

- (1) 次の核種の中で NMR 不活性なものはどれか。 $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{S}$

中性子数と陽子数が共に偶数の核を選べば良いので  $^{12}\text{C}$  と  $^{32}\text{S}$

- (2) 外部磁場を大きくすると共鳴周波数はどうなるか？

共鳴周波数は外部磁場と比例関係にあるので大きくなる

- (3)  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの化学シフト基準となる化合物の名称を英語で記せ。

tetramethylsilane (TMS)

- (4) 500 MHz の分光計を用いて  $^1\text{H}$  NMR を測定したところ、二重線が観測され、その間隔は 0.020 ppm であった。カップリング定数を求めよ。

$500 \times 0.020 = 10 \text{ Hz}$

- (5)  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを  $-2.5 \sim 12.5 \text{ ppm}$  で測定する際に、400 MHz の分光計でデータポイント数を 10000 個にする場合と 500 MHz の分光計でデータポイント数を 8000 個にする場合ではどちらのデジタル分解能が高いか？計算も示すこと。

15 ppm 幅で測定するので、それぞれの測定範囲を周波数で表すと

400 MHz:  $400 \times 15 = 6000 \text{ Hz}$ , 500 MHz:  $500 \times 15 = 7500 \text{ Hz}$  となる。

これらをそれぞれデータポイント数で割るとデジタル分解能を求められる。

$6000/10000 = 0.6 \text{ Hz/個}$ ,  $7500/8000 = 0.9375 \text{ Hz/個}$  数字が小さい方が分解能が高いので前者

- (6) ある化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定したところ、1-3 ppm に複数の多重線が重なって観測され、カップリングの解析が難しい状況となった。 $^1\text{H}$  核どうしのつながりを解析したいが、適切な二次元 NMR 測定手法は何か？

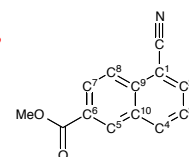
H-H COSY (J 分解でも良い)

- (7) 安息香酸プロピルの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは脂肪族領域に 3 本のシグナルを示す。化学シフトの違いから酸素に結合した  $\text{CH}_2$  の区別は容易だが、残る  $\text{CH}_2$  と  $\text{CH}_3$  を区別するためには追加でどの測定を行うのが適切か？

DEPT 135 (シグナルの上下) または HMQC (クロスピークと  $^1\text{H}$  NMR の積分より)

- (8) 右の化合物には芳香族領域に複数の 4 級炭素 ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^9$ ,  $\text{C}^{10}$ ) がある。これらをすべて区別して帰属するにはどのような測定を行えば良いか？

まず  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定、その後 HMQC で全ての芳香族プロトンそれぞれの  $^{13}\text{C}$  シグナルと関連付ける。また、H-H COSY を測定することで  $\text{C}^2$ - $\text{C}^3$ - $\text{C}^4$  および  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^7$ - $\text{C}^8$  の水素を帰属する。次に  $\text{C}^5$  の水素からの NOE を使って  $\text{C}^4$  の水素を帰属。最後に HMBC を測定して、 $^2\text{J}$  または  $^3\text{J}$  の関係から全ての 4 級炭素を帰属。(例:  $\text{C}^2$  水素から H- $\text{C}^2$ - $\text{C}^1$  および H- $\text{C}^2$ - $\text{C}^1$ - $\text{C}^9$  を見ると  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^9$  がわかる)



## 集中講義アンケート

以下の URL または QR コード(LINE の友達追加から読めます)からアンケートフォームに行って、講義の感想・改善案などあれば書いて下さい。必須ではありませんし、評価にも全く関係ありません。

<https://goo.gl/forms/FbzT1pUXiowosftv1>

