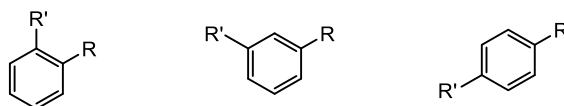
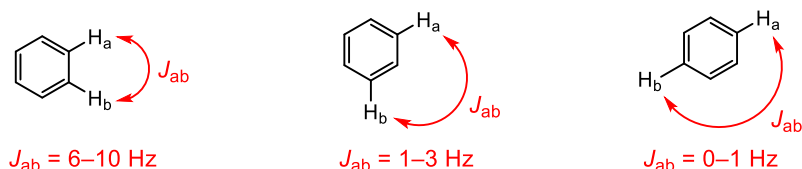


二置換ベンゼン (R≠R') の置換位置を NMR 解析で決定する

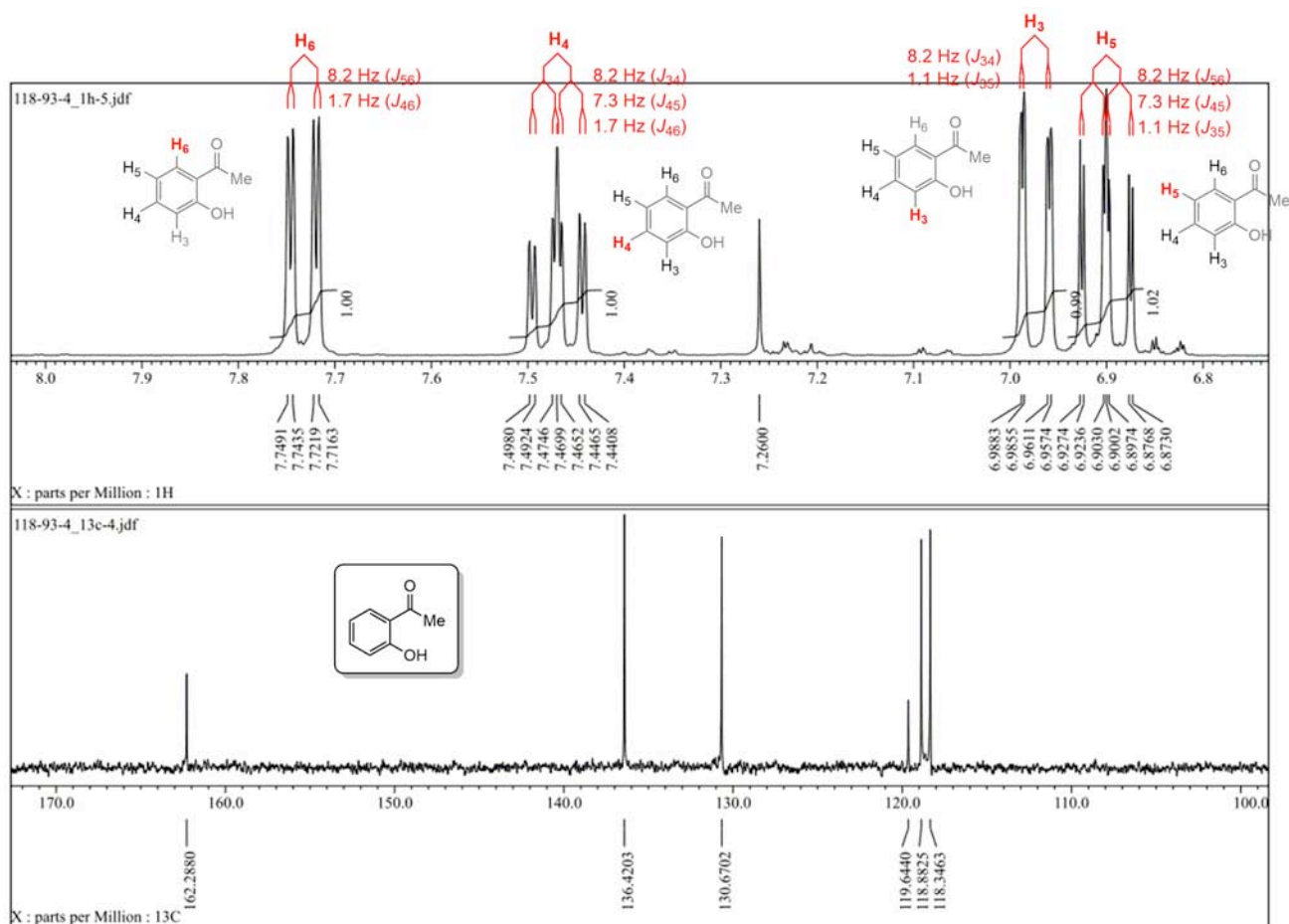


ベンゼン環上の2つの水素核の相対位置における典型的な結合定数



2つの水素 (H_a , H_b) がオルトの位置関係にある場合、その結合定数 (J_{ab}) は 6-10 Hz 程度の大きさとなる。水素間の置換位置が離れるにつれて結合定数は小さくなり、メタ位水素間では 1-3 Hz、パラ位水素間では 0-1 Hz となる。パラ位での分裂は通常観測されないことが多いため、重要なのはオルト位およびメタ位水素との相互作用による結合定数の解析である。

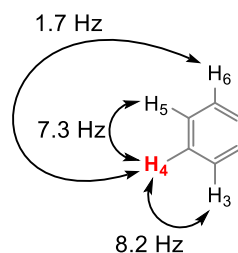
1,2-二置換化合物の NMR スペクトル (芳香環由来のシグナルを拡大表示したもの)



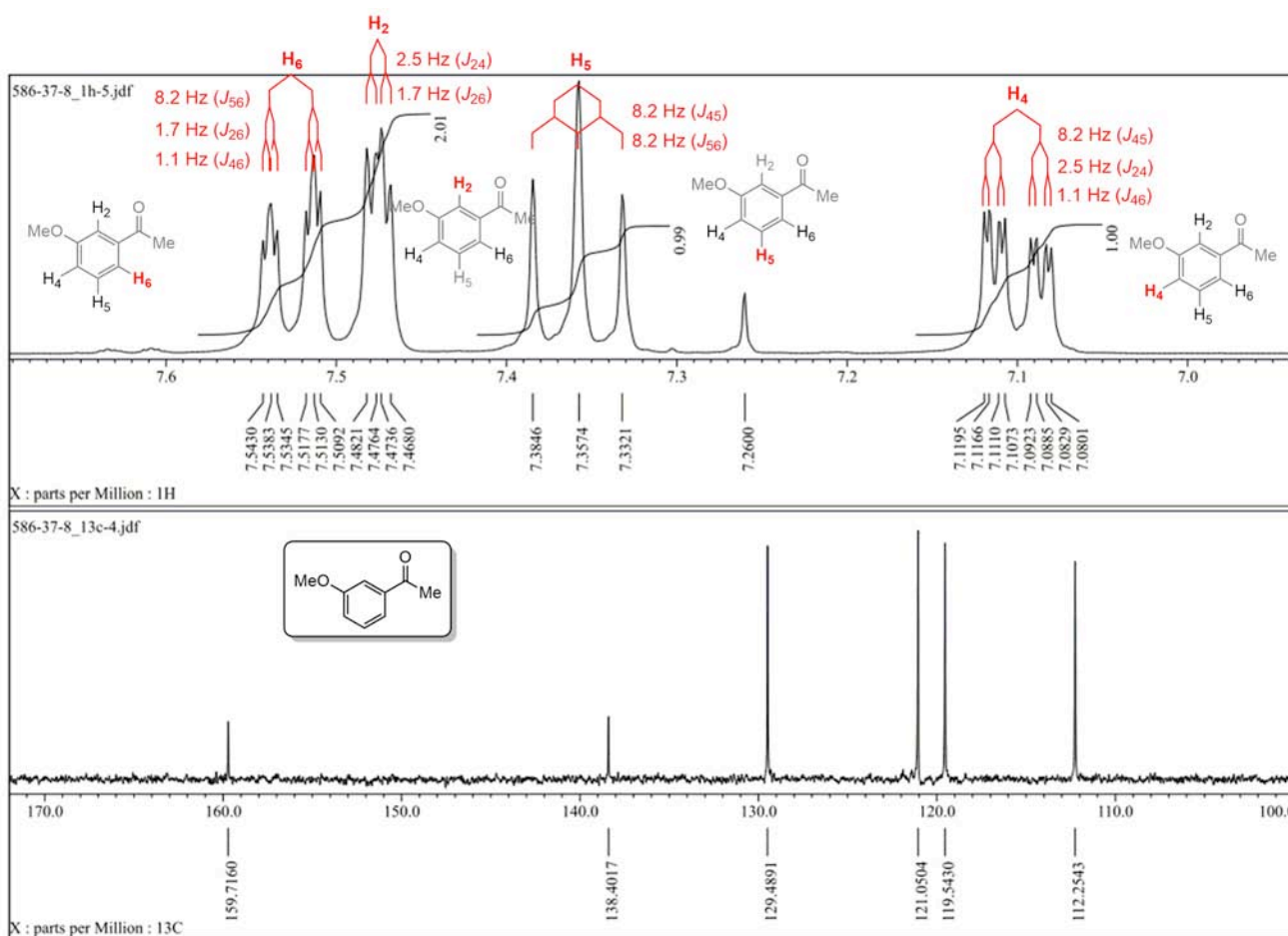
1,2-二置換体の ¹³C NMR スペクトル (下図) では、ベンゼン環の炭素由来のシグナルは一般に 6

本別々に観測される。

^1H NMR スペクトル（上図）の結合係数の解析により、置換位置が決定できる。例えば 7.47 ppm (H_4) のピークは ddd に分裂していて、その結合定数は $J = 8.2, 7.3, 1.7 \text{ Hz}$ と読み取れる。この3つの結合定数のうち、8.2 および 7.3 Hz はオルト位水素との結合定数であると考えられ、 H_4 の隣接位（オルト位）には水素が2つ存在することが示唆される (H_5, H_6)。また、1.7 Hz はメタ位水素との結合定数であり、メタ位に水素が1つだけ存在すると考えられる (H_3)。以上から、 H_4 を起点とした水素の位置関係は右図のようになる。この帰属のみで2つの置換基（ヒドロキシ基とアセチル基）はオルトの位置関係であることが予想できるが、全てのピークを解析して矛盾が生じないことを確認することは重要である。



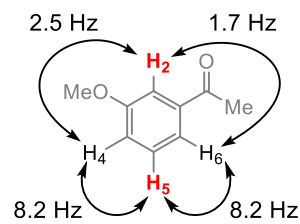
1,3-二置換化合物の NMR スペクトル（芳香環由来のシグナルを拡大表示したもの）



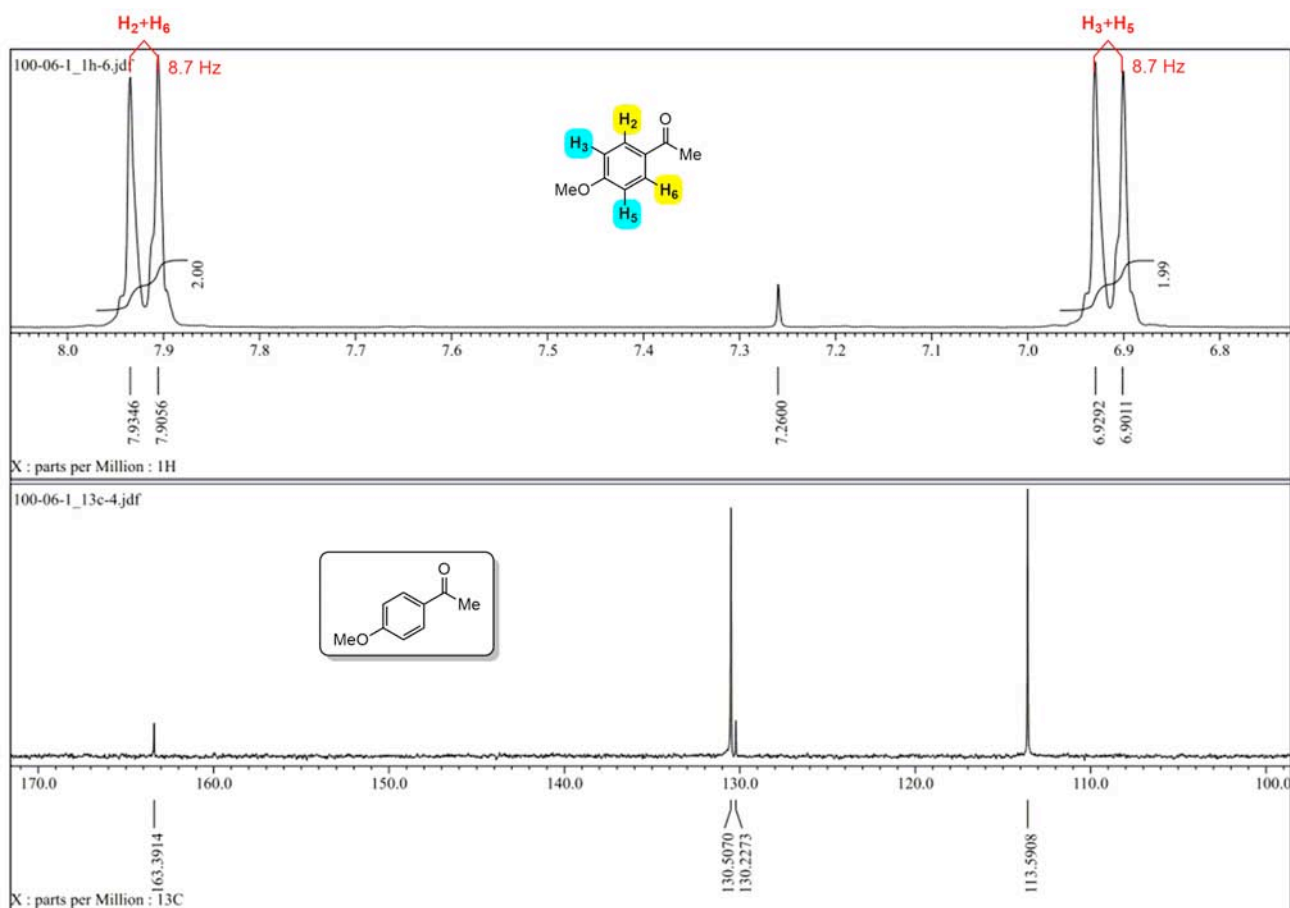
1,3-二置換体の ^{13}C NMR スペクトル（下図）も 1,2-二置換体と同様、ベンゼン環の炭素由来のシグナルは一般に6本別々に観測される。

^1H NMR スペクトル（上図）の結合係数の解析により、置換位置が決定できる。例えば 7.36 ppm (H_5) はダブルダブルレット (dd) に分裂していて、その結合定数は 8.2 Hz である（同じ結合定数で

分裂しているため、三重線の様にみえる)。これは、 H_5 水素の隣接位に2つ水素が存在する (H_4, H_6) と同時に、メタ位には水素が存在しない可能性を示唆している (1-3 Hz の結合定数が観測されていない)。一方で、7.48 ppm (H_2) の水素もダブルダブルレット (dd) に分裂しているが、その結合定数は 2.5, 1.7 Hz といずれも小さな値である。即ち、 H_2 水素のメタ位には水素が2つ存在する (H_4, H_6) が、オルト位には2箇所とも水素が存在しないと考えられる。以上から、2つの置換基 (メトキシ基とアセチル基) はメタの位置関係にあることが予想できる (勿論、 H_4 や H_6 が3つの結合定数を有していて、オルト位に1つ、メタ位に2つの水素を有する事がわかれば、そこからも推測することができる。可能な限り多くのピークを帰属して矛盾が無ければ、構造解析の信頼性は向上する)。



1,4-二置換化合物の NMR スペクトル (芳香環由来のシグナルを拡大表示したもの)




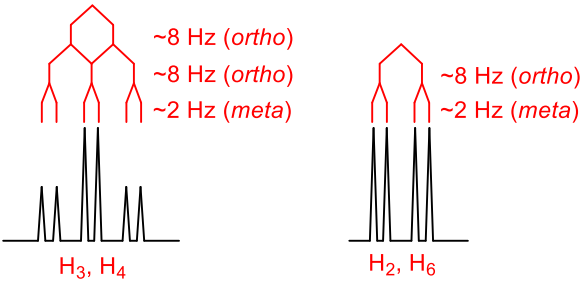

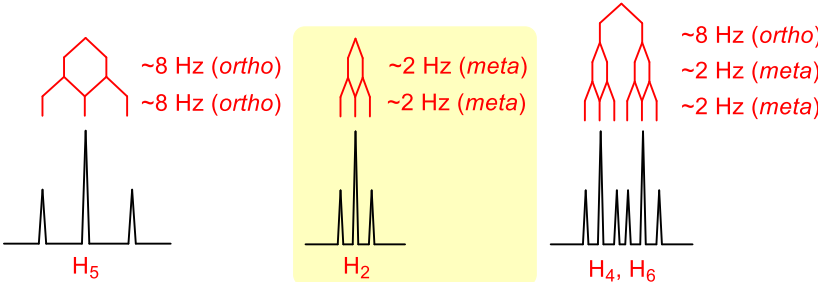

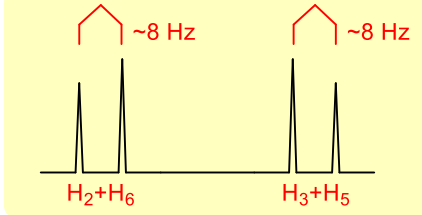
1,4-二置換体の NMR は、1,2- 及び 1,3-二置換体と比べて特徴的なスペクトルを示す。1,4-二置換体は対称性の高い構造であるため、 H_2 と H_6 、および H_3 と H_5 はそれぞれ化学的に等価であり、同じ化学シフト値を示す。その結果、 1H NMR では二重線様に分裂した2組のピークが観測される (上図)。それぞれの積分値は2であり、分裂幅は 8.7 Hz と大きな値となる。

^{13}C NMR の場合も同様で、 C_2 と C_6 、および C_3 と C_5 はそれぞれ化学的に等価であるため、化

学シフトは一致する。従って、芳香環由来のシグナルは計4本だけ観測される。

まとめ

典型的な結合定数を有する場合の $^1\text{H NMR}$ シグナルの分裂パターンを以下に示す。

<p>1,2-二置換体</p> 	 <p>~8 Hz (<i>ortho</i>) ~8 Hz (<i>ortho</i>) ~2 Hz (<i>meta</i>)</p> <p>H₃, H₄</p> <p>H₂, H₆</p>
<p>1,3-二置換体</p> 	 <p>~8 Hz (<i>ortho</i>) ~8 Hz (<i>ortho</i>)</p> <p>~2 Hz (<i>meta</i>) ~2 Hz (<i>meta</i>)</p> <p>~8 Hz (<i>ortho</i>) ~2 Hz (<i>meta</i>) ~2 Hz (<i>meta</i>)</p> <p>H₅</p> <p>H₂</p> <p>H₄, H₆</p> <p>小さな結合定数2つで分裂したピークが特徴的 (H₂: 置換基に挟まれた水素はメタ位水素 H₄, H₅ との相互作用のみ観測される)</p>
<p>1,4-二置換体</p> 	 <p>~8 Hz</p> <p>~8 Hz</p> <p>H₂+H₆</p> <p>H₃+H₅</p> <p>積分値2の大きく割れた2組の二重線様ピーク (“ニコニコパターン”) が特徴的</p>