

2000年度応用化学実験第3「有機反応(1)」(伊藤)試験問題

- 問1 分子式 $C_4H_8O_2$ で表される化合物Aの 1H NMRを、 $CDCl_3$ を用いて測定したところ図1のようなスペクトルを得た。このとき積分強度は左から順に1:1:3:3であった。またこの化合物のIRを測定すると図2のようなスペクトルを得た。Aの構造を推定しその理由をピークの帰属をもとに説明せよ。

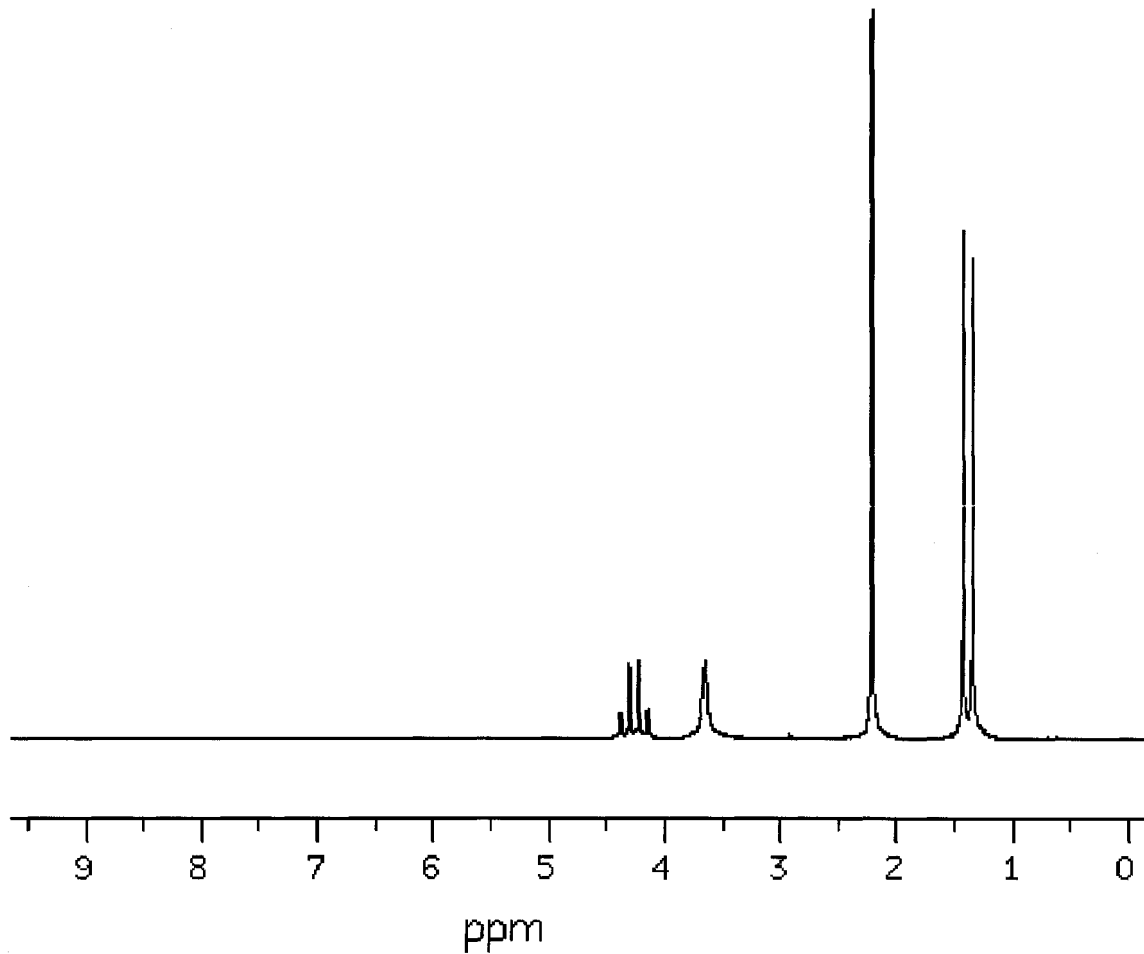


図1

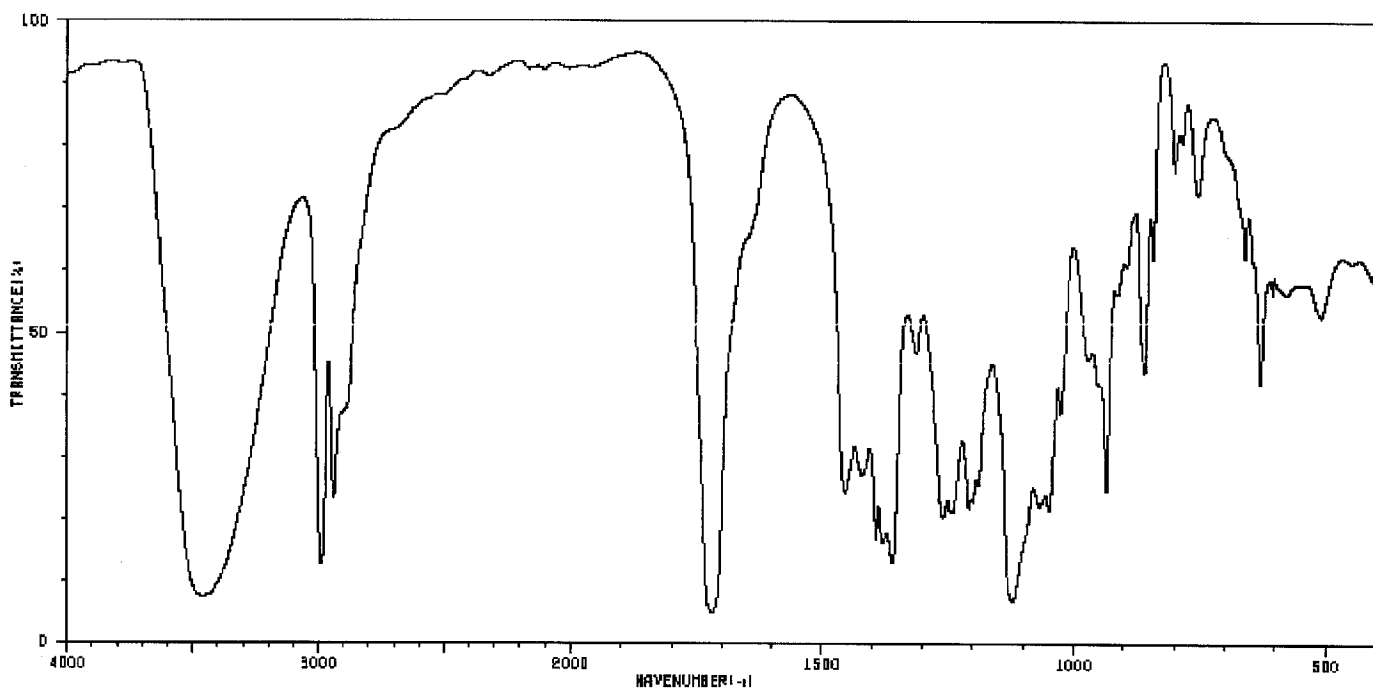
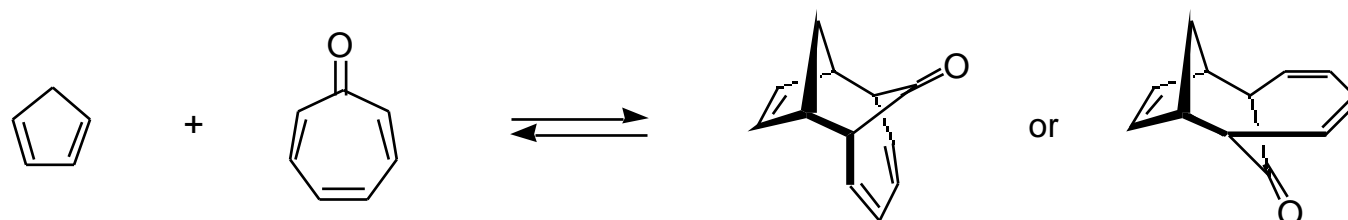


図2

問2 シクロペンタジエンは下式に示すようにシクロヘプタトリエノンと反応して[4s+6s]の付加環化体を与える(下式)。軌道の相互作用に基づき本反応の立体選択性を論じなさい。



問3 次の ^1H NMRデータに適合する化合物の構造を推論せよ。

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$

1.20 ppm (3H, triplet, $J=7$ Hz)

2.93 ppm (2H, quartet, $J=7$ Hz)

3.84 ppm (3H, singlet)

6.91 ppm (2H, doublet, $J=9$ Hz)

7.93 ppm (2H, doublet, $J=9$ Hz)

(2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$

2.33 ppm (2H, quintet, $J=7$ Hz)

3.55 ppm (4H, triplet, $J=7$ Hz)

問4 以下の設問(ア)~(ウ)の内一つを選んで答えなさい。

(ア) 4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジメチルには3種類の立体異性体が存在する。それぞれの構造を示し、それらが ^1H NMR及びIR測定でどのように区別されるか論じなさい。

(イ) フランと無水マレイン酸の反応で得られる化合物を予想し、その理由を説明しなさい。

(ウ) ^1H NMRにおいて遠隔スピン結合が観測される例を挙げよ。但しW-配座構造を除く。