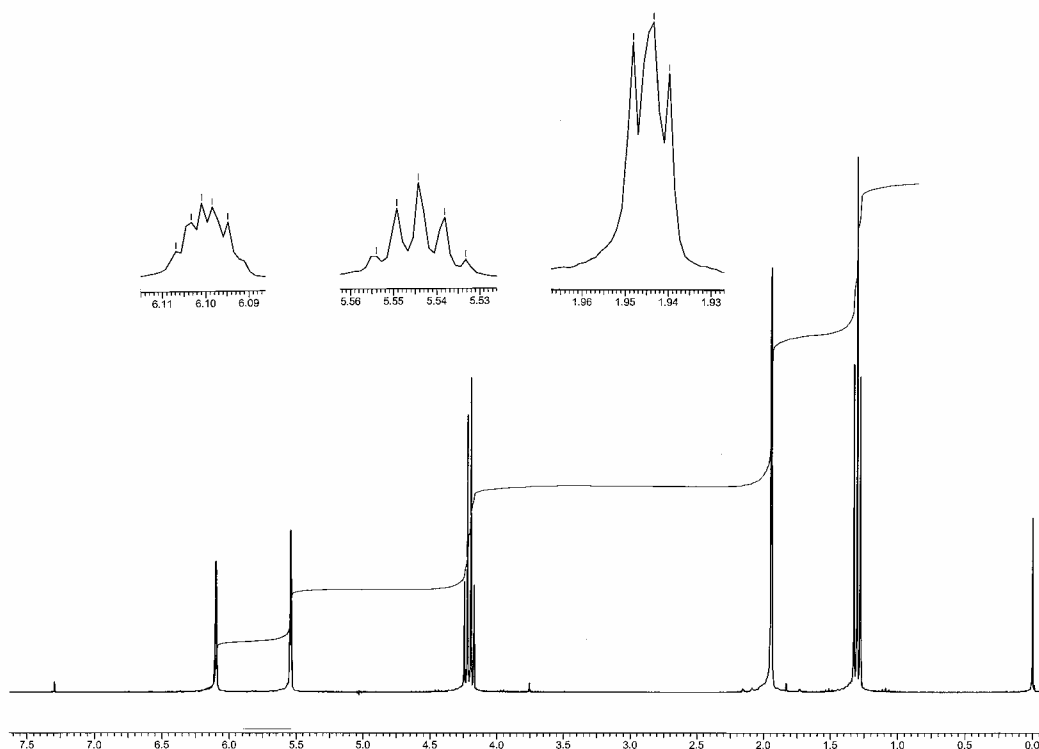
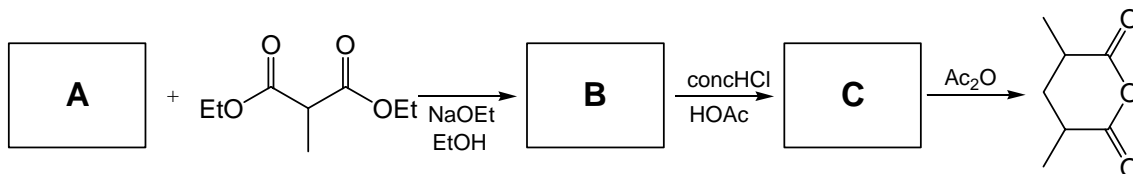


## 2006 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

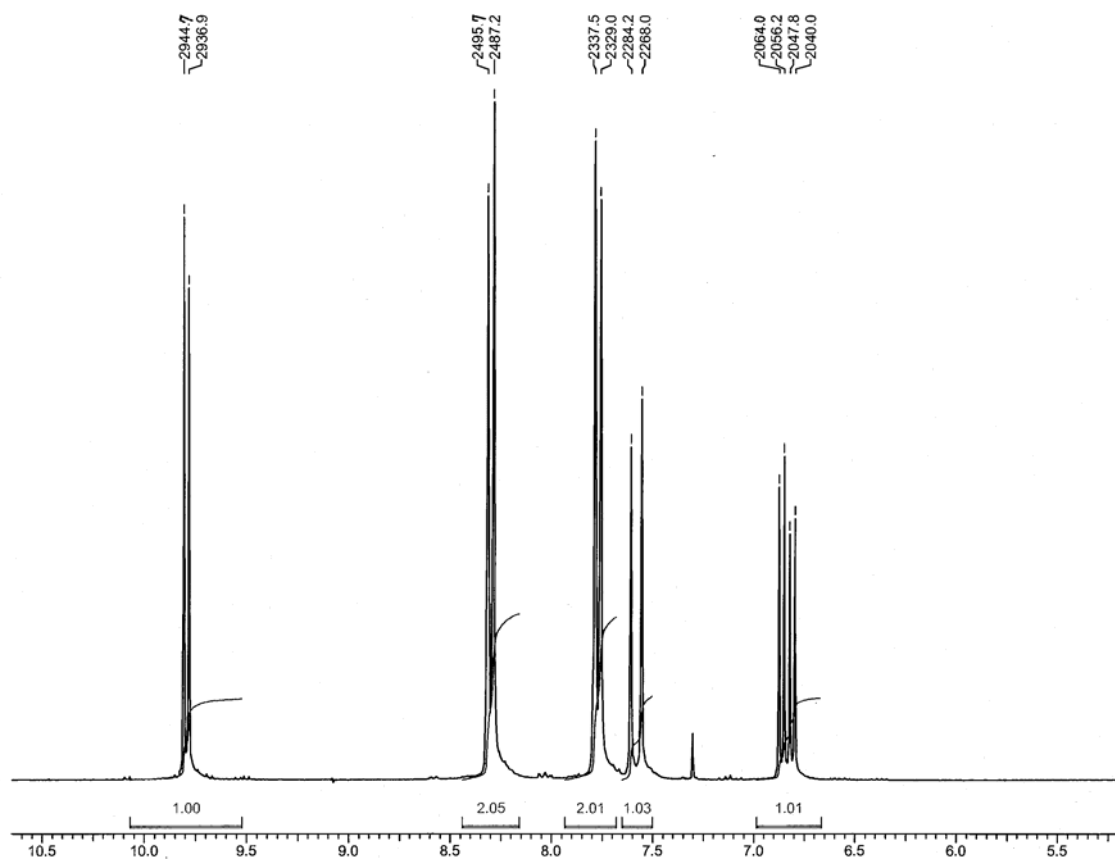
問1 ある構造不明の試薬 A に対して触媒量の NaOEt 存在下 EtOH 中、 $\text{MeCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$  を反応させたところ新たな化合物 B を得た。さらに化合物 B に対して酢酸溶媒中濃 HCl を作用させると新たな化合物 C が得られた。この化合物 C に対して無水酢酸を作用させると 2,4-ジメチルグルタル酸無水物が収率よく得られた。また化合物 A は下図のような  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) スペクトルを与え、元素分析の結果は C : 63.14%, H : 8.83%, O : 28.03% であった。次の問いに答えなさい。



- (1) 化合物 A の構造を推定し、シグナルの帰属について解説しなさい。拡大図のピークがどのような理由で多重線として観測されるかについても述べよ。
- (2) 化合物 B の構造を推定するとともに、この化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの概略を予想し図示して説明しなさい。
- (3) 化合物 C の構造を推定し、その生成機構について説明しなさい。

(裏面に続く)

問2 ある構造不明の化合物 **D** に対して  $\text{Me}_2\text{SO}$  と  $\text{ClCOCOC1}$ 、 $\text{NEt}_3$  を作用させたところ下図の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ピークの上の数字は化学シフトの Hz 表示, スケールの上の数字は各ピークの積分値) を与える化合物 **E** が得られた。化合物 **D** の元素分析を行ったところ、C, 60.33%; H, 5.06%; N, 7.82%; O, 26.79%であった。次の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **E** の構造を図示し、構造と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について解説しなさい。
- (2) 化合物 **D** の構造を推定するとともに、この化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの概略を予想し、図示して説明しなさい。

以上