

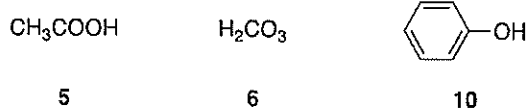
有機化学I

I - a

次の反応の平衡について、以下の問いに答えなさい。



尚、酢酸、炭酸、フェノールの pKa 値は、次の通りである。



- (1) **A** および **B** の構造式を書きなさい。
- (2) 式 (1) の酢酸と炭酸では、どちらが強い酸か。何倍強いかを pKa 値をもとに答えなさい。
- (3) 式 (2) において、反応の平衡は右側に片寄っているか、それとも左側に片寄っているか。pKa 値をもとに理由を説明しなさい。

I - b

1-メチルシクロヘキセンと Br₂との反応に於ける生成物の構造を示し、その立体化学が与えられる根拠を論ぜよ。

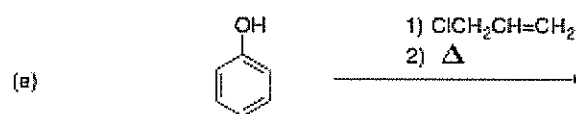
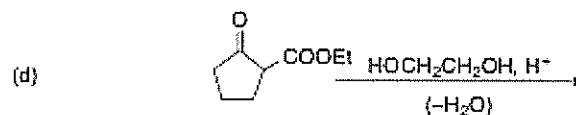
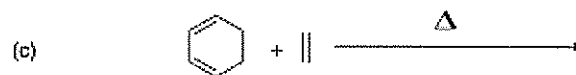
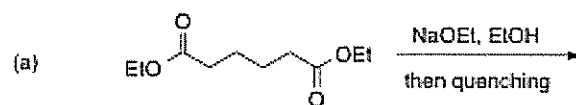
I - c

(S)-2-ブロモヘキサンを以下の試薬と反応させた時の生成物の構造を示し、その立体化学が与えられる根拠を論ぜよ。

- (1) NaI
- (2) KCN

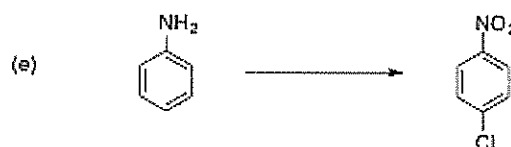
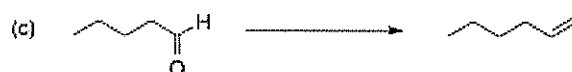
I - d

以下の反応で得られる生成物を描け。



I - e

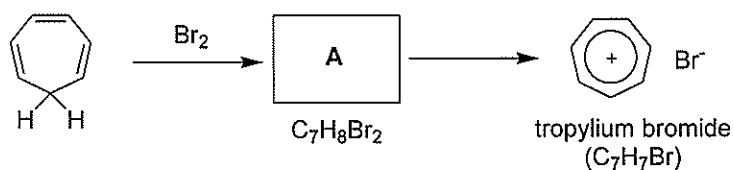
以下の分子変換のための試薬や反応条件を示せ。



有機化学II

II-a

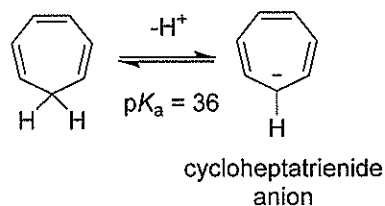
(1) シクロヘプタトリエンは臭素と反応し、化合物 A を与える。A の構造を答えよ。



(2) A を蒸留すると、トロピリウムイオンの臭化物が黄色の固体として得られる。このときの反応式を書きなさい。

(3) トロピリウムイオンの π 電子の数を答えなさい。中性分子よりイオンのほうが安定な理由を述べよ。

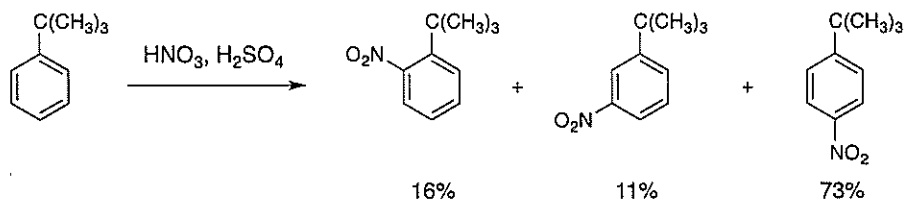
(4) 下の図は、シクロヘプタトリエンの酸性度を示している。シクロヘプタトリエニドアニオンの π 電子の数を答えよ。



(5) シクロヘプタトリエニドアニオンは、トロピリウムイオンよりはるかに安定性が低い。この理由を述べよ。

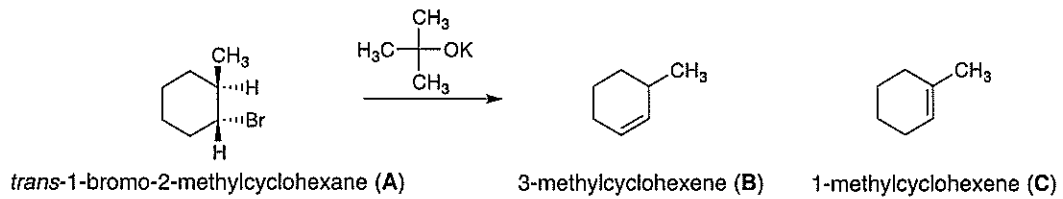
II-b

t-ブチルベンゼンをニトロ化すると、下記の選択性でオルト、メタ、パラ置換体を生じる。反応機構を含めてこの理由を説明しなさい。



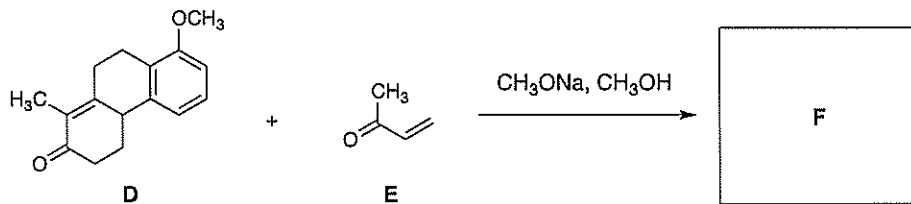
II - c

trans-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサン(A)をカリウム *t*-ブトキシドと反応させると、アンチ脱離機構のE2脱離反応を生じてメチルシクロヘキセンを与える。この反応の生成物は、3-メチルシクロヘキセン(B)か 1-メチルシクロヘキセン(C)か、答えなさい。また、反応機構を含めてその理由を答えなさい。



II - d

化合物 D と E はマイケル付加反応とアルドール縮合反応を起こして化合物 F を与える。化合物 F の構造と反応機構を答えなさい。



II - e

下記は(S)-Actinidiolide の合成の一部である。生成物 G の構造式を答えなさい。

