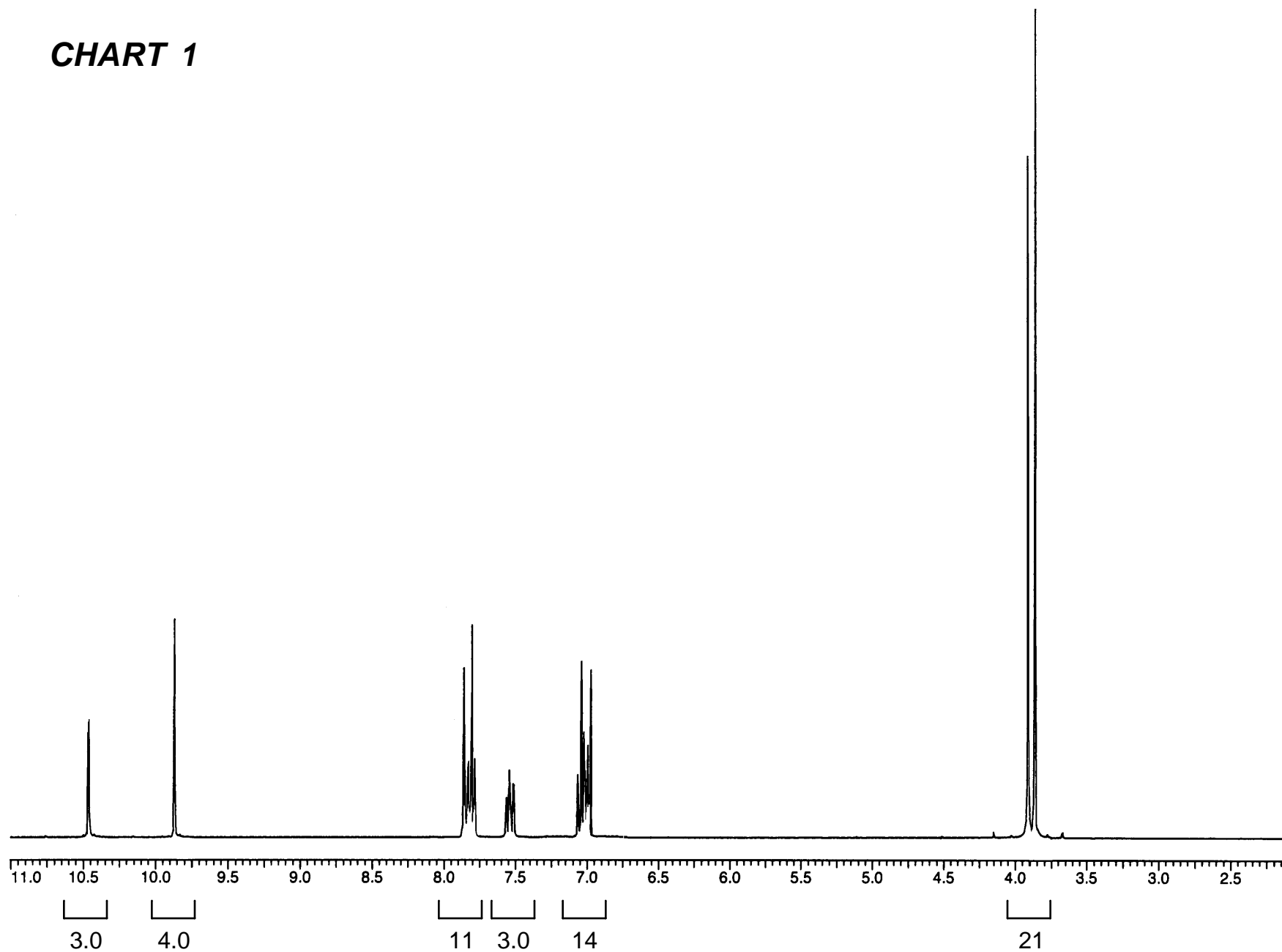


## 2003年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

アニソール ( $C_7H_8O$ ) 1.08 g に対し  $AlCl_3$  存在下に,  $CO$  と  $HCl$  より発生させた  $HCOCl$  を作用させると新たな 2 種類の化合物 **A**, **B** の生成が TLC 分析により確認できた. この 2 種類の化合物を混合物として分離したところ 952 mg の重量があり, これを  $^1H$  NMR で分析したところ CHART1 のようなスペクトルを与えた. この混合物から主生成物 **A** を単離したのち  $Ph_3P=CHCH_3$  を作用させると CHART2 に示すスペクトルを与える化合物 **C** が得られた. 一方, 副生成物 **B** に  $MeMgBr$  を作用させると CHART3 に示すスペクトルを与える化合物 **D** が得られた. CHART1-3 のスペクトルは 300 MHz の分光器で  $CDCl_3$  を用いて測定し, ppm 表示されたスケールの下にピーク面積の相対比を示した. 次の問 1 - 3 に答えなさい.

- 問 1 (1) 化合物 **A**, **B** の構造を推定するとともに, それらの生成比をもとに **A**, **B** のアニソールに対する収率を算出せよ.  
(2) 化合物 **A**, **B** が生成する反応機構を考え, **A** が主生成物になる理由を推論せよ.
- 問 2 (1) 化合物 **C** の構造を推定し, カップリング定数と構造の関連について説明せよ.  
(2) **A** から **C** への変換において生じ得るもう一つの立体異性体の  $^1H$  NMR が CHART2 と最も異なる点について推論しなさい.

**CHART 1**



(裏に続く)

CHART 2

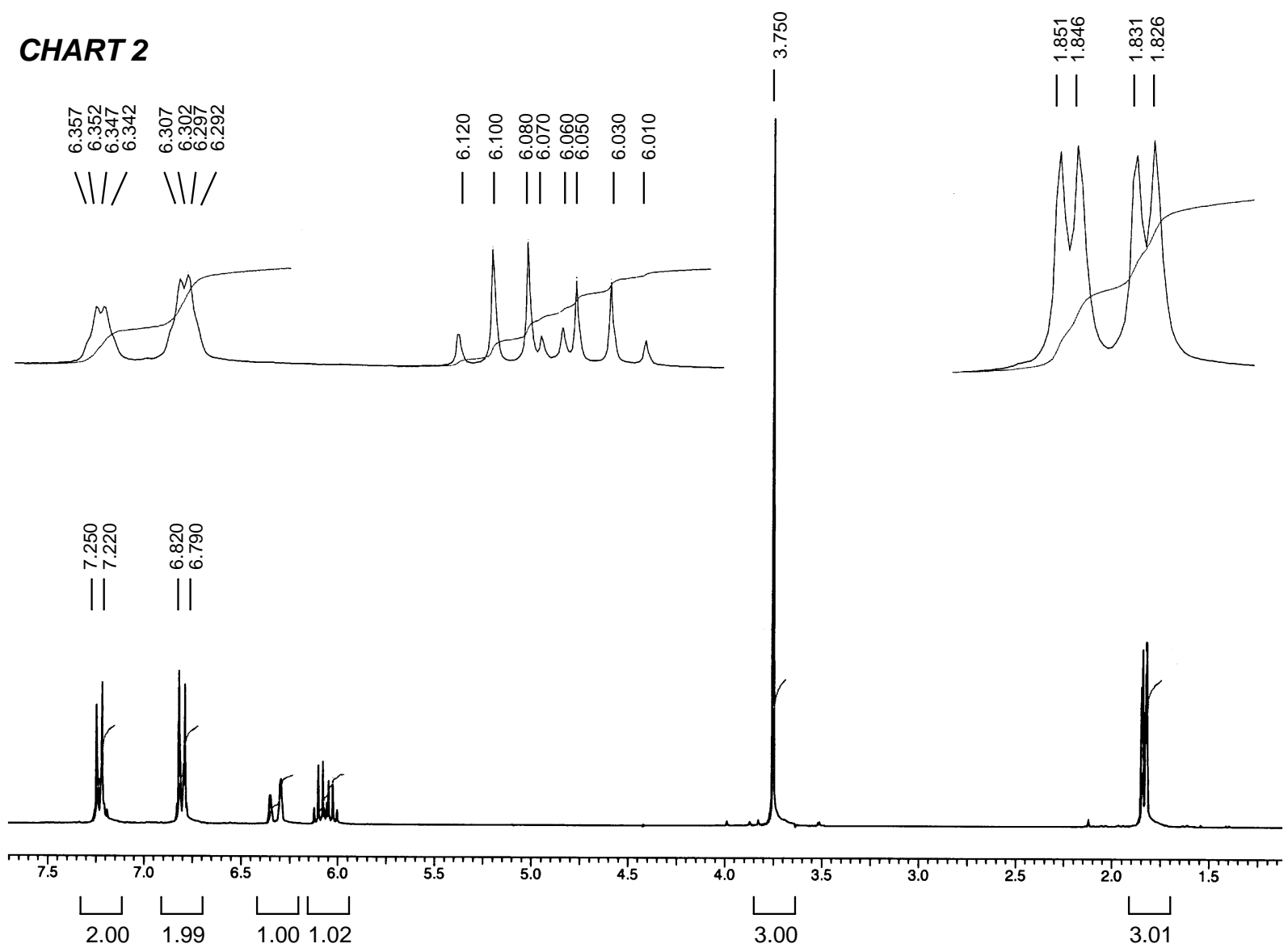
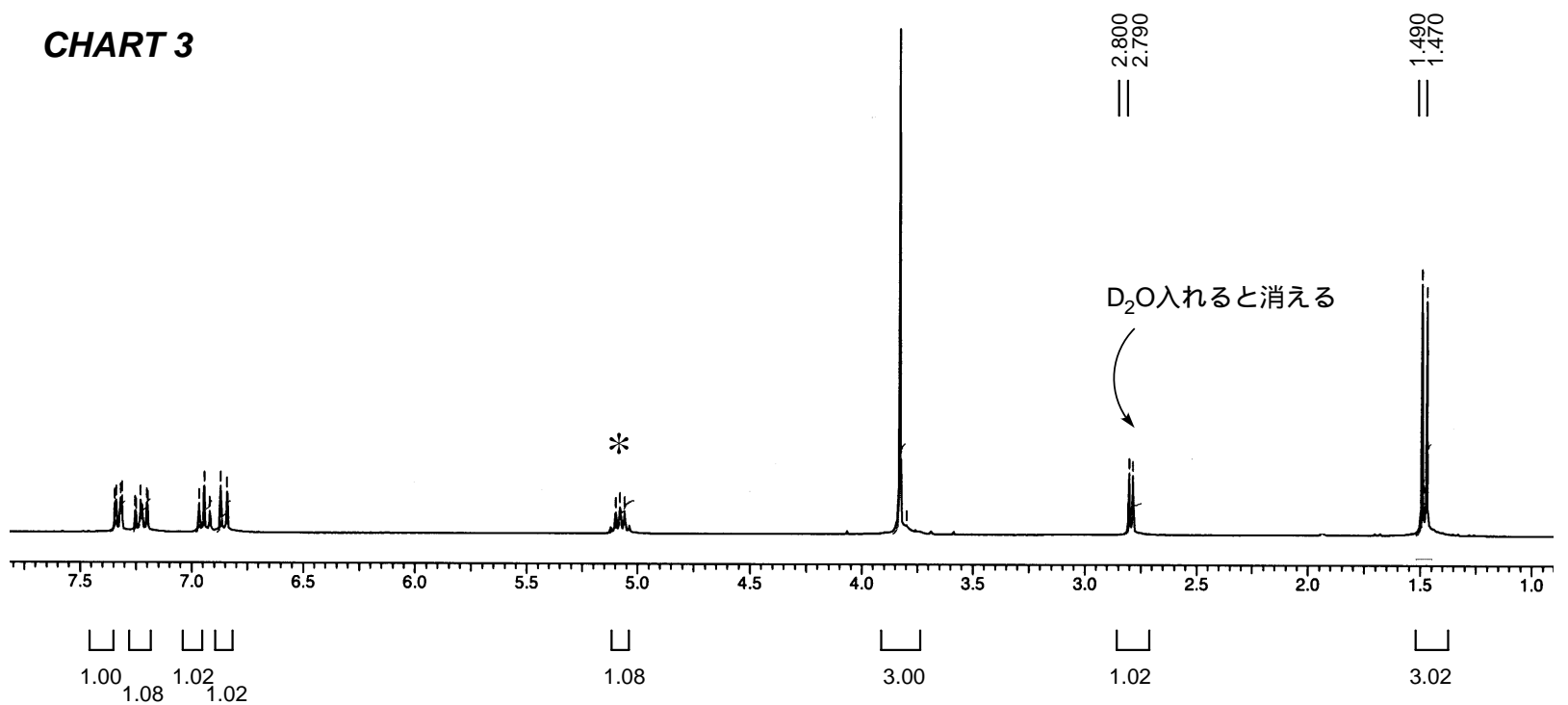


CHART 3



- 問3 (1) 化合物Dの構造を推定し, ピークの帰属をもとにその理由について説明しなさい.  
 (2) CHART3の\*印のついたピークのスピン-スピン分裂の詳細を樹形図を用いて解説しなさい.

以上