

「ビギナーズ有機構造解析」 巻末問題解答例

2008.6.10 訂補

問 1

本文の当該箇所参照。

問 2

1.

m/z 212/214、183/185、155/157 に 2 マスユニット違いのほぼ等強度のピークがみられることから、 $^{79}\text{Br} \cdot ^{81}\text{Br} = \text{約 } 1:1$ の同位体存在比をもつ臭素を 1 個含むことがわかる。

2.

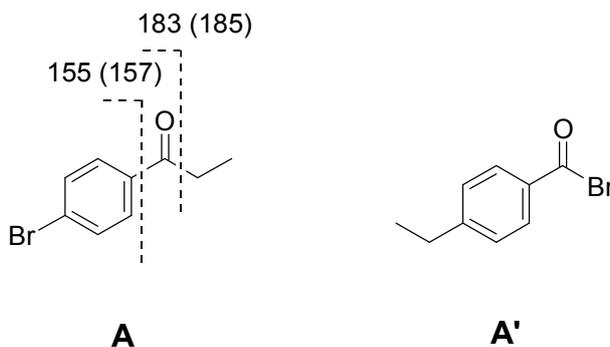
δ 1.2 の水素 3 個分のメチルシグナルが三重線であることから、隣接炭素上には水素が 2 個存在することがわかる。一方、 δ 3.0 の水素 2 個分のメチレンシグナルが四重線であることから隣接炭素上には水素が 3 個存在することがわかる。以上からこのメチルとメチレンは隣接してたがいにカップリングしていることは明らかであり、エチル基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$) の存在がわかる。

3.

明らかにベンゼン環が存在すると予想される。また、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの δ 7.6 と 7.8 の二重線のペアからパラ二置換ベンゼンであることがわかる。

4.

A は部分構造として、エチル基、カルボニル、臭素およびパラ二置換ベンゼン環をもつことから構造の可能性は **A** と **A'** しかありえない。マススペクトルのいずれも臭素を含む m/z 183/185、155/157 のフラグメントピークの存在から **A** であることがわかる。



問 3

1.

高分解能質量分析では分子の質量を小数点以下 4 桁程度まで精度よく求めることができる。 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ と $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ など異なる組成式で同じ整数分子量をもつ分子でも、構成原子の精密質量が異なるため、精密分子量を計算すると小数点以下の端数が必ず異なるので、区別が可能になる。

2.

δ 1.0 の水素 3 個分のメチルシグナルが三重線であることから、隣接水素が 2 個存在し、 δ 1.8 の水素 2 個分のメチレンシグナルが六重線であることから隣接水素が 5 個、 δ 4.3 のメチレンシグ

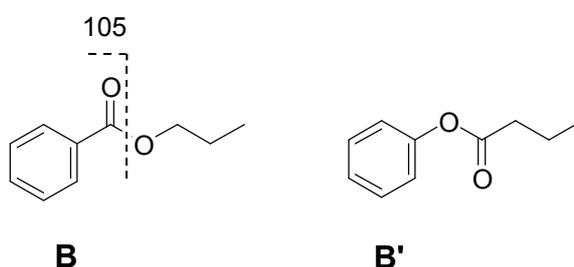
ナルが三重線であることから隣接水素が 2 個存在することがわかる。以上からプロピル基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$) の存在がわかる。

3.

^1H NMR スペクトルの δ 7.4~8.2 の 5H 分のシグナルの存在と不飽和度が $10-12/2+1=5$ と高いことから明らかに一置換ベンゼン環が存在すると予想される。一置換ベンゼンのベンゼン環炭素 6 個は対称性により 4 種類のシグナルをあたえることから、分子全体で 10 個の炭素に対して 8 本のピークしかあらわれていない。

4.

B は部分構造として、プロピル基、エステル、一置換ベンゼン環をもつことから構造の可能性は **B** と **B'** しかありえない。マスペクトルの m/z 105 のフラグメントピークの存在から **B** であることがわかる。



問 4

1.

分子量は、同位体精密質量と同位体存在比から算出した原子量から計算したもの、すなわち分子の平均質量であり、高分解能質量分析における分析値は、特定同位体 (^1H , ^{12}C , ^{16}O) のみからなる分子 1 個の質量であるため。

2.

C は ^1H NMR スペクトルの低磁場領域からベンゼン環をもつことが予想される。ベンゼン環以外に不飽和個所がないとすると、**C** の不飽和度は 4 である。水素が 14 個で炭素、水素、酸素以外の元素は含まないことから、炭素数を n とすると、 $n-14/2+1=4$ より、 $n=10$ となる。 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ の式量は 134 であり、分子量が 150 であることから酸素を 1 個含み、すなわち分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ が導かれる。

3.

^1H NMR スペクトルは、磁場によって 2 つに分裂した水素の磁気スピン状態の差をシグナルとして検出する。観測する水素から結合を 2, 3 本へだてた位置に別の水素があると、その水素の磁気スピン状態の差の影響が観測水素におよび、シグナルが水素数プラス 1 本に分裂する。すなわちピークの分裂数から隣接炭素上の水素数がわかる。

4.

δ 0.8 のシグナルは 3H 分なので CH_3 であり、三重線であることから CH_2 に隣接している。 δ 1.2 の 3H 分も CH_3 であり、二重線であるから、 CH に隣接している。ここまでで $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CH}_3\text{-CH-}$ の部分構造がわかり、炭素 4 個のアルキル基 (C_{10} でベンゼン環があるから残りは 4) としては、*sec*-ブチル基 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$) しか可能性はない。 δ 1.5 の CH_2 の五重線、 δ 2.5 の CH の

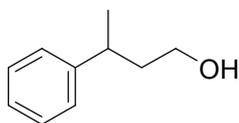
六重線もこの構造を支持する。

5.

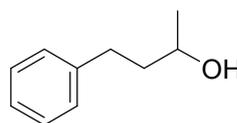
δ 153 付近の最も低磁場側のピーク。ベンゼン環の 6 個の炭素のうち、酸素と結合した炭素は酸素の電気陰性度の高さから電子密度が低下し、共鳴位置が低磁場シフトする。

6.

δ 7.2 の 5H 分シグナルから一置換ベンゼンであることがわかる。 δ 1.2 の CH_3 が二重線なので $\text{CH}_3\text{-CH}\cdot$ がある。 δ 3.5 の CH_2 は三重線であるから $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ が存在する。アルキル基の炭素数は 4 なのに高磁場側に 5 組のシグナルがあらわれているから、OH が存在する。これらより構造の可能性として、**D** と **D'** が考えられる。**D'** は $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$ 構造をもつので、マススペクトルでは m/z 91 に強いフラグメントがあらわれるはずである。**D** の m/z 105 の強いフラグメントはそれより 14 大きいので、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$ の存在を強く示唆している。アルキル基の水素のうち最も低磁場側のシグナル (δ 3.5 の CH_2) は電気陰性度の高い酸素に結合していると予想されることも **D** の構造と矛盾しない。



D



D'

問 5

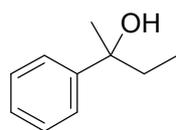
1.

EI (電子イオン化) 法は高エネルギーの電子流を試料に当てるため、アルコールのような分解しやすい分子では、フラグメンテーションが起きて分子イオンが検出されにくい。このような分解性物質の分子イオン検出には、よりソフトなイオン化法である、FAB 法や FD 法をもちいれればよい。

2.

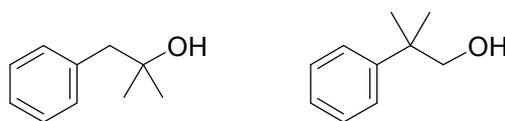
E には ^1H NMR スペクトルで水素が 14 個分あり、 ^{13}C NMR スペクトルで炭素が少なくとも 8 個あることがわかる。 ^1H NMR スペクトルの δ 7.0~7.5 の 5 個分のシグナルはベンゼン環プロトンと考えられることから、**E** は一置換ベンゼン構造をもつ。するとベンゼン環に等価な炭素が二組あり、 δ 125 と 128 が他のシグナルより強度が強いことはそれを支持する。したがって炭素は 10 個となり $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ で式量は 134。分子量 150 のアルコールであるから、分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ となる。 δ 1.5 の単一線からメチル基、 δ 0.7 の三重線メチルおよび δ 1.8 の四重線メチレンからエチル基の存在がわかる。残る構造単位は C-OH であり、構造は一義的に **E** と決まる。

δ 1.5 のメチル基は隣接炭素上にカップリングする水素が存在しないため単一線であらわれているのに対し、 δ 0.7 のメチル基は隣接炭素上に水素が 2 個、すなわち CH_2 に結合しているために三重線に分裂している。

**E**

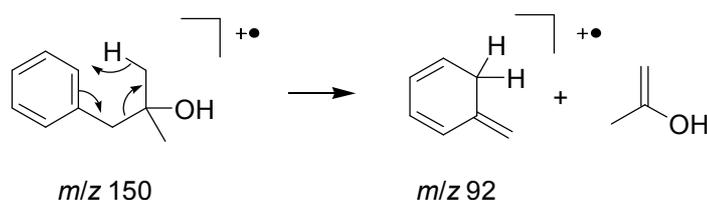
3.

Fは δ 7.2 の 5H 分から一置換ベンゼン環をもつ。 δ 1.2 に 6H 分のシグナルから等価なメチル基が 2 個ある。 δ 2.7 からメチレンが 1 個ある。これらはいずれも単一線であるから隣接炭素は水素をもたない四級炭素である。分子式は $C_{10}H_{14}O$ なので、 C_6H_5 , CH_3 , CH_3 , CH_2 の残りは CHO となり、可能性は **F**、**F'** の二種類である。マスペクトルの m/z 91 は $C_6H_5CH_2$ -構造に特徴的なトロピリウムイオン ($C_7H_7^+$) であるから、構造は **F** となる。

**F****F'**

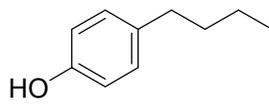
4.

McLafferty 転位

 m/z 150 m/z 92

5.

Gは δ 7.0 付近のベンゼン環領域に 4 個の水素があり、一対の二重線であることから、パラ二置換ベンゼン環をもつ。 δ 1.0 のメチル基の三重線から $CH_3-(CH_2)$ -の部分構造、 δ 2.5 のメチレンの三重線から $-CH_2-(CH_2)-$ が存在する。 δ 1.5 の 4H 分は 400 MHz スペクトルでは $2H \times 2$ にわかれているので $CH_2 \times 2$ 個である。以上からブチル基 $CH_3CH_2CH_2CH_2$ -が存在することがわかる。分子式 $C_{10}H_{14}O$ から残るのは OH であるから構造 **G** が確定する。

**G**

6.

化学シフトの周波数は磁場強度に比例するが、カップリング定数 (結合定数) は磁場強度に無関係である。化学シフト軸を δ 表示すなわち化学シフト周波数の磁場強度に対する割合で表示すると、化学シフト位置は常に一定になるが、結合定数の磁場強度に対する割合は変化し、90 MHz よりも 400 MHz では相対的に分裂間隔が小さくあらわる。

問 6

1.

$$\text{不飽和度} = 6 - 12/2 + 1 = 1$$

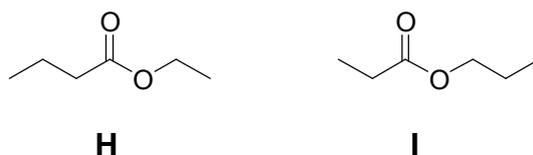
IR スペクトルの 1740 cm^{-1} 付近の吸収および ^{13}C NMR スペクトルの $\delta 173 \text{ ppm}$ のシグナルからカルボニルがある。

2.

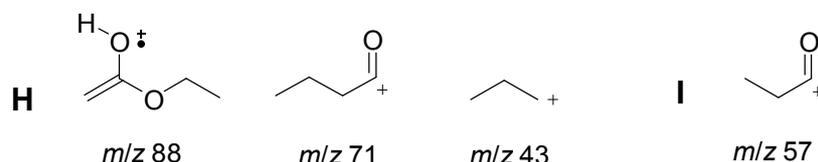
H は三重線のメチル基が 2 個あるので、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 構造を 2 個もつ。この構造中のメチレンは少なくとも四重線以上に分裂するはずであり、スペクトル中の六重線と四重線がそれに該当する。前者のメチレンはさらに 2 個の水素とカップリングしているため、部分構造は $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ となる。

3.

H および **I** は ^1H NMR スペクトルのシグナルの分裂パターンよりいずれも $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ および $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ をもつことがわかる。 ^{13}C NMR スペクトルからカルボニルがあるので、分子式より構造は 2 種類の可能性がある。 ^1H NMR スペクトルで **H** はエチル基のメチレン（四重線）の方がプロピル基のメチレン（三重線）よりも低磁場にあらわれており、**I** では逆にプロピル基のメチレンの方が低磁場にあらわれていること、マスペクトルで **H** はエチルエステルに特徴的な m/z 88 とブタノイルイオン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+$) m/z 71 のフラグメントがみられること、**I** ではプロパノイルイオン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$) m/z 57 のフラグメントがみられることから図の構造が決まる。



4.

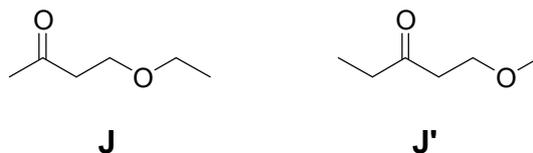


5.

H と **I** の構造の違いは分子の中心のエステル基の位置だけである。部分構造単位が変わらないので、結合の振動を観測する IR スペクトルでは顕著な差があらわれない。また、 ^{13}C NMR スペクトルでは個々の炭素の環境と個数はわかるが、炭素同士のつながりの情報がえられないため、やはり類似したスペクトルとなる。これに対して、マスペクトルでは対応する位置が開裂すると炭素数が異なるフラグメントとなるため、スペクトルパターンが大きく異なる。また、 ^1H NMR は水素の隣接関係がカップリングにあらわれるため、分裂パターンを追うことにより酸側とアルコール側のアルキル基を区別することができる。

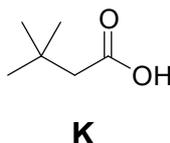
6.

J は **H** と同様の理由で $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 構造を 1 個もつ。カップリングしていないメチル基 1 個とたがいにカップリングしている 2 個のメチレン ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) がある。**H** と同様にカルボニルと酸素を含めると、可能性のある構造は **J** と **J'** の 2 種類である。 ^1H NMR スペクトルで 2 個のメチレンが低磁場にあらわれていること、マスペクトルのアセチルイオン m/z 43 のフラグメントから **J** である。



7.

Kは¹H NMR スペクトルに 9H 分の単一線があることから、等価なメチル基を 3 個もつことがわかる。その他にメチレン 1 個と酸性官能基としてカルボキシ基があると予想されることから構造が図のように決定できる。



問 7

1.

両者の¹³C NMR スペクトルとも、 δ 200 付近にカルボニル炭素のシグナルがみられることから酸素を含むことは明らかである。また、**M**のマススペクトルの m/z 168, 139, 111 の各ピークはすべて約 30%の強度の 2 マスユニット大きい同位体ピークをともなっていることから塩素を含むことがわかる。

2.

Lの¹³C NMR スペクトルから炭素は少なくとも 9 個、¹H NMR スペクトルから水素は 9 個あり、酸素と塩素を各 1 個含むとすると分子式は C₉H₉ClO で、式量は $12 \times 9 + 1 \times 9 + 16 \times 1 + 35 \times 1 = 168$ となり、マススペクトルの最大質量ピークと一致する。

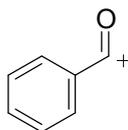
不飽和度 = $9 - (9 + 1) / 2 + 1 = 5$ 。

3.

¹H の天然存在比は 99%以上であるのに対し、¹³C のそれは約 1%と低いため、¹³C が同一分子に 2 個含まれる確率は 0.01%と無視しうる。したがって観測している¹³C の周囲の炭素はすべて NMR では検出できない¹²C であり、カップリングが起きない。

4.

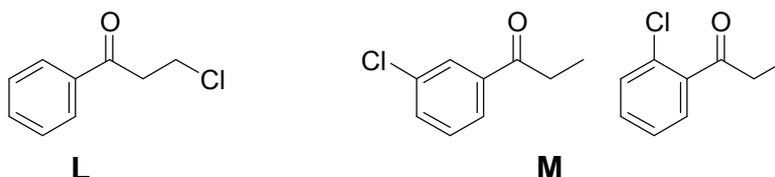
Lは¹H NMR スペクトルでベンゼン環水素が 5 個あり、マススペクトルに m/z 77 (C₆H₅⁺) のピークがみられることから、一置換ベンゼンである。基準ピーク m/z 105 は分子式から C₆H₅CH₂CH₂⁺と C₆H₅CO⁺の二通りの可能性があるが、特徴的な m/z 91 (C₇H₇⁺) がまったく存在しないことから前者ではありえない。



5.

Lは前問より C_6H_5CO- の構造をもつ。 1H NMR スペクトルに三重線のメチレンが 2 個みられることから、 $-CH_2-CH_2-$ の部分構造があり、図の構造が決定できる。

Mは 1H NMR スペクトルでベンゼン環水素が 4 個あることから二置換ベンゼン- C_6H_4- と考えられ、また高磁場側のメチルの三重線、メチレンの四重線はエチル基 CH_3-CH_2- の存在を示している。マススペクトルのフラグメントに m/z 139 $[M-29(C_2H_5)]^+$ および m/z 111 $[M-29-28(CO)]^+$ がみられ、いずれも同位体ピークから塩素を含むフラグメントであるから、塩素はベンゼン環に置換している。 ^{13}C NMR スペクトルでベンゼン環炭素がすべて非等価なので、置換様式はオルトかメタと考えられるが、これだけのデータでは決定できない。



問 8

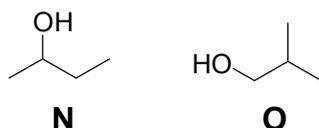
1.

水酸基のプロトンは H^+ としてはずれやすく、試料溶液中の微量の酸などによる触媒作用により、混入している水の水素との間で速い交換が起きる。そのためスピン状態が平均化してしまい、みかけのカップリングが起きない。

2.

Nは三重線のメチル基から CH_3-CH_2- 、二重線のメチル基から CH_3-CH- の部分構造をもち、 C_4 のアルコールであるから両者をつないだ 2-ブタノールである。

Oは等価なメチル基が 2 個二重線であらわれていることから $(CH_3)_2CH-$ 基をもつ 2-メチル-1-プロパノールである。



問 9

1.

カルボニル基の存在。

2.

水素とのカップリングは完全デカップリングにより除かれている。また炭素同士のカップリングは観測している ^{13}C 核の天然存在比が低いいため無視しうる。

3.

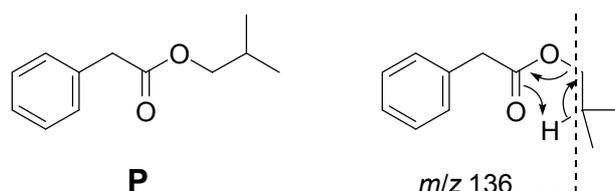
分子式 $C_{12}H_{16}O_2$

不飽和度 $12-16/2+1 = 5$

4.

Pは 1H NMR スペクトルの低磁場領域に 5H 分のシグナルがみられること、マススペクトルで

m/z 91 にベースピークを示すことから、 $C_6H_5CH_2$ の部分構造が予想される。 1H NMR スペクトルに二重線のメチレンが 1 個、二重線の等価なメチルが 2 個、九重線のメチンが 1 個みられることは、イソブチル基 $(CH_3)_2CHCH_2$ の存在を示唆している。IR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルにカルボニル基のピークがみられることと、分子式から考えてこれらの部分構造をつなぐ部分は $-CO-O-$ のエステル構造であることが容易に推定できる。マスペクトルの m/z 119 は $91+28$ ($C=O$) と考えられること、および m/z 136 が McLafferty 転位イオンで説明できることから図の構造が導かれる。



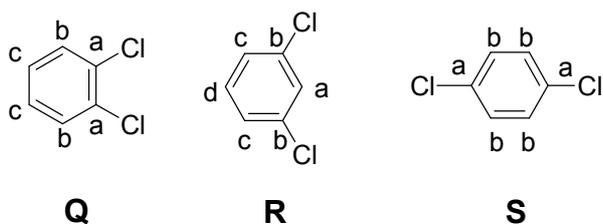
問 10

1.

Q はマスペクトルで m/z 146, 148, 150 に強度比が約 10:6:1 の分子イオン、および m/z 111, 113 に強度比約 3:1 のフラグメントイオンがみられること、 $146-111=35$ が塩素の原子質量に等しいことから、塩素を 2 個含むことがわかる。

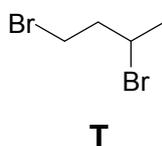
2.

Q は塩素 2 個を含み、 ^{13}C NMR スペクトルのベンゼン環炭素領域にしかピークがみられないことから、ジクロロベンゼン ($C_6H_4Cl_2 = 146$) と考えられる。 ^{13}C NMR スペクトルには 3 本のピークしかあらわれていないことから、分子の対称性を考慮するとオルト異性体であることがわかる。同様にピークが 4 本の **R** はメタ異性体、2 本の **S** はパラ異性体である。



3.

T はマスペクトルで m/z 214, 216, 218 に分子イオンがみられること、また m/z 135, 137 にほぼ等しい強度の 2 本のフラグメントピークがみられることから、臭素原子を 2 個含むことがわかる。 1H NMR スペクトルからメチル 1 個、メチレン 2 個、メチン 1 個が存在することから $C_4H_8Br_2$ の分子式が導かれる。メチルが二重線であることから CH_3CH- の構造単位があり、三重線のメチレンはメチンが 1 個しかないことを考えると $-CH_2CH_2-$ しか考えられない。したがって構造は図のように決まる。



4.

U はマスペクトルで m/z 180 に分子イオンがみられ、 ^1H NMR スペクトルに水素 12 個分、 ^{13}C NMR スペクトルに 8 本のピークがみられる。このうち δ 114 および 131 の 2 本はピーク強度が大きいことから対称構造のベンゼン環をもつと予想され、 ^1H NMR スペクトルの δ 6.9 と 8.0 の二重線のペアからパラ二置換ベンゼンであることがわかる。したがって炭素数は 10 個で $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ の式量が 132 で分子イオン 180 との差が 48 であることから酸素を 3 個含み、分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ となる。 ^1H NMR スペクトルの分裂パターンからエチル基とメチル基が存在し、メチル (δ 3.8) とメチレン (δ 4.3) の化学シフトからいずれも酸素に結合した CH_3O -および $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -であることがわかる。IR スペクトルからカルボニルの存在がわかり、構造は **U** か **U'** のいずれかであり、マスペクトルの m/z 135 のフラグメントがベースピークであり m/z 149 にはまったくピークがみられないことから **U** である。

