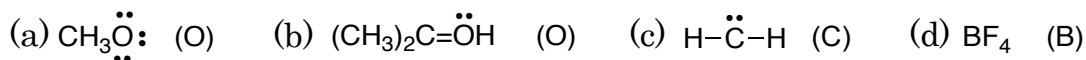


基礎有機化学 再試験

平成22年9月29日 (水)

問題1. 有機分子の構造と性質に関して以下の問いに答えよ。

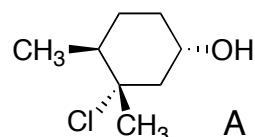
(1) 次の化学種について、括弧内に示した原子に形式電荷を割り当てよ。



(2) 次に示す混成状態にある炭素原子上の軌道を混成状態が立体的にわかるように図示せよ。余った p 軌道が存在する場合は、お互いの軌道が向いている方向がわかるように示せ。複数の方向から見た形を描いても良い。

(a) sp^3 混成 (b) sp^2 混成 (c) sp 混成

(3) 化合物 A について下記の問いに答えよ。



(a) 系統的名称を示せ。RS 表記は不要である。

(b) 全ての不斉炭素を○で囲み、RS 配置を帰属せよ。

(c) 化合物 A の二つのいす形配座を明瞭に描け。

(d) (c) で描いた二つのいす形配座のどちらが安定か、理由を付して答えよ。

(4) 有機分子の沸点が高くなる要因(相互作用)を二つ挙げ、知るところを述べよ。

問題2. 電子の非局在化に関して次の問いに答えよ。

(1) カチオン I とアニオン II に関して次の問いに答えよ。

(a) カチオン I について正電

荷が一つだけ描ける共鳴寄

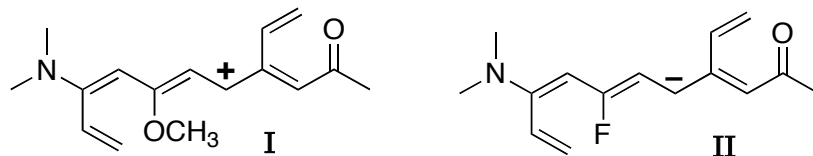
与体を、アニオン II につい

て負電荷が一つだけ描ける

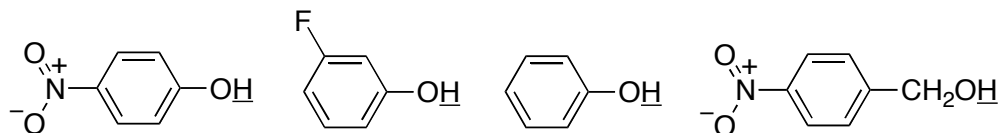
共鳴寄与体を、全て示せ。ただし、ラジカルを含む構造は無視せよ。それぞれの共鳴寄与体を描くのに必要な曲がった矢印も示せ。

(b) カチオン I の共鳴混成体に大きく寄与する共鳴寄与体を二つ、ほとんど寄与しない共鳴寄与体を一つ示し、その理由を述べよ。

(c) アニオン II の共鳴混成体に大きく寄与する共鳴寄与体を二つ示し、その理由を述べよ。

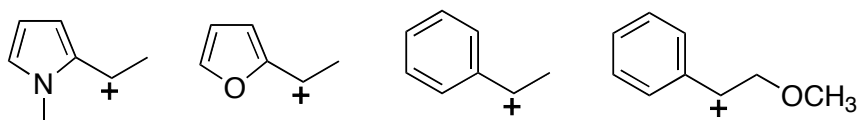


(2) 次に示す化合物を左から酸性度の大きい順に並べると下記のようなになる。その理由を説明せよ。ただし下線を引いた水素が引き抜かれるものとする。



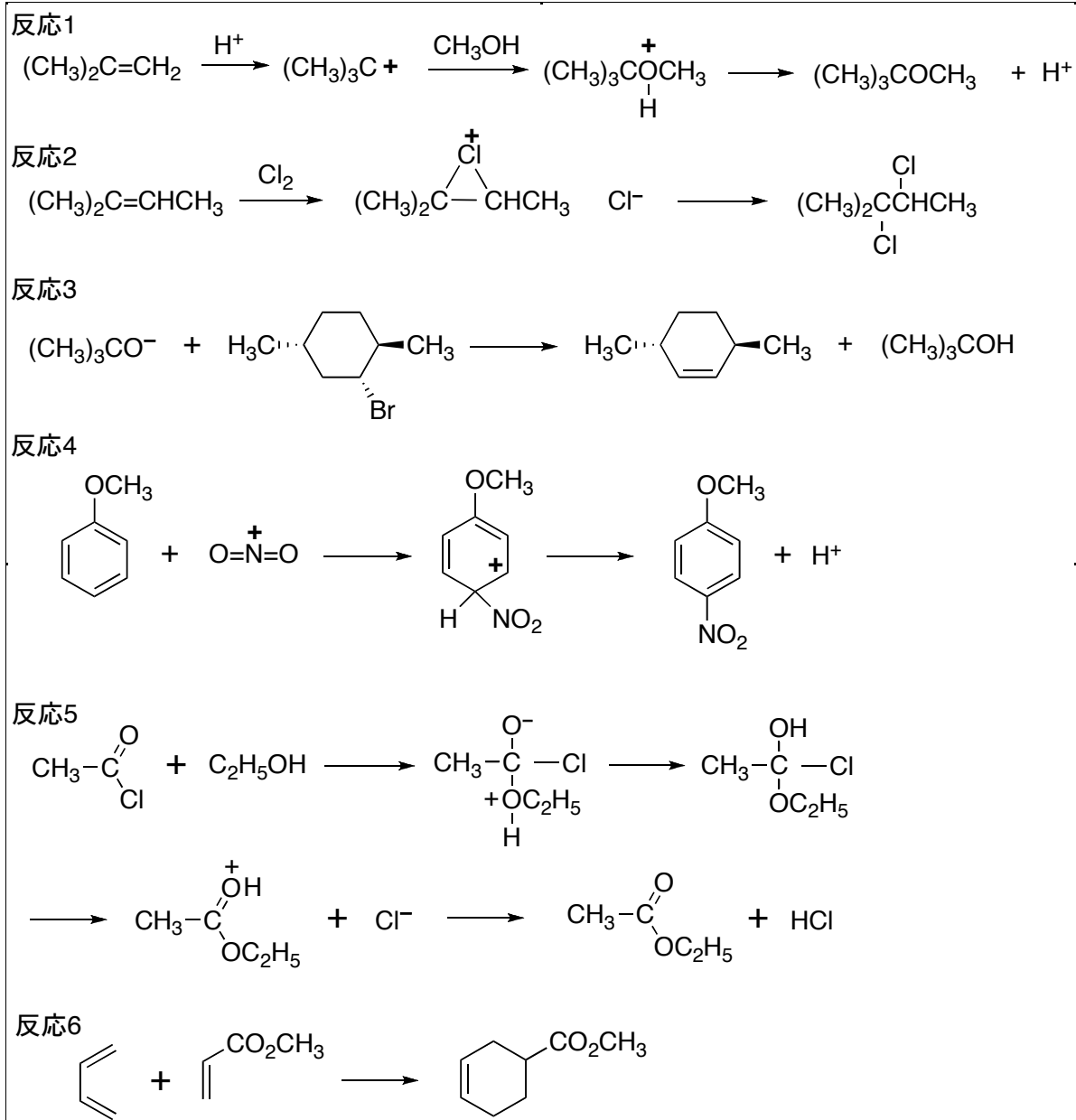
酸性度大 ← 酸性度小

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



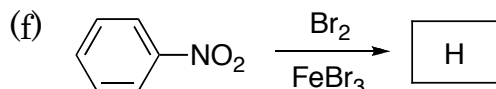
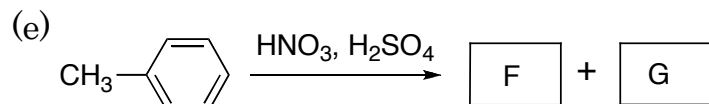
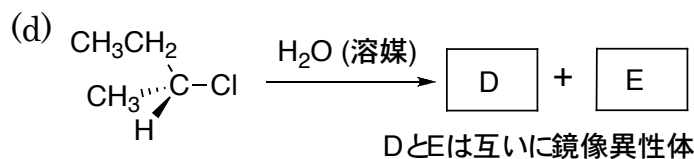
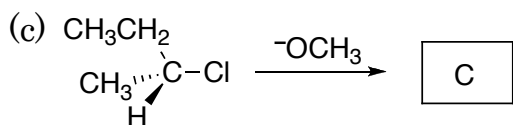
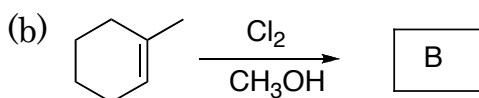
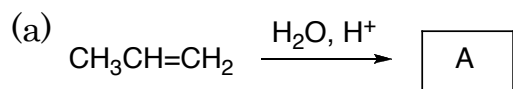
安定性大 ← 安定性小

問題 3. 次に示す反応 1~6 に関して以下の問いに答えよ。

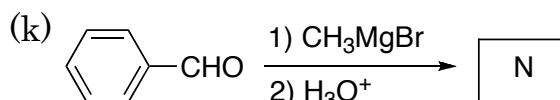
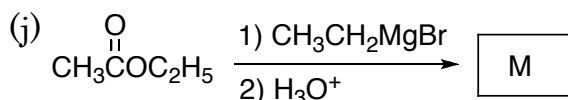
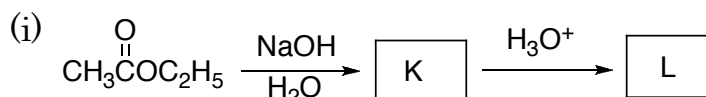
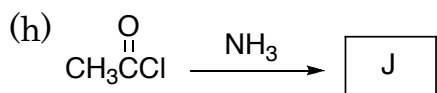
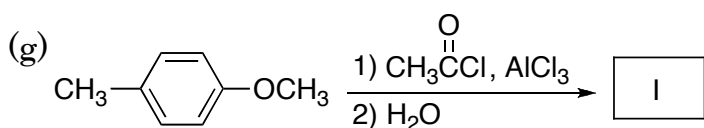


- 反応 1~6 の各段階における電子の移動を曲がった矢印を使って示せ
- 反応 1 において他の付加反応生成物はほとんど得られない。その理由を説明せよ。
- 反応 3 において得られる脱離生成物は 1 種のみである。他の脱離生成物が得られない理由を説明せよ。
- 反応 4 においてオルト置換生成物も同時に得られるが、メタ置換生成物は全く得られない。その理由を説明せよ。

問題 4. 次に示す反応に関して以下の問いに答えよ。



FとGは互いに異性体



- (1) 反応生成物 A~N を構造式で示せ。ただし、B~E は立体化学がわかるように示せ。
- (2) 反応(c)では一つの鏡像異性体のみが得られるが、反応(d)では二つの鏡像異性体を得られる。反応機構を考慮して、これらの反応結果の違いを説明せよ。
- (3) 反応(c)において $-\text{OCH}_3$ の代わりに $-\text{O}(\text{CH}_3)_3$ を用いると置換反応は起こらず、代わりに脱離反応が起こる。脱離反応が優先する理由を説明せよ。また、この時に得られる可能性のあるアルケン 3 種の構造を示せ (幾何異性体を含む)。
- (4) 反応(g)において他の異性体を得られない理由を説明せよ。
- (5) 反応(h)において合成を完結させるのに必要な NH_3 のモル数は CH_3COCl の 2 倍である。その理由を述べよ。
- (6) 反応(j)において合成を完結させるのに必要な $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ のモル数は酢酸エチルの 2 倍である。その理由を述べよ。

問題 5. CH_3MgBr または LiAlH_4 を用いて、下記の化合物を合成する反応式を例に倣って示せ。後処理に必要な酸は省略して良い。

