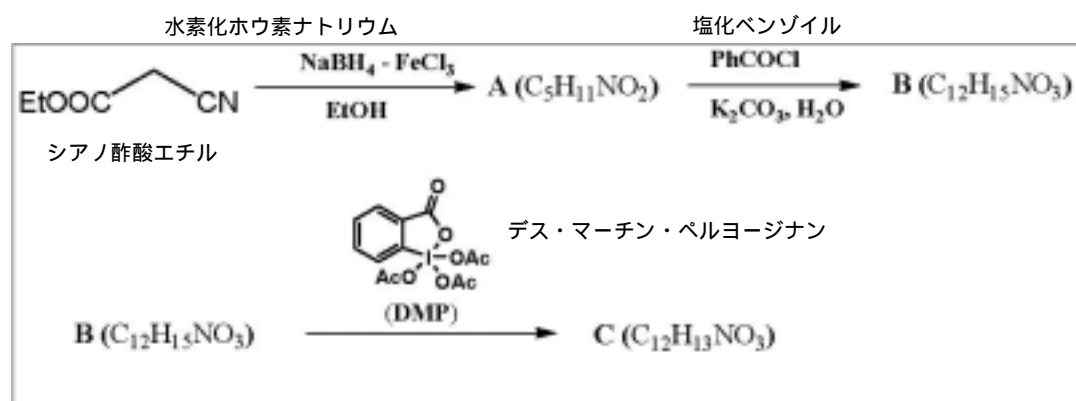


## 問題 22：有機合成における酸化と還元

有機化合物の反応操作において、酸化反応と還元反応は最も重要な反応の一つである。特に、官能基選択的、位置選択的あるいは立体選択的な還元や酸化は標的化合物の効率的な有機合成を設計する上で非常に重要である。天然では、このような選択性は酵素の活性部位の特異的な設計を通して達成されているが、化学変換では、ほとんどの場合、用いる試薬の性質を変えて反応性の微妙な差を引き出すことで実現されている。

次の反応の流れ図は、シアノ酢酸エチルを出発原料とする官能基選択的な還元および酸化反応のよい例である。

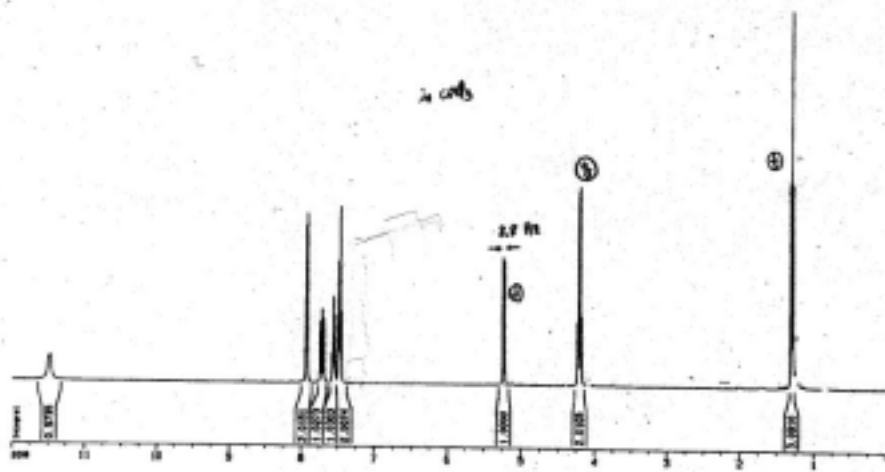


22-1. 塩化鉄(III)の存在下、シアノ酢酸エチルに還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを作用させたところ、一つの官能基の選択的還元が観察された。その生成物(A)を塩化ベンゾイルと反応させたところ、1当量の塩化ベンゾイルが消費されて化合物Bを与えた。化合物AとBの構造を答えなさい。

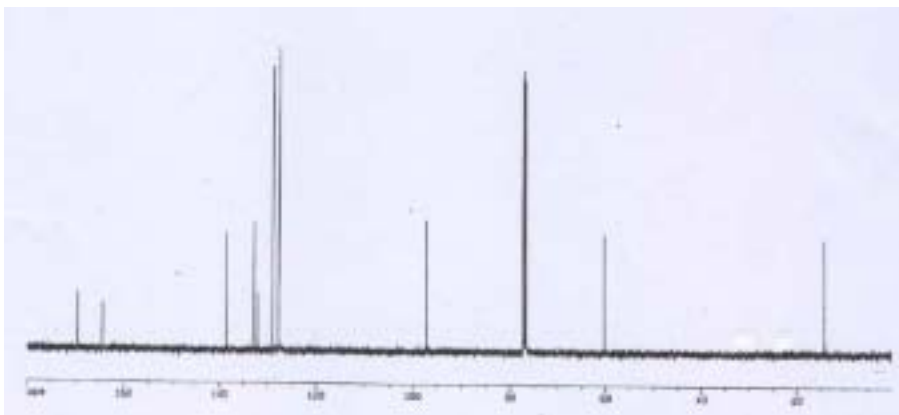
22-2. デス・マーチン・ペルヨージナン (DMP)は強力であるにも関わらず穏やかな酸化剤であり、さまざまな官能基を選択的に酸化できる。化合物BをDMPで酸化したところ、きれいな酸化が進行して化合物Cを与えた。化合物Cの、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IRと質量分析の各スペクトルが得られた。これらのスペクトルデータはきれいな物質変換が起きて単一生成物を与えたことを示している。<sup>1</sup>H-NMRでは5 ppmから6 ppmの間に結合定数J = 8.8 Hzの二重線が観られている。化合物Cの構造を描きなさい。

22-3. <sup>1</sup>H-NMRスペクトルではひとつのピークの化学シフトがδ = 11.5 ppm付近に現れている。化合物Cの構造中の、この化学シフトに対応するプロトンに帰属(特定)しなさい。帰属されたプロトンの化学シフトが、この種の官能基の一般的なプロトンの領域(δ = 8 ppmまで)に現れない理由は何か？

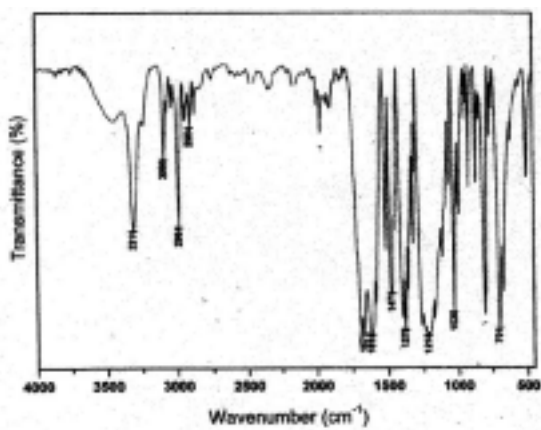
<sup>1</sup>H-NMR of C



<sup>13</sup>C-NMR of C



IR of C



Mass spectrum of C

