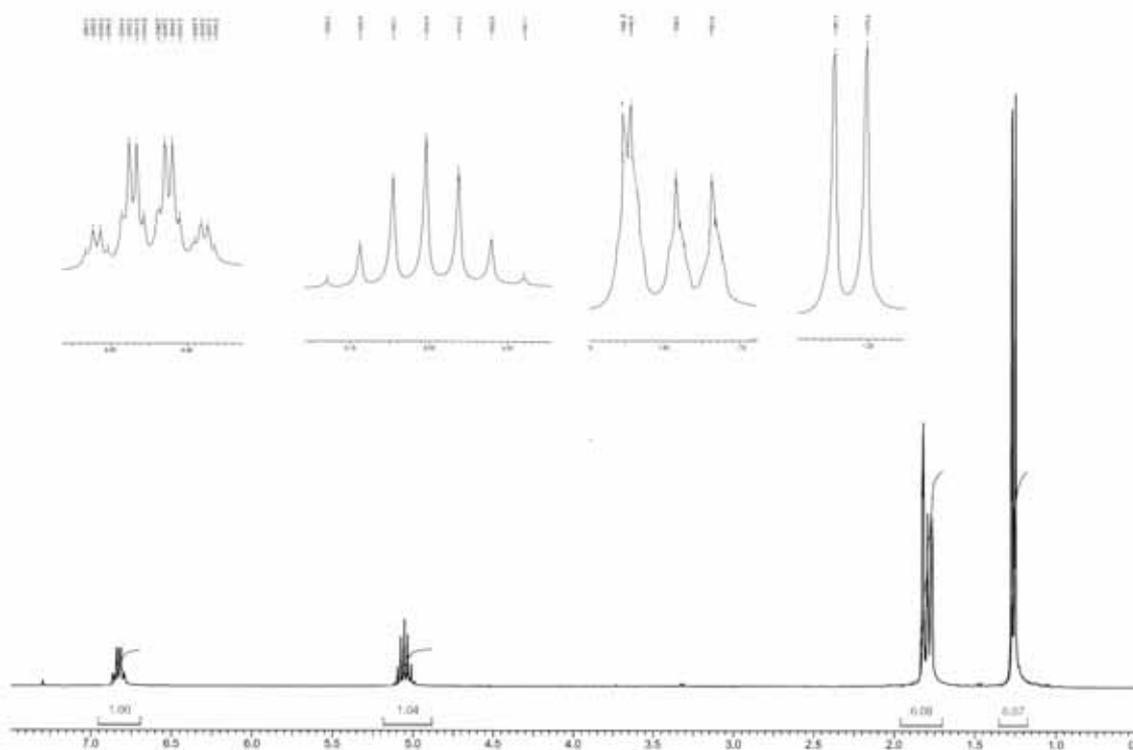


2006 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

問1 $C_6H_{11}BrO_2$ の組成をもつある有機化合物Aに対して $P(OCH_2CH_3)_3$ を作用させると新たな化合物Bが生成した。さらにこの化合物Bに対しNaHを作用させたのち CH_3CHO を加えると新たな化合物Cが得られた。化合物Cの元素分析の結果はC: 67.57%, H: 9.92%, O: 22.50%であり、また下図のような 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ピークの下の数字は積分値, ピークのHz数は左から順に下表に別記)スペクトルを与えた。次の問いに答えなさい。

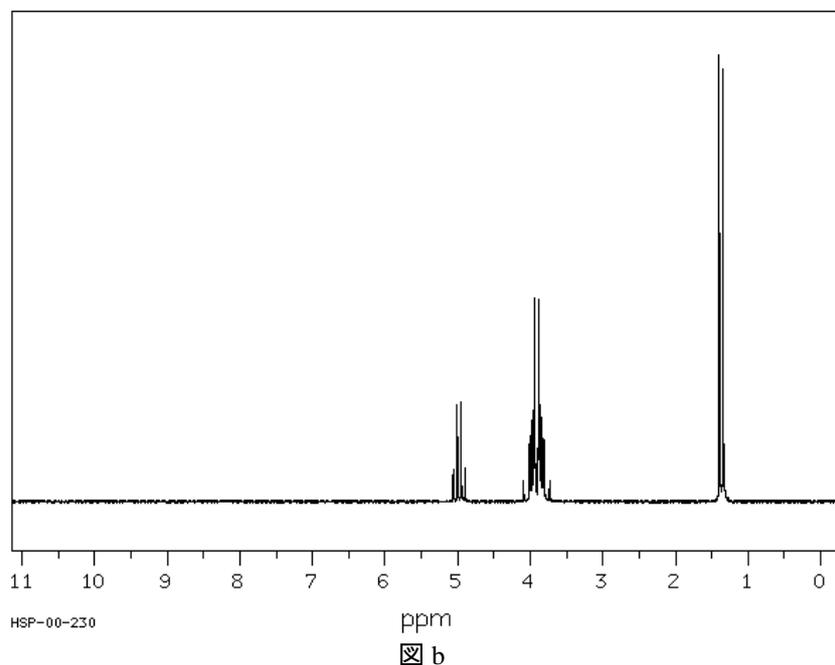
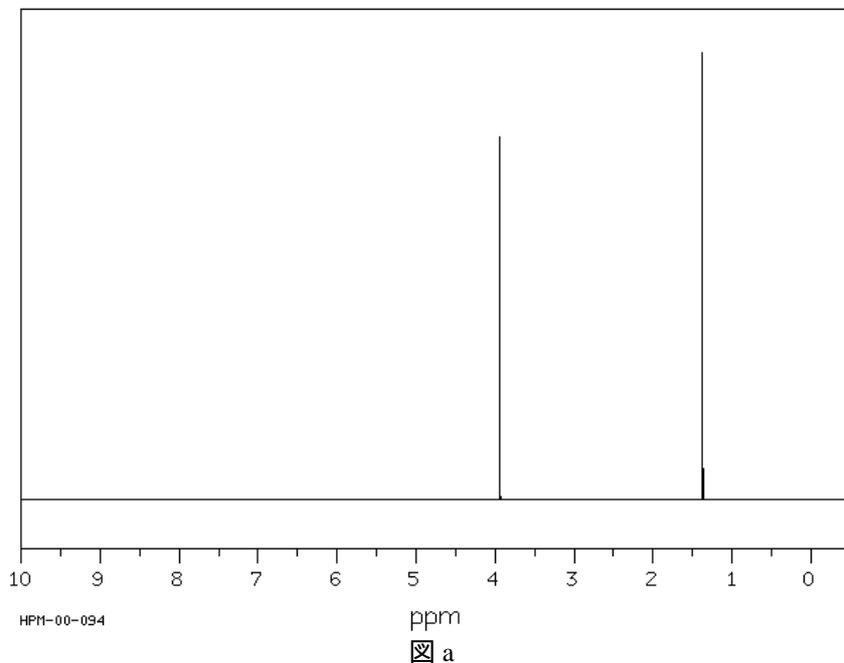


2061.0	2051.0	2040.0	1522.7	546.8
2059.5	2049.5	2038.5	1516.4	538.0
2058.0	2047.0	2037.0	1510.2	531.0
2056.5	2045.5	2035.5	1503.9	381.7
2054.0	2044.0	1535.2	1497.7	375.4
2052.5	2042.5	1528.9	548.3	(Hz)

- (1) 化合物Cの構造について(二種類考えられる)推定し、シグナルの帰属について解説しなさい。それぞれ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Aの構造を推定するとともに、この化合物の 1H 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Bの構造を推定し、すべての化合物の生成経路について説明しなさい。

(裏面に続く)

問2 アセトンに対して酸触媒存在下、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を作用させたところ図 a の $^1\text{H NMR}$ スペクトル(90 MHz, CDCl_3 , 各ピークの積分値は左から 2:3)を与える化合物 **D** が得られたのに対し、アセトンに代えてアセトアルデヒドを用いて同様の変換反応を行うと図 b の $^1\text{H NMR}$ スペクトル(90 MHz, CDCl_3 , 各ピークの積分値は左から 1:2:2:3)を与える化合物 **E** が得られた。化合物 **E** の元素分析を行ったところ、C, 54.53%; H, 9.15%; O, 36.32%であった。次の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **D** および **E** の構造を推定するとともに、これらの化合物のもつ各水素のピークがどのような理由でチャートのように表れるかについて解説しなさい。
- (2) 3.5 から 4.0 ppm のシグナルの形状が化合物 **D** と **E** で異なる理由について考えを述べよ。

以上