

105-107

問題文

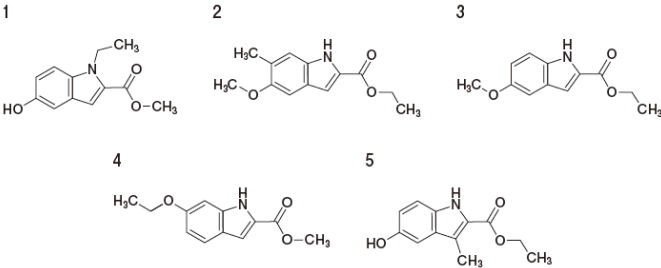
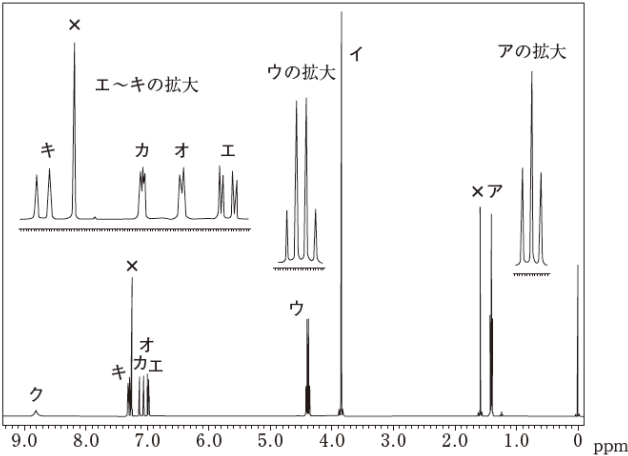
図は、ある化合物Aの¹H-NMRスペクトル(400MHz、CDCl₃、基準物質はテトラメチルシラン)を示したものである。また、表は各シグナルの積分比を一覧にしたものである。

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¹H-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、11ppm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CDCl₃中に含まれるCHCl₃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



解答

3

解説

選択肢の化合物はどれもエステル（ RCOOR' ）の構造となっているので、加水分解によって RCOOH と $\text{R}'\text{OH}$ に分かれます。化合物Aの大部分はRのほうなので、加水分解によって消失したシグナルというのはR'部分であると考えることができます。

ここで、消失したシグナルのうち、3H分のアは1～2ppmのところにあるので、これはアルキル基の $-\text{CH}_3$ です。一方、2H分のウは3～4ppmのところにあるので隣にO原子があり、さらに四重線なので反対側の隣には $-\text{CH}_2-$ があると判断できます。

以上から、このエステルの構造は、「 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_3$ 」であることがわかります。よって、この時点で選択肢 1 と 4 は不適なので、正解は選択肢 2、3、5 に絞られます。

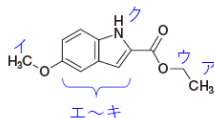
今度は7ppmあたりに集中しているエ～キのシグナルに注目します。ここは芳香環に付いたHなので、芳香環に直結したHは合計で4つあることになります。選択肢 2、3、5 の中でこの条件を満たすのは選択肢 3 だけなので、これが正解ということになります。

念のため、上記で扱った「ア・ウ・エ～キ」以外のシグナルについても確認しておきます。

イは3H分が3～4ppmのところにあるので隣にO原子があると考えられます。よって、選択肢 3 の左端にある $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$ のところに相当します。

クは1H分が幅の広いシグナルとして現れています。これはヘテロ原子（OやN、Sなど）に直接結合しているHの特徴なので、選択肢 3 のNHの部分に相当します。

また、加水分解によって新たに生まれた11ppm付近のシグナルは、 RCOOH のHです。カルボン酸のHは概して、10～12ppmくらいに幅の広いシグナルとして現れます。



以上から、正解は 3 です。