

9. ¹H-核磁気共鳴分析法 (nuclear magnetic resonance, NMR)

[1] 核磁気共鳴

スピン量子数 (spin number)

$$I = 0 : {}^{12}_6\text{C}, {}^{16}_8\text{O}$$

$$I = \frac{1}{2} : {}^1_1\text{H}, {}^{13}_6\text{C}, {}^{19}_9\text{F}, {}^{31}_{15}\text{P}$$

$$I = 1 : {}^2_1\text{H}, {}^{14}_7\text{N}$$

$$I = \frac{3}{2} : {}^{11}_5\text{B}, {}^{35}_{17}\text{Cl}, {}^{37}_{17}\text{Cl}, {}^{79}_{35}\text{Br}, {}^{81}_{35}\text{Br}$$

核磁気双極子能率 (nuclear magnetic dipole moment)

$$\mu = \frac{\gamma h}{2\pi} I \quad (\gamma : \text{磁気回転比})$$

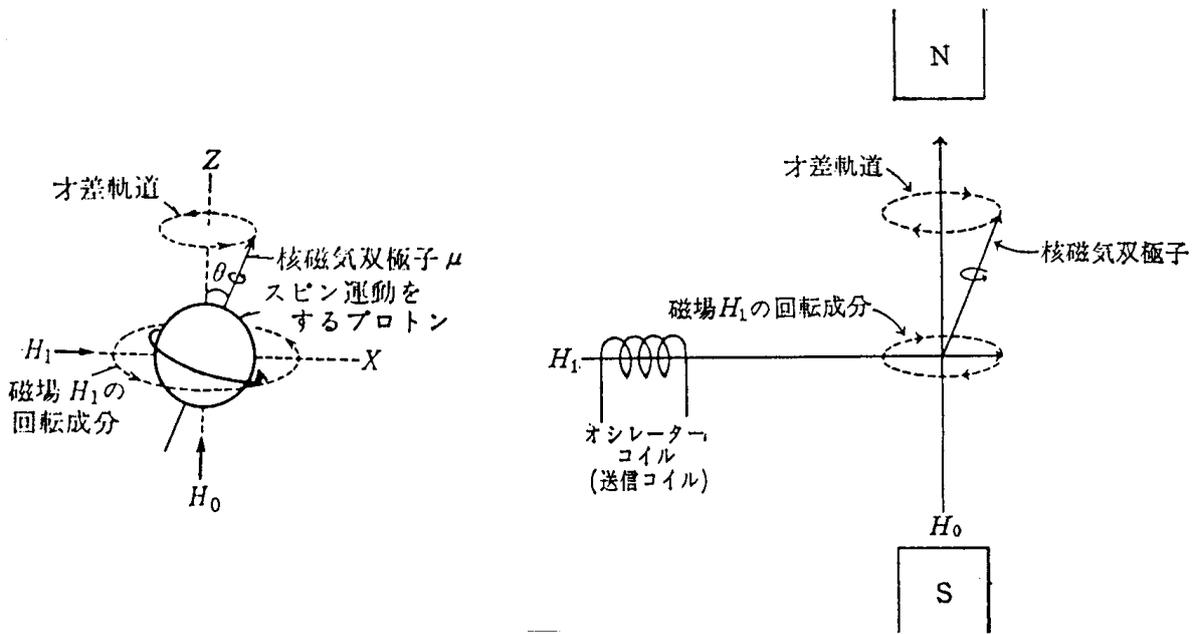


図1. 磁場 H_0 中での ¹H (プロトン) の才差運動と電磁波の吸収

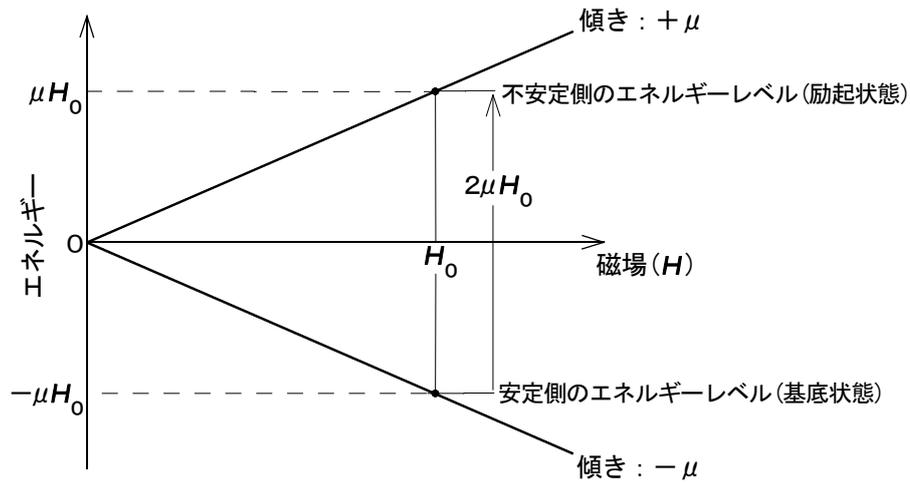


図2. 磁場 H_0 中での ^1H のエネルギー

[問1] プロトン ^1H の核磁気双極子能率 μ は,

$$\mu = 1.41057 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$$

である。

- (a) 磁場 H_0 が 1.409233 T (14092.33 gauss) のとき、プロトンの基底状態と励起状態の状態間のエネルギー差 $2\mu H_0$ を計算せよ。さらに、この状態でのプロトンが吸収する電磁波の周波数を求めよ。
- (b) 超伝導による電磁石を用いると、非常に強い磁場が得られる。そのときの磁場 H_0 が 9.3949 T であるとき、プロトンが吸収する電磁波の周波数を求めよ。

[2] 装置

磁石（永久磁石，電磁石(超伝導)），掃引用コイル，高周波発信器，レシーバー，スピナー

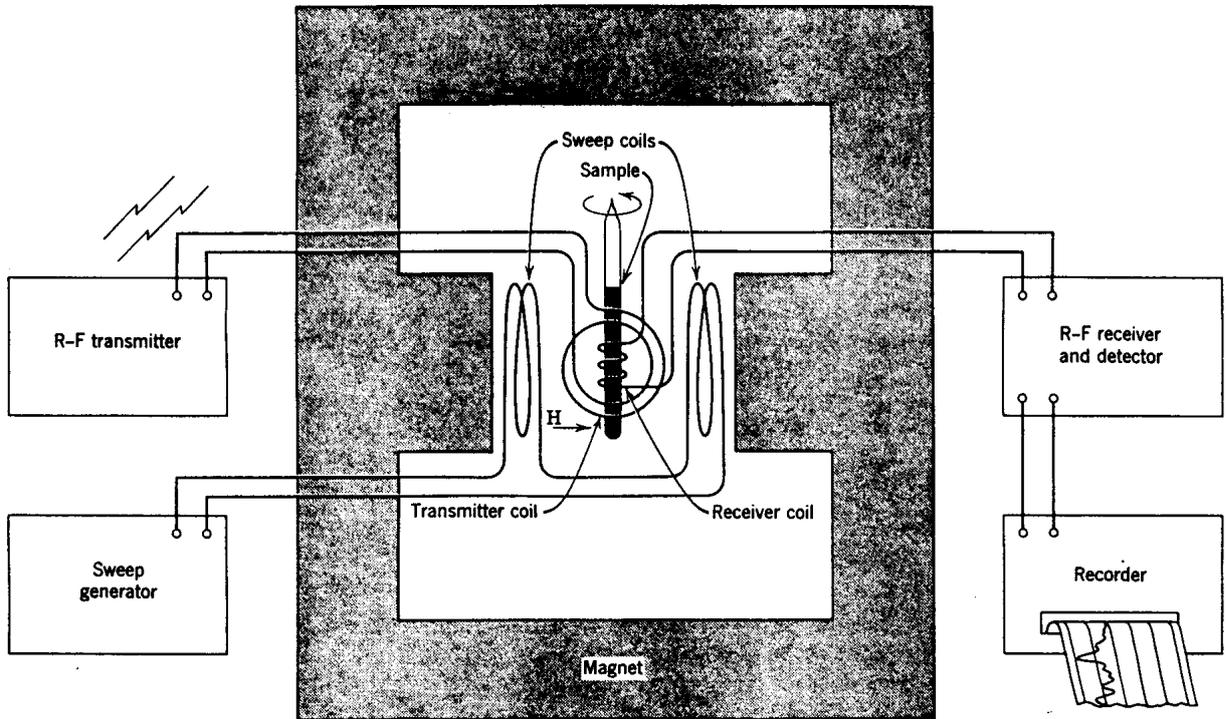


図3. 核磁気共鳴装置の主要部分

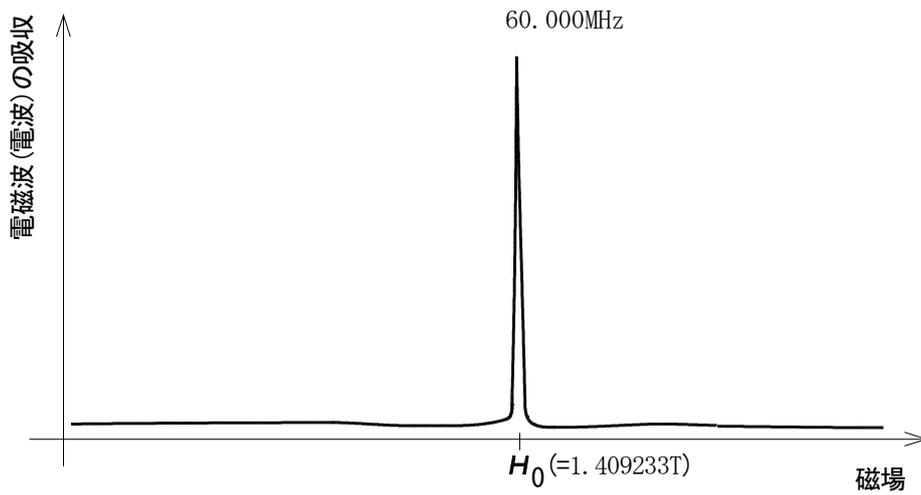
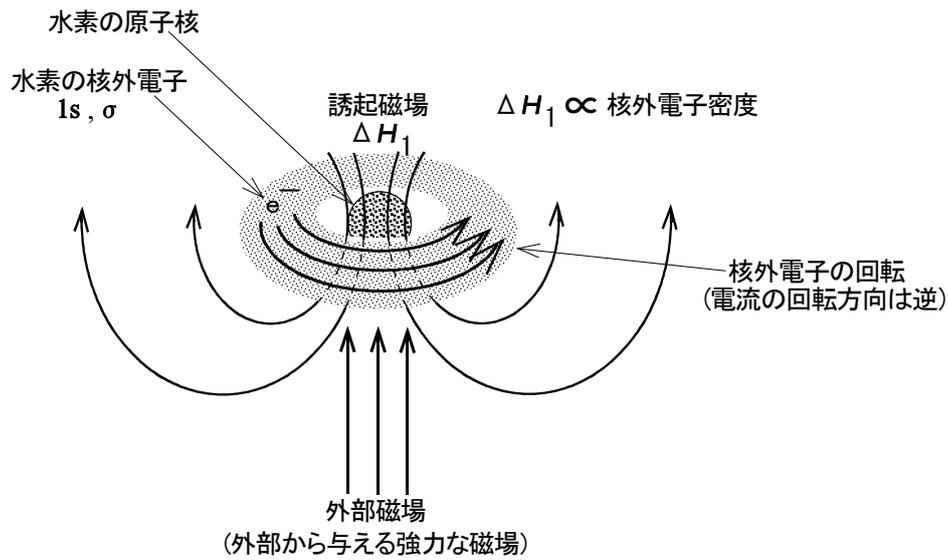


図4. 磁場下での水素（プロトン）による電磁波の吸収
 ($\nu = 60.000 \text{ MHz}$ で $H_0 = 1.409233 \text{ T}$)

[3] 遮蔽効果 (shielding effect)

誘起磁場, 遮蔽効果

図5. 水素の1s, σ 電子による誘起磁場の発生

高磁場シフト, 反磁性シフト (diamagnetic shift)

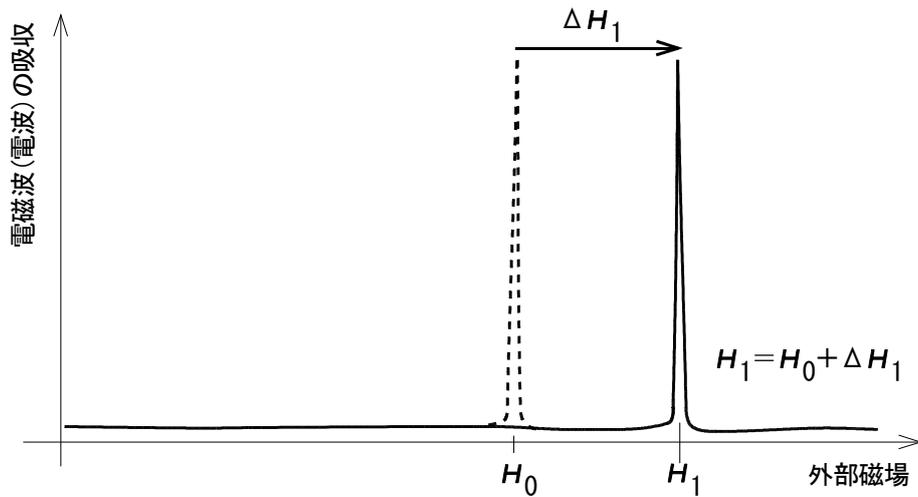
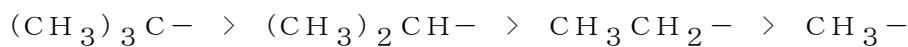


図6. 誘起磁場による吸収位置の移動

I-効果 (inductive effect), 電気陰性度 (electronegativity), 核外電子の密度

[問2] +I 効果については, その効果の大小は以下のものであり,



であり, -I 効果については,



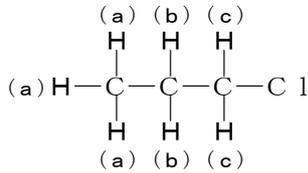
であることを説明せよ。

[問3] 1-クロロプロパン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ には3種類の状態の水素原子がある。

「 CH_3- 」の水素原子, 「 $-\text{CH}_2-$ 」の水素原子, 「 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 」の水素原子である。

(a) (b) (c)

(a) これら3種類の水素原子の周りに存在する電子 (σ 電子) の密度は, 電気陰性度の大きい塩素原子に隣接しているか (cの水素原子), 遠く離れているか (aの水素原子) で決まる。3種類の水素原子の周りの電子密度の大きさを比べよ。



(b) 3種類のプロトンによるおおまかな吸収位置を下に示せ。



[問4] つぎの化合物の ^1H -NMRスペクトルにおいて, 太字で表されている水素原子 (H) がより低磁場側で吸収される順に並べ, その理由を述べよ。

(例1) ① CH_3F , ② CH_3Cl , ③ CH_3Br , ④ CH_3I

低磁場側 ① CH_3F ② CH_3Cl ③ CH_3Br ④ CH_3I 高磁場側

電気陰性度のより大きいハロゲン原子は電子をより多く吸引し, 水素原子周りの電子密度をより減少させるので, NMR吸収はより低磁場側になる。

(例2) (CH_3)₂ CHCH_2CH_3

低磁場側 ② CH ③ CH_2 ① CH_3 ④ CH_3 高磁場側

水素よりも電気陰性度の大きい炭素が電子を引きつけるため, 水素原子周りの電子密度が減少する。その減少の程度は, 結合している炭素原子が, どれだけ電子を受け入れる余裕があるかによって決まる。

(a) ① CH_3OH , ② CH_3SH

(b) ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(c) ① $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, ② $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, ③ CH_3CH_3 , CH_4

(d) ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

(e) ① $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, ② $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,
③ $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

[4] 多重結合の遮蔽効果

環電流, 遠隔遮蔽効果

反遮蔽効果, 低磁場シフト, 常磁性シフト (paramagnetic shift)

$\equiv\text{CH}$ のプロトン, 遮蔽効果, 高磁場シフト, 反磁性シフト

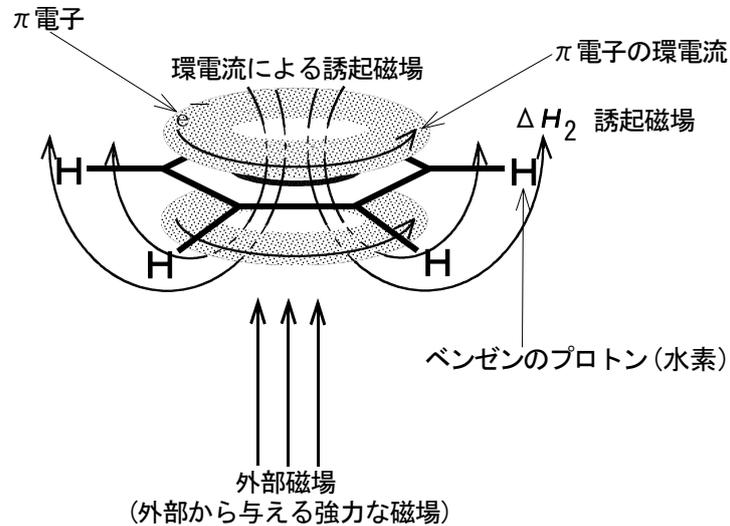


図7. π 電子の環電流による誘起磁場

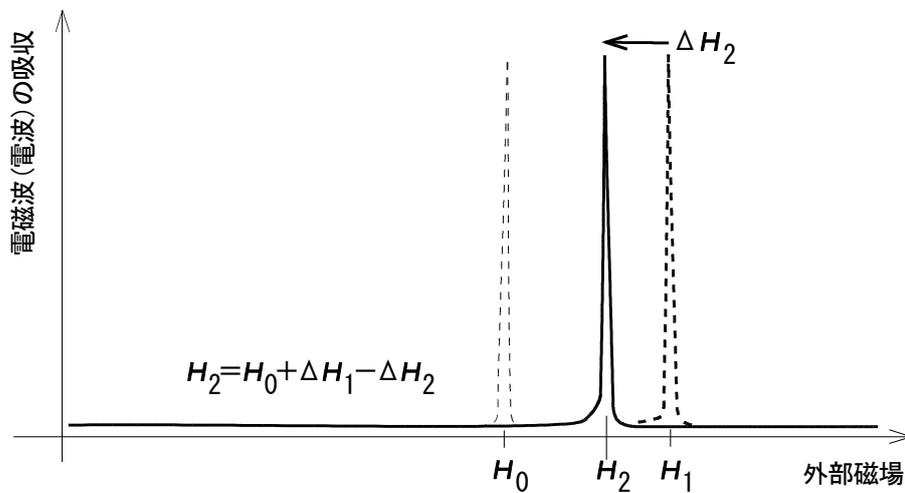


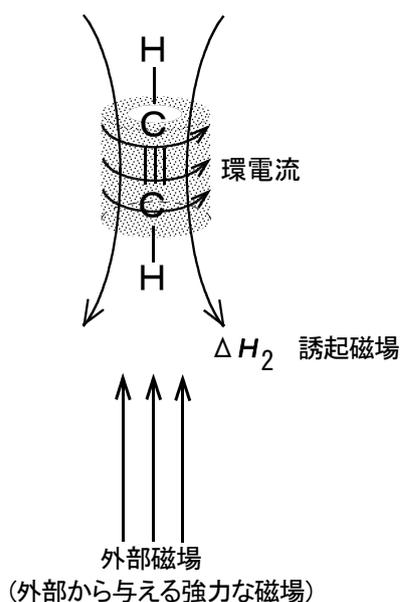
図8. 反遮蔽効果による低磁場シフト

[問5] アルケン ($>\text{C}=\text{C}<$) の二重結合部分に存在する π 電子も, ベンゼンの π 電子と同じように, 環電流による誘起磁場を発生する。アルケンについて誘起磁場の様子を描け。

[問6] カルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) の二重結合部分に存在する π 電子も、ベンゼンの π 電子と同じように、環電流による誘起磁場を発生する。カルボニル基の誘起磁場の様子を描け。

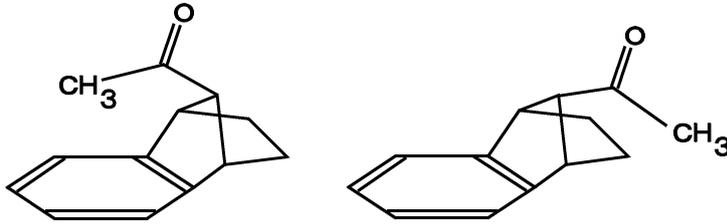
[問7] アルデヒドプロトン ($-\text{C}\underline{\text{H}}\text{O}$) は、アルケンプロトン ($-\text{C}\underline{\text{H}}=\text{C}<$) よりも、かなり低い磁場側で吸収を示す。低磁場側で吸収する理由を述べよ。

[問8] アセチレンの π 電子は、 $\text{C}\equiv\text{C}$ の周りを取り巻いている。このことから、アセチレンのプロトンが、ベンゼンのプロトンと比べて高い磁場側に吸収あることを、下図を参考にして説明せよ。



[問9] 下に示す2つの化合物をもとに答えよ。

- (a) いずれのメチルプロトンが、より低磁場側に吸収をもつか。
 (b) その理由を述べよ。



[問10] カルボキシル基のプロトン ($-\text{COOH}$) は、非常に低い磁場側で吸収を示す。この吸収位置を説明せよ。

[5] 化学シフト (chemical shift)

基準, TMS, δ 値, ppm

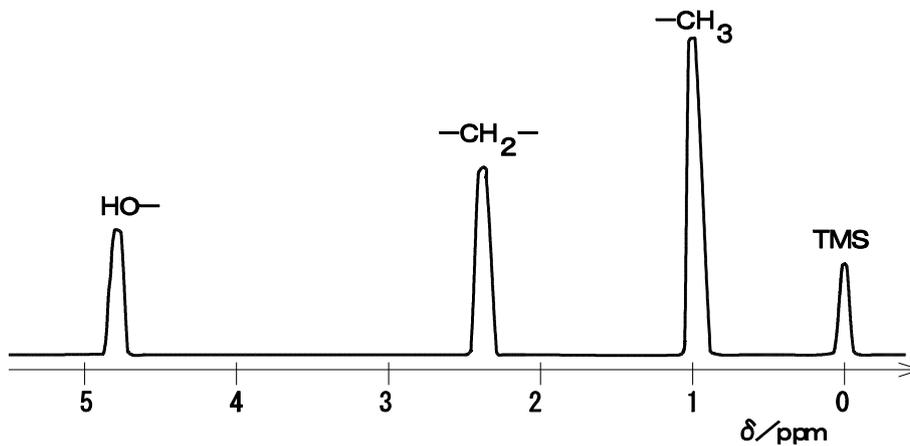


図9. エタノールのNMRスペクトル

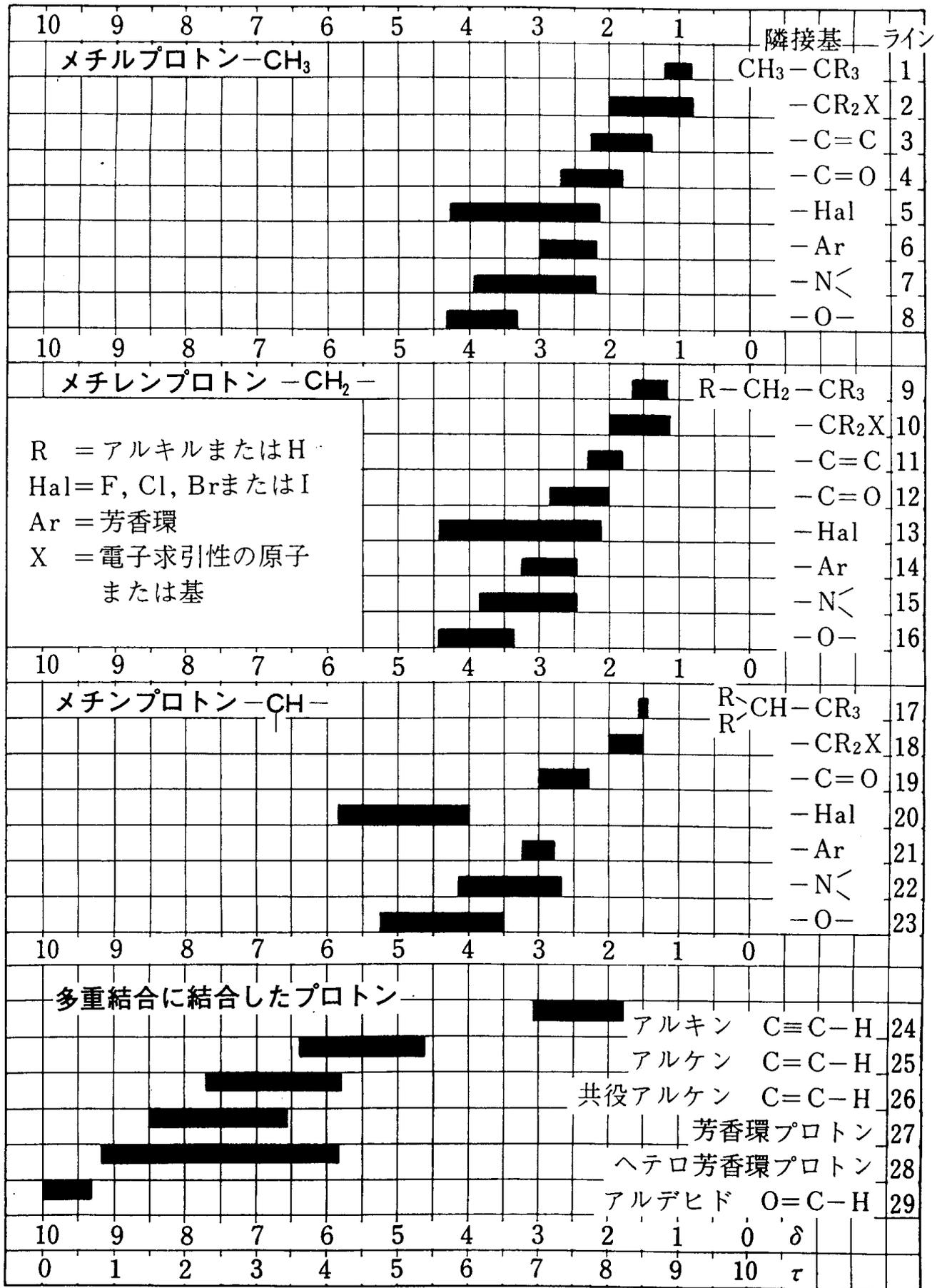


図10. ¹H-NMRの化学シフト

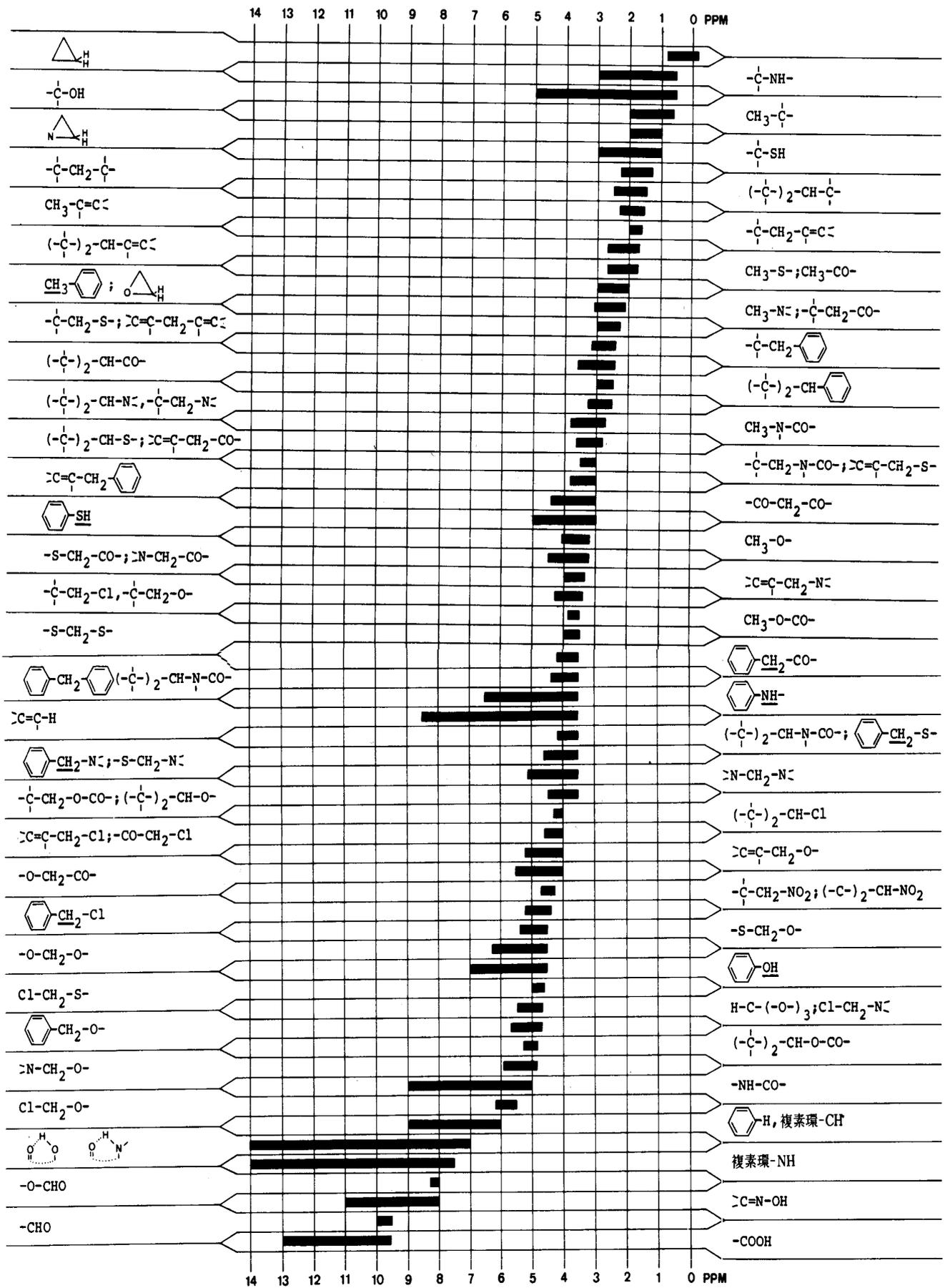
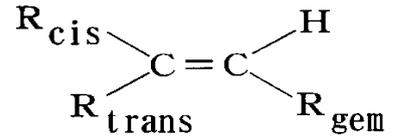


図 11. ¹H-NMRの化学シフト

表3. 二重結合のプロトンの化学シフト

$$\delta_{C=CH} = 5.25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$$



置換基 R	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
-H	0	0	0
-アルキル	0.45	-0.22	-0.28
-アルキル環 ¹⁾	0.69	-0.25	-0.28
-CH ₂ -芳香族	1.05	-0.29	-0.32
-CH ₂ X, X: F, Cl, Br	0.70	0.11	-0.04
-CHF ₂	0.66	0.32	0.21
-CF ₃	0.66	0.61	0.32
C -CH ₂ O	0.64	-0.01	-0.02
-CH ₂ N	0.58	-0.10	-0.08
-CH ₂ S	0.71	-0.13	-0.22
-CH ₂ CO, CH ₂ CN	0.69	-0.08	-0.06
-C=C 孤立	1.00	-0.09	-0.23
-C=C 共役 ²⁾	1.24	0.02	-0.05
-C≡C	0.47	0.38	0.12
-芳香族自由回転	1.38	0.36	-0.07
-芳香族固定 ³⁾	1.60	-	-0.05
-芳香族 o-置換	1.65	0.19	0.09
H -F	1.54	-0.40	-1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.55
-I	1.14	0.81	0.88
O -OR, R 脂肪族	1.22	-1.07	-1.21
-OR, R 不飽和	1.21	-0.60	-1.00
-OCOR	2.11	-0.35	-0.64
-NH ₂	0.80	-1.26	-1.21
-NHR, R 脂肪族	0.80	-1.26	-1.21
-NR ₂ , R 脂肪族	0.80	-1.26	-1.21
N -NHR, R 不飽和	1.17	-0.53	-0.99
-NRR', R 不飽和 R' 任意	1.17	-0.53	-0.99
-NCOR	2.08	-0.57	-0.72
-N=N-フェニル	2.39	1.11	0.67
-NO ₂	1.87	1.30	0.62
-SR	1.11	-0.29	-0.13
-SOR	1.27	0.67	0.41
S -SO ₂ R	1.55	1.16	0.93
-SCOR	1.41	0.06	0.02
-SCN	0.80	1.17	1.11
-SF ₅	1.68	0.61	0.49
-CHO	1.02	0.95	1.17
-CO 孤立	1.10	1.12	0.87
-CO 共役 ¹⁾	1.06	0.91	0.74
O -COOH 孤立	0.97	1.41	0.71
-COOH 共役 ¹⁾	0.80	0.98	0.32
-COOR 孤立	0.80	1.18	0.55
-COOR 共役 ¹⁾	0.78	1.01	0.46
-CONR ₂	1.37	0.98	0.46
-COCl	1.11	1.46	1.01
-CN	0.27	0.75	0.55
-PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	0.66	0.88	0.67
-OPO(OCH ₂ CH ₃) ₂	1.33	-0.34	-0.66

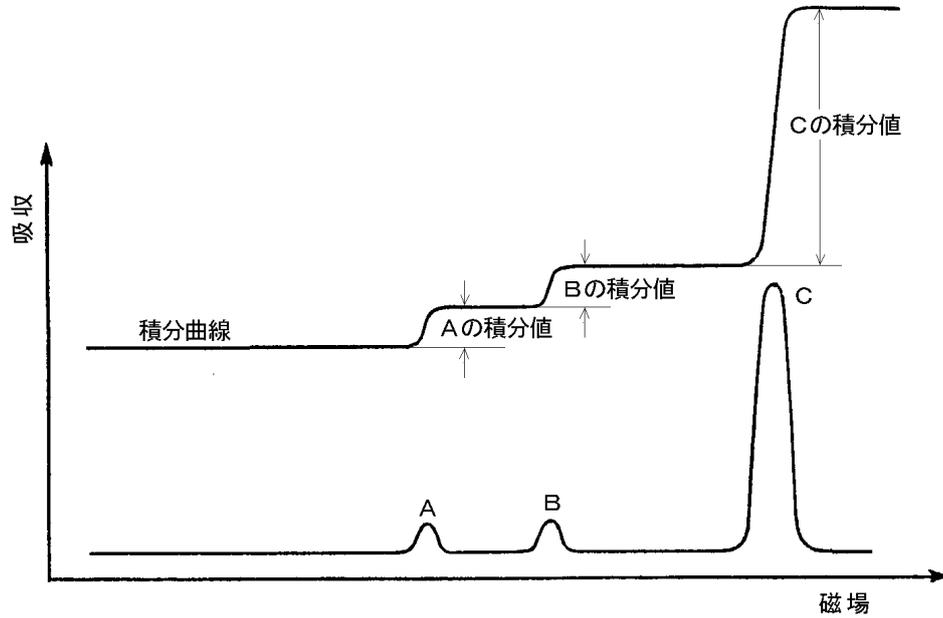
表4. ベンゼン環プロトンの化学シフト

$$\delta_{\text{H}_i} = 7.26 + Z_i$$

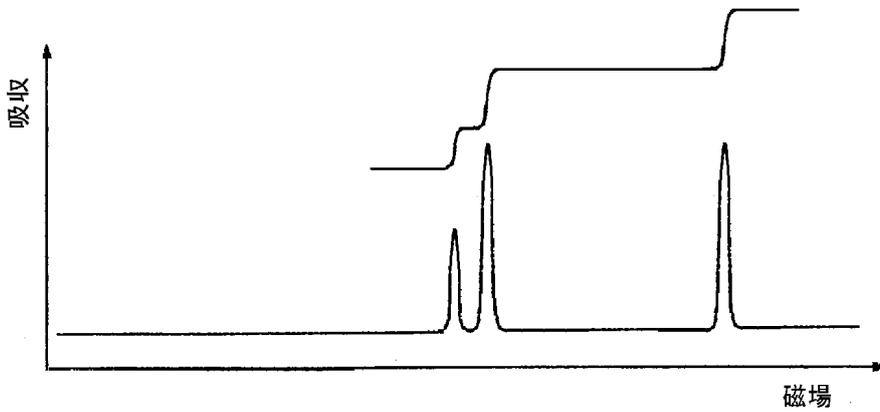
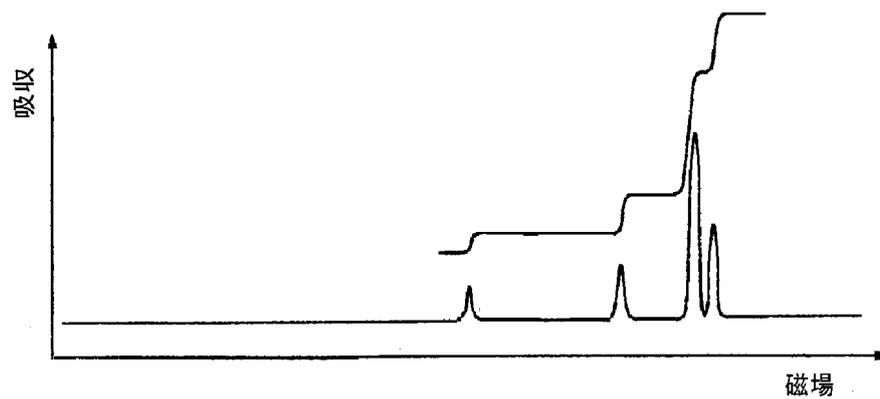
置換基 X	Z_2	Z_3	Z_4
-H	0	0	0
-CH ₃	-0.20	-0.12	-0.22
-CH ₂ CH ₃	-0.14	-0.06	-0.17
-CH(CH ₃) ₂	-0.13	-0.08	-0.18
-C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21
-CH ₂ Cl	0.00	0.00	0.00
-CF ₃	0.32	0.14	0.20
C -CCl ₃	0.64	0.13	0.10
-CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07
-CH=CH ₂	0.06	-0.03	-0.10
-CH=CH-フェニル	0.15	-0.01	-0.16
-C≡CH	0.15	-0.02	-0.01
-C≡C-フェニル	0.19	0.02	0.00
-フェニル	0.37	0.20	0.10
H -F	-0.26	0.00	-0.20
A -Cl	0.03	-0.02	-0.09
L -Br	0.18	-0.08	-0.04
-I	0.39	-0.21	0.00
-OH	-0.56	-0.12	-0.45
-OCH ₃	-0.48	-0.09	-0.44
O -OCH ₂ CH ₃	-0.46	-0.10	-0.43
-O-フェニル	-0.29	-0.05	-0.23
-OCOCH ₃	-0.25	0.03	-0.13
-OCO-フェニル	-0.09	0.09	-0.08
-OSO ₂ CH ₃	-0.05	0.07	-0.01
-NH ₂	-0.75	-0.25	-0.65
-NHCH ₃	-0.80	-0.22	-0.68
-N(CH ₃) ₂	-0.66	-0.18	-0.67
-N ⁺ (CH ₃) ₃ I ⁻	0.69	0.36	0.31
N -NHCOCH ₃	0.12	-0.07	-0.28
-N(CH ₃)COCH ₃	-0.16	0.05	-0.02
-NHNH ₂	-0.60	-0.08	-0.55
-N=N-フェニル	0.67	0.20	0.20
-NO	0.58	0.31	0.37
-NO ₂	0.95	0.26	0.38
-SH	-0.08	-0.16	-0.22
-SCH ₃	-0.08	-0.10	-0.24
S -S-フェニル	0.06	-0.09	-0.15
-SO ₃ CH ₃	0.60	0.26	0.33
-SO ₂ Cl	0.76	0.35	0.45
-CHO	0.56	0.22	0.29
-COCH ₃	0.62	0.14	0.21
-COCH ₂ CH ₃	0.63	0.13	0.20
-COC(CH ₃) ₃	0.44	0.05	0.05
O -CO-フェニル	0.47	0.13	0.22
 -COOH	0.85	0.18	0.27
C -COOCH ₃	0.71	0.11	0.21
-COOCH(CH ₃) ₂	0.70	0.09	0.19
-COO-フェニル	0.90	0.17	0.27
-CONH ₂	0.61	0.10	0.17
-COCl	0.84	0.22	0.36
-COBr	0.80	0.21	0.37
-CH=N-フェニル	~0.6	~0.2	~0.2
-CN	0.36	0.18	0.28
-Si(CH ₃) ₃	0.22	-0.02	-0.02
-PO(OCH ₃) ₂	0.48	0.16	0.24

[6] 吸収ピークの面積

プロトンの数

[問11] 化合物 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ のNMRスペクトルを示す。この化合物の構造を決めよ。

[問12] つぎのNMRスペクトルを示す化合物の構造を決めよ。

(a) 化合物 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (b) 化合物 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ 

[7] スピンスピン結合 (spin-spin coupling)

高分解能核磁気共鳴装置

二重線 (doublet), 三重線 (triplet), 四重線 (quartet), 多重線 (multiplet)

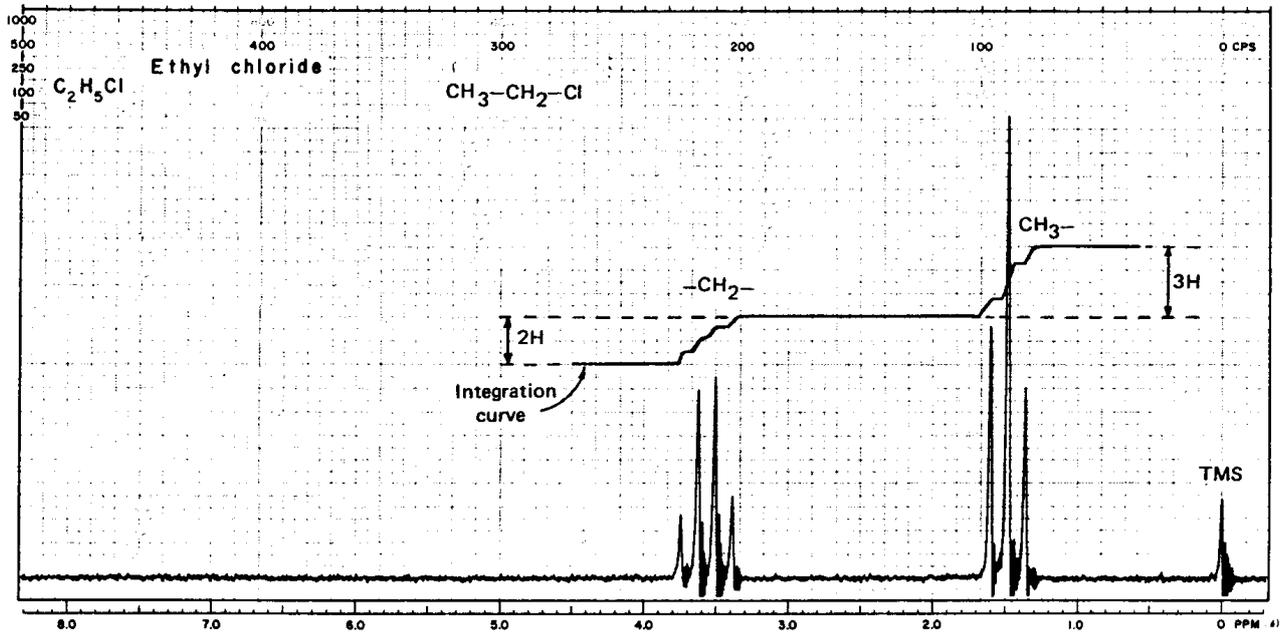


図 12. chloroethane (CH₃CH₂Cl) の高分解能NMRスペクトル

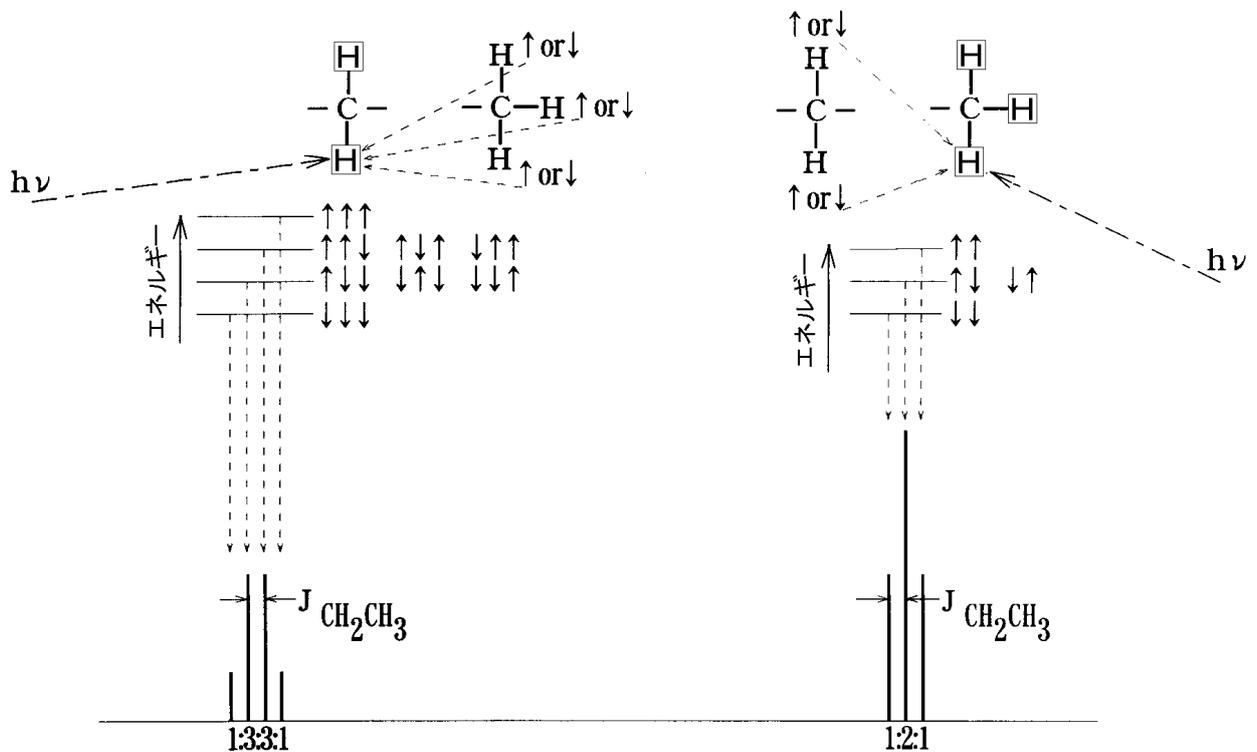


図 13. 隣接プロトンのスピン ($I = \frac{1}{2}$) による影響

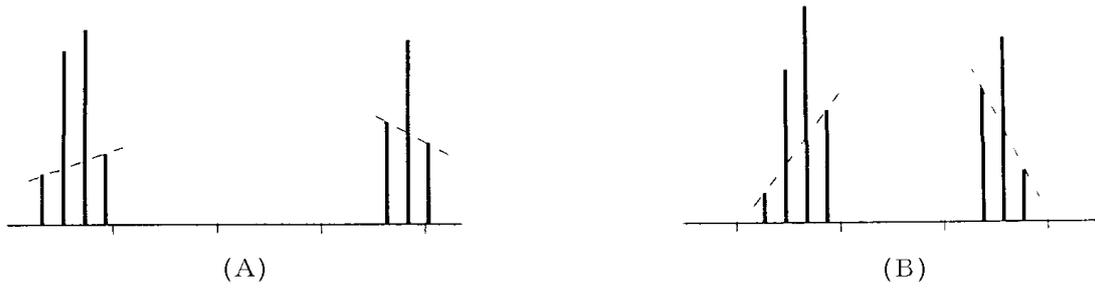
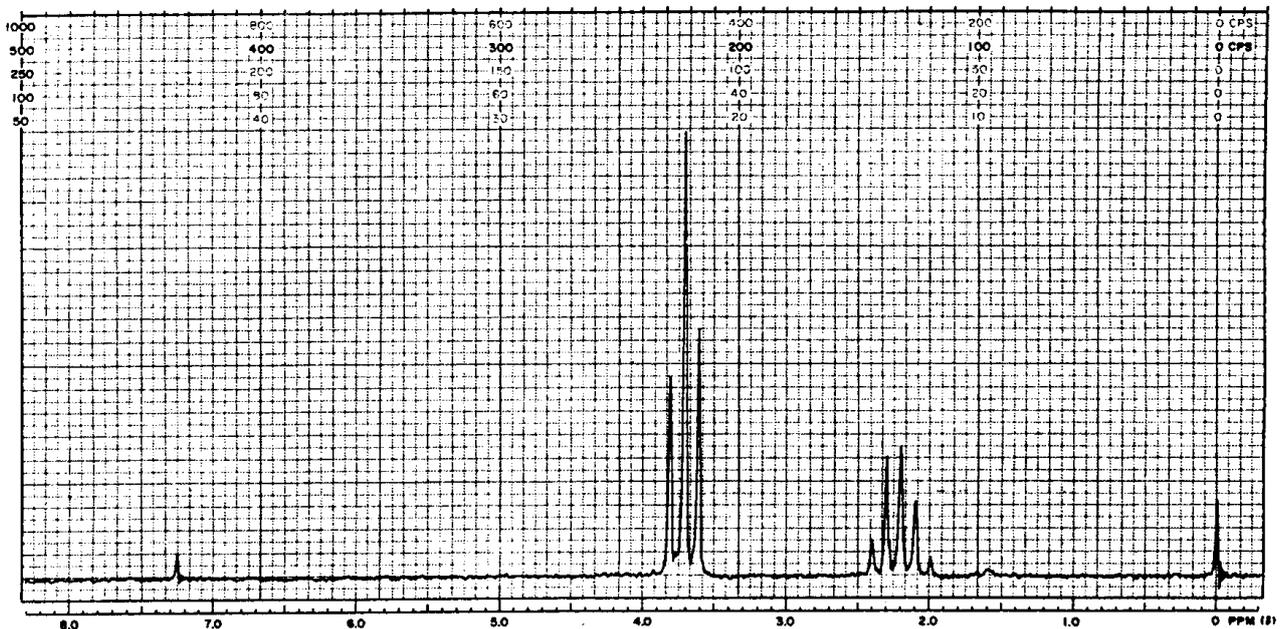
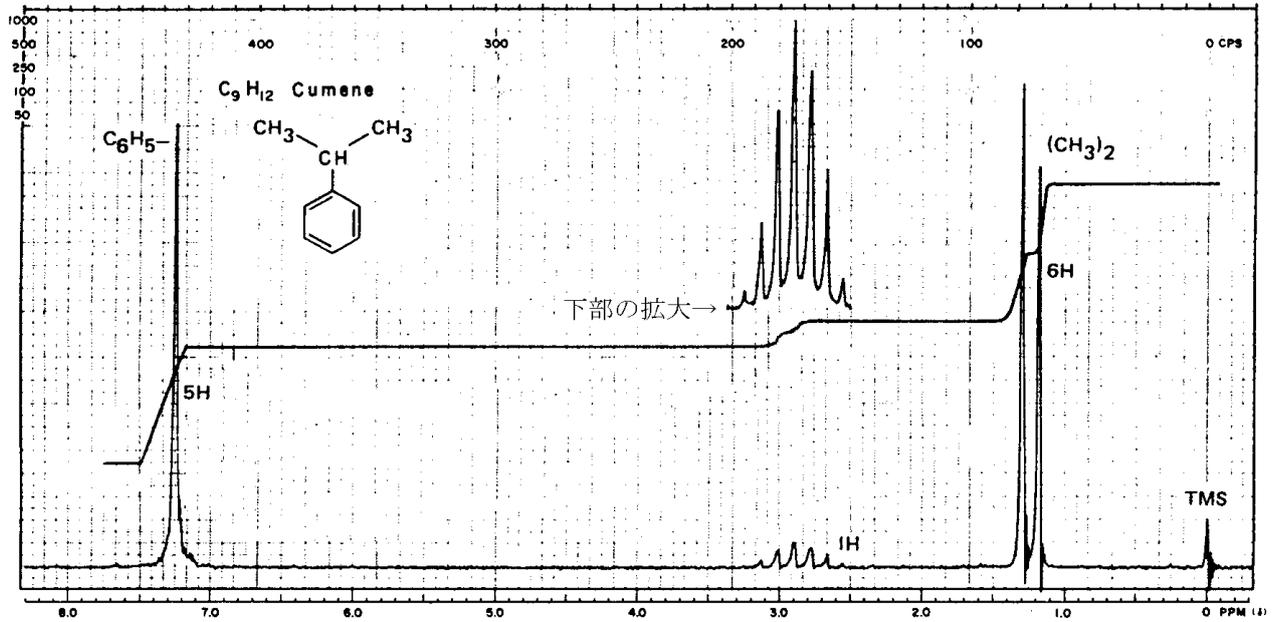


図 14. 影響しあう 2つのプロトンの吸収位置 (化学シフト) の間隔によるスピンスピン結合パターンの変化
 (A) 2つの吸収位置が離れている場合には, 中心側がほんの少し高くなる。
 (B) 近い場合には, 中心側が極端に高くなる。

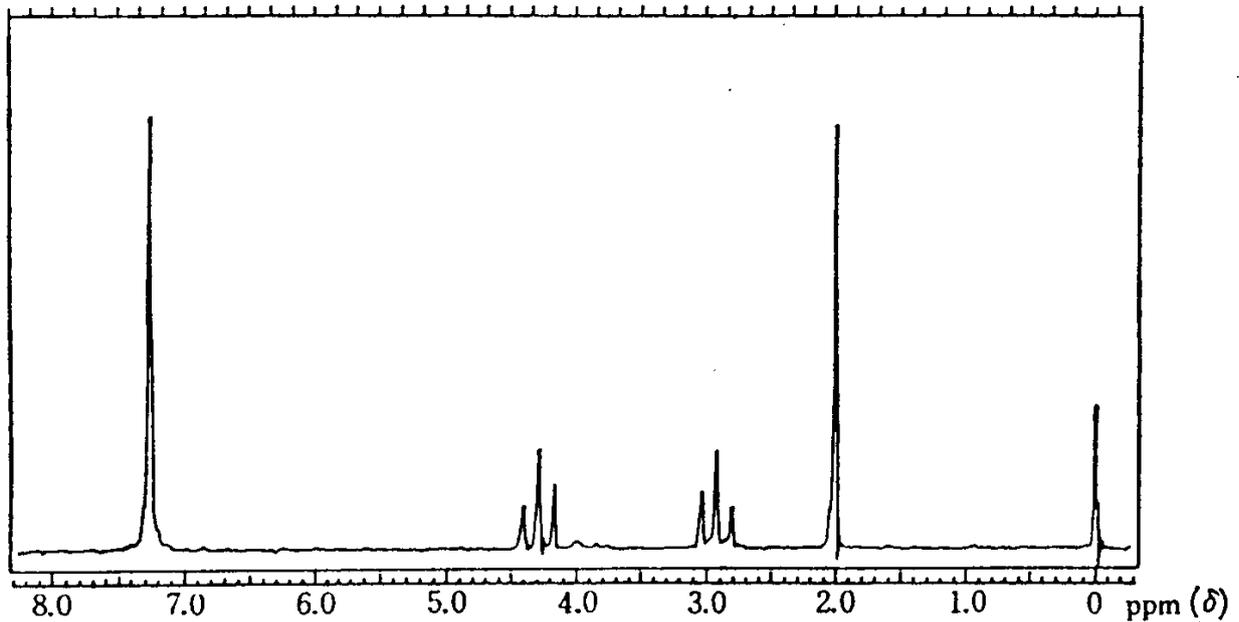
[問 1 3] 1,3-dichloropropane の高分解能 NMR スペクトルである。δ 2.2 p p m の五重線と, δ 3.7 p p m の三重線について, 説明せよ。



[問14] cumene の高分解能NMRスペクトルである。 δ 1.2 ppmの二重線と、 δ 2.9 ppmの七重線 (図の中で上方のピークは拡大したもの) について、説明せよ。



[問15] 化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ の構造を推定せよ。



結合定数 (coupling constant) , J 値 [Hz]

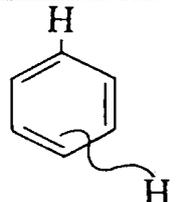
[問 1 6] 60 MHz で測定された高分解能 NMR スペクトルから, J 値を計算せよ。

- (a) 1,3-dichloropropane (問 1 3)
- (b) cumene (問 1 4)

[問 1 7] つぎの化合物の高分解能 NMR スペクトルを描け。ただし, ピーク位置, ピーク数, ピーク高さの比率, ピーク全体の面積, ピークとピークの間隔に注意せよ。

- (a) methane
- (b) ethane
- (c) propane
- (e) 2-methylpropane
- (f) 2,2-dimethylpropane
- (g) 2,2-dimethylbutane

表5. スピンスピン結合定数

分子の環境	結合定数の範囲(Hz)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ジェミナル	12-15
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ ビシナル(回転なし) { アキシャル-アキシャル 8-12 エクアトリアル-エクアトリアル 2- 8 アキシャル-エクアトリアル 2- 6 }	2-12 8-12 2- 8 2- 6
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ ビシナル(自由回転)	5-9
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array}$ 1,3-位置	<1
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ジェミナル	0.5-3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ビシナル(<i>cis</i>)	7-12
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ビシナル(<i>trans</i>)	13-18
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ビシナル	4-10
$\text{O} = \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ ビシナル	1-3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array}$ アリル(<i>cis</i>)	~0
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \end{array}$ アリル(<i>trans</i>)	0.5-2.5
 オルト メタ パラ	6-9 1-3 0-1

[8] やや複雑なスピンスピン結合

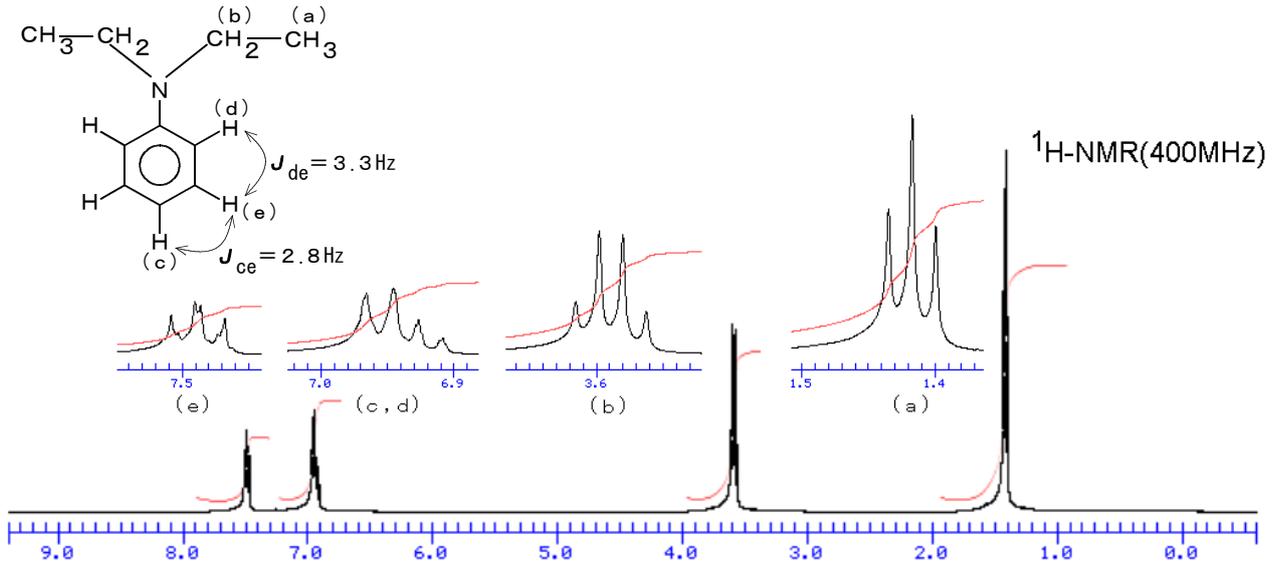


図 17. *N,N*-diethylaniline の高分解能 NMR スペクトル

[問 18] *N,N*-diethylaniline の高分解能 NMR スペクトルで、7.5 ppm の吸収曲線 (歪んだ四重線) を説明せよ。

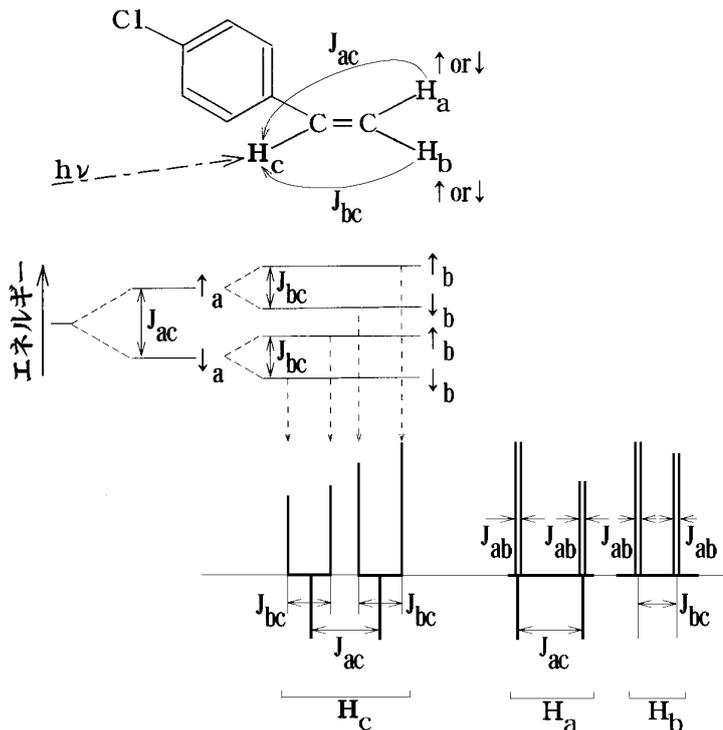
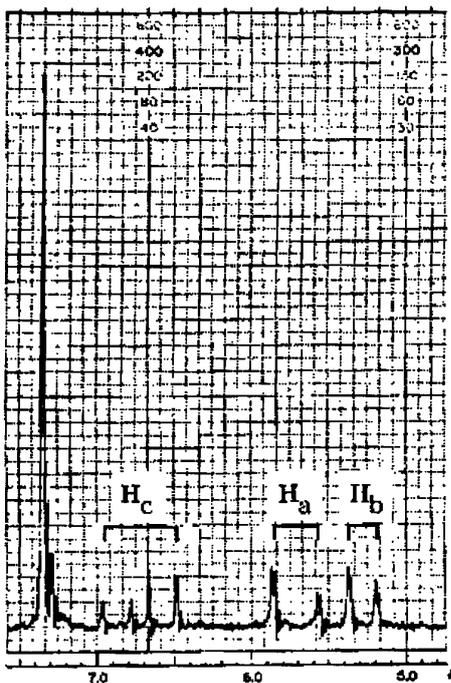
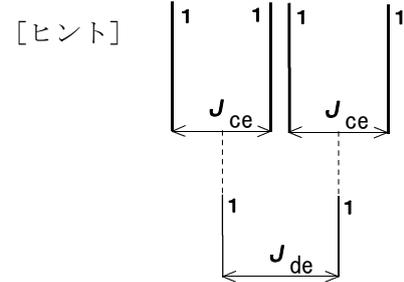
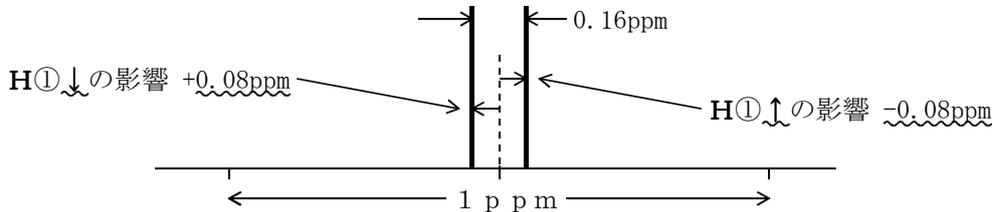


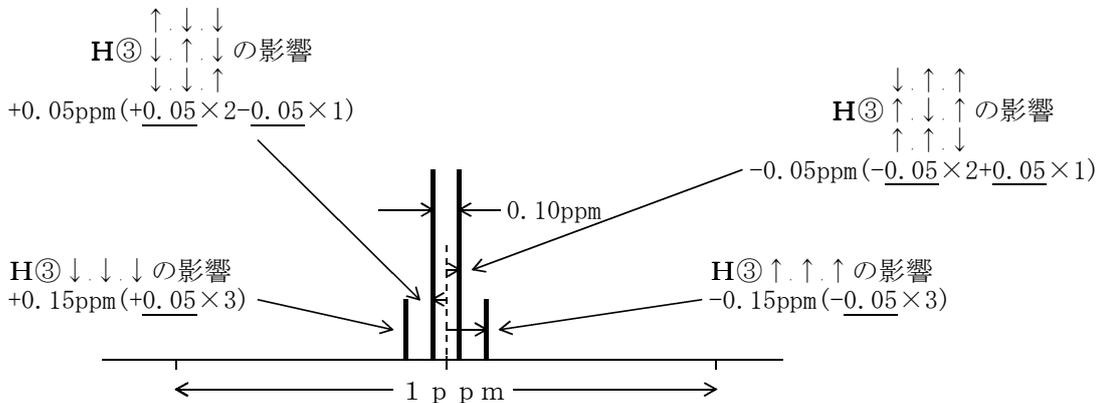
図 16. *p*-chlorostyrene の高分解能 NMR スペクトルでのスピンスピン結合

[問19] ¹H-NMRのスピンスピン結合について、

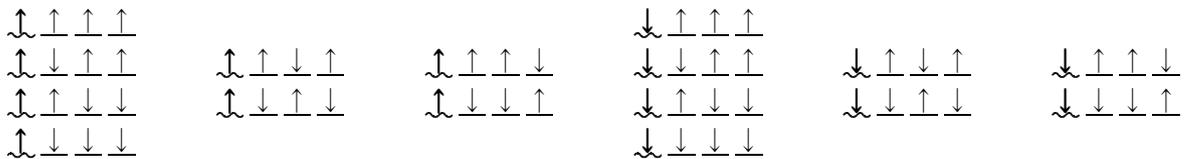
- (a) $\text{H}^{\textcircled{1}}_{\text{R}} > \text{C} = \text{C} < \text{H}^{\textcircled{2}}_{\text{R}}$ の60MHz高分解能NMRの「H[Ⓜ]」の吸収ピークは、結合定数 J が10Hz (60MHzの場合には、0.16ppm)であると、以下のように描けることを理解せよ。ただし、 \uparrow は -0.08ppm、 \downarrow は +0.08ppm 分の影響を与える。



- (b) $\text{R}' > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3^{\textcircled{3}}$ の60MHz高分解能NMRの「H[Ⓜ]」の吸収ピークは、結合定数 J が6Hz (0.10ppm)であると、以下のように描けることを理解せよ。ただし、 \uparrow は -0.05ppm、 \downarrow は +0.05ppm 分の影響を与える。



- (c) $\text{H}^{\textcircled{1}}_{\text{R}} > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3^{\textcircled{3}}$ のH[Ⓜ]が影響を受けるスピンの組み合わせは、以下のようになることを理解せよ。ただし、H[Ⓜ]のスピンは \uparrow 、 \downarrow で、H[Ⓝ]のスピンは \uparrow 、 \downarrow で表わす。

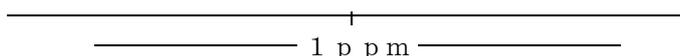


- (d) H[Ⓜ]-H[Ⓜ]の結合定数 J が10Hz (0.16ppm)で、H[Ⓜ]-H[Ⓝ]の結合定数が6Hz (0.10ppm)であると、16組のスピンの組み合わせについて、中心からの吸収位置を計算し、(c)に書き入れよ。

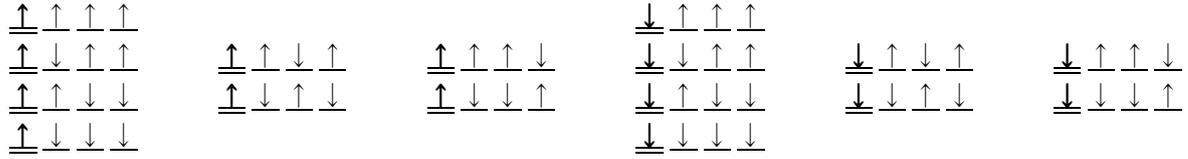
[計算例] $\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$: (+0.08) + (+0.05 + 0.05 - 0.05) = 0.13ppm
 $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$: (-0.08) + (-0.05 + 0.05 - 0.05) = -0.13ppm

- (e) 「H[Ⓜ]」の60MHz高分解能NMRの吸収ピークを、(d)の計算結果を利用して描け。

H[Ⓜ]のピーク



- (f) $\begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{1}} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{2}} \\ \text{CH}_3^{\textcircled{3}} \end{matrix}$ のH[ⓐ]が影響を受けるスピンの組み合わせは、以下のようになることを理解せよ。ただし、H[ⓑ]のスピンは \uparrow , \downarrow で、H[ⓒ]のスピンは \uparrow , \downarrow で表わす。

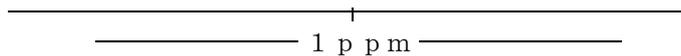


- (g) H[ⓐ]–H[ⓑ]の結合定数 J が 10 Hz (0.16 ppm) で、H[ⓐ]–H[ⓒ]の結合定数が 1.2 Hz (0.02 ppm) であると、16組のスピンの組み合わせについて、中心からの吸収位置を計算し、(f) に書き入れよ。

[計算例] $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$: $(-0.08) + (-0.01 - 0.01 + 0.01) = -0.09 \text{ ppm}$

- (h) 「H[ⓐ]」の 60 MHz 高分解能 NMR の吸収ピークを、(g) の計算結果を利用して描け。

H[ⓐ]のピーク



- (i) $\begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{1}} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{2}} \\ \text{CH}_3^{\textcircled{3}} \end{matrix}$ のH[ⓒ]が影響を受けるスピンの組み合わせは、以下のようになることを理解せよ。ただし、H[ⓐ]のスピンは \uparrow , \downarrow で、H[ⓑ]のスピンは \uparrow , \downarrow で表わす。

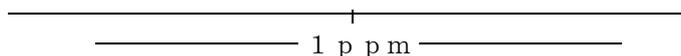


- (j) H[ⓐ]–H[ⓒ]の結合定数 J が 1.2 Hz (0.02 ppm) で、H[ⓑ]–H[ⓒ]の結合定数が 6 Hz (0.10 ppm) であると、4組のスピンの組み合わせについて、中心からの吸収位置を計算し、(i) に書き入れよ。

[計算例] $\downarrow\uparrow$: $(+0.01) + (-0.05) = -0.04 \text{ ppm}$

- (k) 「H[ⓒ]」の 60 MHz 高分解能 NMR の吸収ピークを、(j) の計算結果を利用して描け。

H[ⓒ]のピーク



- (l) $\begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{1}} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{H}^{\textcircled{2}} \\ \text{CH}_3^{\textcircled{3}} \end{matrix}$ の 60 MHz 高分解能 NMR スペクトルを描け。ただし、H[ⓐ]の δ 値は 6.3 ppm, H[ⓑ] は 5.6 ppm, H[ⓒ] は 1.7 ppm である。

[問20] 純粋なエタノールの60MHzでの高分解能プロトンNMRスペクトルを描け。

プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
$\delta(a) = 1.2 \text{ ppm}$	$J_{a-c} = 6 \text{ Hz}$	(a) (c) (b)
$\delta(b) = 2.6 \text{ ppm}$	$J_{b-c} = 4.5 \text{ Hz}$	
$\delta(c) = 3.7 \text{ ppm}$		

[問21] 純粋なプロパノールの60MHzでの高分解能プロトンNMRスペクトルを描け。

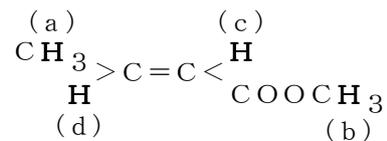
プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\delta(a) = 1.0 \text{ ppm}$	$J_{a-b} = 6 \text{ Hz}$	(a) (b) (d) (c)
$\delta(b) = 1.6 \text{ ppm}$	$J_{b-d} = 7 \text{ Hz}$	
$\delta(c) = 2.3 \text{ ppm}$	$J_{c-d} = 4.5 \text{ Hz}$	
$\delta(d) = 3.6 \text{ ppm}$		

[問22] メタクリル酸メチルの60MHzでの高分解能NMRスペクトルを描け。

プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数	(c) (a)
$\delta(a) = 1.9 \text{ ppm}$	$J_{ac} = 1.6 \text{ Hz}$	$\text{H} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{matrix}$
$\delta(b) = 3.8 \text{ ppm}$	$J_{ad} = 1.0 \text{ Hz}$	(d) (b)
$\delta(c) = 5.6 \text{ ppm}$	$J_{cd} = 1.7 \text{ Hz}$	
$\delta(d) = 6.1 \text{ ppm}$		

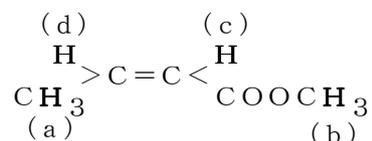
[問23] クロトン酸メチルの60MHzでの高分解能NMRスペクトルを描け。

プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数
$\delta(a) = 1.9 \text{ ppm}$	$J_{ac} = 1.7 \text{ Hz}$
$\delta(b) = 3.7 \text{ ppm}$	$J_{ad} = 6.9 \text{ Hz}$
$\delta(c) = 5.8 \text{ ppm}$	$J_{cd} = 15.5 \text{ Hz}$
$\delta(d) = 6.9 \text{ ppm}$	



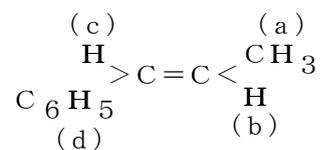
[問24] イソクロトン酸メチルの60MHzでの高分解能NMRスペクトルを描け。

プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数
$\delta(a) = 2.1 \text{ ppm}$	$J_{ac} = 1.8 \text{ Hz}$
$\delta(b) = 3.6 \text{ ppm}$	$J_{ad} = 7.3 \text{ Hz}$
$\delta(c) = 5.7 \text{ ppm}$	$J_{cd} = 11.4 \text{ Hz}$
$\delta(d) = 6.3 \text{ ppm}$	

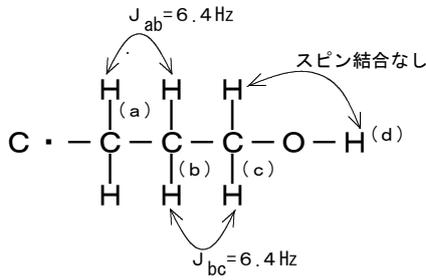


[問25] *trans*- β -メチルスチレンの60MHzでの高分解能NMRスペクトルを描け。

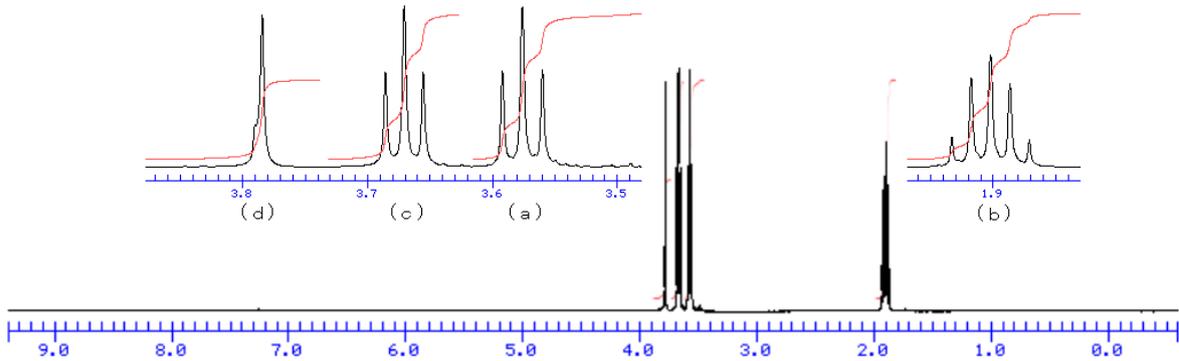
プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数
$\delta(a) = 1.7 \text{ ppm}$	$J_{ab} = 7 \text{ Hz}$
$\delta(b) = 5.7 \text{ ppm}$	$J_{bc} = 15 \text{ Hz}$
$\delta(c) = 6.6 \text{ ppm}$	$J_{ac} = 0.3 \text{ Hz}$
$\delta(d) = 7.3 \text{ ppm}$	



[問26] C1CH₂CH₂CH₂OHの400MHzプロトンNMRスペクトルを示す。δ 1.9 ppmの吸収曲線を説明せよ。

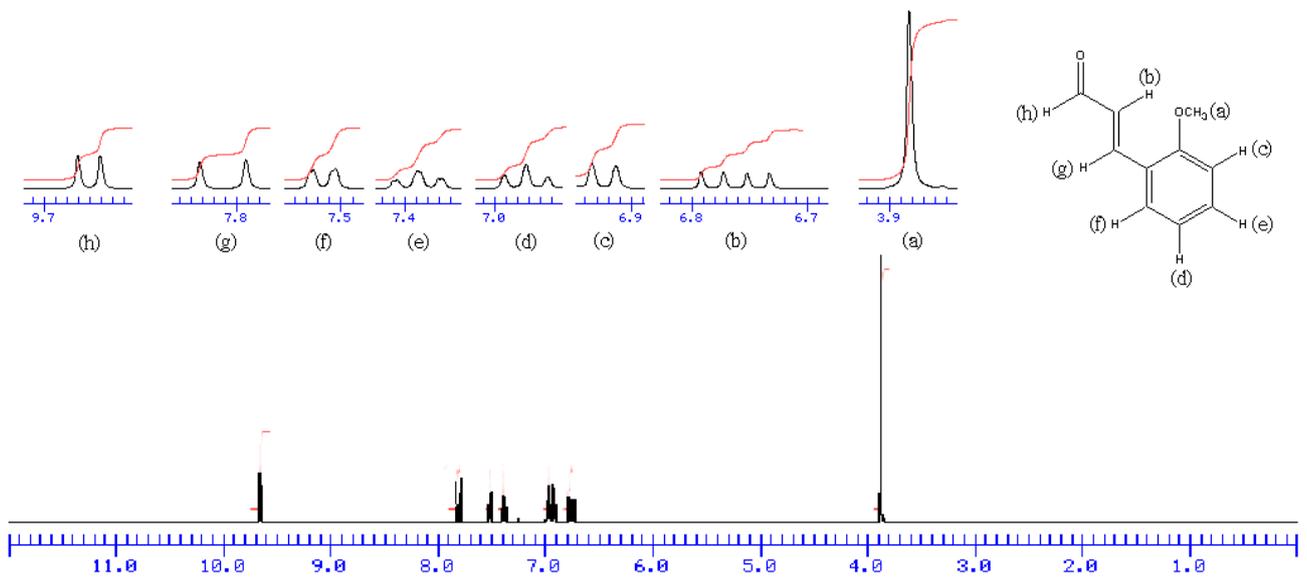


¹H-NMR(400MHz)

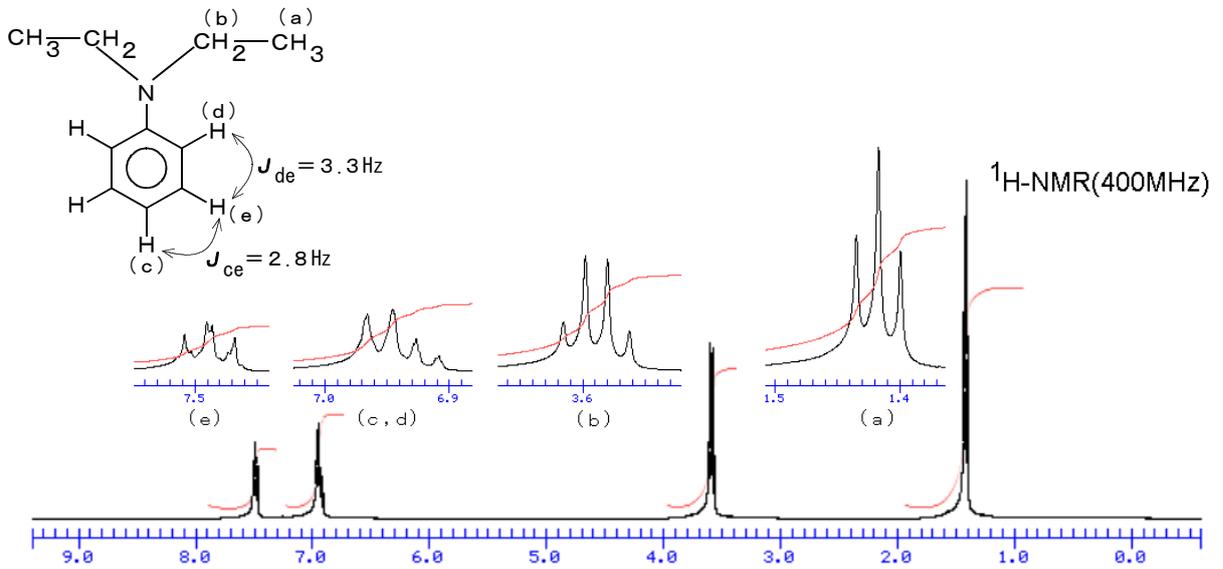


[問27] 2-methoxycinnamaldehyde (3-(2-methoxyphenyl)propenal) の400MHzプロトンNMRスペクトルを示す。

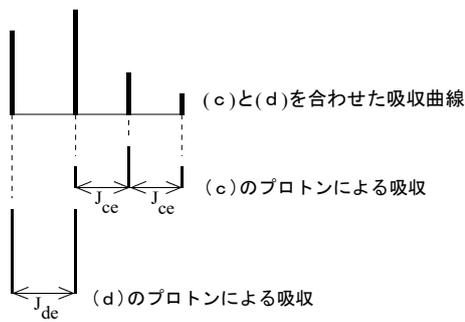
- (a) 6.9 ppm, 7.5 ppm, 7.8 ppm, 9.7 ppmの吸収曲線から、スピン結合定数を求めよ。
- (b) 6.8 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。
- (c) 7.0 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。
- (d) 7.4 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。



[問28] *N,N*-diethylaniline の δ 6.9 – 7.0 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。



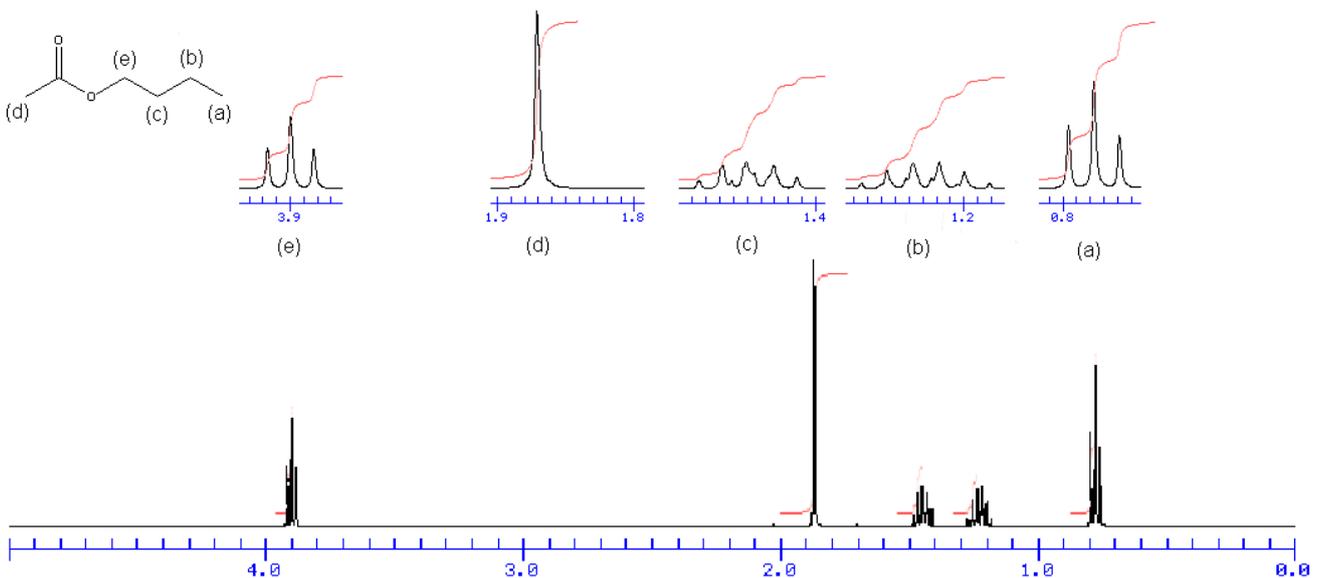
[ヒント]



[問29] butyl acetate (butyl ethanoate) の 400 MHz プロトンNMR スペクトルを示す。

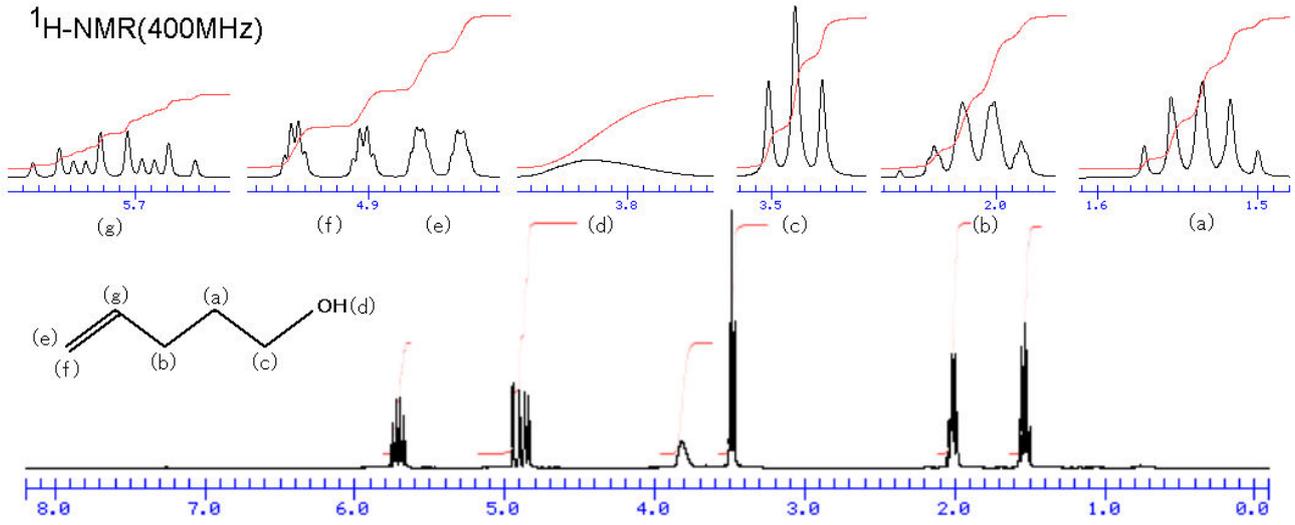
(a) 1.2 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。

(b) 1.4 ppmのプロトン吸収曲線を説明せよ。

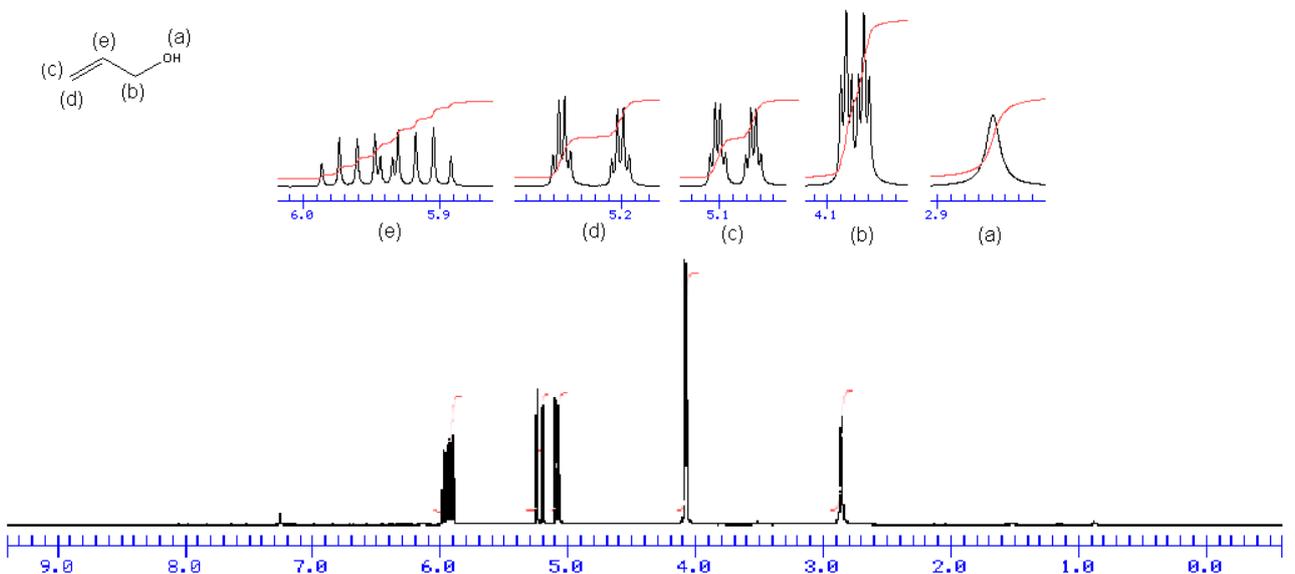


[問30] 4-penten-1-ol の 400MHz プロトンNMR スペクトルを示す。

- (a) プロトン(c)の吸収曲線から、結合定数 J_{ac} の値を求めよ。
 (b) プロトン(g)の吸収曲線を説明せよ。
 (c) 結合定数 J_{bg} , J_{eg} , J_{fg} の値が、それぞれ、6.6 Hz, 10.3 Hz, 17.0 Hzであることを確かめよ。



[問31] allyl alcohol (2-propenol) の 400MHz プロトンNMR スペクトルを示す。(a)~(e)のプロトンの吸収曲線を説明せよ。特に、(e)は、(b), (c), (d)とスピンスピン結合をしていて、複雑な吸収曲線を示している。e-b, e-c, e-dの結合定数を求めるとともに、(e)のプロトン吸収曲線を説明せよ。



[9] 化学交換

OH, NH

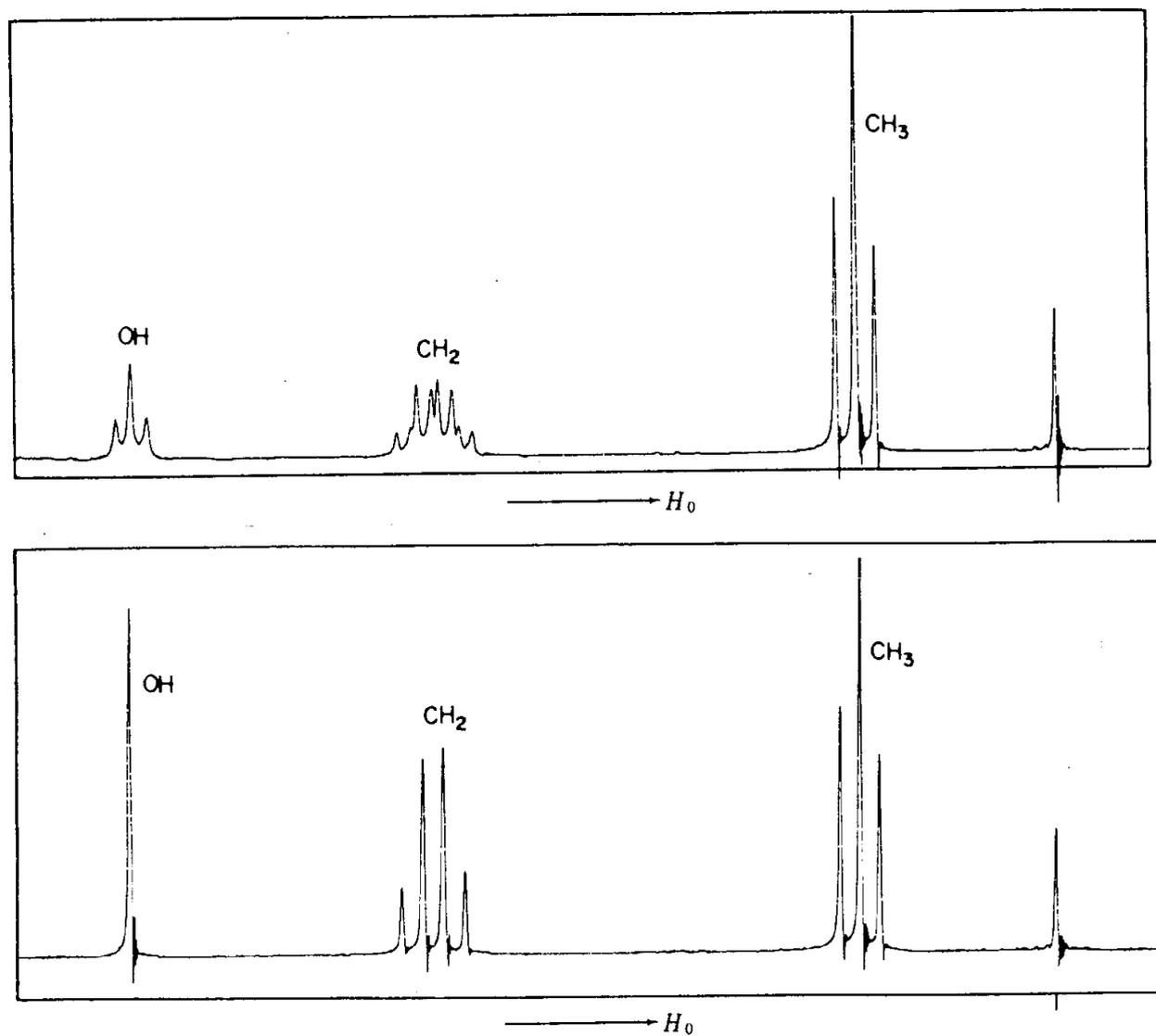


図18. エタノールの高分解能NMRスペクトル

(上) 精製エタノール

(下) 微量の酸を添加したエタノール

[10] 窒素原子の影響

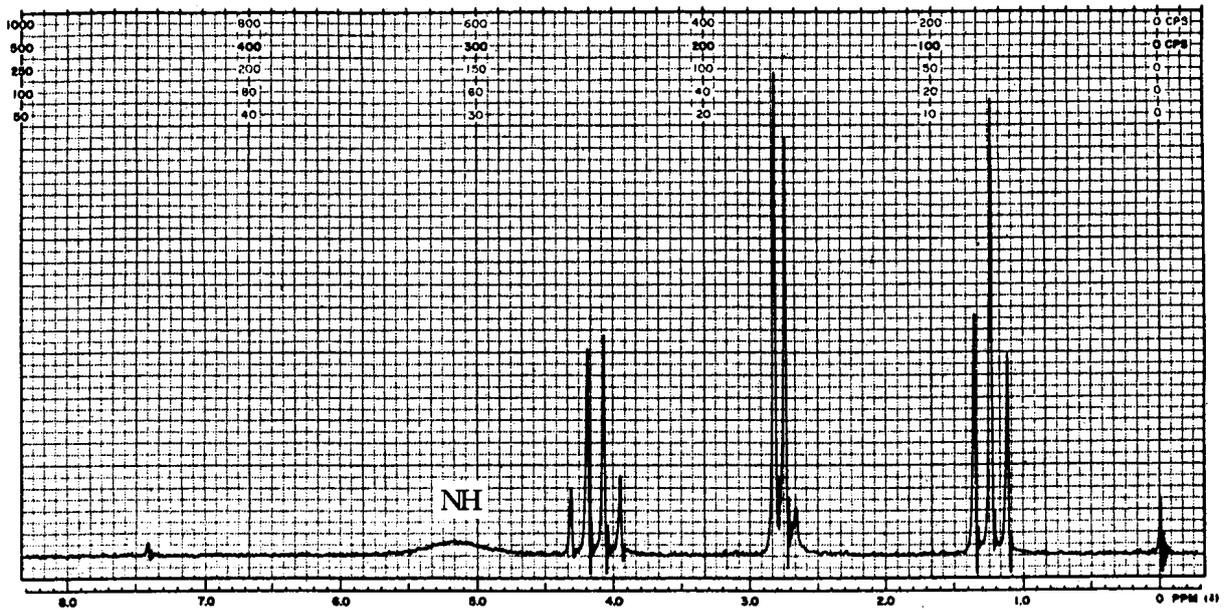


図19. N-メチルウレタン $\text{CH}_3\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_3$ の高分解能NMRスペクトル

表6. NHプロトンの化学交換速度とピークの形状

	窒素の結合しているプロトン	窒素原子の隣の CH_3 , CH_2 , CH
速い化学交換	鋭い一重線	NHとのスピンスピン結合なし
遅い化学交換	幅広一重線	NHとのスピンスピン結合あり

[問32] N-メチルウレタンのNHプロトンの化学交換が速くなる条件にしたとき、予想される高分解能NMRスペクトルを描け。

[1 1] スピンデカップリング (spin decoupling)

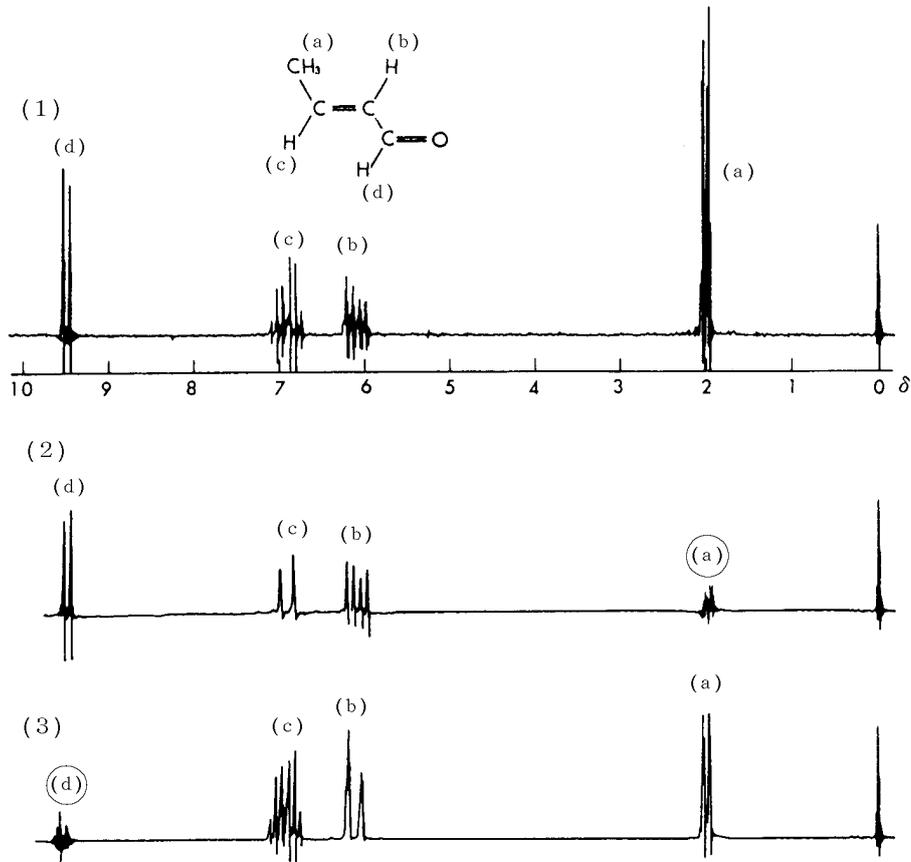
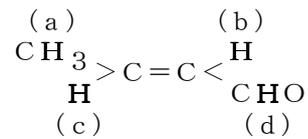


図 20. クロトンアルデヒドにおけるスピンデカップリング

[問 3 3] クロトンアルデヒドについて、スピンデカップリングをしたときの NMR スペクトルを描け。

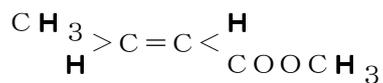
プロトンの化学シフト	スピンスピン結合定数
$\delta(a) = 2.0 \text{ ppm}$	$J_{ab} = 1.5 \text{ Hz}$
$\delta(b) = 6.1 \text{ ppm}$	$J_{ac} = 6.8 \text{ Hz}$
$\delta(c) = 6.9 \text{ ppm}$	$J_{bc} = 15.5 \text{ Hz}$
$\delta(d) = 9.5 \text{ ppm}$	$J_{bd} = 7.8 \text{ Hz}$



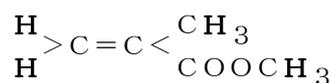
(a) プロトン(b)に対してスピンデカップリングをしたとき

(b) プロトン(c)に対してスピンデカップリングをしたとき

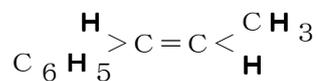
[問34] クロトン酸メチル（[問23] 参照）のプロトンのそれぞれに対してスピンドカップリングをしたときの高分解能NMRスペクトルを描け。



[問35] メタクリル酸メチル（[問22] 参照）のプロトンのそれぞれに対してスピンドカップリングをしたときの高分解能NMRスペクトルを描け。

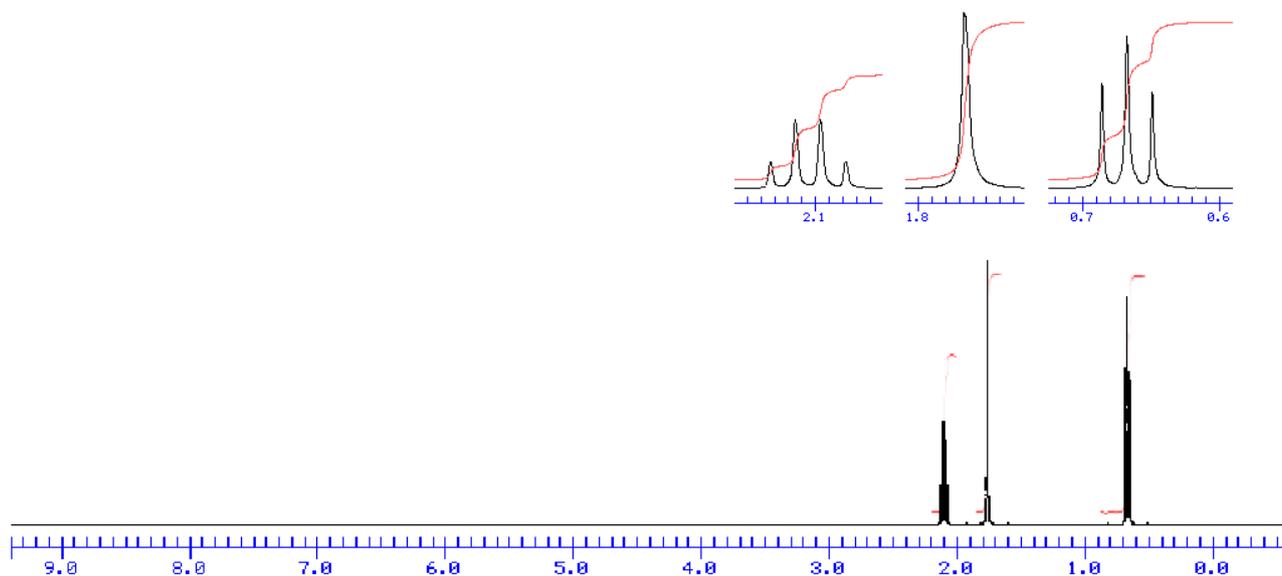


[問36] *trans*- β -メチルスチレン（[問25] 参照）のプロトンのそれぞれに対してスピンドカップリングをしたときの高分解能NMRスペクトルを描け。



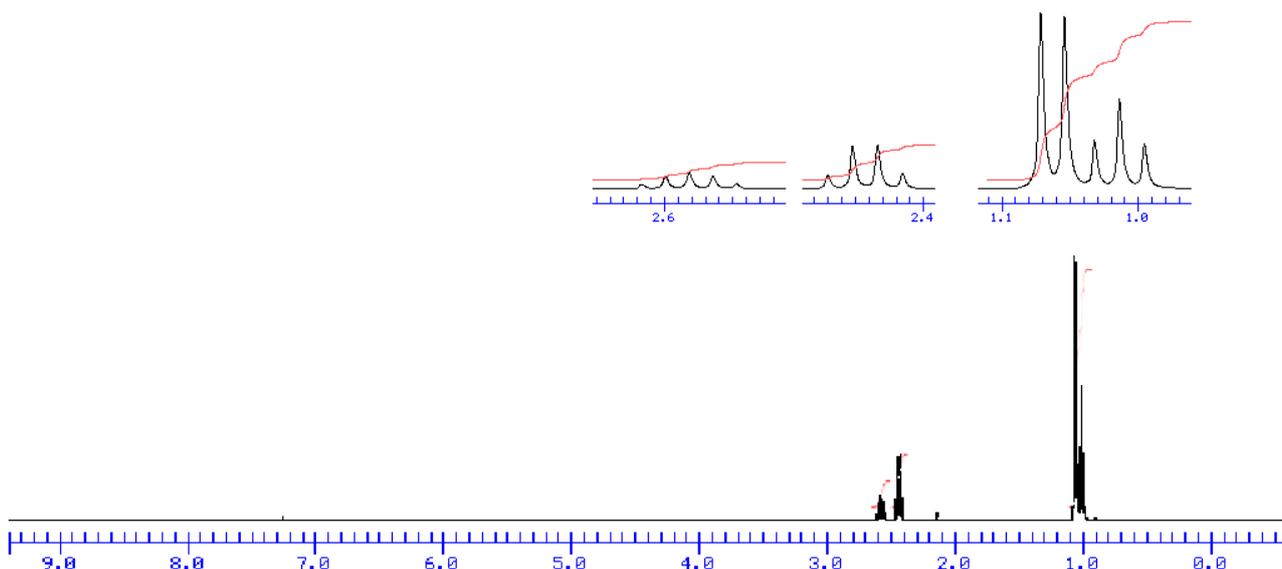
[12] NMRスペクトルによる構造決定

[問37] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ の構造を決定せよ。

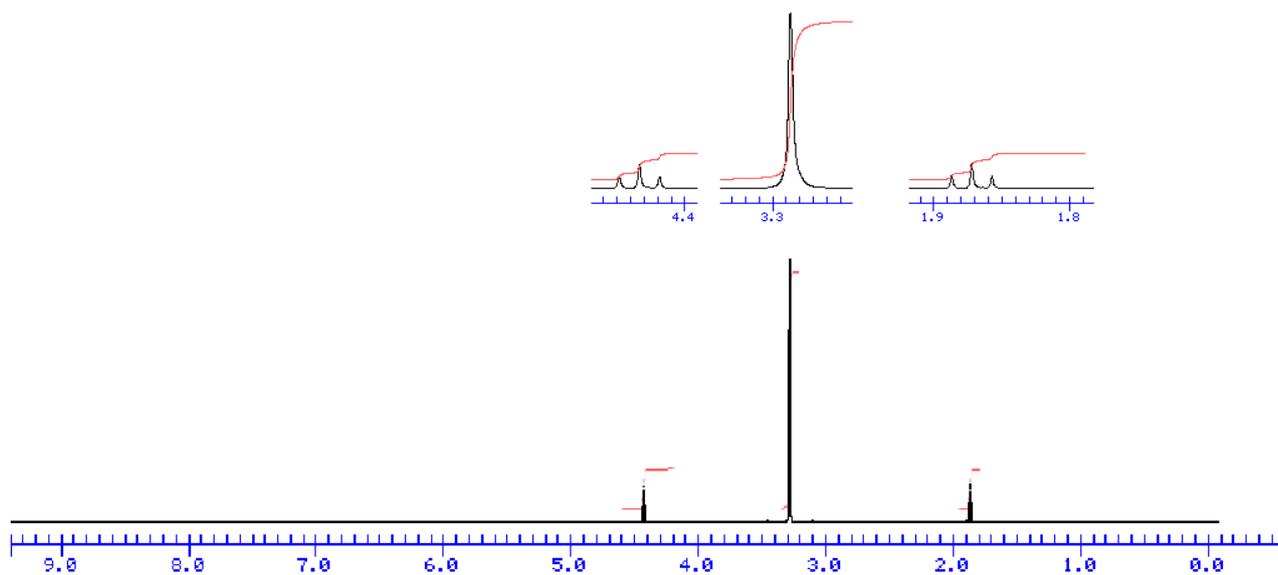


(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/HNMR.html>)

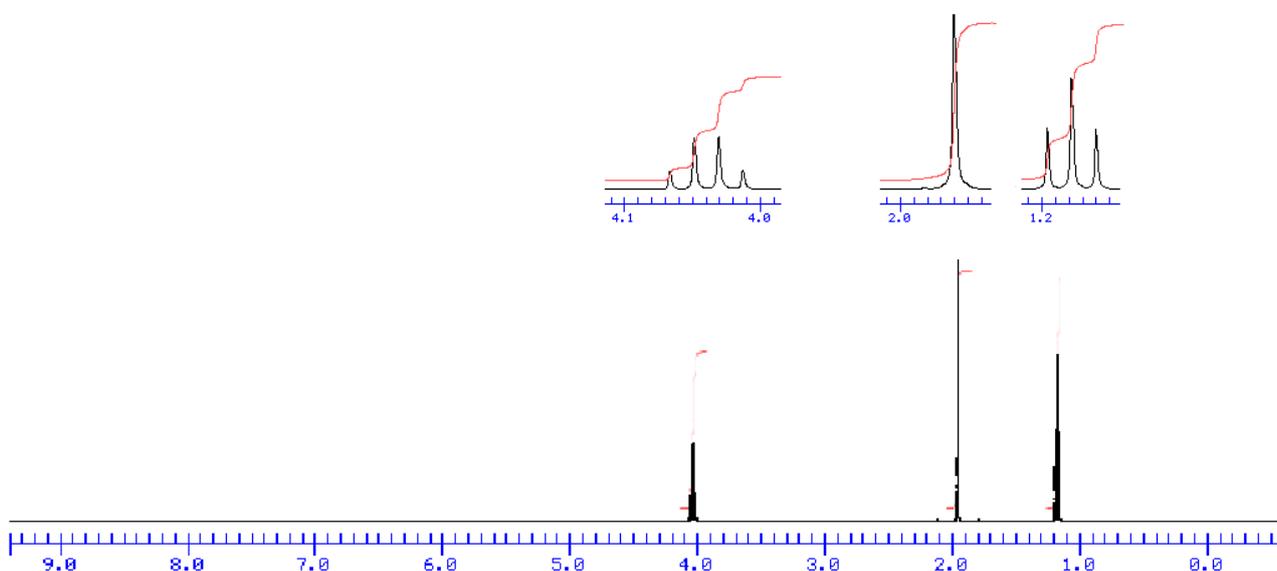
[問38] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ の構造を決定せよ。



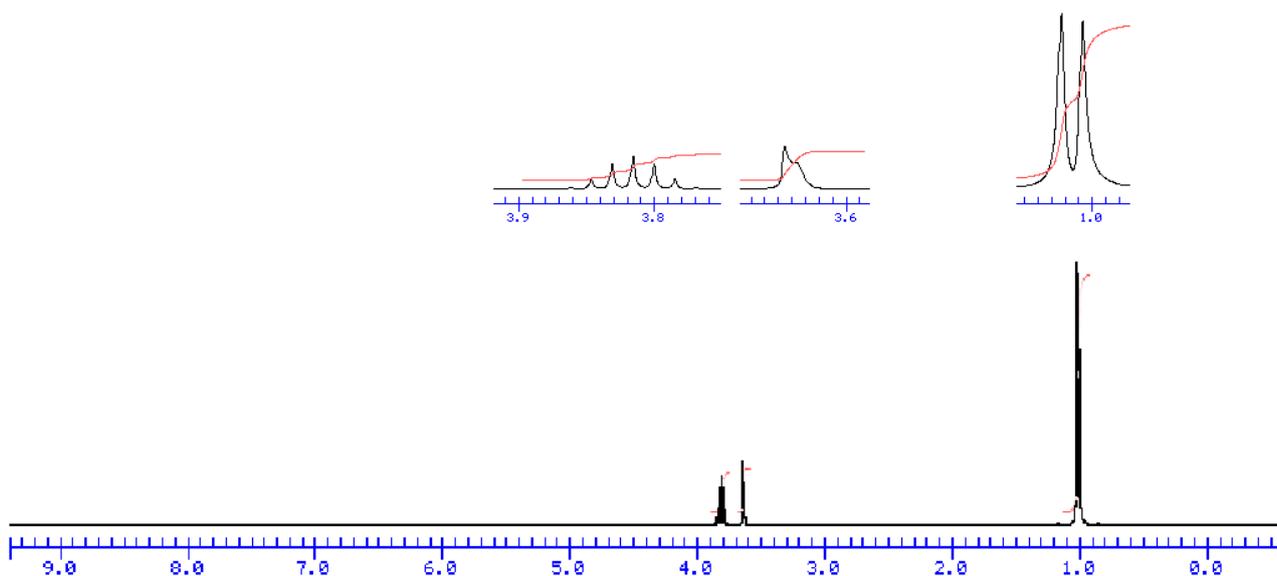
[問39] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$ の構造を決定せよ。



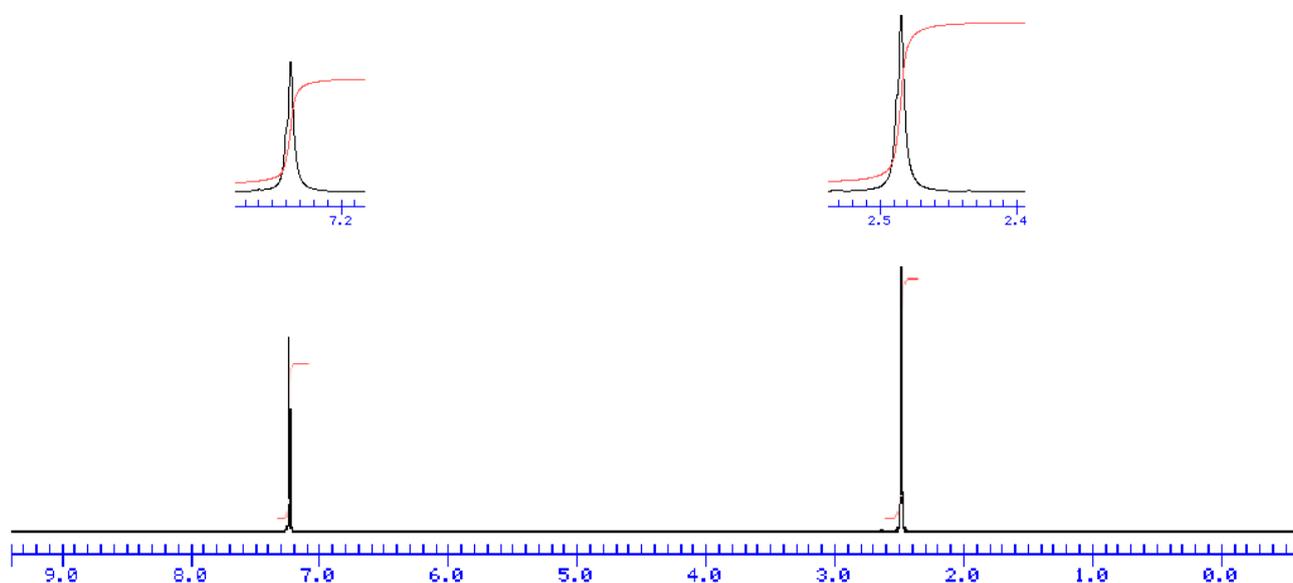
[問40] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ の構造を決定せよ。



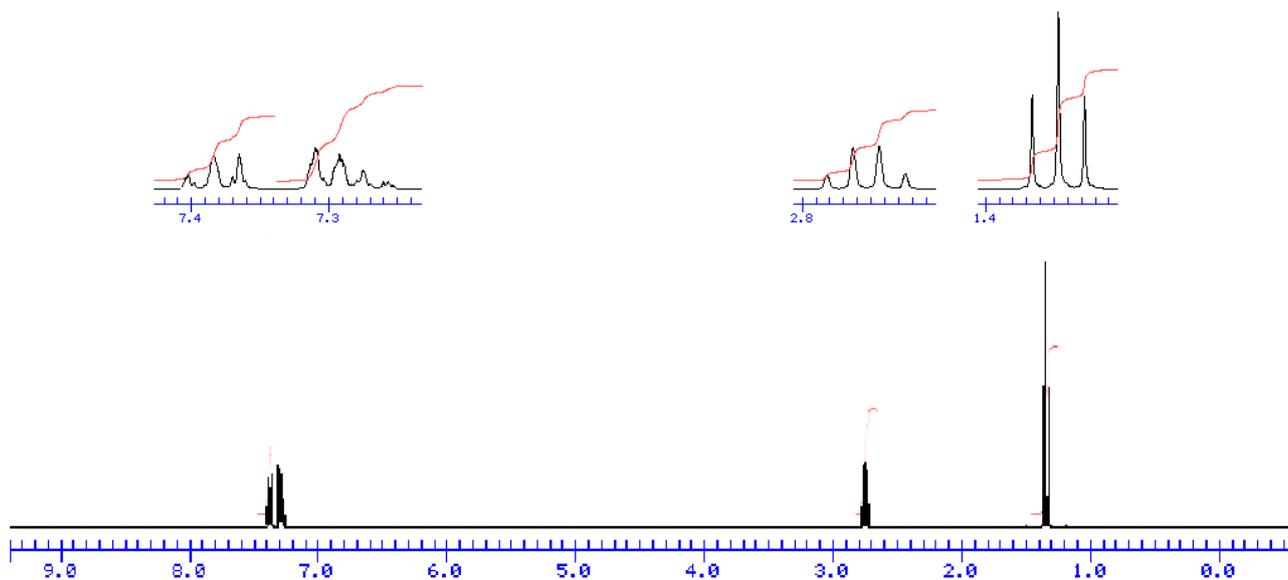
[問4 1] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ の構造を決定せよ。



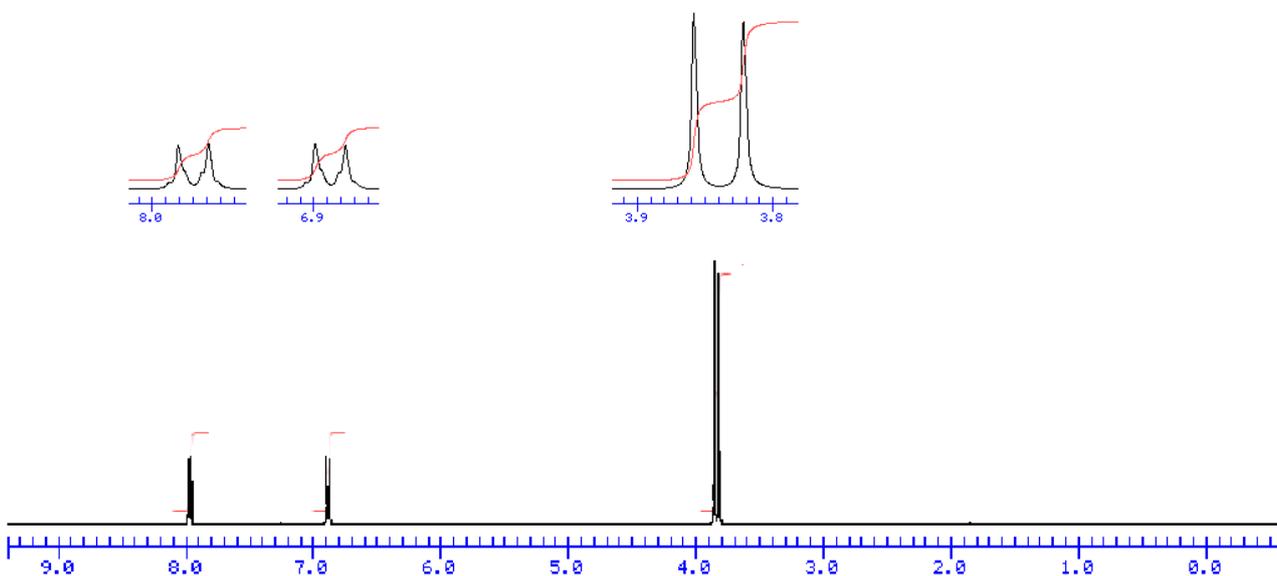
[問4 2] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 C_8H_{10} の構造を決定せよ。



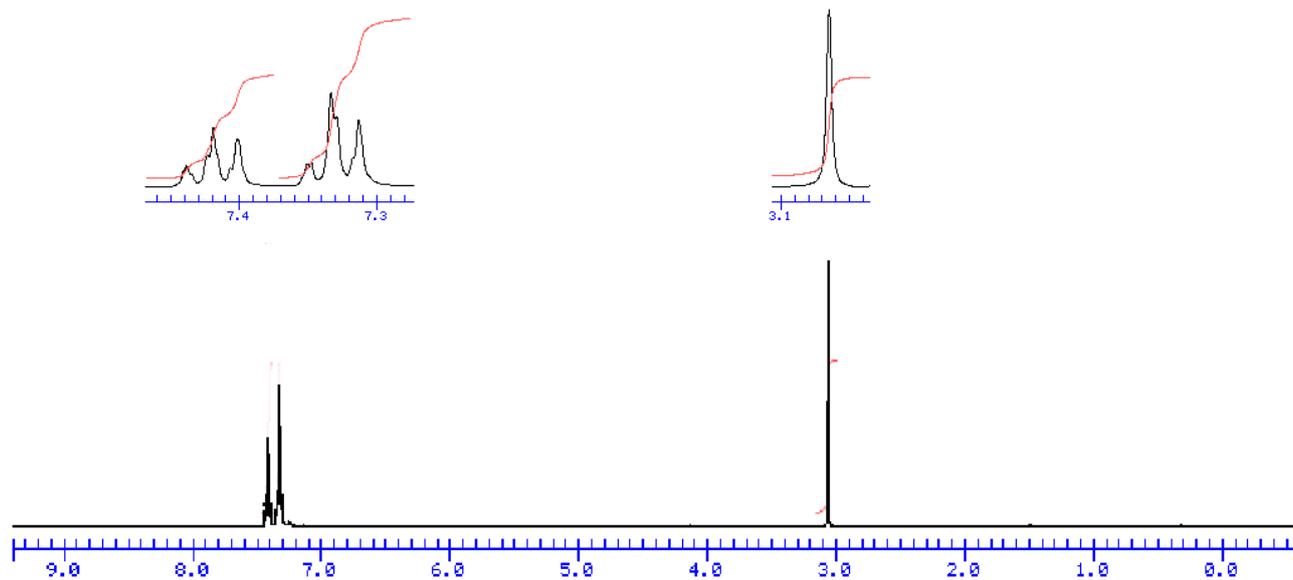
[問43] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 C_8H_{10} の構造を決定せよ。



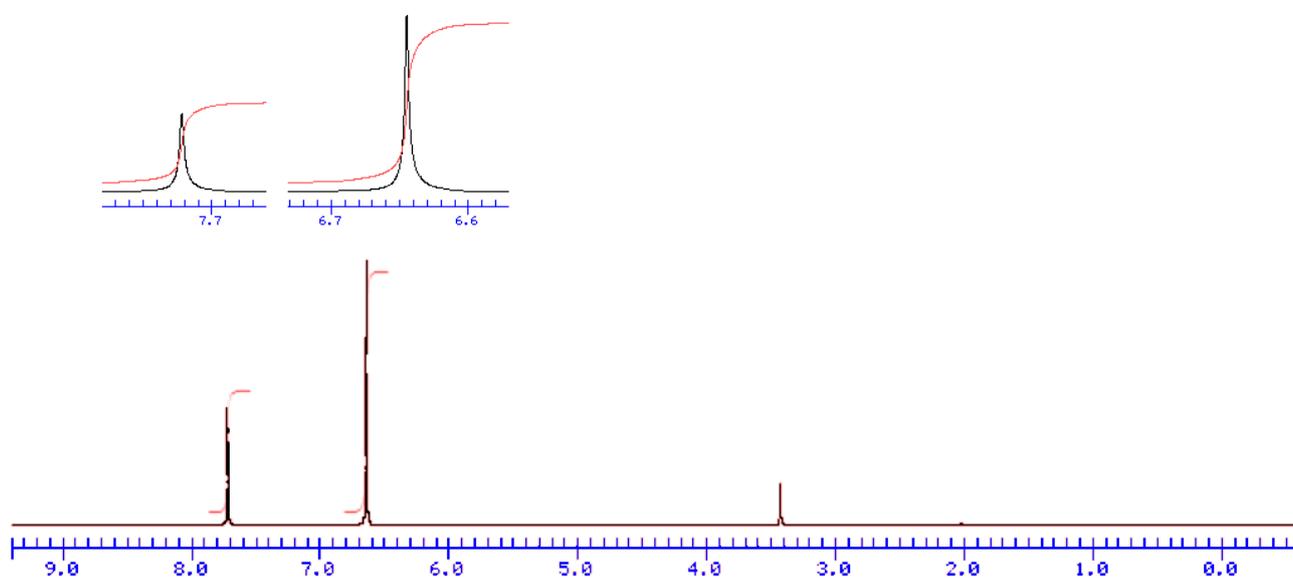
[問44] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ の構造を決定せよ。



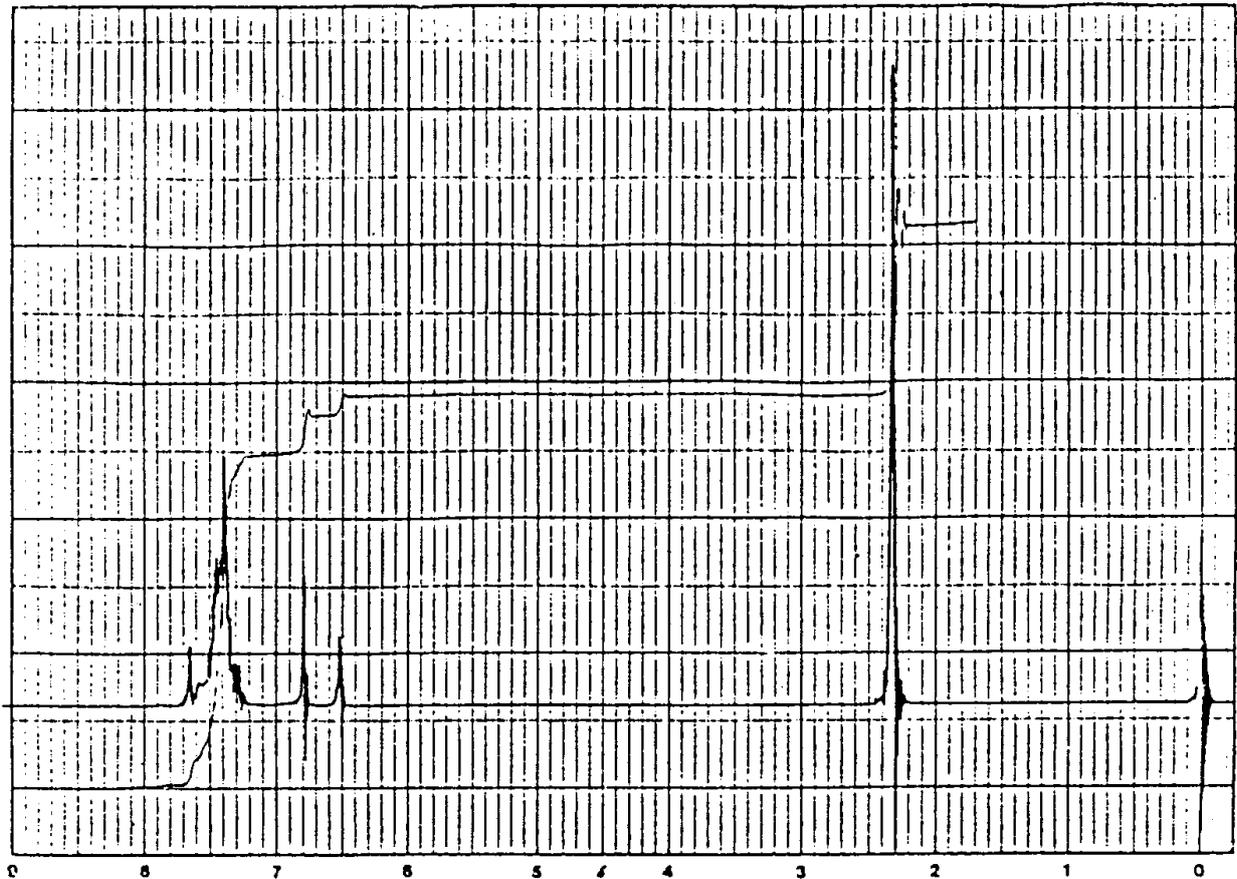
[問45] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ の構造を決定せよ。



[問46] 400MHzのNMRスペクトルから、化合物 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ の構造を決定せよ。

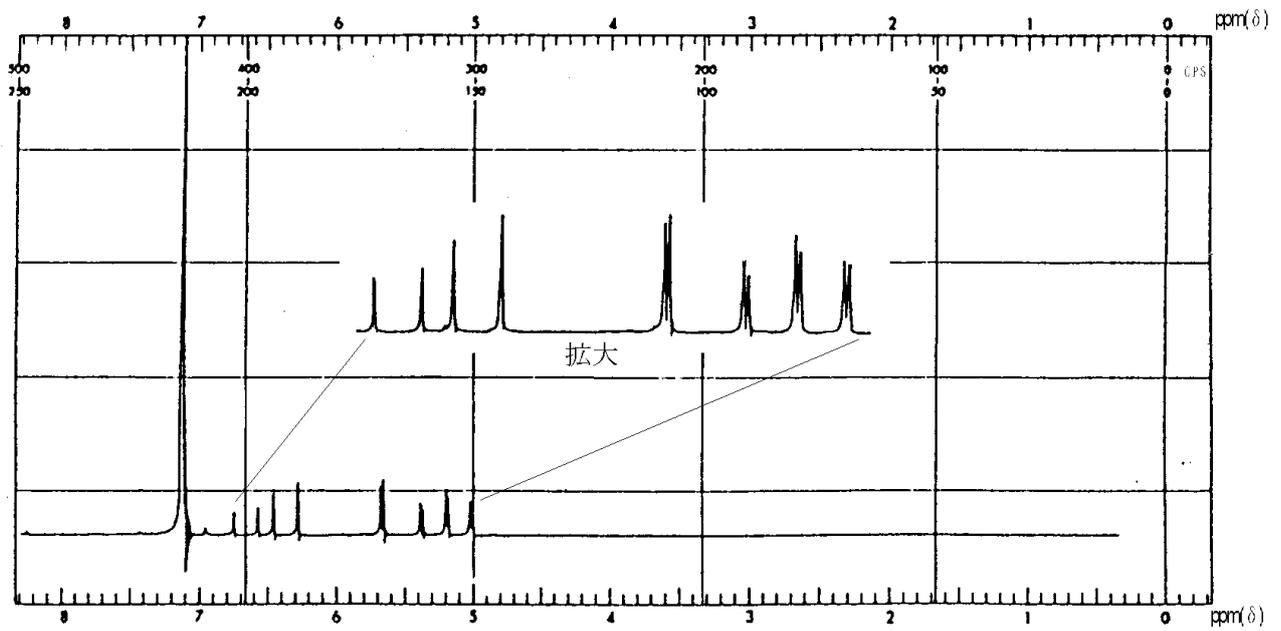


[問47] 化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (淡黄色固体) の高分解能NMRスペクトル (60MHz) から構造を決める。



- (a) $\delta 7.2 \sim 7.7$, $\delta 6.5 \sim 6.8$, $\delta 2.3$ の3ヶ所のプロトンの数を, 積分曲線から求めよ。
- (b) 高磁場側の吸収ピーク ($\delta 2.3$) は, どのような環境にあるプロトンか。化学シフトとプロトン数から推定せよ。
- (c) $\delta 6.5 \sim 6.8$ の2本の吸収ピークは, 1個のプロトンによる吸収であり, 他のプロトンとのスピンスピン結合の結果, 二重線になったものである。化学シフトと結合定数 (J値) から, このプロトンの環境を推定せよ。
- (d) $\delta 6.5 \sim 6.8$ の二重線から, このプロトンとスピンスピン結合の相手となっている (二重線だから, ただ1個の) プロトンが存在するはずである。この相手となっている (1個の) プロトンが吸収しているピーク (このピークも二重線が予想される) を, スペクトルから見いだせ。
- (e) $\delta 7.2 \sim 7.7$ の複雑な吸収ピークを形成している数個のプロトンがある。この吸収ピークを説明できる部分構造を書け。
- (f) このスペクトルに矛盾しない全体構造を書け。

[問48] 化合物 $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$ の構造を、NMRスペクトル (60MHz) から決める。



(a) 各ピークのプロトン数を、下に示す。

- A : δ 5.0 ~ 5.2 1個
 B : δ 5.4 ~ 5.7 1個
 C : δ 6.3 ~ 6.8 1個
 D : δ 7.1 4個

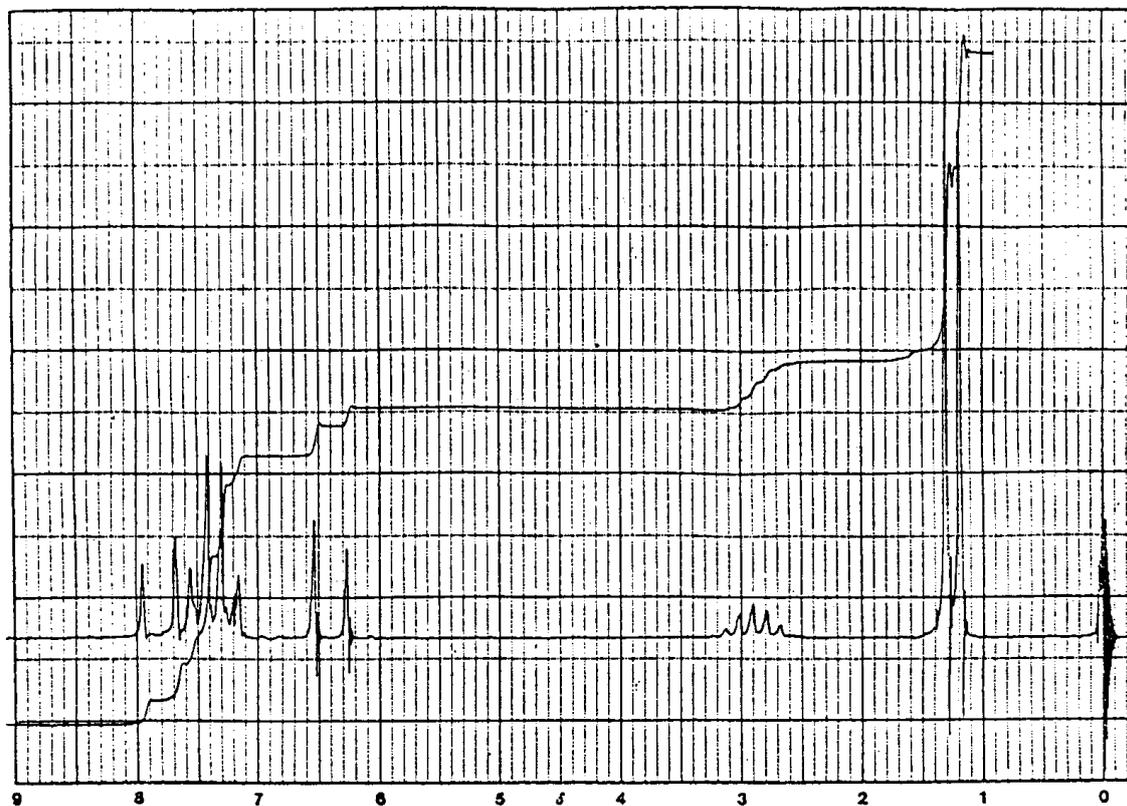
(b) A, B, Cの3種類のプロトンは、互いにスピンスピン結合をしている。結合定数 J_{AB} , J_{BC} , J_{AC} を求めよ。

(c) A, B, Cの3種類のプロトンの間の結合定数 (J値) から、この3種類のプロトンについて矛盾しない部分構造を書き、部分構造中の水素原子と、それに対応するスペクトル中のピークとを、線で結べ。

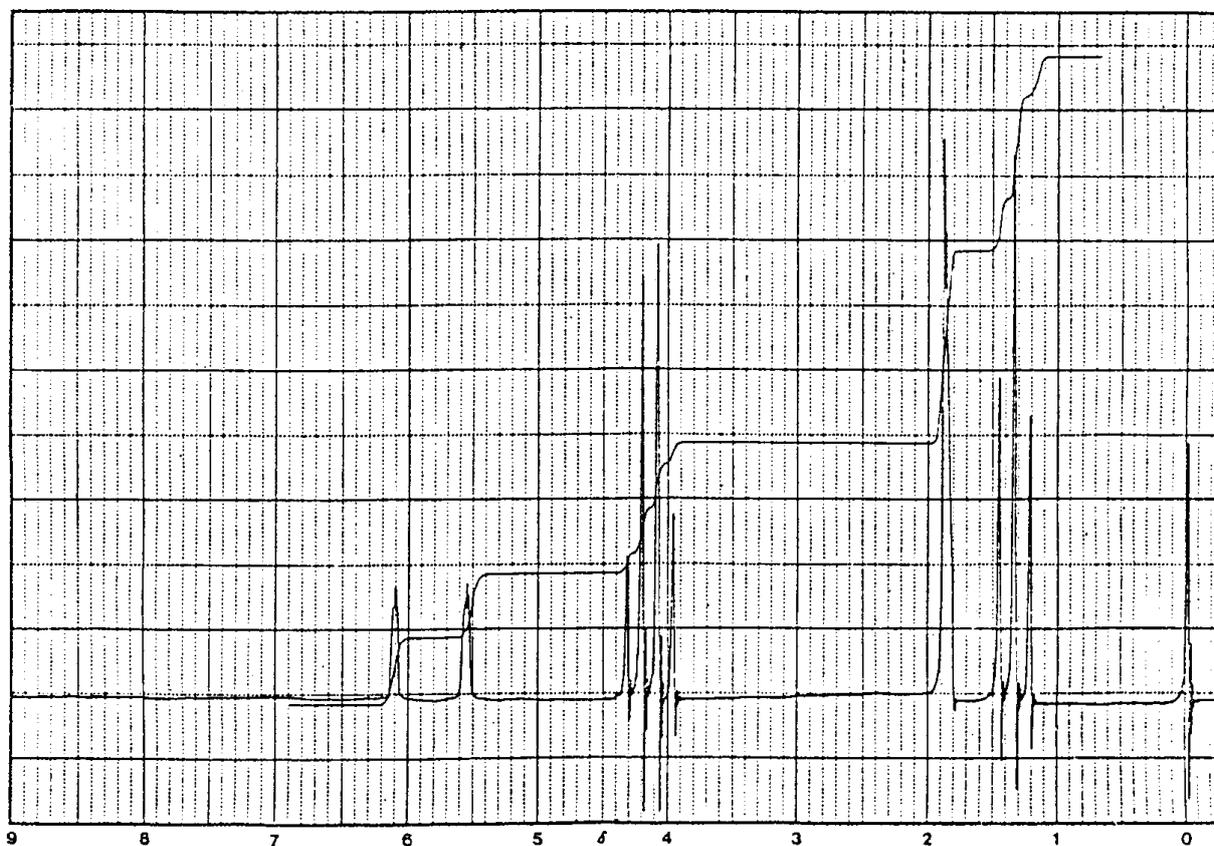
(d) この化合物 (IRスペクトルから、ベンゼンの1, 4-置換体であることが判明している) の構造を決めよ。

[問49] カルボン酸 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ の構造を, NMRスペクトル (60MHz) から決める。

ただし, カルボキシル基のプロトンの吸収は $\delta 10\sim 13$ にあるので, スペクトルには示されていない。



[問50] 化合物 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ の構造を, NMRスペクトル (60MHz) から決めよ。



[13] 参考図書

- (1) E. プレシユ 他 (中西 香爾 他) 「有機化合物スペクトルデータ集」
講談社サイエンティフィック, 1982
- (2) R. J. Abraham, P. Loftus (竹内 敬人) 「 ^1H および ^{13}C NMR 概説」
化学同人, 1981
- (3) D. J. Pasto, C. R. Johnson (平田 義正 他) 「有機化合物の構造決定法」
東京化学同人, 1980, p151
- (4) 田中 誠之, 飯田 芳男 「機器分析」裳華房, 1979, p196
- (5) J. W. ロビンソン (氏平 祐輔) 「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p399
- (6) E. J. Haws (竹内 敬人) 「プログラム学習 NMR入門」講談社サイエンティフィック,
1978
- (7) 武内 次夫編 「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p419
- (8) L. M. Jackman (清水 博) 「核磁気共鳴—その有機化学への応用—」東京化学同人,
1968

