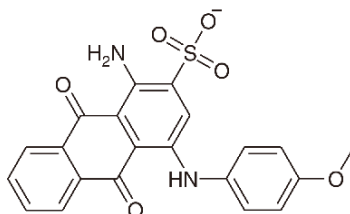


クライン有機化学 挑戦問題 15 章

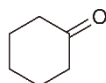
15・70 次に示すのは、高分解能質量分析法に基づいて提案された青色染料の構造である [Anal. Chem., **85**, 831 (2013)]. 報告された方法では、染色された布の試料から直接染料分子を脱離させるためにパルスレーザーが用いられた. 続いて, この分子を負イオンモード (カチオンではなくアニオンを検出) の高分解能質量分析計に導入した. 得られたスペクトルは次に示すピークと相対強度を示した: $m/z = 423.0647$ (100%), 424.0681 (22.5%), 425.0605 (4.21%).



(a) 各ピークの由来と相対存在量を説明せよ. 硫黄の二つの主要同位体は ^{32}S (31.9721 amu, 95.02%) と ^{34}S (33.9679 amu, 4.21%) である.

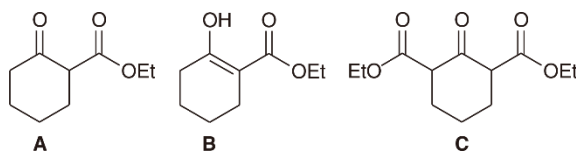
(b) 質量スペクトルは $m/z = 425.0715$ にもシグナルを示す. このシグナルの由来を説明せよ.

15・71 シクロヘキサノンの低分解能質量スペクトルの基準ピークは $m/z = 55$ である. 高分解能質量スペクトルでは, このピークは 55.0183 と 55.0546 (相対強度はそれぞれ 86.7 と 13.3) の二つのピークからなる [Appl. Spectrosc., **14**, 95 (1960)]. 各ピークについて, 対応するイオンの分子式を示せ.



シクロヘキサノン

15・72 化合物 **A** は互変異性体である化合物 **B** と平衡で存在する. **A** と **B** の混合物の赤外スペクトルは, 1600~1850 cm^{-1} の範囲に四つのシグナルを示した. シグナルは 1620, 1660, 1720, 1740 cm^{-1} に現れた [J. Am. Chem. Soc., **74**, 4070 (1952)].

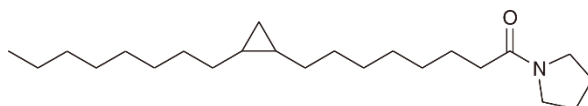


(a) 四つのシグナルのそれぞれを帰属し, 1660 cm^{-1} のシグナルがなぜこの位置に現れるか説明せよ.

(b) 大部分の単純なケトンでは, 平衡状態でエノール互変異性体の濃度はほとんど無視できる. しかし, この場合 **B** の濃度は無視できない. 理由を説明せよ.

(c) 化合物 **C** の赤外スペクトルは, 1720 cm^{-1} にシグナルをもたない. **C** の互変異性体を書き, 平衡状態でどの互変異性体が最も多く存在するかを決定せよ. それを選んだ理由も説明せよ.

15・73 脂肪酸のシクロプロパン誘導体に関する研究で, 次のアミドの質量分析が行われた [J. Org. Chem., **42**, 126 (1977)]. スペクトル中で最大強度のシグナルは $m/z = 113$ に観測された. このピークに一致するイオンの妥当な構造と生成機構を示せ.



15・74 ピノレン酸 (pinolenic acid) $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{CO}_2\text{H}$ は, 三つのシス形のアルケン部位をもつ分枝していないカルボン酸である. この化合物はマツの実に含まれ, 食欲抑制剤としてダイエット食に用いられることがある. 質量分析法では, 必ずしも 1 電子の放出によるイオン化を必要としない. その代わりに, プロトン化や脱プロトンのような穏和なイオン化法によりイオン種を生成する装置がある. ピノレン酸の質量スペクトルを, 正イオンモード (プロトン化しやすい条件) と負イオンモード (脱プロトンしやすい条件) で測定した. 測定は少量のオゾン存在下で行った. 正イオンモードでの主要なピークは $m/z = 279, 211, 171, 117$ に現れた. しかし, オゾンが存在しないと $m/z = 279$ のピークだけが残った [Anal. Chem., **83**, 4738 (2011)].

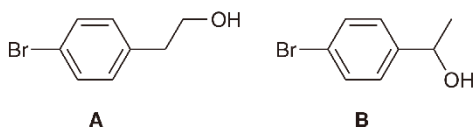
(a) ピノレン酸の構造と各ピークに対応するイオンの構造を書け.

(b) 負イオンモードで測定した四つの主要なピークの m/z の値を予想し、各ピークに対応するイオンを特定せよ。

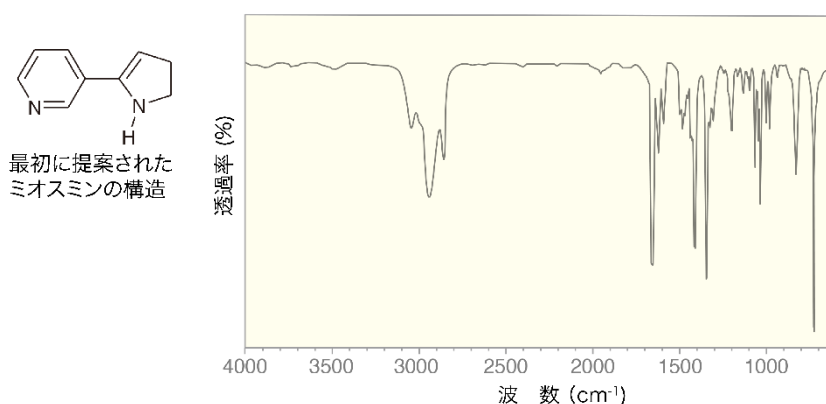
15・75 次の二つの構造異性体をそれぞれ質量分析法で分析した。二つのスペクトルの主要なピークを次に示す [J. Chem. Ed., **85**, 832 (2008)]。各異性体 (**A** と **B**) と対応する質量分析データ (**X** と **Y**) を組合わせ、各ピークの構造を帰属せよ。

試料**X**, $m/z = 202, 200, 187, 185, 159, 157, 121$

試料**Y**, $m/z = 202, 200, 171, 169, 121$



15・76 ミオスミン (myosmine) は、ニコチンなど構造的に類似した他の化合物とともにたばこから単離することができる。赤外分光法から、最初に提案されたミオスミンの構造はまちがっていることが明らかになった [Anal. Chem., **26**, 1428 (1954)]。

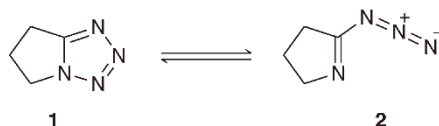


(a) 赤外スペクトルが最初に提案された構造と一致しない理由を説明せよ。

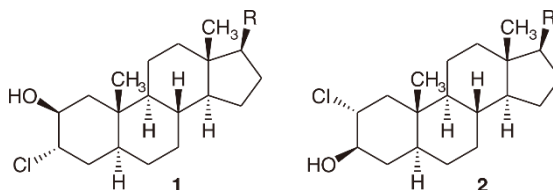
(b) 提案された構造と赤外スペクトルの不一致は、ミオスミンが提案された構造の互変異性体としておもに存在することがわかって解決した。この互変異性体の構造を書き、なぜこの構造が実測の赤外スペクトルに一致するか説明せよ。

(c) 1621 cm^{-1} の比較的強いシグナルを帰属せよ。

15・77 化合物 **1** はテトラゾール環 (四つの窒素原子を含む環) をもち、その構造異性体である化合物 **2** はアジド基 ($-\text{N}_3$) をもつ。化合物 **1** と **2** は速く相互変換し、赤外スペクトルから、この場合の平衡がテトラゾール側に非常に偏っていることが明らかとなっている [J. Am. Chem. Soc., **81**, 4671 (1959)]。すなわち、化合物 **1** の赤外スペクトルは $2120\sim 2160\text{ cm}^{-1}$ の範囲にシグナルをもたない。なぜこの範囲にシグナルがないことが、**1** が **2** より有利である証拠となるのかを説明せよ。

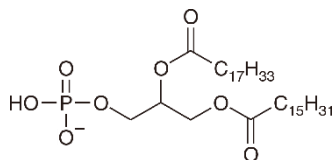


15・78 化合物 **1** の希薄溶液 (CS_2 中) の赤外スペクトルは 3617 cm^{-1} にシグナルを示すが、化合物 **2** の希薄溶液の赤外スペクトルは 3594 cm^{-1} にシグナルを示す [J. Am. Chem. Soc., **79**, 243 (1957)]。



- (a) 化合物 **2** のシグナルがなぜ低波数に吸収を示すか説明せよ。
 (b) より幅広いと予想されるシグナルはどちらか。その理由を説明せよ。

15・79 リン脂質は、植物や動物の細胞膜における大部分の二層構造を形成する化合物群である（26 章で述べる）。次のリン脂質は、二つの分枝していない炭化水素鎖をもち、その一方はシス配置のアルケン部位を含む。負イオンモード（カチオンではなくアニオンを検出）で測定したこのリン脂質の質量スペクトルは、 $m/z = 673$ に分子イオンを示した。オゾンが存在すると、新しいピークが $m/z = 563$ に現れた [*J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 58 (2006)]。



- (a) 上記のデータに一致する、このリン脂質の完全な構造を書け（アルケン部位の位置を示すこと）。
 (b) オゾンを用いた実験で溶媒としてメタノールを用いると、 $m/z = 563$ だけでなく $m/z = 611$ にもピークが現れた。溶媒をエタノールに変えると、 $m/z = 563$ のピークは残るが $m/z = 611$ のピークは 625 に移動した。これらの結果を説明せよ。