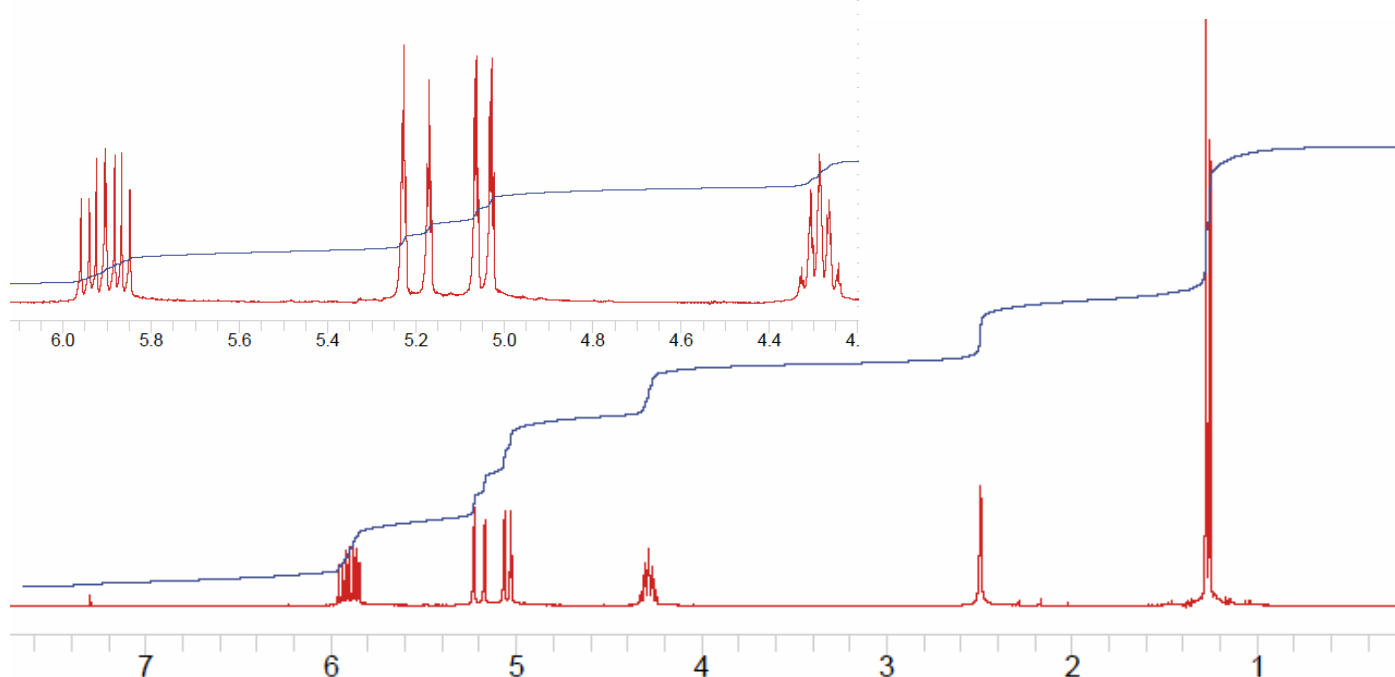
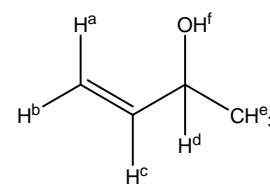


2010 年度有機機器分析 (M2064) 試験問題

問1 右の化合物の CDCl_3 溶液の ^1H NMR スペクトル(下図参照、左上は拡大図、青色は積分曲線、ピークの化学シフトは付表) について次の問題に答えなさい。



	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]
δ (ppm)	5.98	5.94	5.92	5.90	5.90	5.88	5.87	5.85
周波数 (Hz)	1788.51	1782.99	1778.21	1772.69	1771.61	1766.09	1761.31	1755.79

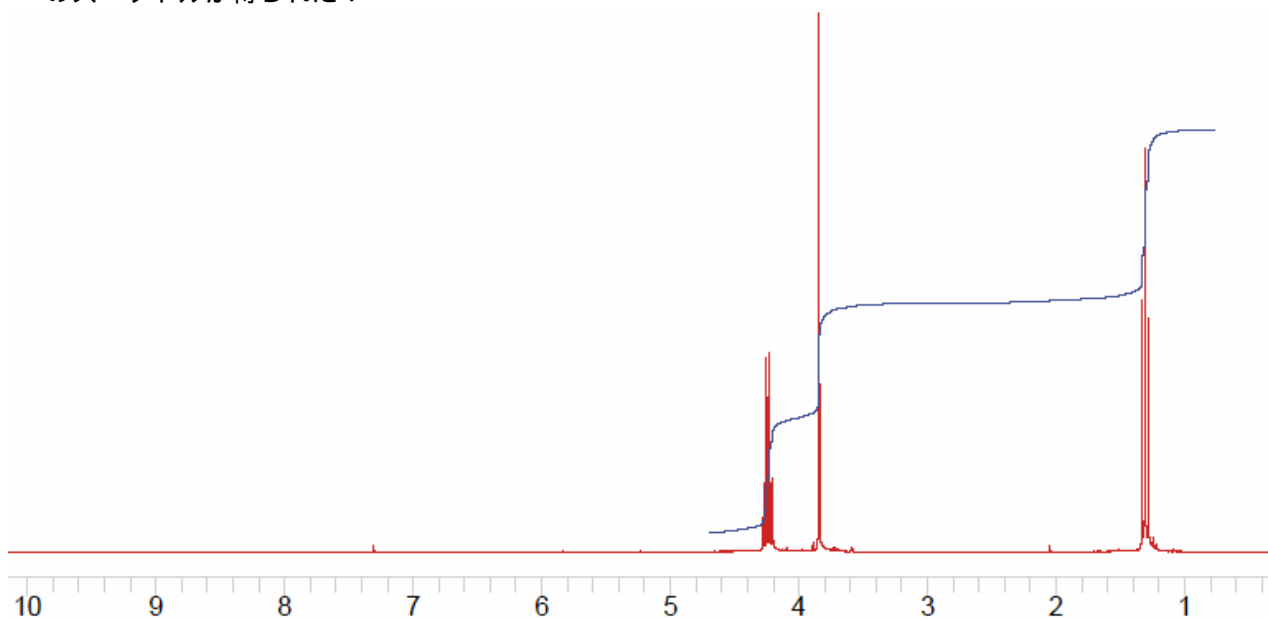
	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]
δ (ppm)	5.23	5.23	5.23	5.22	5.17	5.17	5.17	5.16
周波数 (Hz)	1570.45	1569.05	1568.92	1567.52	1553.55	1552.15	1552.02	1550.62

	[17]	[18]	[19]	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]
δ (ppm)	5.07	5.06	5.06	5.06	5.03	5.03	5.03	5.02
周波数 (Hz)	1521.19	1520.02	1519.79	1518.62	1510.89	1509.72	1509.49	1508.32

	[25]	[26]	[27]	[28]				
δ (ppm)	4.24~4.33	2.49	1.27	1.25				
周波数 (Hz)	解析困難	D_2O を添加すると消失	382.78	376.53				

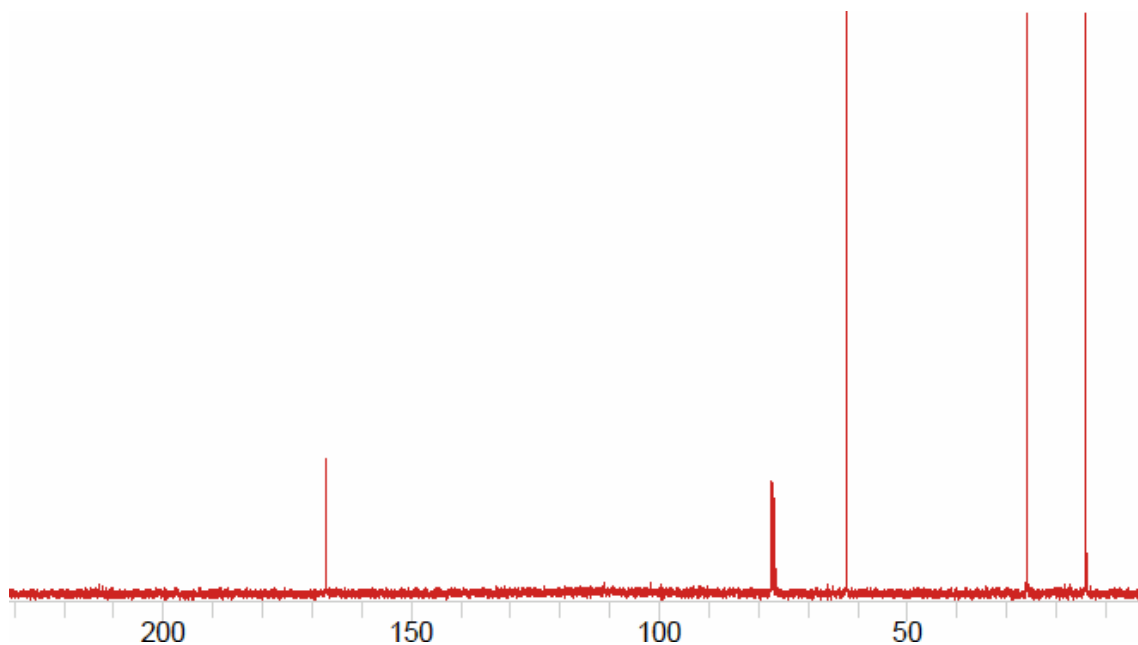
- (1) H^a のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (2) H^b のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (3) H^c のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (4) H^d のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (5) H^e のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (6) H^f のシグナルを与えるピークを付表の [1] ~ [28] から抜き出して記せ (一つとは限らない)。
- (7) $^3J_{\text{H}^a\text{H}^c}$ の値を算出せよ。
- (8) $^3J_{\text{H}^b\text{H}^c}$ の値を算出せよ。
- (9) $^3J_{\text{H}^c\text{H}^d}$ の値を算出せよ。
- (10) $^2J_{\text{H}^a\text{H}^b}$ の値を算出せよ。
- (11) $^3J_{\text{H}^d\text{H}^e}$ の値を算出せよ。
- (12) $^4J_{\text{H}^a\text{H}^d}$ もしくは $^4J_{\text{H}^b\text{H}^d}$ の候補の値を二つ記せ。

問2 A君は液体化合物1の構造を知りたいと考えて元素分析を行ったところC, 28.77%; H, 4.22%という結果を得た。また化合物1はCDCl₃に溶解したのでその溶液の¹H NMRと¹³C{¹H} NMRを測定するとそれぞれ図1と図2のスペクトルが得られた。図1に青色で示したのは積分曲線であり、ピークの化学シフトは付表に示されている。さらに化合物1のEI-MSを測定すると図3のスペクトルが得られ、液膜法でIRを測定すると図4のスペクトルが得られた。



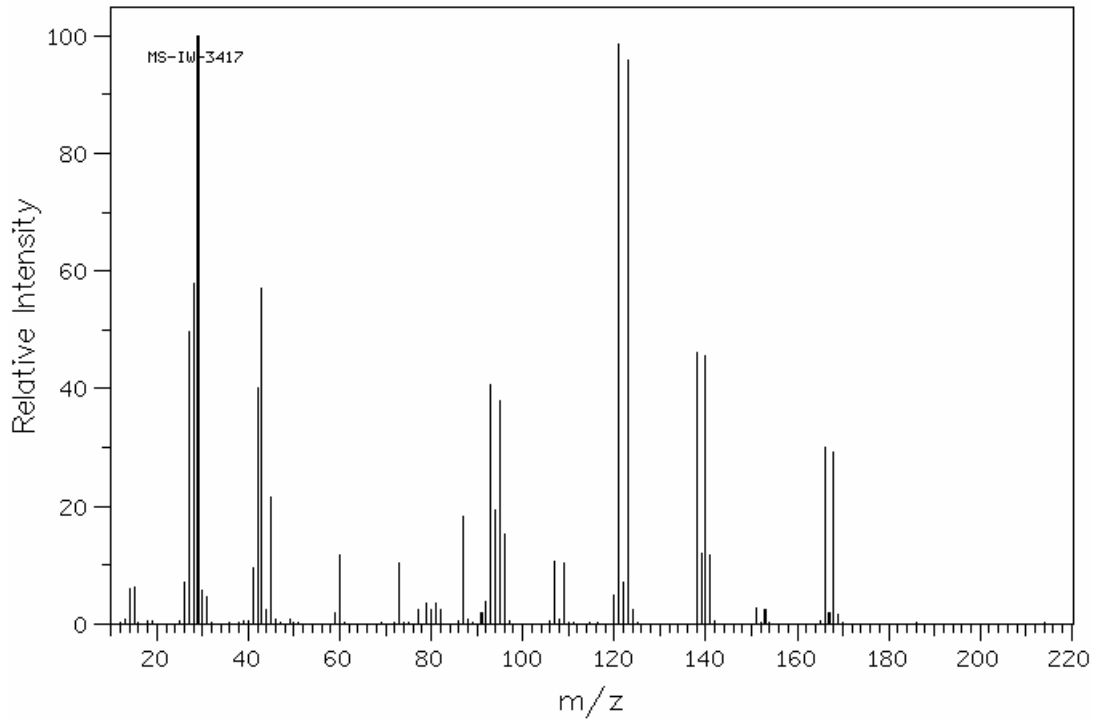
δ (ppm)	4.28	4.25	4.23	4.20	3.84	1.33	1.31	1.28
周波数 (Hz)	1284.01	1276.66	1269.31	1261.96	1153.49	400.05	392.70	385.35

図1



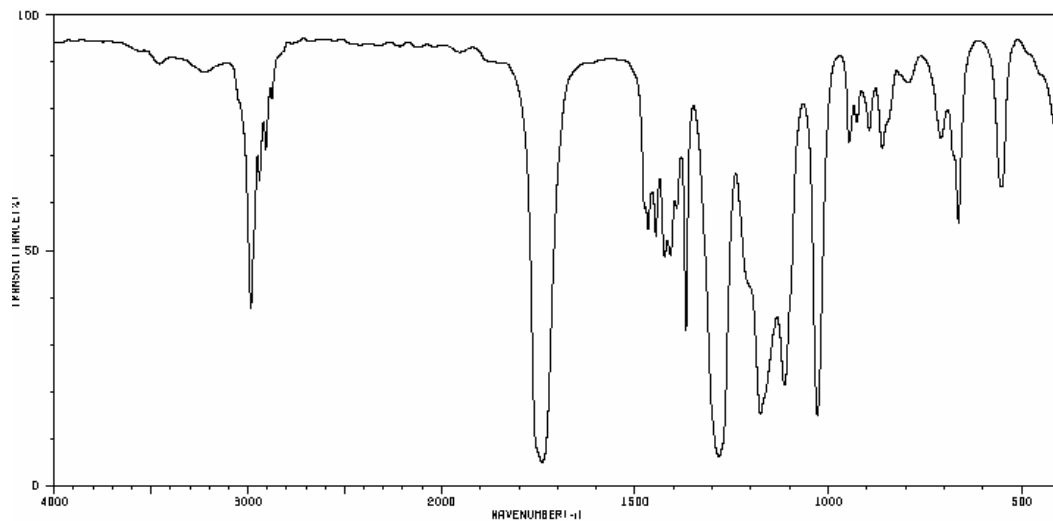
δ (ppm)	167.20	77.53	77.11	76.68	62.32	26.02	14.02
周波数 (Hz)	12620.40	5852.41	5820.67	5787.51	4703.66	1964.23	1058.41

図2



m/z	27.0	28.0	29.0	42.0	43.0	45.0	60.0	73.0	87.0	93.0	94.0	95.0
相对強度 (%)	49.8	57.8	100.0	40.1	57.2	21.5	11.6	10.3	18.4	40.6	19.3	38.0
m/z	96.0	107.0	109.0	121.0	123.0	138.0	139.0	140.0	141.0	166.0	168.0	
相对強度 (%)	15.3	10.6	10.4	98.7	96.0	46.2	11.9	45.5	11.8	29.9	29.2	

図 3

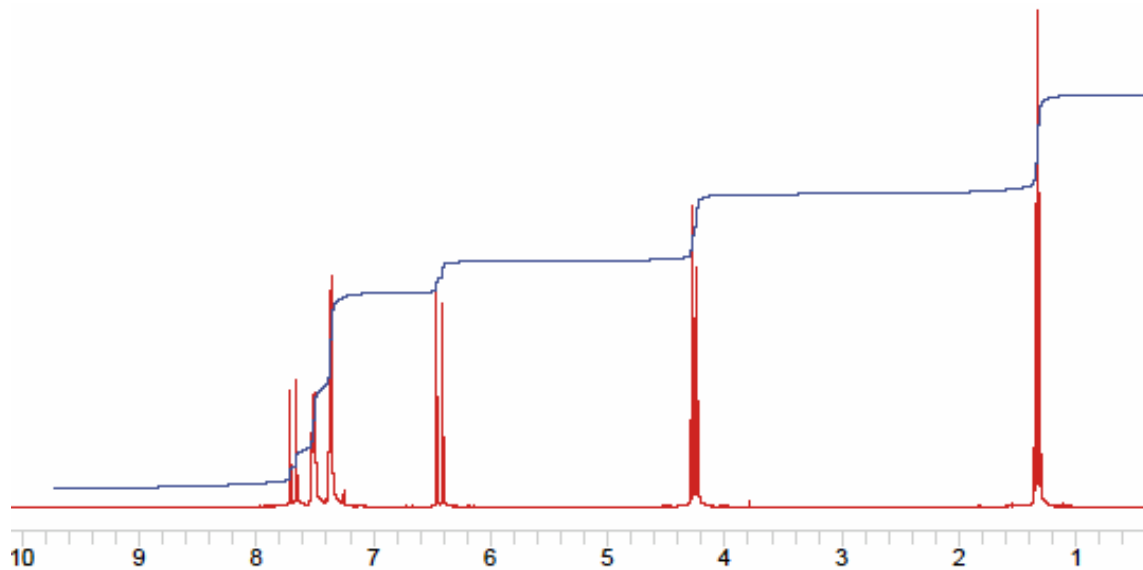


3457	86	1475	57	1368	31	894	72
3225	84	1466	52	1284	6	861	68
2984	36	1448	50	1176	14	794	61
2941	62	1424	46	1114	20	709	70
2908	68	1416	50	1029	14	663	53
2875	79	1409	47	946	70	554	60
1739	4	1392	57	926	74		

図 4

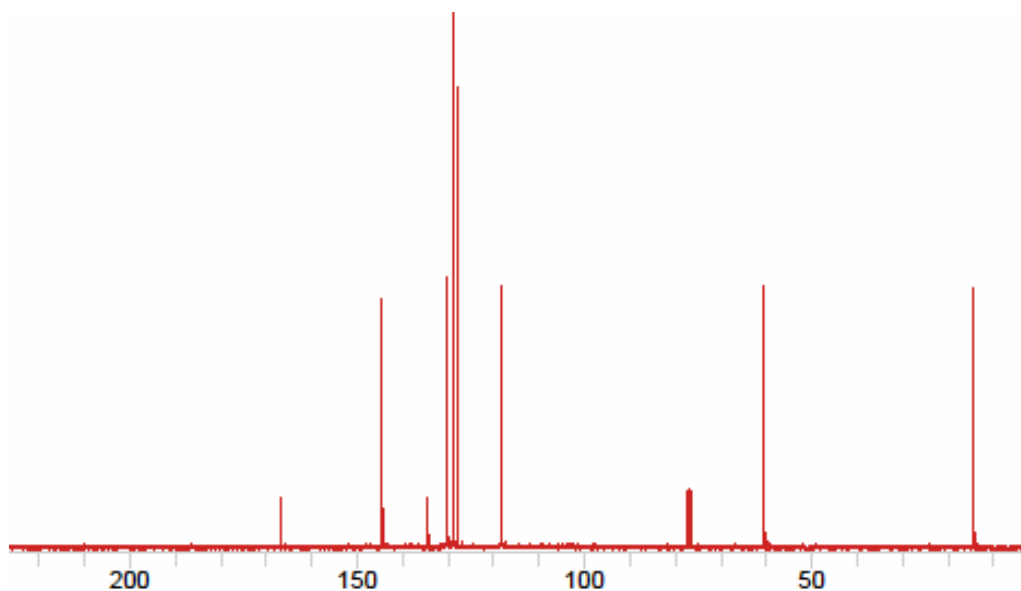
- (1) 化合物 1 の予想される推定構造を記し、C, 28.77%; H, 4.22%以外の元素について構成比率を記せ。
- (2) 化合物 1 の構造をもとに図 1 のスペクトルの帰属を化学シフト、積分、カップリングの観点から説明せよ。
- (3) 化合物 1 の構造をもとに図 2 のスペクトルの帰属を説明せよ。
- (4) 図 3 のスペクトルの分子イオンと代表的なフラグメントイオンについて化合物 1 の構造との関係を述べよ。
- (5) 図 4 のスペクトルから化合物 1 の構造決定上、重要なピークを選びその帰属を説明せよ。

次に A 君は化合物 1 と $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ との反応によって得た化合物 2 (C, 36.74%; H, 6.68%) に対して、塩基を作用させたのちに $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ を反応させて新たな化合物 3 を得た。この化合物 3 の CDCl_3 溶液の ^1H NMR と $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR を測定するとそれぞれ図 5 と図 6 のスペクトルが得られた。図 5 に青色で示したのは積分曲線であり、ピークの化学シフトは付表に示されている(但し図 5 の 7.0~7.5 ppm については省略)。さらに化合物 3 の EI-MS を測定すると図 7 のスペクトルが得られ、液膜法で IR を測定すると図 8 のスペクトルが得られた。



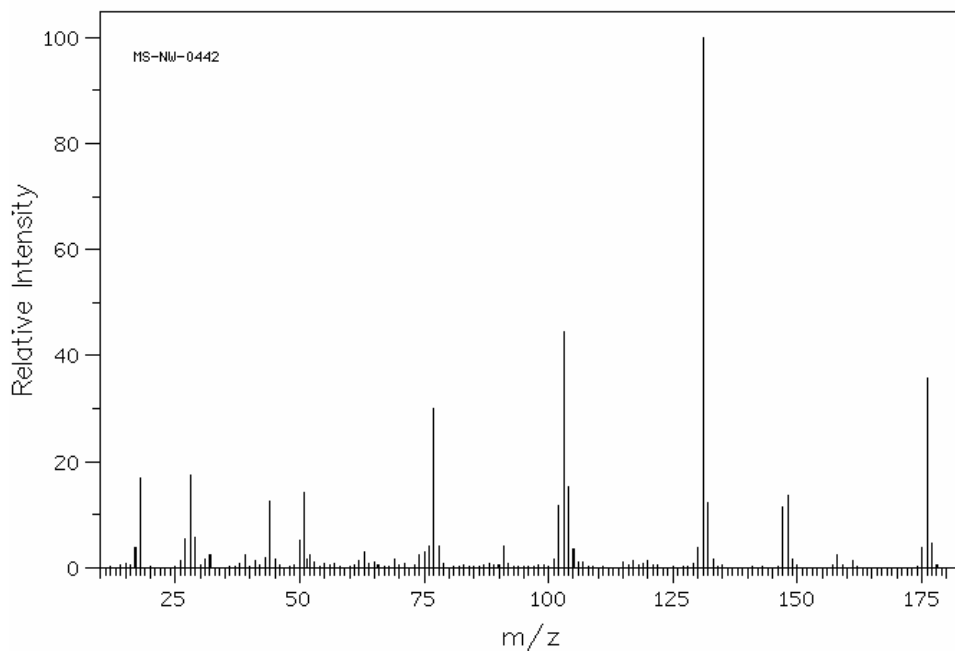
δ (ppm)	7.71	7.66	6.46	6.41	4.29	4.27	4.25	4.22	1.35	1.33	1.31
周波数 (Hz)	2314.35	2298.15	1938.92	1922.72	1288.47	1281.47	1274.47	1267.47	406.34	399.34	392.34

図 5



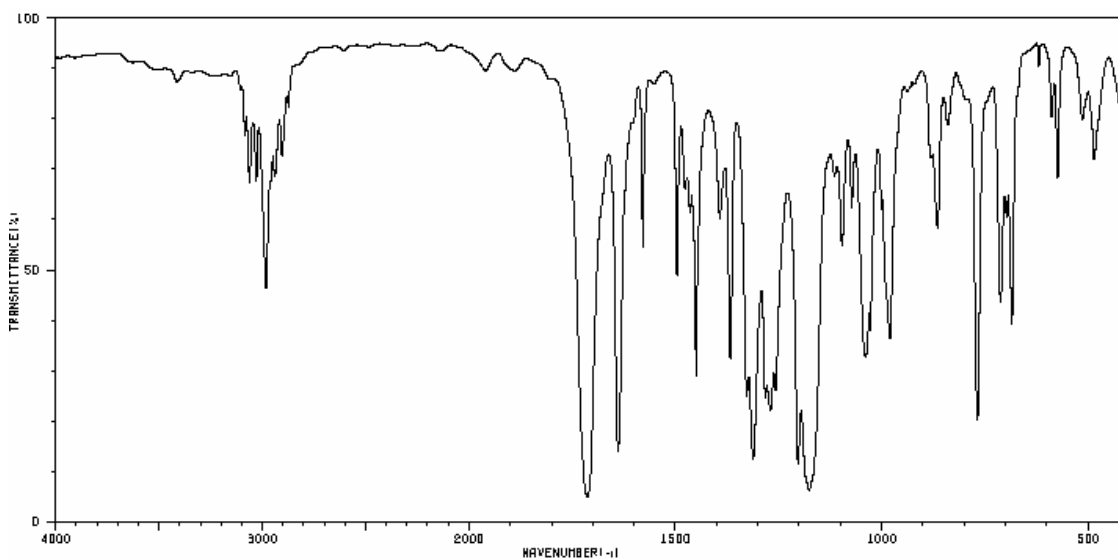
δ (ppm)	166.89	144.51	134.40	130.16	128.82	128.00	118.23	77.49	77.07	76.64	60.45	14.33
周波数 (Hz)	12597.20	10907.65	10144.66	9824.82	9723.49	9661.23	8923.88	5848.74	5817.01	5785.26	4563.27	1081.61

図 6



m/z	18.0	28.0	44.0	51.0	77.0	102.0	103.0	104.0	131.0	132.0	147.0	148.0	176.0
相対強度(%)	17.0	17.5	12.4	14.3	30.0	11.6	44.4	15.2	100	12.3	11.5	13.6	35.8

図 7



3063	64	1639	19	1367	31	1176	6	980	36
3029	64	1579	52	1327	23	1114	68	865	55
2982	44	1498	47	1312	12	1096	52	766	19
2961	64	1477	64	1289	23	1072	60	712	42
2939	66	1465	58	1270	21	1039	31	698	58
2904	70	1450	27	1258	25	1028	36	685	37
1714	4	1393	67	1203	11	1001	68	674	66

図 8

- (6) 化合物 3 の予想される推定構造を図示せよ。
- (7) 化合物 3 の構造をもとに図 5 のスペクトルの帰属を化学シフト、積分、カップリングの観点から説明せよ。
- (8) 化合物 3 の構造をもとに図 6 のスペクトルの帰属を説明せよ。
- (9) 図 7 のスペクトルの分子イオンと代表的なフラグメントイオンについて化合物 3 の構造との関係を述べよ。
- (10) 図 8 のスペクトルから化合物 3 の構造決定上、重要なピークを選びその帰属を説明せよ。
- (11) 化合物 2 の構造を推論し、化合物 1 から 3 の生成過程について論じよ (おまけ)
- (12) C₆H₅CDO を用いて化合物 3 を調製した場合、図 5 のスペクトルにおいて消失するピークと、最も大きな変化を受けるピークを選び、どのように変化するかを述べよ (おまけ)

以上