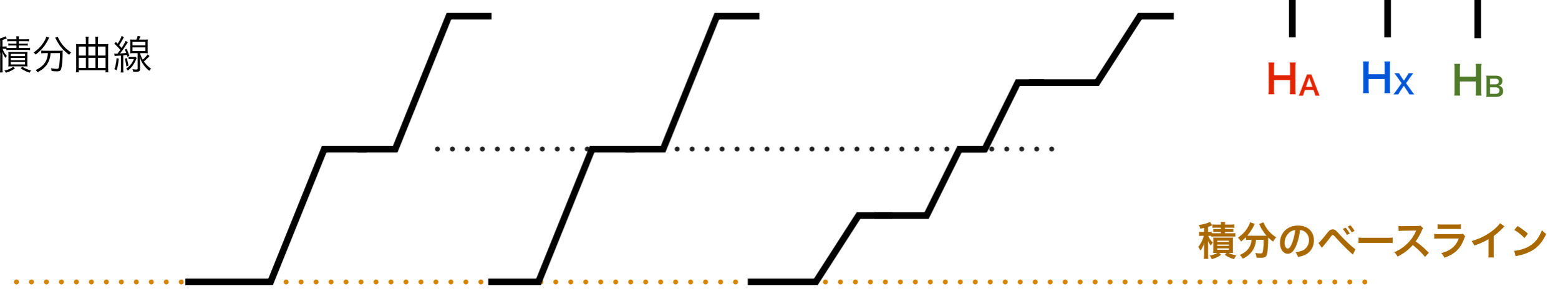
各ピークの強度比と間隔

$H_A : H_B : H_X$

1 : 1 : 1



積分曲線

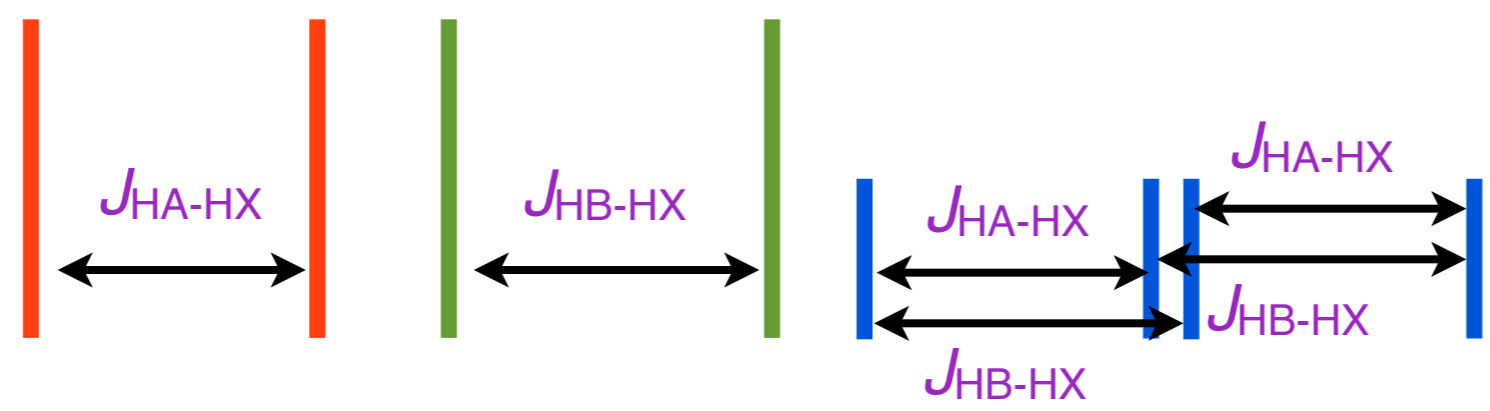


分裂した
ピークの強度比

1 : 1

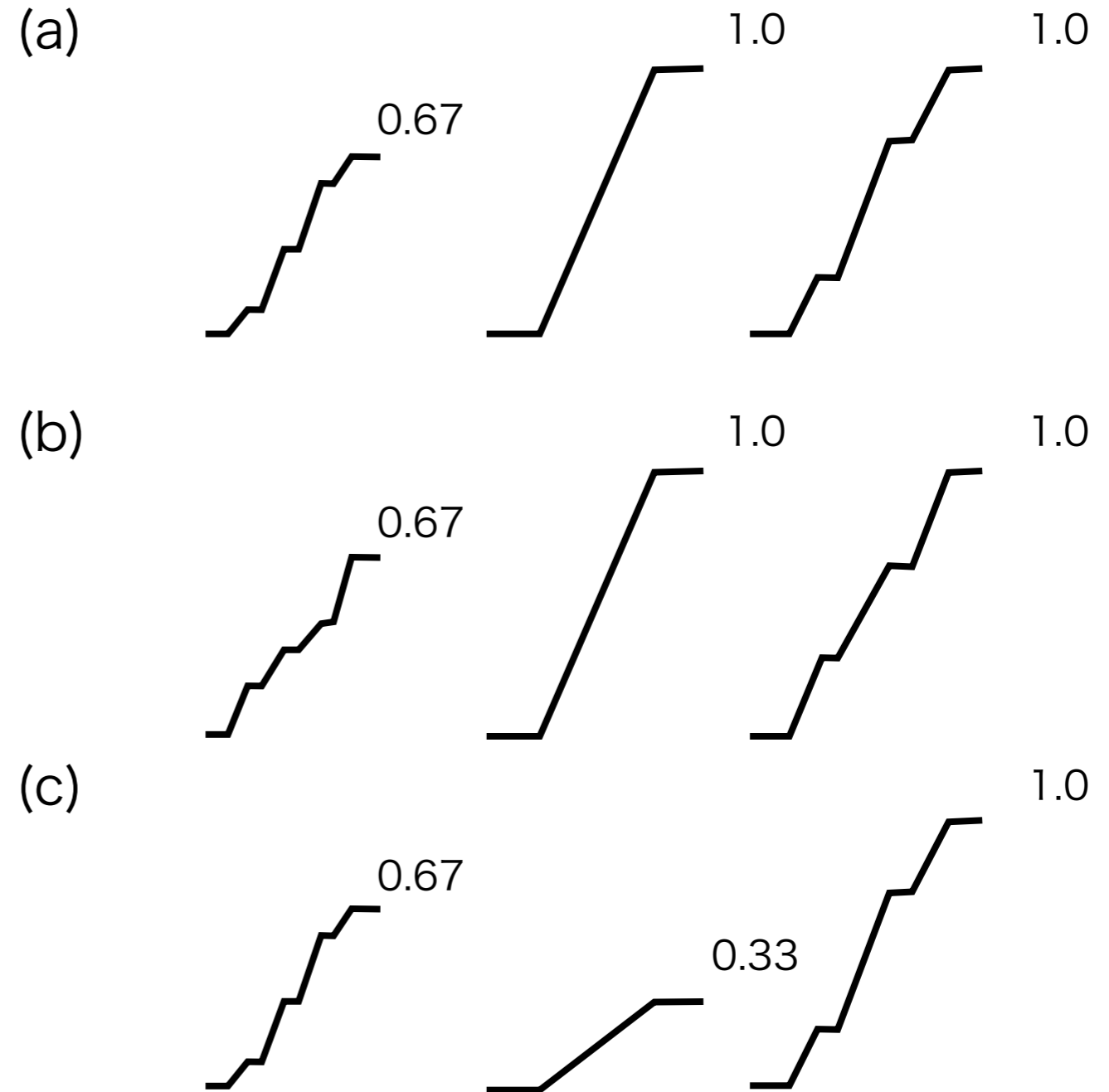
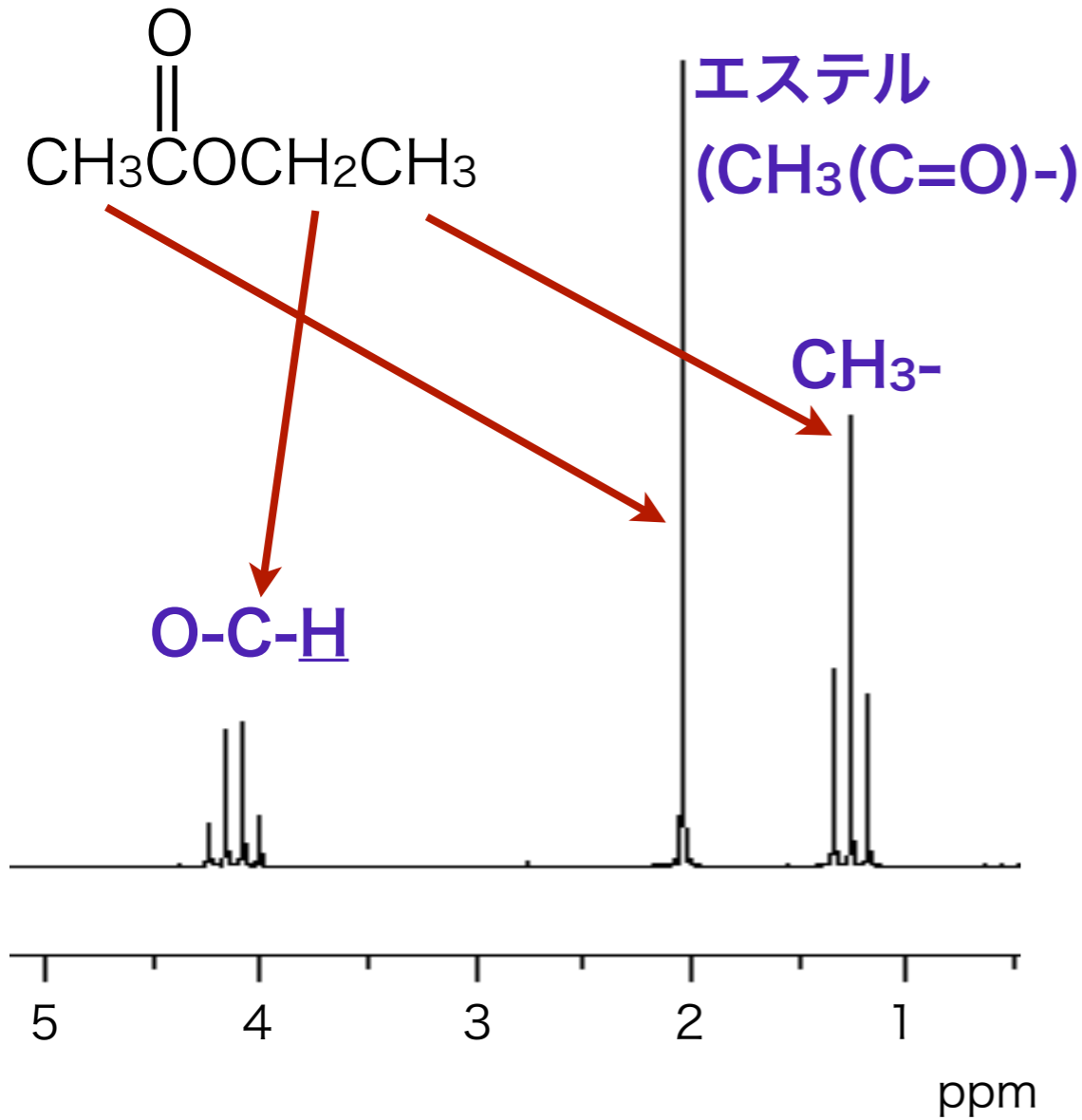
1 : 1

1 : 1 : 1 : 1



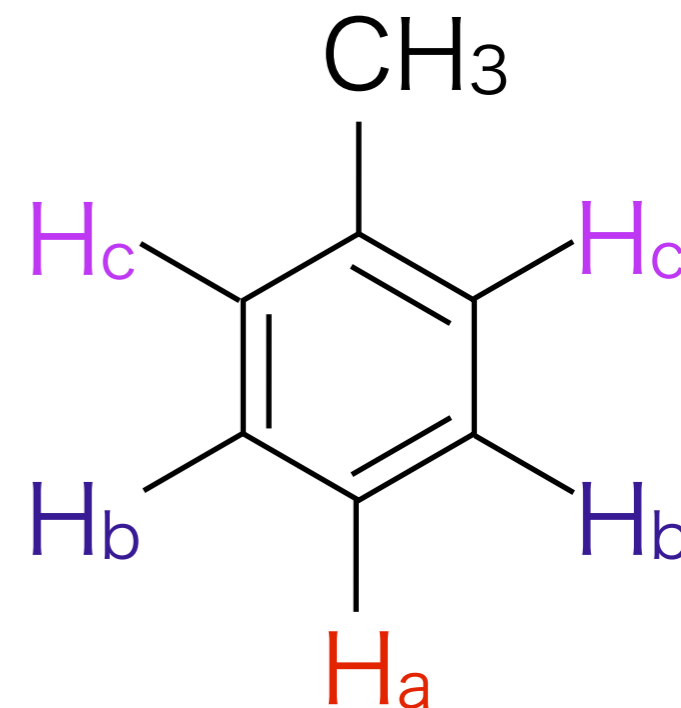
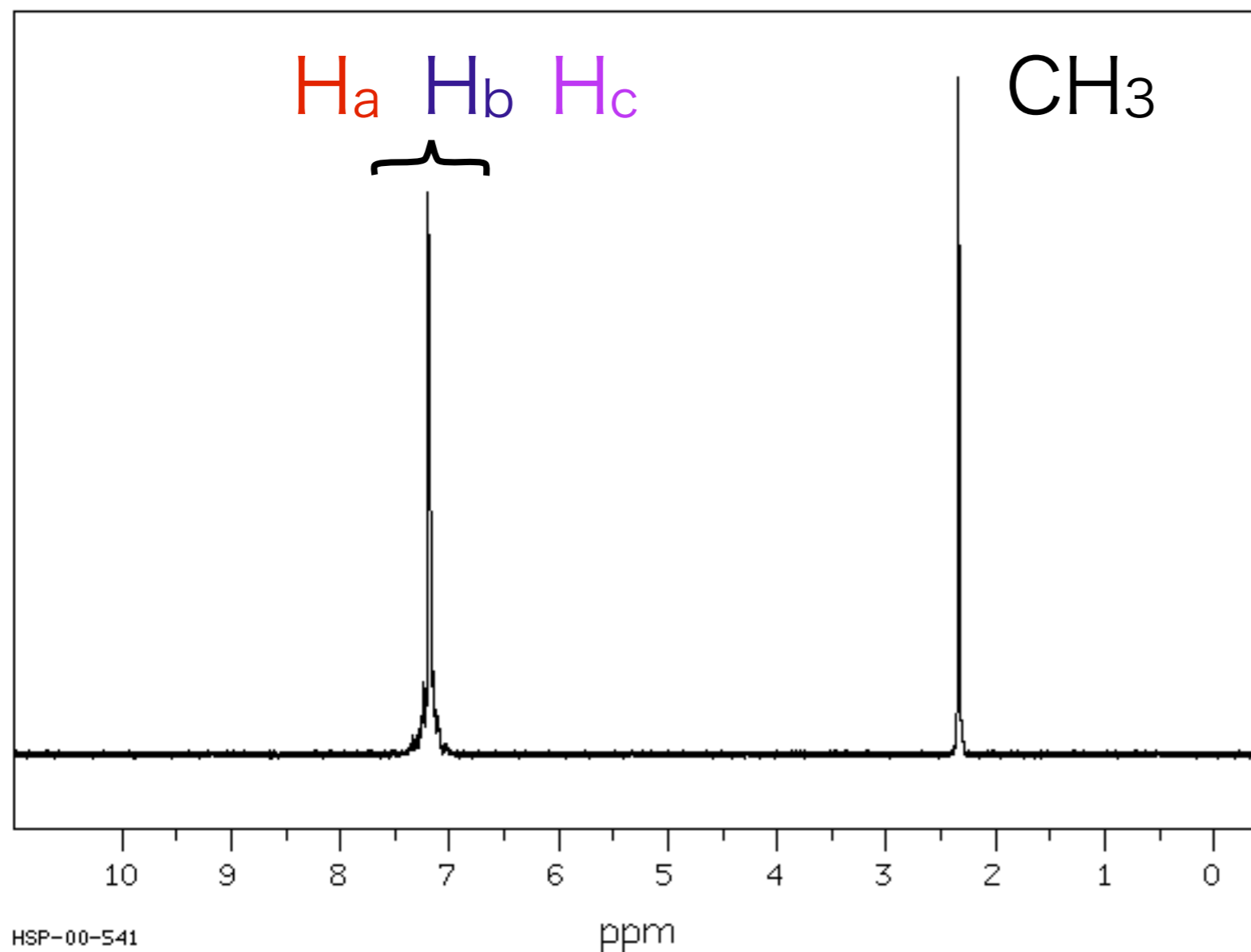
$J_{HA-HX} \neq J_{HB-HX}$ なので、4本に分裂
 (偶然 $J_{HA-HX} = J_{HB-HX}$ なら結果的に t の
 ように3本線となる)

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

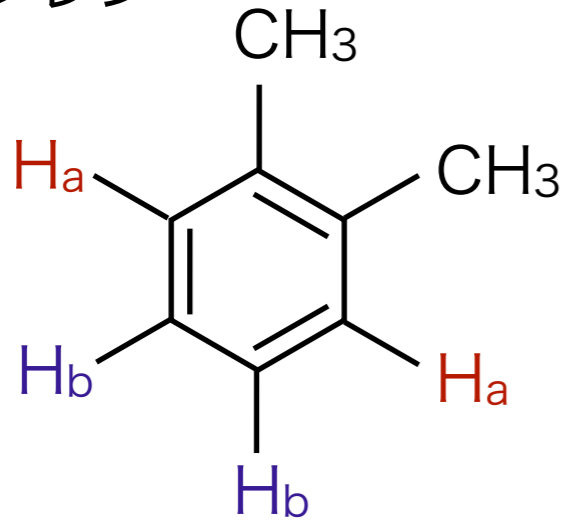
より複雑なスピン-スピン分裂パターン②

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）

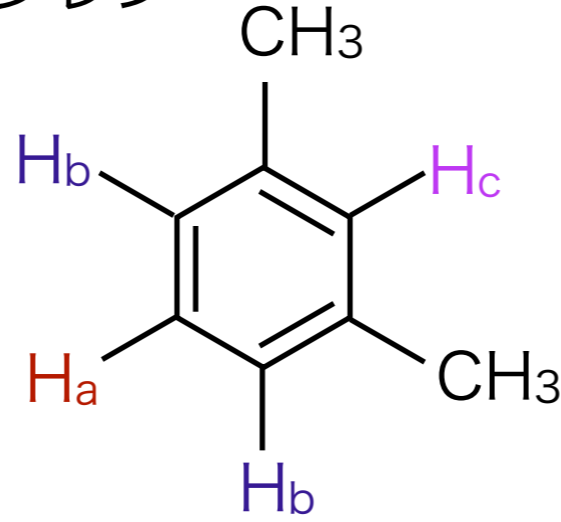
正しい組み合わせは？

※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。

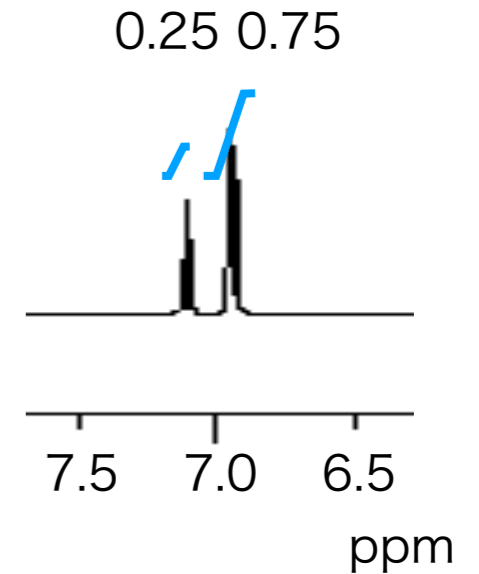
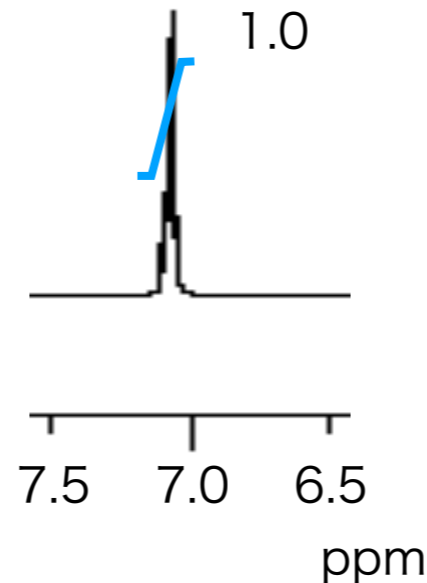
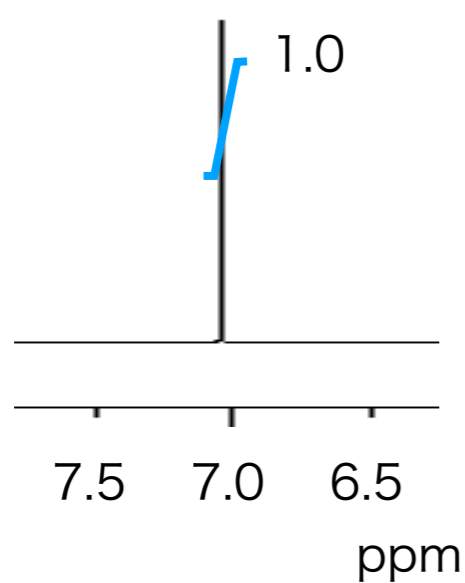
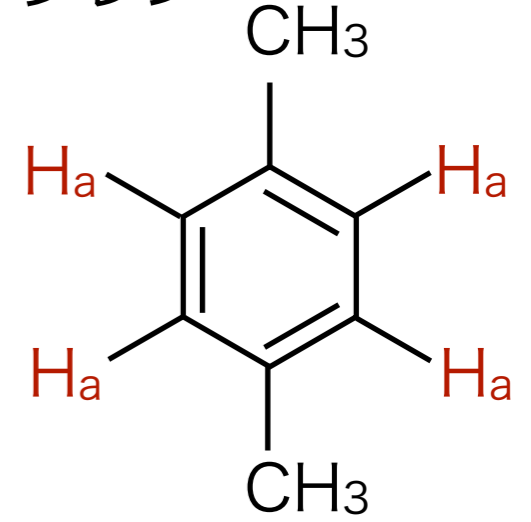
o-キシレン



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

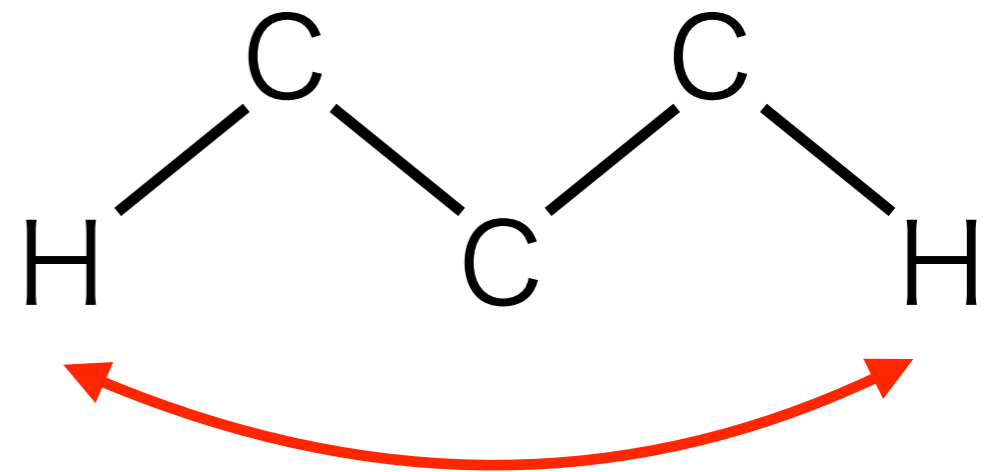
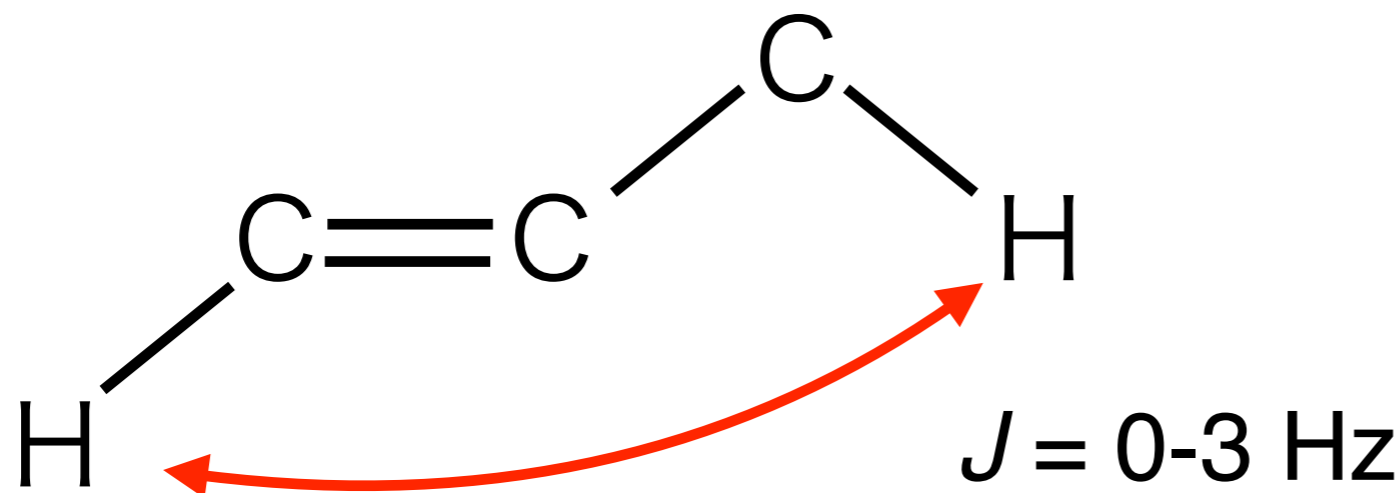
※難しいので試験には出しません。参考まで。

アルケン、アルキン、芳香環、その他環構造（特にひずみが大き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）

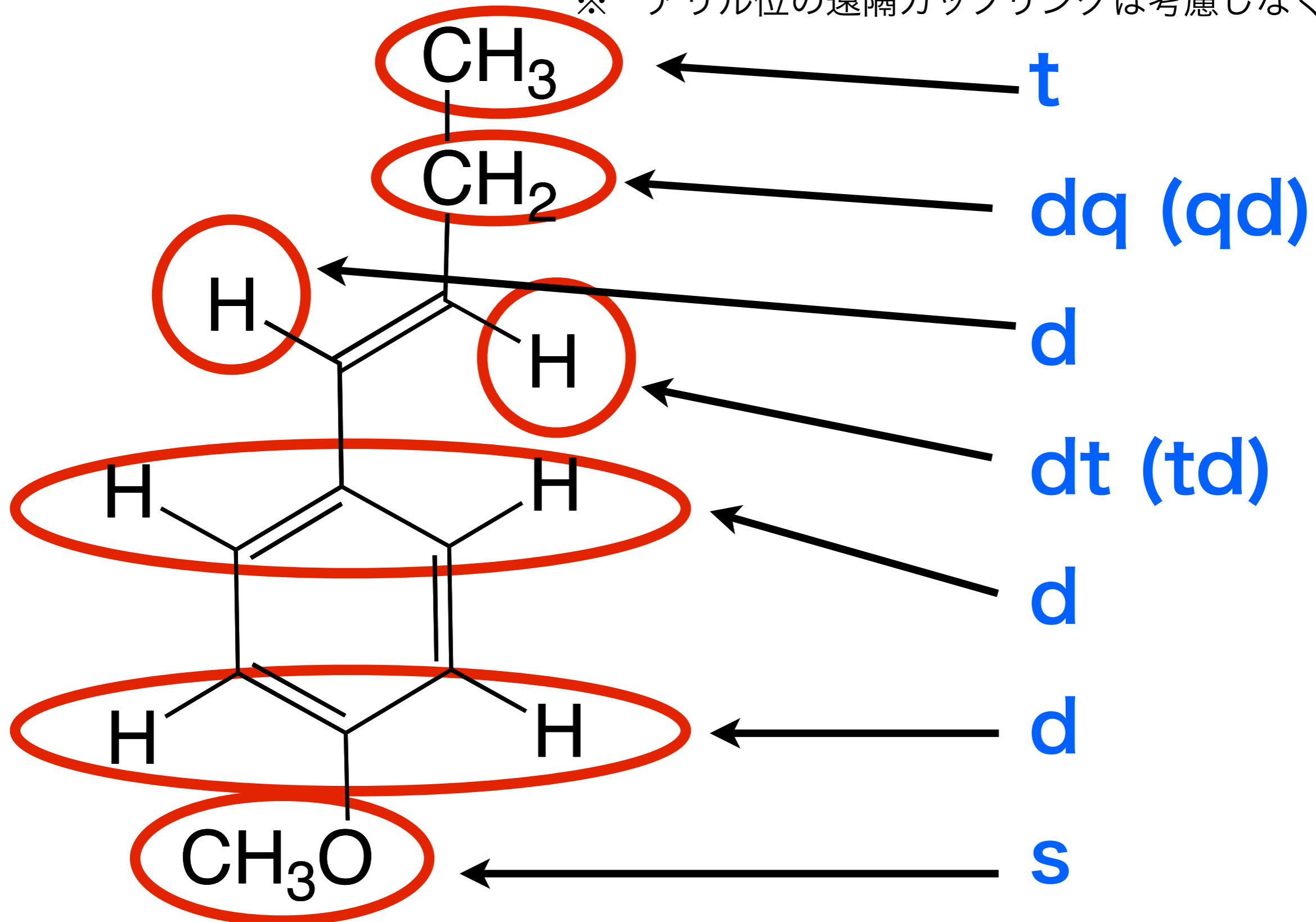
例 アリル

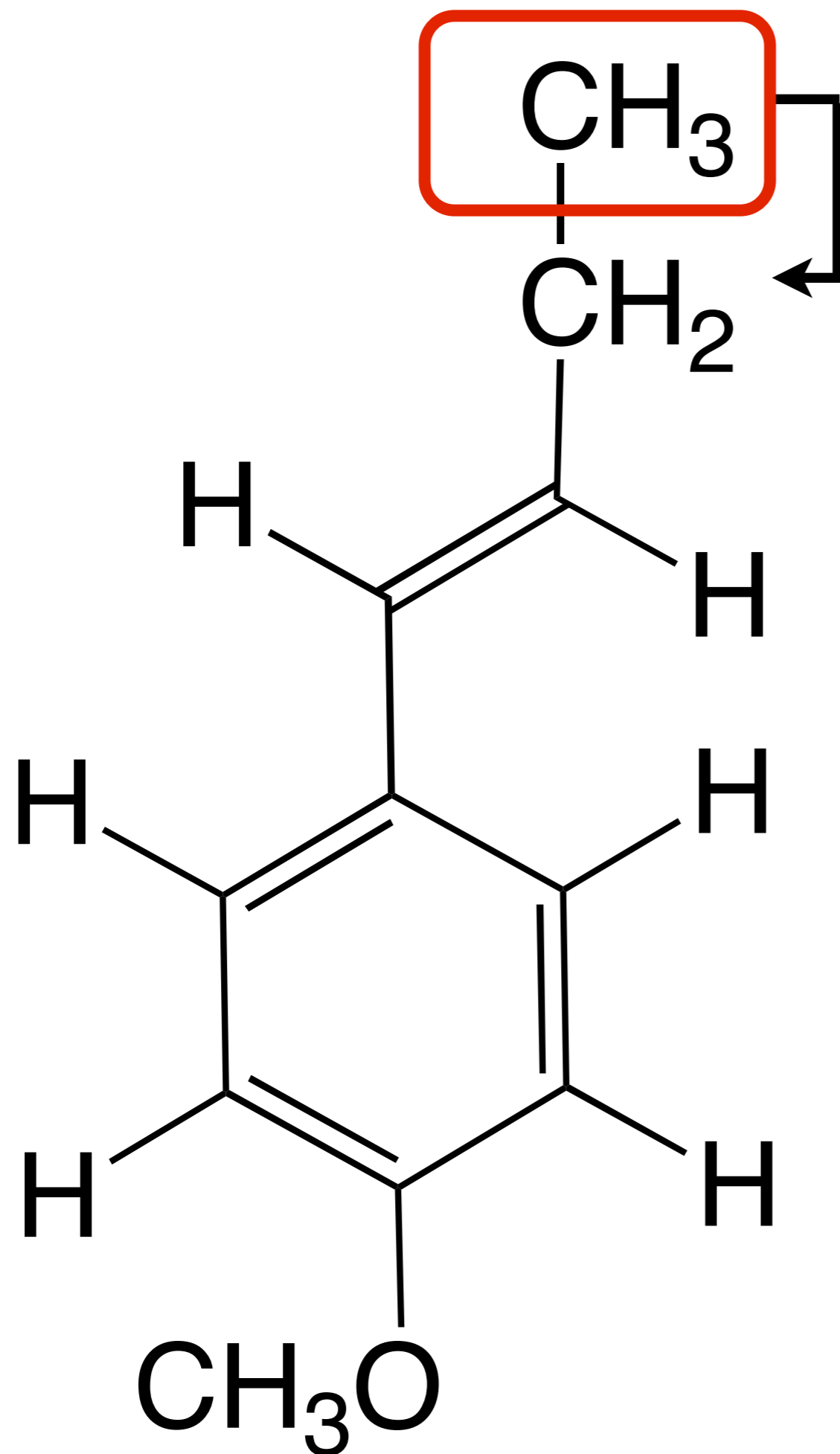
W字型（コンフォメーションが固定されている時）



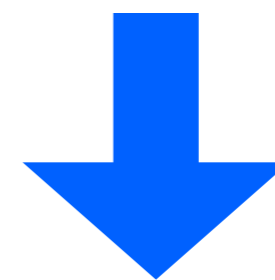
問題13.7 (p.448) の分子について、各シグナルはそれぞれどのような分裂パターンを示すか？

※ アリル位の遠隔カップリングは考慮しなくて良い

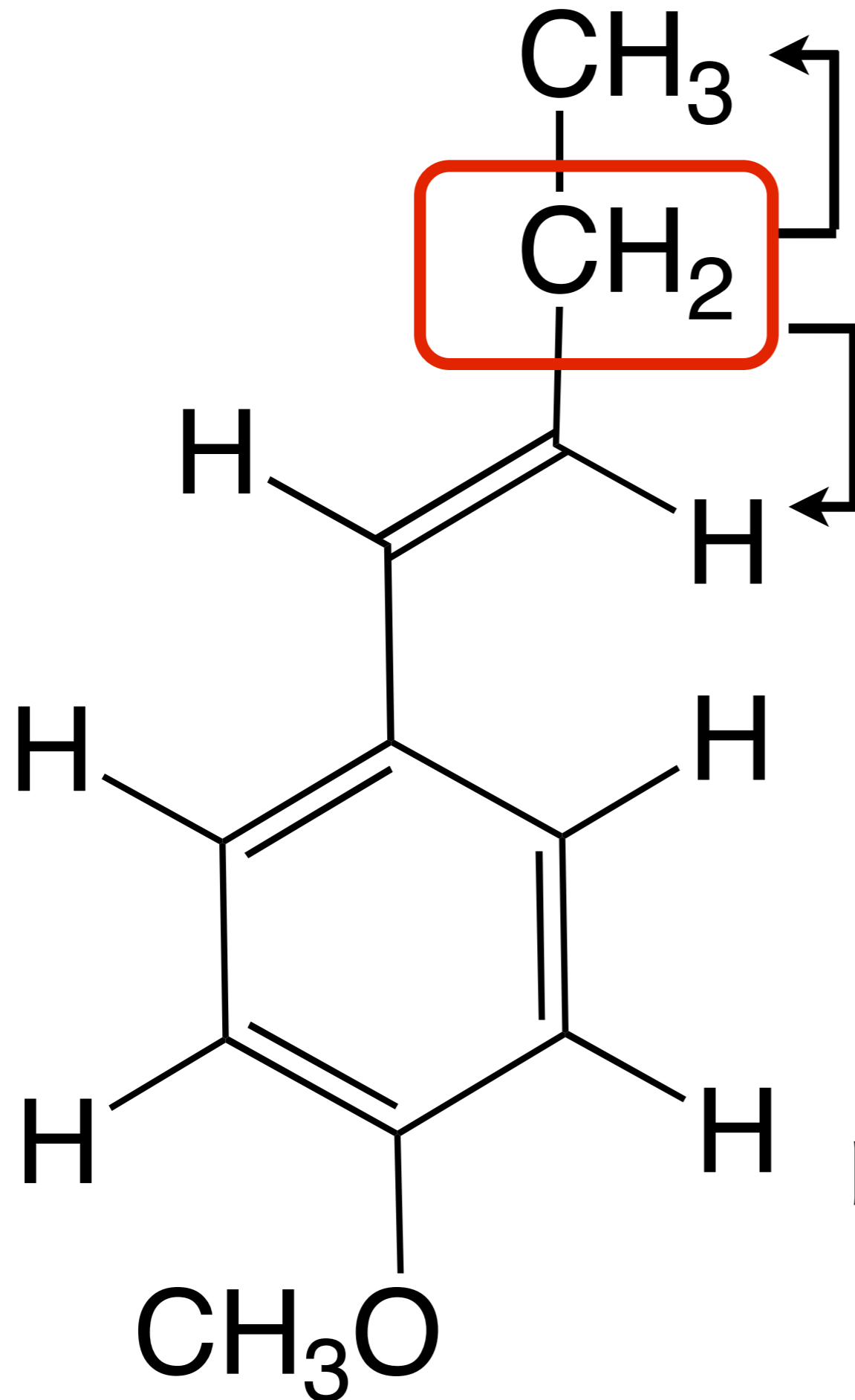




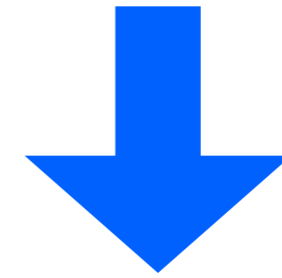
となりは CH_2 のみ



$2+1=$ 三重線 (t)



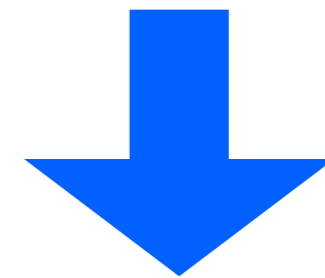
となりは
CH₃とCH



3+1=四重線 (q)

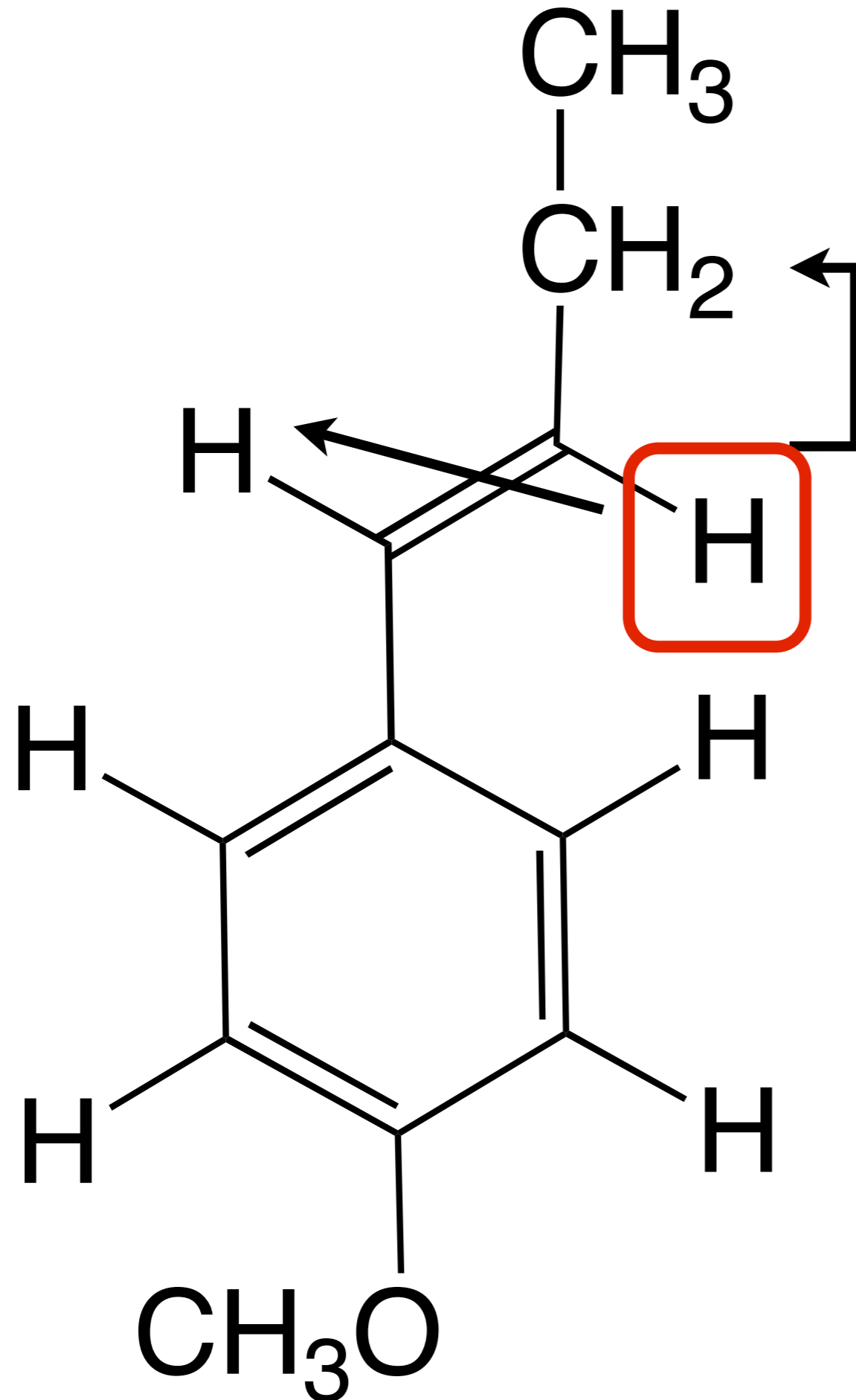
と

1+1=二重線 (d)

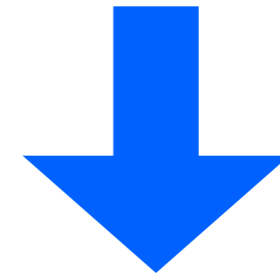


Doublet of quartet (dq)

2x4の二重四重線



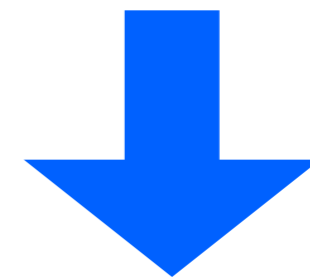
となりは
 CH_2 と CH



$2+1=$ 三重線 (t)

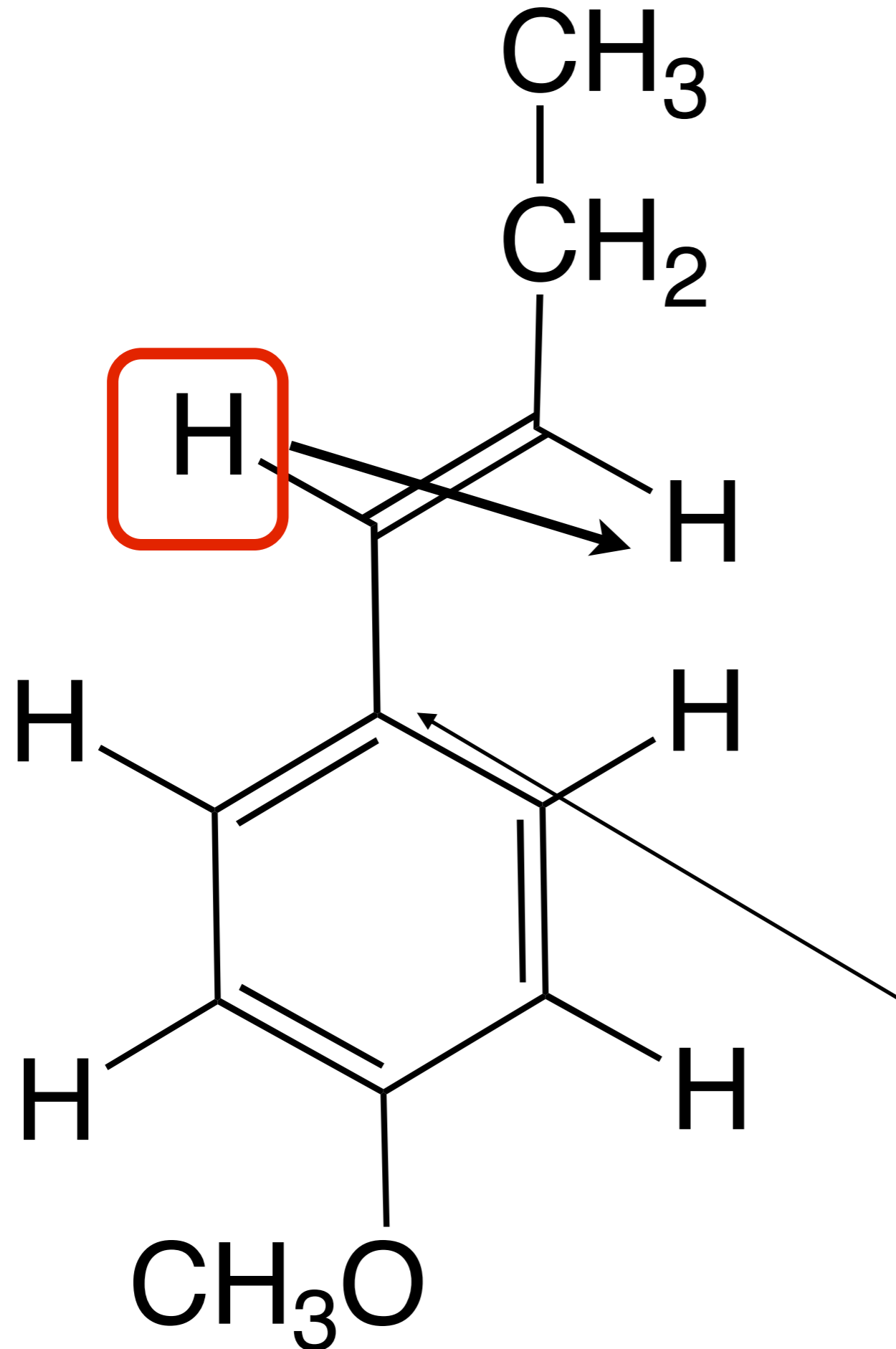
と

$1+1=$ 二重線 (d)

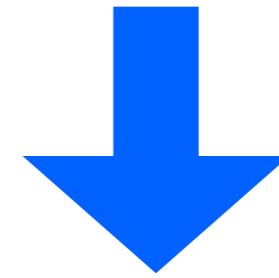


Doublet of triplet (dt)

2x3の二重三重線

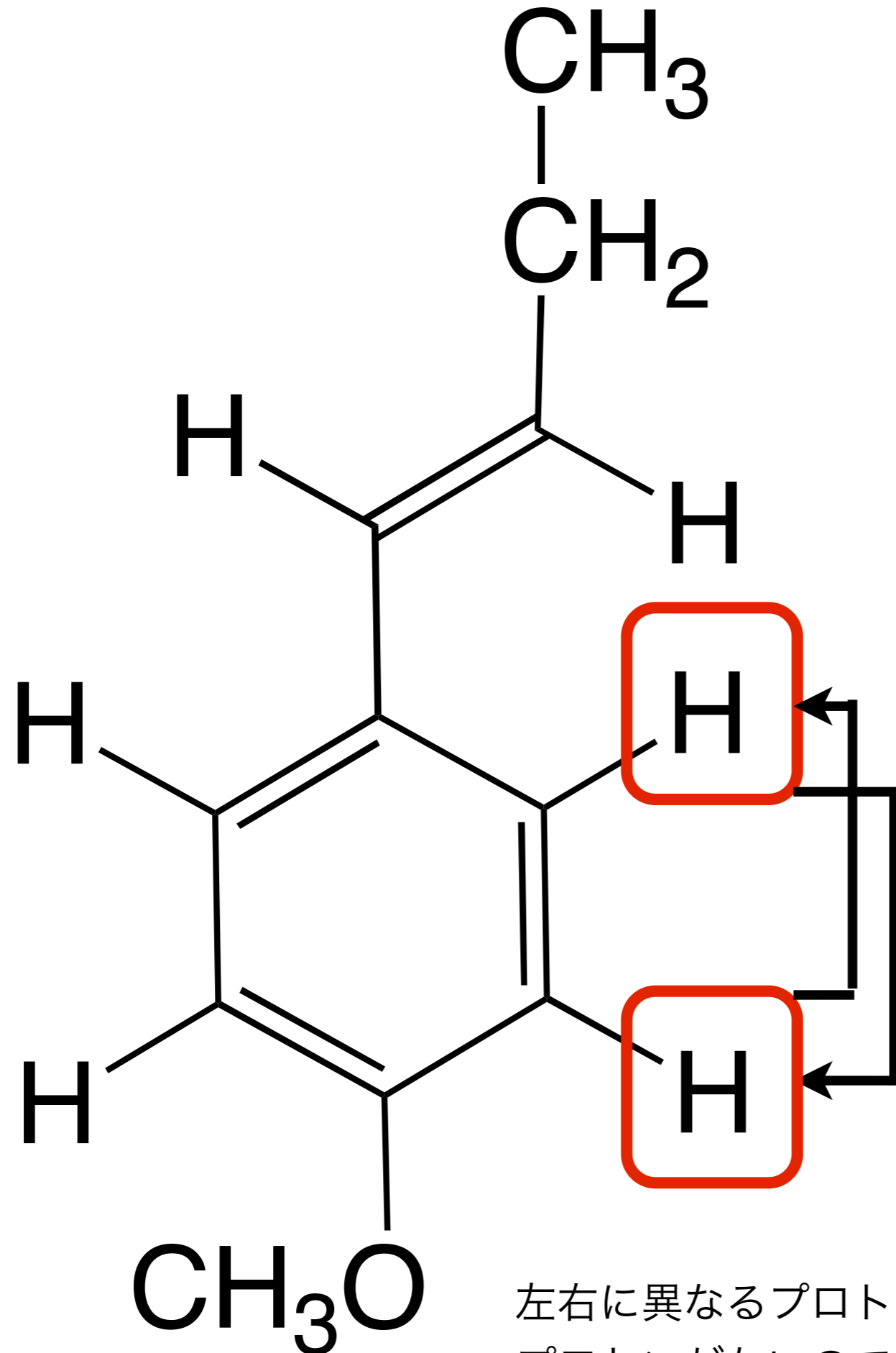


となりは
CHのみ



$1+1=$ 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



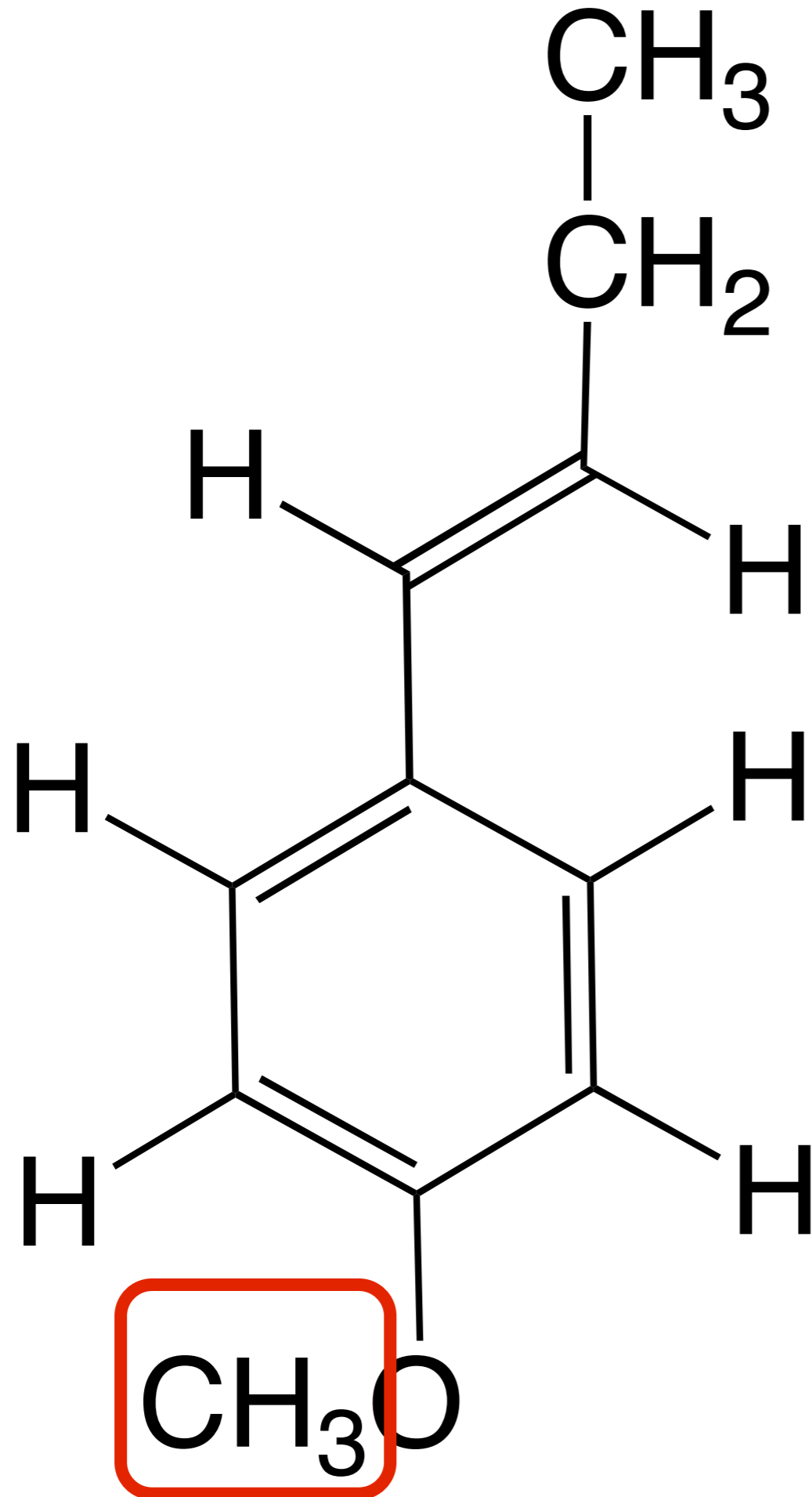
となりは
CHのみ



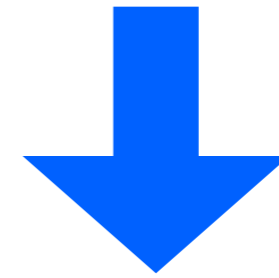
1+1=二重線 (d)

逆も同じ

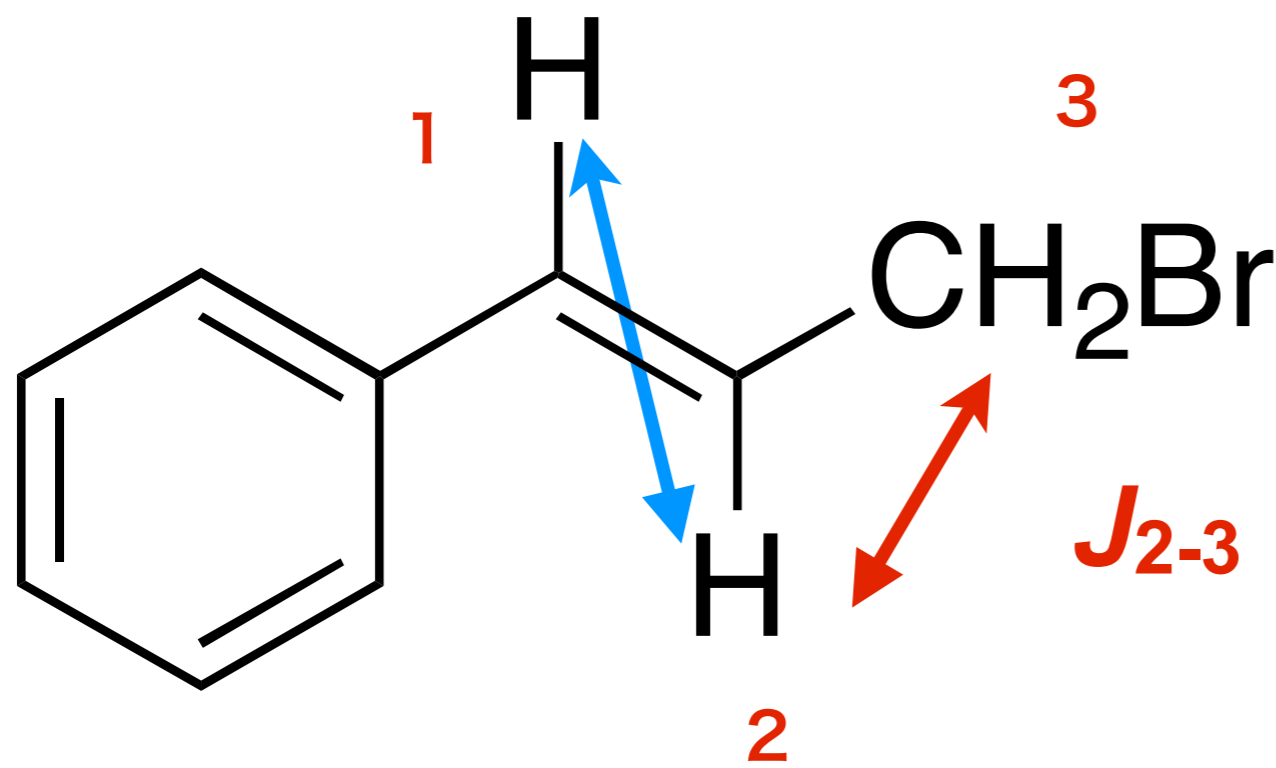
左右に異なるプロトンが計2つあるが、それぞれは隣に一つしかプロトンがないので、各々が同じ位置に観測されるdになる



となりにはHがない



$0+1=$ 一重線 (s)

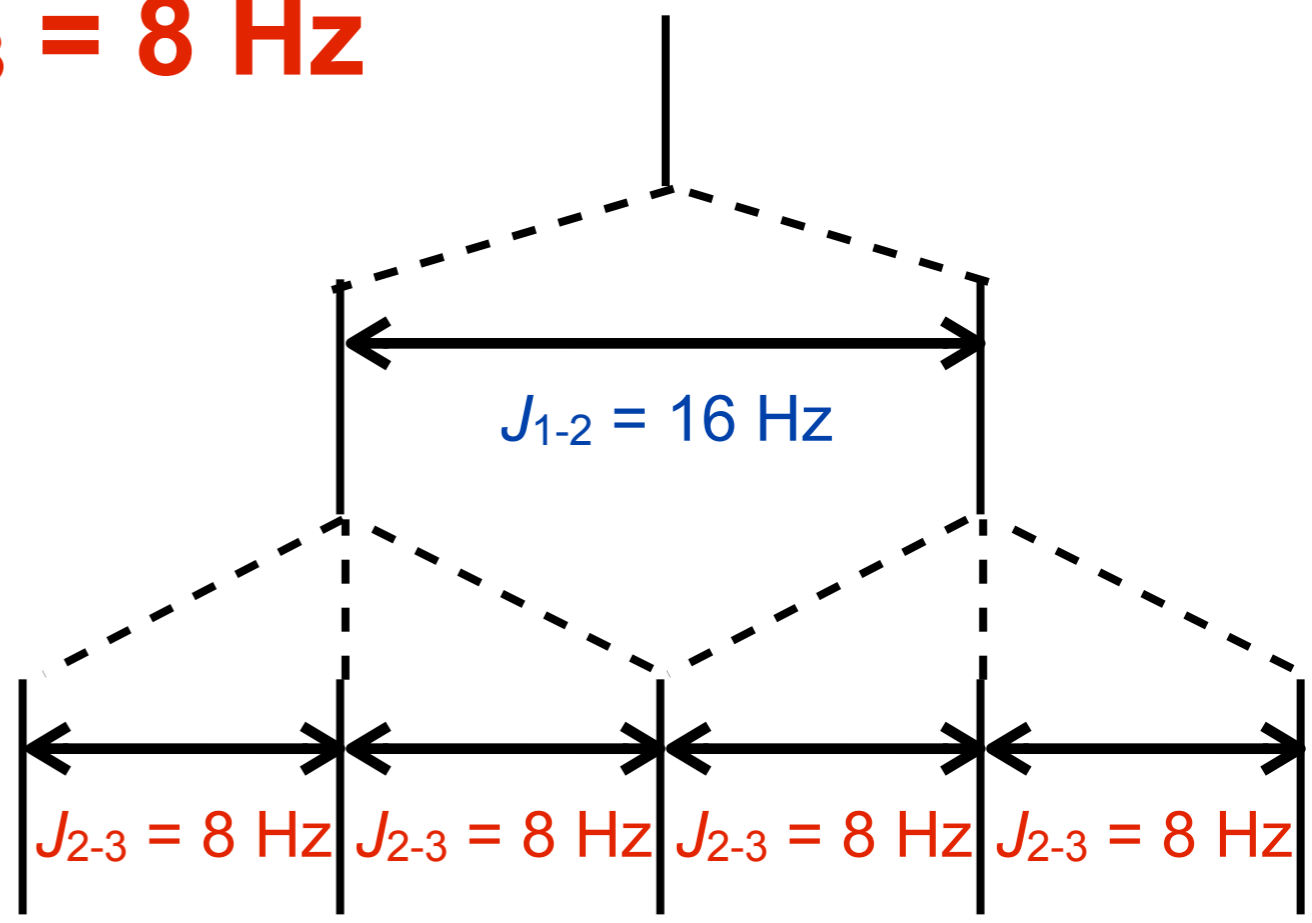


3本に分裂

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

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

2本に分裂



ここが偶然 (?) 重なる

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