

101-108

問題文

図1は、メラトニンの¹H-NMRスペクトル(400MHz、DMSO-d₆、基準物質はTMS)である。なお、ア及びエのシグナルは一重線であり、ケ及びコのシグナルはそれぞれNH基のプロトンに由来する。また、拡大図A及びBの拡大率はそれぞれ異なる。次の記述のうち正しいのはどれか。2つ選べ。

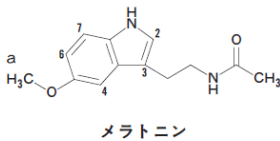
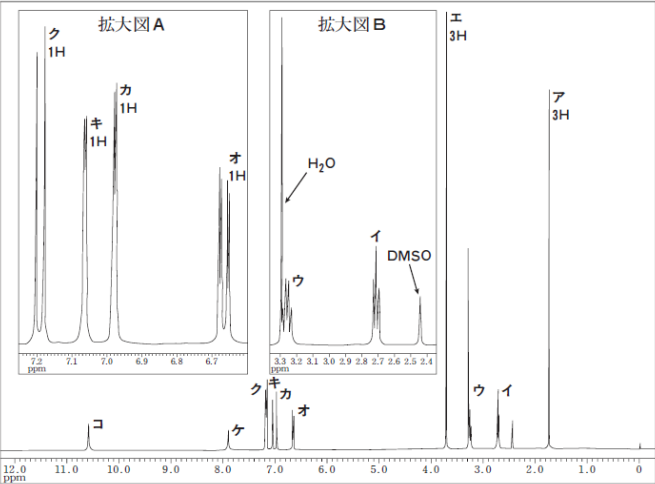


図 1



- 1. アのシグナルは、aのプロトンに由来する。
- 2. イのシグナルの積分値は、オのシグナルの積分値と等しい。
- 3. インドール環6位のプロトンのシグナルは、オである。
- 4. メラトニンの不飽和度は7である。
- 5. メラトニンの整数質量は奇数である。

解答

3, 4

解説

選択肢 1 について、a のプロトンの候補は ア と エ の 2 つがあるかと思いますが、a の炭素は酸素と隣り合っているため、a のプロトンのシグナルは 3 ～ 4 ppm あたりで出てきます。よって、a のプロトンはエのシグナルに対応します。アのシグナルは、問題文の構造式でいうと、一番右側の CH₃ に対応します。

選択肢 2 について、イ と ウ のシグナルはともにトリプレットになっているので、問題文の構造式でいうと、インドール環のすぐ右にある2つのメチレン基（-CH₂-）に対応します。よって、イ のシグナルの積分値は 2H 分になるので、1H 分である オ のシグナルとは異なります。

選択肢 3 は正しい記述ですが、やや難しめなので、消去法で正しい記述と判断しても良いかもしれません。考え方としては、インドール環の 4 つのプロトンのうち、カ と キ はシングレットなので、2 位と 4 位に対応すると考えられます。そうすると、オ と ク が 6 位と 7 位に対応しますが、オ はダブルットダブルットなので、o 位にも m 位にも水素があると推測できます。

一方、クは普通のダブルットなので、隣接炭素（o 位）に水素があるだけだとわかります。よって、オ が 6 位に対応し、ク が 7 位に対応すると判断できます。

選択肢 4 について、不飽和度の計算式は以下の通りです。

$$\text{不飽和度} = 1 + C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} - \frac{X}{2}$$

上式の C や H などは、炭素数や水素数だと考えてください。また、X はハロゲンです。ちなみに、16 族の O や S については、いくつだとしても不飽和度に影響を与えません。メラトニンの分子式は $C_{13}H_{16}N_2O_2$ なので、不飽和度は 7 となり、この選択肢は正しいです。

選択肢 5 で、これは分子式は $C_{13}H_{16}N_2O_2$ から、原子量が奇数である H と N だけ考えればよく、H も N も偶数個なので、結果的にメラトニンの整数質量も偶数になると判断できます。

以上より、正解は 3,4 です。