

2008 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 に対して過安息香酸を作用させると化合物 B が生成し、エチレンを作用させると化合物 C が得られた。化合物 B については図 1 の ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, Me_4Si) スペクトルが得られている。また元素分析の結果は、化合物 B は C, 71.39%; H, 9.59%、化合物 C は C, 87.42%; H, 12.58%であった。

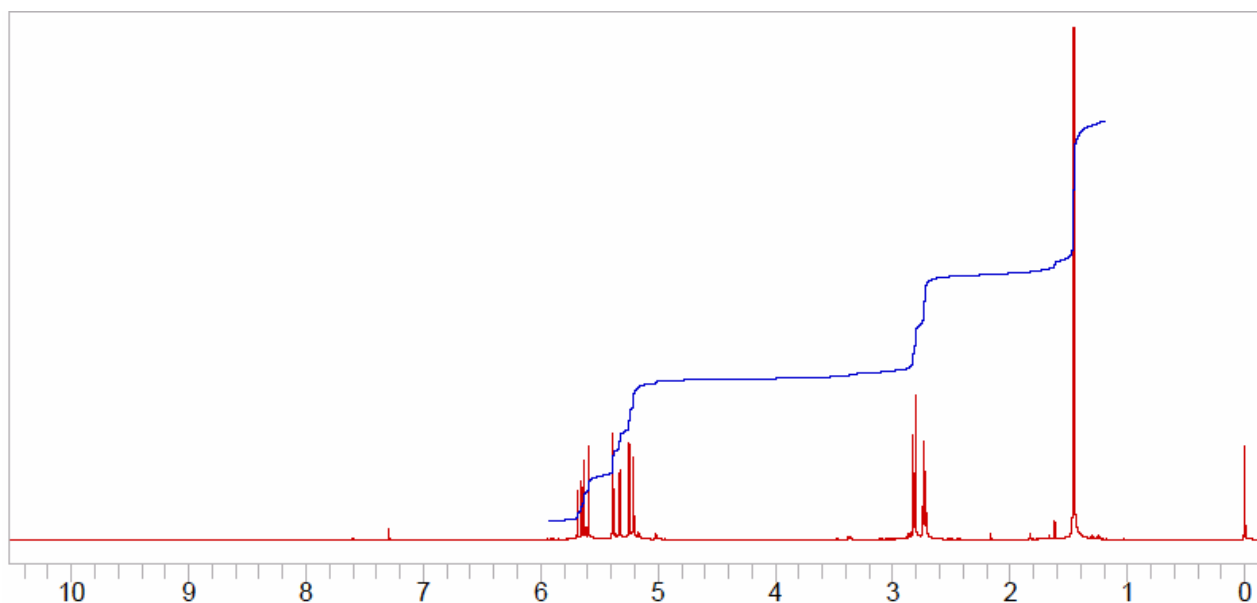
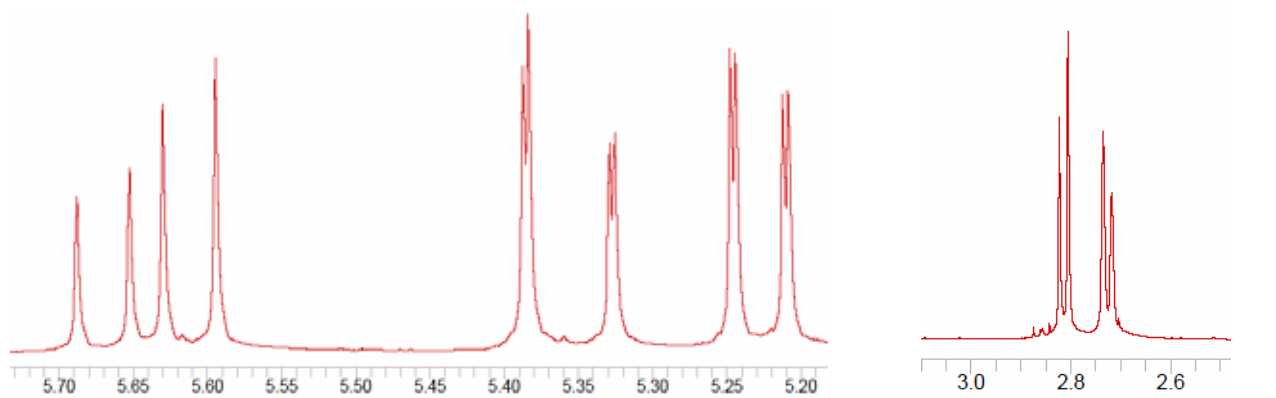


図 1 化合物 B の ^1H NMR



1707.250Hz	1617.162	1575.244	848.293
1696.586	1616.059	1574.141	843.145
1689.600	1599.512	1564.580	821.818
1678.936	1598.409	1563.477	816.670

拡大図とピークデータ (左から)

- (1) 化合物 C の組成について推論しなさい。
- (2) 化合物 A と C の構造について推論し、どのような反応が進行したのか説明しなさい。
- (3) 化合物 B の構造について推論し NMR のピークの帰属を説明しなさい。

(裏面に続く)

問2 C_2H_5MgBr が溶解した THF 溶液に $40^\circ C$ にてアセチレンガスを導入したのち、アセトアルデヒドを作用させると化合物 **D** が生成した。この化合物 **D** に対してロジウム触媒を作用させるとヨードホルム反応を示す化合物 **E** が得られた。化合物 **D** と化合物 **E** は同じ元素分析の結果を示し、ともに C, 63.14%; H, 8.83% であった。また化合物 **D** と化合物 **E** はそれぞれ図 2 および図 3 の 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, Me_4Si) スペクトルが得られている。

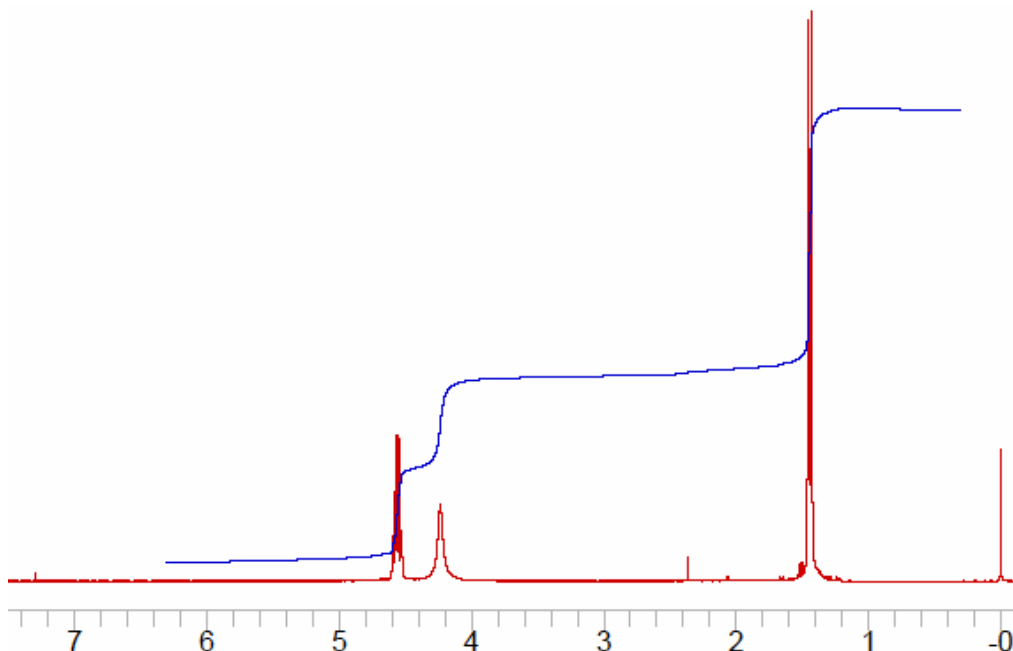


図 2 化合物 **D** の 1H NMR

Peak data (左から) 1379.258, 1372.639, 1366.020, 1359.401, 1271.888, 436.464, 429.846 Hz

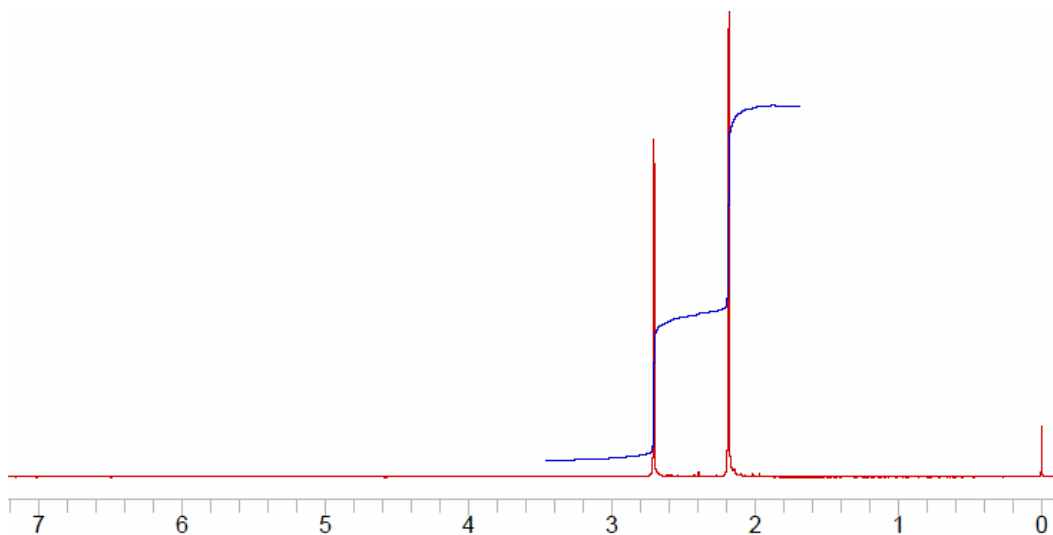


図 3 化合物 **E** の 1H NMR

Peak data (左から) 811.890, 655.248 Hz

- (4) 化合物 **D** の構造について推論しなさい。
(5) 化合物 **E** の構造について推論しなさい。

以上