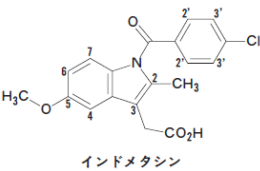


# 100-108

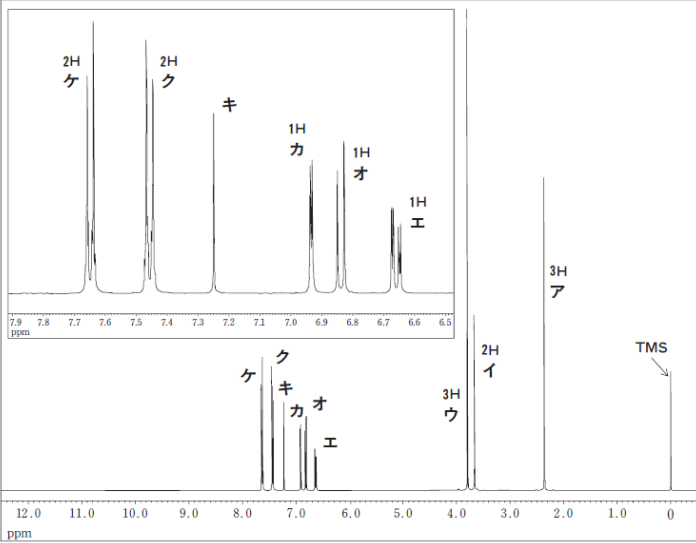
## 問題文

合成したインドメタシンの構造解析を  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、基準物質はTMS)によって行った。図Aは、 $^1\text{H-NMR}$ 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.  $\text{CDCl}_3$  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。

## 解答

2, 3

## 解説

選択肢 1 の TMS は「トリメチルシラン」ではなく、「テトラメチルシラン」です。トリメチルシランだと、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$  となるので、2 種類の水素が存在してしまい、図のような 1 本の線になりません。テトラメチルシランだと、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  となり、全ての水素が等価になるので、チャートにあるようなシングレットにな

ります。

選択肢 2 は芳香環に結合しているメチル基なので、これは 2～3 ppm になるはずなので、図Aの「ア」に対応します。もしくは、もうひとつのメチル基（インドール環5位のメトキシ基）が酸素の隣なので 3～4 ppm くらいになるはずなので、こちらの 3H が図Aの「ウ」に対応するため、インドール環 2 位のメチル基は「ア」になる、と考えても良いです。

選択肢 3 は芳香環に直接結合している水素なので、6～8 ppm あたりにくるはず（図Aの「エ」～「ケ」）。ここで、「ク」と「ケ」はそれぞれ 2H 分あるので、これはインドール環のほうではなく、フェニル基の2'位と3'位です。また、「キ」は H の数が書いてありませんが、この 7.26ppm 付近にあるシングレットのピークは、溶媒であるクロロホルムのピークです。そのため、目的の化合物には関係ありません。

続いて、「エ」と「オ」は両方ともピークがダブルット（「エ」はダブルダブルットに見えます）なので、これらはインドール環6位と7位に対応します。つまり、残る「カ」のシングレット（構造的には遠いが立体的に近い水素の影響で、多少割れて見えますが...）が、インドール環4位の水素に対応することになります。

選択肢 4 は選択肢 3 の説明の通り、「キ」の位置で合っているのですが、<sup>1</sup>H-NMRが検出するのは重水素（D）ではなく、普通の水素（H）です。ここで、溶媒である重クロロホルムはたくさんの重水素（D）を持っていますが、わずかに水素（H）も含んでいます。この水素（H）を検出したのが図Aの「キ」であるので、これは重水素（D）のシグナルとはいえません。重水素は<sup>1</sup>H-NMRでは検出できない（できてしまうと困る）ので、チャートには載ってきません。

選択肢 5 は選択肢 3 の説明の通り、「オ」はインドール環側で、「ク」はフェニル基側の水素なので、その距離は随分離れているため、カップリングは起こりません。

以上より、正解は 2 と 3 になります。