



X.核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法



問題1 核磁気共鳴スペクトル測定法に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

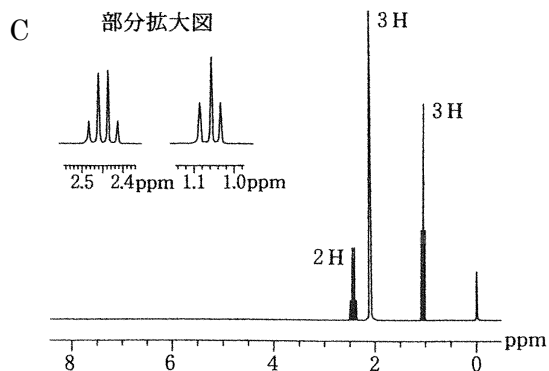
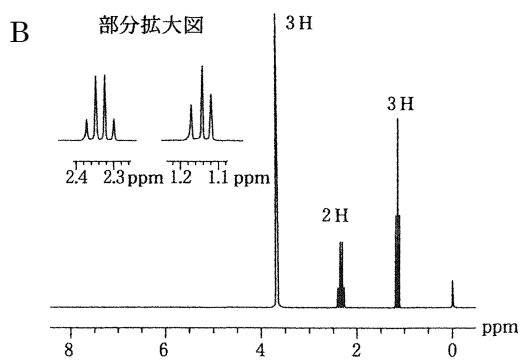
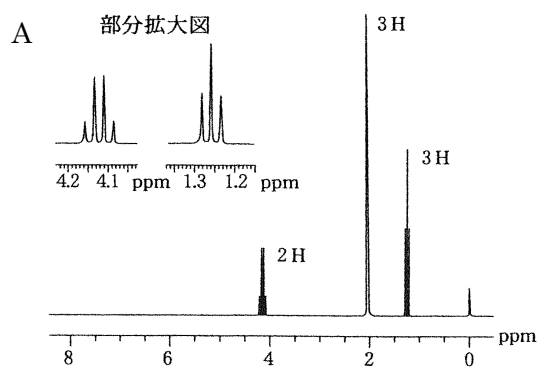
- 1 核磁気共鳴スペクトルの測定には、一般にラジオ波領域の電磁波が用いられる。
- 2 ^{19}F を利用して有機化合物中にあるフッ素の核磁気共鳴スペクトルを測定できる。
- 3 ベンゼンの水素は、 π 電子による遮蔽効果を受ける。
- 4 測定溶媒中に重水を添加することにより、アルケンに結合している水素のシグナルを消失または移動させることができる。
- 5 プロトン間のスピン-スピン結合定数は、外部磁場の強さの影響を受ける。

問題2 次の図A~Cは、それぞれ化合物ア~ウの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(300 MHz)である。基準物質はテトラメチルシランとし、重クロロホルム中で測定しているが、測定溶媒に由来するシグナルは除いてある。また、拡大領域以外のピークはすべて一重線である。スペクトルと化合物の正しい組合せはどれか。1つ選べ。

ア $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

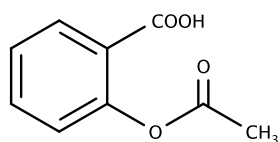
イ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

ウ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

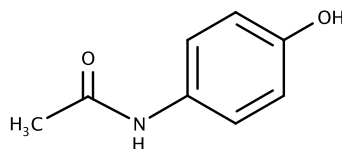


	A	B	C
1	ア	イ	ウ
2	ア	ウ	イ
3	イ	ア	ウ
4	イ	ウ	ア
5	ウ	ア	イ
6	ウ	イ	ア

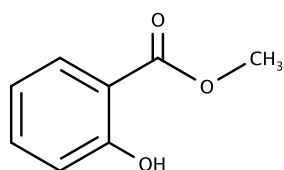
問題3 日本薬局方医薬品アスピリン、アセトアミノフェン、サリチル酸メチル及びパラオキシ安息香酸メチルの構造式と¹H-NMR スペクトル (A~D) について、正しい組合せはどれか。1つ選べ。各スペクトルは重水素化溶媒 dimethylsulfoxide-*d*₆ 中で測定しているが、測定溶媒に基づくシグナルは除いてある。各スペクトル中の枠内は拡大スペクトルを示し、拡大領域以外のピークはすべてシングレット (一重線) である。



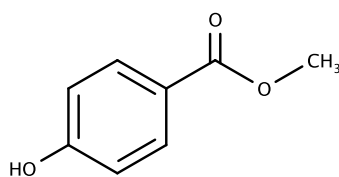
アスピリン



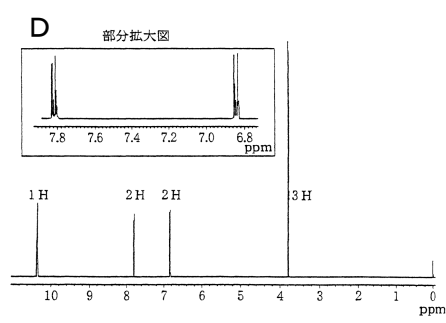
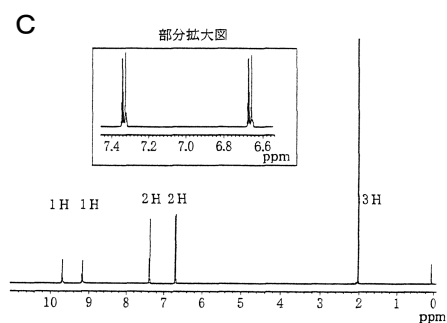
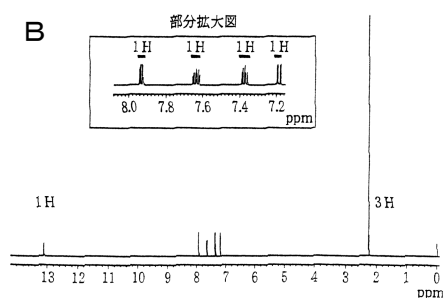
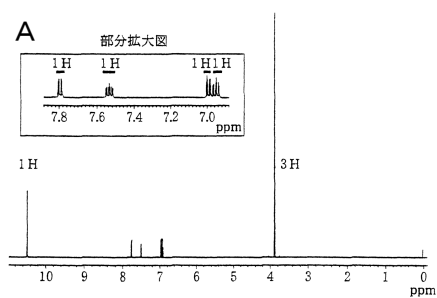
アセトアミノフェン



サリチル酸メチル



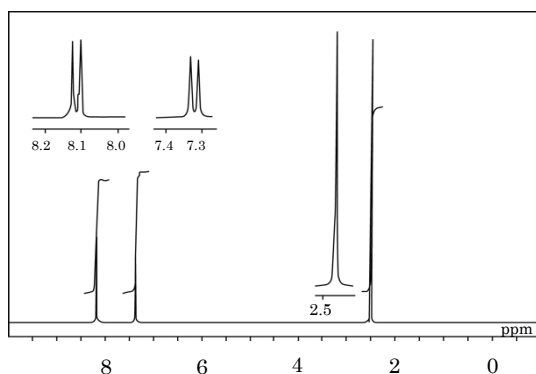
パラオキシ安息香酸メチル



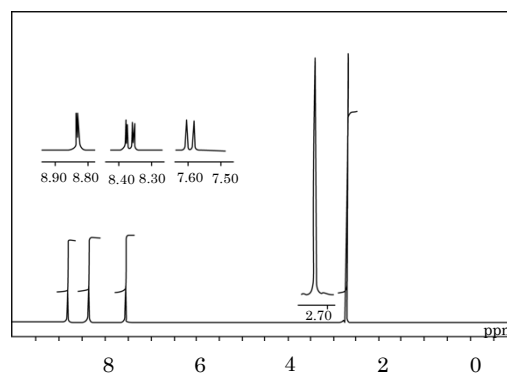
	アスピリン	アセトアミノフェン	サリチル酸メチル	パラオキシ安息香酸メチル
1	A	C	B	D
2	A	D	B	C
3	B	C	A	D
4	B	D	A	C
5	C	B	A	D

問題4 トルエンをニトロ化したところ、A~Cの3種類の化合物が得られた。下の図ア~ウは、それらのCDCl₃中のプロトンNMRスペクトル(400 MHz)である。スペクトルと化合物の正しい組合せはどれか。1つ選べ。

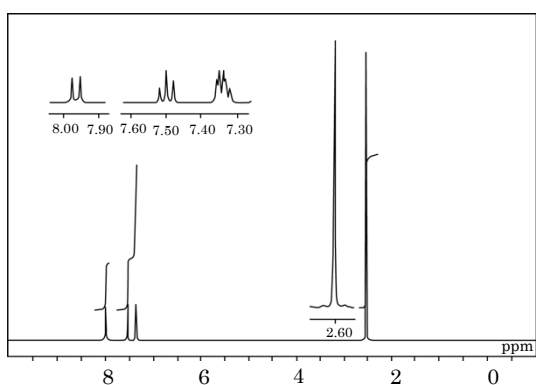
A 2-ニトロトルエン B 4-ニトロトルエン C 2,4-ジニトロトルエン



ア



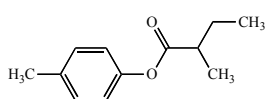
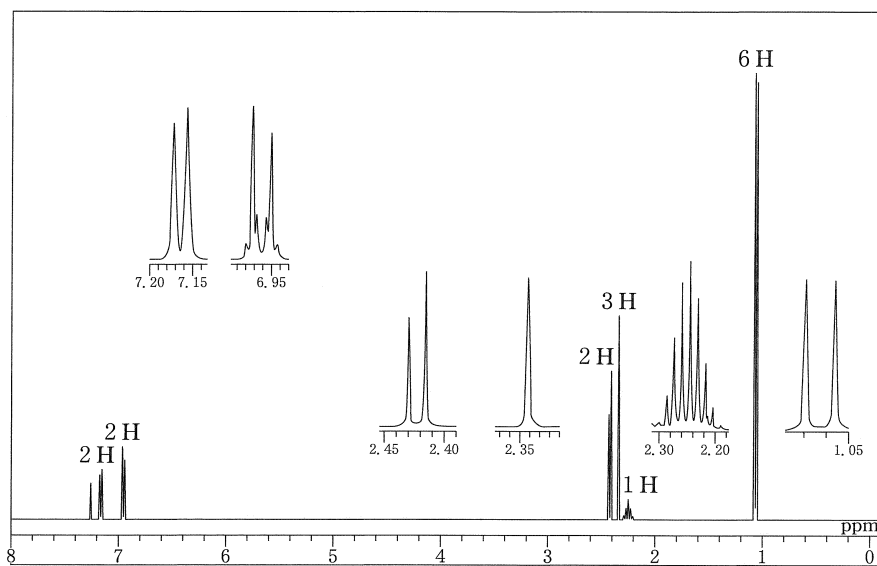
イ



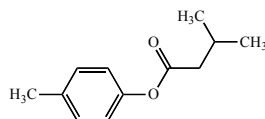
ウ

	A	B	C
1	ア	イ	ウ
2	ア	ウ	イ
3	イ	ウ	ア
4	イ	ア	ウ
5	ウ	イ	ア
6	ウ	ア	イ

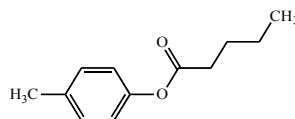
問題5 次の図は分子式 $C_{12}H_{16}O_2$ のエステル¹H-NMR スペクトル (500 MHz, $CDCl_3$) である。このスペクトルに該当する化合物は 1~6 のうちどれか。1つ選べ。なお、7.3 ppm 付近のシグナルは測定溶媒に基づくものである。



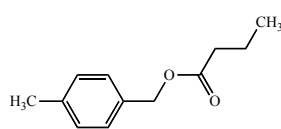
1



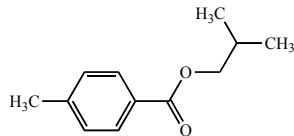
2



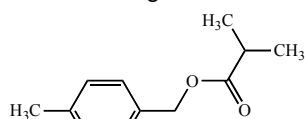
3



4



5



6

問題6 ケトン a に対して転位をともなう酸化反応を行ったところ、エステル b と c が得られた。

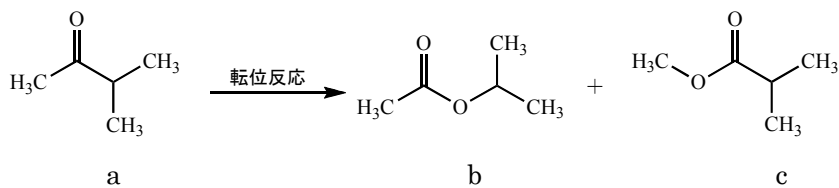
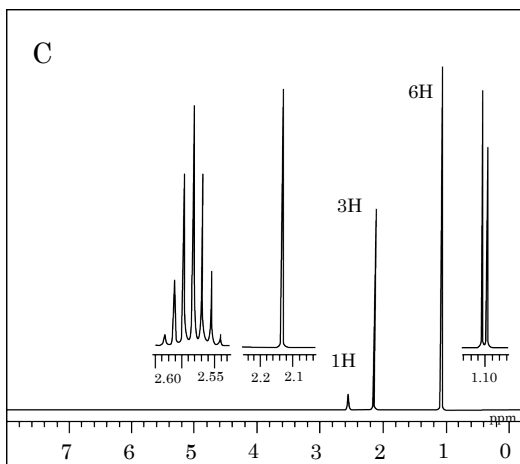
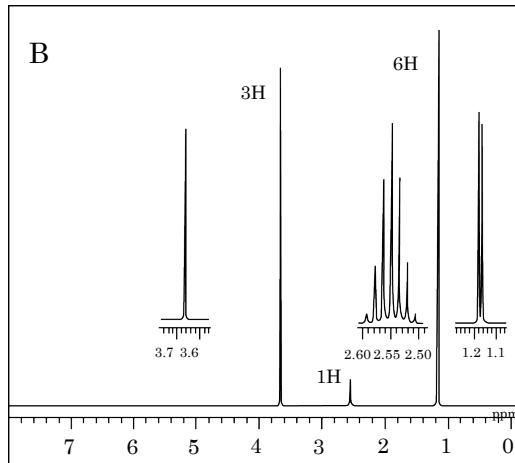
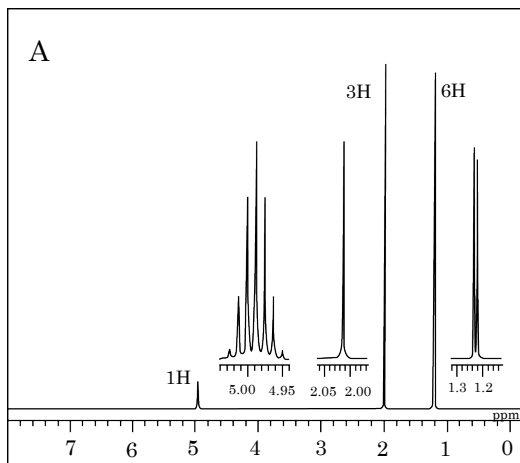
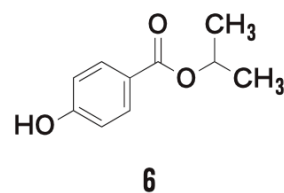
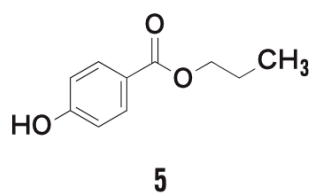
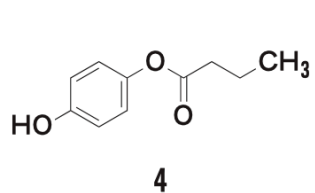
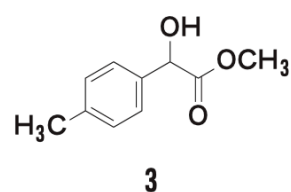
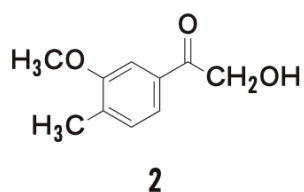
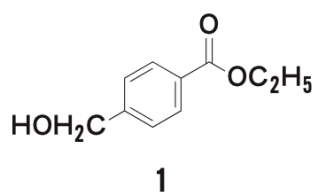
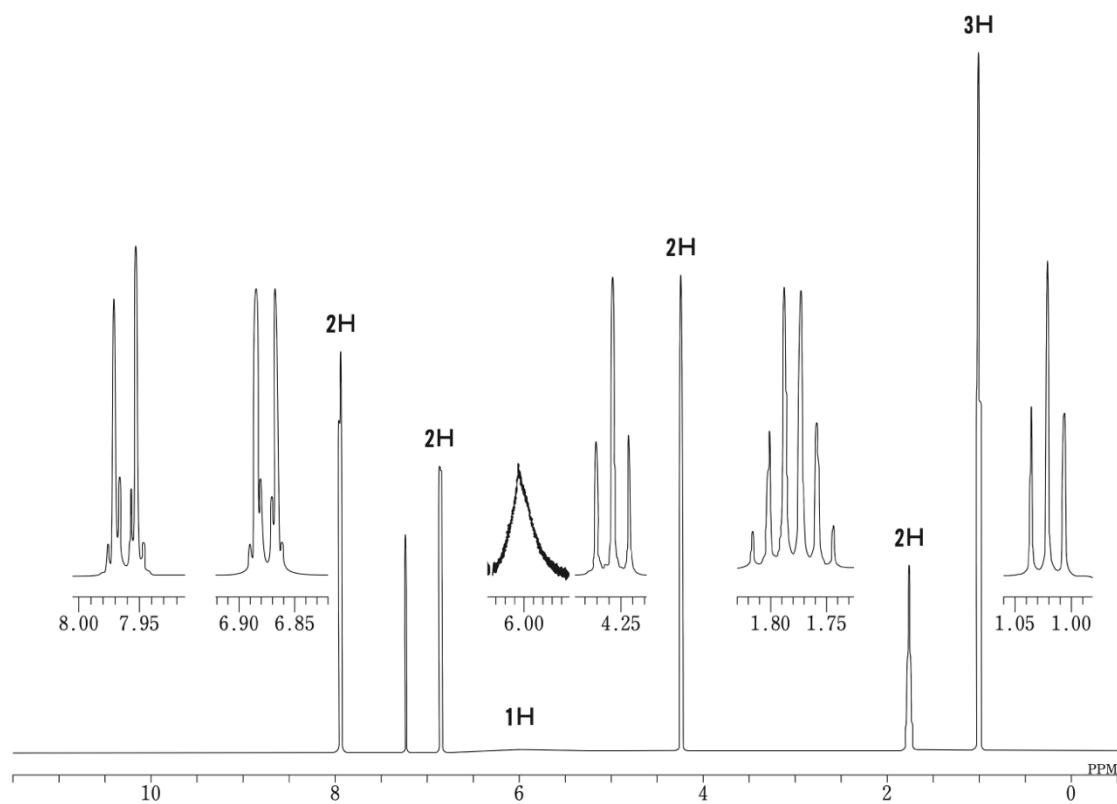


図 A~C はこの反応の原料及び生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (500 MHz、 CDCl_3) である。化合物とスペクトルの正しい組合せはどれか。1つ選べ。

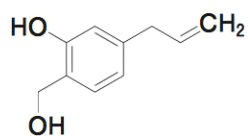
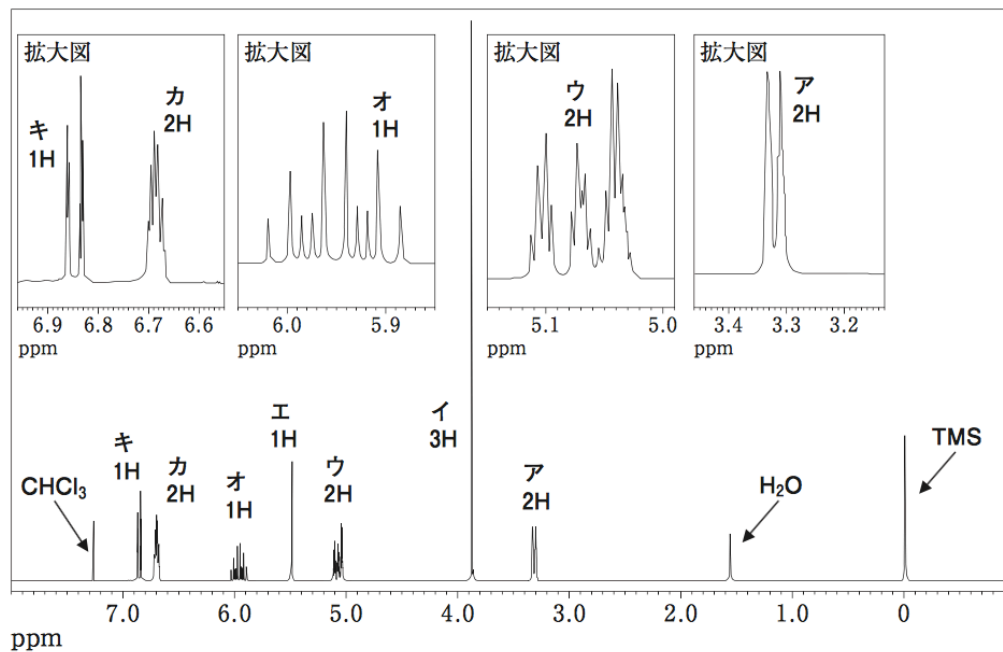


	A	B	C
1	a	b	c
2	a	c	b
3	b	a	c
4	b	c	a
5	c	a	b
6	c	b	a

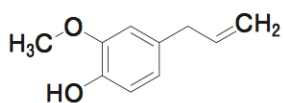
問題7 図は、分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ の化合物 (A) の 1H -NMR スペクトル (500 MHz, $CDCl_3$) と部分拡大図である。この図から推定される A の構造はどれか。1つ選べ。なお、6.00 ppm 付近に現れる 1H 分の幅広いシグナルは重水を添加した後に消失した。また、7.26 ppm のシグナルは $CDCl_3$ に含まれる微量の $CHCl_3$ に起因するものである。



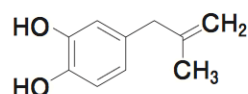
問題8 図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (300 MHz、 CDCl_3)、基準物質はテトラメチルシラン (TMS) である。この化合物の構造式はどれか。1つ選べ。なお、イのシグナルは一重線であり、エのシグナルはヒドロキシ基のプロトンに由来する。



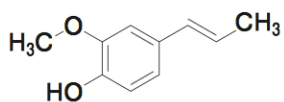
1



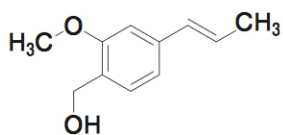
2



3

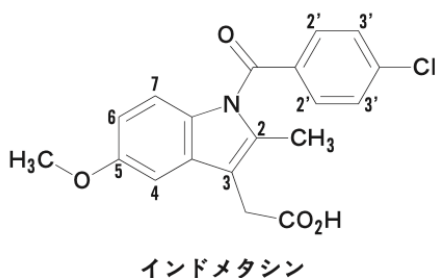


4

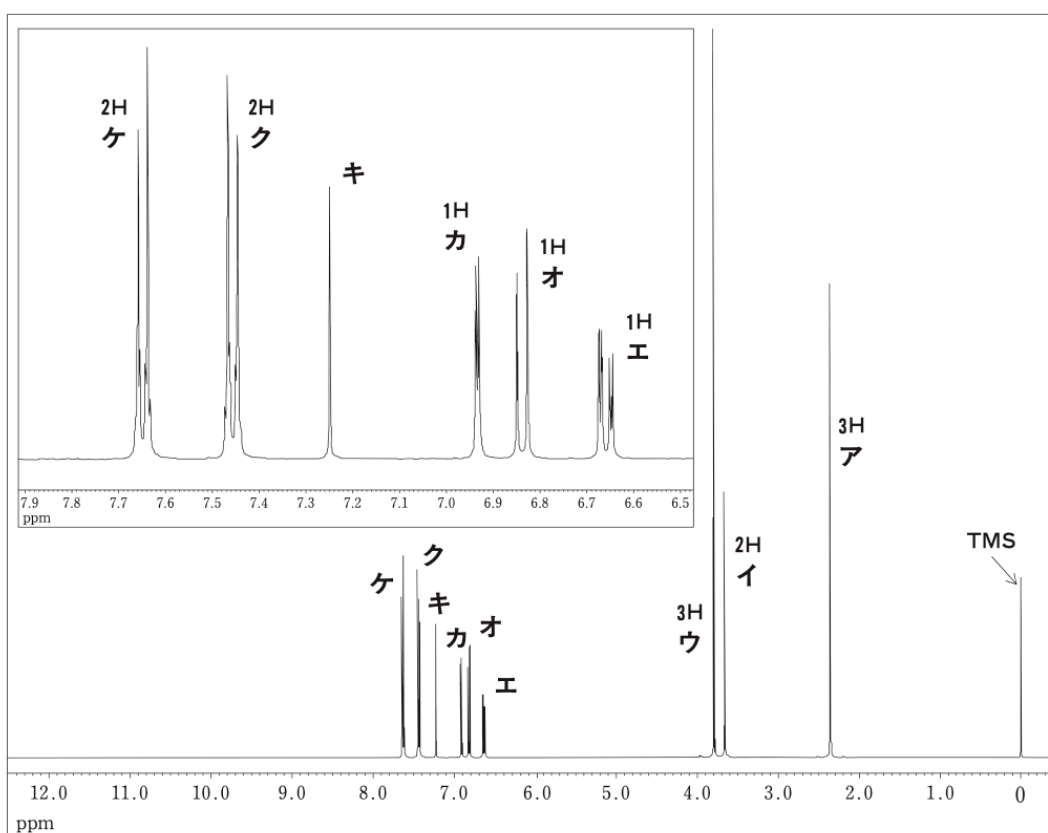


5

問題9 合成したインドメタシンの構造解析を¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃、基準物質はTMS) によって行った。図Aは、¹H-NMR スペクトルである。なお、ア～ウ及びキのシグナルは、一重線である。構造解析結果に関する記述のうち正しいのはどれか。2つ選べ。なお、カルボキシ基の水素のシグナルは図A中では観測されていない。

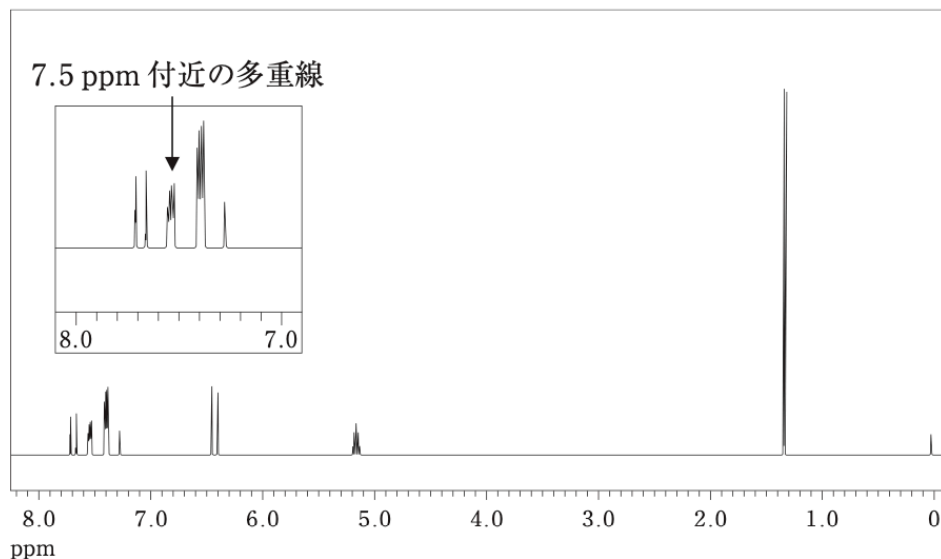


図A



- 1 基準物質として用いられる TMS は、トリメチルシランである。
- 2 インドール環 2 位のメチル基のシグナルは、図 A のアである。
- 3 インドール環 4 位の水素のシグナルは、図 A のカである。
- 4 CDCl₃ の重水素のシグナルは、図 A のキである。
- 5 図 A のオのシグナルとクのシグナルは互いにカップリングしている。

問題 10 図は桂皮酸イソプロピルエステル[C₆H₅CH=CHCOOCH(CH₃)₂]の¹H-NMR スペクトル[300 MHz、CDCl₃、基準物質はテトラメチルシラン(TMS)]である。このスペクトルに関する記述のうち、正しいのはどれか。1つ選べ。なお、7.26 ppm のシグナルは CDCl₃に含まれる微量の CHCl₃に起因するものである。

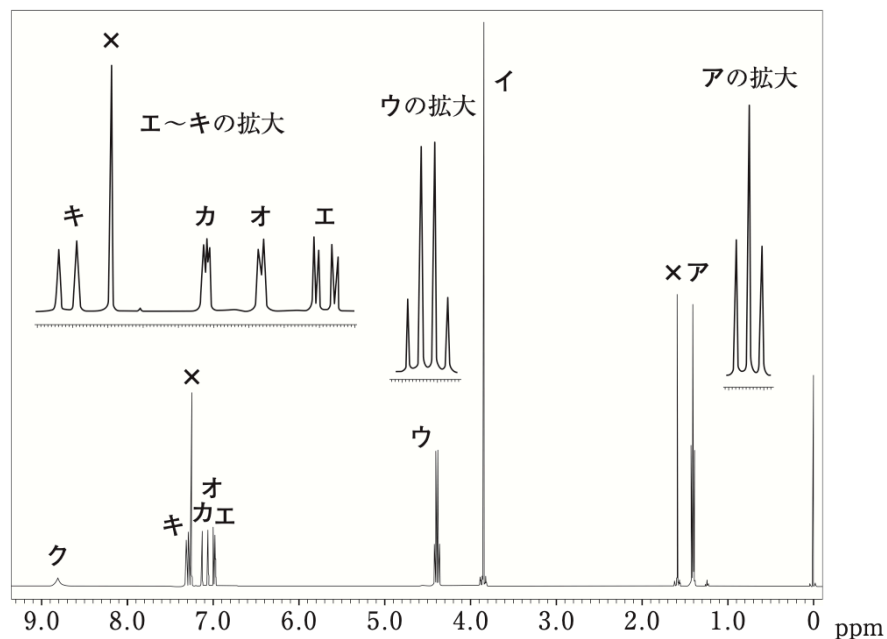


- 1 1.3 ppm 付近には積分値が 3H 分の一重線が 2 本である。
- 2 5.2 ppm 付近には五重線がある。
- 3 6.5 ppm 付近の二重線の結合定数が 16 Hz であるとき、二重結合は *E* 配置である。
- 4 矢印で示す 7.5 ppm 付近の多重線の積分値は 3H 分ある。
- 5 最も低磁場のシグナルは、芳香環上のプロトンに由来する。

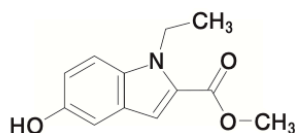
問題 11 図は、ある化合物 A の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz、 CDCl_3 、基準物質はテトラメチルシラン) を示したものである。また、表は各シグナルの積分比を一覧にしたものである。化合物 A の加水分解反応によって得られた化合物 B について、同様の条件下で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定を行ったところ、アとウに相当するシグナルが消失し、11 ppm 付近に線幅の広い新たなシグナルが観測された。化合物 A の構造式はどれか。1 つ選べ。なお、×印のシグナルは水又は CDCl_3 中に含まれる CHCl_3 のプロトンに由来するシグナルである。

表

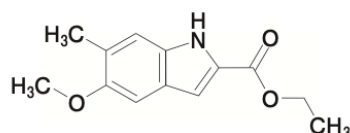
シグナル	積分比
ア	3
イ	3
ウ	2
エ	1
オ	1
カ	1
キ	1
ク	1



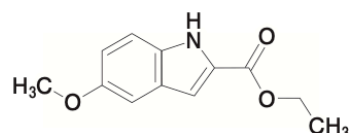
1



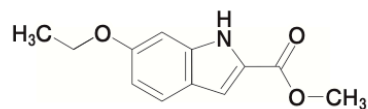
2



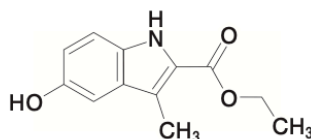
3



4



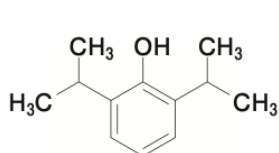
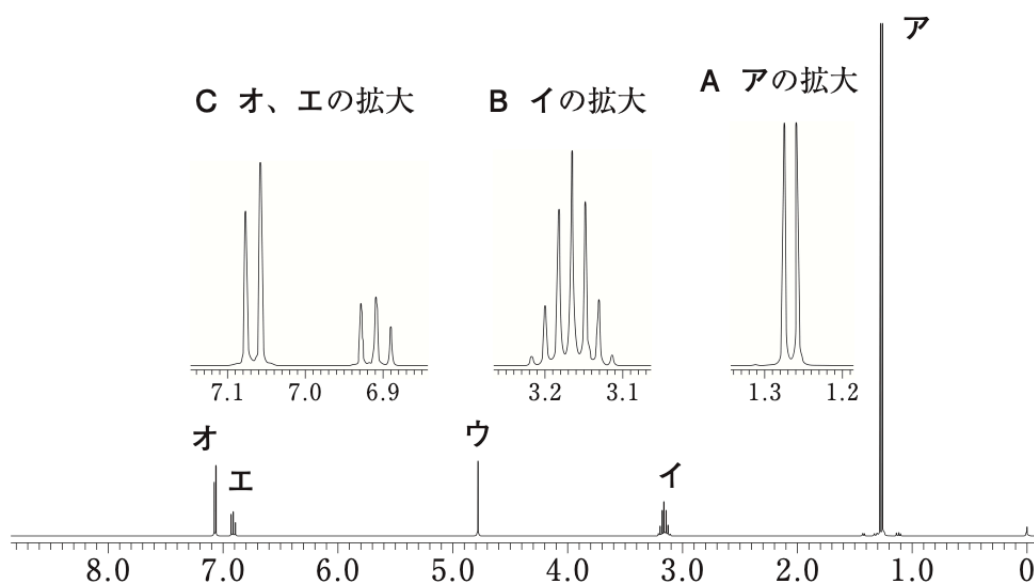
5



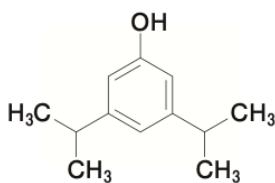
問題 12 図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz、 CDCl_3 、基準物質はテトラメチルシラン) を表したものである。この化合物の構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。なお、拡大図 A、B、C の拡大率はそれぞれ異なる。また、ウのシグナルは重水を添加することにより消失する。

表

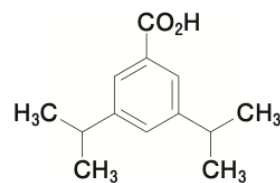
シグナル	積分比
ア	12
イ	2
ウ	1
エ	1
オ	2



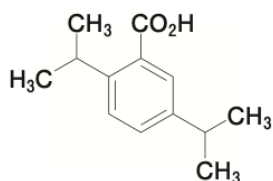
1



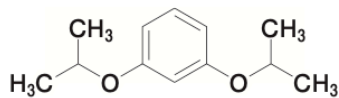
2



3



4



5

