

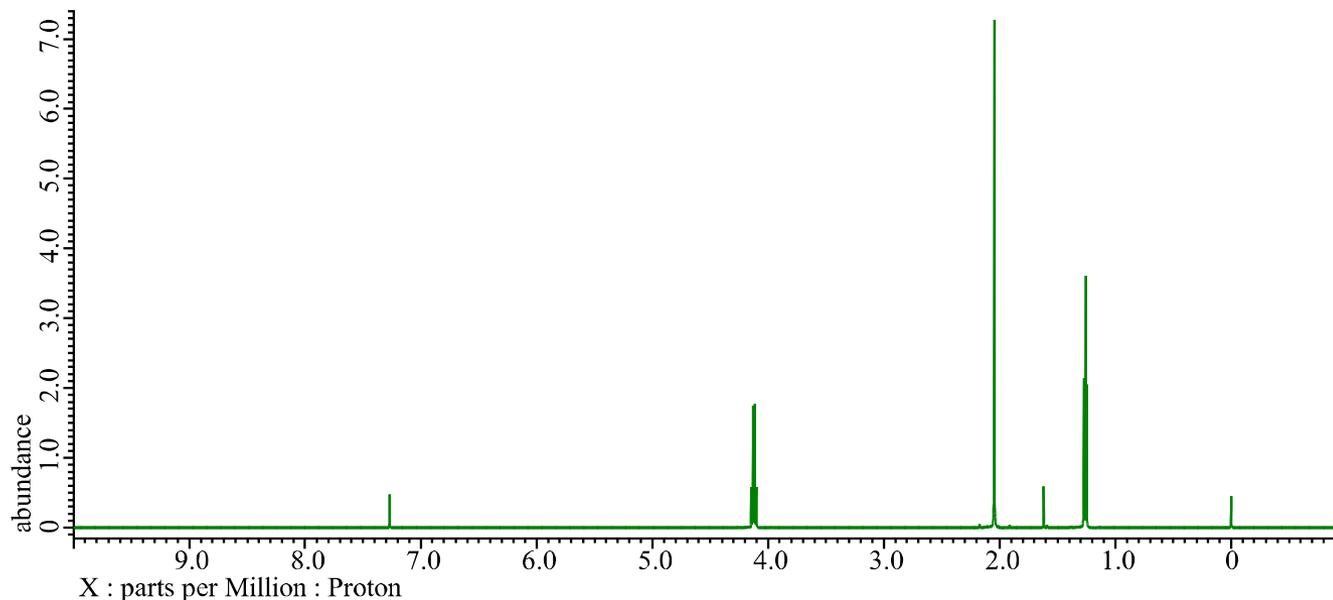
NMRスペクトルの見方

1. ^1H NMRについて

2. ^{13}C NMRについて

3. 簡単なスペクトル解析

1. ^1H NMRについて

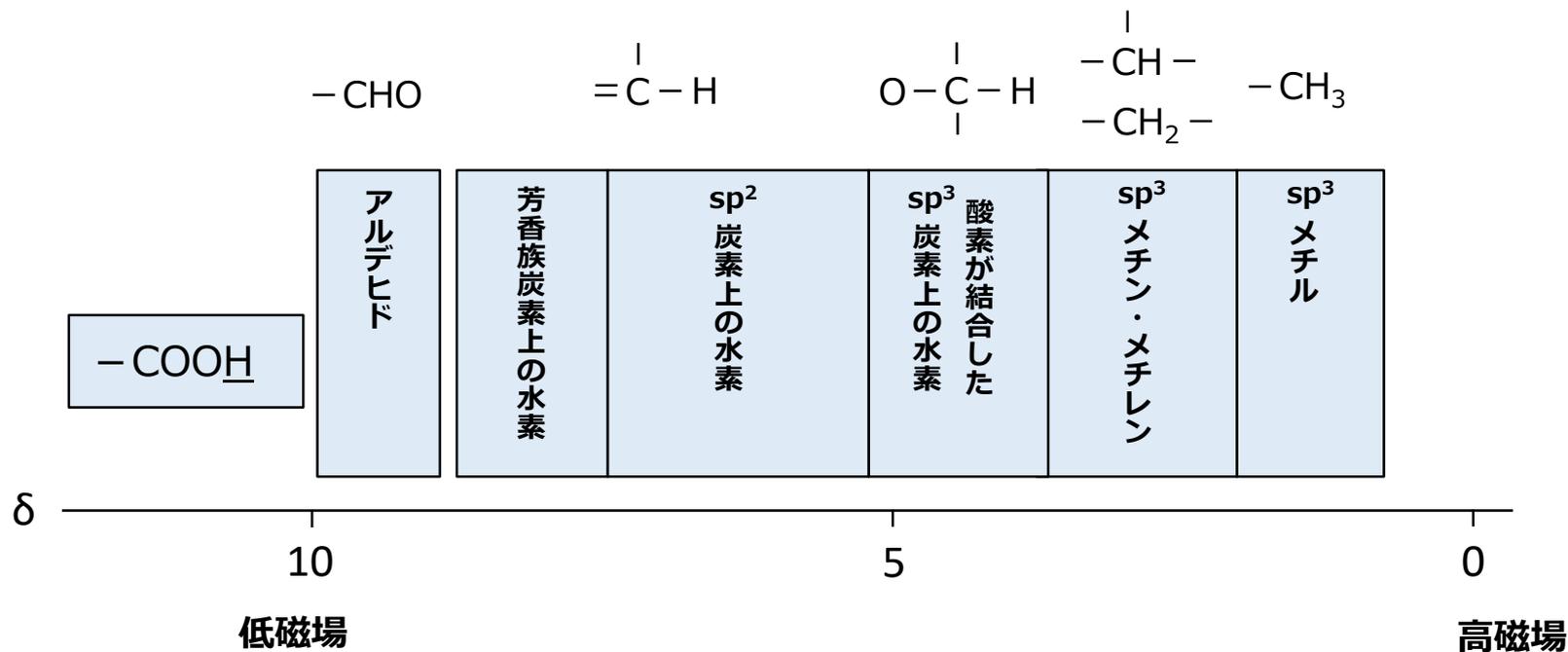


^1H NMRから得られる情報

- 化学シフト → 置換基の帰属
- 積分値 (面積強度) → ^1H の数の帰属
- スピン結合 (分裂パターン) → 構造のつながりの帰属
- 重水素交換 → 交換性 ^1H の帰属

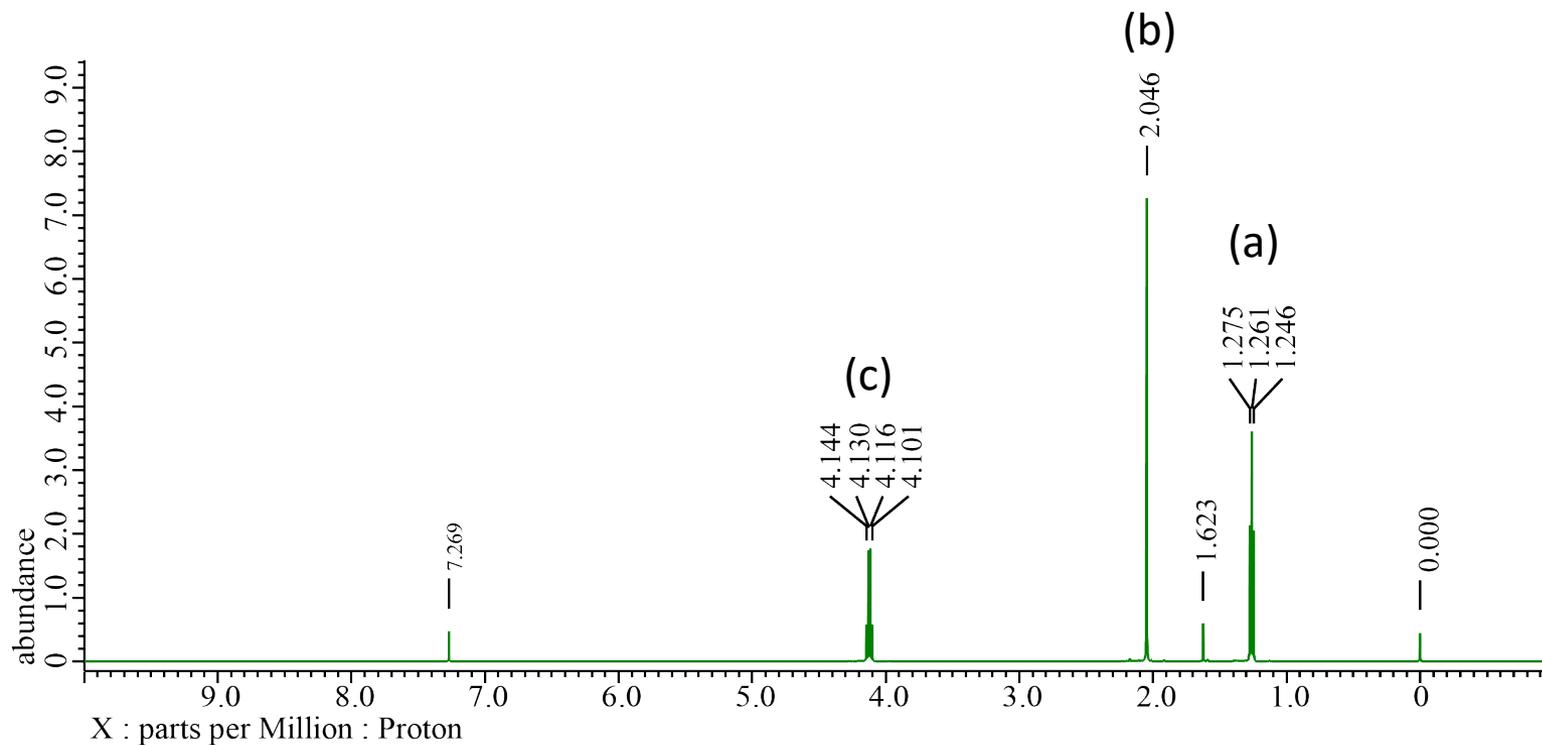
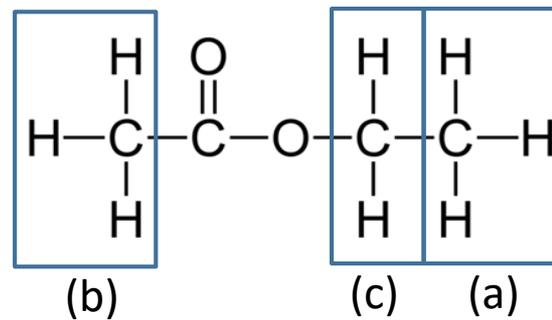
• 化学シフト

横軸 (ppm) に相当する。化学シフトより、原子団の推定が可能
 ^1H の化学シフトは10 ppm程度の範囲



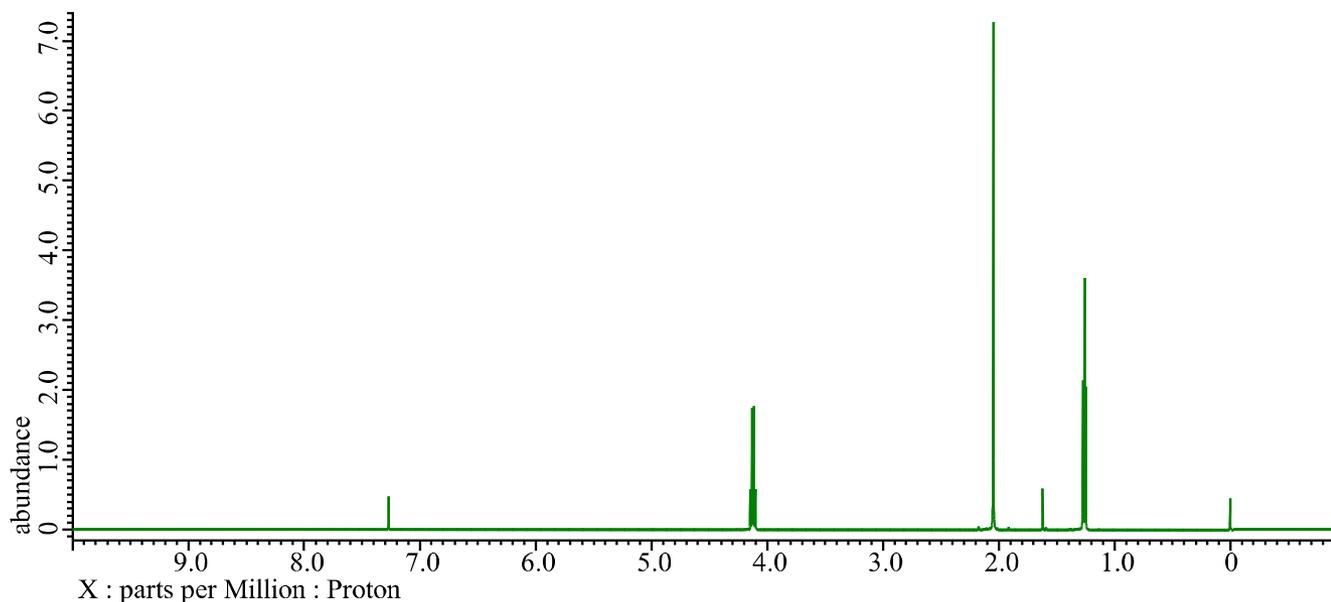
※おのこの原子団の現れる化学シフトの範囲は目安であり、この範囲に入らない場合もあるので注意する。

• 化学シフト ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)

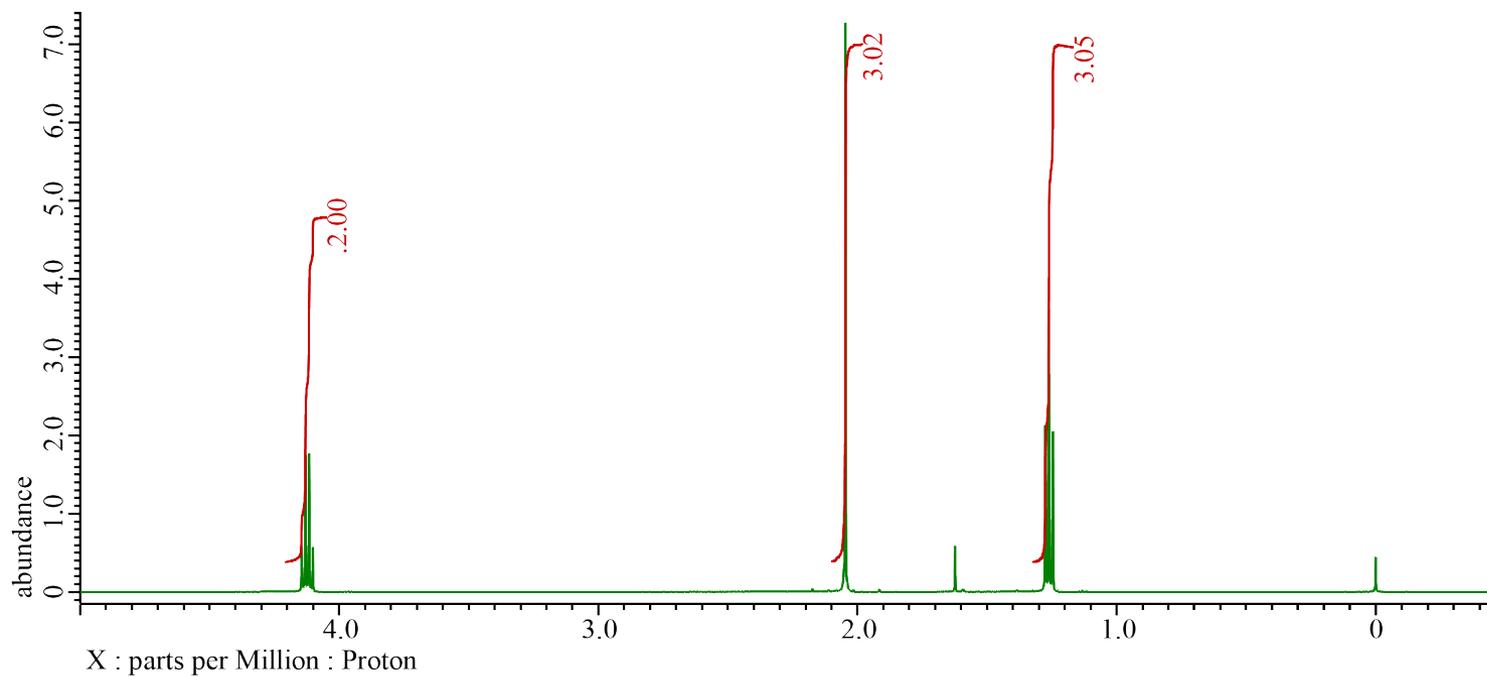
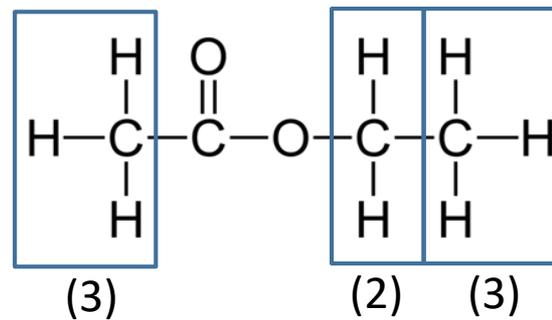


- 積分値（面積強度）

各シグナルの積分値、面積強度が各原子団の ^1H 数に比例する。
 $\text{CH}_3:\text{CH}_2$ の二つのシグナルの積分値の比は3:2となる。



- 積分値 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)

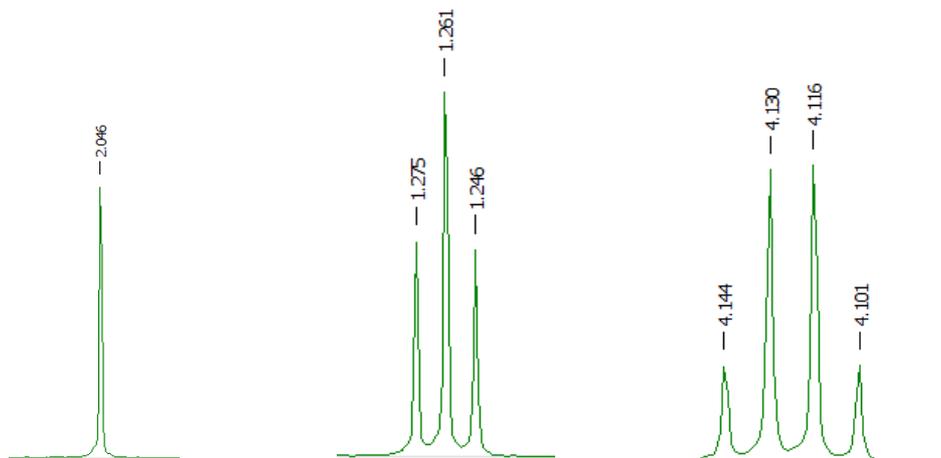


• スピン結合（分裂パターン）

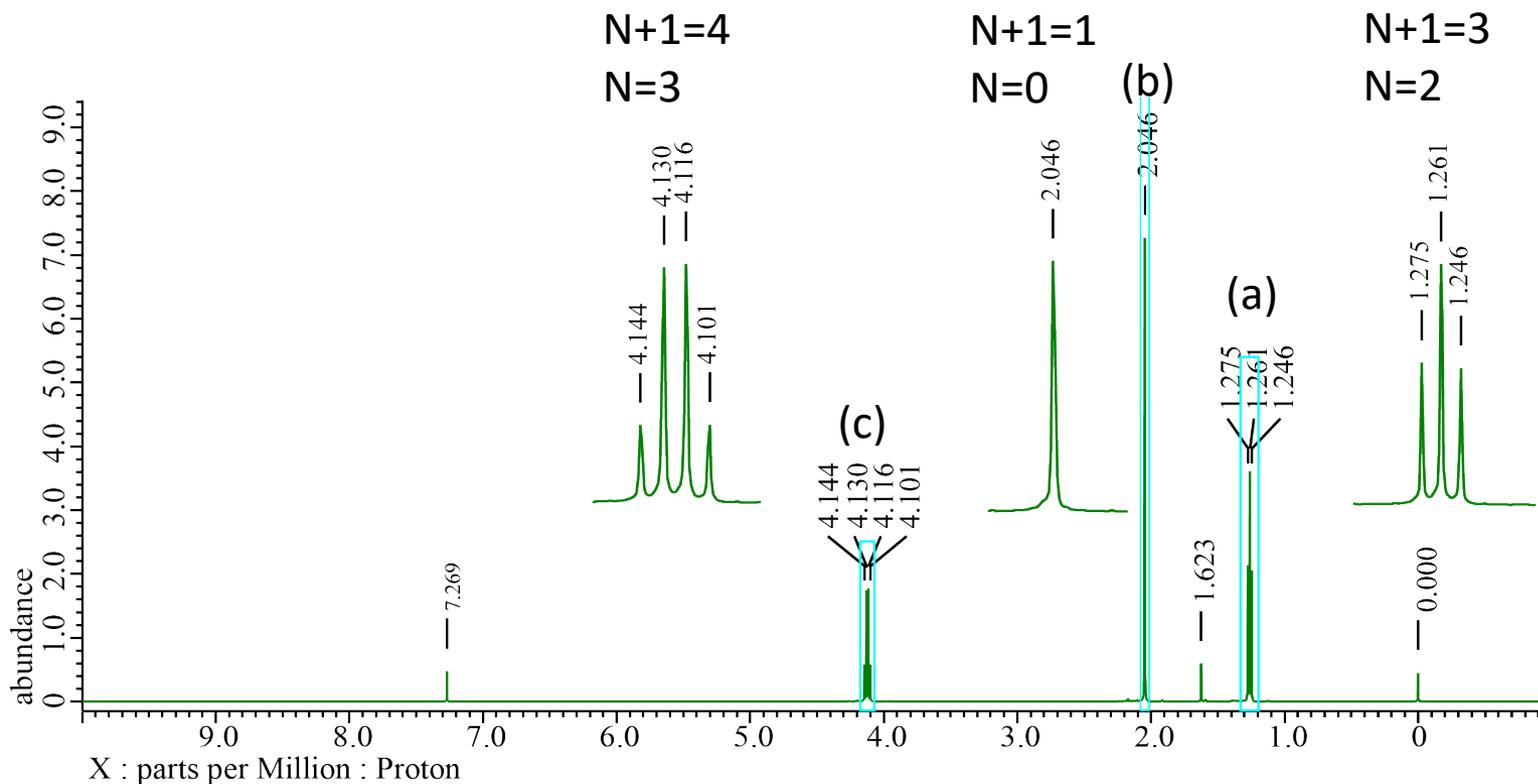
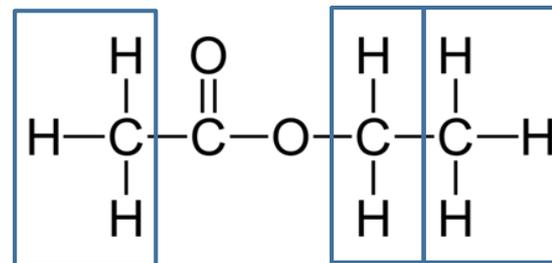
各シグナルの分裂パターンにより、ある ^1H に隣接する他の ^1H の種類と数がわかる。

(n+1)測：隣の炭素にn個の ^1H が存在すると、その ^1H NMRシグナルは(n+1)本のピークに分裂する。

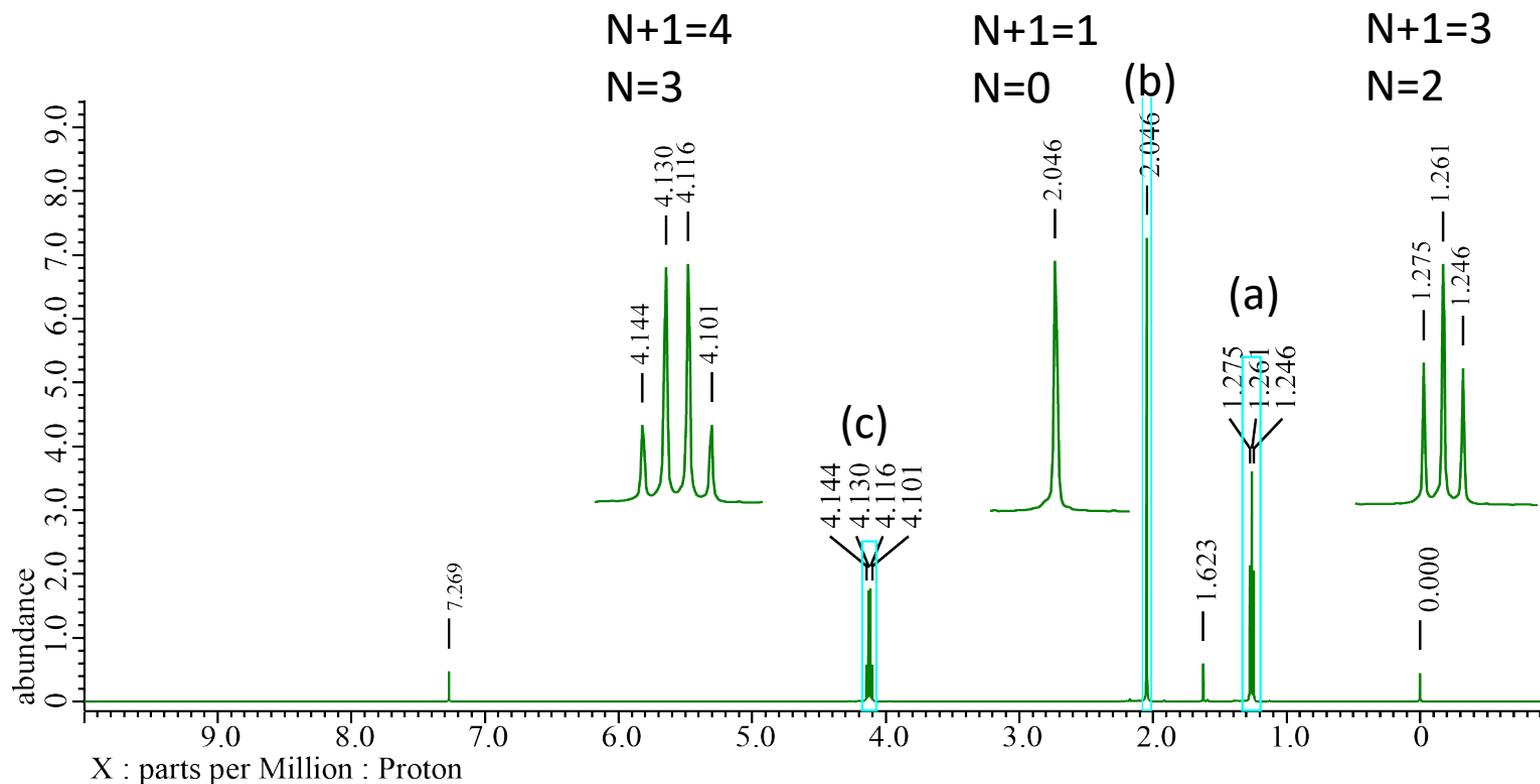
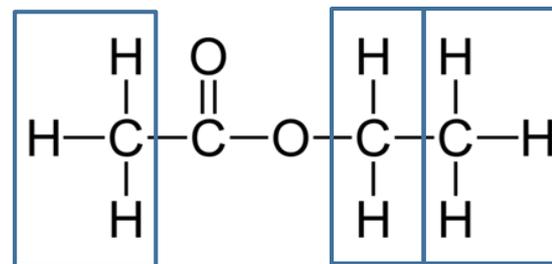
- 1本: singlet, (s)
- 2本: doublet, (d)
- 3本: triplet, (t)
- 4本: quartet, (q)
- 5本以上: multiplet, (m)



• スピン結合 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)

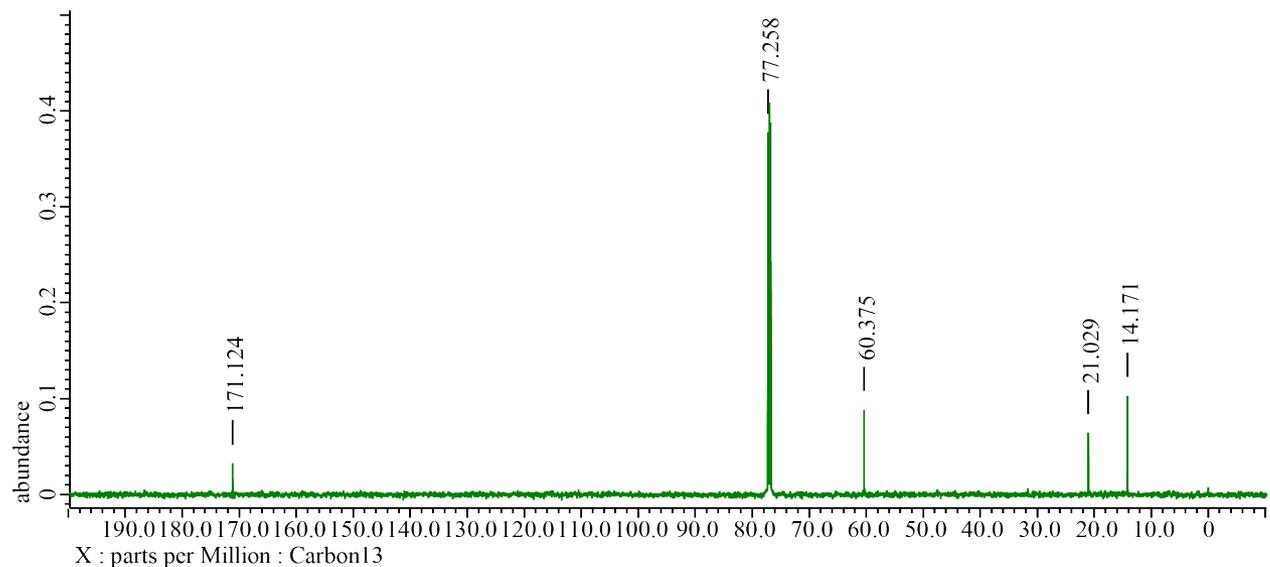


• スピン結合 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)



^1H NMR (500 MHz CDCl_3): $\delta = 1.26$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H),
 2.05 (s, 3H), 4.12 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H).

2. ^{13}C NMRについて

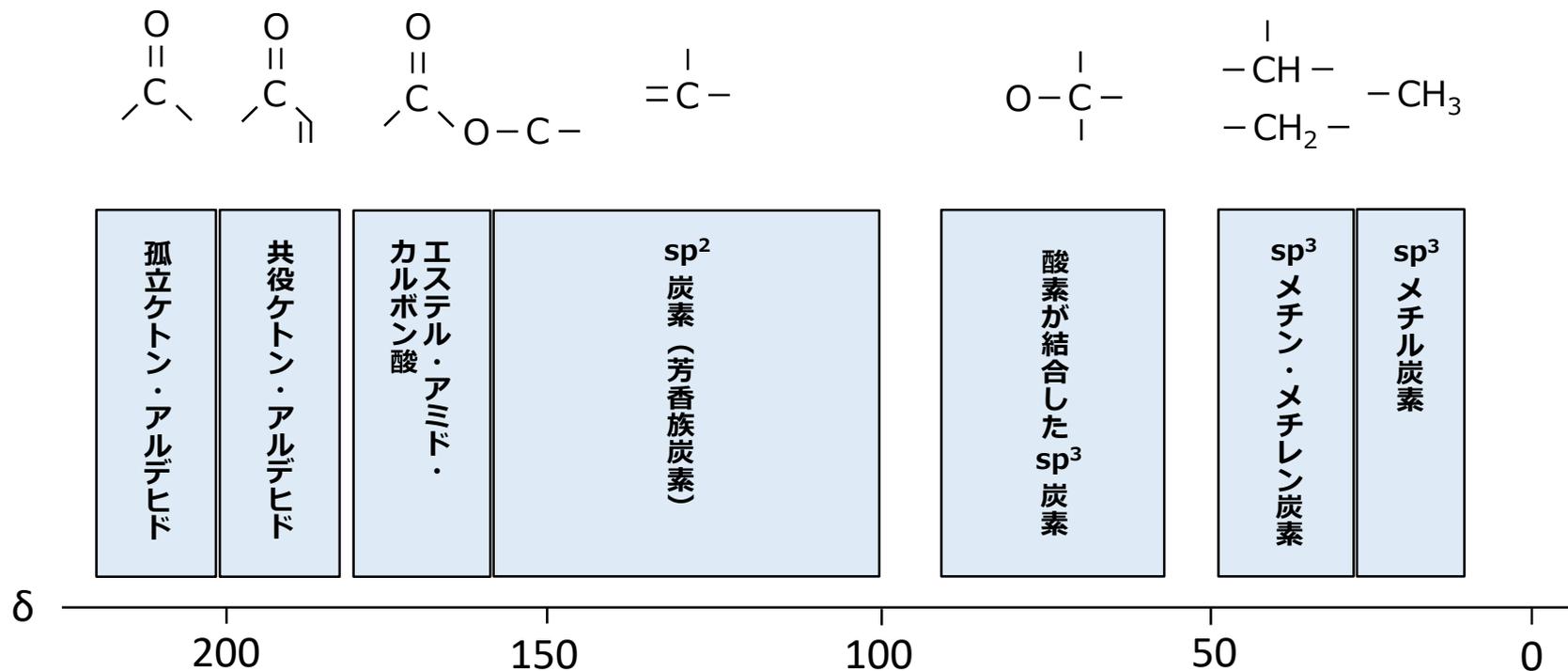


^{13}C NMRから得られる情報

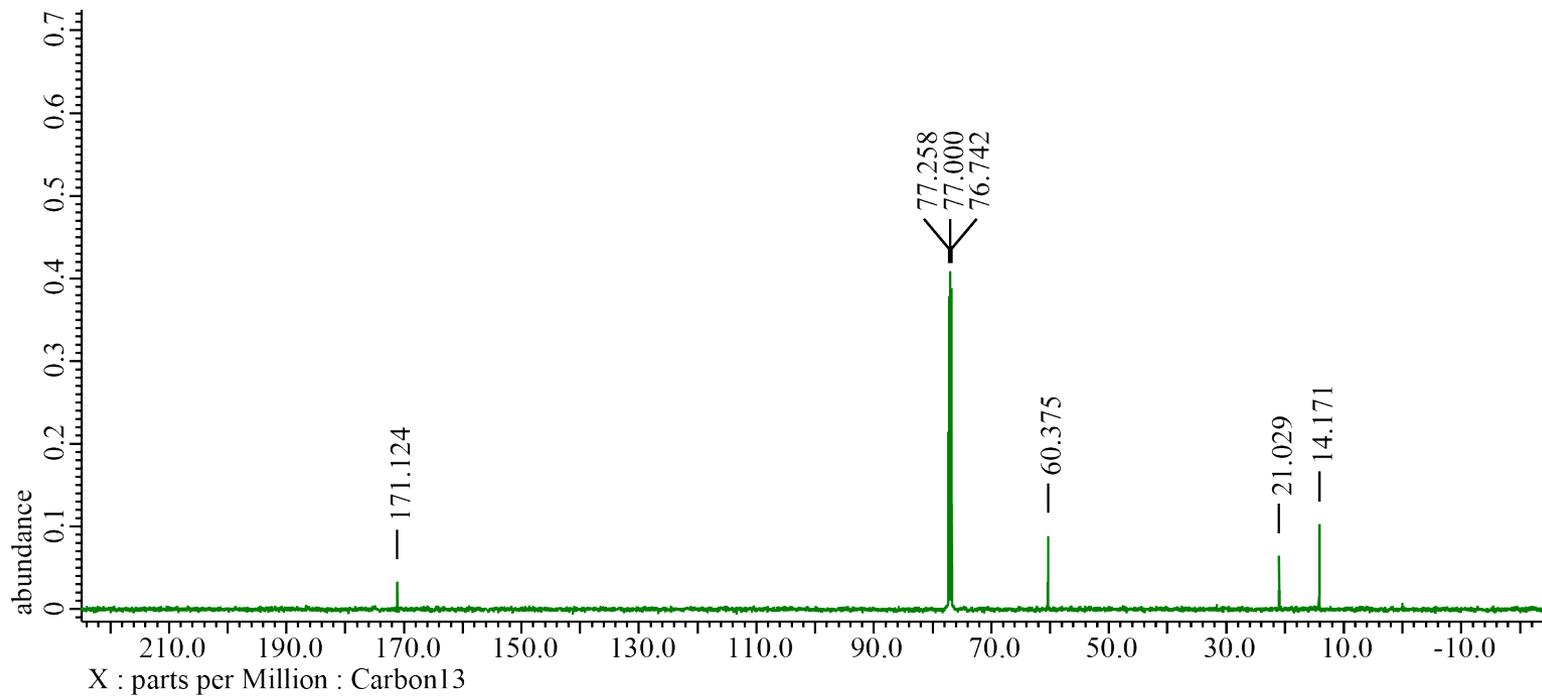
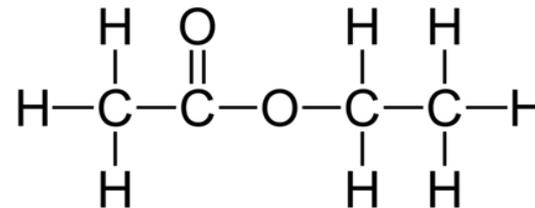
- 信号の数 → ^{13}C の数の帰属
- 化学シフト → 置換基の帰属

• 化学シフト

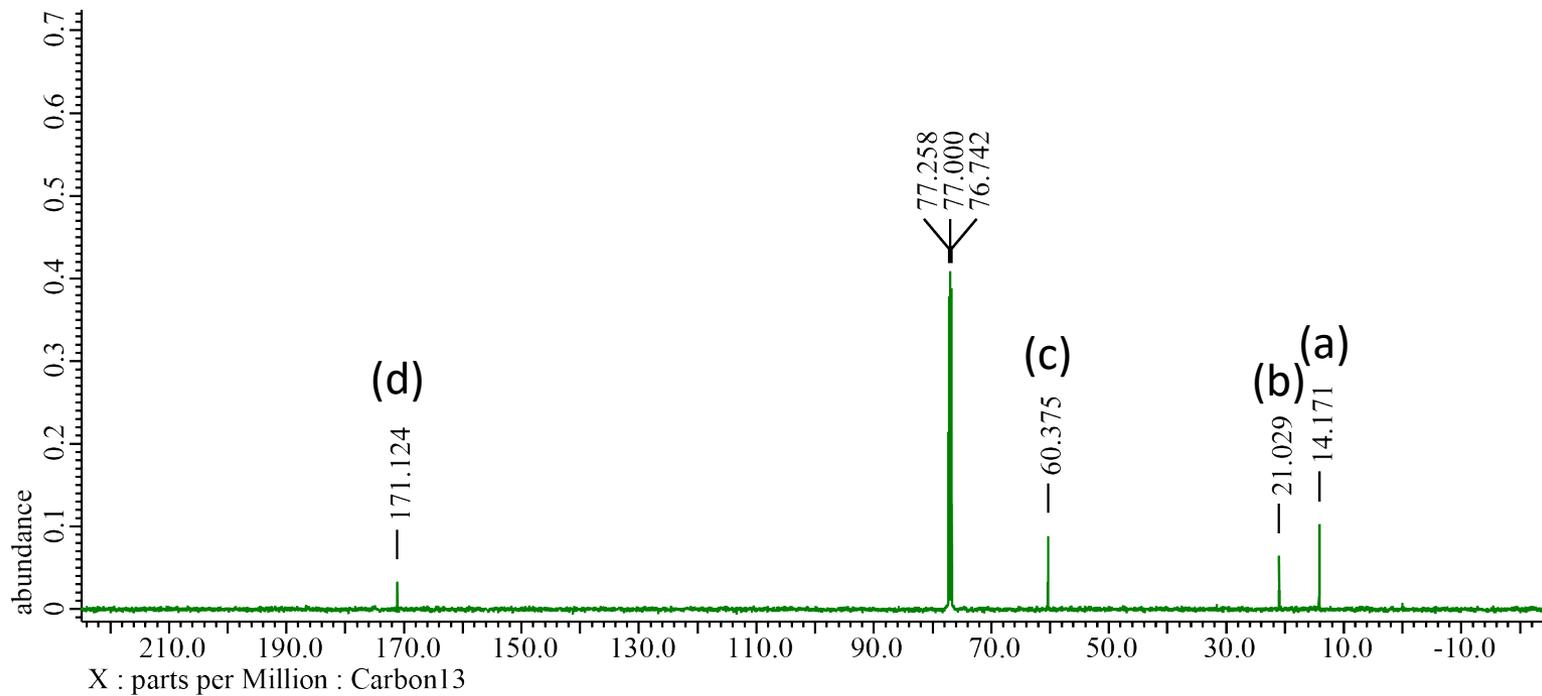
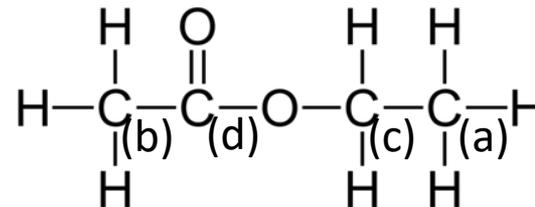
横軸 (ppm) に相当する。化学シフトより、原子団の推定が可能
 ^{13}C の化学シフトは200 ppm程度の範囲



• 化学シフト (CH₃COOC₂H₅)



• 化学シフト (CH₃COOC₂H₅)



- **DEPT** (**D**istortionless **E**nhancement by **P**olarization **T**ransfer)

各炭素に結合している¹H数によってシグナルの現れる向きが異なるので、各原子団の特定が容易になる。

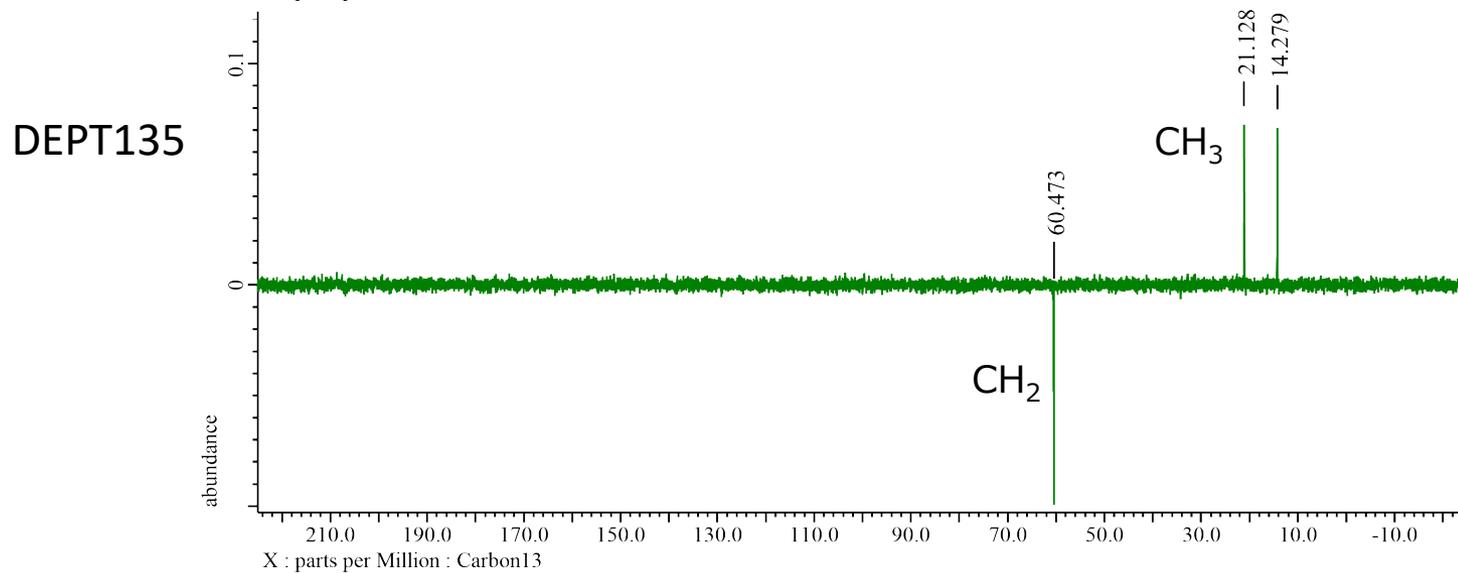
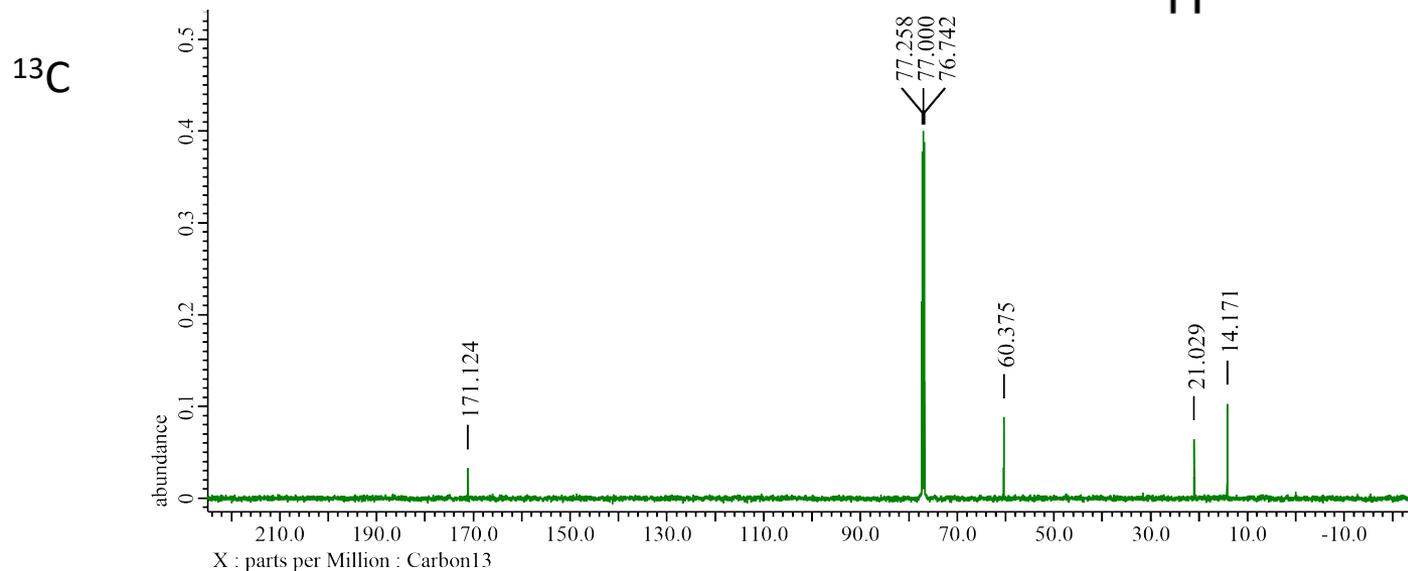
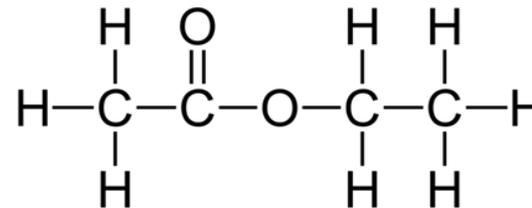
DEPT45: CH₃, CH₂, CHがすべて同じ向き

DEPT90: CHのみ

DEPT135: CH₃, CHがCH₂に対して逆向き

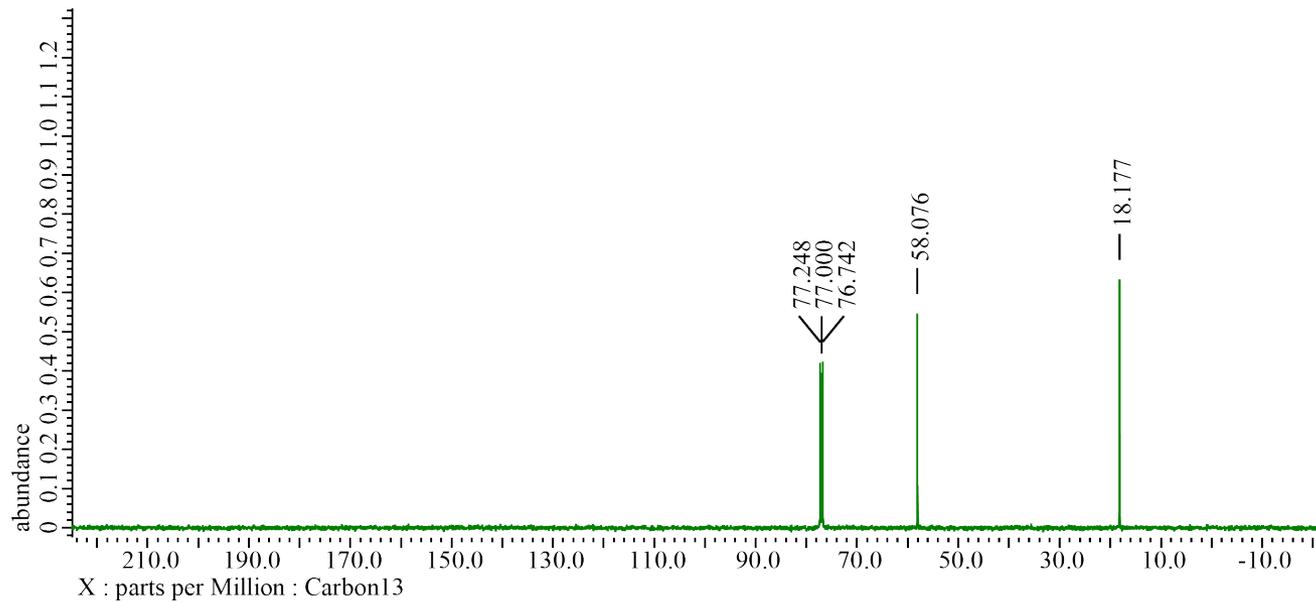
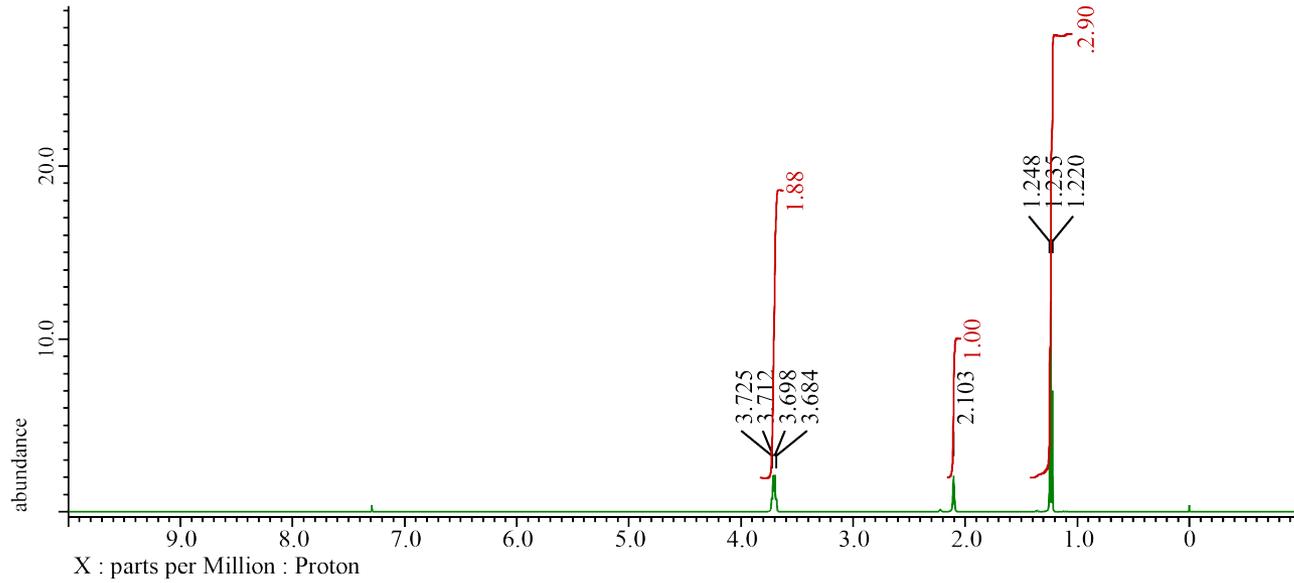
(四級炭素のシグナルは消滅)

• DEPT135 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)

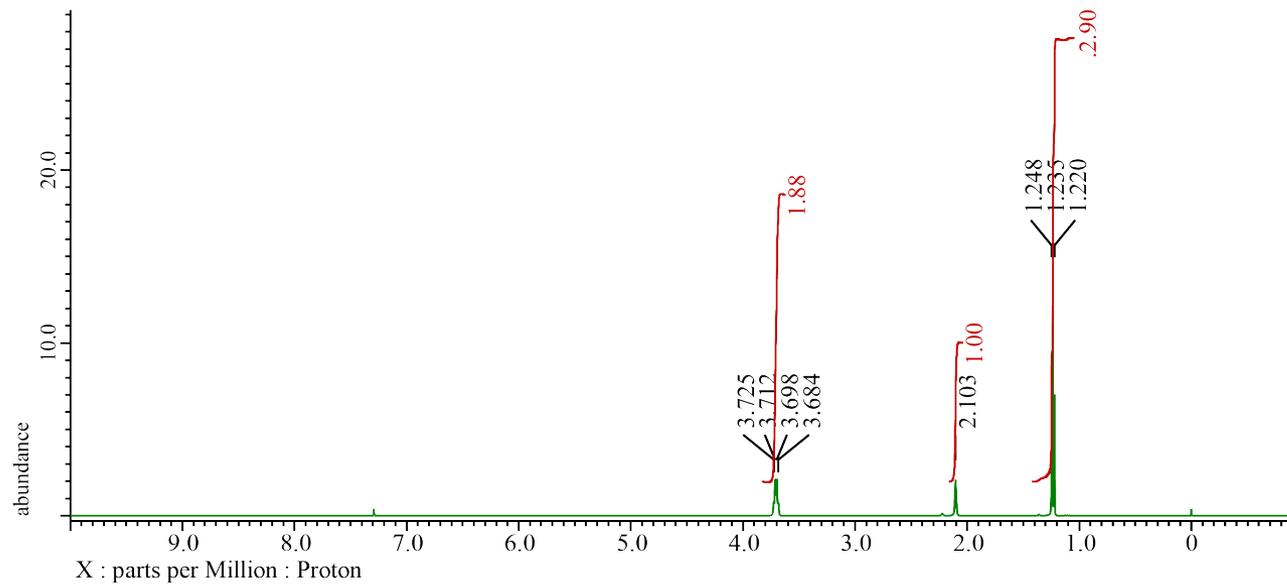


3. 簡単なスペクトル解析

• スペクトル解析① 分子式 C_2H_6O

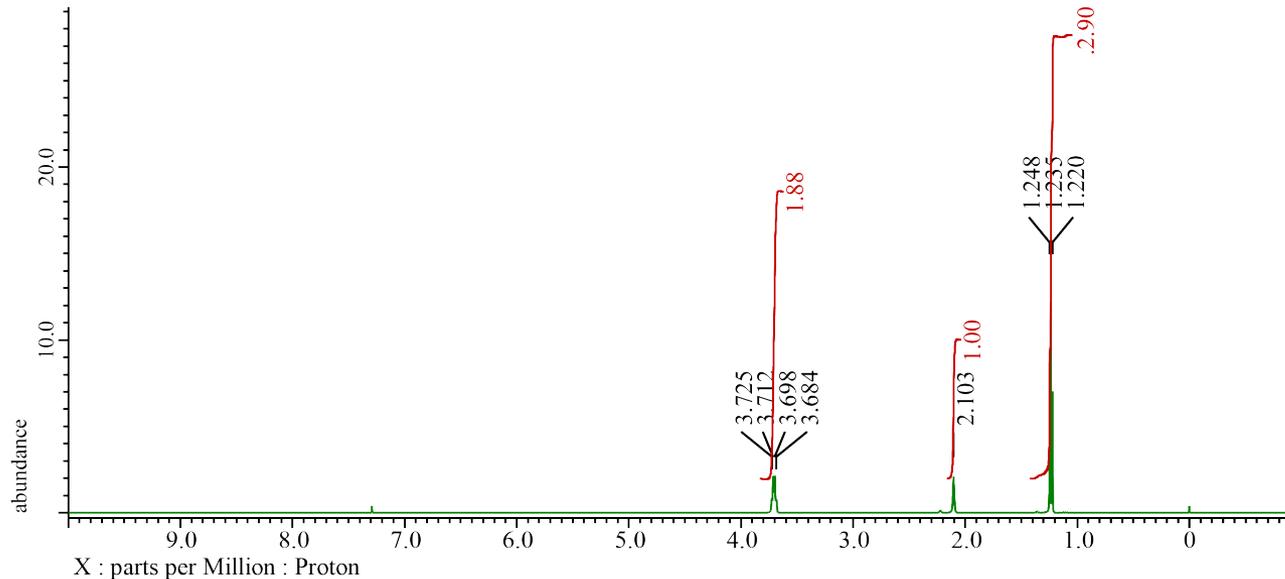


• スペクトル解析① 分子式 C_2H_6O

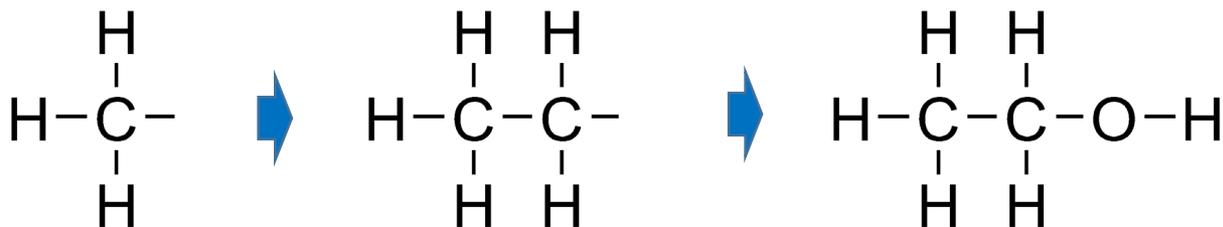


$\delta = 1.24$ ppm (t, 3H), 2.10 ppm (s, 1H), 3.70 ppm (q, 2H)

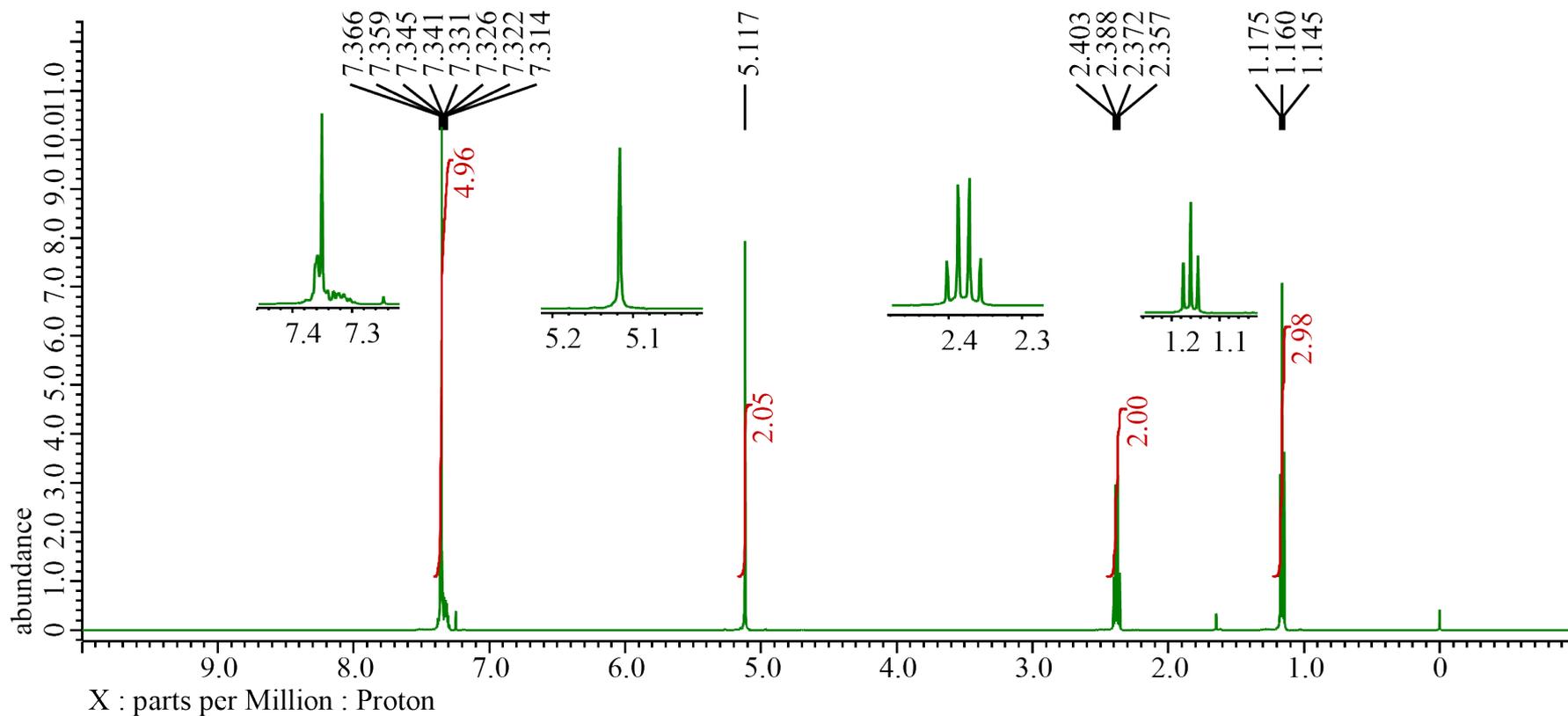
• スペクトル解析① 分子式 C_2H_6O



- ① 1.22 ppm (t, 3H)より、メチル基 (CH_3) の存在が予測される。
- ② 分裂パターン(t)より、メチル基に隣接する(C) には2つの 1H が結合する。
- ③ 3.70 ppm (q, 2H)より、メチレンに隣接する 1H は3つ。
- ④ 2.10 ppm (s, 1H)より、OH基が予測される。

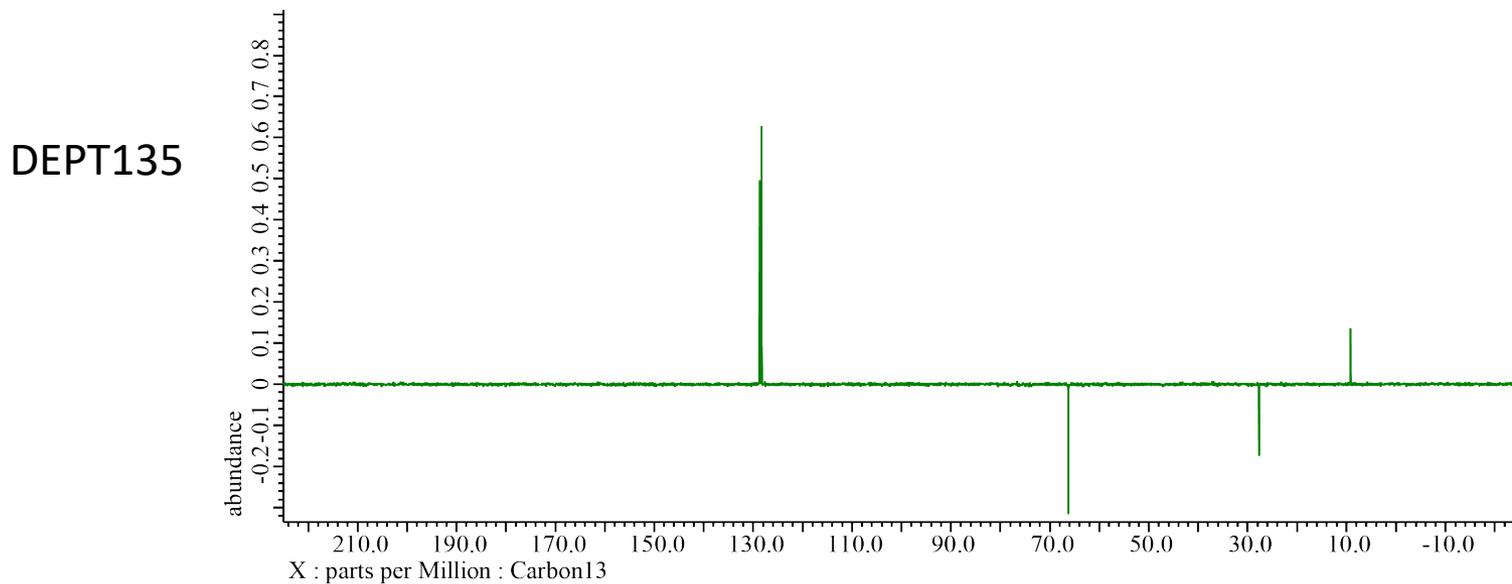
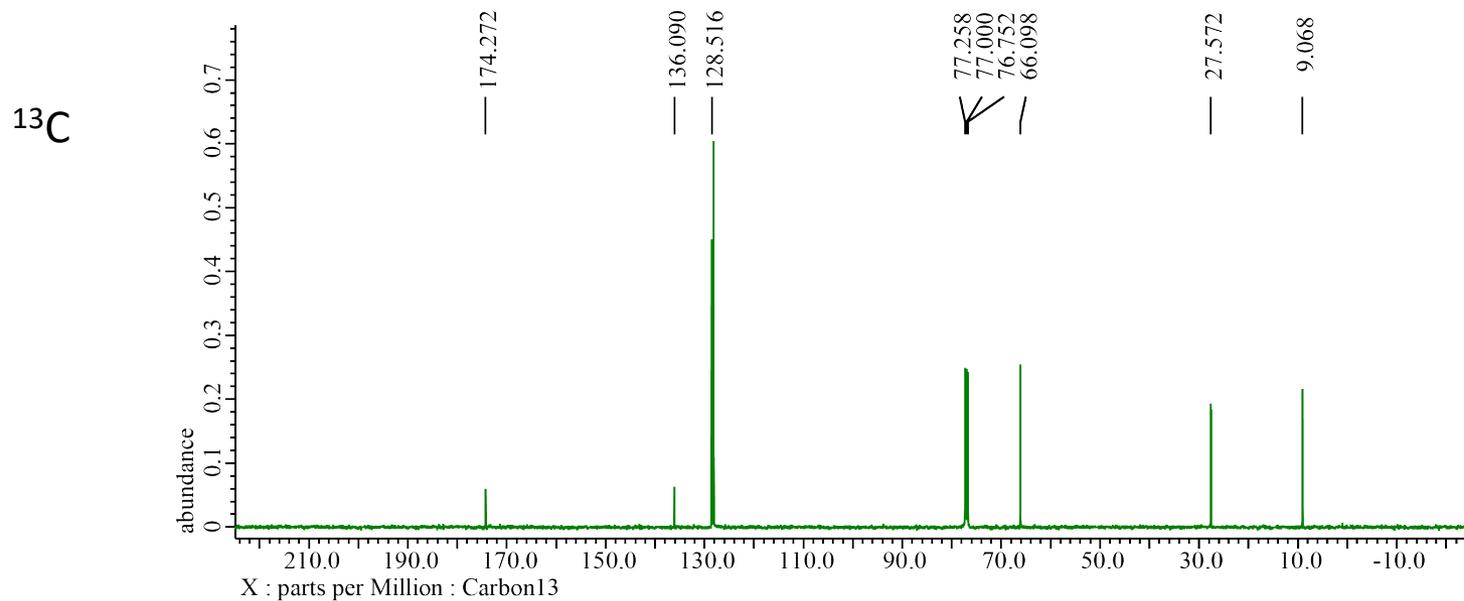


• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$

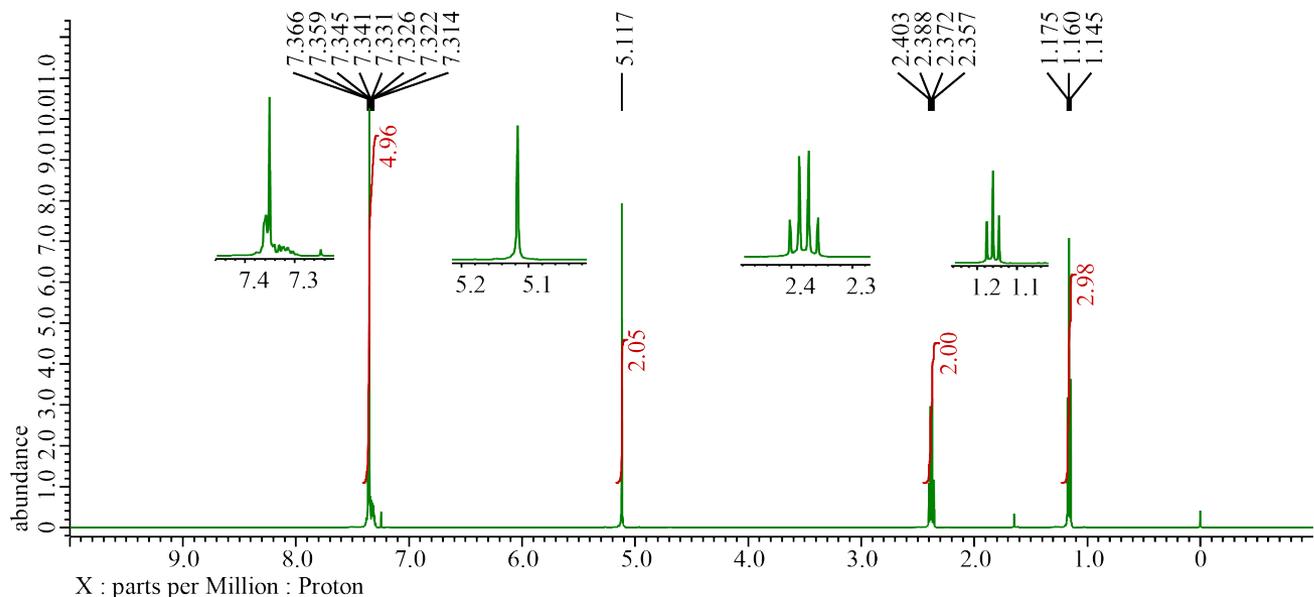


$\delta = 1.16$ ppm (t, 3H), 2.38 ppm (q, 2H), 5.12 ppm (s, 2H) , 7.32-7.37 ppm (m, 5H)

• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$



• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$



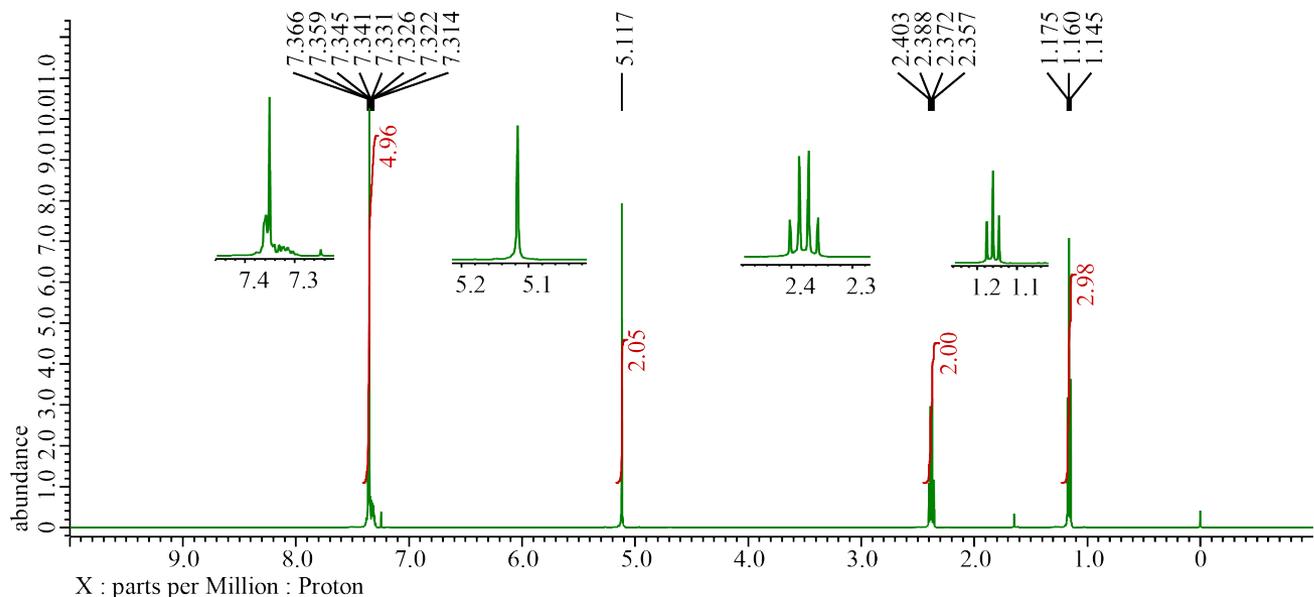
$\delta = 1.16 \text{ ppm (t, 3H)}, 2.38 \text{ ppm (q, 2H)}, 5.12 \text{ ppm (s, 2H)}, 7.32\text{-}7.37 \text{ ppm (m, 5H)}$

- ① 1.16 ppm (t, 3H)より、メチル基 (CH_3) の存在が予測される。
- ② 分裂パターン(t)より、メチル基に隣接する(C) には2つの 1H が結合する。

CH_3-CH_2- の構造が予測される。

- ③ 面積強度より、メチレン基に相当するピークは、
2.38 ppm(q,2H)または5.12 ppm(s,2H)
メチル基の存在より、シングレット(s)ではないので、メチレン基は2.38 ppm(q,2H)

• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$



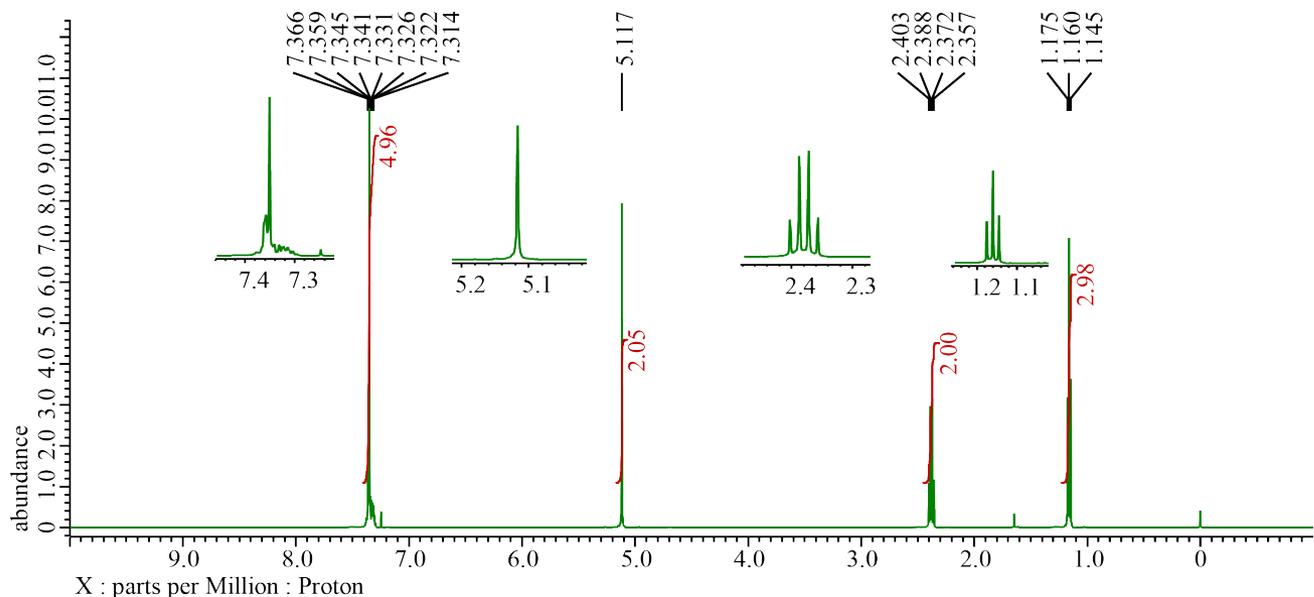
$\delta = 1.16 \text{ ppm (t, 3H), 2.38 ppm (q, 2H), 5.12 ppm (s, 2H), 7.32-7.37 ppm (m, 5H)}$

④また、メチレン基がカルテット(q)に分裂しているため、メチル基が隣接しているもう一方の原子団に 1H は存在しない。

CH_3-CH_2-X の構造が予測され、Xに 1H は結合していない。

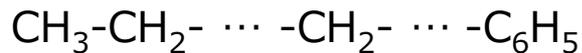
⑤5.12 ppm(s,2H)は面積強度からメチレン基と予測される。シングレット(s)より隣接する原子団に 1H は存在しない。(- CH_2 -)

• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$



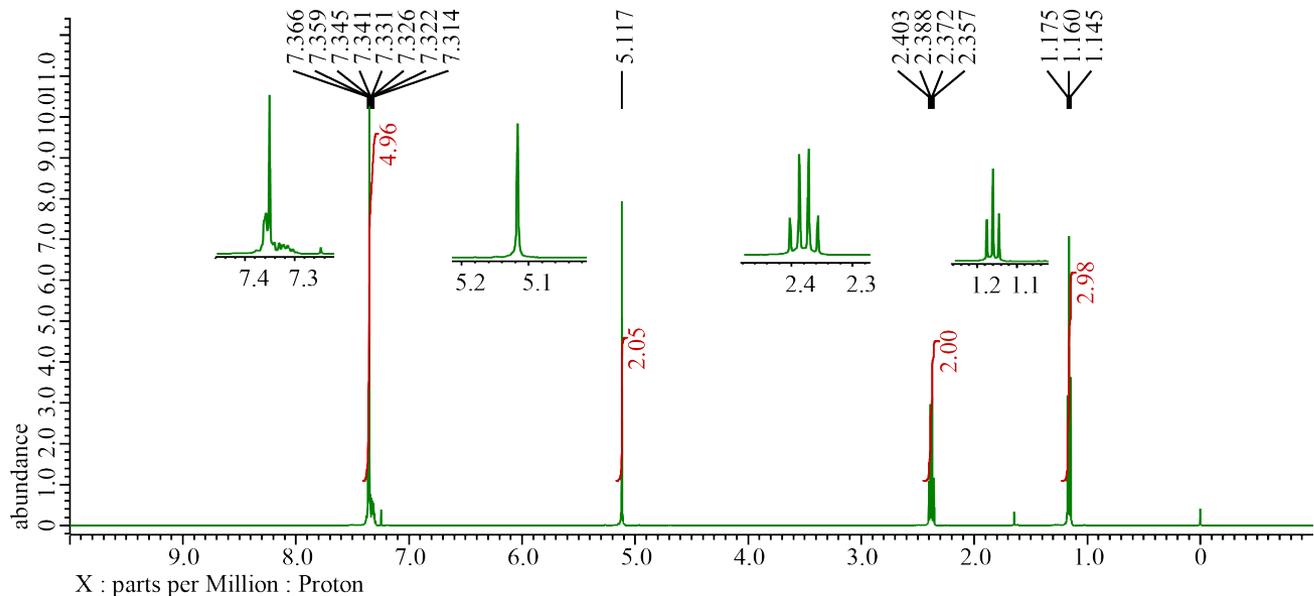
$\delta = 1.16 \text{ ppm (t, 3H), 2.38 ppm (q, 2H), 5.12 ppm (s, 2H), 7.32-7.37 ppm (m, 5H)}$

- ⑥ 7.32-7.37 ppm (m, 5H)は化学シフトよりベンゼン環であることが予測される。5H相当の面積強度より、1置換ベンゼンであると予測される。(-C₆H₅)



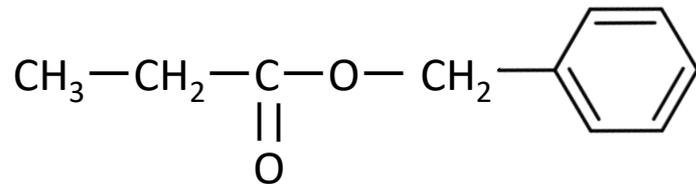
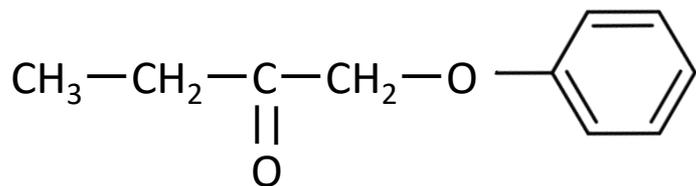
- ⑦ $C_{10}H_{12}O_2 - C_9H_{12} = CO_2$ より、(-CO-)、(-O-)の構造が間に入る。また、2.38 ppm(q,2H)より、隣接するのは(-CO-)と考えられる。(-O-)の場合は4 ppm前後)

• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$

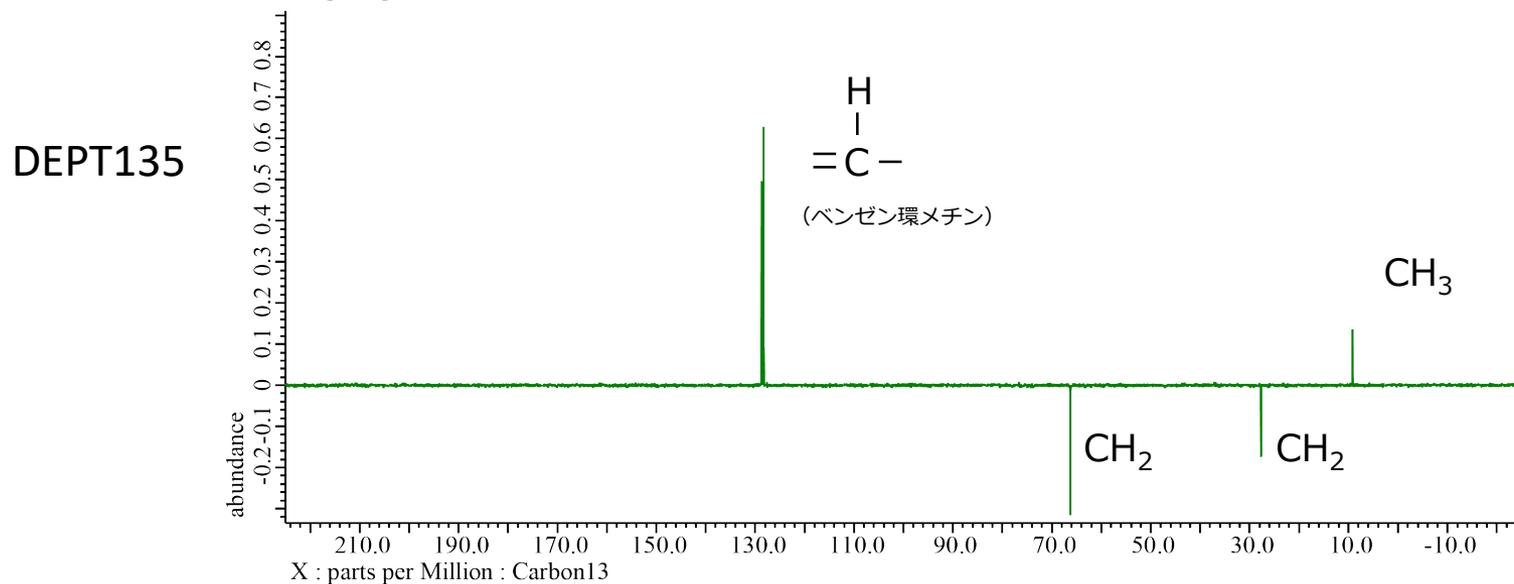
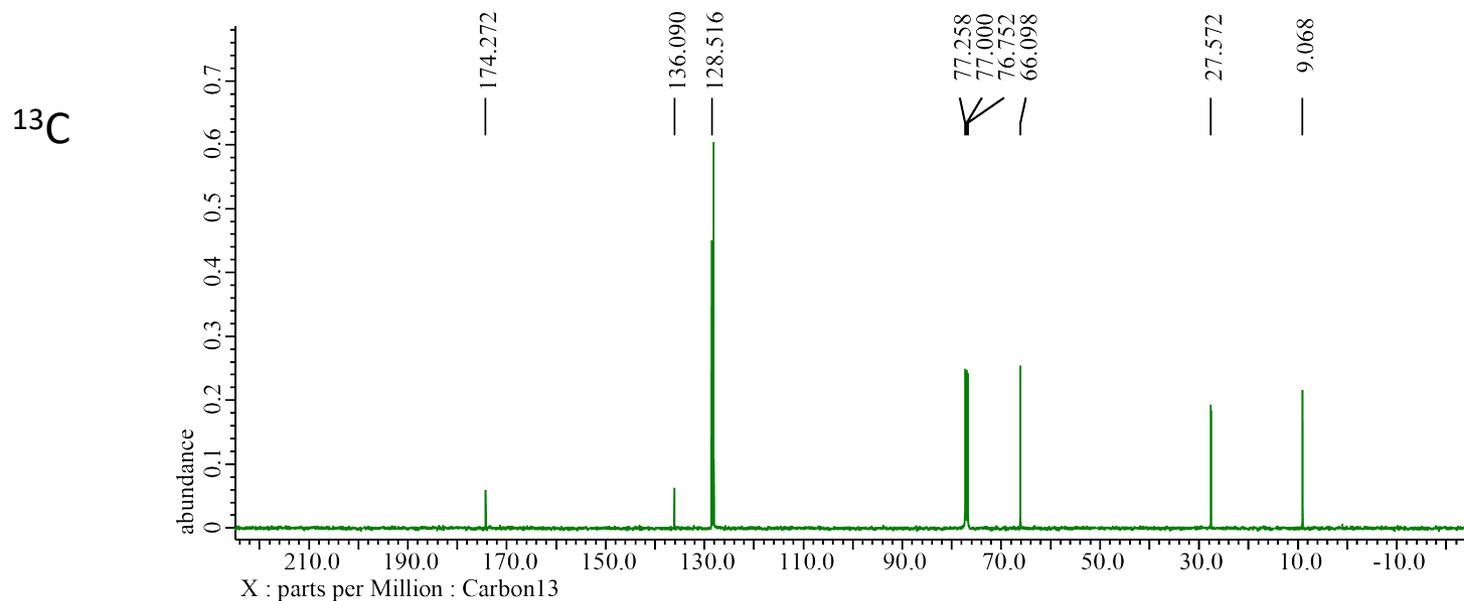


$\delta = 1.16 \text{ ppm (t, 3H)}, 2.38 \text{ ppm (q, 2H)}, 5.12 \text{ ppm (s, 2H)}, 7.32\text{-}7.37 \text{ ppm (m, 5H)}$

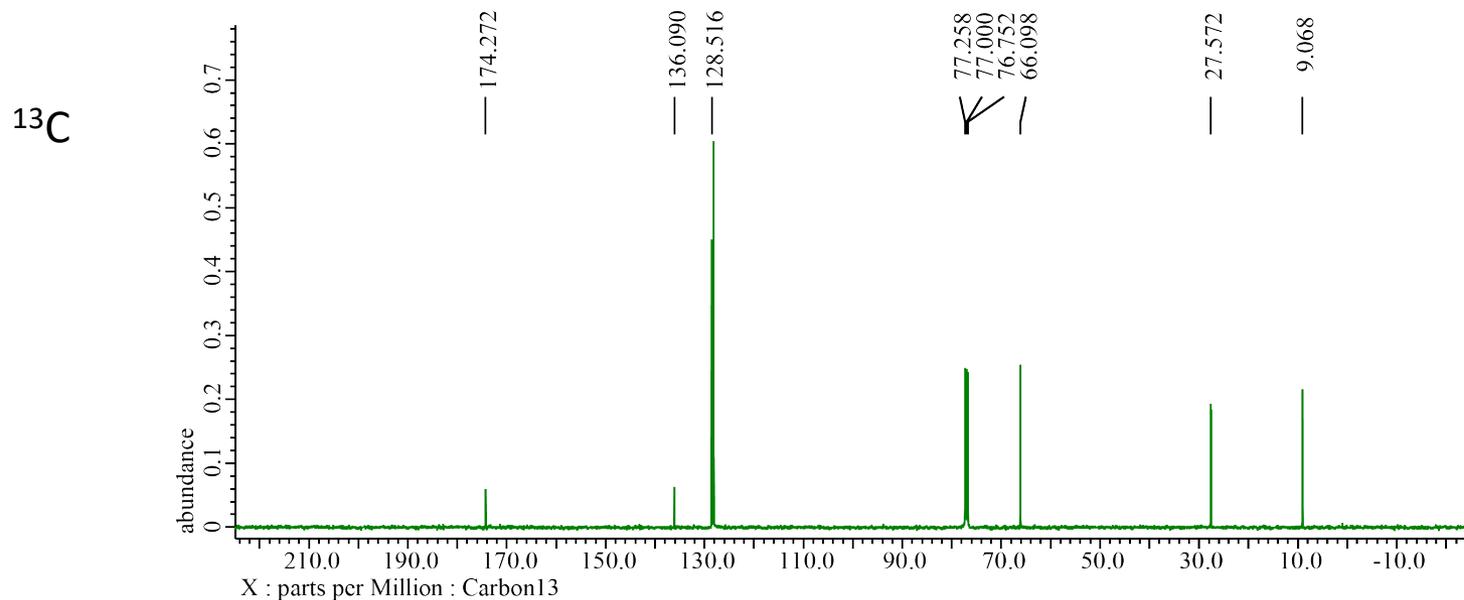
⑧ 下記のいずれかの構造が予測される。



• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$

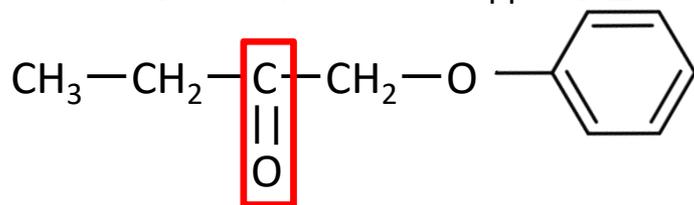


• スペクトル解析② 分子式 $C_{10}H_{12}O_2$

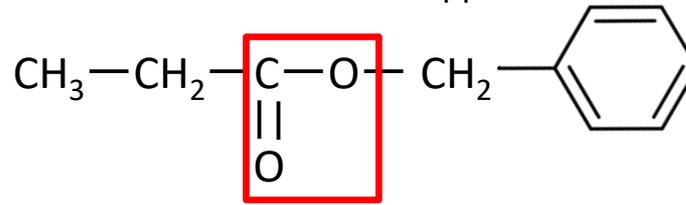


⑨化学シフトから構造を予測

孤立ケトン 190-220 ppm付近

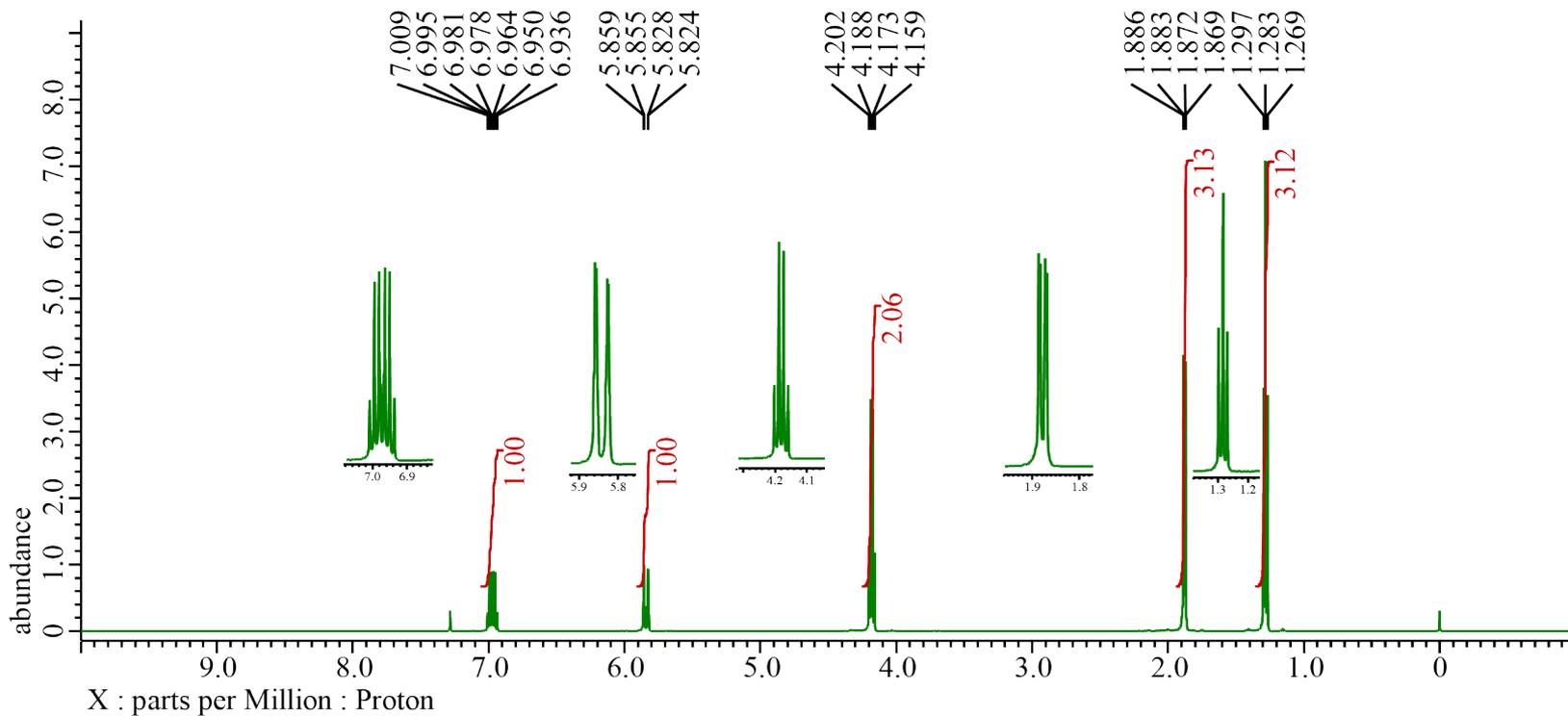


エステル 160-180 ppm 付近



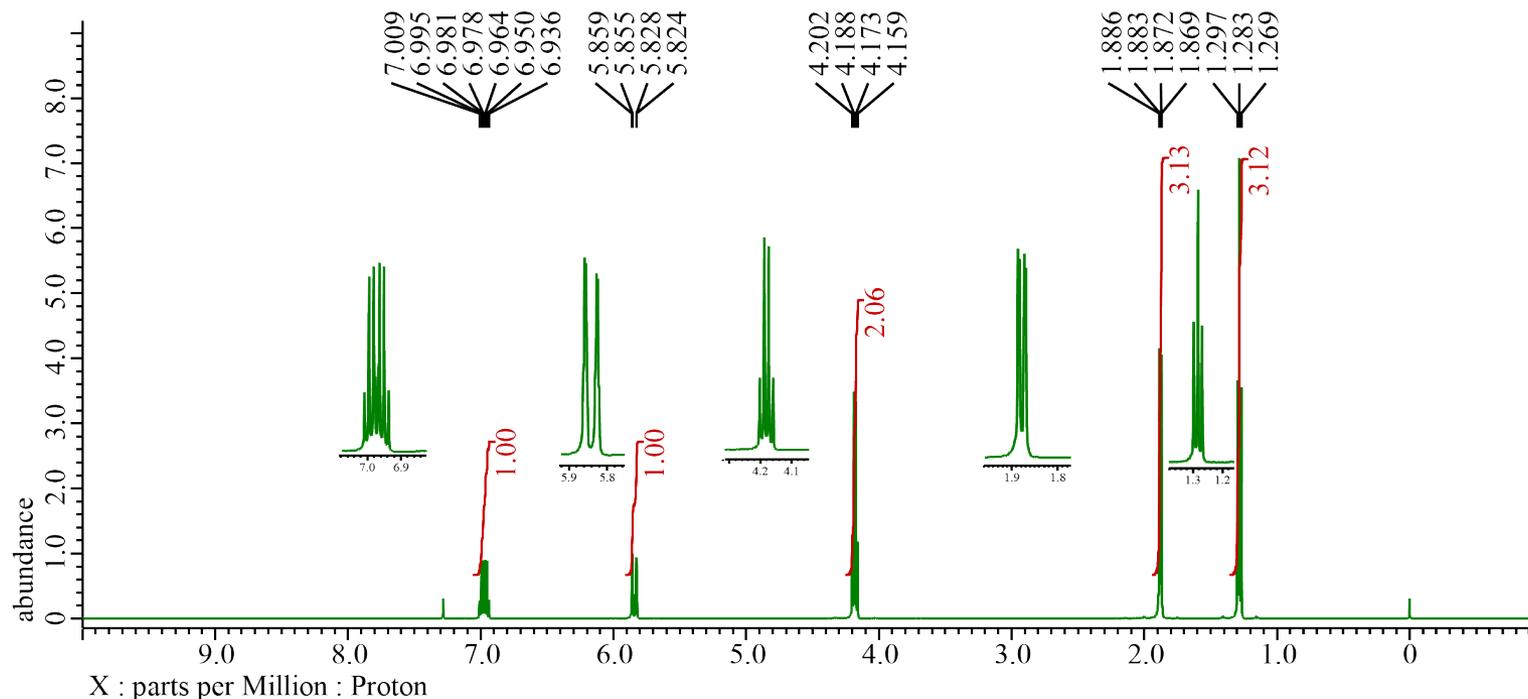
プロピオン酸ベンジル

• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$



$\delta = 1.28$ ppm (t, 3H), 1.88 ppm (dd, 3H), 4.18 ppm (q, 2H), 5.84 ppm (dd, 1H), 6.97 ppm (dq, 1H)

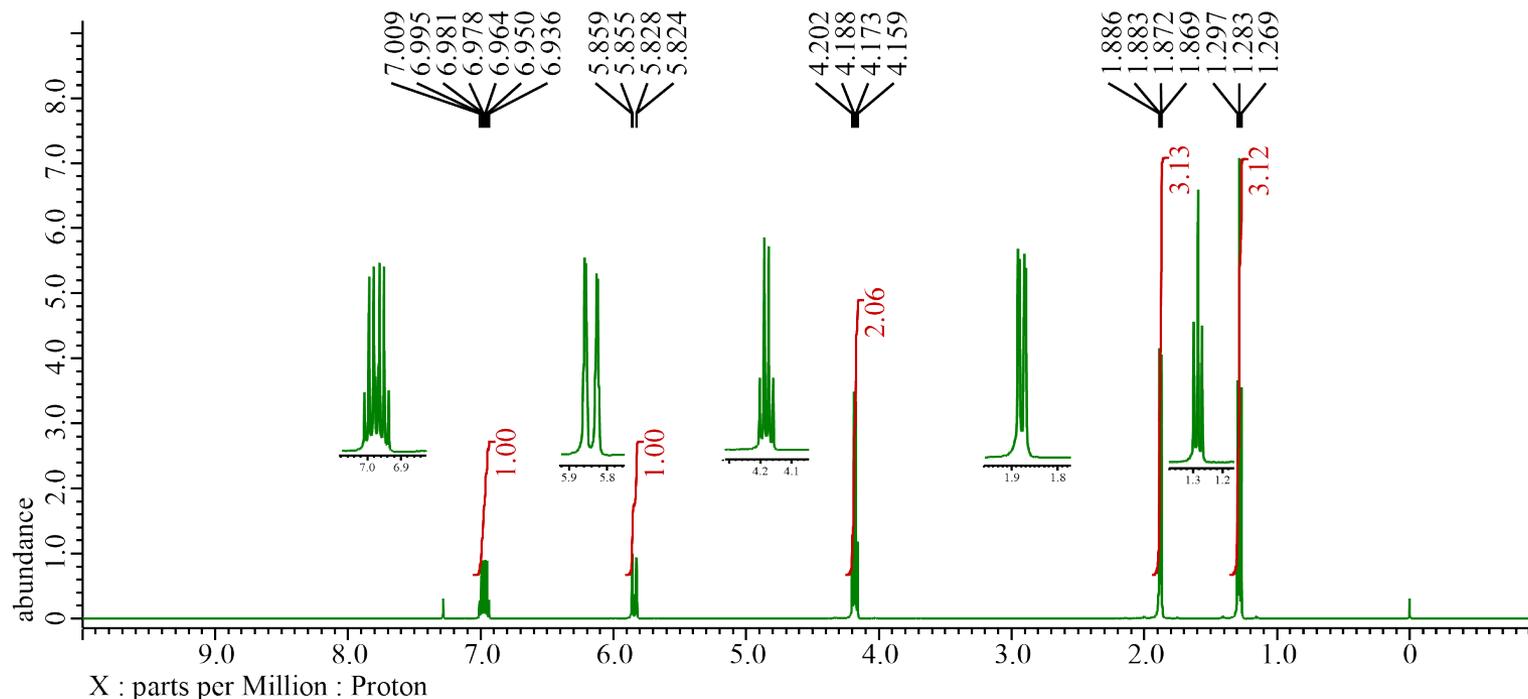
• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$



$\delta = 1.28 \text{ ppm (t, 3H)}, 1.88 \text{ ppm (dd, 3H)}, 4.18 \text{ ppm (q, 2H)}, 5.84 \text{ ppm (dd, 1H)}, 6.97 \text{ ppm (dq, 1H)}$

- ① 1.28 ppm (t, 3H)より、メチル基 (CH_3) の存在が予測される。
- ② 分裂パターン(t)より、メチル基に隣接する(C) には2つの 1H が結合する。 (CH_3-CH_2-)
- ③ 面積強度より、メチレン基に相当するピークは、4.18 ppm(q,2H)
化学シフトより、Oの結合が予測される。 (CH_3-CH_2-O-)

• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$



$\delta = 1.28 \text{ ppm (t, 3H)}, 1.88 \text{ ppm (dd, 3H)}, 4.18 \text{ ppm (q, 2H)}, 5.84 \text{ ppm (dd, 1H)}, 6.97 \text{ ppm (dq, 1H)}$

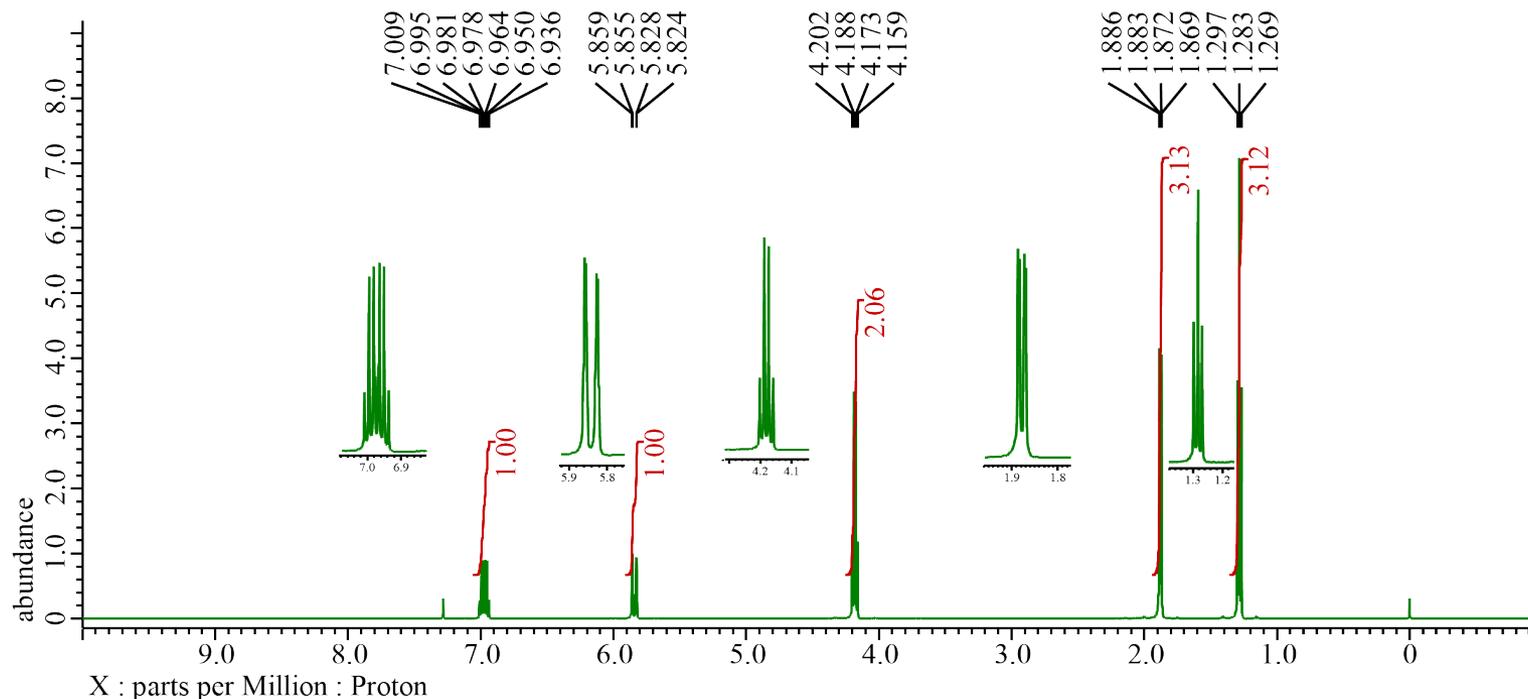
- ④ 1.88 ppm (dd, 3H)より、メチル基 (CH_3) の存在が予測される。
- ⑤ 分裂パターン(d)より、メチル基に隣接する(C) には1つの 1H が結合する。

CH_3-CH- の構造が予測される。

- ⑥ ダブルダブレット(dd)のため、二重結合を介して 1H のカップリングが予想される。

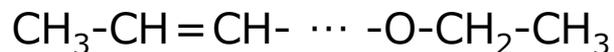
$CH_3-CH=CH-$ の構造が予測される。

• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$



$\delta = 1.28$ ppm (t, 3H), 1.88 ppm (dd, 3H), 4.18 ppm (q, 2H), 5.84 ppm (dd, 1H), 6.97 ppm (dq, 1H)

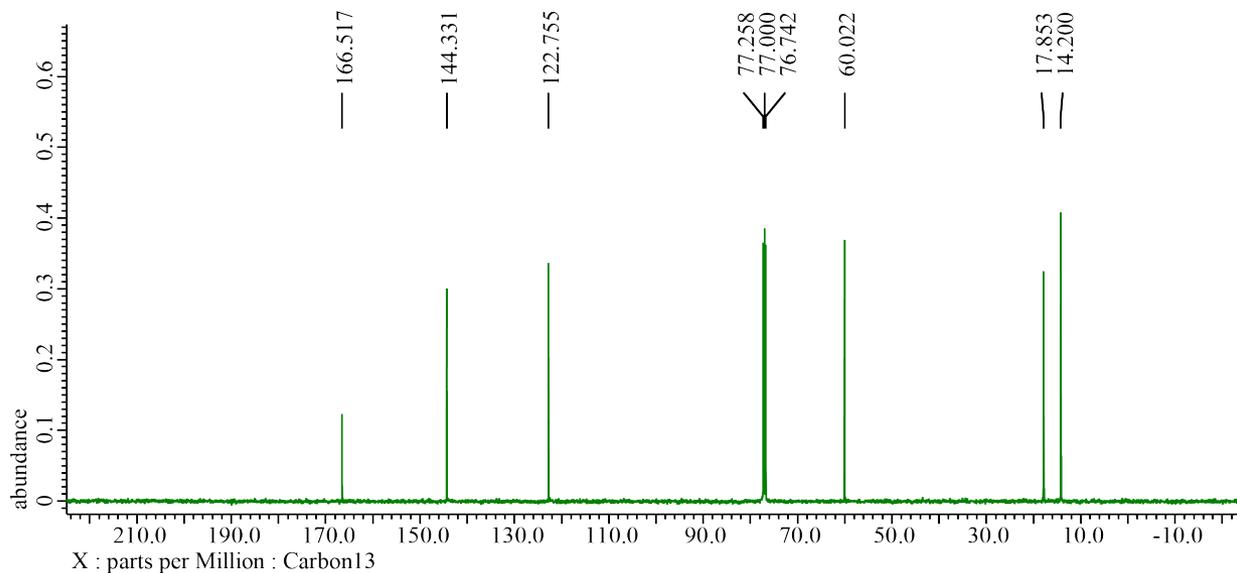
- ⑦ 6.97 ppm (dq, 1H)より、 6.97 ppmのピークがメチル基に隣接する ^{13}C に結合する 1H と予測される。
- ⑧ また、 5.84 ppm (dd, 1H)より、下記の構造が予測される。



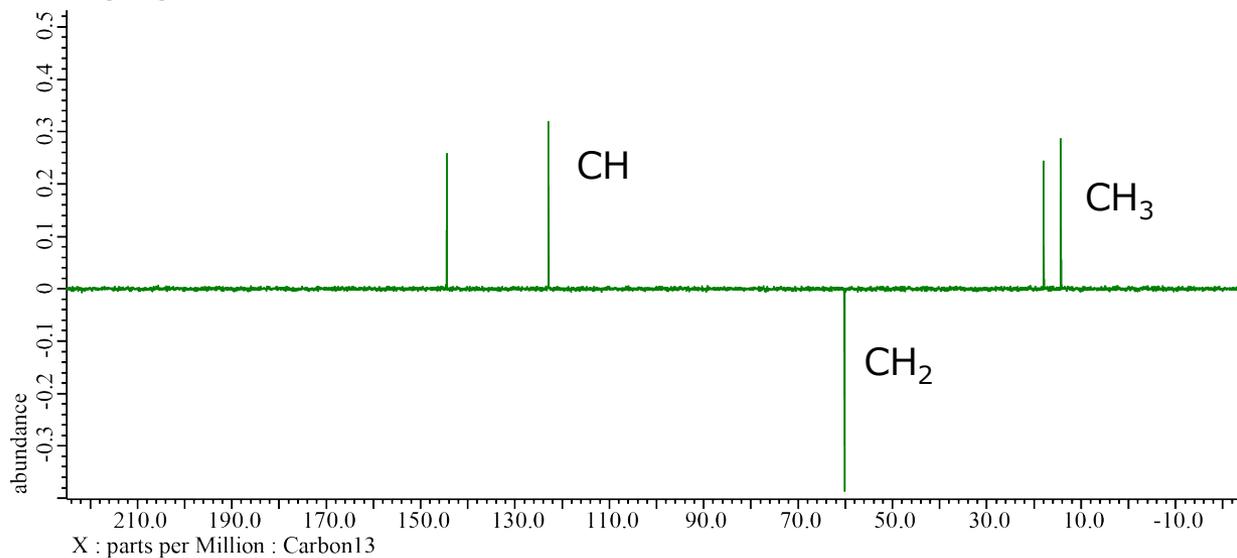
$C_6H_{10}O_2 - C_5H_{10}O = CO$ より、(-CO-)の構造が間に入る。

• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$

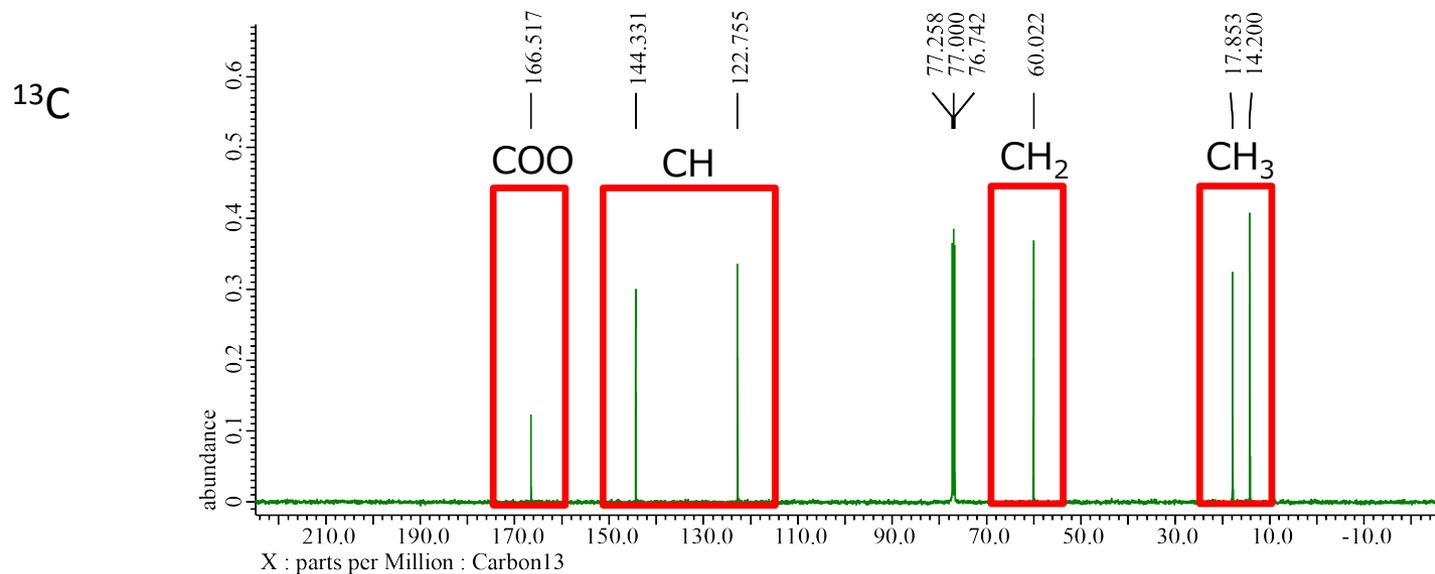
^{13}C



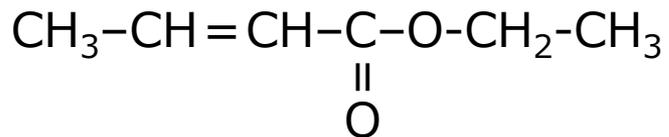
DEPT135



• スペクトル解析③ 分子式 $C_6H_{10}O_2$

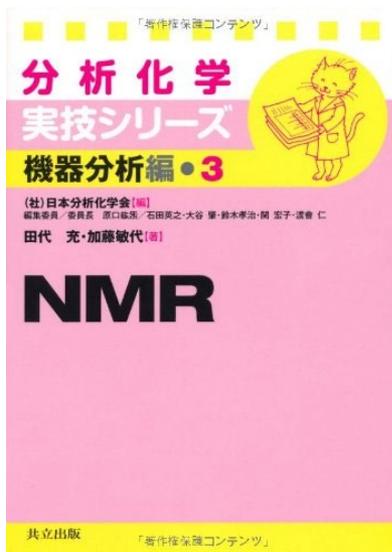


⑨ 化学シフトから構造を確認。



クロトン酸エチル

参考資料



NMR (分析化学実技シリーズ (機器分析編3)) 単行本 - 2009/12/10
田代 充 (著), 加藤 敏代 (著), (社)日本分析化学会 (編集)



ベーシック有機構造解析 単行本 - 2011/4/7
森田 博史 (著), 石橋 正己 (著)