

2005 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤) 試験問題

問1 ある化合物Aに対して0° CでBH₃を作用させH₂Oで反応を停止すると図1の¹H NMRスペクトルを示す化合物Bが得られた。このときNMRサンプルにD₂Oを加えるとδ 1.8のピークは消失した(¹H NMR[300 MHz]の溶媒はCDCl₃、スケールはMe₄Si基準でppm表示)。また化合物Bに対してPCC(pyridinium chlorochromate)を作用させると、Aとは異なる化合物Cが得られ、次のような元素分析の違いが見られた。

A : C, 50.00%; H, 5.59%; O, 44.40%

C : C, 56.24%; H, 6.29%; O, 37.46%

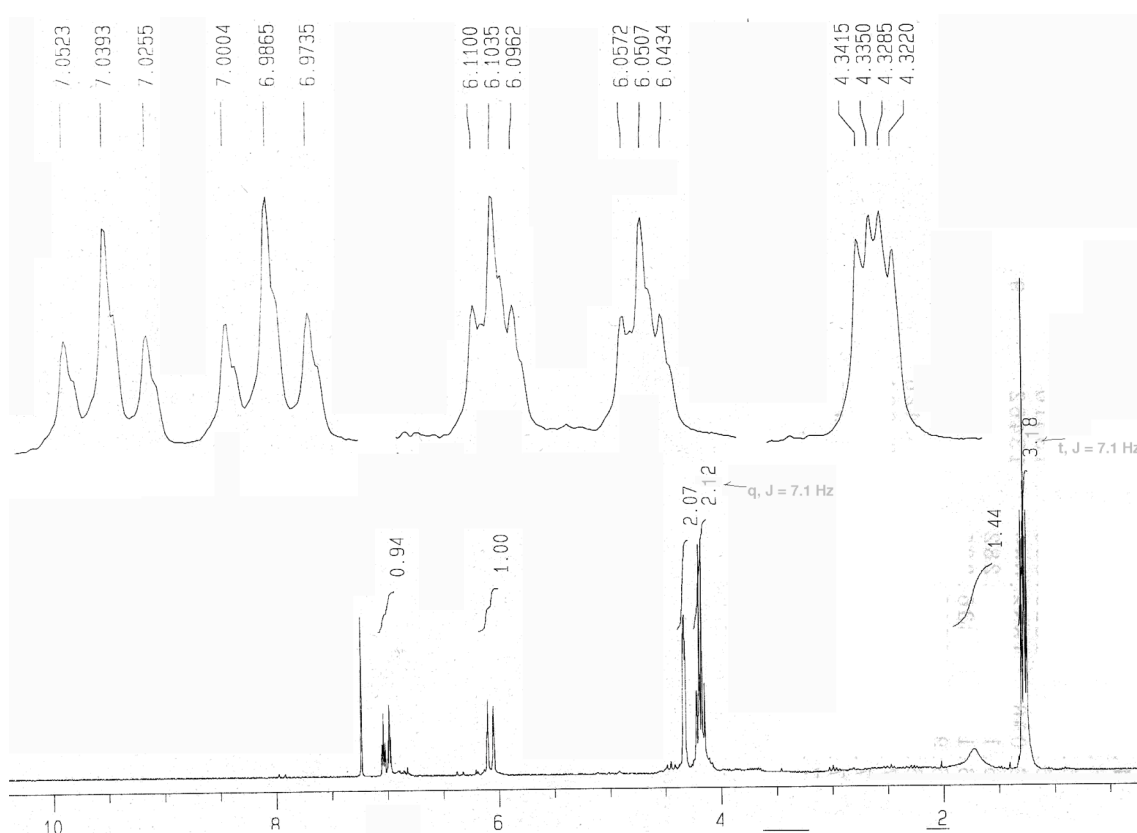


図1

- (1) 化合物Bの構造を推論し、図1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。
- (2) 化合物Cの構造を推論しその理由を説明すると共に、この化合物の¹H NMRを測定した場合に得られるスペクトルが、図1と主に異なる点について解説せよ。
- (3) 化合物Aの構造を推論し化合物AからBが生成する理由について考察せよ。

(裏面に続く)

問 2 レモングラス油から最も主要な成分（化合物 D）を単離して元素分析を行ったところ C, 78.90%; H, 10.59%; O, 10.51%であった。またこの化合物 D を ^1H NMR で分析すると図 2 に示すスペクトルを与えた (^1H NMR [300 MHz] の溶媒は CDCl_3 、スケールは Me_4Si 基準で ppm 表示、拡大図のないピークはどれも一重線ではなかったが J 値が小さく結合定数の解析は困難であった)。さらに化合物 D をオゾン分解したところ生成物の一つとして $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ が得られた。

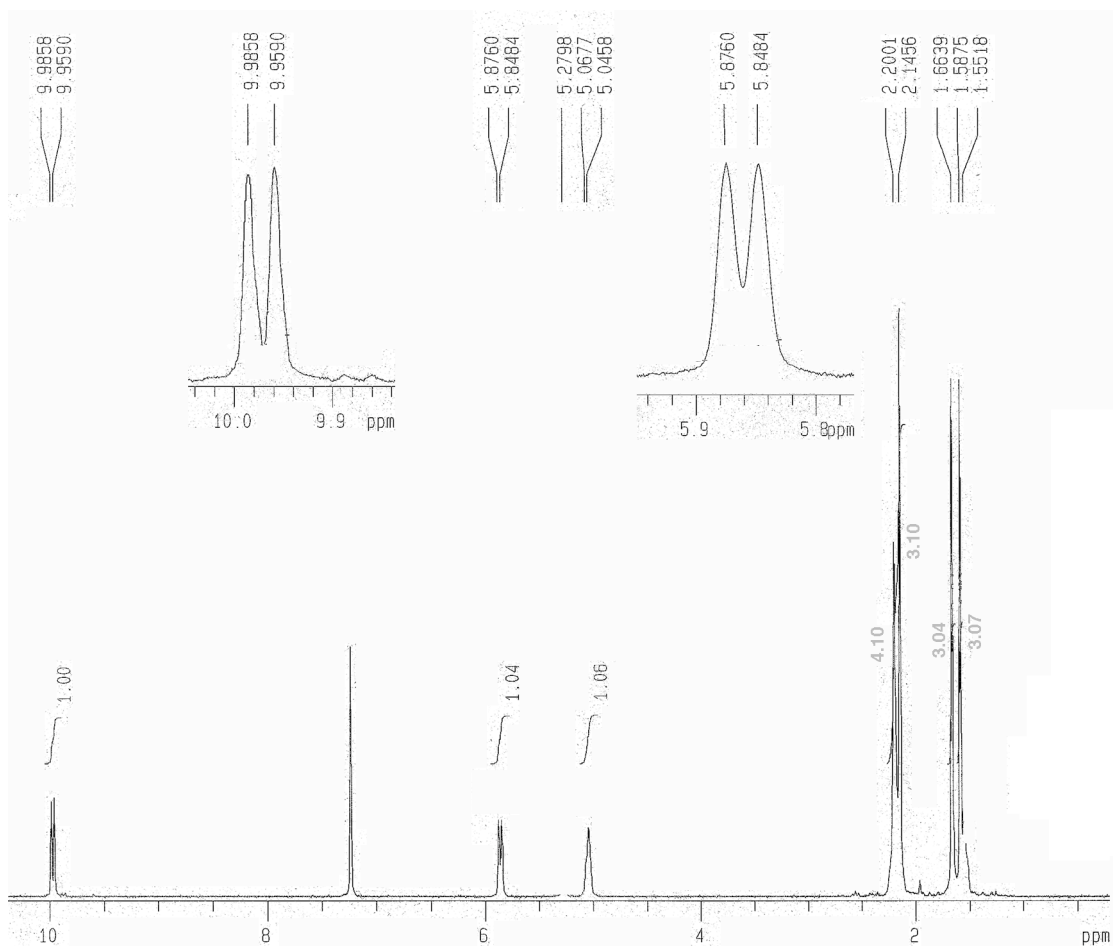


図 2

- (1) 化合物 D の構造を推論し、図 2 の各ピークの化学シフトとの関係を説明せよ。
- (2) 化合物 D に Me_2CuLi を作用させたのち H_2O で反応を停止して得られる化合物 E の ^1H NMR スペクトルを、図 2 と比較した場合に見られる主な違いについて論じなさい。
- (3) 化合物 D のオゾン分解で生成する $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 以外の化合物を予想しなさい。

以上