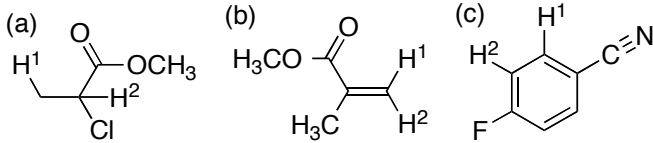


(1) 置換基化学シフト(SCS)を用いて、以下の化合物の数字でラベルされたプロトンの化学シフトを予測せよ。



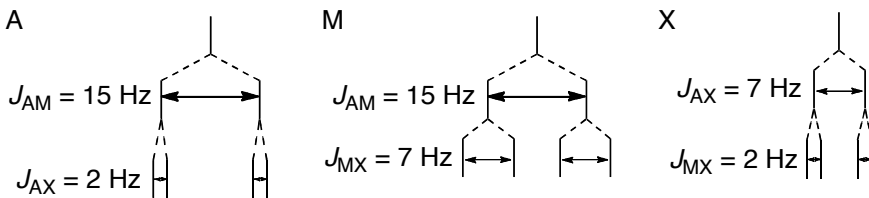
- (a)  $H^1: 0.86 + 0.26 + 0.47 = 1.59$  (実測は 1.697)  
 $H^2: 0.86 + 1.42 + 2.61 = 4.88$  (実測は 4.428)
- (b)  $H^1: 5.25 + 0.55 - 0.22 = 6.15$  (実測は 6.098)  
 $H^2: 5.25 - 0.28 + 1.18 = 5.58$  (実測は 5.554)
- (c)  $H^1: 7.27 + 0.27 - 0.02 = 7.52$  (実測は 7.683)  
 $H^2: 7.27 - 0.30 + 0.11 = 7.08$  (実測は 7.187)

いずれも実測値は有機化合物のスペクトルデータベース SDBS を参照した。

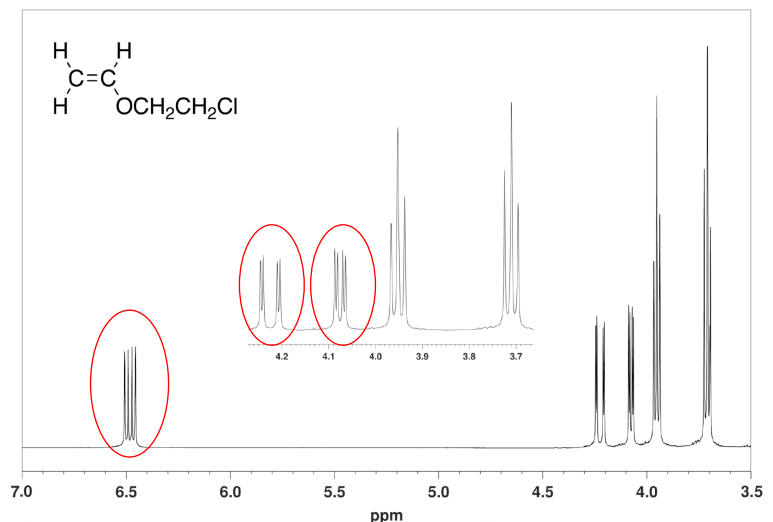
[http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/cre\\_search.cgi](http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/cre_search.cgi)

既知化合物に関してはこのようなデータベースがいくつかあるので必要に応じて参照すること。

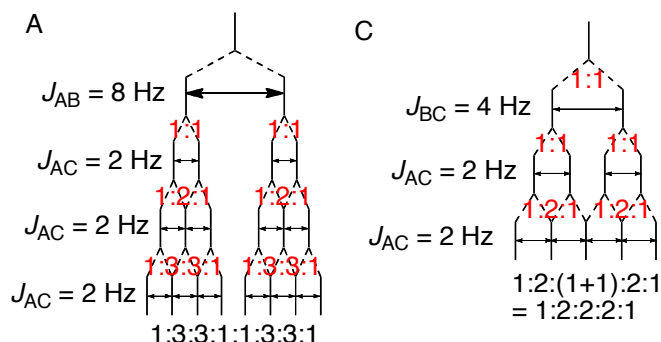
(2) AMX 系においてカップリング定数が  $J_{AM} = 15$  Hz,  $J_{MX} = 7$  Hz,  $J_{AX} = 2$  Hz であるとき、核スピン A, M, X それぞれのシグナルの分裂パターンを示せ。



それぞれ2種の異なるカップリングが見えるため、強度の同じ4重線となるが、カップリング定数の違いにより異なる形に見える。これは典型的なビニル基のパターンである。右に2-クロロエチルビニルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルを記す。それぞれ赤で囲んだ箇所に対応することがわかるであろう。

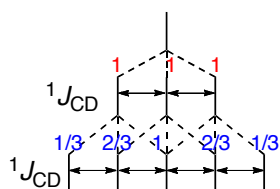


(3)  $A_2BC_3$  系においてカップリング定数が  $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$ ,  $J_{BC} = 4 \text{ Hz}$ ,  $J_{AC} = 2 \text{ Hz}$  であるとき、核スピンの A と C のシグナルの分裂パターンをピークの強度比と共に示せ。



C においては  $J_{BC}$  が  $J_{AC}$  の 2 倍なので、前者による分裂と後者による分裂が重なる。 $J_{AC}$  による 1:2:1 の分裂のうち、重なった 1 のところを足すことで算出可能である。

(4)  $CD_2Cl_2$  の  $^{13}C$  NMR スペクトルを測定したところ、53.5 ppm に 1:2:3:2:1 の強度比を持つ 5 重線を観測した。このシグナルの強度比の由来を枝分かれ法で示せ。



重水素は  $I = 1$  の核なので一つの核あたり 3 本に分裂する。2 個の重水素と  $^{13}C$  がカップリングするので、3 本への分裂を 2 段階考える。それぞれ  $1/3$  ずつの寄与があるので、足し算して約分すると強度比は 1:2:3:2:1 となる。

(5) 現在手元にあるサンプルは芳香族アルデヒド基(10~11 ppm にシグナル)と金属ヒドリド (-40~0 ppm にシグナル)を持っているが、このサンプルの全てのシグナルを観測するには、測定範囲と測定中心周波数をいくつに設定すれば良いと考えられるか？また、500 MHz の装置を使うとして 0.1 Hz/個程度の分解能を持たせたい場合はデータポイント数を何個にすれば良いか？

-45 ppm から 15 ppm までを測定するとしたら、測定範囲は 60 ppm となり、右端(高磁場端)から 30 ppm の -15 ppm が測定中心周波数となる。

測定範囲を Hz 単位で表すと  $60 \text{ ppm} \times 500 \text{ MHz} = 30000 \text{ Hz}$  となるので、0.1 Hz/個の分解能を持たせたい場合は  $30000(\text{Hz})/0.1(\text{Hz}/\text{個}) = \underline{300000}$  個となる。