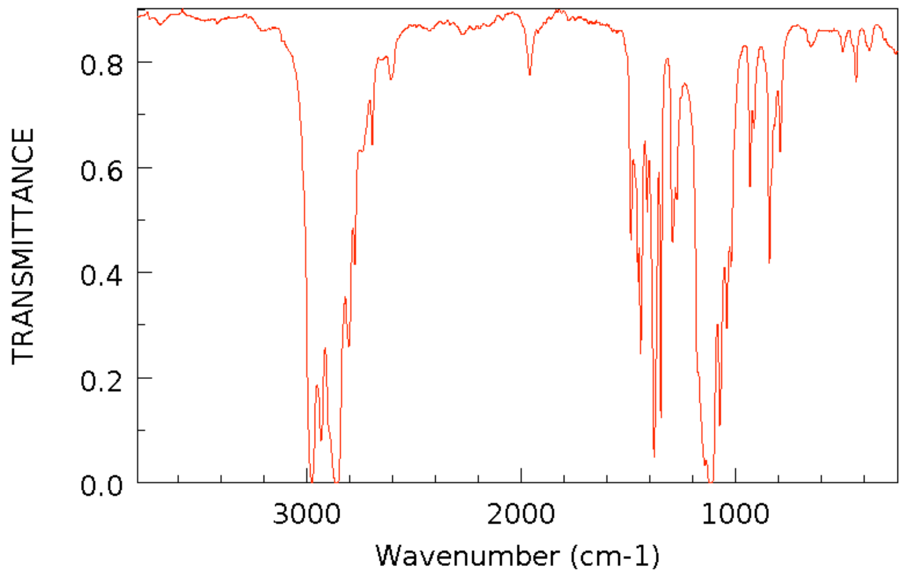
スペクトルによる分子構造の決定：演習問題

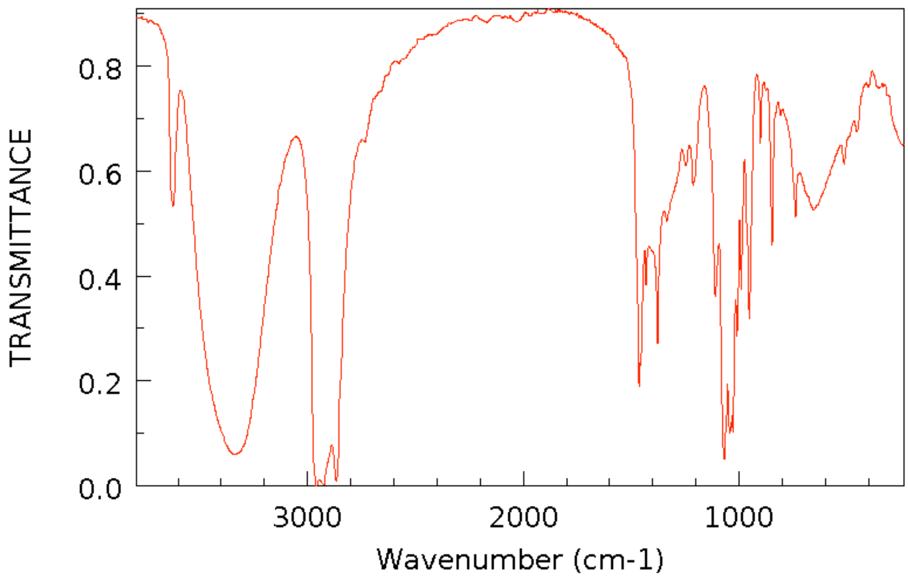
IR スペクトル

問題 1　次に示すのは 1–ブタノールとジエチルエーテル（分子式 $C_4H_{10}O$）およびペンタン（C_5H_{12}）の IR スペクトルである．それぞれどれに対応するか説明せよ．

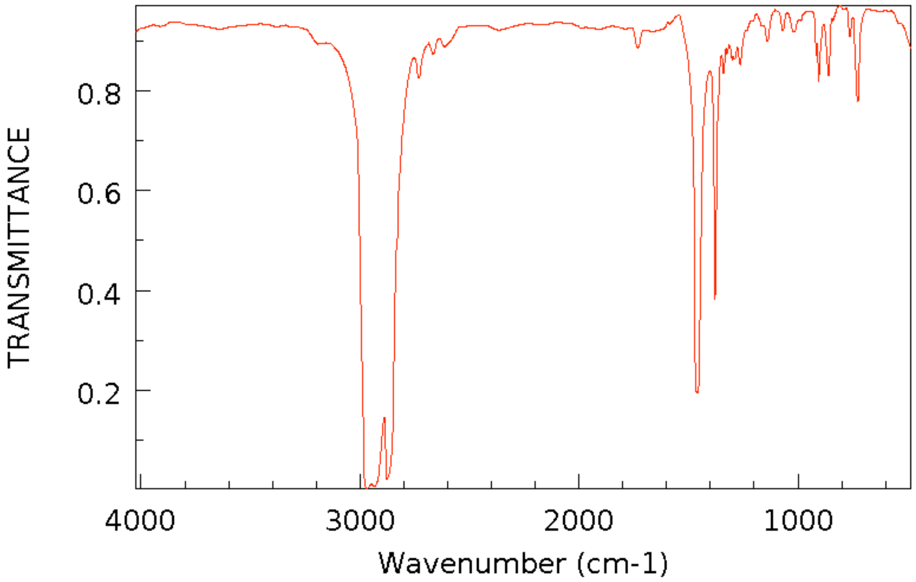
(a)



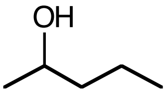
(b)

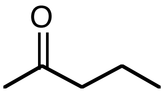


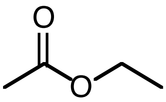
(c)

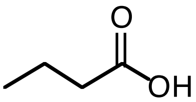


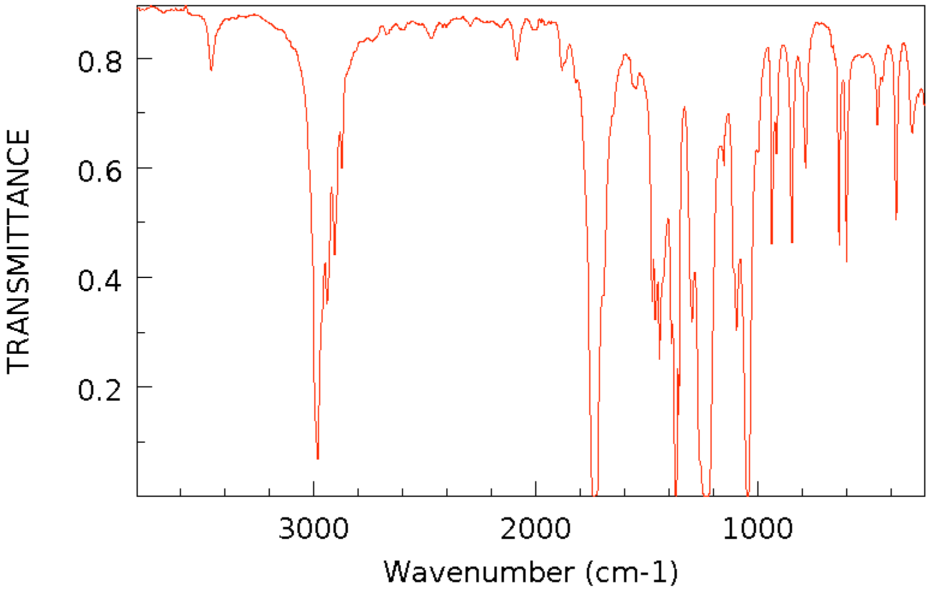
問題 2　下の IR スペクトルは，次の化合物のうちどの化合物のものと考えられるか，説明せよ．

(a) 

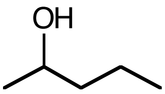
(b) 

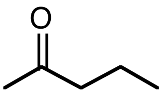
(c) 

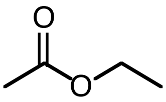
(d) 

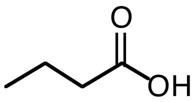


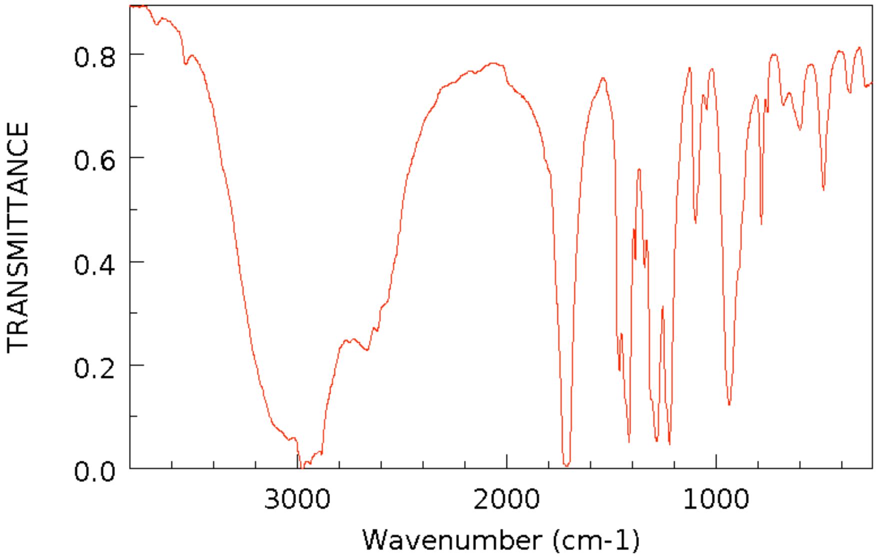
問題 3　下の IR スペクトルは，次の化合物のうちどの化合物のものと考えられるか，説明せよ．

(a) 

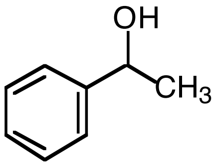
(b) 

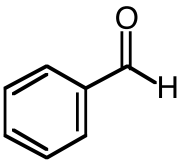
(c) 

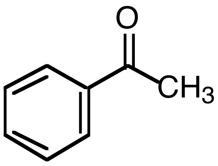
(d) 

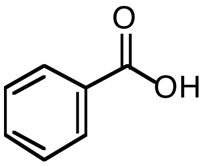


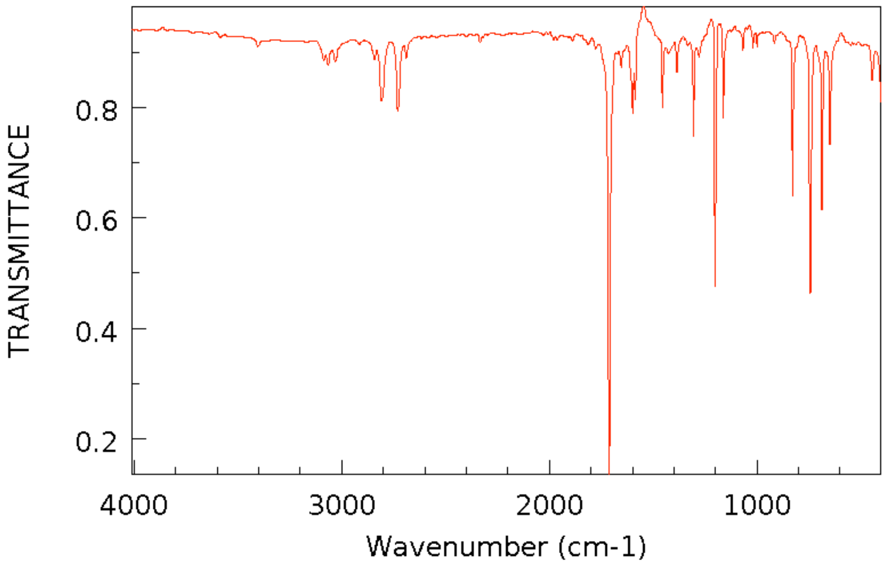
問題 4　下の IR スペクトルは，次の化合物のうちどの化合物のものと考えられるか，説明せよ．

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 



NMR スペクトル

問題 14ー20 の NMR スペクトル図は独立行政法人産業技術総合研究所“有機化合物のスペクトルデータベース SDBS (http://riodb01.ibase.aist.jp/sdbs/)”から引用した.

問題 5　次の化合物には，原理的に何種類の NMR シグナルが観測されるか．[1]H と [13]C について答えよ．ただし，スペクトルの測定は室温で行うものとする．

(a) シクロヘキサノン　(b) シクロヘキサノール　(c) フェノール
(d) 1,4–シクロヘキサンジオン　(e) *trans*–1,4–シクロヘキサンジオール
(f) *cis*–1,4–シクロヘキサンジオール

問題 6　次の化合物の CH_3 プロトンの化学シフトを予想し大きい順に（低磁場側から）並べよ.

(a) CH_3OH　(b) CH_3CH_2OH　(c) CH_3NH_2　(d) CH_3F

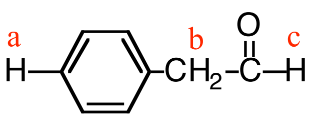
問題 7　次の化合物の CH_3 プロトンの化学シフトを予想し大きい順に（低磁場側から）並べよ.

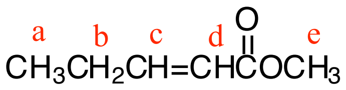
(a) CH_3CH_2Ph　(b) $(CH_3CH_2)_2O$　(c) $CH_3CH_2NO_2$

問題 8　次の化合物の CH_2 プロトンの化学シフトを予想し大きい順に（低磁場側から）並べよ.

(a) $CH_3CH_2CH_3$　(b) $CH_2=C(CH_3)_2$　(c) $CH_3CH=CHCH_2CH_3$

問題 9　次の二つの化合物のそれぞれについて，a〜e で示す H の化学シフトを予想し大きい順に（低磁場側から）並べよ..

(1) 

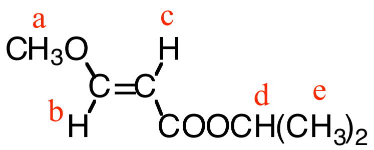
(2) 

問題 10　ニトロベンゼンのメタ位 H とパラ位 H はどちらがより低磁場で共鳴するか．説明せよ.

問題 11　アニソールのメタ位 H とパラ位 H はどちらがより低磁場で共鳴するか．説明せよ．

問題 12　次の化合物について, a〜e で示す H のシグナルはそれぞれ何本に分裂していると予想されるか.

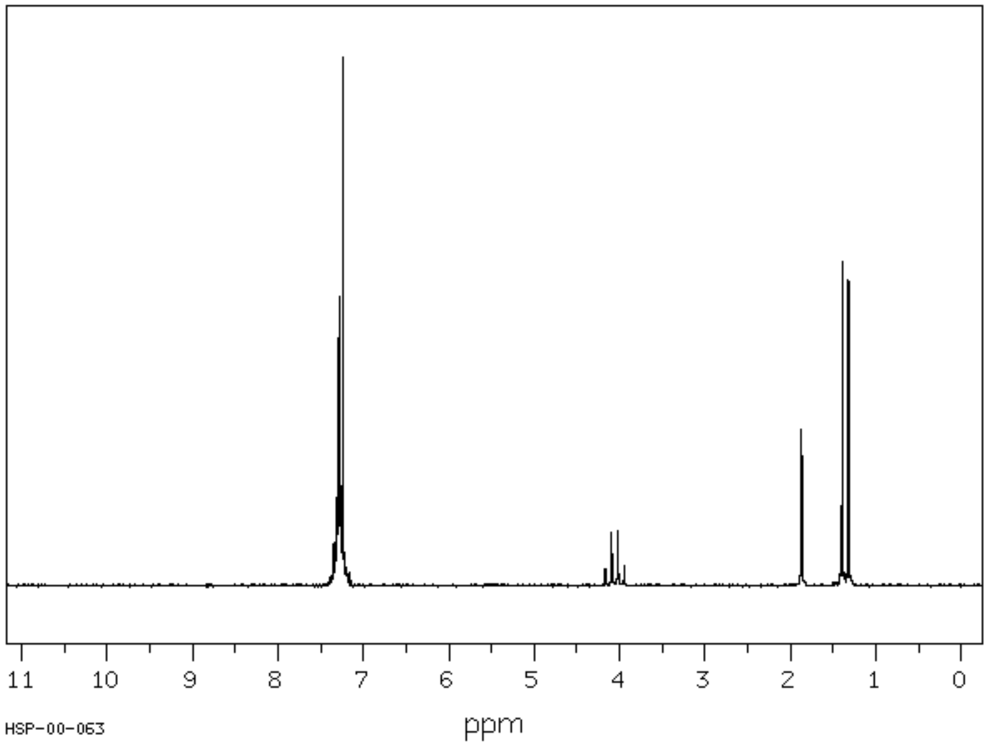
(1)　$\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}O\overset{c}{CH_2}\overset{d}{CH}Cl_2$

(2) 

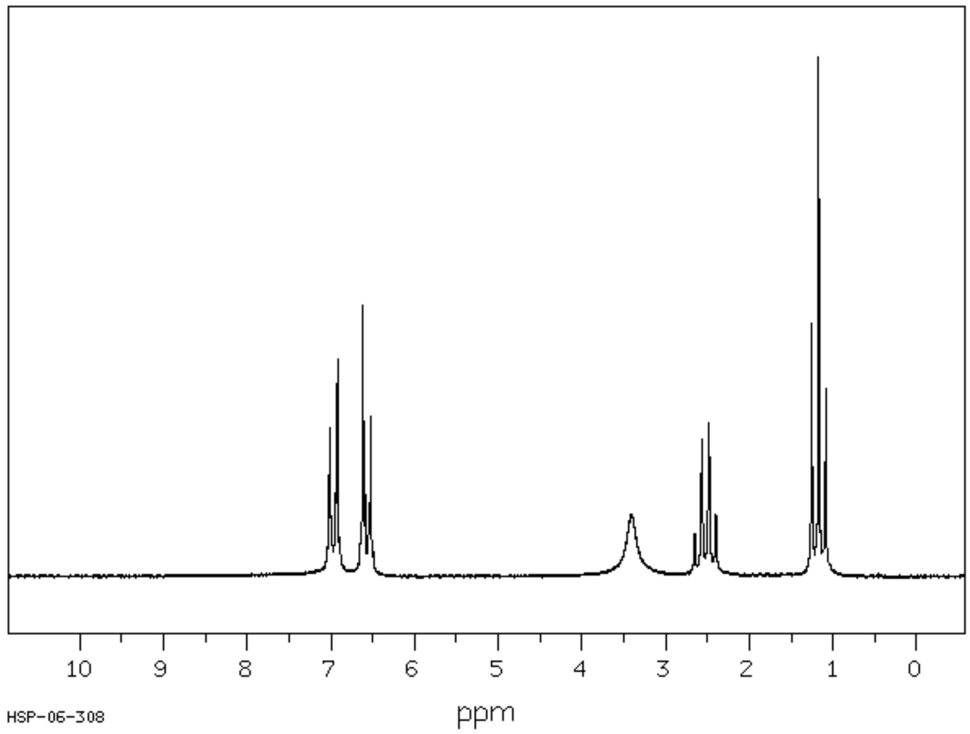
問題 13　4–クロロブタン酸の [1]H NMR スペクトルは次のシグナルをもっている．それぞれどのプロトンに基づくか帰属せよ．

(a) 11.8 ppm（幅広い単一線）　(b) 3.61 ppm（三重線）　(c) 2.56 ppm（三重線）
(d) 2.11 ppm（五重線）

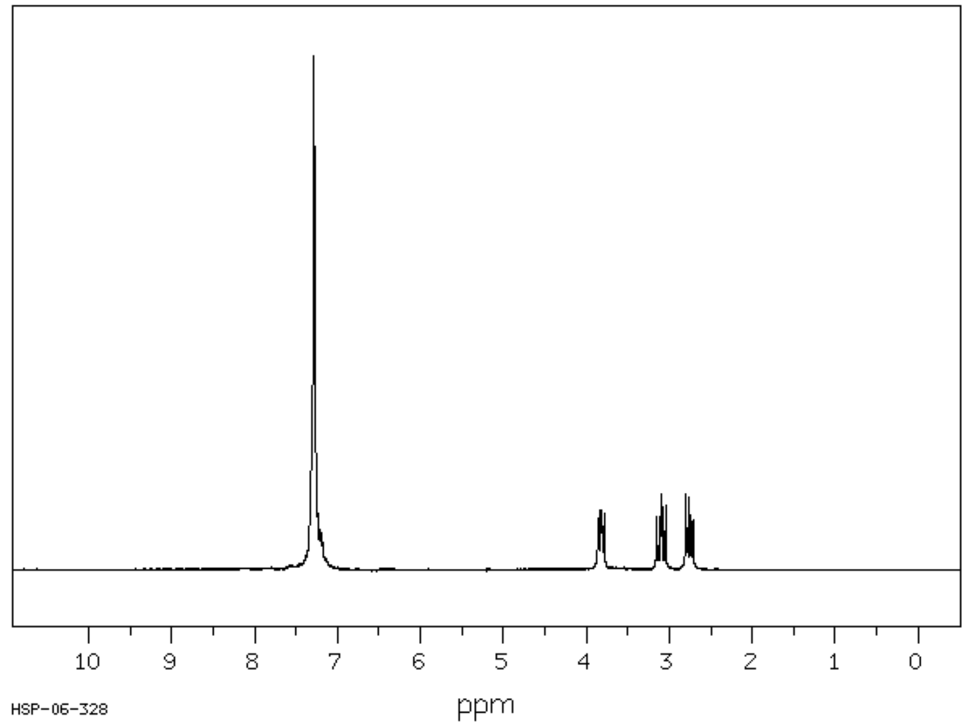
問題 14　次に示すのは分子式 $C_8H_{11}N$ の化合物の [1]H NMR スペクトル（$CDCl_3$ 溶液, 90 MHz）である．化合物の構造を示し，シグナルを帰属せよ．



問題 15　下に示すのは，前問の異性体（分子式 $C_8H_{11}N$）のスペクトルである．この異性体の構造を示し，シグナルを帰属せよ．



問題 16　分子式 C_8H_8O で，次の ^{1}H NMR スペクトルを示す化合物の分子構造を予想し，その根拠を説明せよ．



（注：2.5~4.0 ppm に見られる三つのシグナルはいずれも 4 本に分裂している．）

問題 17　分子式 $C_3H_5ClO_2$ のカルボン酸には 2 種類の構造異性体がある．それぞれの ^{1}H NMR スペクトルを予想せよ．

問題 18　2 種類のシクロヘキサジエンの ^{13}C NMR スペクトルは次のようなシグナルを示す．それぞれどの異性体のスペクトルか説明せよ．

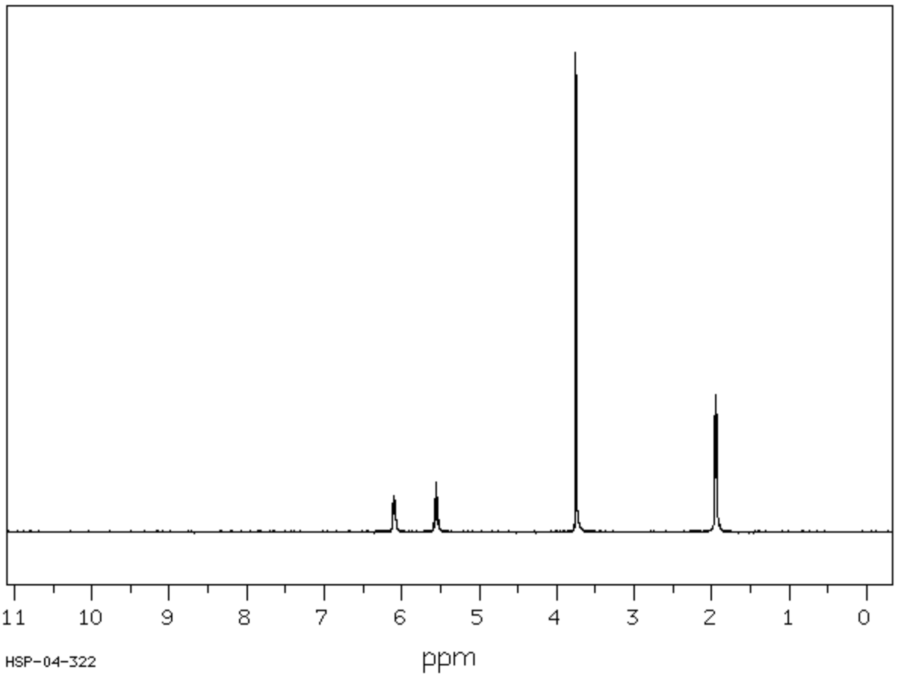
(a) δ 124.5, 26.0 ppm.　　(b) δ 126.2, 124.4, 22.2 ppm.

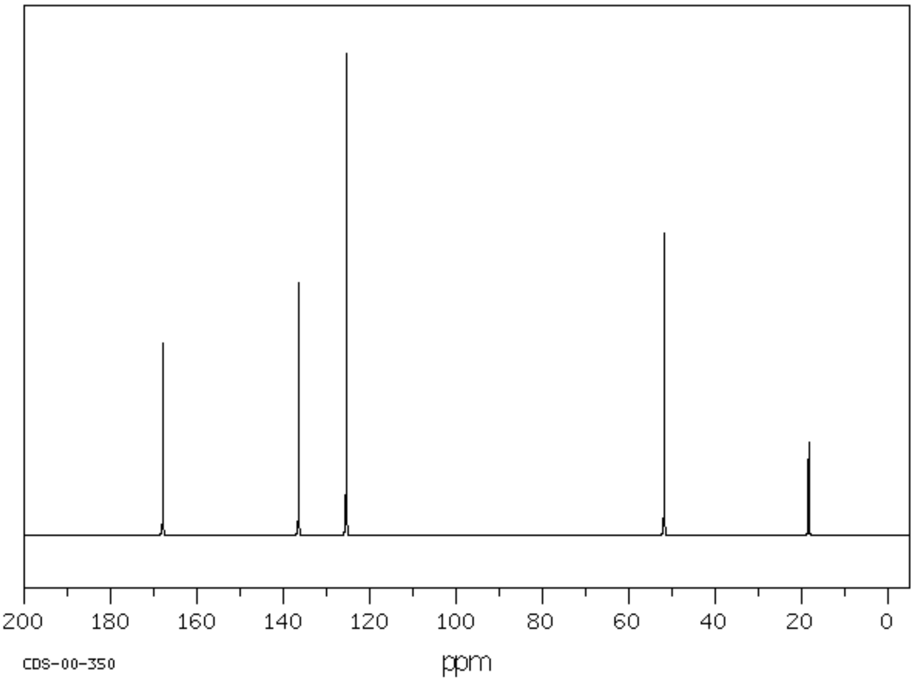
問題 19　ジクロロベンゼンの三つの異性体の ^{13}C NMR スペクトルは, それぞれ次のようなシグナルを示す．どのスペクトルがどの異性体に帰属されるか説明せよ．

(a) δ 129.8, 132.6 ppm.　　(b) δ 127.7, 130.5, 132.6 ppm.

(c) δ 126.9, 128.7, 130.4, 135.1 ppm.

問題 20　分子式 $C_5H_8O_2$ をもつ化合物の ^{1}H NMR (90 MHz) と ^{13}C NMR (15 MHz) スペクトルを下に示す．^{1}H シグナルの強度比は低磁場側から 1 : 1 : 3 : 3 である．分子構造を帰属し，その根拠を説明せよ．





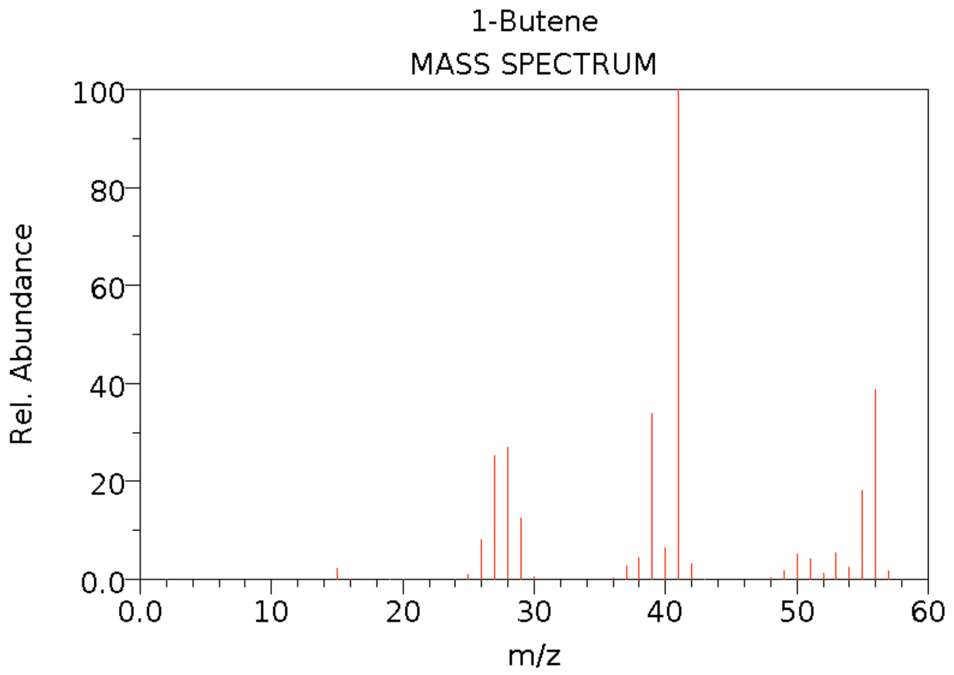
質量スペクトル

問題 21　3–メチルペンタンの質量スペクトルの基準ピークの *m/z* を予想せよ.

問題 22　エチルベンゼンの質量スペクトルの基準ピークの *m/z* を予想せよ.

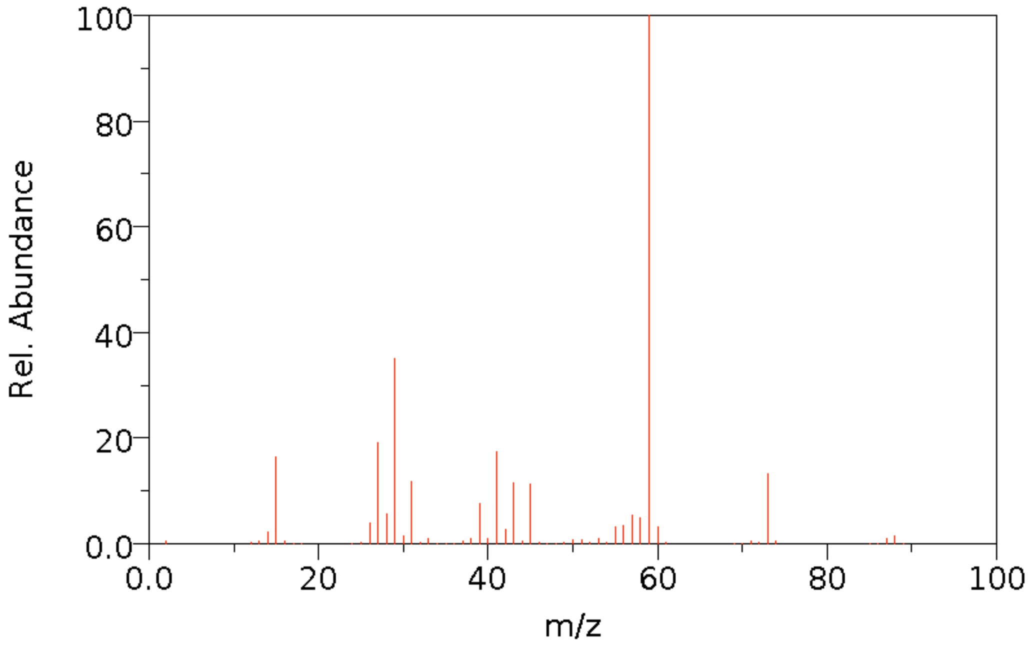
問題 23　2–プロパノールの質量スペクトルの基準ピークの *m/z* を予想せよ.

問題 24　下に 1–ブテンの質量スペクトルを示す. このスペクトルの基準ピークを説明せよ.

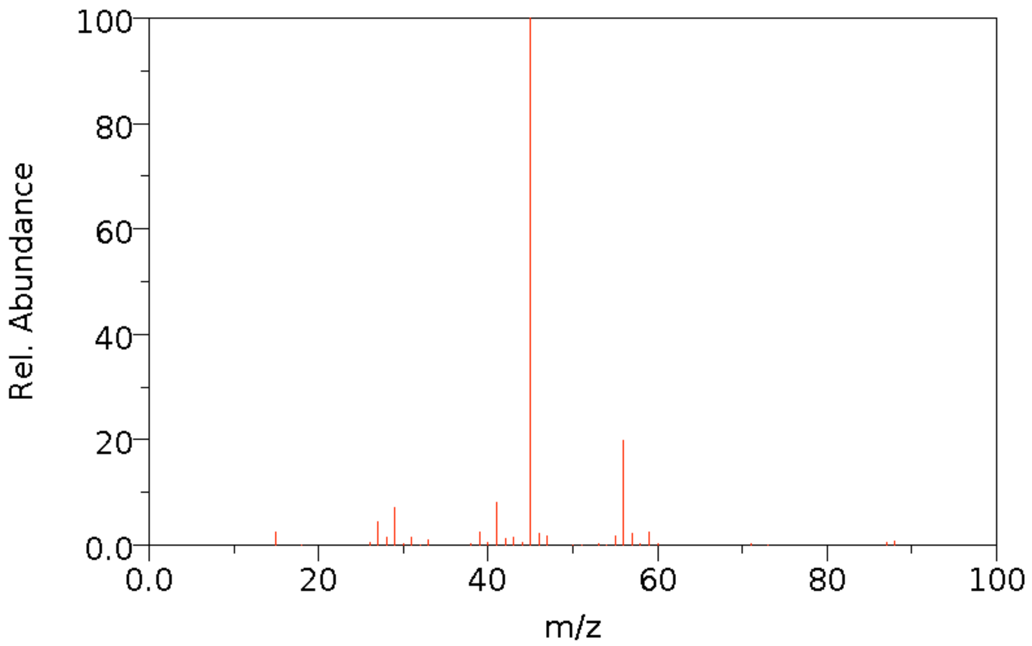


問題 25　下に 1–メトキシブタンと 2–メトキシブタンの質量スペクトルを示す．それぞれどちらに対応するか説明せよ．

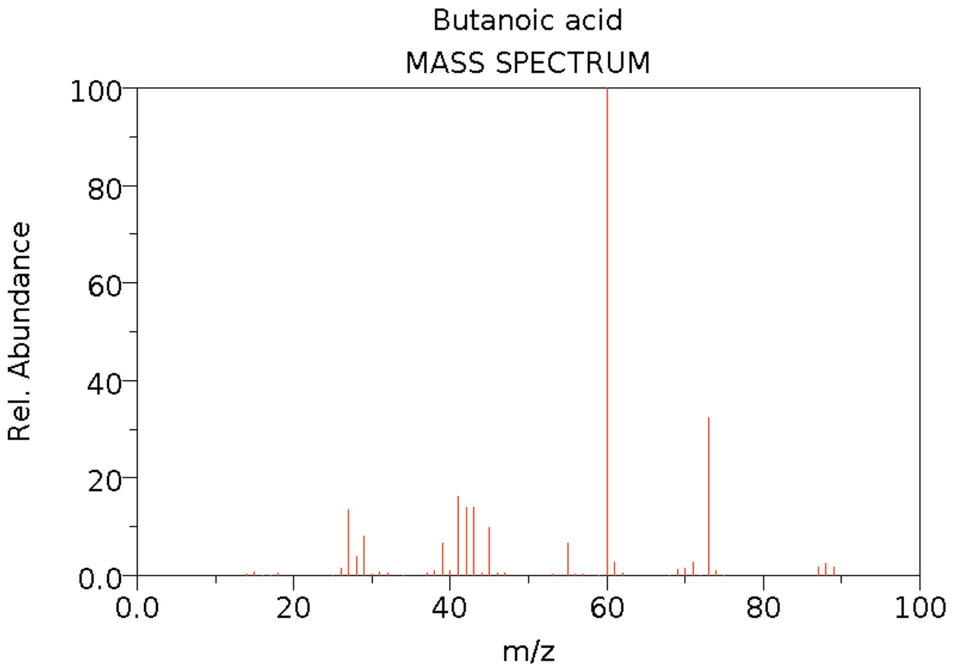
(a)



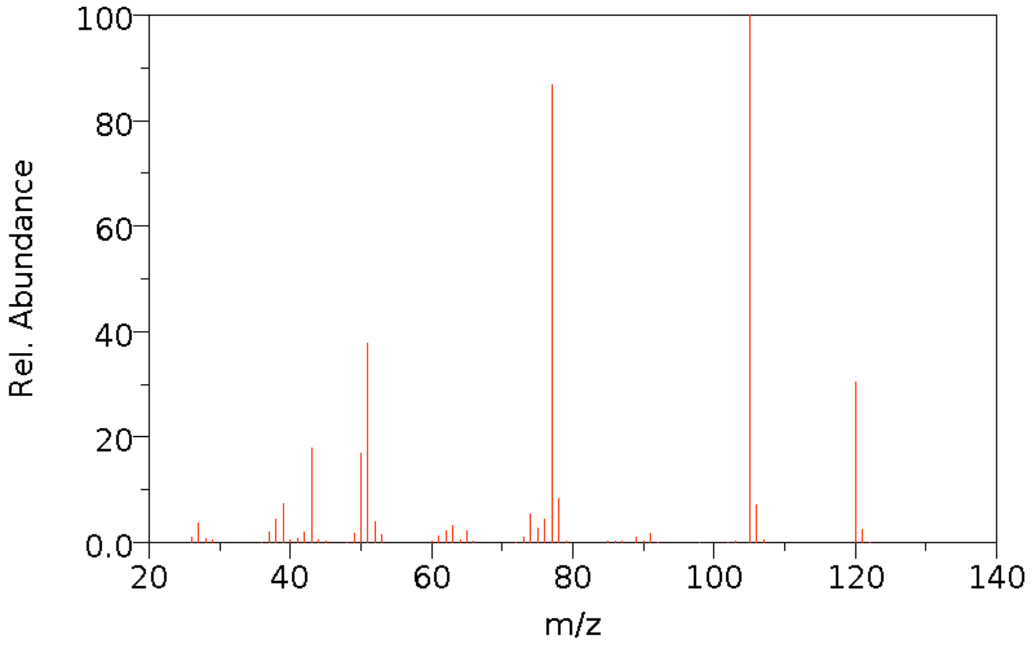
(b)



問題 26　下にブタン酸の MS を示す．このスペクトルの基準ピークを説明せよ．



問題 27　次の MS を与える化合物（分子式 C_8H_8O）の分子構造を予想せよ．



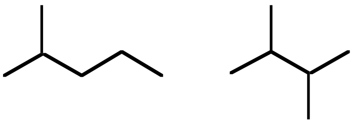
問題 28　$m/z = 72$ に分子イオンピークを示す化合物の MS において, $m/z = 72, 73, 74$ の強度比は 73.0 : 3.3 : 0.2 であった．この化合物の分子式を推定せよ．同位体の天然存在比は表 6.1 を見よ．

問題 29　分子式が $C_{12}H_{12}O_6$，$C_{13}H_{16}O_5$，$C_{13}H_{18}NO_5$ の化合物はいずれも整数分子質量が 252 である．この三つの化合物の精密分子質量はそれぞれいくらか．同位体の精密原子質量は表 6.2 を見よ．

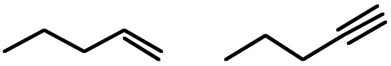
総合問題

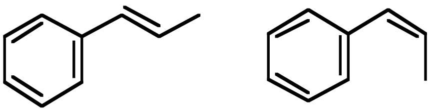
問題 30　次の組合せの二つの化合物の構造は，IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MS スペクトルによってそれぞれどのように区別されるか予想し，説明せよ．明白な区別がむずかしいスペクトルはそのように指摘すればよい．

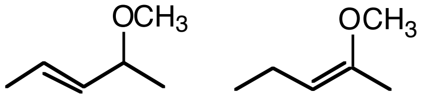
(a)

(b) 

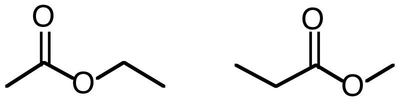
(c)

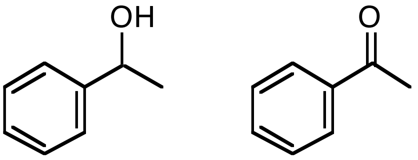
(d) 

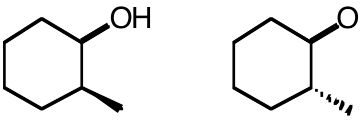
(e) 

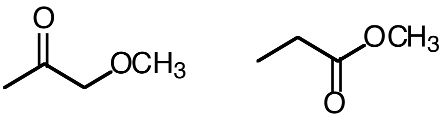
(f) 

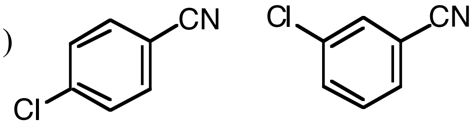
(g)

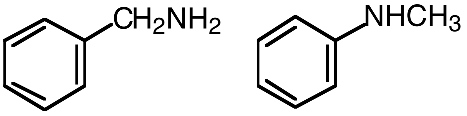
(h) 

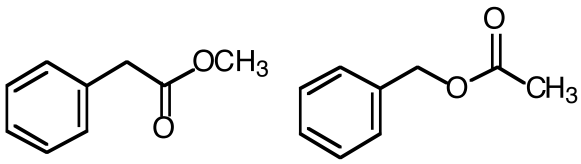
(i) 

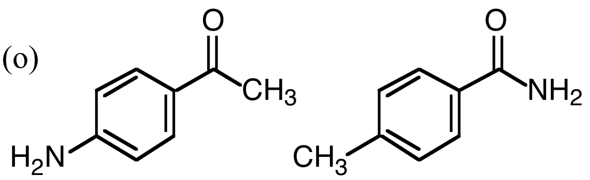
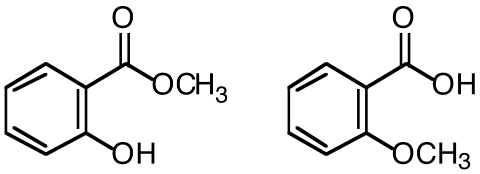
(j) 

(k) 

(l) 

(m) 

(n) 

(o) 

(p)