

2006 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

問1 ある有機化合物 A に対して MnO_2 を作用させると化合物 B が生成した。さらにこの化合物 B に対し $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ を触媒として用いて水素ガスを作用させたところ化合物 C が得られた。化合物 A と C の元素分析の結果はともに C : 69.72%, H : 11.70%, O : 18.58% であったが、このうち化合物 C のみがフェーリング溶液を還元して銀鏡反応を起こした。化合物 B は図 1 のような ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ピークの Hz 数は拡大図とともに左から順に図 2 に別記、2.4 ppm 付近のシグナルは真中のピーク以外 Hz 数不明) スペクトルを与えた。

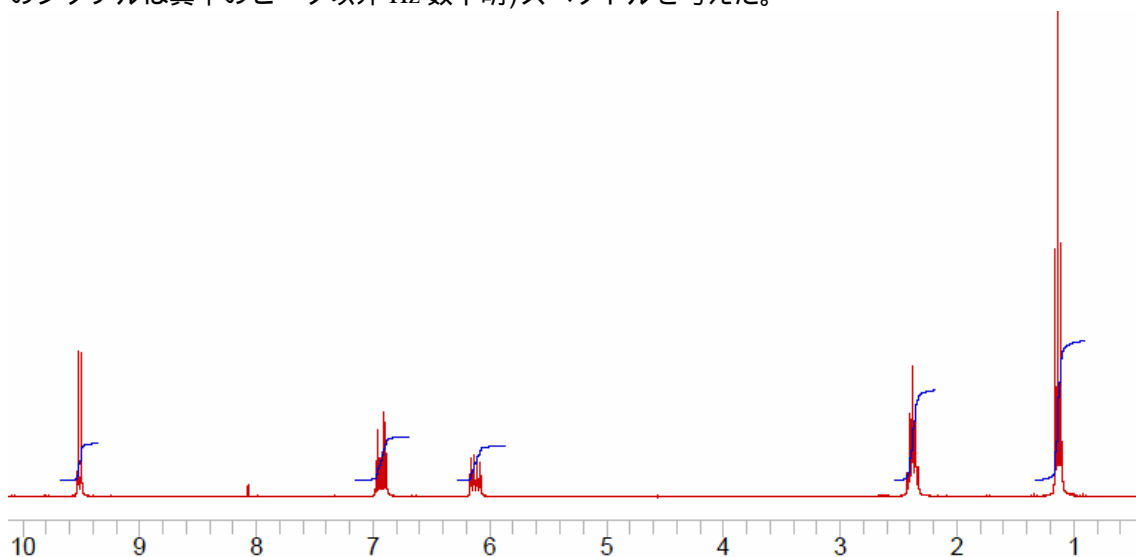


図 1

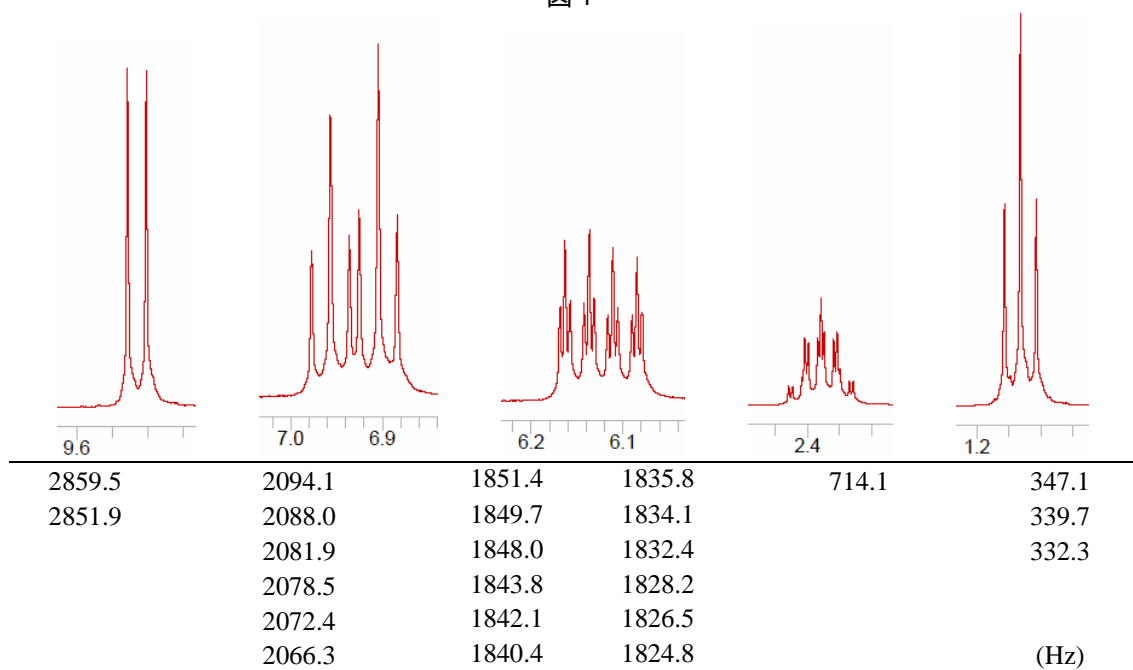


図 2

- (1) 化合物 B の構造について推定し、シグナルの帰属について解説しなさい。
 - (2) 2.4 ppm 付近のシグナルは理想的にはどのような形状になるか図示して説明しなさい。
 - (3) 化合物 A の構造を図示し、その ^1H NMR スペクトルの概略を描け。
 - (4) 化合物 C の構造を図示し、その ^1H NMR スペクトルの概略を描け。
- (裏面に続く)

問2 分子量84の炭化水素に対して3-クロロ過安息香酸を作用させたところ図3の¹H NMRスペクトル(300 MHz, CDCl₃, 各ピークの積分値は左から1:1:1:9)を与える化合物Dが得られた。化合物Dの元素分析の結果はC, 71.95%; H, 12.08%; O, 15.97%であった。また2.5から3.0 ppmの11本のピークをHz表示すると図4のようになった(ちなみに2.635 ppmのピークについてはよく分離していない)。さらに分子量42の炭化水素を用いて同様の反応を行うと2.4から3.0 ppmにかけて図5のような¹H NMRスペクトルを与える化合物が得られた。化合物Dの構造を推定し、全ての水素の化学シフトとカップリング定数について説明しなさい。

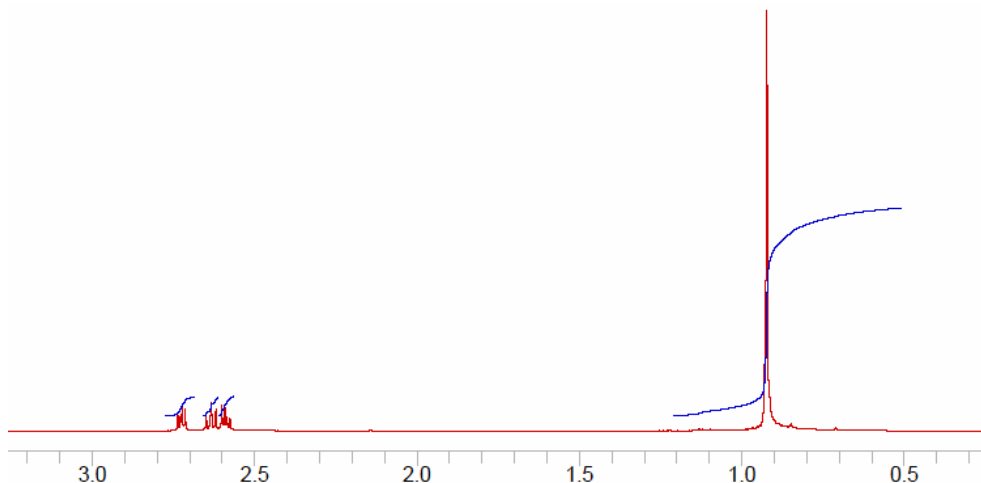


図3

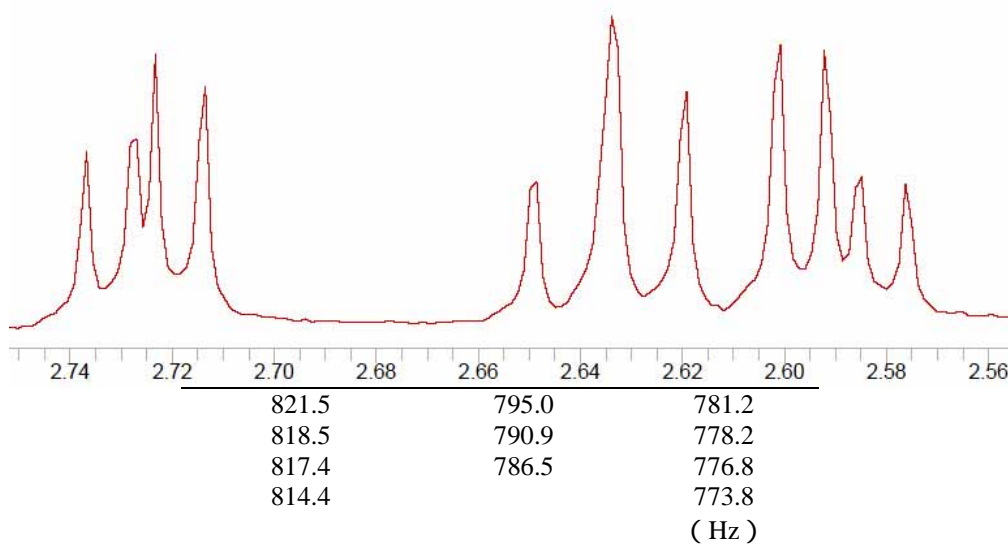


図4

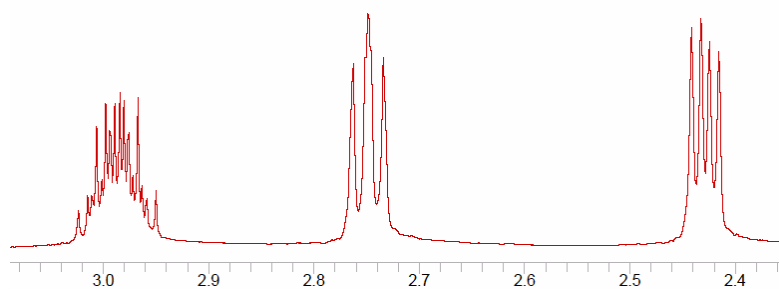


図5

以上