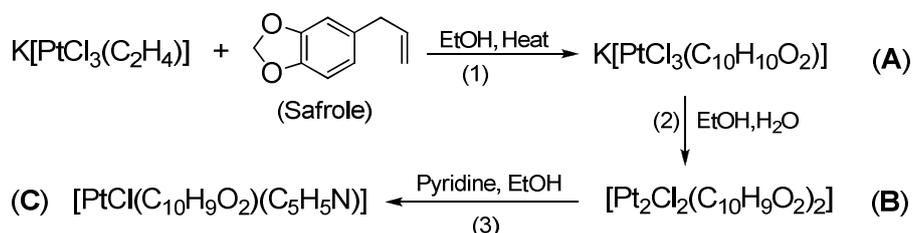




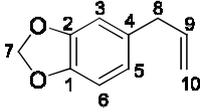
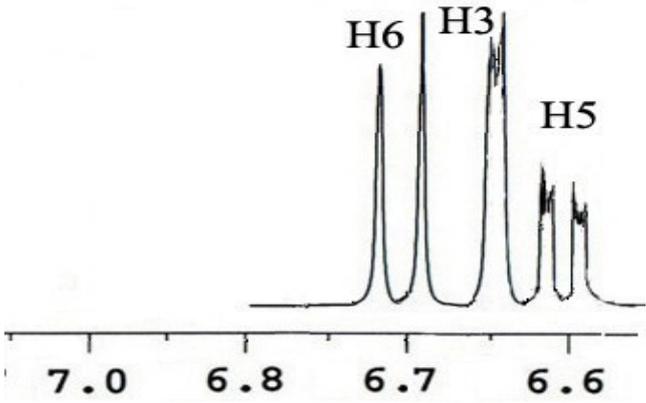
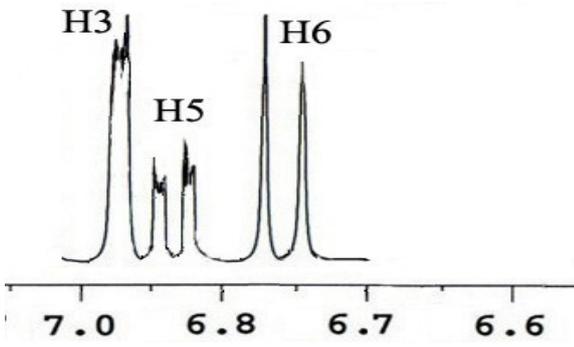
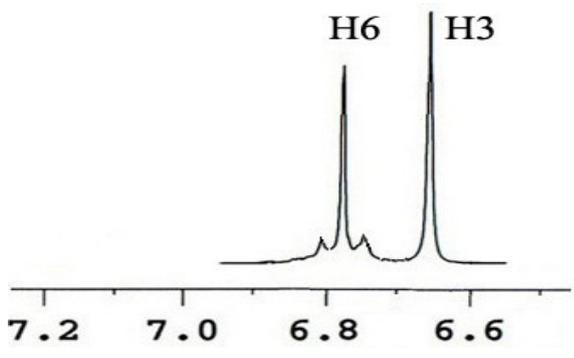
## 問題 16. サフロール

サフロール (4-アリル-1,2-メチレンジオキシベンゼン) はベトナム北部から中部地域にみられる常緑樹サッサfrasの抽出油から得られる。サフロールは興味深い機能性と化学反応性を持っており、多くの生理活性物質の合成における効果的かつ多様な天然物シントン (訳注: 本来、「シントン」は「合成等価体」と訳され、合成経路設計上、等価であるとみなせる構造単位のことである。しかしこの問題文では、合成の出発物質ほどの意味で用いている。) としての利用が見込まれている。[PtCl(サフロール-1H)(ピリジン)] (訳注: ここで、(サフロール-1H) は、サフロール分子からプロトンを1個取り除いた陰イオン性配位子を意味している。配位子命名法としては誤りである。) は、抗がん剤シスプラチンと同様な活性を持つ錯体である。[PtCl(サフロール-1H)(ピリジン)] は、ハノイ国家大学化学科の化学者によってはじめて合成されている。その反応式は以下のようなものである。

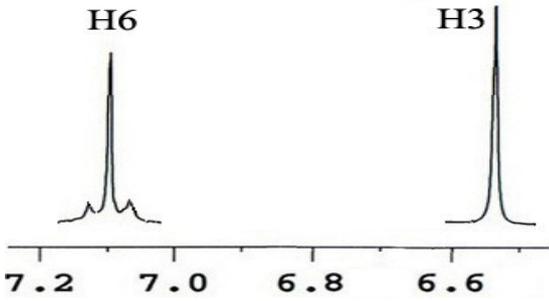


配位していないサフロールと化合物A、BおよびCの配位したサフロールのいくつかの分光学的シグナルが以下に示されている。



	赤外吸収, $\nu_{C9-C10}$ , $\text{cm}^{-1}$	芳香族プロトンの $^1\text{H}$ NMRシグナル, $\delta$ (ppm)
非配位	1630	
A中の 配位子	1510	
B中の 配位子	1495	



C中の 配位子	1500	
------------	------	--

1. 上のスキームにおける3つの化学反応式を化学量論をあわせて書け。
2. IRと<sup>1</sup>H NMRデータから化合物A、BおよびCにおけるサフロールの白金への配位に関するどのような情報が得られるか？
3. 化合物A、BおよびCの構造を書きなさい。ただし、化合物Cにおいてピリジンはサフロールのアシル基に対してシス位にあるものとする。
4. 反応(1)、(2)および(3)のそれぞれにおける反応推進力は何か？
5. 反応(3)はトランス効果に従わないようであるがそれはなぜか？(注：題意が不明確である。)