

## 演習問題 第8章

1)  $^1\text{H}$  のピークが J 相互作用により 2 本に分裂しているとする. 共鳴周波数 400 MHz の磁場では TMS 基準で 4 ppm を中心に間隔が 0.2 ppm と観測された. 共鳴周波数 800 MHz の磁場における中心の位置と分裂間隔を計算せよ.

解答例)

相対的な化学シフトの値は磁場の大きさに依存しないために, 中心の位置は TMS 基準で 4 ppm になる. 一方, J 相互作用による分裂幅 (Hz) は磁場に依存しないために, 400 MHz で 0.2 ppm, つまり, 800 Hz の分裂幅は 800 MHz の磁場でも 800 Hz であり, 磁場で割って相対的な値にすると 0.1 ppm となる. つまり, 4 ppm を中心に間隔 0.1 ppm に観測される.

2) CH と  $\text{CH}_2$  の  $^1\text{H}$  スピンが J 結合している場合を考える.  $\text{CH}_2$  の 2 つの  $^2\text{H}$  が磁氣的に等価なときは CH のピークは 1 : 2 : 1 の多重線になるが, が非等価な場合はどのような線形になるかを考察せよ.

解答例)

1 : 1 : 1 : 1 の 4 重線になるだろう.

3) 3 つの  $^1\text{H}$  スピン (A-B-C) を考える. A と隣の B の J 結合定数は 10 Hz で, A と C の J 結合定数は 2 Hz であるとする. A スピンの線形を予測せよ. 次に, A と B の J 結合定数は 10 Hz のままで, A と C の J 結合定数が 12 Hz のときはどのようになるかを考察せよ.

解答例)

A のピークの位置を 0 Hz とすると, B との J 結合で  $\pm 5$  Hz に分裂し, さらに C との J でそれらが各々  $\pm 2$  Hz に分かれる. つまり, +6, +4, -4, -6 Hz の位置に 4 重線として観測される. A と C の J 結合が 12 Hz の場合は, 同様に考えると, +11, +1, -1, -11 Hz に観測される.

4) 本文中に,  $\text{CH}_2$  のピークが隣の  $\text{CH}_3$  との J 結合により 4 本になった場合の,  $\text{CH}_3$  のスピン状態と  $\text{CH}_2$  のピークの対応の図を示した. この対応関係は J の符号の正負に依存する. 本文の図の場合の J の符号を求めよ.

解答例)

図を見ると  $\delta_2 + \frac{3}{2}J$  が一番低い周波数になっているので、J の符号は負であろう。

コメント)

表 8. 1 には  $^1\text{H-C-C-}^1\text{H}$  の H 間の J は正とありますが、図 8. 5 や図 8. 6 では J の符号により J 結合相手のスピン状態とピークの対応関係が変わるということを示すために、意図的に J の符号が逆のパターンで描いています。異種核の場合の対応関係は  $\gamma$  の符号にも依存するために、対応関係が問題になる場合は注意してください。1 1 1 ページにそういうコメントがあったほうがいいですね。