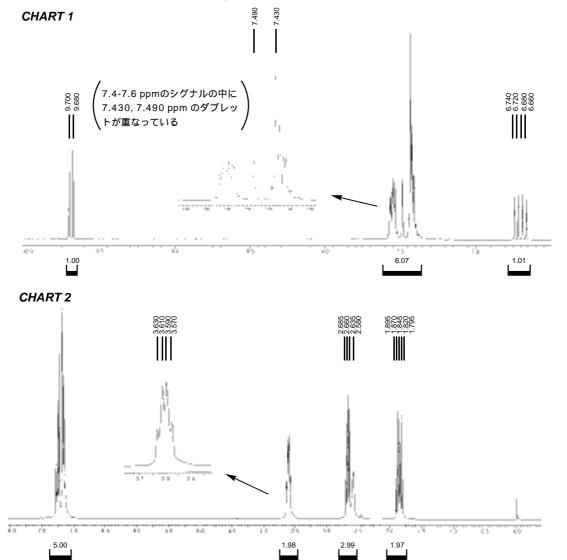
2003 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

- 問 1 アセトアルデヒドと化合物 A を塩基存在下で反応させると C_9H_8O の組成をもつ化合物 B が得られた. さらに化合物 B をニッケル触媒を用いて水素化すると化合物 C が得られた. 化合物 B および C を 300 MHz の 1H NMR で分析したところ, それぞれ CHART1, 2 に示すスペクトルを与えた. 次の問に答えなさい.
 - (1) 化合物 B の構造を推定し、CHART1 の全てのピークの帰属を行うと共に、 その構造とカップリング定数の関係について説明しなさい.
 - (2) 化合物 B が得られる反応の反応機構を説明しなさい.
 - (3) ある学生が不注意にこの反応を実施したところ, 化合物 B 以外の副生成物が得られてきた.この副生成物の構造を示すとともに, 化合物 B を選択的に得るための適切な反応のやり方について詳しく説明しなさい.
 - (4) 化合物 C の構造を推定し, CHART2 の全てのピークの帰属を行いなさい.
 - (5) 化合物 C の異性体 (脂肪族アルコール)の構造を 1 つ示し, その異性体の ¹H NMR スペクトルを, カップリングの様子を含めて大まかに予測しなさい.



(裏に続く)

- 問 2 $C_6H_{10}O_2$ の組成をもつ化合物 D を 300 MHz の 1H NMR で分析すると CHART3 に示すスペクトルを与えた.この化合物 D にオゾンを作用させた後, H_2O/Zn を作用させると HC(O)COOEt と化合物 E が得られた.次の問に答えなさい.
 - (1) 化合物 D の構造を推定し、CHART3 の全てのピークの帰属を行うと共に、 その構造とカップリング定数の関係について説明しなさい.
 - (2) 化合物 E の構造を示すとともに、その生成経路について詳しく説明しなさい.

以上

