

問題 13・6 [解説]

まず、この物質（以下物質 **2** とする）分子式が $C_5H_8O_2$ であることを認識する。
次に問題 13・5 同様に、 1H NMR スペクトルで観測されたシグナルに高磁場側からナンバリングしていく（図 1）。

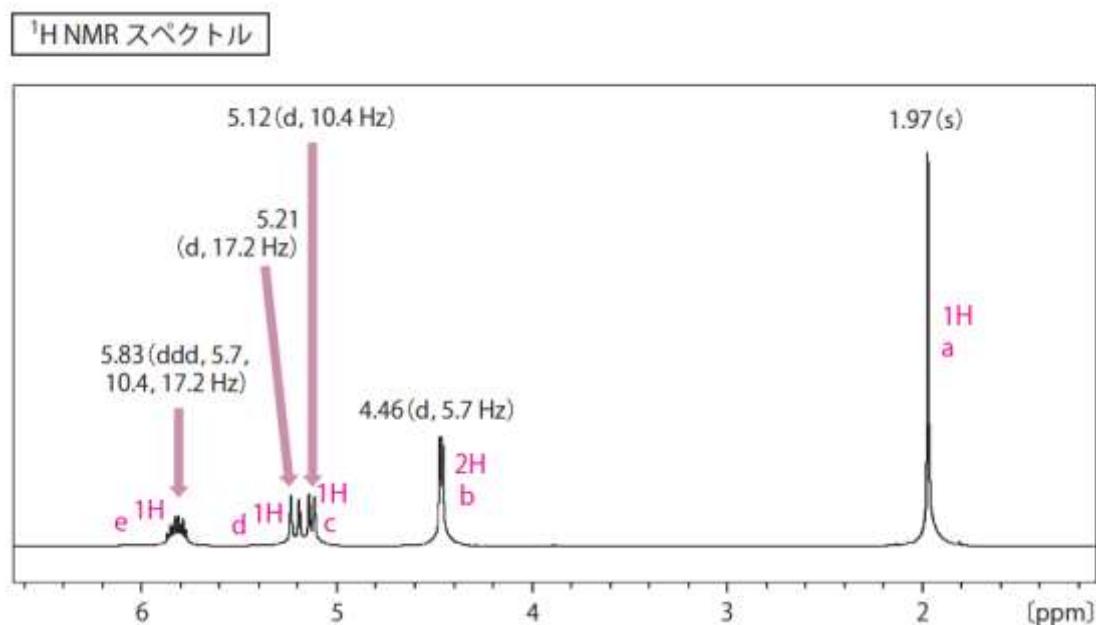


図 1 1H シグナルへのナンバリング

図 1 では 1H シグナルが計 8H 分観測されており、物質 **2** の分子式中の水素数は 8 であることから、物質 **2** に存在する 1H シグナルはすべて観測されていることがわかる。また **a** は δ_H 1.97 に観測されるシングレットメチルであることから、**a** が結合した CH_3 は炭素と結合しており（酸素ではない）、その炭素には水素が結合していないことが明らかである。また **b** と **e** が互いに $J=5.7$ Hz で、**c** と **e** が互いに $J=10.4$ Hz で、**d** と **e** が互いに $J=17.2$ Hz で分裂していることから、これらの各シグナルは 2 結合あるいは 3 結合の関係にあることも明らかである。

次に ^{13}C NMR スペクトルで観測されたシグナルのナンバリングを行う (図 2)。図 2 に示すように、物質 **2** では **A**～**E** まで計五つの ^{13}C シグナルが観測されているので、物質 **2** を構成する炭素のシグナルはすべて現れていることが明らかとなった (物質 **2** は分子式から炭素数 5)。またそれぞれの ^{13}C 化学シフト値より、**A** (δ_{c} 20.5) は炭素と結合した単結合炭素、**B** (δ_{c} 64.3) は酸素と結合した単結合炭素、**C** (δ_{c} 117.8), **D** (δ_{c} 132.0) は二重結合炭素、**E** (δ_{c} 170.3) はエステルあるいはカルボン酸炭素であると判断することができる。

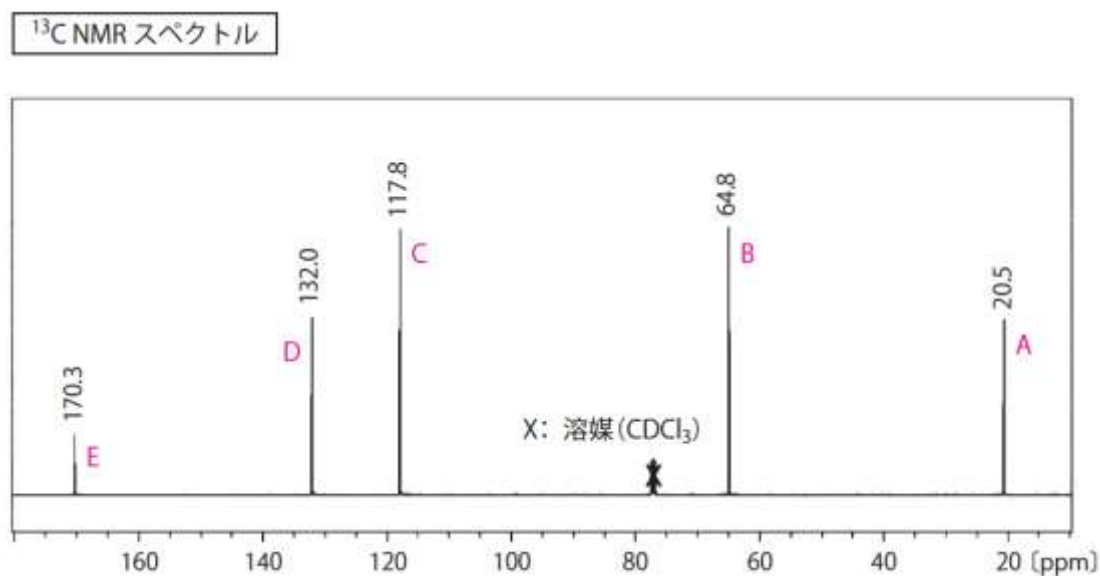


図 2 ^{13}C シグナルへのナンバリング

次に ^1H - ^1H COSY スペクトルの解析を行う。観測された相関を図 3 に示す。図 3 では ^1H NMR スペクトルで予想された通りの相関が観測され、**b-e**, **c-d**, **c-e** がそれぞれ 2 あるいは 3 結合の関係にあることが確認される。

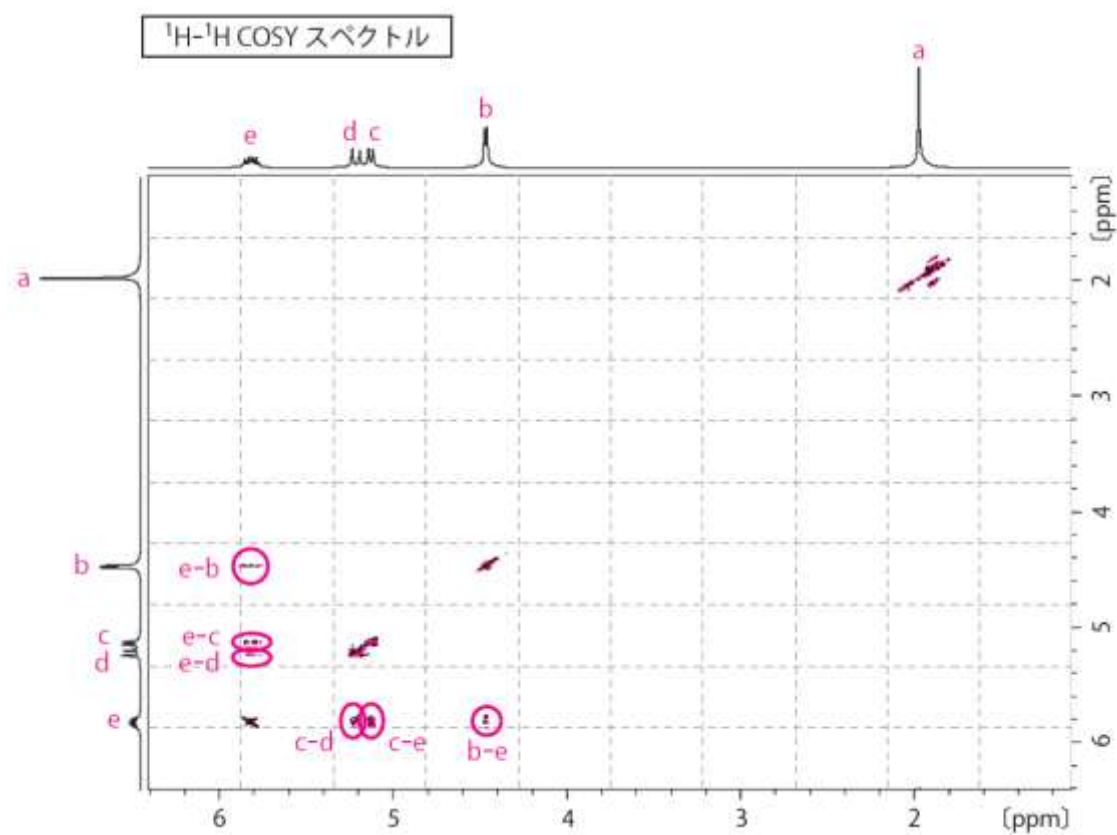


図 3 ^1H - ^1H COSY スペクトルの解析図

次に **HSQC スペクトル** の解析を行う (図 4)。HSQC スペクトルの解析では **a-A**, **b-B**, **c,d-C**, **e-D** 間に相関ピークが観測され、これらが直接結合した関係にあることが判明する。またすべての ^1H シグナルで ^{13}C シグナルとの相関が観測されることから **a~e** は変換性プロトン (OH) はないことも明らかとなる。この結果 **c**, **d** は共に **C** に結合した ^1H のシグナル (**C** の化学シフトは $\delta_{\text{c}} 117.8$ であるので二重結合した炭素=エキソメチレン) であることが判明する。さらにここまでの ^1H , ^{13}C , ^1H - ^1H COSY, HSQC スペクトルの解析を総合すると、物質 **2** 中には次ページの部分構造①~③ (図 5) が存在することが明らかとなる。

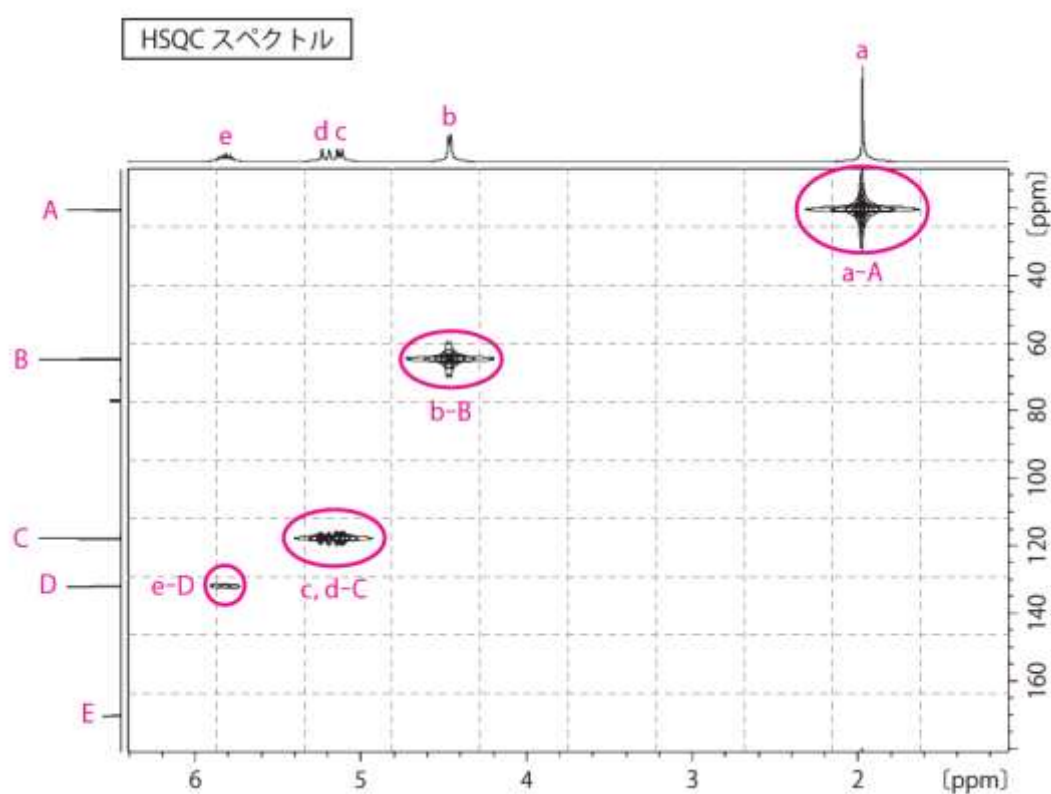


図 4 HSQC スペクトルの解析図

部分構造①は、 ^1H スペクトルで観測された J 値および ^1H - ^1H COSY スペクトルで観測された相関から明らかとなった部分構造であり、**e-c** の $J=10.4\text{ Hz}$ より、**e** と **c** は *cis* の位置関係、**e-d** の $J=17.2\text{ Hz}$ より **e** と **d** は *trans* の位置関係であることがわかる。また部分構造①中の **B** の化学シフトは前述したように $\delta_{\text{C}} 64.3$ であるから、**B** は酸素と結合していると判断できる。部分構造②は ^{13}C NMR スペクトルで観測されたエステルあるいはカルボン酸と判断される **E** に由来するもの、部分構造③は ^1H , ^{13}C NMR スペクトルで観測されたシングレットメチル基(**a**, **A**)に由来する部分構造である。

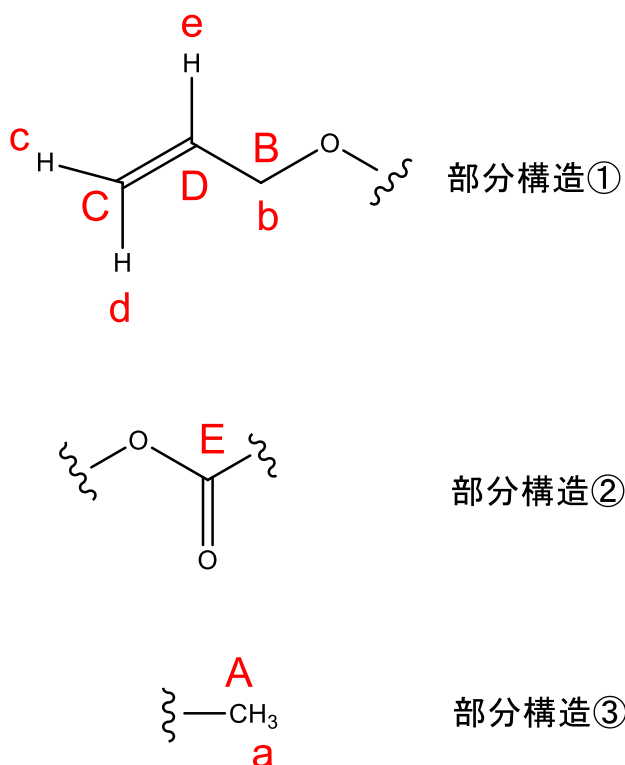


図 5 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^1H - ^1H COSY, HSQC スペクトルの解析で明らかになった物質 2 中に存在する部分構造

これら部分構造①～③のつながりを明らかにするために **HMBC スペクトル** の解析を行う (図 6)。HMBC スペクトルでは、図 7 に示すように部分構造①の **b** および部分構造③の **a** から部分構造②の **E** へ相関 (^1H - ^{13}C 遠隔スピン結合) が観測されている。したがって物質 **2** は図 7 に示すように、部分構造①と②が酸素を介して結合し、部分構造②のカルボニル炭素に部分構造③のメチル基が結合した構造を有する物質であることが推定される。

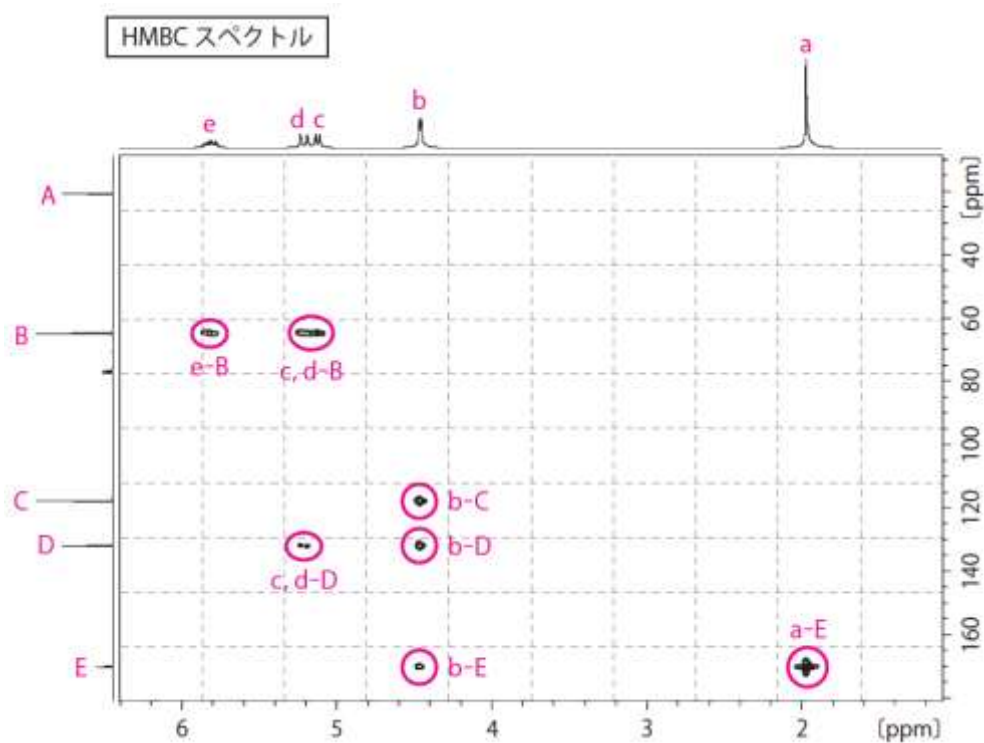


図 6 HMBC スペクトルの解析図

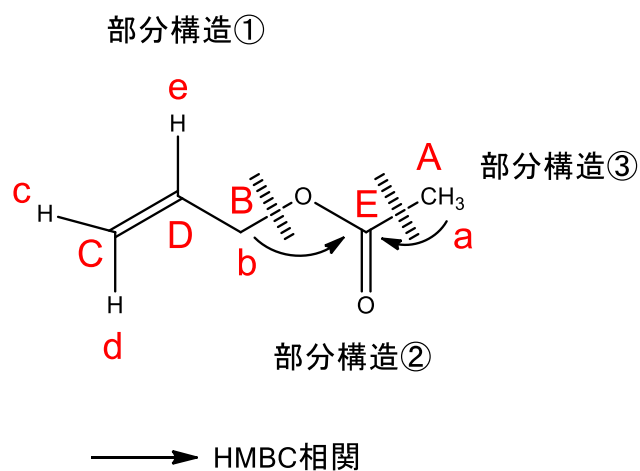


図 7 物質 2 の構造

図 7 に示した構造は物質 **2** の分子式 $C_5H_8O_2$ を満たし、また HMBC スペクトルで観測された他の相関も本構造に矛盾しない。この結果、物質 **2** の構造は図 7 に示す酢酸アリルと決定される。以下に帰属された物質 **2** の 1H , ^{13}C シグナル、観測された HMBC 相関を含めて記載しておく。

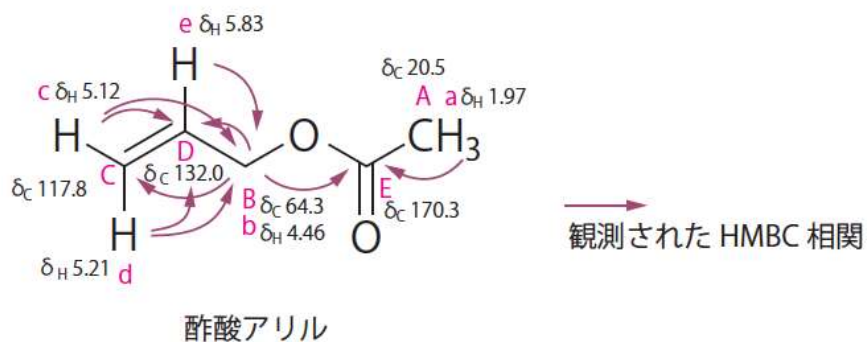


図 8 帰属された酢酸アリルの 1H , ^{13}C シグナルと観測された HMBC 相関