

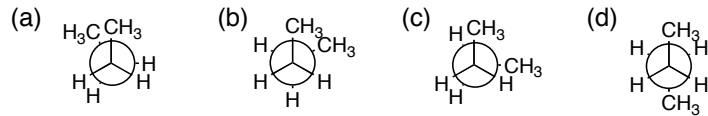
有機化学特論 I 実力テスト

平成21年4月13日(月)

問題1. 混成軌道に関する以下の問いに答えよ。

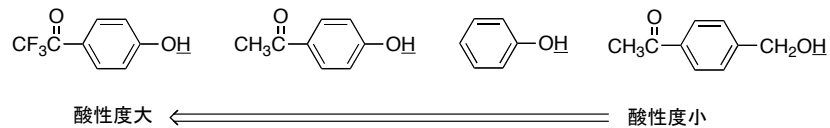
- (1) 次の化学種の炭素上の軌道を混成状態が立体的にわかるように図示せよ。複数の方向から見た形を書いても良い。
 (a) CH_4 (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (c) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (d) $^+\text{CH}_3$ (e) $^-\text{CH}_3$
 (2) 上記の化学種(a)-(e)における各炭素原子の混成状態を示せ。

問題2. ブタンの C2—C3 結合の回転による立体配座(a)~(d)を以下に示す。これらを安定な順に並べ、そのような順になる理由を述べよ。

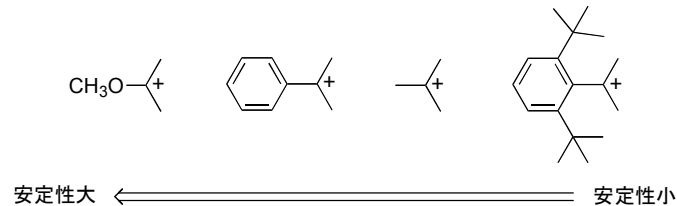


問題3. 有機分子における電子効果について以下の問いに答えよ。

- (1) 下記の語句について知るところを述べよ。
 (a) 電子求引性誘起効果 (b) 電子の非局在化と共鳴寄与体 (c) 超共役
 (2) 次に示す化合物を左から酸性度の大きい順に並べると下記ようになる。その理由を説明せよ。

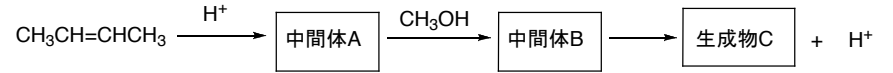


- (2) 次に示すカチオンを左から安定な順に並べると下記ようになる。その理由を説明せよ。

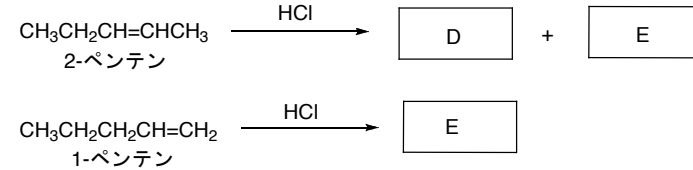


問題4. アルケンの求電子付加反応に関して以下の問いに答えよ。

- (1) 酸性条件下における2-ブテンとメタノールの反応に関して下記の問いに答えよ。

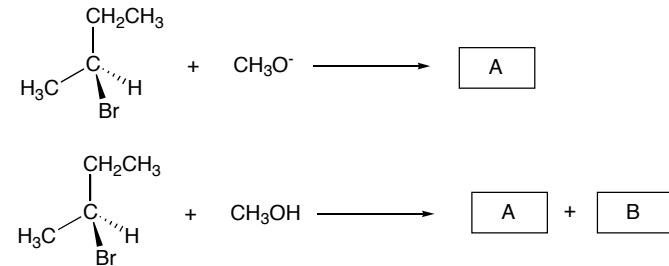


- (a) 反応式における中間体A, Bおよび主生成物Cの構造式を掛け。
 (b) 曲がった矢印を用いて上記反応機構を完成させよ。
 (2) 2-ペンテンとHClの求電子付加反応では2種の生成物DとEがほぼ等量得られる。これに対し、1-ペンテンを用いるとEとFの両方が出来る可能性があるが、実際には2-ペンテンの反応で得られたものと同一の生成物Eのみが得られる。D~Fの構造式を書き、このような結果が得られる理由を述べよ。ただしD~Fは互いに異性体である。



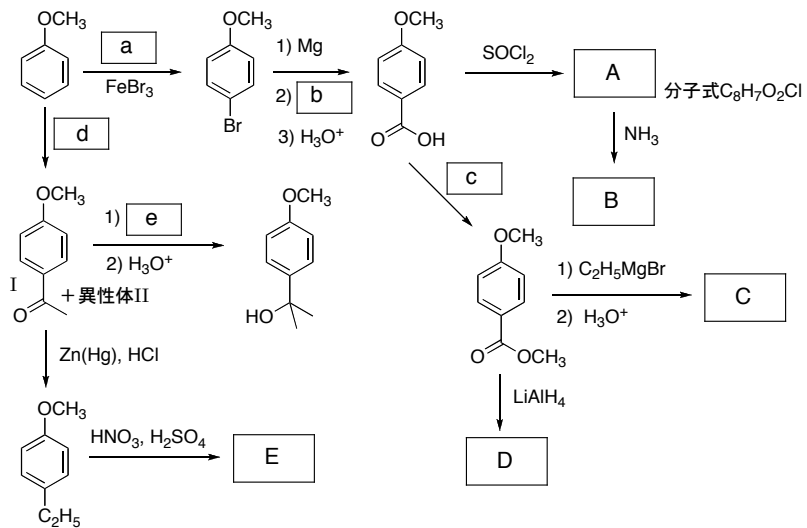
問題5. ハロゲン化アルキルを用いた求核置換反応に関して以下の問いに答えよ。参考のため、それぞれの反応速度式を下記に示す。

- (1) (S)-2-ブロモブタンを用いた求核置換反応に関して以下の問いに答えよ。



- (1) 求核剤として CH_3O^- を用いた場合、生成物Aのみが得られた。Aの構造式を立体化学がわかるように示し、このような立体構造をもつ生成物が得られる理由を述べよ。
 (2) 求核剤兼溶媒として CH_3OH を用いた場合、生成物Aとその立体異性体Bがほぼ等量得られた。Bの構造式を立体化学がわかるように示し、このような立体構造をもつ生成物が得られる理由を述べよ。

問題 6. アニソール($C_6H_5OCH_3$)を出発物質とした様々な化合物の合成に関して以下の問いに答えよ。



- 反応生成物 A~E を構造式で示せ。
- 反応試薬 a~e を書け。複数の試薬を必要とする場合もある。
- 異性体 II の構造式を示し、他の異性体よりも生成物 I, II が優先して得られる理由を述べよ。
- 化合物 E の異性体が得られない理由を述べよ。
- B が生成する反応では NH_3 を過剰に用いる必要がある(最低 2 モル当量)。その理由を述べよ。

問題 7. C_6H_5MgBr または $LiAlH_4$ を用いて、下記の化合物を合成する反応式を完成させよ

