

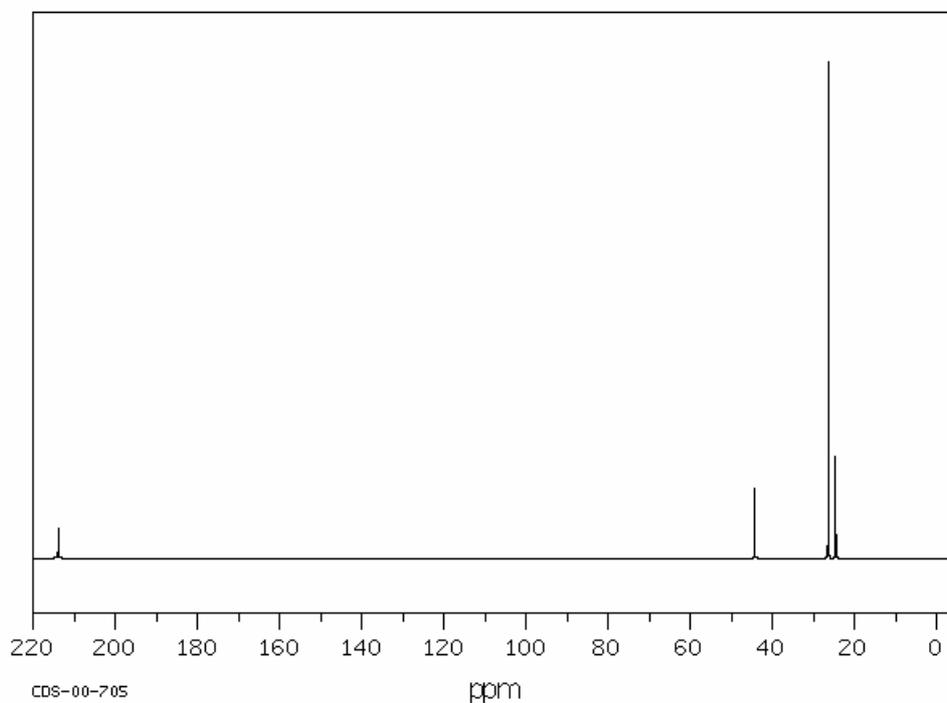
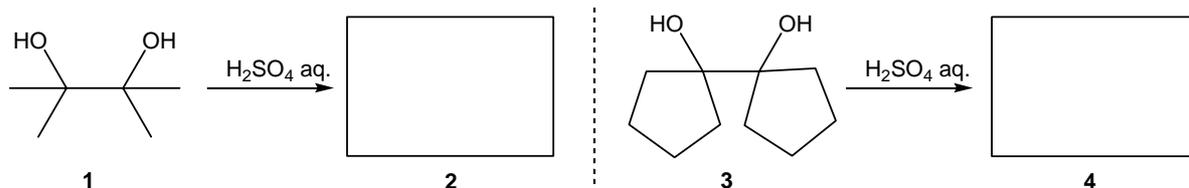
2008 年度実践応用化学第 4 中間試験 試験問題 I

Dec. 1, 2008 10:40–12:10

解答の注意：大問 I と II (各配点 100 点) は別々の解答用紙に解答し，大問 I の解答用紙 (一枚) に科目名に「実践応用化学第 4 - I」と記入した上で，学科，学籍番号，氏名を記入してください。

問 1 スキーム 1 に示すように化合物 1 に対して硫酸水溶液を作用させると化合物 2 が生成した。化合物 2 の元素分析の結果は C, 71.95% ; H, 12.08% であり， $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Me_4Si 基準) を測定したところ下図のスペクトルが得られた。これをオフレゾナンスデカップリングで測定すると左のピークから順に 213.81(s), 44.31(s), 26.42(q), 24.61(q) となった。一方化合物 3 を同様の条件に付したところ今度は化合物 4 が得られ，その元素分析の結果は C, 78.90% ; H, 10.59% であった。

Scheme 1

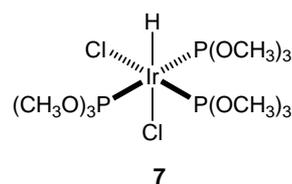
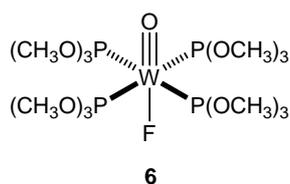
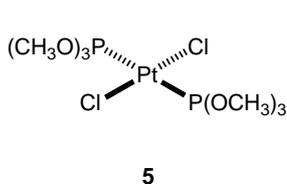


(1) 化合物 2 の構造を，元素分析の結果と上図のスペクトルを元に推定しなさい。(裏面に続く)

- (2) 化合物 2 を ^1H NMR (Me_4Si 基準, CDCl_3 溶媒) で分析した場合に得られるスペクトルの概形を描き, それぞれのピークの積分値について説明しなさい.
- (3) 化合物 1 の水酸基を有する二つの炭素を ^{13}C でラベルした化合物 1* より導かれた生成物 2* の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは上図のスペクトルと比較した場合どのような変化が見られるかについて反応機構と関連付けて議論しなさい.
- (4) 化合物 4 の構造を推定するとともに, この化合物について $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを測定した場合何本のピークが観測されるか推論しなさい.

問 2 次の化合物それぞれについて, 括弧内に示した NMR スペクトルの概形を描きなさい.

- (1) $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ ((a) ^1H NMR (b) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (c) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR)
 (^{19}F : $I = 1/2$ 天然存在比 100%, $^2J_{\text{HF}} = 46$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 162$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 149$ Hz)
- (2) CHD_2CN ((a) ^1H NMR (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR)
 (D : $I = 1$, $^2J_{\text{CD}}$ は無視可)
- (3) 化合物 5 ((a) ^1H NMR (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (c) $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR)
 (^{31}P : $I = 1/2$ 天然存在比 100%, ^{195}Pt : $I = 1/2$ 天然存在比 34%, 他の同位体は磁氣的に無視可)
- (4) 化合物 6 ((a) $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR)
 (^{183}W : $I = 1/2$ 天然存在比 14%, 他の同位体は磁氣的に無視可)
- (5) 化合物 7 ((a) ^1H NMR (b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR)
 (一般にカップリング定数の大きさは *trans* > *cis*)



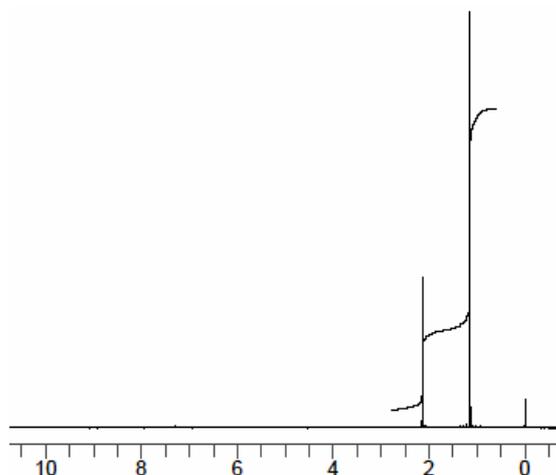
以上

2008 年度実践応用化学第 4 中間試験 試験問題 I (略解)

Dec. 1. 2008 10:40-12:10

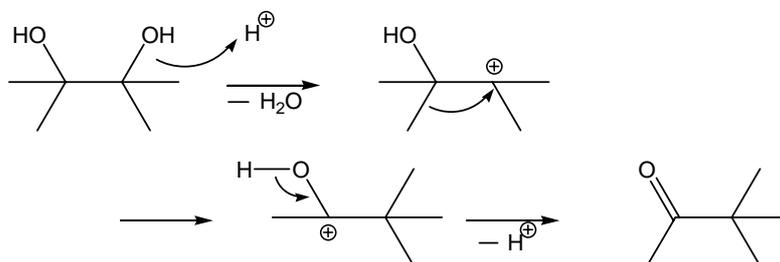
問 1(1) 化合物 2 は $71.95 \div 12 = 5.996$, $12.08 \div 1 = 12.080$ という計算により C と H の組成は 1:2 で, $100 - 71.95 - 12.08 = 15.97$ という計算から C と H 以外に 15.97% の組成を他の元素が占める化合物であると予測される. 化合物 1 が $C_6H_{14}O_2$ の組成をもつこと, また化学変換の前後で炭素数が変化しないと予測されることから, 化合物 2 の組成は $C_6H_{12}O$ と仮定できる. 化合物 2 の $^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルには 4 種類のピークがあり, オフレゾナンススペクトルの結果から 213.81 と 44.31ppm は 4 級炭素, 26.42 と 24.61ppm は CH_3 基と予測される. 化学シフトから明らかに 213.81ppm はカルボニル基に帰属されると考えられるので $C_6H_{12}O - CO = C_5H_{12}$ の組成が 4 級炭素 1 種類と CH_3 基 2 種類で構成されなければならない. 水素の数が 12 個ですべてこれが CH_3 基で構成されるため, $(12 \div 3 = 4)$ の CH_3 基が磁気的には 2 種類に分類されることとなる. 以上のことから化合物 2 の構造は $CH_3COC(CH_3)_3$ と推定される.

問 1(2)

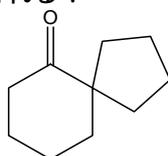


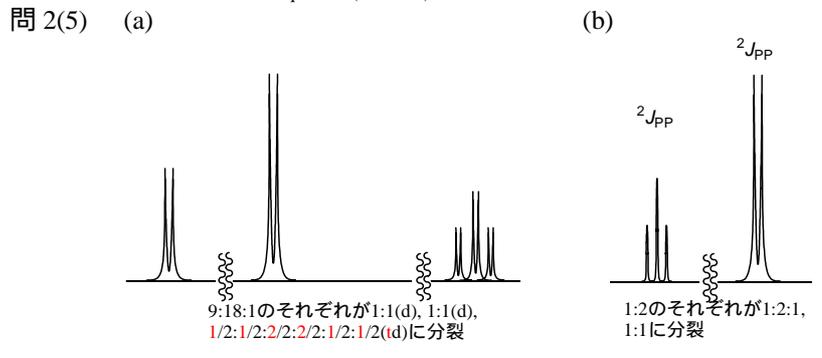
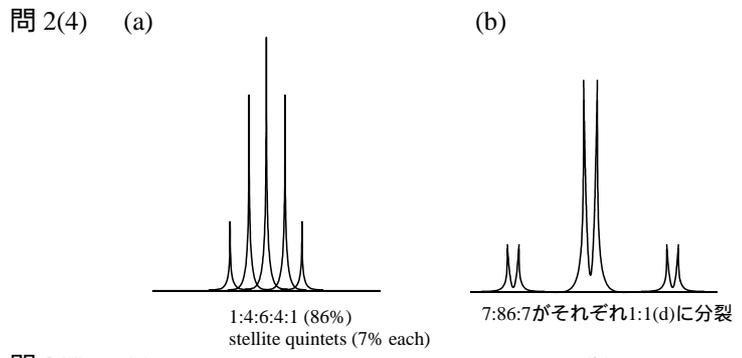
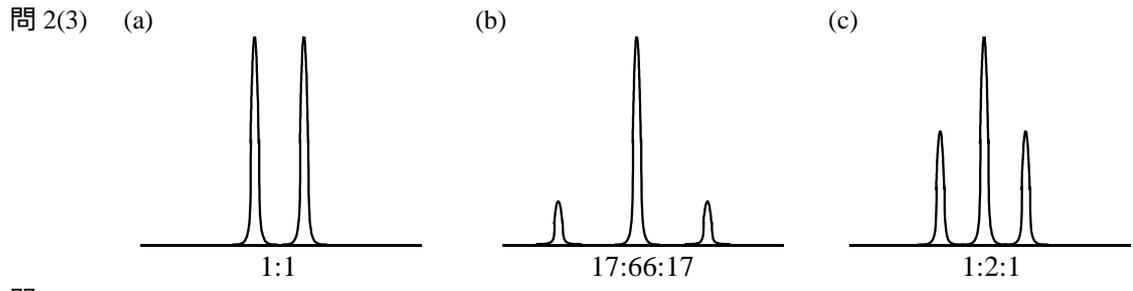
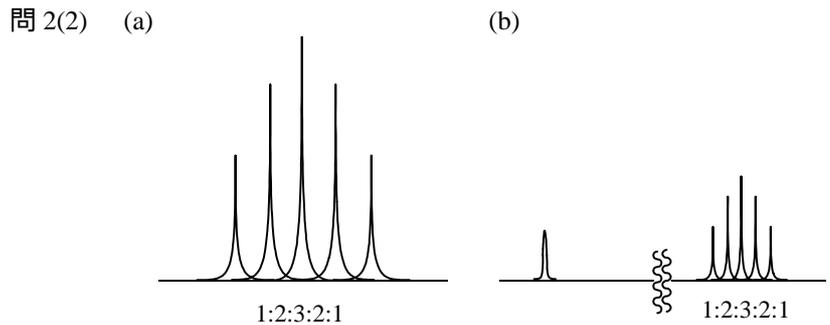
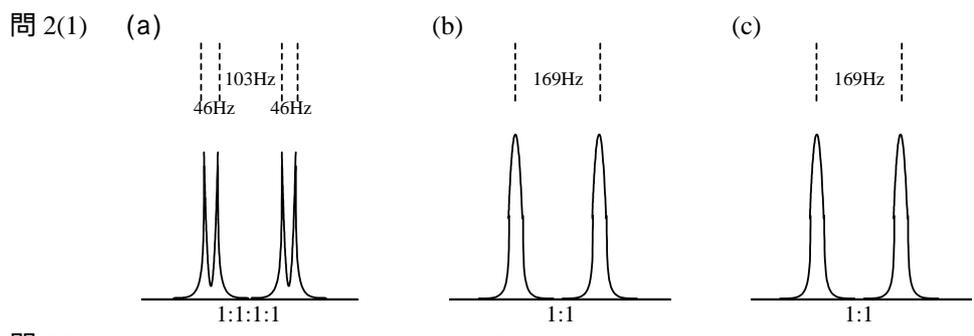
左図のように二種類の一重線が積分比 3:9 でそれぞれ 1.5 ~ 2.5 および 0.5 ~ 1.5 ppm に観測される.

問 1(3) 化合物 1 から 2 が生成する過程は脱水反応であり, (1) の構造解析に基づいて考えると化合物 1 のひとつの水酸基はプロトン化されて水となって遊離し, もうひとつの水酸基はプロトンを放出してカルボニル基に変化したものと考えられる. したがって 4 つのメチル基のうち一つが隣接する炭素に移動すると考えられる. したがって化合物 2* は化合物 2 の 4 級炭素二つが ^{13}C でラベルされた化合物となり 213.81 と 44.31ppm のピークが増強される.



問 1(4) 化合物 1 から 2 が生成するのと同様に考えると, 化合物 3 から生成する 4 の構造は次のように考えられる. この化合物は 8 本のシグナルが観測されると予測される.





以上