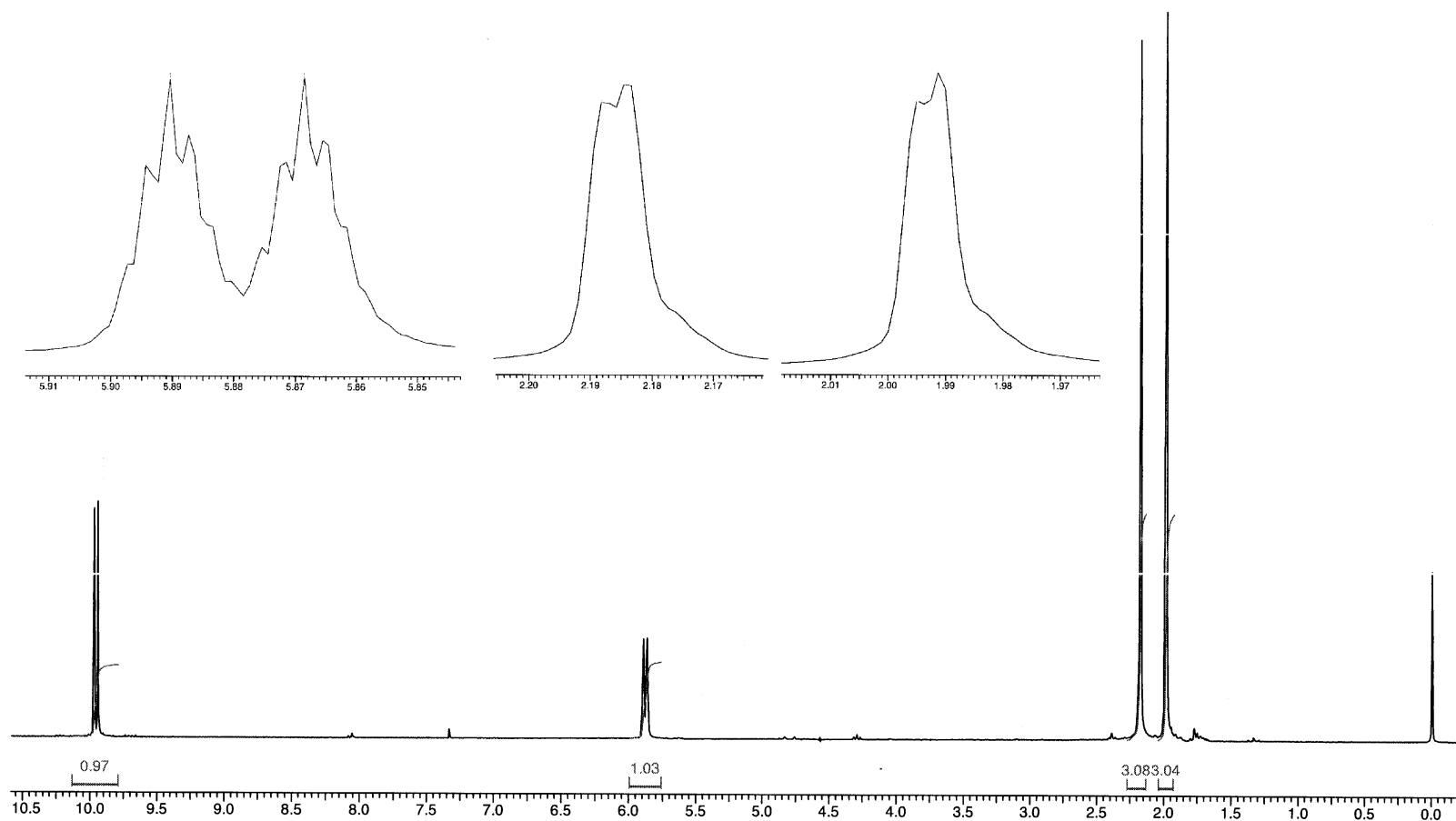


2001年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

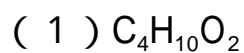
問1 分子式 C_5H_8O で表される化合物Aを400MHzの 1H NMRで $(CH_3)_4Si$ 入りの $CDCl_3$ を用いて分析すると図のようなスペクトルを与えた。またそのピークデータは下表の通りであった。



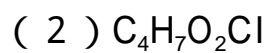
Hz	ppm	Intensity
3985.75	9.974	488
3977.66	9.953	463
2356.26	5.896	91
2354.74	5.893	184
2353.67	5.890	233
2352.29	5.886	182
2350.92	5.883	77
2347.87	5.875	79
2346.80	5.873	186
2345.28	5.869	223
2344.21	5.866	170
2342.83	5.863	79
874.48	2.189	998
873.11	2.185	839
868.84	2.175	58
797.12	1.995	1000
795.59	1.991	868

- (1) Aの構造を推定し、すべてのピークを帰属せよ。
 (2) 拡大された3つのピークに見られるカップリングを、樹形図を用いて説明せよ。

問2 次の 1H NMR データに適合する化合物の構造を推論せよ。

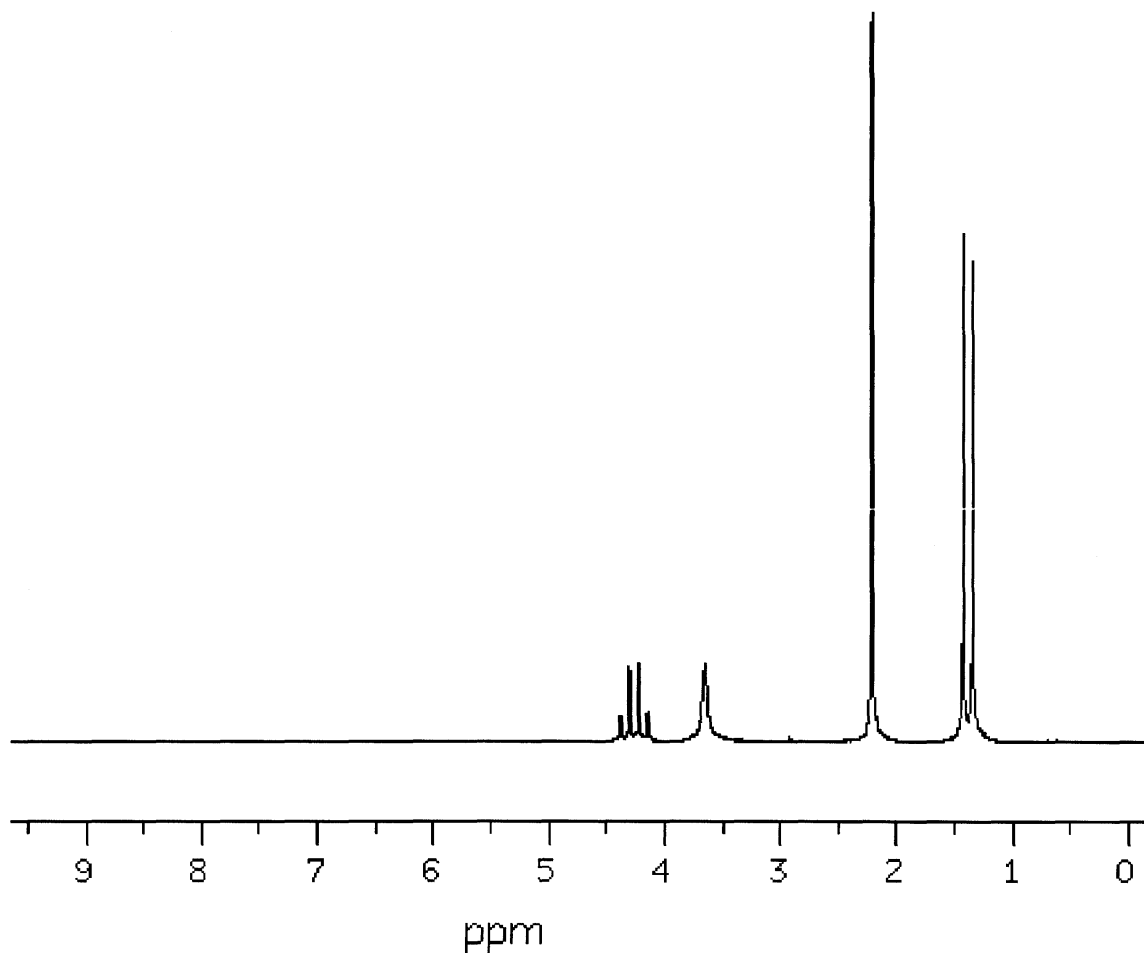


- 1.28 ppm (3H, *doublet*, $J=6$ Hz)
 3.31 ppm (6H, *singlet*)
 4.57 ppm (1H, *quartet*, $J=6$ Hz)



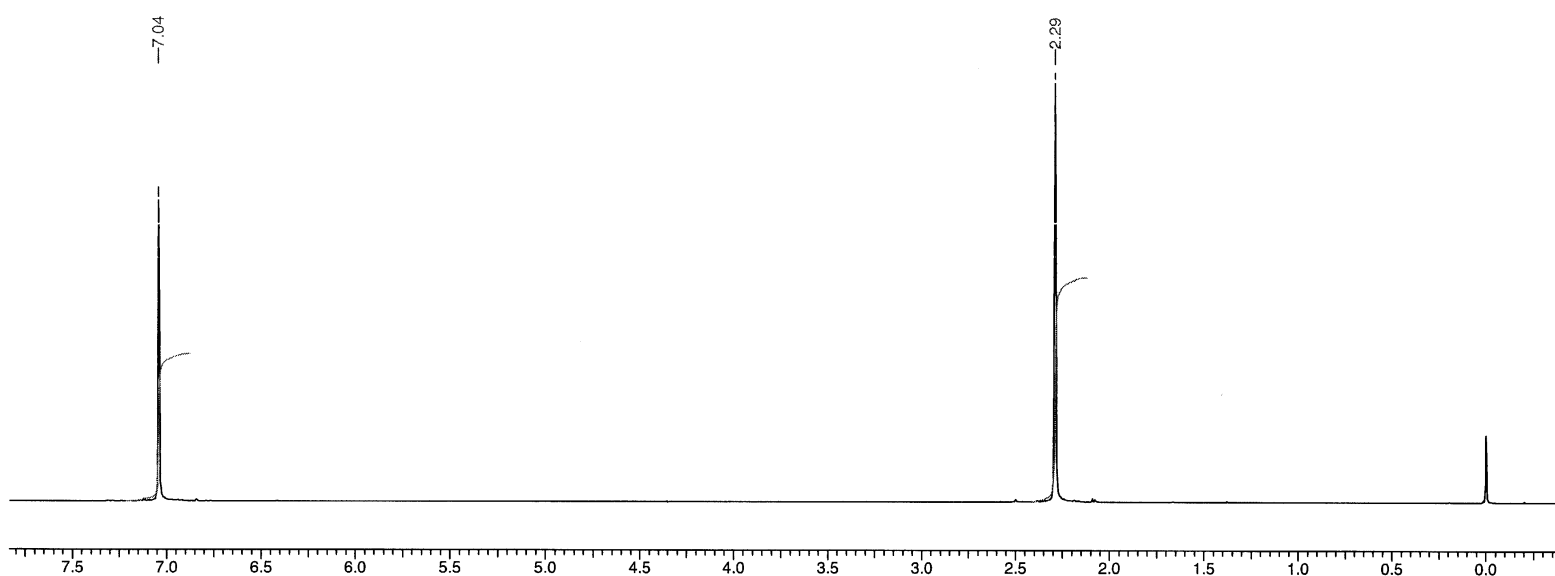
- 1.31 (*triplet*, 3H, $J=6$ Hz)
 4.07 (*singlet*, 2H)
 4.26 (*quartet*, 2H, $J=6$ Hz)

問3 分子式 $C_4H_8O_2$ で表される化合物Bの 1H NMR を、 $CDCl_3$ を用いて測定したところ図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。



- (1) B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。
 (2) このNMRサンプルに D_2O を少量加えて測定したときに予測される変化を論じなさい。

問4 C_7H_7Br の組成を持つ化合物Cに対しジエチルエーテル溶媒中，触媒量の $NiCl_2[Ph_2P(CH_2)_3PPh_2]$ 存在下 $MeMgBr$ を作用させたところ，次の 1H NMRを与える化合物Dを得た。



- (1) Cの構造を推定し， 1H NMRにおいてどのようなスペクトルを与えるか予測せよ。
 (2) Dの生成機構を触媒サイクルを用いて説明なさい。