

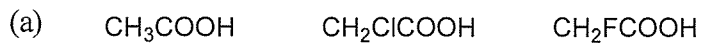
有機化学 I

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.

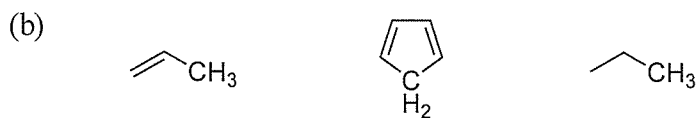


i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。

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.

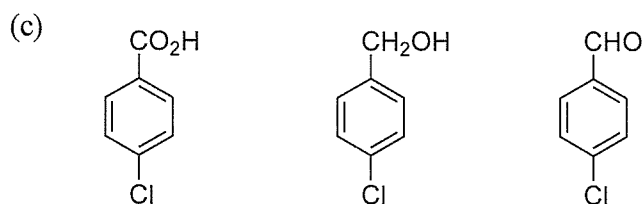


i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。

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.



i) 最も酸性の強い分子を選びなさい。

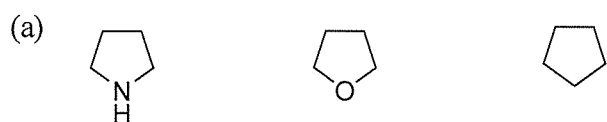
Choose the most acidic molecule.

ii) 最も酸性の弱い分子を選びなさい。

Choose the least acidic molecule.

(2) 以下の化合物の塩基の強さについて答えなさい。

Answer about the base strength of the following compounds.

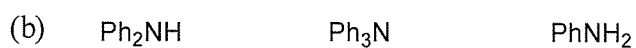


i) 最も塩基性の強い分子を選びなさい。

Choose the most basic molecule.

ii) 最も塩基性の弱い分子を選びなさい。

Choose the least basic molecule.



i) 最も塩基性の強い分子を選びなさい。

Choose the most basic molecule.

ii) 最も塩基性の弱い分子を選びなさい。

Choose the least basic molecule.

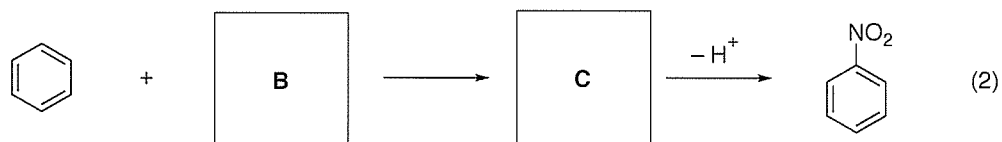
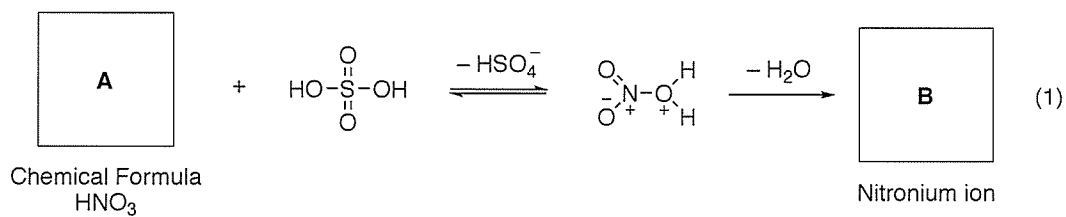
I - b

ベンゼンの反応について、以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions for the reactions of benzene.

(1) ニトロ化反応について答えなさい。

Answer about the nitration reaction.



(a) 化合物 **A**、化合物 **B** の化学構造式を描きなさい。

Draw the chemical structural formulas of compound **A** and compound **B**.

(b) 中間体 **C** の化学構造式を描きなさい。

Draw the chemical structural formula of intermediate **C**.

(c) 式 (1) の反応機構を示しなさい。

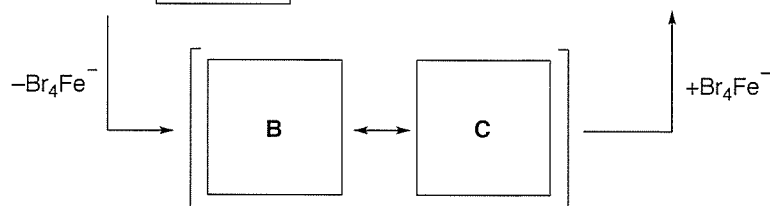
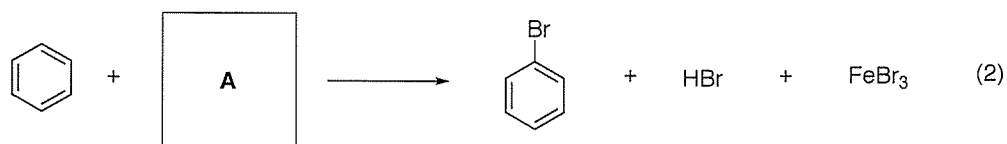
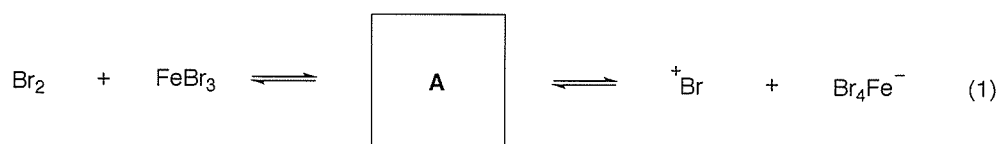
Indicate the reaction mechanism of equation (1).

(d) 式 (2) の反応機構を示しなさい。

Indicate the reaction mechanism of equation (2).

(2) 臭素化反応について答えなさい。

Answer about the bromination reaction.



(a) 反応の進行には、ルイス酸 FeBr_3 による臭素の活性化が必要である。式 (1) の複合体 **A** の化学構造式を描きなさい。

The activation of bromine by Lewis acid FeBr_3 is necessary for the progress of the reaction. Draw the chemical structural formula of complex **A** in equation (1).

(b) 式 (2) の共鳴構造 **B**、**C** を描きなさい。

Draw the resonance structure of **B** and **C** in equation (2).

(c) 式 (2) の反応機構を示しなさい。

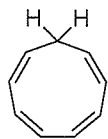
Indicate the reaction mechanism of equation (2).

有機化学Ⅱ
Organic Chemistry II

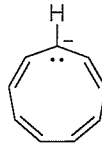
II-a

(1) シクロノナテトラエンについて、以下の問いに答えなさい。

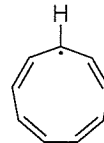
Answer the following questions for cyclononatetraene.



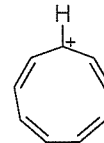
(1Z,3Z,5Z,7Z)-cyclonona-1,3,5,7-tetraene



anion



radical



cation

(a) アニオン、ラジカル、およびカチオンについて、 π 電子の数を答えなさい。

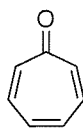
For each anion, radical, and cation species, answer the number of π -electrons.

(b) アニオン、ラジカル、およびカチオンのうち、最も安定な化合物を選びなさい。また、その理由を答えなさい。

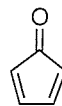
Choose the most stable compound among the anion, radical, and cation species. And, answer the reason.

(2) エノン類の反応性について、以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions for the reactivity of enones.



cycloheptatrienone



cyclopentadienone

(a) シクロヘプタトリエノンは安定である。その理由を芳香族性に基づいて説明しなさい。

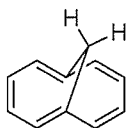
Cycloheptatrienone is stable. Explain the reason based on aromaticity.

(b) シクロペンタジエノンは、不安定で単離できない。その理由を芳香族性に基づいて説明しなさい。

Cyclopentadienone is unstable and cannot to be isolated. Explain the reason based on aromaticity.

(3) 1,6-メタノ[10]アヌレンについて、以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions for 1,6-methano[10]annulene.



1,6-Methano[10]annulene

^1H NMR は $\delta = 7.10$ ppm と -0.50 ppm の 2 本のシグナルを示し、メチレンプロトンの化学シフトは $\delta = -0.50$ ppm に観られる。

^1H NMR shows two signals at $\delta = 7.10$ ppm and -0.50 ppm, and the chemical shift of the methylene protons is observed at $\delta = -0.50$ ppm.

この分子に関する説明文の空欄に、該当する語句を答えなさい。

Fill the following blanks.

10 員環の π 電子系外側周辺にある 8 個の水素は **A** 磁場側に、10 員環内部上方にある 2 個のメチレン水素は **B** 磁場側に化学シフトする。この事実は、**C** 電流の存在を示唆する。

つまり、**C** 電流の内側の水素は強い遮蔽化を受けて **B** 磁場側に、**C** 電流の外側の水素は反遮蔽化を受けて **A** 磁場側にシフトするからである。この分子は、10 π 系が **D** 構造となり、**E** を示すものと考えられる。

Eight hydrogen atoms on the outside of the π electron system in the 10-membered ring show the chemical shift to a **A** magnetic field, and two methylene hydrogens in the 10-membered ring to a **B** magnetic field. This fact suggests the existence of a **C** current.

In other words, the hydrogen inside the **C** current undergoes strong shielding to shift to the **B** magnetic field side, the hydrogen outside the **C** current undergoes anti-shielding to shift to the **A** magnetic field side. This molecule is a **D** structure and considered to exhibit **E**.

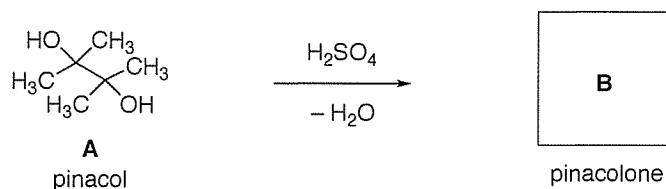
II-b

以下の問いに答えなさい。

Answer the following questions.

- (1) ジオール **A** はピナコールとよばれ、酸性条件でピナコロン **B** (IUPAC 名 : 3,3-ジメチルブタン-2-オン) を与える。この反応は、1,2-ジオールに共通する反応で、ピナコール転位とよばれる。

Diol **A** is called “pinacol”, and the reaction of diol **A** gives pinacolone (IUPAC name: 3,3-dimethyl-butane-2-one) under acidic condition. This reaction is common to 1,2-diols and called pinacol rearrangement.



- (a) ジオール **A** を IUPAC 則にしたがって命名しなさい。

Give the name of diol **A** according to the IUPAC rule.

- (b) ピナコロン **B** の化学構造式を描きなさい。

Draw the chemical structural formula of pinacolone **B**.

- (c) 反応機構を示しなさい。

Indicate the reaction mechanism.

