

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) 下の2つの問題見ると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。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。

観察された ^{13}C NMR を満足するのはジエチルアミン (CH_3CH_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 (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 (CH_3) $_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ だけ1つしかない。これが答え。

その次の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) だけ一つ。ちなみにIR みてもOH, C=O ともなさそうなのでよしとする。(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C=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。 $\text{R}_1\text{-CO-O-R}_2$ の R_1 , R_2 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 ^{13}C 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、 RCH_2O -の CH_2 ならば 60 ppm でも OK だが、 CH_3O -の CH_3 だと 60 まではいかない。これが決め手で、答えは $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (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 $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ 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 $\rightarrow \text{C}=\text{O}$ あり。 3300 cm^{-1} 付近にもどでかいピーク $\rightarrow \text{OH}$ あり。ということはカルボン酸か？

しかし、 ^{13}C 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、 $\text{C}=\text{O}$ 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。 ^{13}C NMR より、炭素は 4 種類。また、ピーク位置から考えて、 $\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{O}$ という部分構造がありそう。IR の知見と合わせると、 $\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{OH}$ とみてよい。以上のことから考えて、答えはアセトイン $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 。ちなみに、MS では 43, 45 に強いピークがあるが、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 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 ということで。

IR から OH あり、 $\text{C}=\text{O}$ なし。 ^{13}C NMR より、炭素は 130 ppm と 60 ppm に 2 種類。130 ppm にするのは、アルケン。アルケンで、 OH があって ^{13}C NMR が 2 本しか出ないといえば・・・ブタ-2-エン-1,4-ジオール $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 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 $\rightarrow \text{C}=\text{O}$ あり。 3300 cm^{-1} 付近にもどでかいピーク $\rightarrow \text{OH}$ あり。ということはこんどこそカルボン酸か？

^{13}C NMR の 183 ppm のピークもそれを支持。あとは、 ^{13}C 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 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ 。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 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]^+$ に由来。

以上