

NMR による構造解析 (基礎知識)

化学シフトの基礎

プロトンの電子密度

低い: δ プラス $\rightarrow$ 低磁場
高い: δ マイナス $\rightarrow$ 高磁場

遮蔽効果

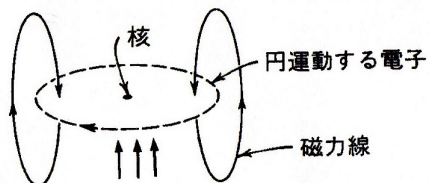


図 4・13 円運動をする電子による核の反磁性遮蔽。↑↑↑は強さ B_0 の静止磁場の方向を表す。円運動をする電子により電流が生じるが、その方向は便宜上正の電荷が流れるように示されている。

オレフィンとアセチレンの場合も考えること

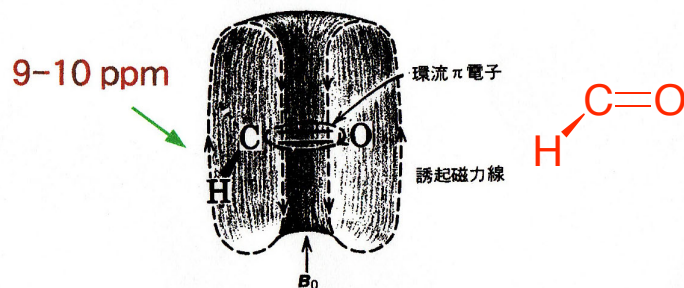
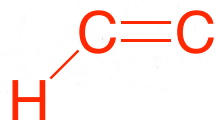


図 4・17 アルデヒドプロトンの非遮蔽化

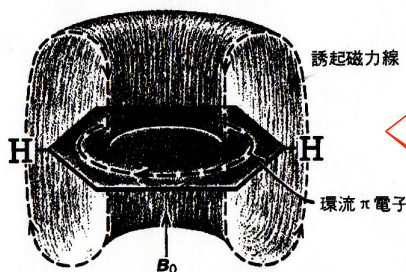


図 4・18 ベンゼンの環電流効果

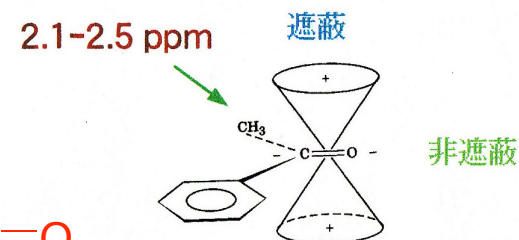


図 4・19 アセトフェノンの遮蔽化部 (+) および非遮蔽化部 (-)

axial より 0.5 ppm 低磁場

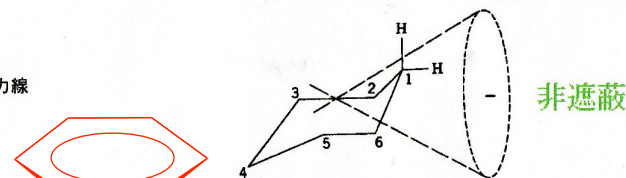
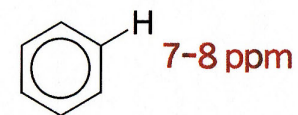
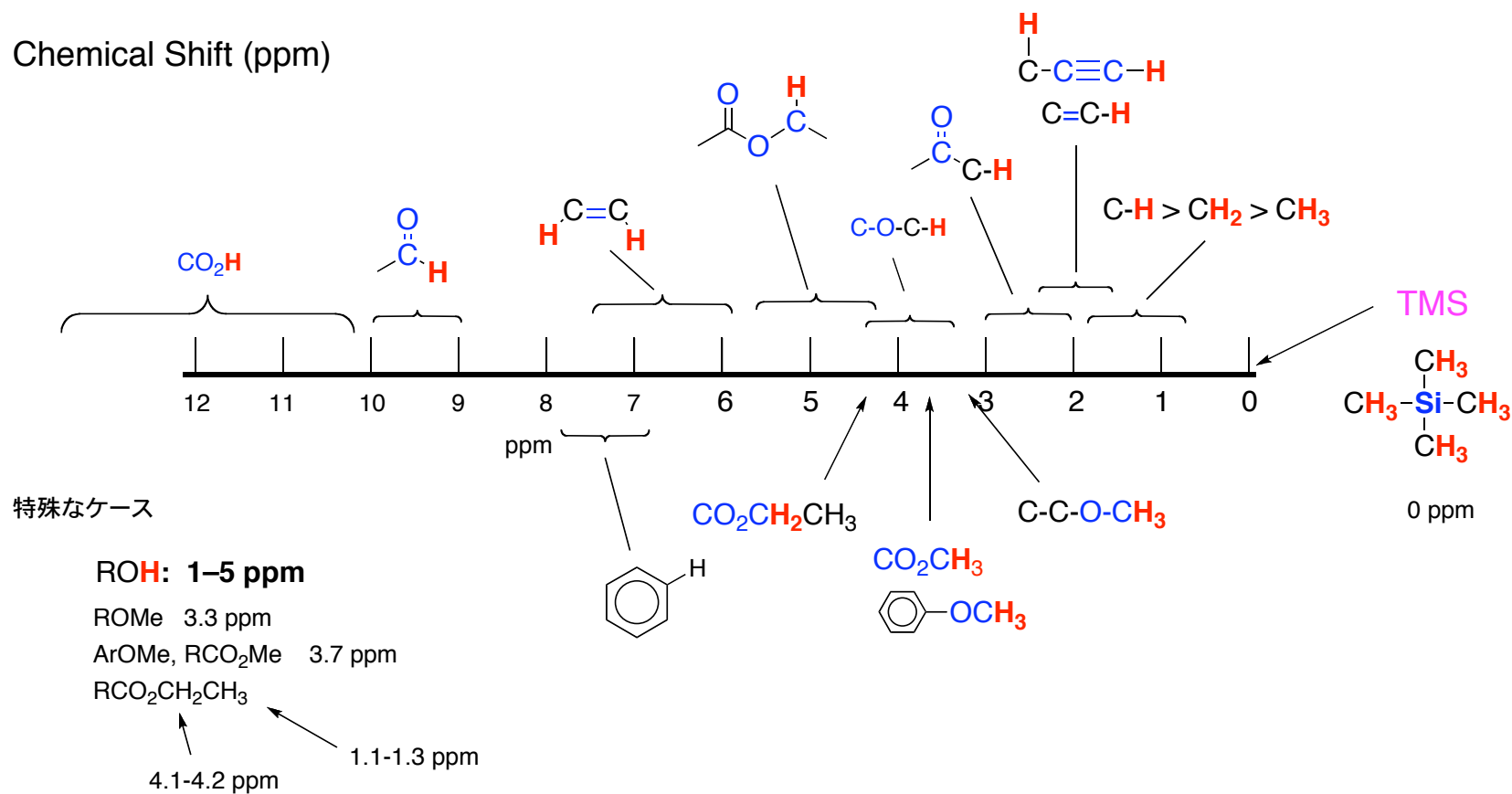


図 4・20 構造の固定した六員環のエクアトリアルプロトンの非遮蔽化



NMRから得られる 3つの情報:

- (1) Chemical Shift => 官能基
- (2) シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数
- (3) シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数



Chemical Shift => 官能基

シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数

シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数

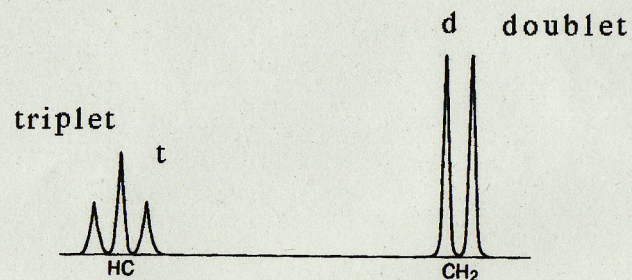


図4・27 非常に異なった化学シフトをもつCHとCH₂のスピン結合

triplet に分裂
する理由

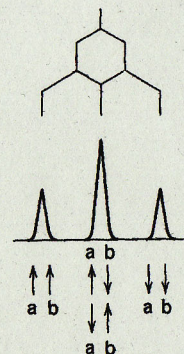


図4・28 図4・27に示した三重線を生じるメチレン基(プロトンaおよびb)の三つのスピン状態のエネルギー準位

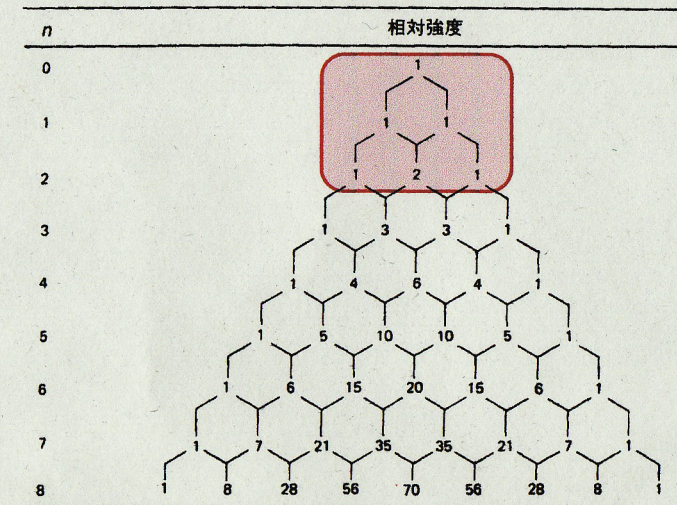


図4・29 パスカルの三角形。一次の多重線の相対強度、 n はスピン1/2(たとえばプロトン)のスピン結合している核の数である。

ピークの分裂 = $n + 1$ 本

- 1 本 : singlet
- 2 本 : doublet
- 3 本 : triplet
- 4 本 : quartet
- 5 本 : multiplet (quintet)
- 6 本 : multiplet (sextet)

.....

.....

Chemical Shift => 官能基

シグナルの分裂 => 隣のプロトンの数 => $n + 1$ 本

シグナルの積分 => そのシグナルのプロトンの数

2 + 1

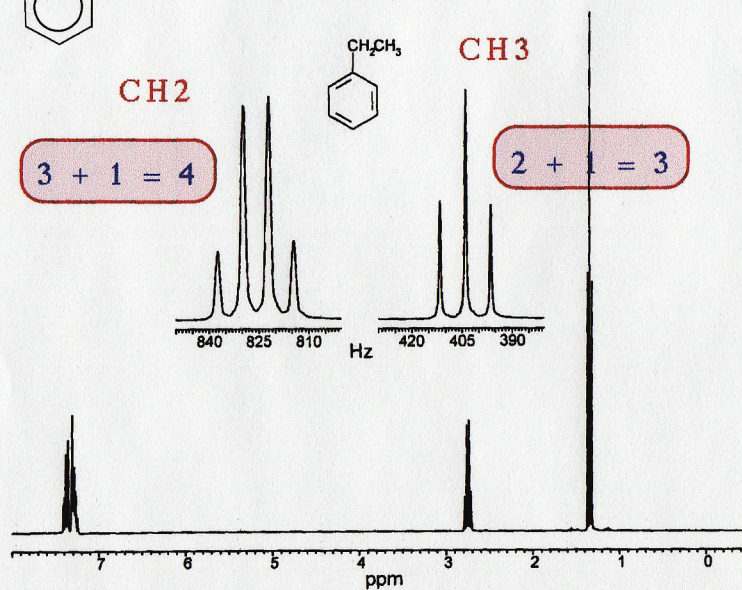
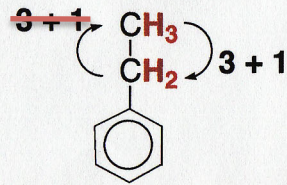


図 4・30 CDCl₃ 中のエチルベンゼンの 300 MHz スペクトル。エチル部分は CH₃ の三重線と CH₂ の四重線により見分けられる。

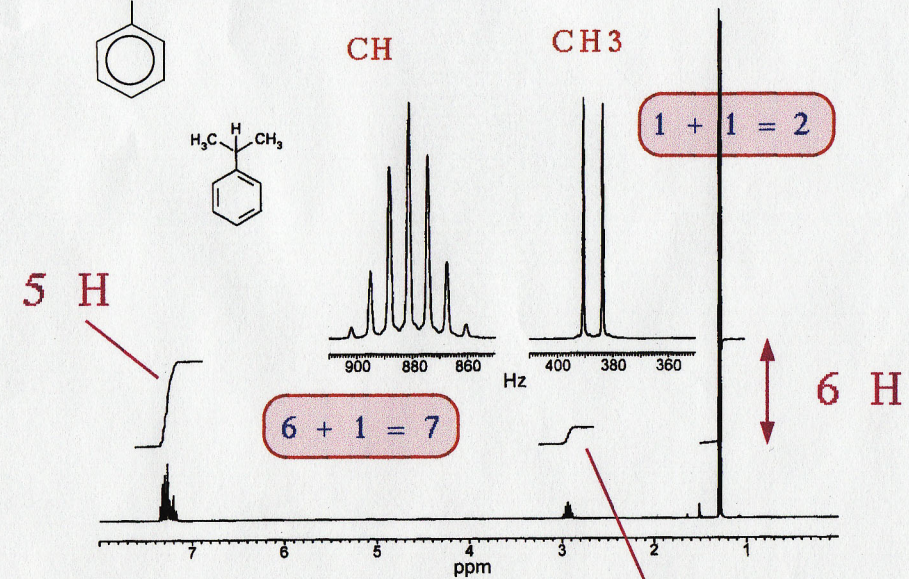
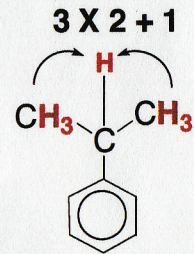


図 4・31 CDCl₃ 中のクメン (イソプロピルベンゼン) の 300 MHz スペクトル。イソプロピル部分は特徴のある 6 個のプロトンの二重線と 1 個のプロトンの七重線により見分けられる。

シグナル分裂のパターン より複雑な場合

10-8 スピ

その1

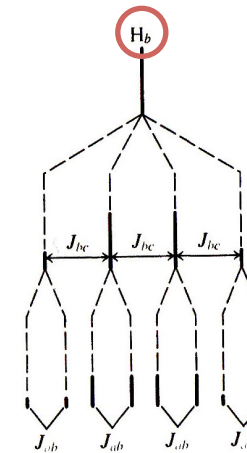
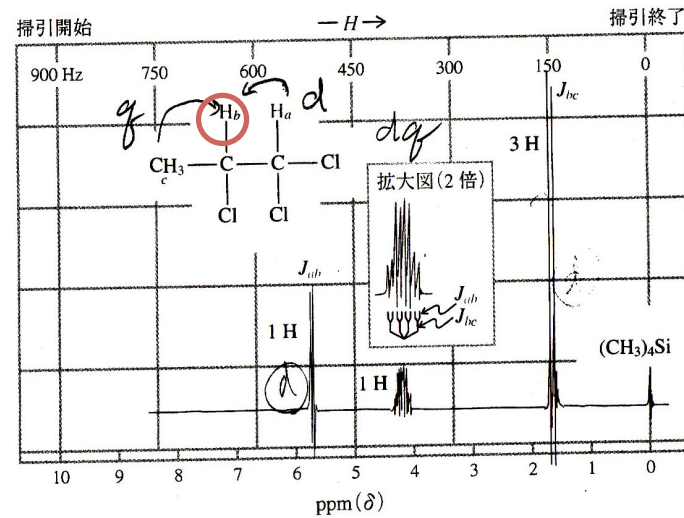
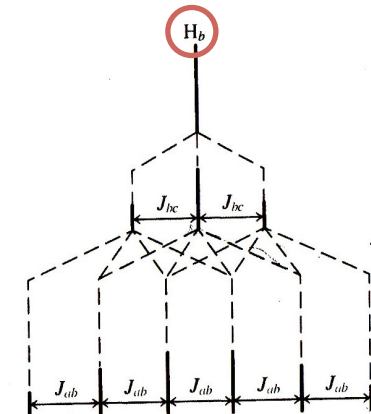
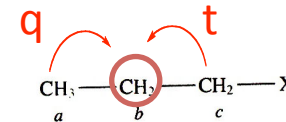
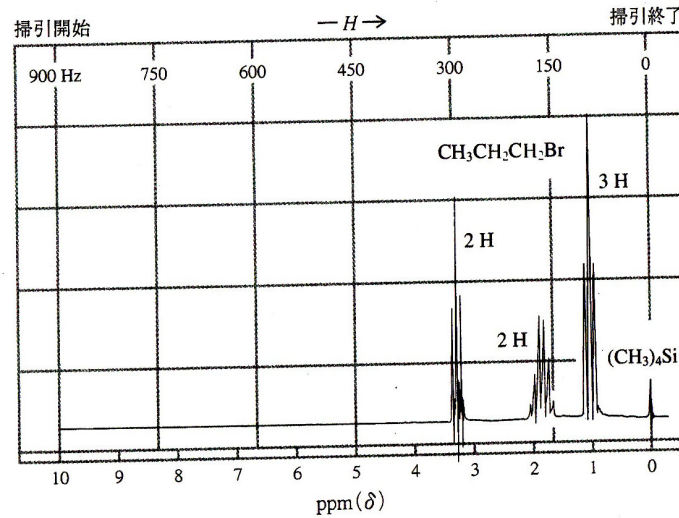


図 10-26
1,1,2-トリクロロプロパンの H_b の分裂パターンは $N+1$ 則を連続的に適用することによって得られる。メチル基とのカップリングにより生じた四重線のそれぞれが、Cl の水素によってさらに二重線に分裂している。

その2



二面体角

Karplus の式 (ビシナル 相関関係)

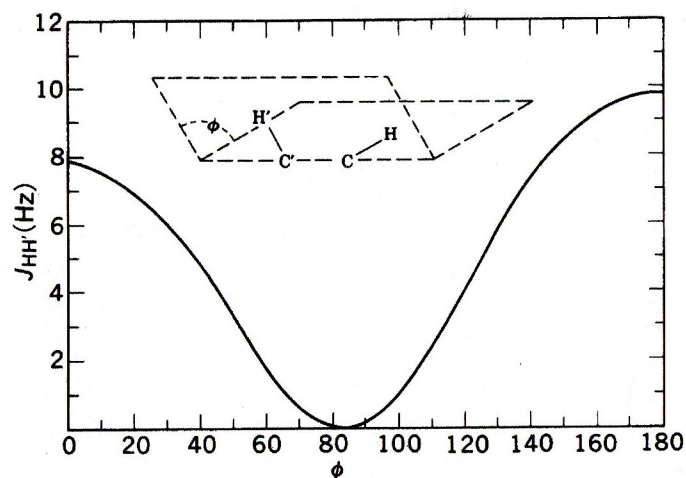
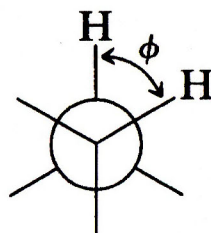
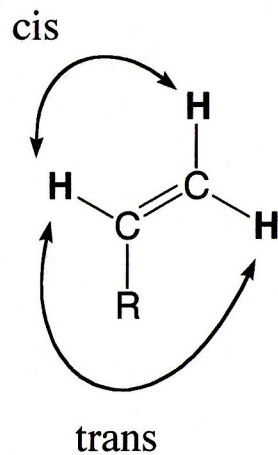
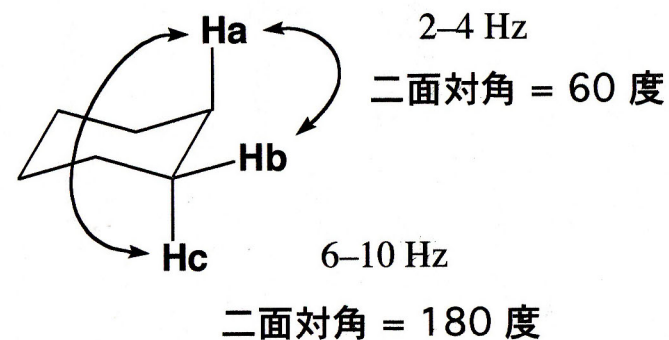


図 4・51 Karplus によるビシナル相関関係, すなわちビシナルプロトンに対する二面角 (ϕ) と結合定数との関係



cis 8–12 Hz
二面对角 = ゼロ

trans 13–17 Hz
二面对角 = 180 度



磁場の大きさとスペクトルの形

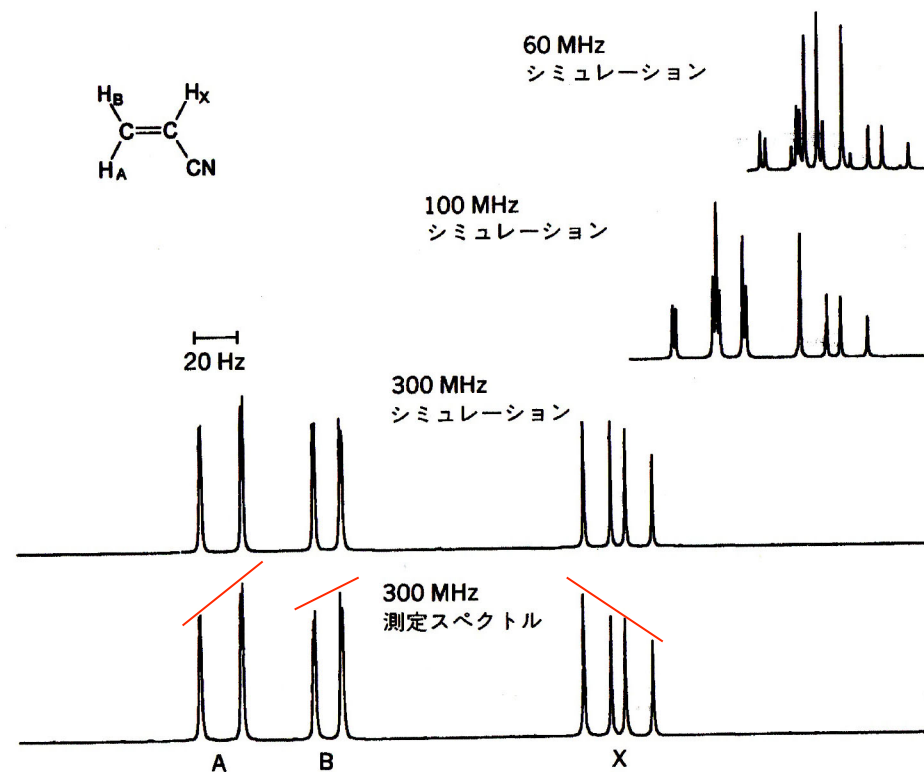
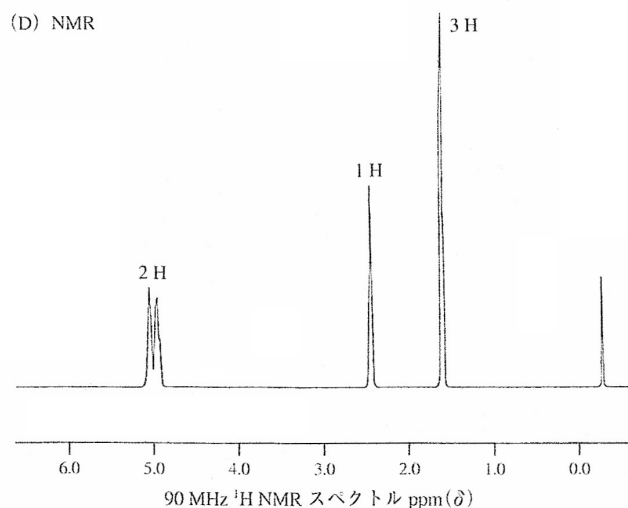


図 4・15 アクリロニトリルの 60, 100, および 300 MHz におけるシミュレーション・スペクトル, 比較のために 300 MHz の実測スペクトル (CDCl₃ 中) を示す. スペクトルのシミュレーションについては, 4・8 節の Bruker Instruments のプログラムに関する脚注を参照のこと.

NMR による構造解析 (問題)

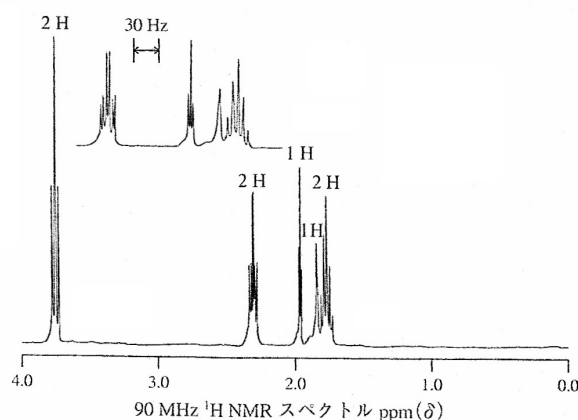
- 1 ある未知化合物の ^1H NMR を示す(下図)。この化合物を Lindlar 触媒の存在下で H_2 と反応させ、その生成物をオゾン分解した後、酸の水溶液中で Zn と処理すると、1 当量の $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ と 2 当量の H_2CO を与える。元の化合物の構造を示せ。



- 2 つぎのスペクトルから構造を推定せよ。



(C) NMR



- 3 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ をもつ二つのカルボニル化合物のスペクトルデータを以下に示した。それぞれの構造を考えよ。文字 **m** は、その部分のスペクトルが解釈困難な多重線として現れたことを意味する。

- (a) ^1H NMR : $\delta = 1.60(\text{m}, 4\text{H}), 2.15(\text{s}, 3\text{H}), 2.19(\text{m}, 4\text{H}), 6.78(\text{t}, 1\text{H})\text{ppm}$. ^{13}C NMR : $\delta = 21.8, 22.2, 23.2, 25.0, 26.2, 139.8, 140.7, 198.6\text{ppm}$.
- (b) ^1H NMR : $\delta = 0.94(\text{t}, 3\text{H}), 1.48(\text{sextet}, 2\text{H}), 2.21(\text{q}, 2\text{H}), 5.8\sim 7.1(\text{m}, 4\text{H}), 9.56(\text{d}, 1\text{H})\text{ppm}$. ^{13}C NMR : $\delta = 13.6, 21.9, 35.2, 129.0, 135.2, 146.7, 152.5, 193.2\text{ppm}$

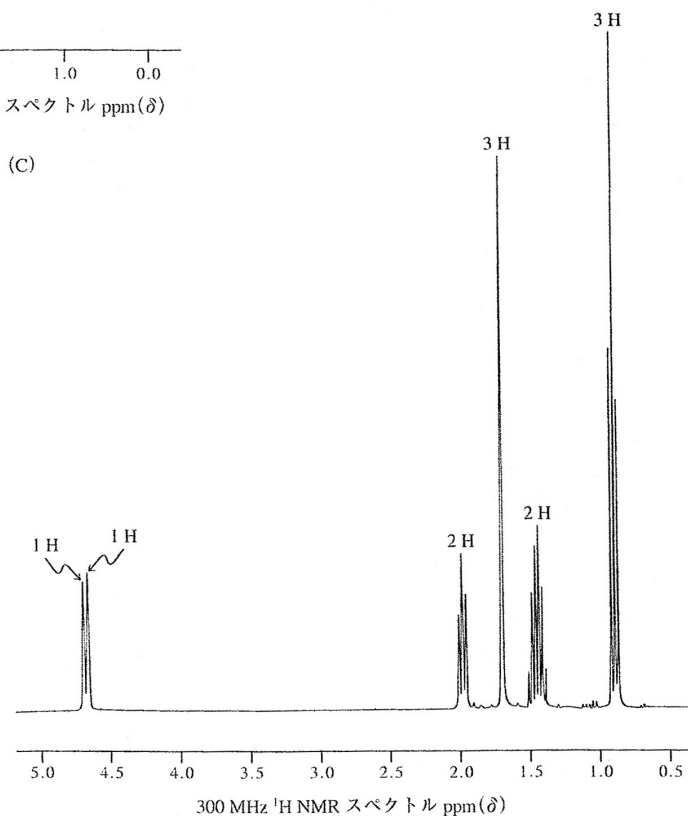
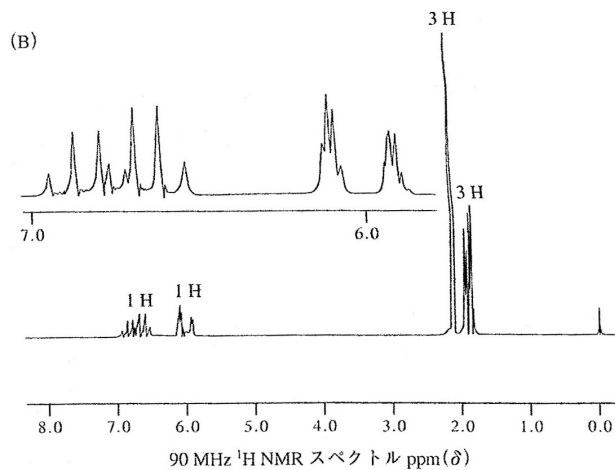
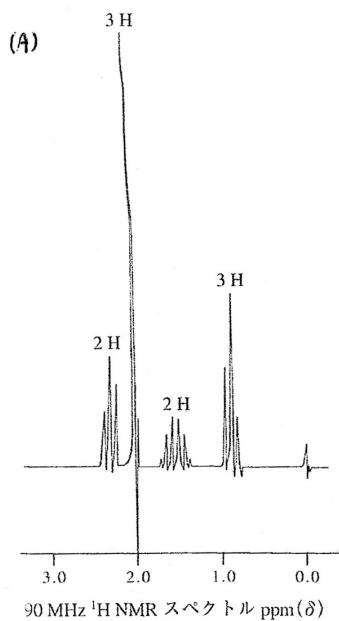
^{13}C NMR は無視してよい。

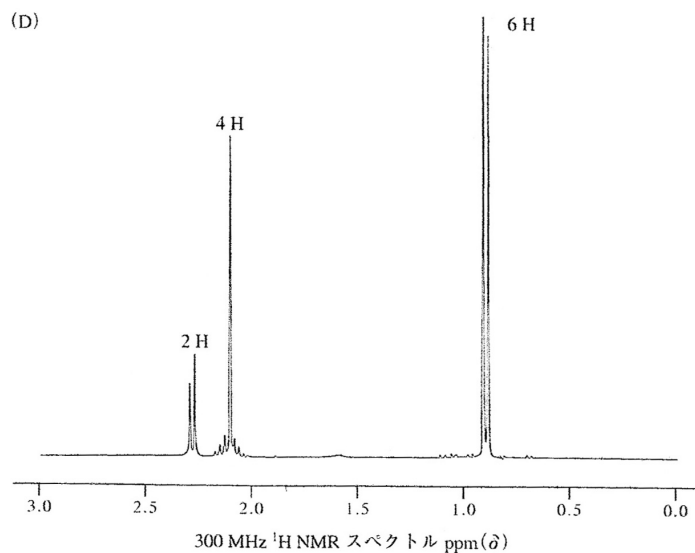
4

化合物(a)~(d)の構造を考えよ。

(a) $C_5H_{10}O$, NMR スペクトル (A), UV $\lambda_{\max}(\epsilon) = 280(18) \text{ nm}$ (b) C_5H_8O , NMR スペクトル (B), UV $\lambda_{\max}(\epsilon) = 220(13, 200), 310(40) \text{ nm}$ (c) C_6H_{12} , NMR スペクトル (C), UV $\lambda_{\max}(\epsilon) = 189(8, 000) \text{ nm}$ (d) $C_6H_{12}O$, NMR スペクトル (D), UV $\lambda_{\max}(\epsilon) = 282(25) \text{ nm}$

UV スペクトルは無視してしてよい。



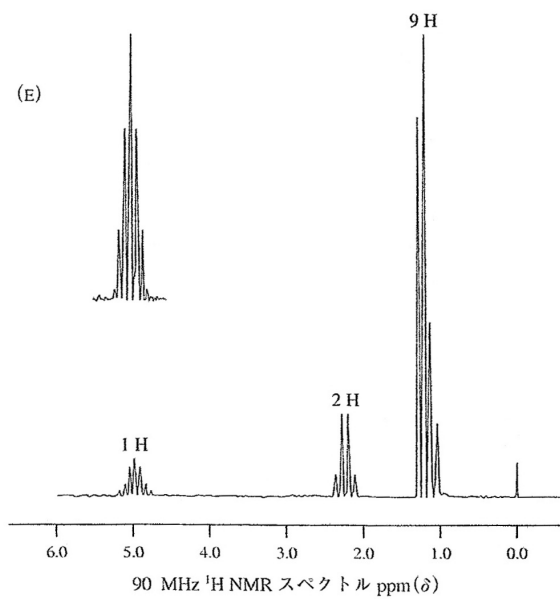


5

(a), (b)の構造を考えよ。

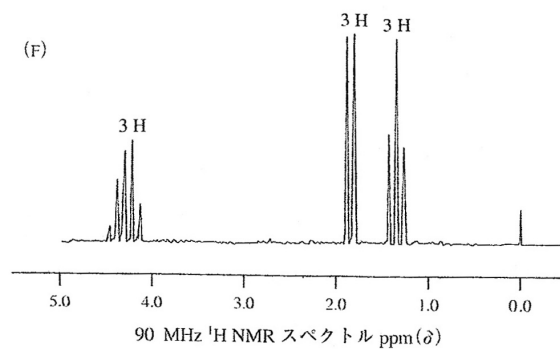
(a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, ^1H NMR: スペクトル(E)

(b) $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, ^1H NMR: スペクトル(F)



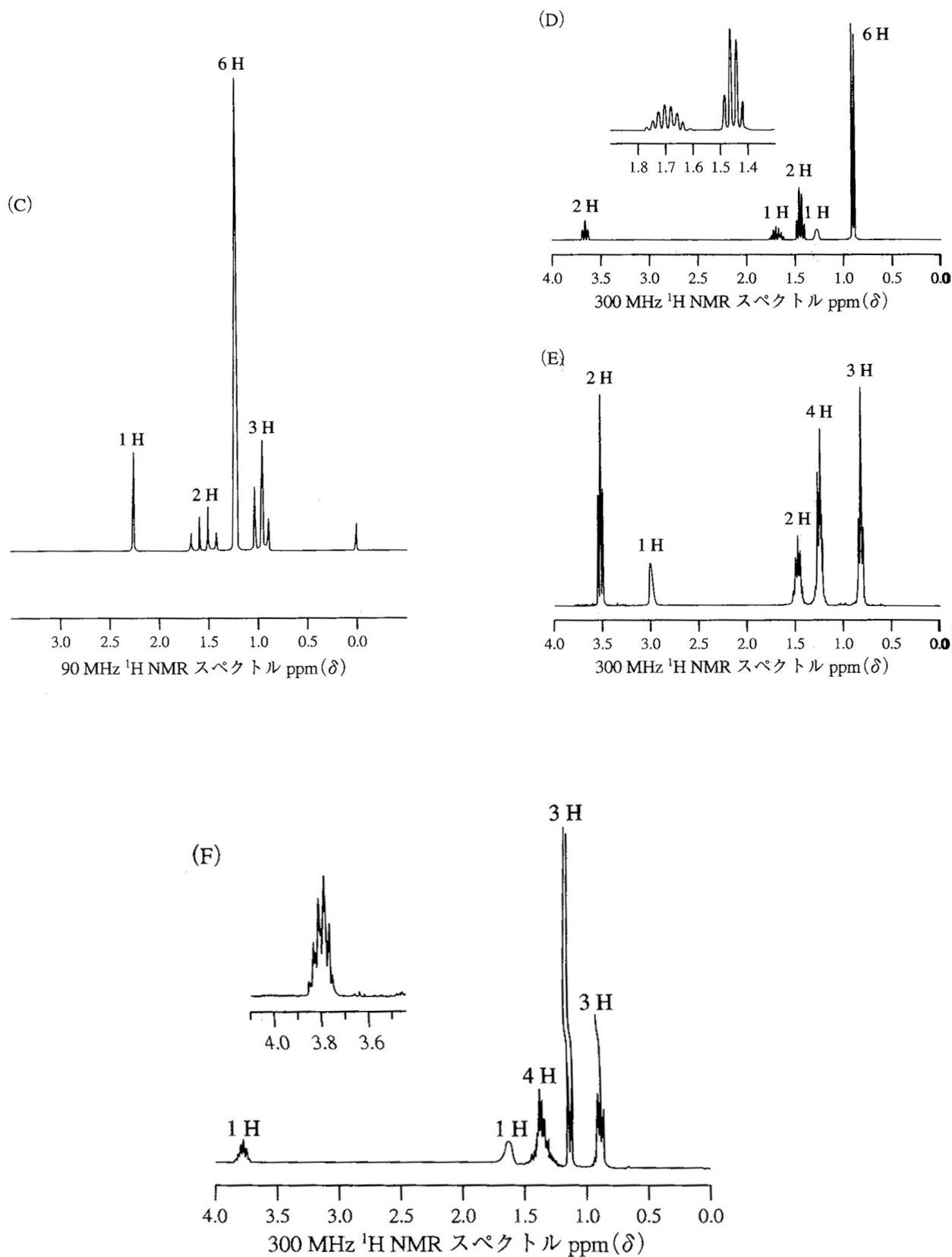
質量スペクトルは無視してよい。

未知物質 (E) の質量スペクトル	
m/z	基準ピークに対する相対強度 (%)
116	0.5
101	12
75	26
57	100
43	66
29	34



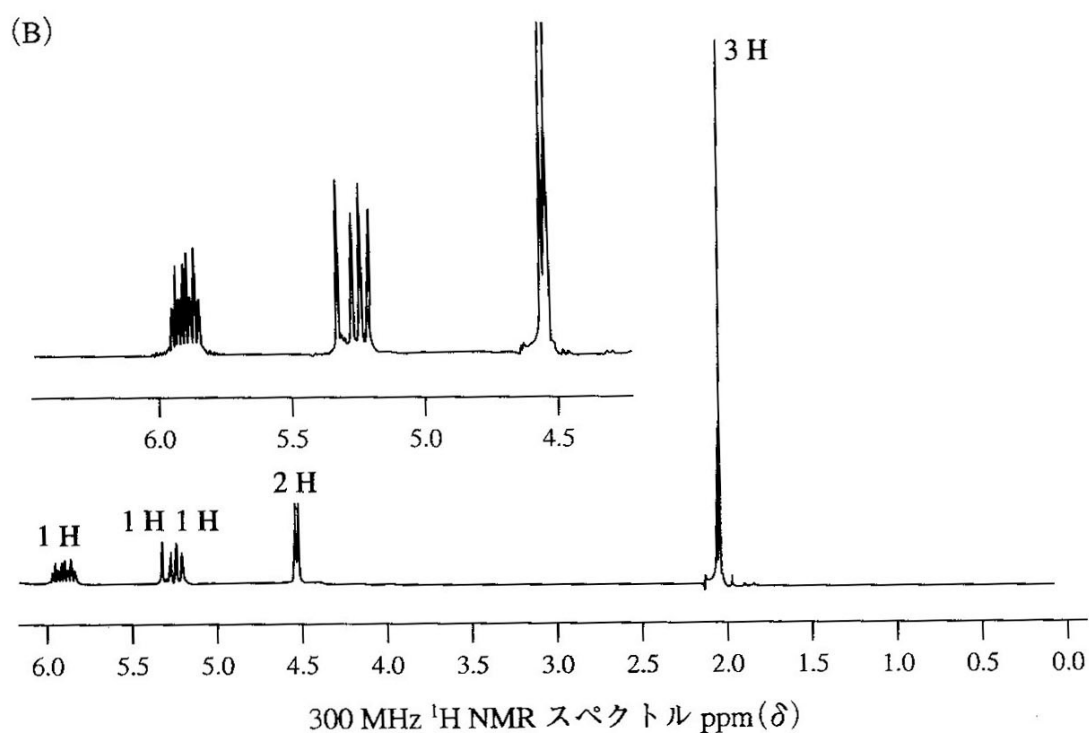
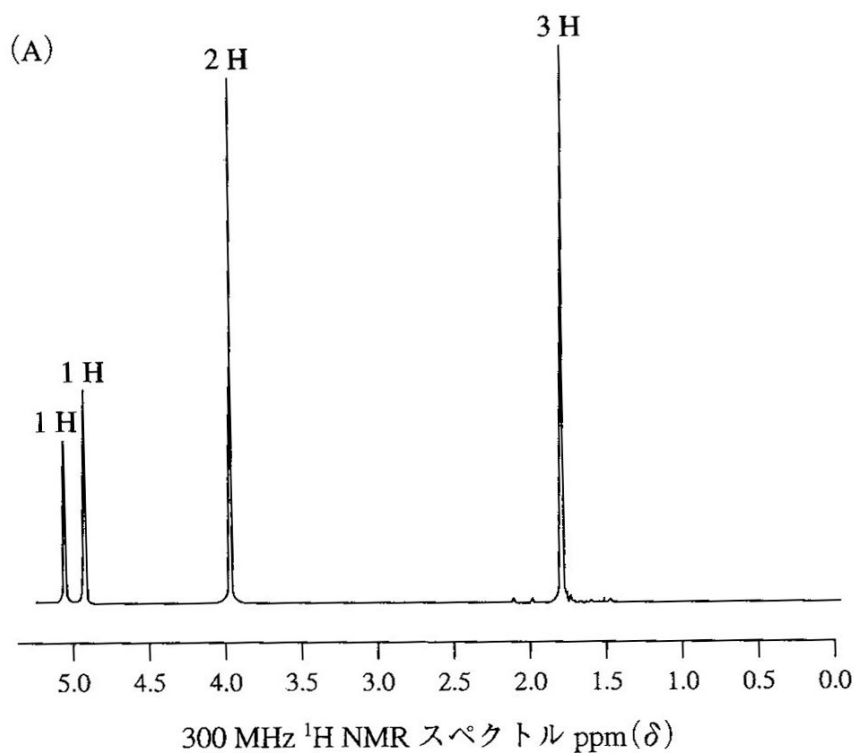
未知物質 (F) の質量スペクトル	
m/z	基準ピークに対する相対強度 (%)
182	13
180	13
109	78
107	77
101	3
29	100

35. (C)から(F)の ^1H NMRスペクトルは、 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ という分子式をもつ4種類のアルコール異性体に対応するものである。それらの分子構造の同定を試みよ。



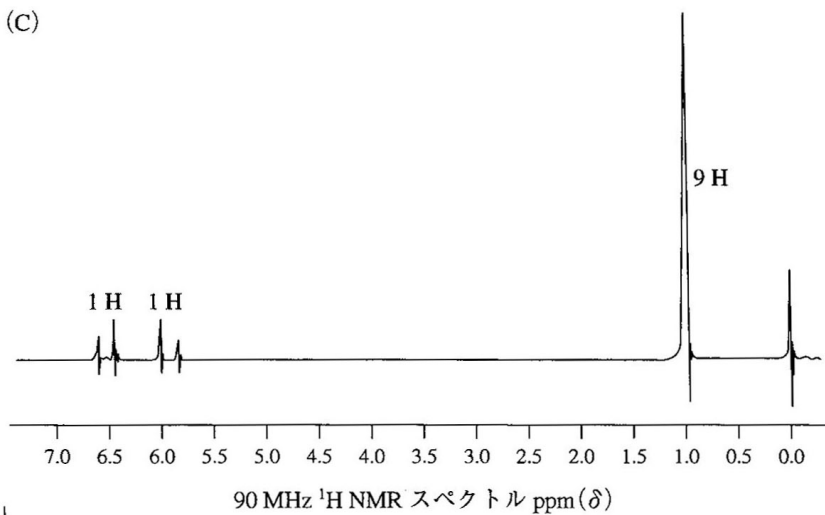
22. 次に示した ^1H NMR スペクトルに基づいて、次の分子の構造を推定せよ。立体異性体が考えられる場合には、立体化学がわかるように構造を示せ。

- (a) $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$, NMR スペクトル(A), (b) $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, NMR スペクトル(B),
 (c) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$, NMR スペクトル(C, 次ページ), (d) もう一つの $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$, NMR スペクトル(D, 次ページ), (e) $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, NMR スペクトル(E, 次ページ)

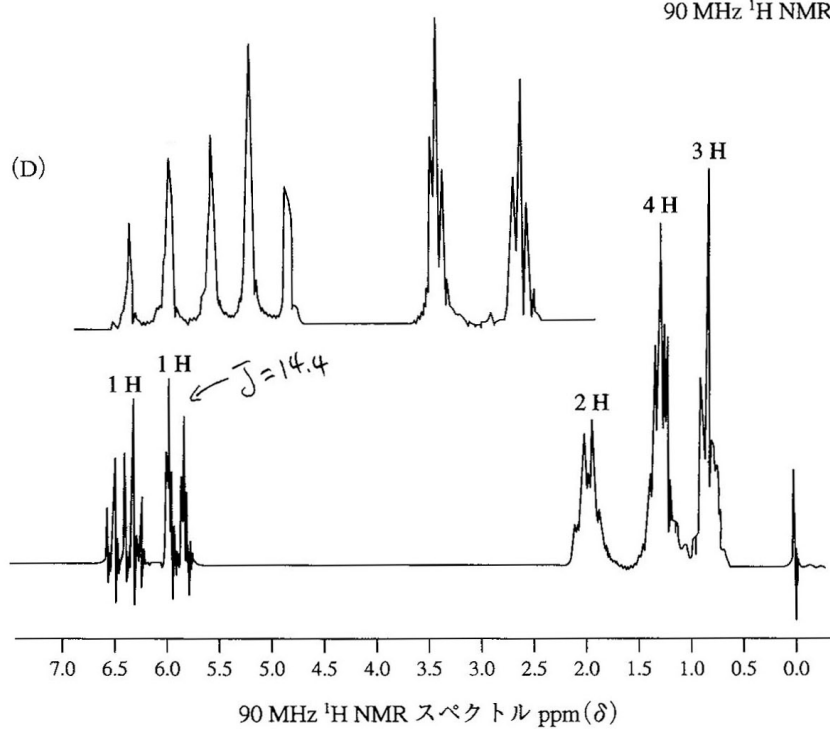


問題22の続き

(C)



(D)



(E)

