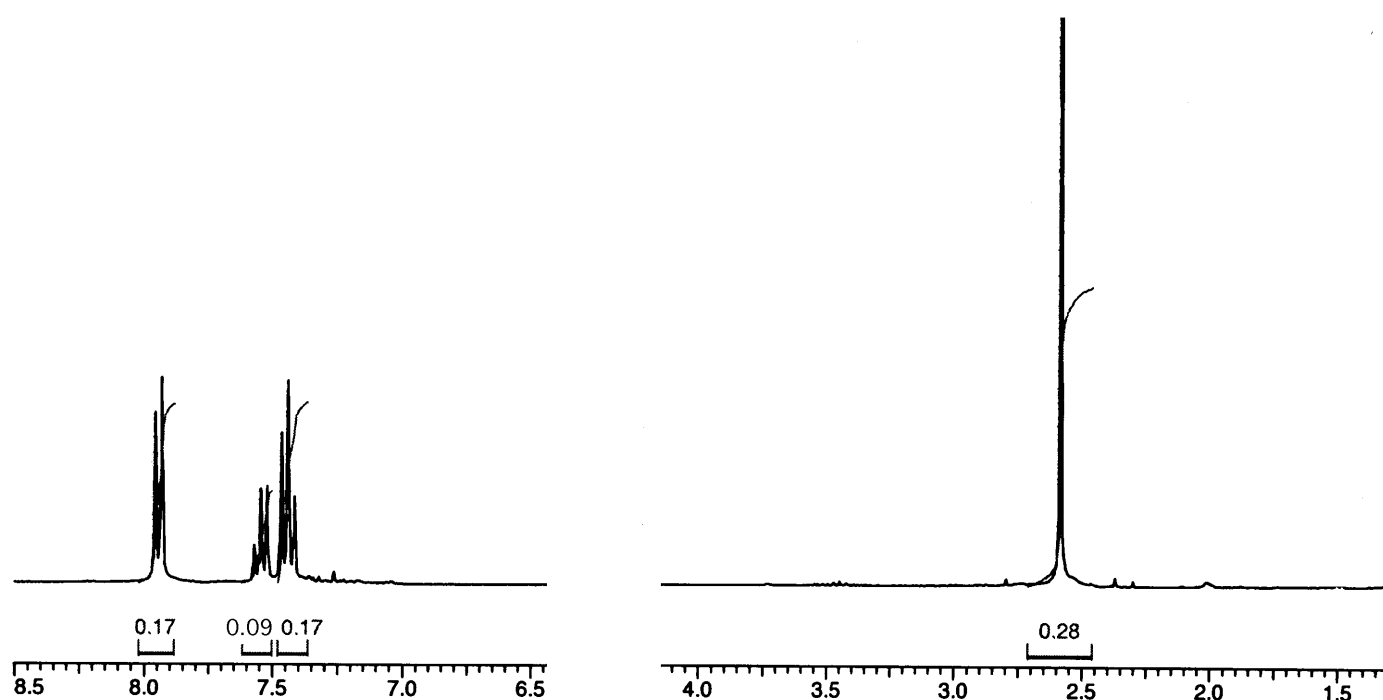


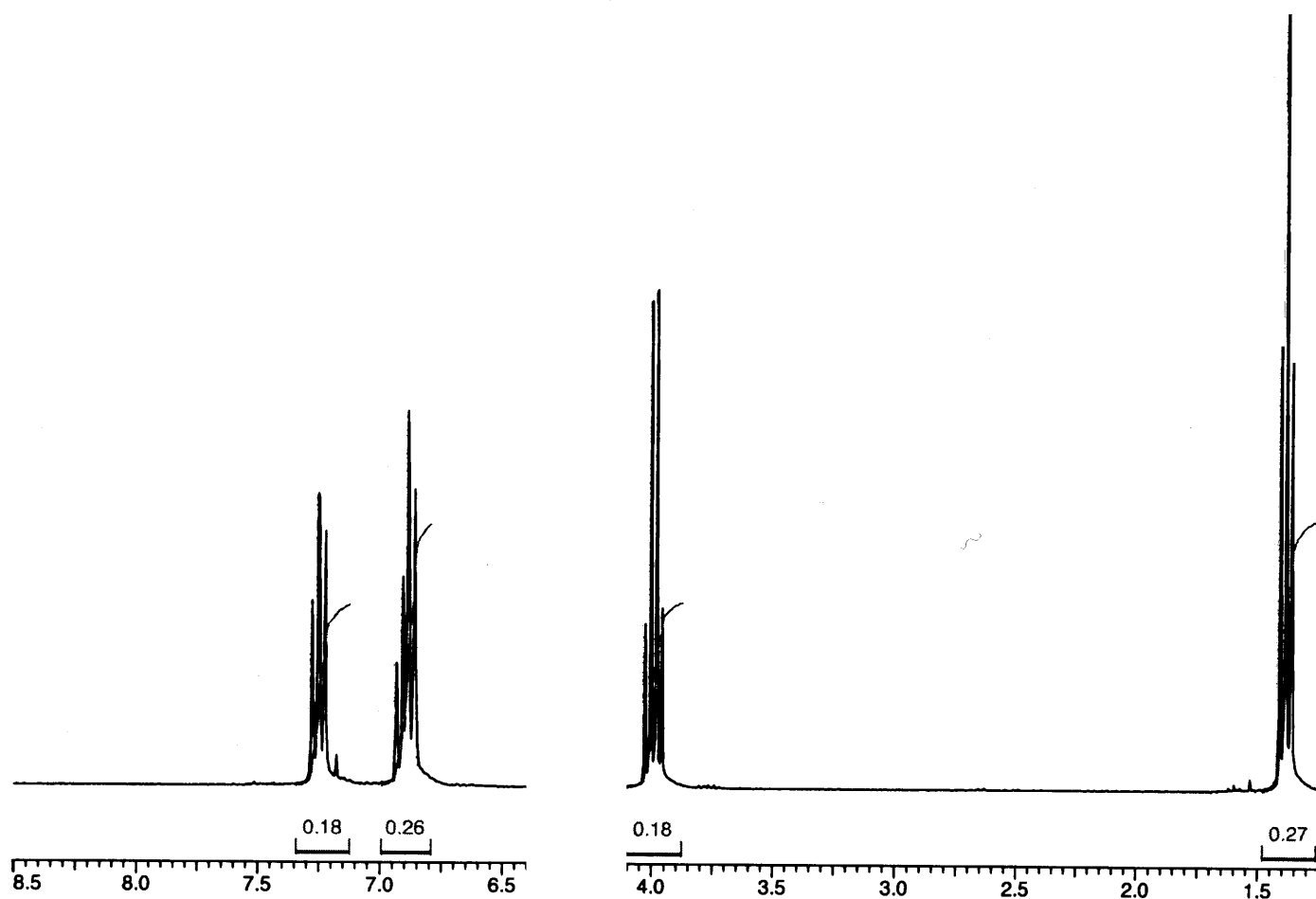
2002年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

問1

図1に示す ^1H NMRスペクトルを与える化合物Aをメタクロロ過安息香酸(*m*-CPBA)と反応させると化合物Bが得られ、Bを LiAlH_4 で還元すると固体C及び液体Dが得られる。また固体Cを金属ナトリウムで処理したのに対して、Dを臭化水素で処理することにより得られたEを反応させると図2に示す ^1H NMRスペクトルを与える化合物Fが得られる。次の問に答えなさい。



[図1]

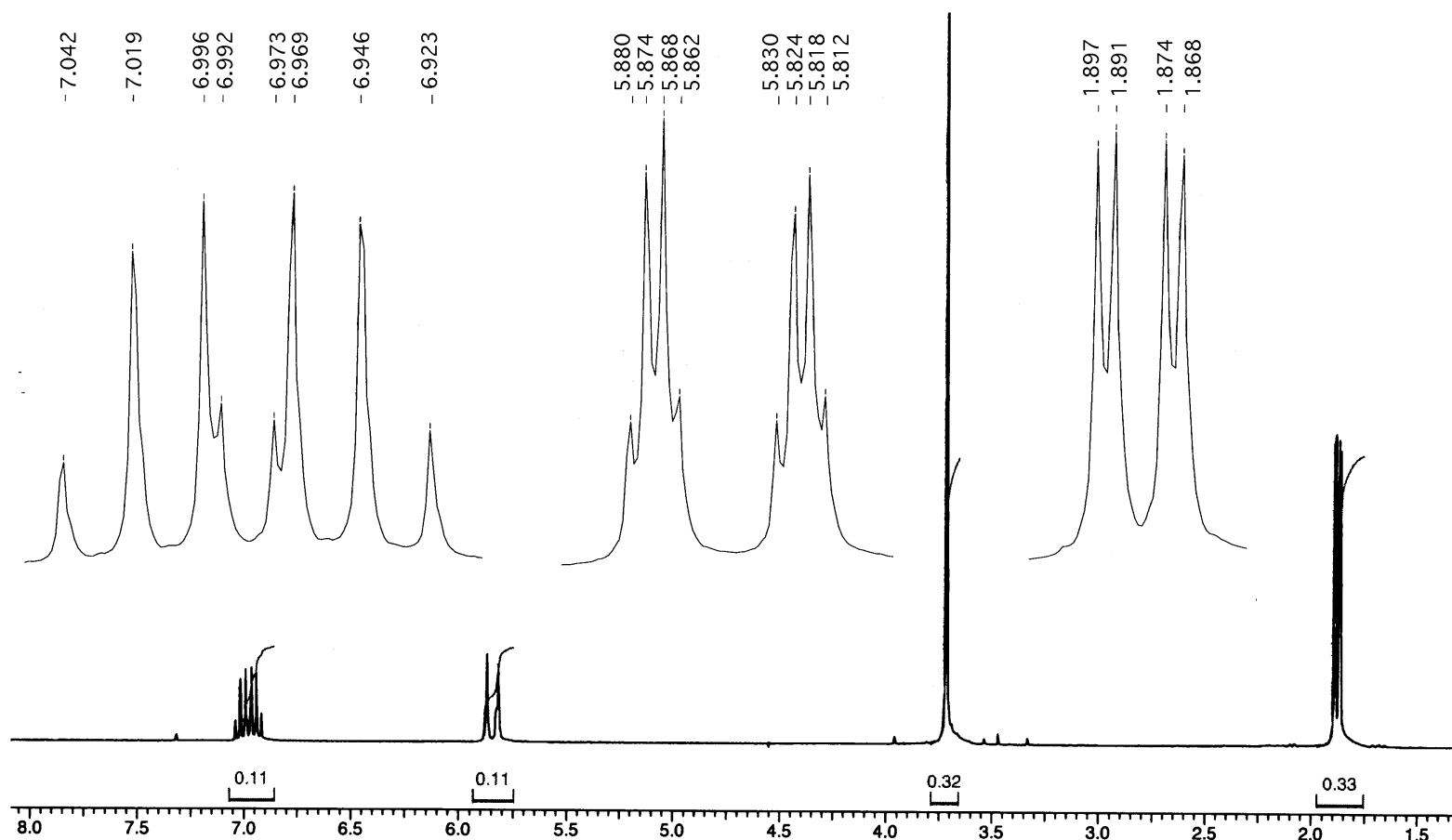


[図2]

(裏に続く)

- (1) 化合物Aの構造を推定し、シグナルの帰属をもとにその理由について述べよ。
- (2) 化合物Fの構造を推定し、シグナルの帰属をもとにその理由について述べよ。
- (3) 化合物B, C, D, Eの構造を記し、それぞれの生成経路について詳しく説明せよ。

問2 アルデヒドGに対し、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ を反応させると図3の ^1H NMRスペクトル(300MHz)を与える化合物Hが得られた。次の問に答えよ。



[図3]

- (1) 化合物Hの立体構造を推定し、シグナルの帰属をもとにその理由について述べよ。
- (2) アルデヒドGから化合物Hの生成経路について反応機構を説明せよ。
- (3) アルデヒドGに対して PhMgBr を作用させ、 $\text{NH}_4\text{Cl aq.}$ で反応を停止して得られる化合物Iを推定し、化合物Iの ^1H NMRスペクトルを大まかに予測なさい。

以上