有機化学Ⅱ 試験

2016年 8月 8日(月)

問1. 次の化合物 1-4 について、 pK_a が大きなものから順に並べよ。なお、Me はメチル基を示す。

1: MeCH₂OH

2: MeCH₂SH

3: Me₂CHOH

4: Me₃COH

間2. 次の化合物 1-4 について、沸点の大きなものから順に並べよ。

1: MeCH₂OMe

2: MeCH₂CH₂OH

3: MeCH₂CH₂Me

4: MeCH₂CH₂CH₂OH

問3. 次の求核剤 1-4 とブロモエタンとの S_N2 反応を行った。反応速度が大きいものから順に並べよ。

1: NH₃

2: H₀O

3: NaOH

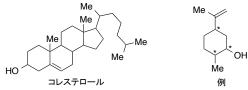
4: NaNH₂

間4. 次の化合物 1-5 のうちキラルな化合物を選び、記号を記せ。なお、Ph はフェニル基を示す。

問5. 次の反応(1)-(4)について主生成物の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。 なお、Et はエチル基を示す。

(4) EtSH
$$\stackrel{\text{I}_2}{\longrightarrow}$$

問6. コレステロールについて以下の設問に答えよ。



(1) コレステロールの構造式を解答用紙に写し、コレステロールに含まれる立体中心(不斉原子) に*をつけよ(例を参照)。

(2) この分子に存在しうる立体異性体の数を答えよ。

問7. ハロゲン化物イオンを求核剤とするハロアルカンの $S_{N}2$ 反応は可逆的である。アセトン中でヨードアルカン 1 と塩化リチウムを反応させるとクロロアルカン 2 が生成する(式 1)が、クロロアルカン 2 とヨウ化リチウムを反応させてもヨードアルカン 1 はほとんど生成しない(式 2)。 2 から 1 を得るためにはどうしたら良いか、簡潔に説明せよ。

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{I} + \text{LiCI} & \xrightarrow{\text{acetone}} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CI} + \text{LiI} & \text{(1)} \\ \textbf{1} & \textbf{2} & \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CI} + \text{LiI} & \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{I}} & \text{(2)} \\ \end{array}$$

問8. 1-クロロ-2-イソプロピルシクロヘキサン(1)の E2 反応について、以下の設問に答えよ。なお、*i*-Pr はイソプロピル(1-メチルエチル)基を示す。

(1) trans-1 と cis-1 の最安定なイス形立体配座をそれぞれ示せ。

(2) *trans-1* と *cis-1* では、どちらの E2 反応が速く進行するかを示せ。その理由を説明せよ。

(3) trans-1 の E2 反応の生成物を示せ。

(4) cis-1 の E2 反応の生成物を示せ。

(5)(3)と(4)で結果が異なる場合は異なる理由を、結果が同じ場合は同じになる理由を説明せよ。

問9. 例にならって、次の反応(1)-(4)の反応機構を示せ。

(1) EtOH
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$$
 Et₂O (2) $\xrightarrow{\text{Me}}$ OH $\xrightarrow{\text{NH}}$ ClCrO₃ $\xrightarrow{\text{NH}}$ ClCrO

問10. 次の合成経路について、以下の設問に答えよ。なお、t-Bu は第3ブチル基を示す。

(1) 化合物あるいは反応剤 A-J の構造式を示せ。

(2) 化合物 \mathbf{B} から \mathbf{C} への反応について、この反応に適した溶媒を一つ示せ。

(3) 化合物 I から J への反応について、この反応の機構を示せ。電子の移動は矢印で示せ。

(4) 化合物 J を強酸の水溶液中で撹拌すると、化合物 I とアルケン K が生成する。 K の構造式を示し、この反応の機構を説明せよ。

間11. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。

(1)(R)-3-methylheptane

(2) methyl (S)-2-amino-3-phenylpropanoate

(3) (S)-3-hydroxybutanoic acid

(4) (2S,4R)-4-ethyl-2-(phenylmethyl)cyclopentanone

(5) (R)-3-chloro-4-methyl-1-pentene