

2004 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤) 試験問題

問 1 酪酸エチル (A) を THF に溶解しリチウムジイソプロピルアミドを作用させた後、 C_6H_5SeBr を加えて得られる化合物を、過酸化水素で処理することにより図 1 に示す 1H NMR スペクトルを与える化合物 B が得られた。次の問いに答えよ。

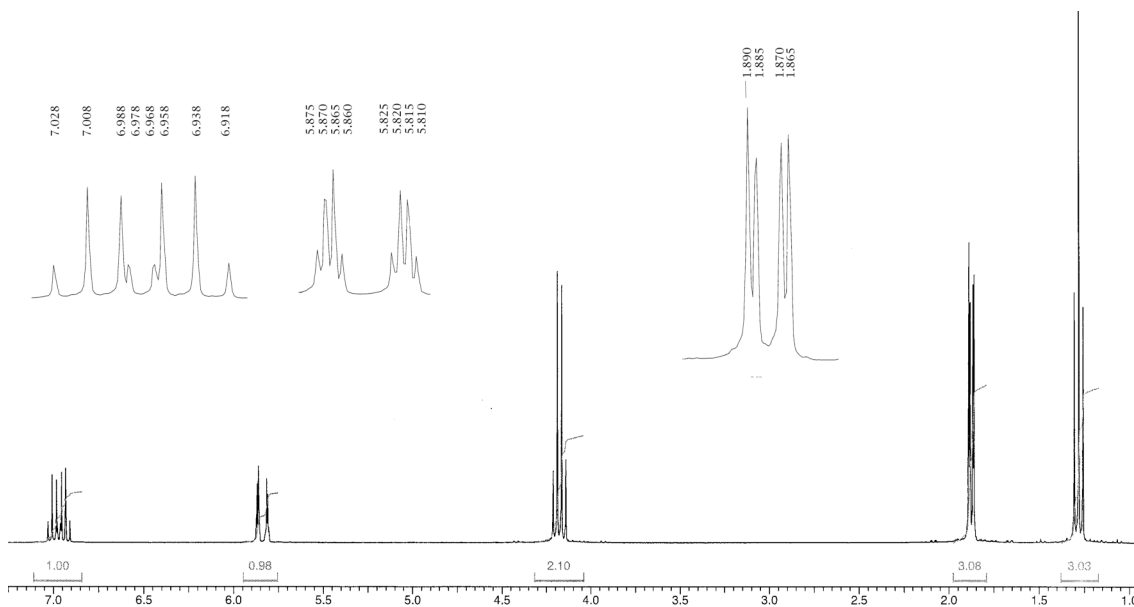


図 1

- (1) 化合物 B の構造を図示して全ての水素の帰属を記し構造決定の理由について説明せよ。
- (2) 過酸化水素で処理する前に生成していた化合物の構造を図示し、この化合物からどのような立体化学経路で化合物 B が生成したかを概説せよ。

問 2 問 1 の化合物 B をジエチルエーテルに溶解し $Li[Cu(CH_3)_2]$ を加えた後、希塩酸で処理すると新たな化合物 C が得られた。さらに化合物 C を原料として化合物 A から B の変換に用いた手法を施すと図 2 に示す 1H NMR スペクトルを与える化合物 D が得られた。また化合物 D を原料として化合物 B から C の変換に用いた手法を施すと分子量 144 の化合物 E が得られた。次の問いに答えよ。

(裏面に続く)

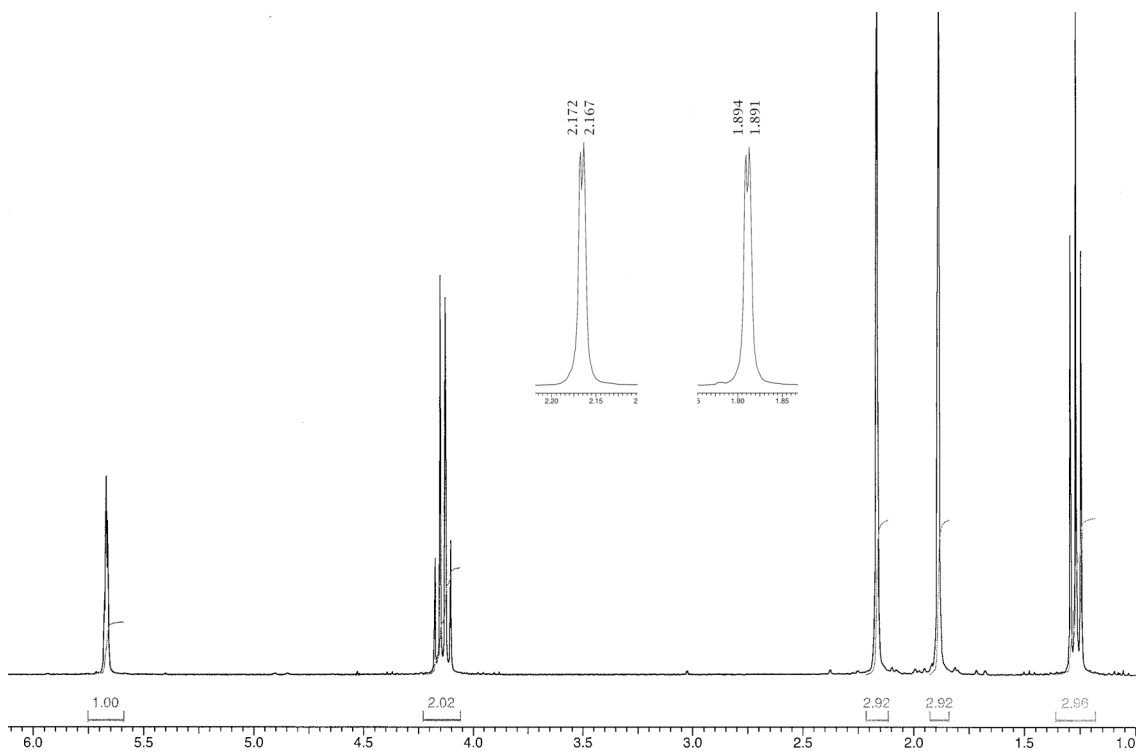


図 2

- (1) 化合物 D の構造を図示して全ての水素の帰属を記し構造決定の理由について説明せよ。
- (2) 図 2 の 5.7ppm 付近のシグナルの拡大予想図を予想し、樹形図を用いて説明せよ。
- (3) 化合物 C および E の構造を図示し ^1H NMR スペクトルにおいてそれぞれどのようなシグナルを与えるかを説明せよ。

以上