

スペクトル解析練習問題模範解答

最初の3問。

上段

分子量 73 → 窒素奇数個。とりあえず1個とみる。

^{13}C NMR から含まれる炭素は2種類。

IR 1700 cm^{-1} 付近ピークなし → カルボニル無し。 3300 cm^{-1} 付近ピークあり、鋭いが大きくはない → OH はないがNHありそう。

ここまでで分子量 $\text{C}_2\text{H}_? \text{N}_1$ ぐらいまで来た。 $\text{C}=12$, $\text{N}=14$ だから、これだと $38+?$ 位なので、H だけで73にするには無理がある。(ちょっとずるいけど) 他の問題見るとC4つぐらいありそう。 $\text{C}_4\text{H}_? \text{N}_1$ だと $62+?$ なのでもまあまあか。すると $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ ということに。例えば、 C_4H_9 (ブチル基) と NH_2 からできた化合物なら $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ となるので、これでよさそう。[註: 講義では説明しなかったが、上記のように仮定した分子式を適当にパーツに分けて、ありそうかどうかを考えるとよい。] アミンとアルキル基でちょうどいいということは、不飽和数 (UN) は0, つまり多重結合や環は1つもない。[註: 講義では説明しなかったが窒素まで含めると, $\text{UN} = \text{C 数} + 1 - (\text{H 数} - \text{N 数})/2$ となる。ここでは $4 + 1 - (11 - 1)/2 = 0$]

観察された ^{13}C NMR を満足するのはジエチルアミン $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ 。この構造は、IR からの知見(N-H あり)とも合致。

中段

上段の推論のうちここでも使えそうなのは、分子式 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ 。IR 1700 cm^{-1} 付近にピークなし (見えているピークは 1600 あたり) → カルボニル無し。 3300 cm^{-1} 付近ピークあり、鋭いが大きくはないのが2本 → OH はなく、 NH_2 がありそう。結論: ブチルアミン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ または sec-ブチルアミン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ [註: イソブチルアミン $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ だと, ^{13}C NMR の説明ができない。]

下段

分子式 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ はそのまま適用可。IR 1700 cm^{-1} 付近, 3300 cm^{-1} 付近ピークなし → NH ないので第三級アミン。この分子式でできる第三級アミンは、エチルジメチルアミン $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ただ1つしかない。これが答え。

裏ページの5問

1番目。

分子量 88 → 窒素0 または偶数個。とりあえず0個とみる。

CH だけで組み立ててみると, C_6H_{14} では86で足りない (6つのCに対してHが15以上にはならない)。ということは, NでないならOかな, という推論。数合わせをしていくと, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で合う。すると, $\text{UN} = 4 + 1 - (8/2) = 1$ 。二重結合か環が1つ。

^{13}C NMR から含まれる炭素は1種類 (!!)

この情報だけで, もはや可能な化合物は1,4-ジオキサン (有機溶媒) ただ一つ。ちなみにIR みてもOH, $\text{C}=\text{O}$ ともなさそうなので良しとする。(1,4-ジオキサンの構造は自分で調べてみよ)

2番目。

IR から $\text{C}=\text{O}$ あり, O-H なし。 ^{13}C NMR で 170 ppm なので, このカルボニル基はエステルと推論でき

る (OH がいないためにカルボン酸ではない)。カルボニル基で UN の 1 を使ってしまったので、あとはアルキル基だけ。R₁-CO-O-R₂ の R₁, R₂ のうち一方がメチル基で他方がエチル基。この組み合わせしかない。さてどっち？ここで ¹³C NMR に注目。60 ppm ぐらいに 1 本ピークあり。配布したプリントを見ると、RCH₂O- の CH₂ ならば 60 ppm でも OK だが、CH₃O- の CH₃ だと 60 まではいかない。これが決め手で、答えは CH₃COOCH₂CH₃(酢酸エチル：有機溶媒)。ちなみに MS で見える 43 のピークは、アセチルカチオン[CH₃CO]⁺に由来。

3 番目。

分子量 88 といってあったので、とりあえず MS で m/z = 112 ぐらいに出ているピークは無視。

IR 1700 cm⁻¹ 付近にでかいピーク→C=O あり。3300 cm⁻¹ 付近にもどでかいピーク→OH あり。ということはカルボン酸か？

しかし、¹³C NMR みるとピークは 210 ppm 位でカルボン酸とはいえず、おそらくケトンと思われる。このように、それまでの仮説に合わないピークが見えたら、その仮説をさっさと捨てること。そうすると、C=O と OH が互いに離れて存在している化合物ということになる。前問と同様に、カルボニル基で UN の 1 を使ってしまったので、あとはアルキル基だけ。¹³C NMR より、炭素は 4 種類。また、ピーク位置から考えて、R₂CH-O- という部分構造がありそう。IR の知見と合わせると、R₂CH-OH とみてよい。以上のことから考えて、答えはアセトイン CH₃COCH(OH)CH₃。ちなみに、MS では 43, 45 に強いピークがあるが、CH₃CO-CH(OH)CH₃ が線の左が 43, 右が 45。

4 番目。

MS で 88 にはまったくピークがない。このように、必ずしも分子イオンピーク（分子量に該当するピーク）が出るとは限らない！でも題意より、分子量は 88 ということ。

IR から OH あり、C=O なし。¹³C NMR より、炭素は 130 ppm と 60 ppm に 2 種類。130 ppm にでるのは、アルケン。アルケンで、OH があって ¹³C NMR が 2 本しか出ないといえば・・・ブタ-2-エン-1,4-ジオール HOCH₂CH=CHCH₂OH で決まり。ただし、シスなのかトランスなのかについては何も言えない。なお、もう一度 MS を見ると、目立つピークの中で m/z 最大のものは m/z = 70 にある。これは、測定時にイオン化した時のエネルギーで脱水（水の分子量 18）が起こったためと推察される。

5 番目。

IR 1700 cm⁻¹ 付近にでかいピーク→C=O あり。3300 cm⁻¹ 付近にもどでかいピーク→OH あり。ということはこんどこそカルボン酸か？

¹³C NMR の 183 ppm のピークもそれを支持。あとは、¹³C NMR のピークが全部で 3 本ということから考えて、イソ酪酸(CH₃)₂CHCOOH。ちなみに MS で見える 43 のピークは、イソプロピルカチオン[(CH₃)₂CH]⁺に由来。

以上