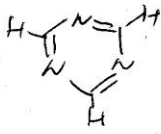
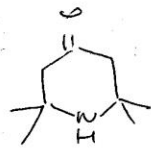


¹H NMR 解答例

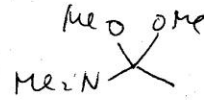
1.



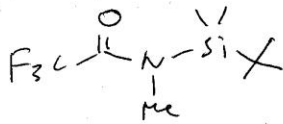
1本 8~9 ppm
あたり



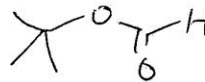
3本 1.0あたり 12H
2.5あたり 4H
3.0あたり 1H



3本 1.4あたり 3H
2.8あたり 6H N-Me
~~2.8~~ 3.5あたり 6H O-Me
3.5

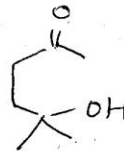
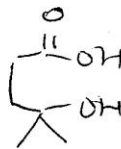
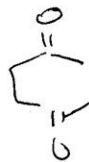


3本 0.1あたり 6H Si-Me
1.1あたり 9H C-Me
2.8あたり 3H



2本 1.3あたり 9H
9.5あたり 1H

2.



IR

1700あたり

1750

1700, 3300

3300, 1750

¹³C

170

200

170

200

60→5本

60→3本

60→5本

60→6本

¹H

1.3あたり 5.6H

1.5あたり 1.2H

2.5あたり 1.2H

2.0あたり 5.6H

5.6H

2.5あたり 5.4H

5.4H

1.2あたり 5.6H

1.5あたり 1.2H

2.5あたり 1.2H

2.0あたり 1H (OH)

11.0あたり 1H (COOH)

1.2あたり 5.6H

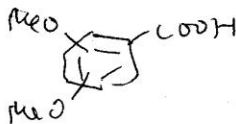
1.5あたり 1.2H

2.0あたり 5.3H

2.5あたり 1.2H

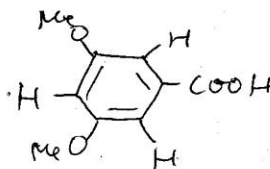
1H, s at around
2.0 ppm (OH)
[added
on 16/11/01]

3.



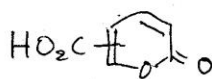
芳香環 1H, 6.62, t) と (2H, 7.17 d)

→ 37 9.1 5.8



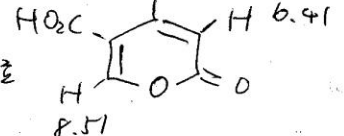
J = 2 Hz 12 + 9 位にある

H との カップリング"と して reasonable



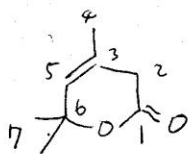
(10 H 2 17 0 位にある 2.0 1H
2H 12 m 位

T 6.02
H 7.82



• 化学シフトが 8.51 に 7.82 あり -C=O の β 位が 8.51
7.82

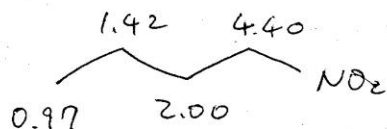
4.



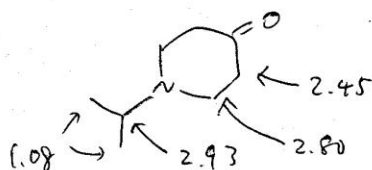
5.6, 1H \rightarrow H₅
 2.9 2H \rightarrow H₂
 1.8 3H \rightarrow H₄
 1.45 6H \rightarrow H₇

87 \rightarrow C₆
 170 \rightarrow C₁
 127, 129 \rightarrow C₃ and C₅
 37 \rightarrow C₂
 28 \rightarrow C₇
 23 \rightarrow C₄

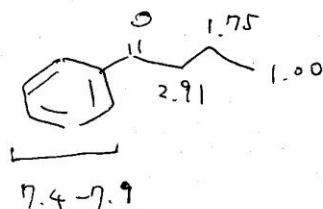
5.



分子量は隣接炭素上のプロトン数の
 総和+1 になっている



同上

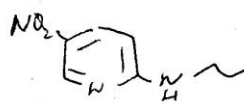
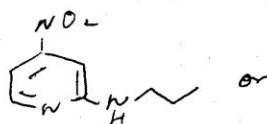


同上

8. ⑧ 芳香族領域に3H 含まれている。これは芳香環(ヒロジン環)上
 で起こっていると考えられる。

8.8 (s, 1H), 8.3 (d, 1H), 6.7 (d, 1H)

この分型から考え



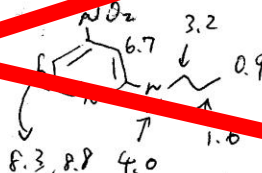
のと5からたろう。

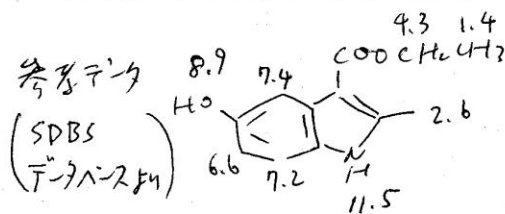
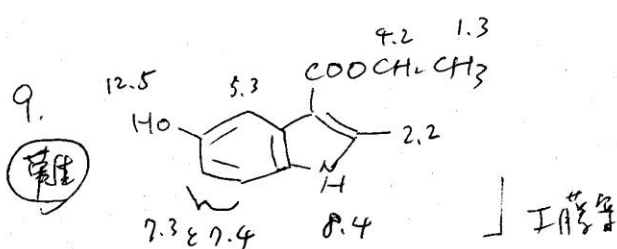
例

6.7 ppm は 金アミ基のβ位かδ位のはず

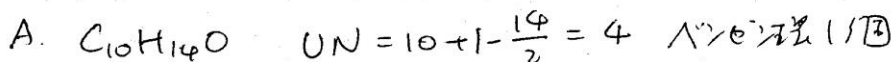
~~ヒロジンのJ値はベンゼン環と異なり、
 m, p 位だと異なる。~~

~~以上の4つの値を組み合わせると~~



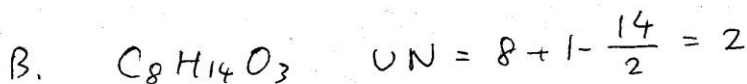


10.



1H NMR で 1.21 (6H, d, $J=7$) と 2.83 (1H, t, $J=7$)
は典型的なイソプロピル基 $-CH(CH_3)_2$ のシグナル

^{13}C NMR のピーク数と勘案すると

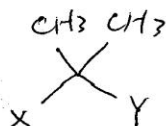


IR から $-C(=O)-$ 2種類で 1つは 4-tert-ブチルエステル

^{13}C の 202, 176 も上記を支持

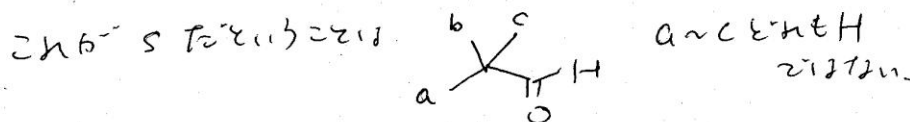
UN の 2 以上の 2 つで消費されたので、あとは = や環だけ

1.21 (6H, s) は 等価な 2 つのメチルで

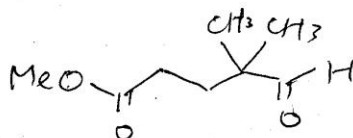


1.8 と 2.24 (2H, t, $J=7$) とあるので

$-CH_2-CH_2-$ という断片もある。10.01 (1H, s) は $-C(=O)-H$ であり、



以上の情報から 2 つのメチル基を合成すると



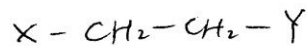
c. $C_{11}H_{15}NO_2$ $UN = 11 + 1 - \frac{15-1}{2} = 5$ ベンゼン環で4
あと1

生成物に F があるのから、F があるで何か起こっている？

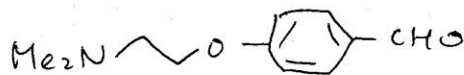
9.97 (1H, s) があるので、アミド結合は保存されている。→ UN のあと1は
ここで使われた。

ベンゼン環の 1H NMR が 6.97 (2H, d) と 7.82 (2H, d) があるので
p-置換でしかり。

3.05 (2H, t), 4.20 (2H, t) があるので



がある。2.32 (6H, s) も勘案して。

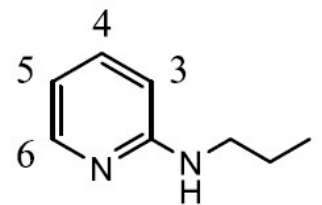


問題8解答の訂正

ニトロ基 (電子求引性)・・・β, δ位のプロトンが低磁場シフト

アミノ基 (電子供与性)・・・β, δ位のプロトンが高磁場シフト

ピリジン・・・(N上に負電荷が来る) 共鳴構造を考えると2位や4位は3位より低磁場



	4-nitro-2-(propylamino)pyridine				5-nitro-2-(propylamino)pyridine			
	ニトロ基	アミノ基	ピリジン	分裂	ニトロ基	アミノ基	ピリジン	分裂
H3	D	U	N	s	N	U	N	d
H4	-	-	-	-	D	N	D	d
H5	D	U	N	d	-	-	-	-
H6	N	N	D	d	D	N	D	s

D = 低磁場シフト, U = 高磁場シフト, N = 影響なし

上記より, 4-nitro-2-(propylamino)pyridine では, 相対的に高磁場側に s と d が, 低磁場側に d が見え, また, 全般に置換基の影響はさほど際立って現れないと予想される。一方, 5-nitro-2-(propylamino)pyridine では, 相対的に低磁場側に s と d が, 高磁場側に d が見え, 置換基の影響は大きく出ると予想される。実際のスペクトルは, 後者に合致しているので 5-nitro-2-(propylamino)pyridine が答えとなる。