2005 年度応用化学実験専門「有機金属」（伊藤）試験問題

「ある化合物 **A** に対して $Ph_3P{=}CHCO_2Et$ を作用させて合成した」とだけ記録されていた化合物 **B** の ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si)を測定してみたところ、図 1 に示すスペクトルが得られた（スケールは ppm 表示、ピークの上の数字は Hz）。このとき NMR サンプルに D_2O を加えると □6.13 のピークは消失した。また化合物 **B** に対して $LiAlH_4$ を作用させると図 2 のスペクトルを示す化合物 **C** が得られた。このときも NMR サンプルに D_2O を加えると □ 5.5–6.0 ならびに 2.0–2.5 のピークは消失した。ちなみに化合物 **A** の元素分析の結果は C, 63.15%; H, 5.30%; O, 31.55%であることが分かっていた。次の問いに答えなさい。

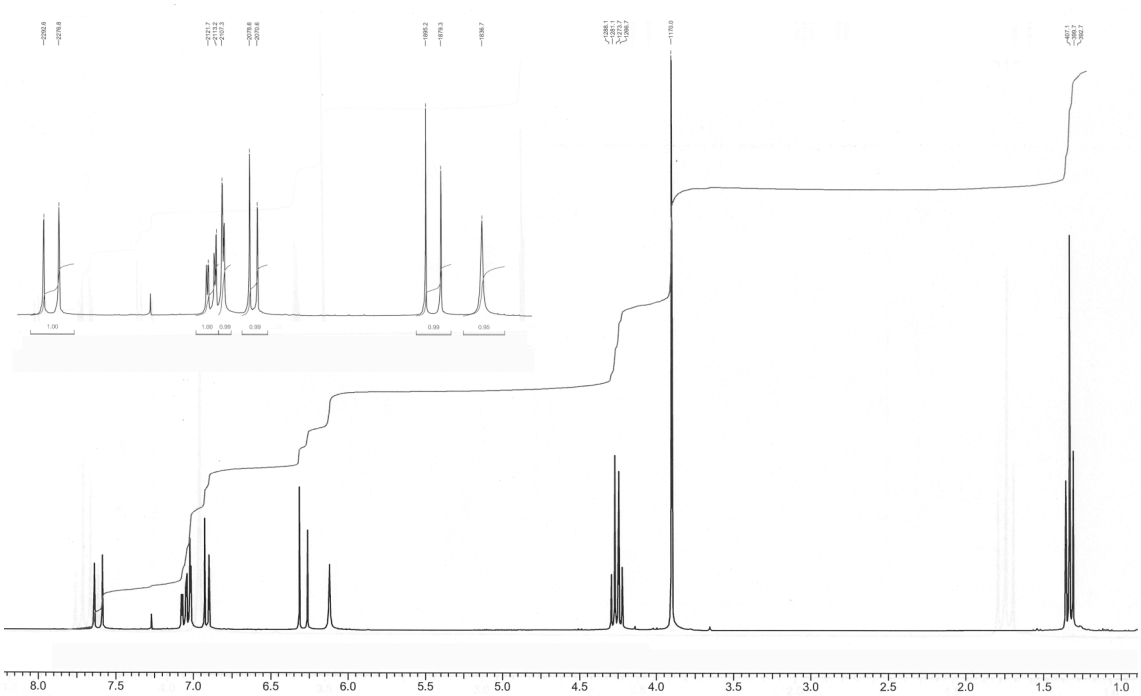

図 1

問 1　化合物 **B** の構造を推論し、図 1 のスペクトルの各ピークの化学シフトならびにカップリング定数との関係を説明せよ。

問 2　化合物 **A** の構造を推論し、その ^{1}H NMR を測定した場合にどのようなスペクトルが得られるか、概略図を示して説明せよ。

（裏面に続く）

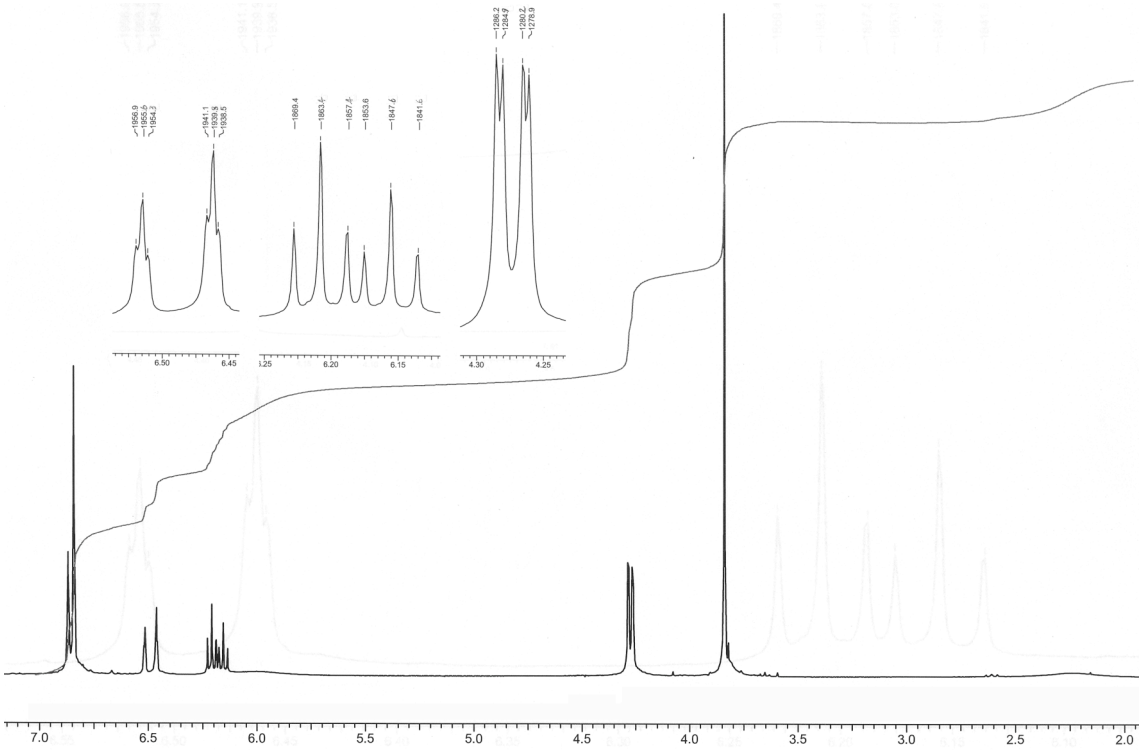

図 2

問 3　化合物 C の構造を推論し、図 2 のスペクトルの各ピークの化学シフトならびにカップリング定数との関係を説明せよ。

問 4　化合物 C に対して酸触媒存在下、$CH_3C(OEt)_3$ を作用させて生成する化合物 D の構造を推定し、その ^{1}H NMR を測定した場合にどのようなスペクトルが得られるか、概略図を示して説明せよ。

以上