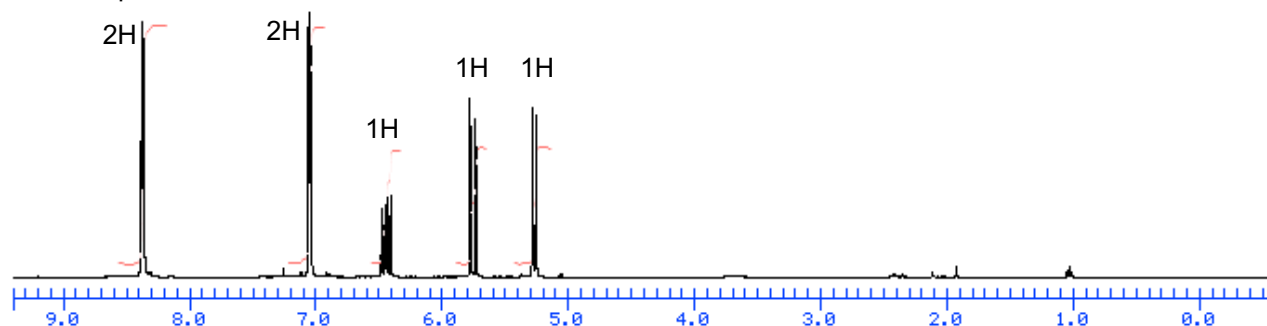


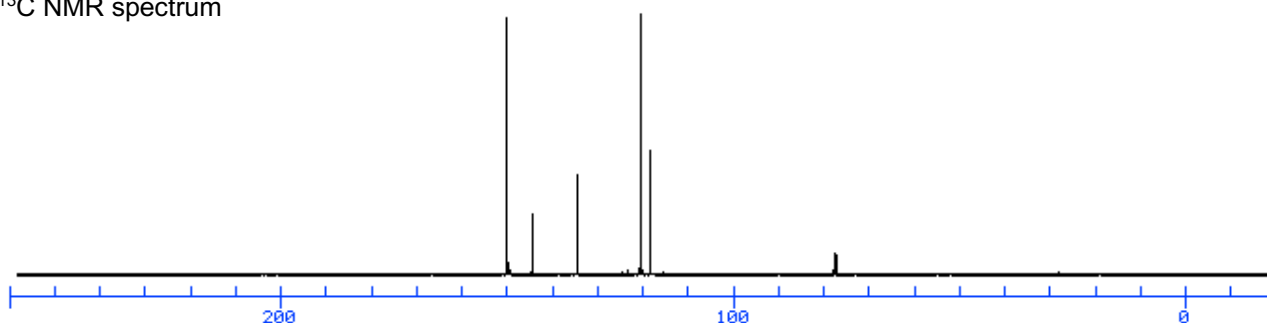
(1) ある化合物は元素分析および質量分析の結果、分子式が  $C_7H_7N$  と決定された。以下のスペクトルより構造決定せよ。 **解答：4-vinylpyridine**

(<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/> より抜粋)

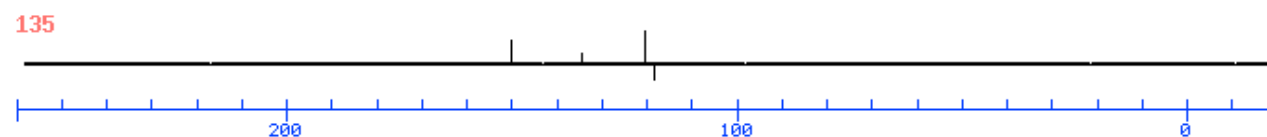
$^1H$  NMR spectrum



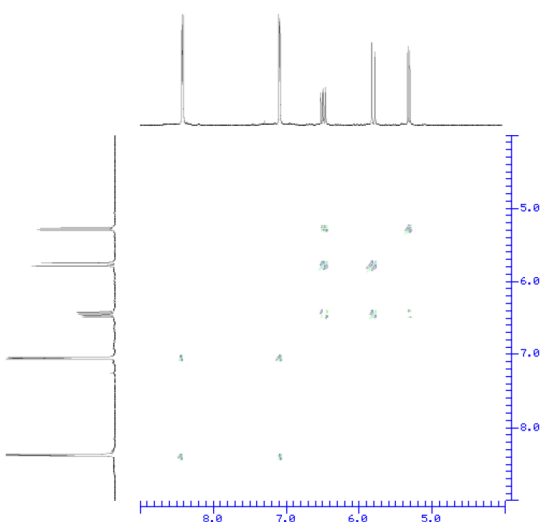
$^{13}C$  NMR spectrum



DEPT135°



H-H COSY

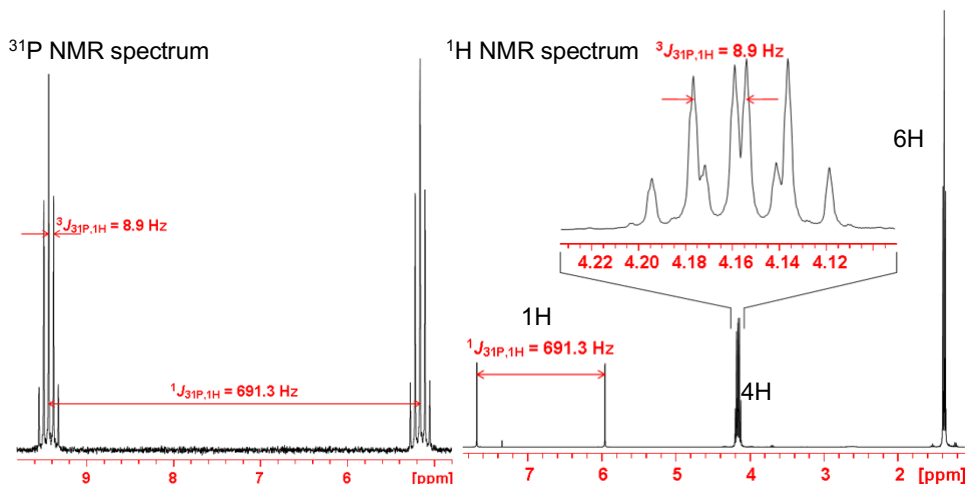


解答方法

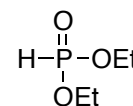
$^1H$  NMR スペクトルにおける 5.3, 5.8, 6.4 ppm のシグナルと H-H COSY におけるこれらのクロスピークを見て、末端ビニル基であることを判定できるかどうかは鍵。末端ビニル基の  $CH_2$  の存在は DEPT135° における下向きシグナルでも確認できる。あとは  $^1H$  NMR スペクトルにおける芳香族プロトンが  $2H \times 2$  種、 $^{13}C$  NMR スペクトルにおける 130 ppm 以上の領域に CH の炭素が 2 種、4 級炭素が 1 種あり、組成式からビニル基  $C_2H_3$  を引き算すると  $C_5H_4N$  が残るので、これが 4 位置換ピリジンであることは判定可能。

(2) 以下のスペクトルを示す分子式  $C_4H_{11}O_3P$  の化合物の構造を決定せよ。

(<http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row3/p.html> より抜粋)

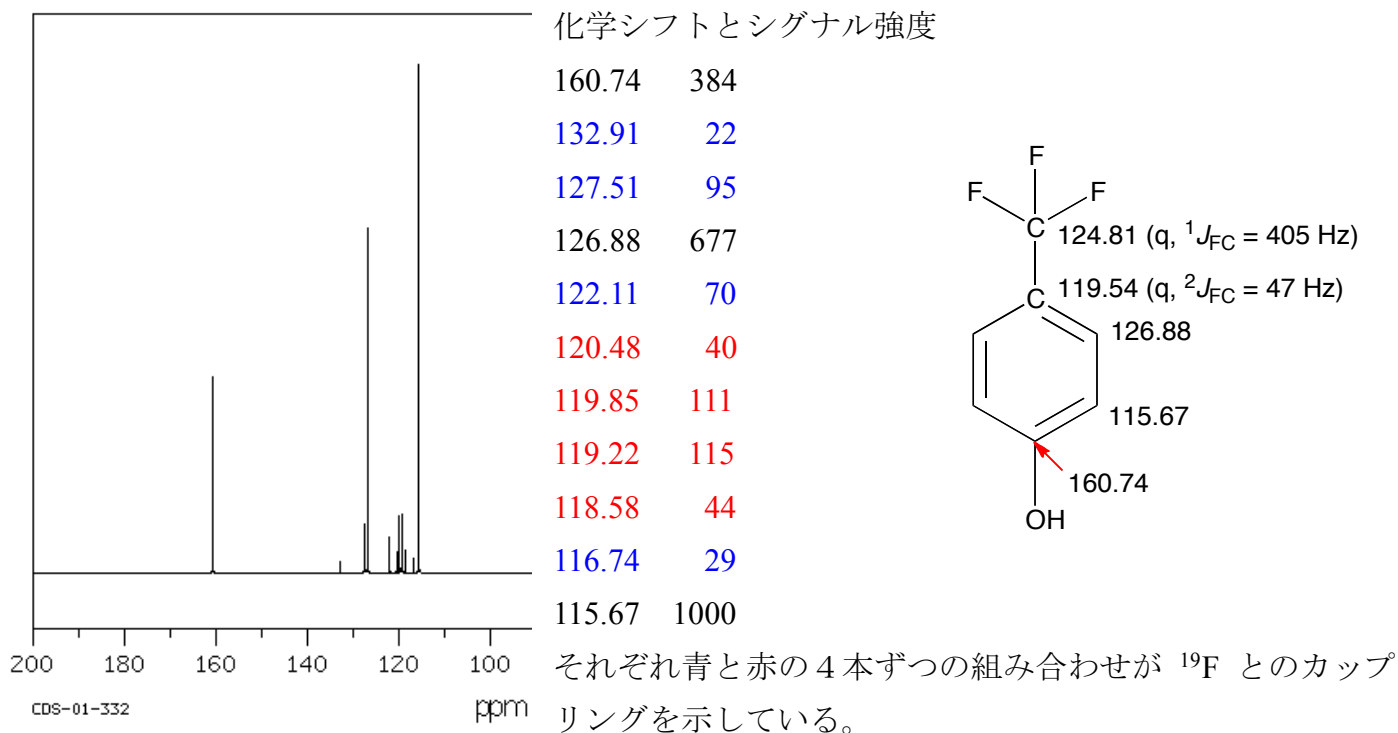


$^{31}P$  NMR シグナルは doublet of quintet で観測されている。等価な二つのエチル基の  $CH_2$  により五重線となり、リンに直接結合した水素により二重線となっている。また、 $^1H$  NMR シグナルにおいて 6.8 ppm 付近に観測される二重線シグナルのカップリング定数が大きい理由は直接結合した  $^1J_{PH}$  だからである。



(3) 次のスペクトルは  $p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  のブロードバンドデカップリング  $^{13}C$  NMR (75 MHz) スペクトルである。カップリングまで含めて帰属せよ。

([http://sdbs.riondb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbsno=18404](http://sdbs.riondb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbsno=18404))



青 :  $^1J_{FC} = (132.91 - 127.51) \times 75 \text{ MHz} = 405 \text{ Hz}$ , 赤 :  $^2J_{FC} = (120.48 - 119.85) \times 75 \text{ MHz} = 47 \text{ Hz}$

※  $^{19}F$  と  $^{13}C$  のカップリングは  $^1J, ^2J$  に加えて  $^3J, ^4J$  が観測されることもある。

電気陰性な酸素原子が置換しているヒドロキシ基の根元は大幅に低磁場シフト  
ヒドロキシ基のオルトとメタの位置は区別が難しいので逆を答えていても良しとする。