

有機化学 I

Organic Chemistry I

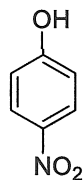
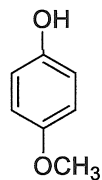
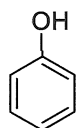
I-a

下記の分子を酸性の強いものから弱いものの順に並べなさい。またその理由を説明しなさい。

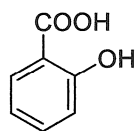
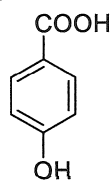
Show the order of following molecules from strong to weak acids and explain the reason.



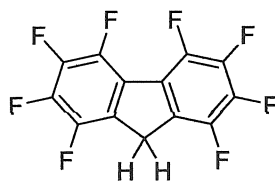
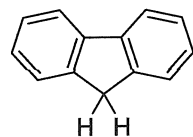
(2)



(3)



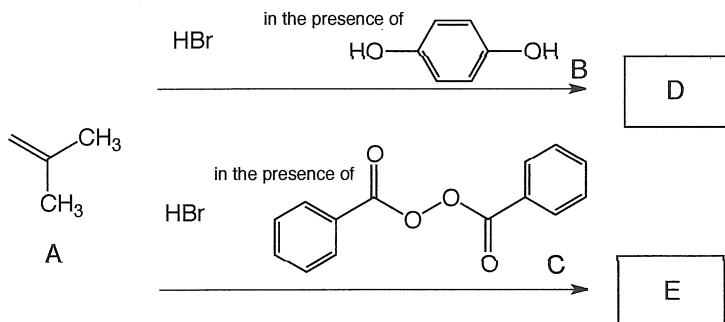
(4)



I - b

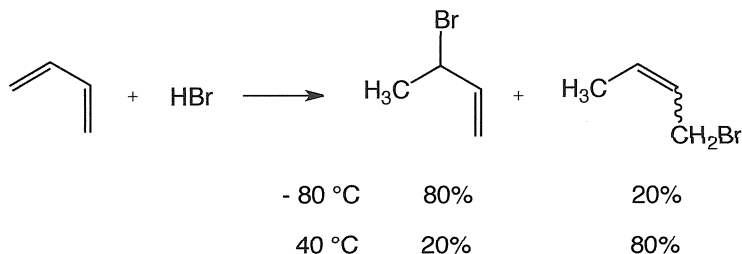
- (1) イソブチレン (A) に対する臭化水素の反応に関して、添加物としてヒドロキノン (B) を加えた場合の反応生成物 D、および過酸化ベンゾイル (C) を加えた場合の反応生成物 E の構造を書きなさい。またそれぞれの反応機構を、添加物の役割を含めて説明しなさい。

Write the structures of the product D and E in the reaction of isobutylene (A) with HBr in the presence of hydroquinone (B) or benzoyl peroxide (C), respectively. And explain the mechanism of each reaction including the role of the additives B and C.



- (2) ブタジエンと臭化水素の反応において、反応温度によって生成物の比が異なる理由について説明しなさい。

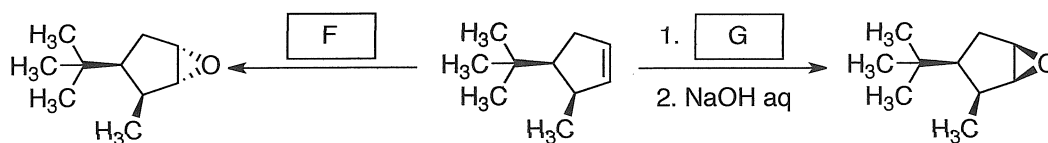
Explain the selectivity in the reaction of butadiene with HBr dependent on the reaction temperature.



I - c

以下の反応により、2種類のエポキシドをそれぞれ選択的に合成したい。

Two different epoxides are selectivity prepared by the following reaction pathways.



- (1) F、G に当てはまる適当な試薬を答えなさい。

Suggest reagents F and G.

- (2) なぜ望みのエポキシドが立体選択的に得られるか、それぞれの反応機構を示し、その理由を説明しなさい。

Explain the reason why the desired epoxides are obtained stereoselectively and draw the mechanisms.

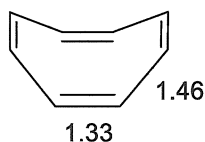
有機化学 II

Organic Chemistry II

II-a

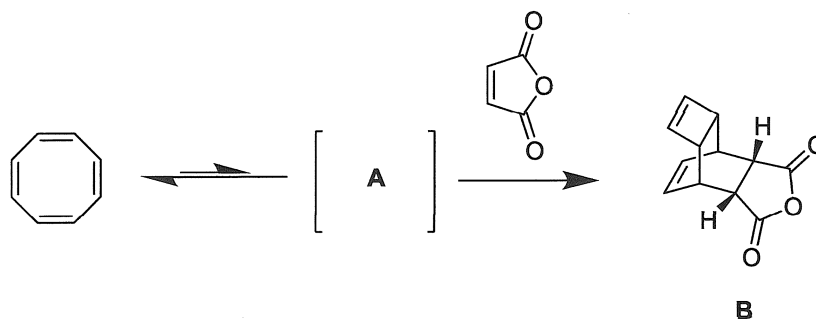
- (1) シクロオクタテトラエン (C_8H_8) は以下のようなタブ型構造を取り、炭素-炭素結合距離は 1.33 \AA および 1.46 \AA 、 1H NMR は $\delta = 5.7 \text{ ppm}$ である。この分子が芳香族であるかどうか、理由とともに答えなさい。

Cyclooctatetraene has a tub structure with the carbon-carbon bonds of 1.33 and 1.46 \AA . The 1H NMR spectrum shows a signal at 5.7 ppm . Answer whether this molecule is aromatic or not and explain the reason.



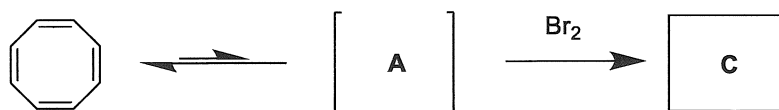
- (2) シクロオクタテトラエンは異性体 **A** を経由して、無水マレイン酸との Diels-Alder 反応により、付加体 **B** を与える。**A** の構造を書きなさい。

The Diels-Alder reaction of cyclooctatetraene with maleic anhydride to give the adduct **B** via the isomer **A**. Draw the chemical structure of **A**.



- (3) シクロオクタテトラエンは同じく **A** を経由して、1 当量の臭素と付加反応を起こす。この時の生成物 **C** の構造を書きなさい。

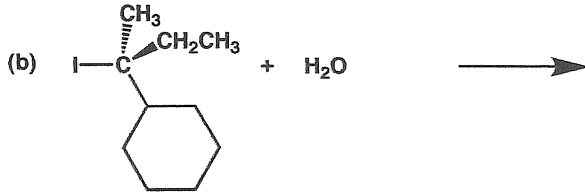
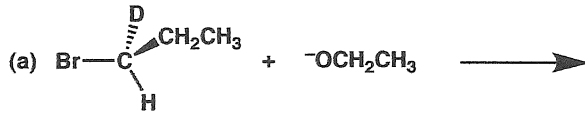
Cyclooctatetraene also reacts with an equivalent of bromine to give the adduct **C** via **A**. Draw the chemical structure of **C**.



II-b

次の求核置換反応について、下記の問いについて答えなさい。

Answer the following questions concerning nucleophilic substitution reactions.



- (1) それぞれの生成物の立体配置構造を書き、その生成物は光学活性かどうかについて示しなさい。

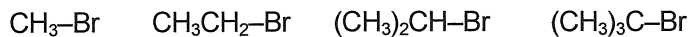
Write products with their configurations for each reaction and indicate if they are chiral or not.

- (2) それぞれの反応機構を書きなさい。

Write the mechanism of for each reaction.

- (3) ブロモ脱離基を持つ炭素上の置換基効果について、 S_N1 及び S_N2 における反応性を大きくする順に並べなさい。また、その理由を書きなさい。

As for the effect of alkyl groups of the carbon with bromo leaving group, show the order of reactivity of the following compounds in S_N1 and S_N2 reactions. Describe the reason for the order of reactivity.



II-c

以下の反応の機構を示し、生成物の立体選択性について説明しなさい。

Suggest the mechanism for the following reaction and explain the stereoselectivity of the product.

