

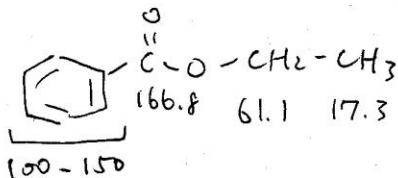
3章

1. (a)  $M^+$  (100%) は  $\text{S}^{+}$  ( $M+2$ )<sup>+</sup> (100%)

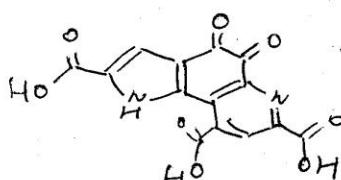
(b)  $M^+$  (100%) は  $\text{S}^{+}$  ( $M+1$ )<sup>+</sup> (60%), ( $M+2$ )<sup>+</sup> (18%)

(c)  $M^+$  (100%) は  $\text{S}^{+}$  ( $M+2$ )<sup>+</sup> (133%), ( $M+4$ )<sup>+</sup> (33%)

2.



3.



$\gamma$  ポルトの強度が少なずる。

$^{13}\text{C}$  ESR 同一分子内環境の炭素複数点で

区別しづらい。(カルボニル基と水素結合基の混在)

IR ... OH, C=O

MS ... 分子量 (551) が  $27 \times 3$ 。

精密測定で分子式  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$  が示す。

4. 不饱和数 =  $2 + 1 - \frac{(3+3)}{2} = 0$

$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CH}_2\text{Cl}$  と  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$  のどちらかの  $\gamma$  ポルト。

$\text{CDCl}_3$  と  $77\text{ ppm}$  と  $95\text{ ppm}$  の二つのシグナルが観察される。

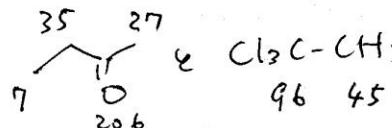
$95\text{ ppm}$  は  $\text{CH}_3$  である。 $\rightarrow \text{CCl}_3-\text{CH}_3$

他の二つは  $\text{CH}_2$  である。 $^1\text{H}$  NMR で  $\delta = 7.33$ , 1本と

$\delta = 2.71$  が観察される。

後半は  $\text{CH}_2$  である。この二つはどちらの成分由来か?

1つは  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  である。 $\delta = 7, 20.6$  と  $\delta = 35, 27$  である。



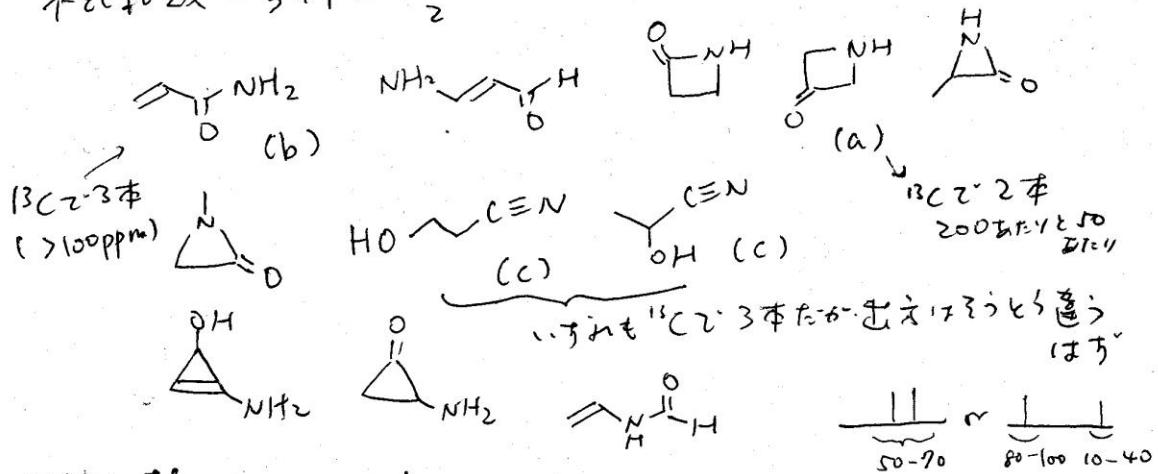
もう1つ?

$$5. \quad \mu_{\text{OH}} = \frac{16 \times 1}{16 + 1} = 0.94 \quad \mu_{\text{OD}} = \frac{16 \times 2}{16 + 2} = 1.78 \quad \mu_{\text{SH}} = \frac{32 \times 1}{32 + 1} = 0.97$$

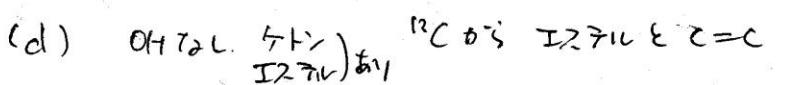
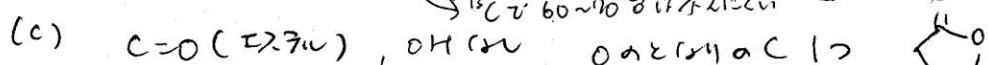
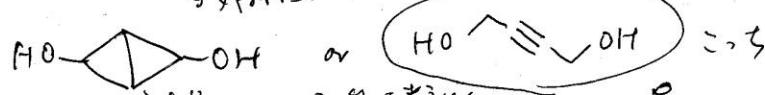
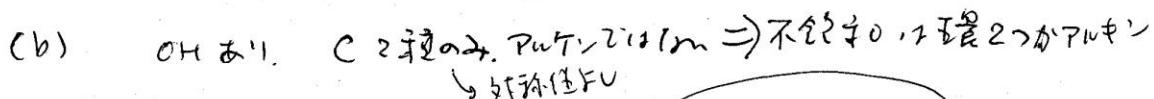
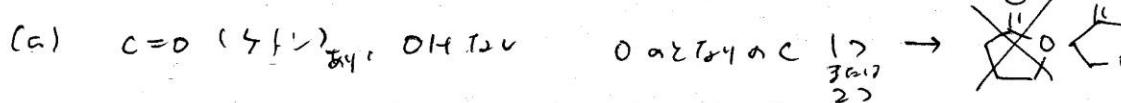
理由  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{\mu}}$  であり、 $\mu$  が異なれば  $\nu$  も同じ比で変化する。

ν は回転振動である。(cf. 結合エネルギー - 17 O-H 439 kJ/mol と S-H 367 kJ/mol。結合エネルギーと力の定数は同じではない注意)

$$6. \quad \text{不対称数} = 3+1 - \frac{5-1}{2} = 2$$



$$7. \quad \text{不対称数} = 4+1 - \frac{6-1}{2} = 2$$



8. MS 115 (奇数) → 奇数個のN (ただし  $\text{CH}_3\text{CN}$  の事)

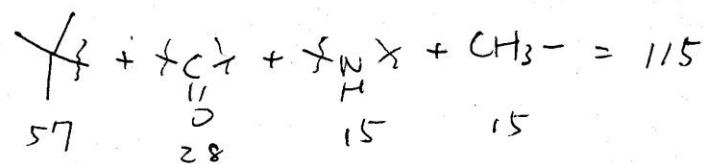
(難)  $\text{+OH MW 74, CH}_3\text{CN MW 41}$  とすると  $T/\Delta 115$ .

つまりこれは  $1:1$  で、これらを組合せると

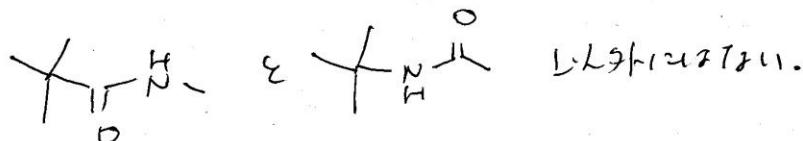
IR 1686 や  $^{13}\text{C}$  169 は  $\text{C=O}$  の存在を示す。

IR-IR 3435 は  $\text{OH}$  及び  $\text{NH}$  の存在を示す。ここで  $\text{O}$  が  $\text{C=O}$  か  $\text{O-H}$  か  $\text{O-K}$  か  $\text{O-NH}_2$  か  $\text{NH}$  かということが分かる。

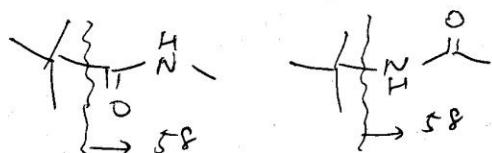
$^{13}\text{C}$  の 29, 25 及び  $^1\text{H}$  の 1.8, 1.4 は 2 種のメチル基。つまり  
一つは  $\text{tBu}$  基の 3 つの等価なメチル、もう一つは  $\text{CH}_3\text{CN}$  に  
由来するメチルの存在を意味する。



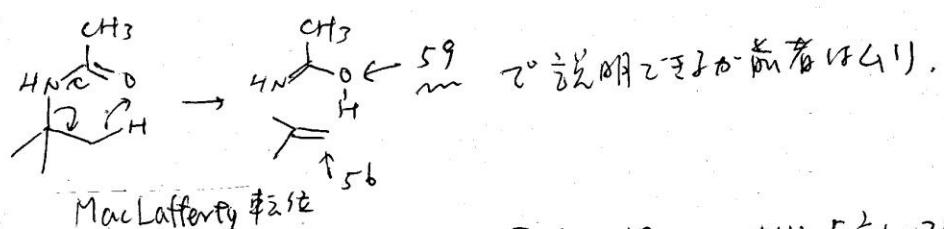
これらの組合せは



MS で最大のフラグメントは 58。これは



つまりどちらも説明可能。一方で 59 は、後者 115



また、後者は  $\text{CH}_3\text{CN}$  の  $\text{C-C-N}$  の骨格を保たれており、反応式で  
示す。実際  $\omega = 312$   $^{13}\text{C}$  の 50 ppm  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}+\text{H}-\text{C}=\text{O}$  と  
示す。以上

9. A. 2 B 2 C 3 D 2 E 3

いずれも対称性を考慮。

10.



$$78 + 92.5 = 170.5$$

足しても 190 に届かない！

H はベンゼンの  $\tau_{\text{CH}_2} = 1$  本,  $\tau_{\text{CH}_3} = 2$  本  $\tau_{\text{CH}_2} = 1$  本

つまり, と はあり得る。どうぞ

もまた考慮しなければ MW 134 が良い。

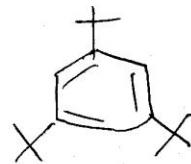
もしも が入ると、例え  $\tau_{\text{CH}_2} = 1$ ,  $\tau_{\text{CH}_3} = 2$ , MW 190 に届かない。なぜなら  $\tau_{\text{CH}_2} = 1$ ,  $\tau_{\text{CH}_3} = 2$  だから。

対称性を考慮して  $\sigma$ -p-体でいい。

次の MW 246.12. では  $\tau_{\text{CH}_2} = 1$ , が入る。

対称性を考慮。

$\downarrow$   
 $^1\text{H NMR}$  6-シグナル



でしょう。

以上、