



X.核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定法



【スペクトル解析①】

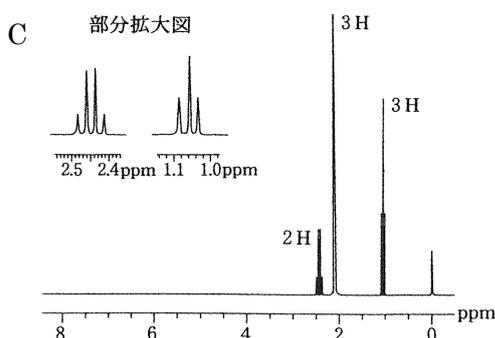
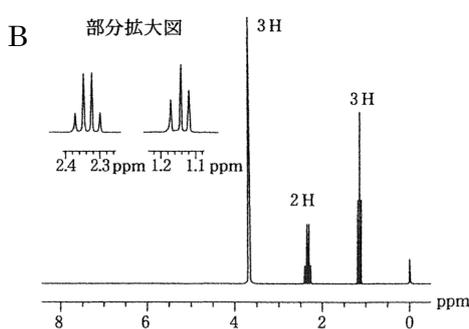
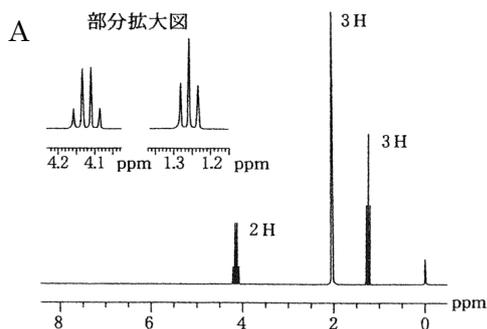
問1 スピン量子の数が 1/2 である原子核が外部磁場の中に置かれると、そのエネルギーが 2 つのエネルギー準位に分かれることを表しているのはどれか。1 つ選べ。(110 回問 4)

- 1 化学シフト 2 ゼーマン分裂 3 ラジカル開裂
4 超微細分裂 5 McLafferty (マクラファティアー) 転位

問2 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。(102 回問 99)

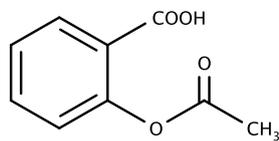
- 1 核磁気共鳴スペクトルの測定には、一般にラジオ波領域の電磁波が用いられる。
2 ^{19}F を利用して有機化合物中にあるフッ素の核磁気共鳴スペクトルを測定できる。
3 ベンゼンの水素は、 π 電子による遮蔽効果を受ける。
4 測定溶媒中に重水を添加することにより、アルケンに結合している水素のシグナルを消失または移動させることができる。
5 プロトン間のスピン-スピン結合定数は、外部磁場の強さの影響を受ける。

問3 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。(93 回問 30)

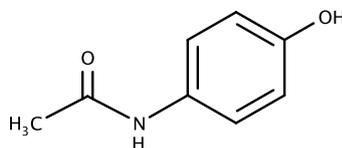


	A	B	C
1	ア	イ	ウ
2	ア	ウ	イ
3	イ	ア	ウ
4	イ	ウ	ア
5	ウ	ア	イ
6	ウ	イ	ア

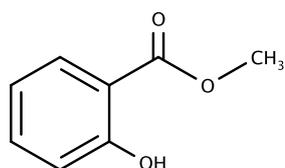
問4 日本薬局方医薬品アスピリン、アセトアミノフェン、サリチル酸メチル及びパラオキシ安息香酸メチルの構造式と $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (A~D) について、正しい組合せはどれか。1つ選べ。各スペクトルは重水素化溶媒 dimethylsulfoxide- d_6 中で測定しているが、測定溶媒に基づくシグナルは除いてある。各スペクトル中の枠内は拡大スペクトルを示し、拡大領域以外のピークはすべてシングレット (一重線) である。(92 回問 30)



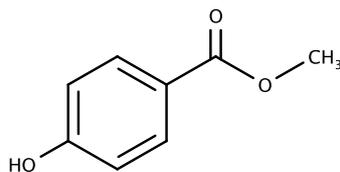
アスピリン



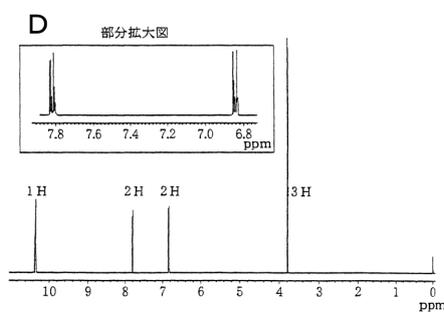
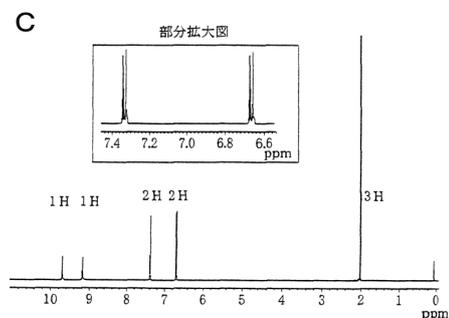
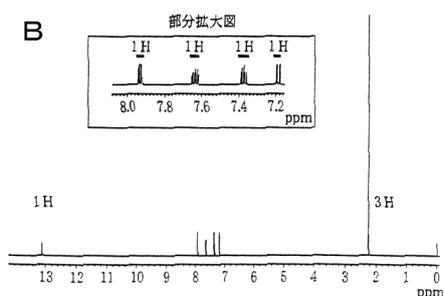
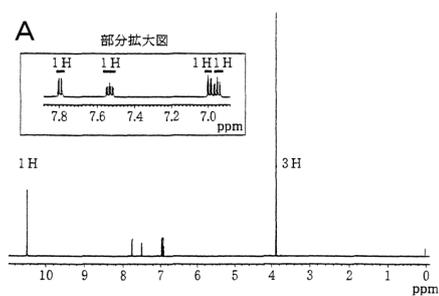
アセトアミノフェン



サリチル酸メチル



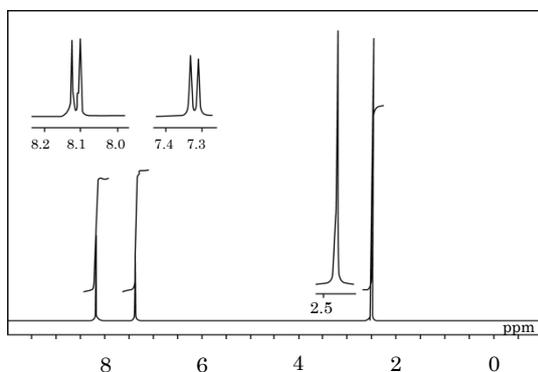
パラオキシ安息香酸メチル



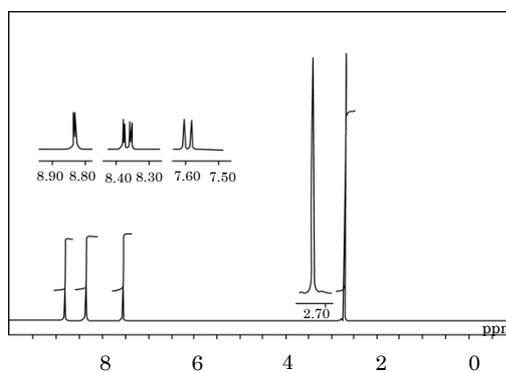
	アスピリン	アセトアミノフェン	サリチル酸メチル	パラオキシ安息香酸メチル
1	A	C	B	D
2	A	D	B	C
3	B	C	A	D
4	B	D	A	C
5	C	B	A	D

問5 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。(87回問26)

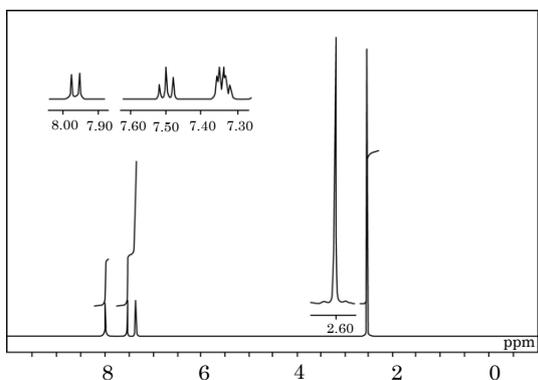
A 2-ニトロトルエン B 4-ニトロトルエン C 2,4-ジニトロトルエン



ア



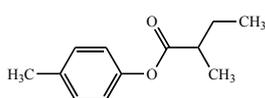
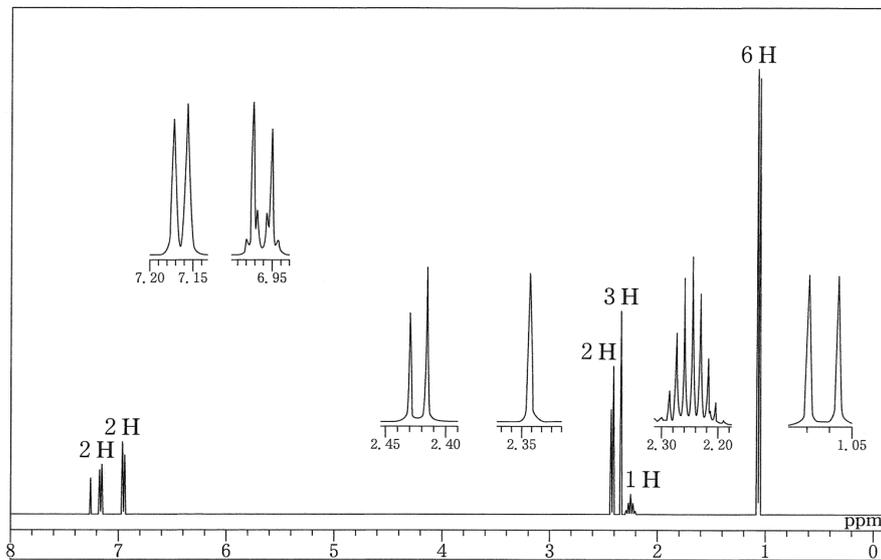
イ



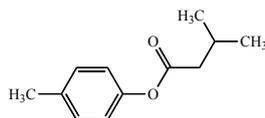
ウ

	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

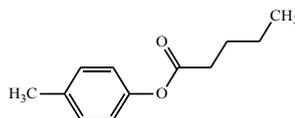
問6 次の図は分子式 $C_{12}H_{16}O_2$ のエステルの 1H -NMR スペクトル (500 MHz, $CDCl_3$) である。このスペクトルに該当する化合物は 1~6 のうちどれか。1つ選べ。なお、7.3 ppm 付近のシグナルは測定溶媒に基づくものである。(94 回問 30)



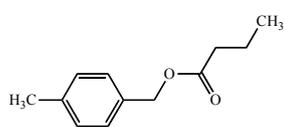
1



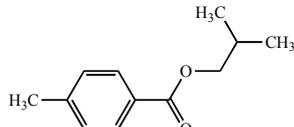
2



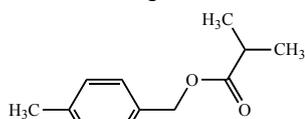
3



4



5



6

問7 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。

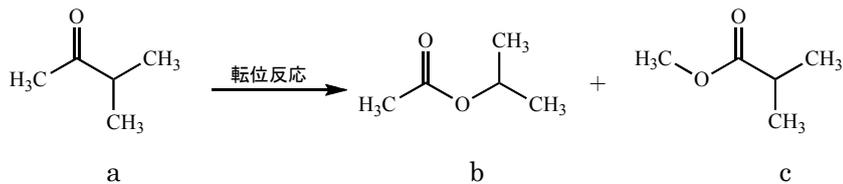
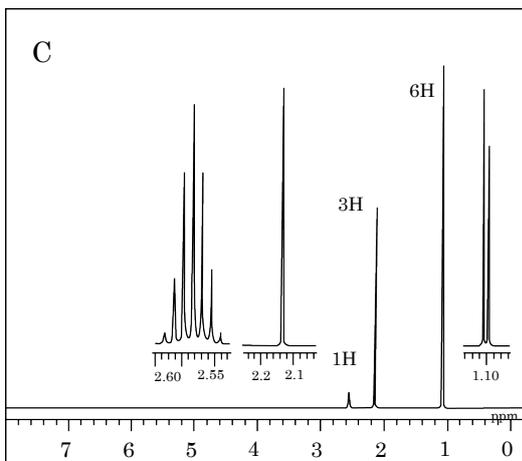
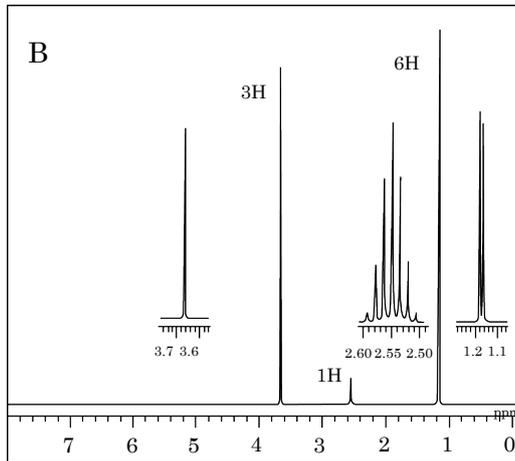
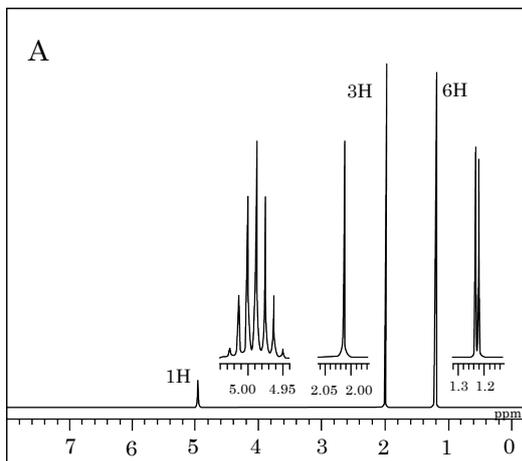
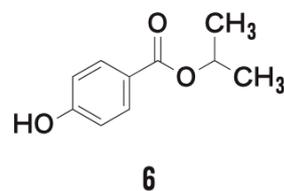
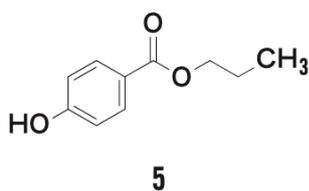
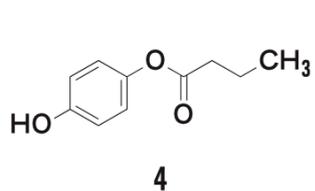
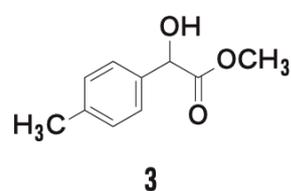
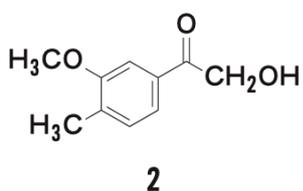
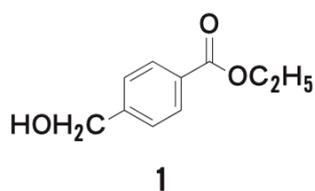
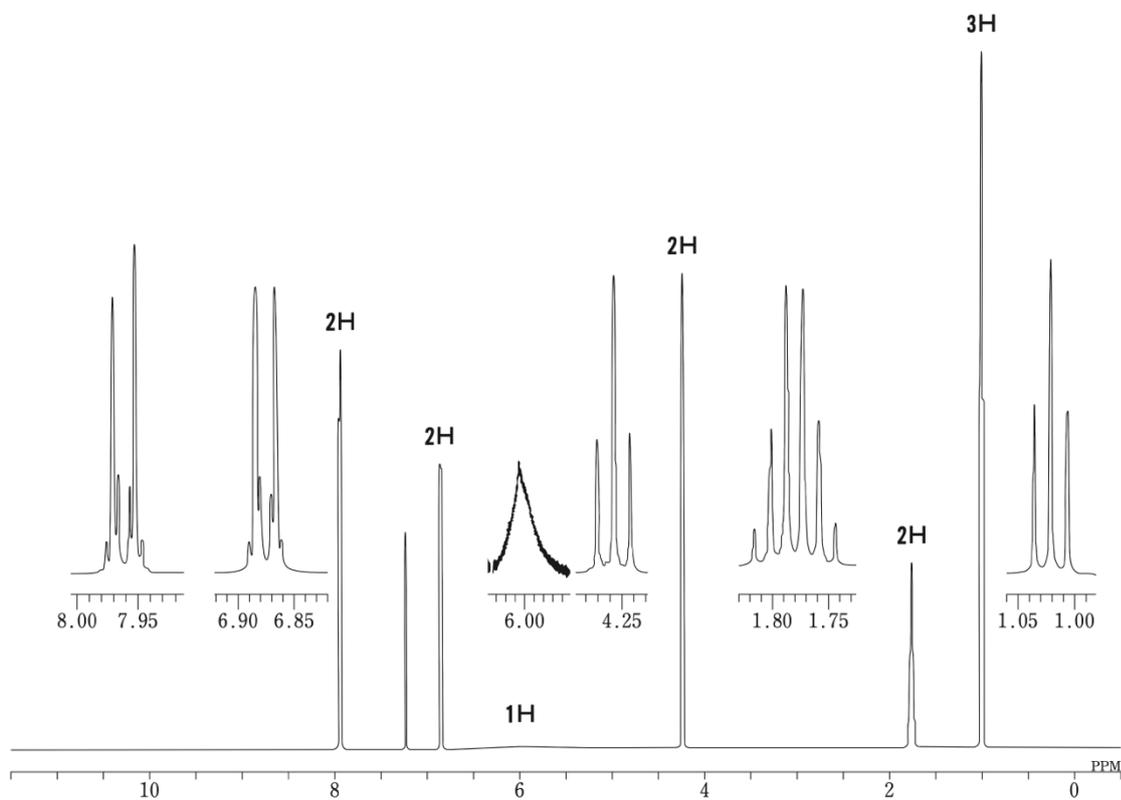


図 A~C はこの反応の原料及び生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (500 MHz、 CDCl_3) である。化合物とスペクトルの正しい組合せはどれか。1つ選べ。(96 回問 30)

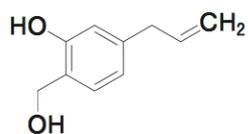
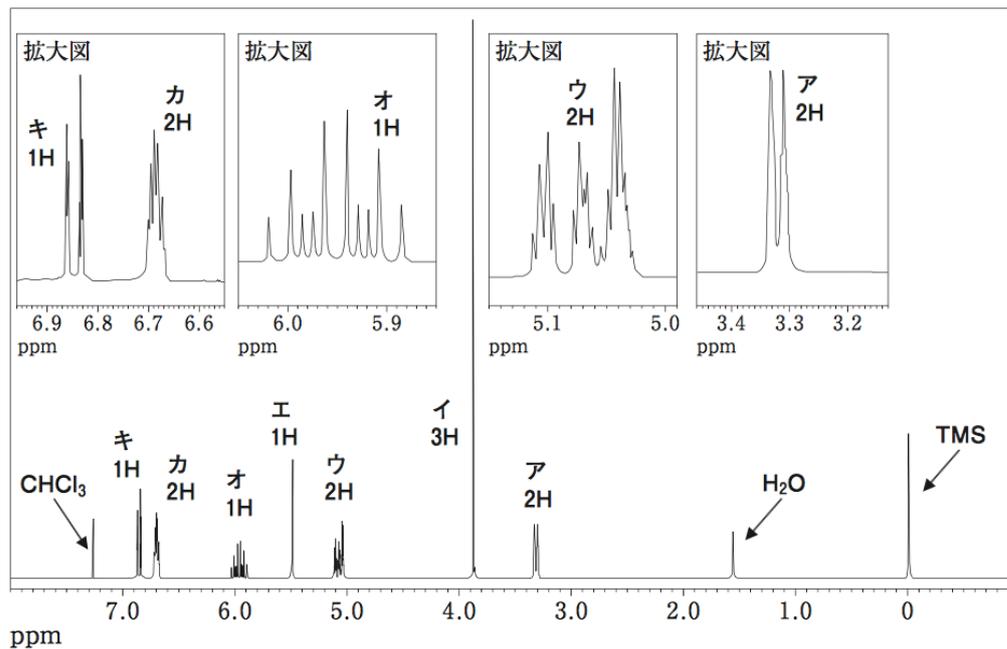


	A	B	C
1	a	b	c
2	a	c	b
3	b	a	c
4	b	c	a
5	c	a	b
6	c	b	a

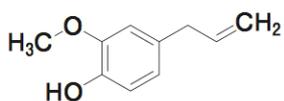
問8 図は、分子式 $C_{10}H_{12}O_3$ の化合物 (A) の 1H -NMR スペクトル (500 MHz, $CDCl_3$) と部分拡大図である。この図から推定される A の構造はどれか。1つ選べ。なお、6.00 ppm 付近に現れる 1H 分の幅広いシグナルは重水を添加した後に消失した。また、7.26 ppm のシグナルは $CDCl_3$ に含まれる微量の $CHCl_3$ に起因するものである。(98 回問 110)



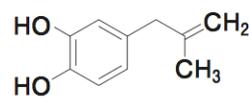
問9 図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (300 MHz、 CDCl_3)、基準物質はテトラメチルシラン (TMS) である。この化合物の構造式はどれか。1つ選べ。なお、イのシグナルは一重線であり、エのシグナルはヒドロキシ基のプロトンに由来する。(103 回問 107)



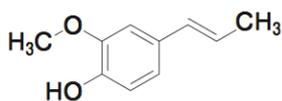
1



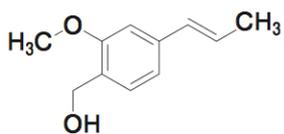
2



3



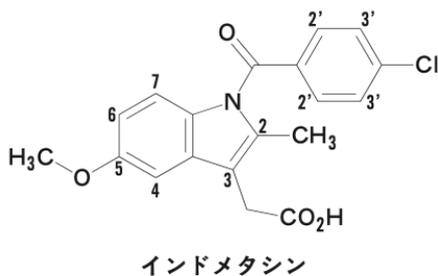
4



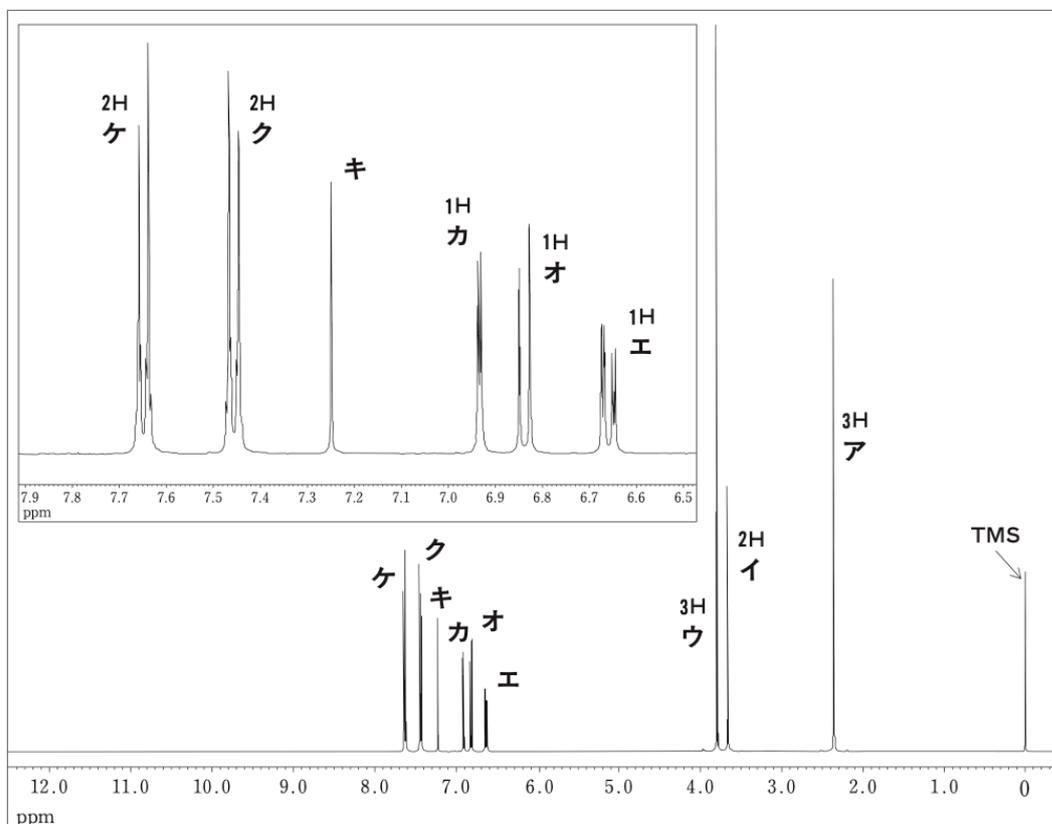
5

【スペクトル解析②】

問1 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。(100回問108)

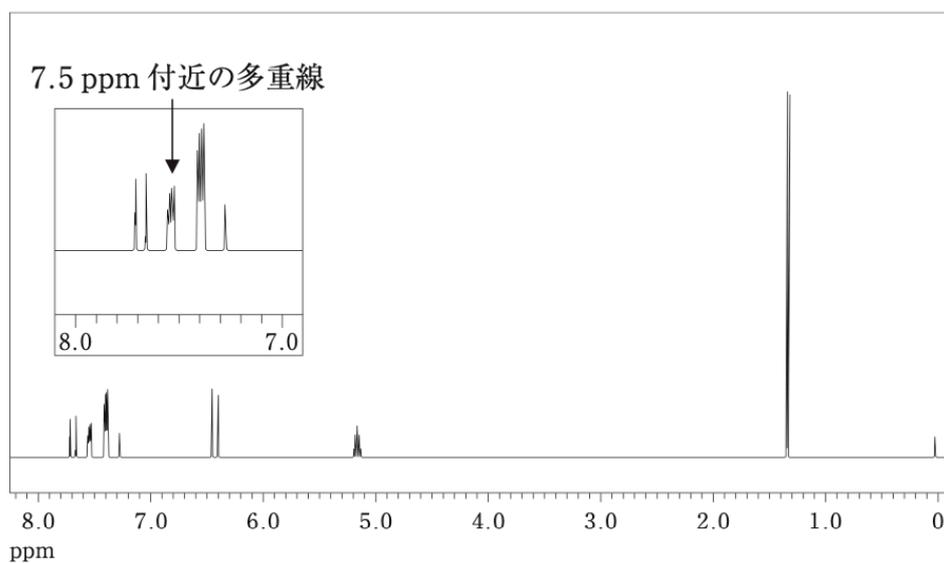


図A



- 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2 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。(104 回問 10)

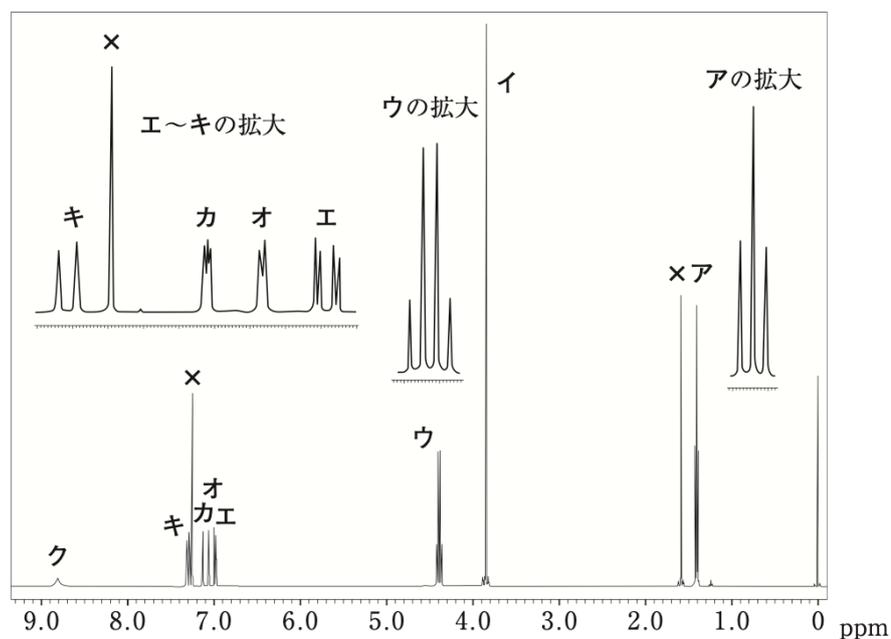


- 1 1.3 ppm 付近には積分値が 3H 分の一重線が 2 本である。
- 2 5.2 ppm 付近には五重線がある。
- 3 6.5 ppm 付近の二重線の結合定数が 16 Hz であるとき、二重結合は *E* 配置である。
- 4 矢印で示す 7.5 ppm 付近の多重線の積分値は 3H 分ある。
- 5 最も低磁場のシグナルは、芳香環上のプロトンに由来する。

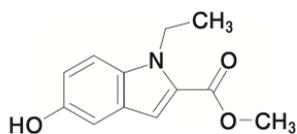
問3 図は、ある化合物 A の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz、 CDCl_3 、基準物質はテトラメチルシラン) を示したものである。また、表は各シグナルの積分比を一覧にしたものである。化合物 A の加水分解反応によって得られた化合物 B について、同様の条件下で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定を行ったところ、アとウに相当するシグナルが消失し、11 ppm 付近に線幅の広い新たなシグナルが観測された。化合物 A の構造式はどれか。1 つ選べ。なお、×印のシグナルは水又は CDCl_3 中に含まれる CHCl_3 のプロトンに由来するシグナルである。(105 回問 107)

表

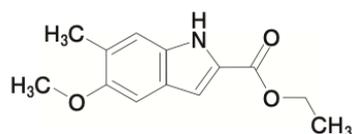
シグナル	積分比
ア	3
イ	3
ウ	2
エ	1
オ	1
カ	1
キ	1
ク	1



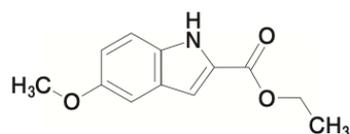
1



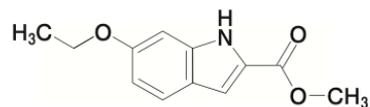
2



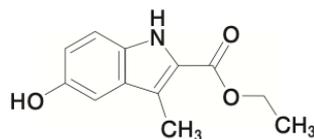
3



4



5

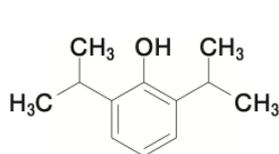
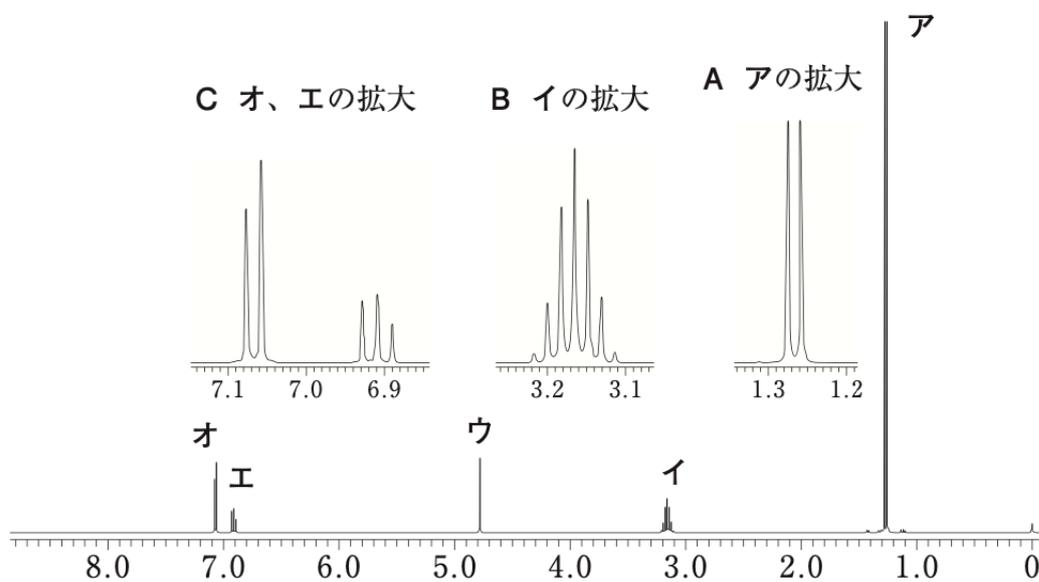


問4 図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400 MHz, CDCl_3 , 基準物質はテトラメチルシラン) を表したものである。この化合物の構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。なお、拡大図 A、B、C の拡大率はそれぞれ異なる。また、ウのシグナルは重水を添加することにより消失する。

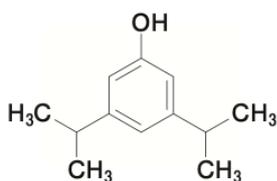
表

(106 回問 107)

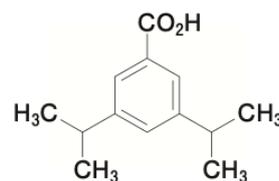
シグナル	積分比
ア	12
イ	2
ウ	1
エ	1
オ	2



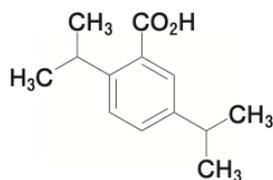
1



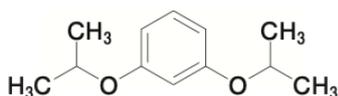
2



3



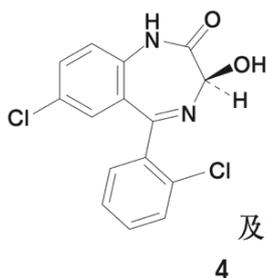
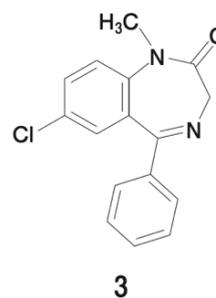
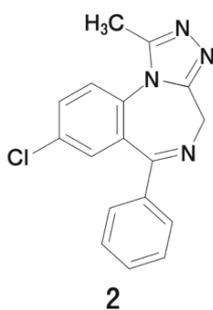
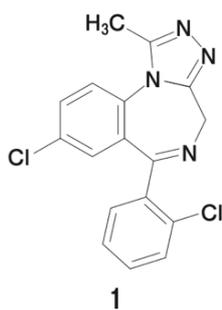
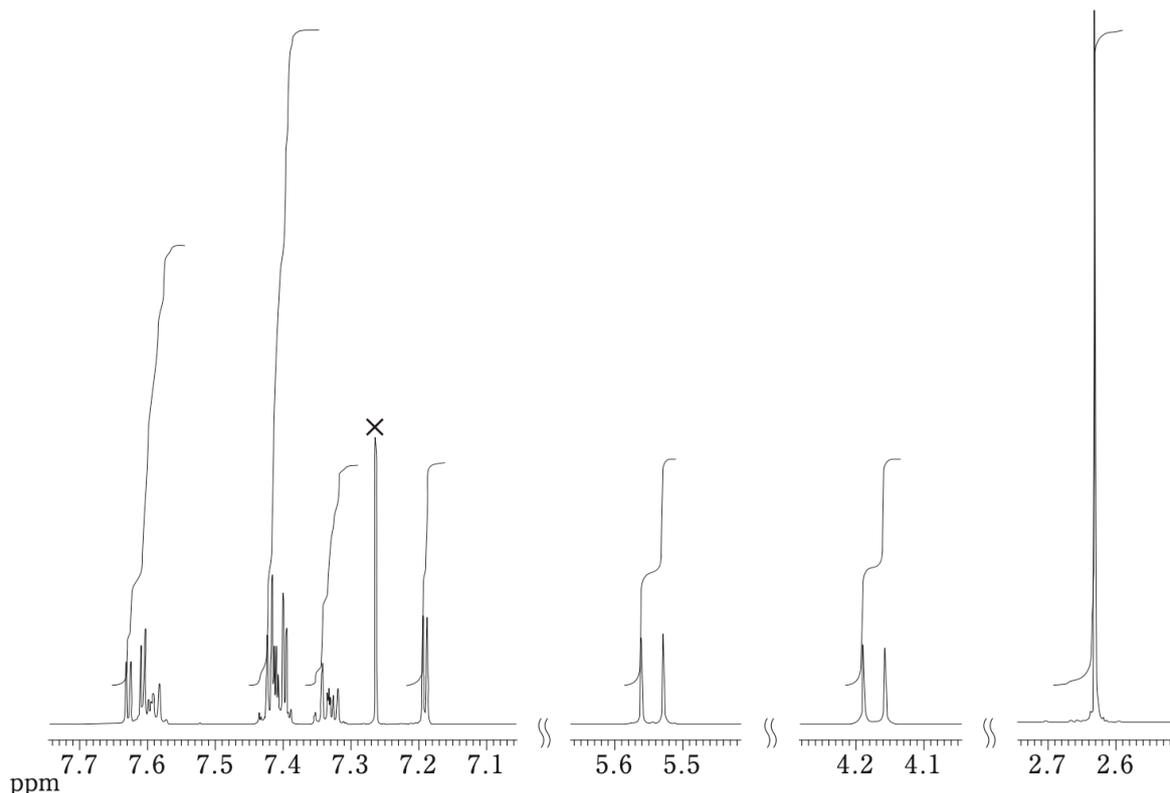
4



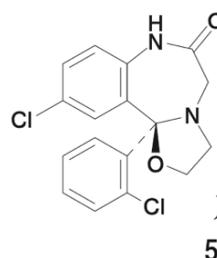
5

【スペクトル解析③】

問1 自宅の寝室で倒れている男性が救急搬送された。簡易検査の結果をもとに、直ちに対応する解毒薬が投与された。一方、寝室にはコップの中に大量の錠剤が沈んだ飲料水が残されていた。錠剤の成分が何かを調べるため、コップの中に残された薬剤に適切な処理をしたのち、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル (CDCl_3 溶媒中) を測定した。得られたスペクトルをデータベースと照合したところ、図に示したチャートとシグナル及び積分値が一致した。錠剤の成分として推定される医薬品 A の構造はどれか。1つ選べ。ただし、図は TMS を基準 (0ppm) とし、シグナルを積分曲線と共に示したもので、×は重溶媒中に微量に含まれる CHCl_3 のシグナルである。(107 回問 133)

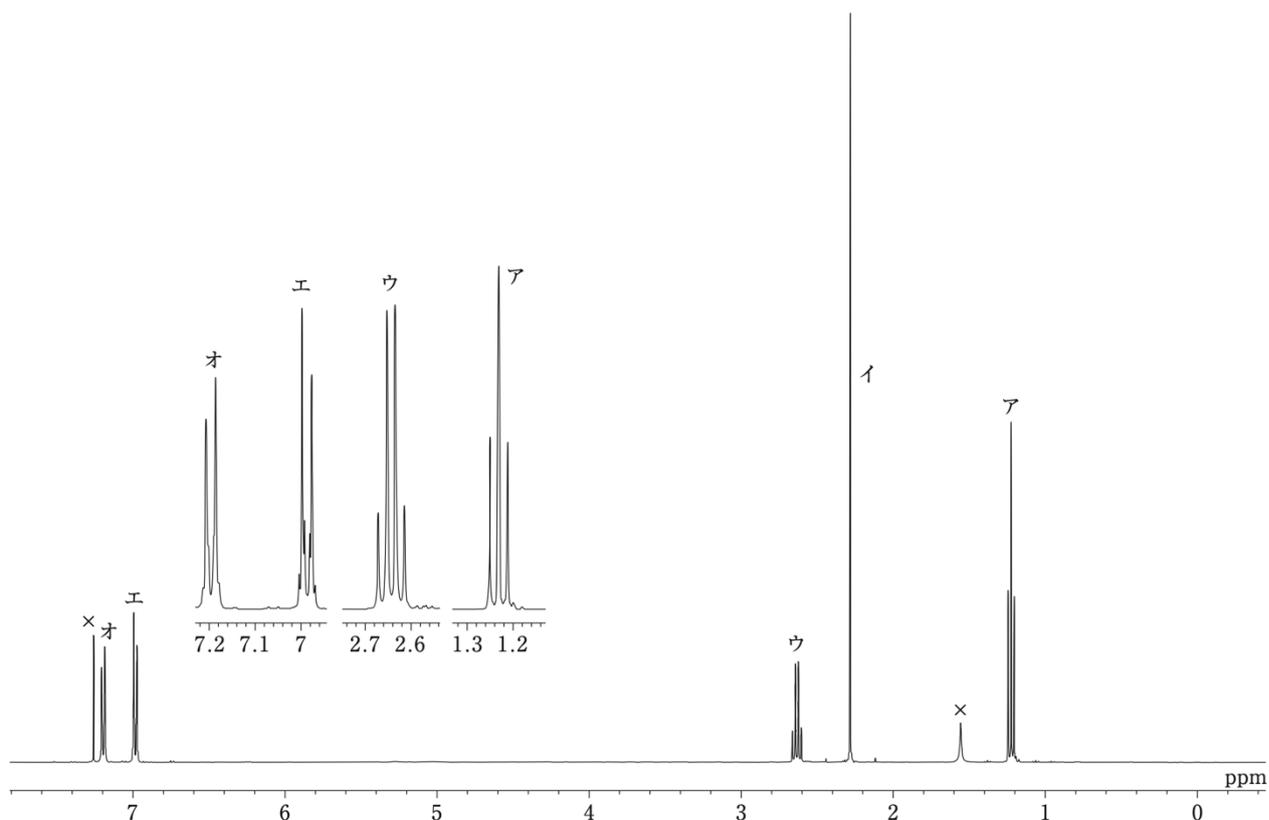


及び鏡像異性体



及び鏡像異性体

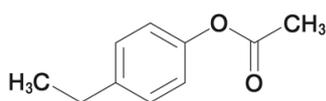
問2 下図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz, CDCl_3 , 基準物質はテトラメチルシラン) を示したものであり、表は各シグナルの積分比を一覧にしたものである。また、この化合物は IR スペクトルにて 1770cm^{-1} 付近に強い吸収を示した。この化合物の構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。(108 回問 109)



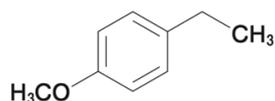
表

シグナル	積分比
ア	3
イ	3
ウ	2
エ	2
オ	2

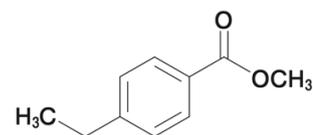
1



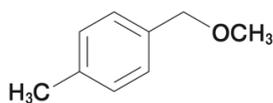
2



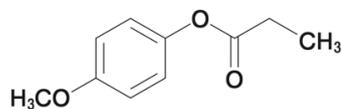
3



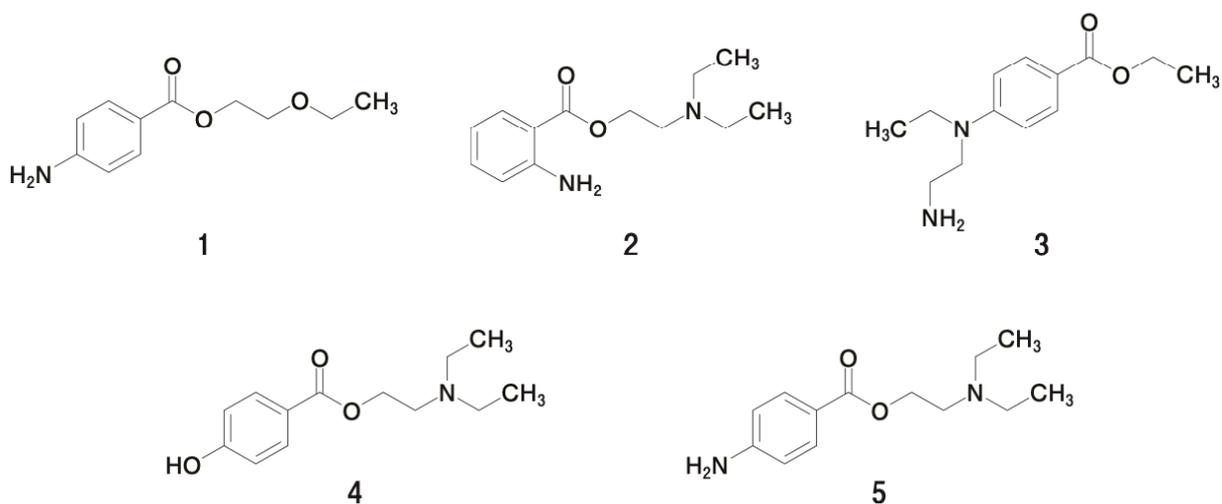
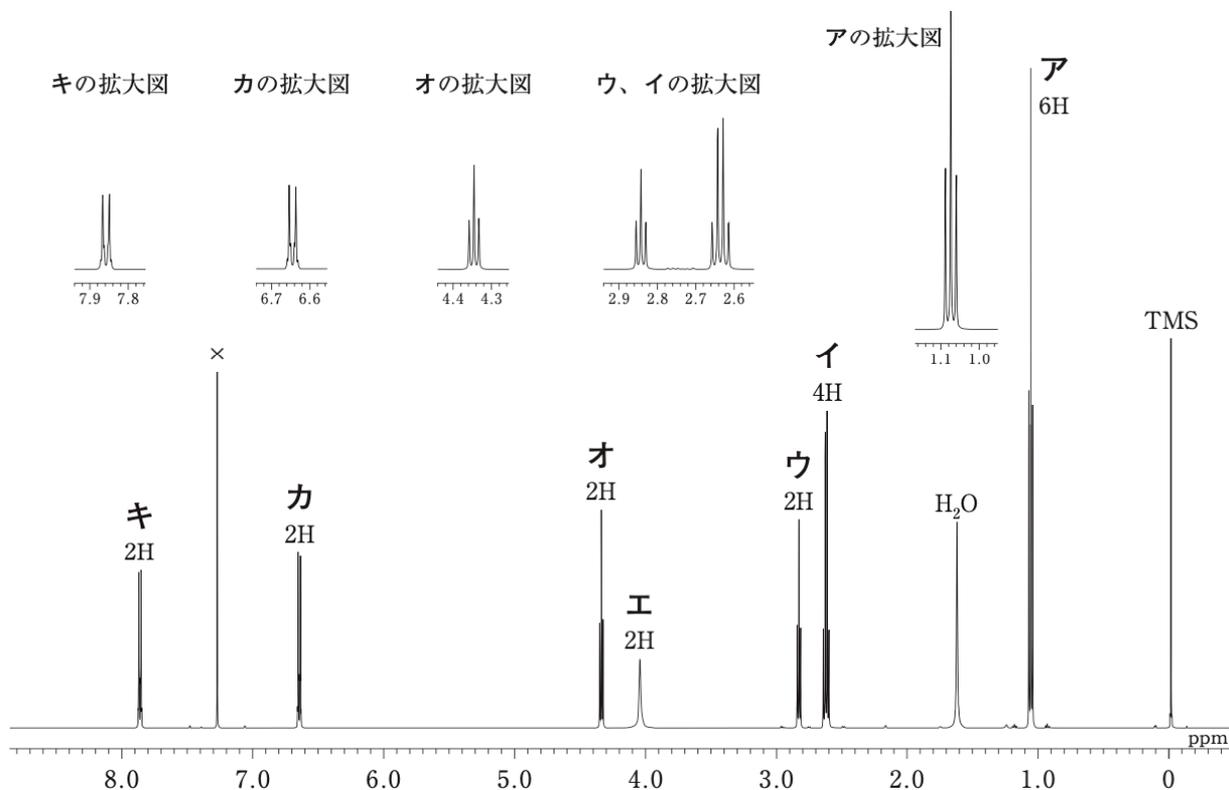
4



5

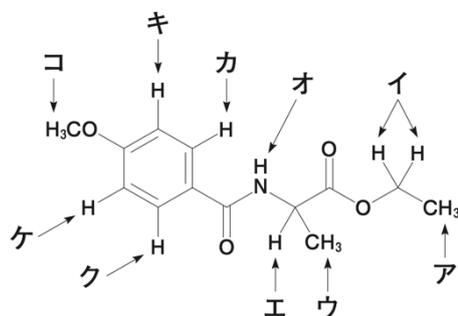


問3 下図は、ある化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル [400 MHz、 CDCl_3 、基準物質はテトラメチルシラン (TMS)] を示したものである。この化合物の構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。なお、×印のシグナルは CDCl_3 溶媒中に含まれる CDCl_3 のプロトンに由来するシグナルであり、エのピークは重水 (D_2O) を添加するとほぼ消失した。(109回問 107)

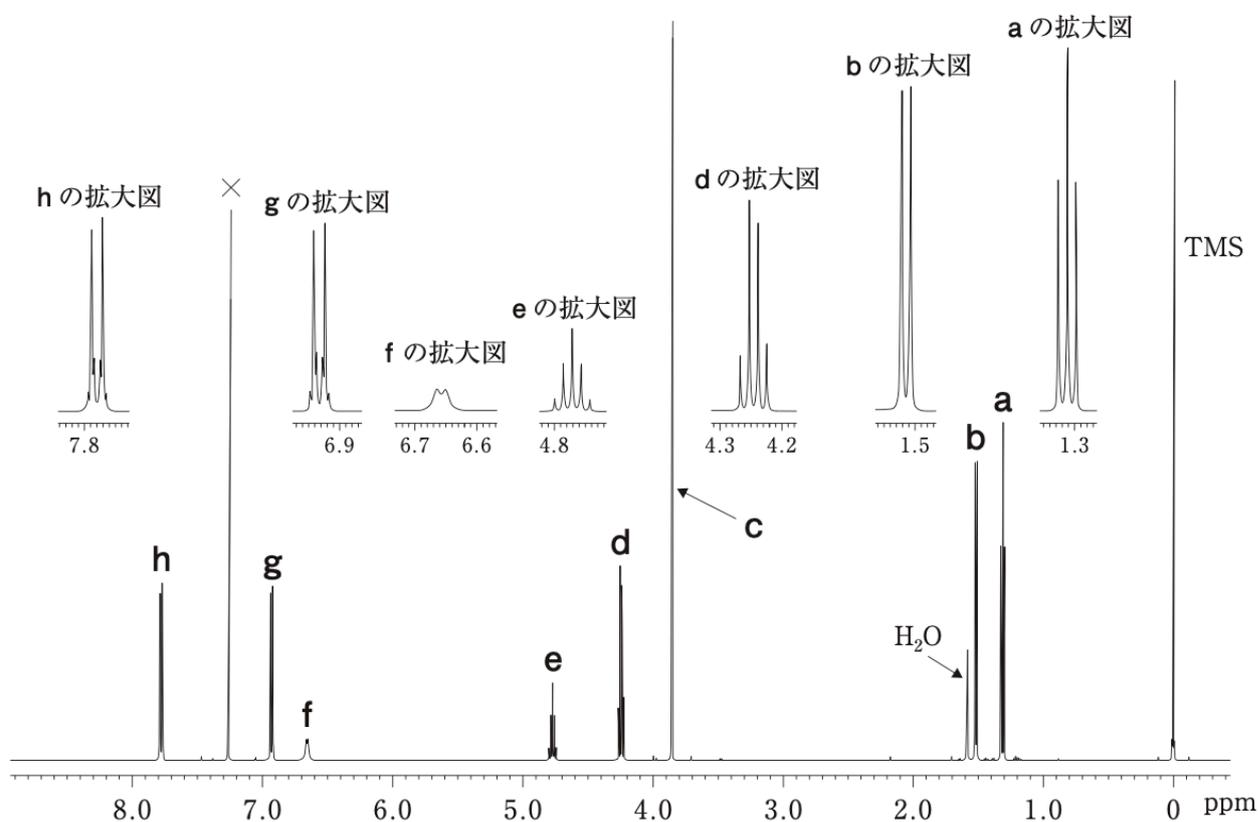


問4 図は、アラニン誘導体 A の ^1H NMR スペクトル [400 MHz、 CDCl_3 、基準物質はテトラメチルシラン (TMS)] を示している。以下の記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

なお、×印のシグナルは 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り、f のピークは重水 (D_2O) を添加するとほぼ消失した。(110 回問 108)



アラニン誘導体 A



- 1 ピーク a、b、c のプロトン数の合計は 6 である。
- 2 ピーク e に対応するプロトンはエであり、重水を加えると四重線 (カルテット) となる。
- 3 ピーク g に対応するプロトンはカとキである。
- 4 アのプロトンとカップリング (スピン-スピン結合) しているのは、ピーク d に対応するプロトンである。
- 5 イのプロトンのピークは、コのプロトンのシグナルより高磁場側にある。

