有機化学I

Organic Chemistry I

I - a

(1) 以下の化合物の酸の強さについて答えなさい。 Answer about the acid strength of the following compounds.

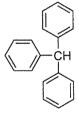
(a) CH₂FCO₂H

CHF₂CO₂H

 CF_3CO_2H

- i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。 Choose the most acidic molecule.
- ii) 最も酸性の弱い分子を選びなさい。 Choose the least acidic molecule.

(b)



- i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。 Choose the most acidic molecule.
- ii) 最も酸性の弱い分子を選びなさい。 Choose the least acidic molecule.

(c)







- i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。 Choose the most acidic molecule.
- ii) 最も酸性の弱い分子を選びなさい。 Choose the least acidic molecule.

(2) 下記の化合物を化学構造式で描きなさい。

Draw the chemical structural formula of the following compounds.

- (a) 2-bromonaphthalene
- (b) (S,Z)-5-chloro-2-hexene
- (3) 下記の化合物の安定な立体配座異性体を、いす型配座で描きなさい。

Draw stable conformational isomers of the following compounds in a chair conformation.

(a)



(b)

I - b

(1) アルコールに関する以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions for alcohols.

A NaBH₄ CH₃ Chiral Metal Catalyst OH + A (1)

C + SOCl₂ D + SO₂ (2)

C + SOCl₂
$$-HCl$$
 E $-Pyridine$ F + SO₂ (3)

Chemical Formula $C_{13}H_{14}CINO_2S$

- (a) 化合物 A の化学構造式を描きなさい。

 Draw the chemical structural formula of compound A.
- (b) アルコール **B** を IUPAC 則にしたがって命名しなさい。 Give the name of alcohol **B** according to the IUPAC rule.
- (c) 光学的に純粋なアルコール $\mathbb C$ は、酸化的速度論的光学分割で得られる。 アルコール $\mathbb C$ の立体化学を答えなさい。

The optically pure alcohol C is obtained in the oxidative kinetic resolution. Answer the stereochemistry of alcohol C.

(d) アルコール C と塩化チオニルの反応は化合物 D を与える。化合物 D の化学構造式を描きなさい。

The reaction of alcohol C and thionyl chloride gives compound D. Draw the chemical structural formula of compound D.

(e) 式(2)の反応機構を示しなさい。 Indicate the reaction mechanism of equation (2). . (f) ピリジン存在下でアルコール C と塩化チオニルの反応を行うと、中間体 E (化学式 $C_{13}H_{14}CINO_2S$) を経由して化合物 F を与える。中間体 E を化学構造式で描きなさい。

In the presence of pyridine, the reaction of alcohol C and thionyl chloride gives compound F through the formation of intermediate E (chemical formula: $C_{13}H_{14}CINO_2S$). Draw the chemical structural formula of intermediate E.

- (g) 化合物 F の化学構造式を描きなさい。

 Draw the chemical structural formula of compound F.
- (h) 式(3)の反応機構を示しなさい。 Indicate the reaction mechanism of equation (3).
- (2) 以下の人名反応の生成物を化学構造式で描きなさい。

 Draw the chemical structural formula of the products in the following name reactions.
 - (a) ウィッティヒ反応

Wittig reaction

(b) シモンズ・スミス反応 Simmons-Smith reaction

有 機 化 学Ⅱ

Organic Chemistry II

II— a

(1)以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions.

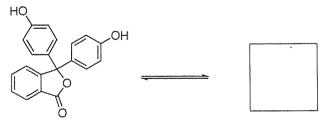
(a) アニリンの窒素原子の塩基性はメチルアミンに比べてはるかに低い。この理由を アニリンの共鳴構造を描き、説明しなさい。

The basicity of the nitrogen atom of aniline is much lower than that of methyl amine. Draw the resonance structure of aniline and explain this reason.

$$NH_2$$
 CH_3NH_2

Aniline Methyl amine (p K_b 9.4) (p K_b 3.4)

(b)フェノールフタレインは、酸塩基指示薬として知られている。pH 0 から pH 8 程度の酸性溶液中では無色であるが、pH 8 から pH 1 2 程度の塩基性溶液中では濃いピンク色を呈する。pH 8 から pH 1 2 程度の塩基性溶液中での構造を描きなさい。 Phenolphthalein is known as an acid-base indicator. It is colorless in an acid solution of pH 0 to pH 8, but it shows a deep pink color when it is in a basic solution of pH 8 to pH 12. Draw the structure in a basic solution of pH 8 to pH 12.



Phenolphthalein in acidic solution (pH 0 to pH 8)

in basic solution (pH 8 to pH 12)

(2)以下の分子は、機能性物質として開発されている。次の中から、それぞれの分子の機能を選びなさい。

The following molecules have been developed as the functional materials. Choose the function of each molecule from the following options.

耐熱性有機材料、有機 EL 素子、デンドリマー、有機超伝導体、イオン液体、不斉触媒、強誘電性液晶、有機強磁性体

heat resistant organic material, organic EL device, dendrimer, organic superconductor, ionic liquid, asymmetric catalyst, ferroelectric liquid crystal, organic ferromagnetic material

(a) (b) (c)
$$H_3C \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow PF_6$$

(3) ベンズアルデヒドとアニリンからイミンが生成する反応について答えなさい。 Answer the questions for the reaction of benzaldehyde and aniline.

Step 2

$$H^+$$
 OH_2
 $H^ B$
 OH_2
 OH_2

(a) A(ヘミアミナール)、B(イミニウムイオン)、C(イミン)の化学構造式を描きなさい。

Draw the chemical structural formula of A (hemiaminal), B (iminium ion), and C (imine).

- (b) 第1工程で酸触媒を用いると、反応速度が遅くなる。その理由を説明しなさい。 When the acid catalyst is used in the first step, the reaction rate decreases. Explain the reason.
- (c) イミンを高収率で得るためには、どうしたらよいかを答えなさい。 To get the imine in high yield, answer what to do.

II-b

以下に示した反応について答えなさい。

Answer the questions for the reaction below.

(1) 出発物質のハロゲン化物には4つ不斉炭素中心(a,b,c,d)が存在する。それぞれの不斉炭素中心の立体化学を答えなさい。

The starting material halide has four chiral carbon centers (a, b, c, d). Answer the stereochemistry of each chiral carbon center.

(2) 出発物質の化学構造式をもとにA、B、C、D に対応する原子あるいは原子団を書きなさい。

Write the atom or atomic group A, B, C, D according to the chemical structural formula of the starting material.

(3) 置換反応が進行するか、それとも脱離反応が進行するか。反応の種類 (Sn1、Sn2、E1、E2) とその反応が進行する理由を答えなさい。

Does the reaction proceed through the substitution or elimination? Answer the type of reaction (Sn1, Sn2, E1, E2) and the reason why the reaction proceeds.

(4) 生成物 E の化学構造式を描きなさい。

Draw the chemical structural formula of compound E.

(5) 生成物 E を与える反応機構を示しなさい。

Indicate the reaction mechanism giving compound E.