

2013 年度 有機化学 I 試験問題 [答案用紙(1枚のみ)は表裏とも使用可。問題用紙は持ち帰ること。]

1. 次のそれぞれについて、示された条件に従って化合物を並べよ。

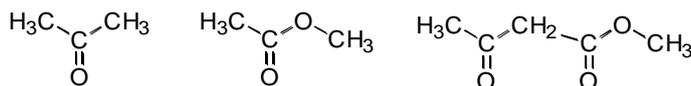
1) 酸性度が高い(= $pK_a$ の小さい)順に



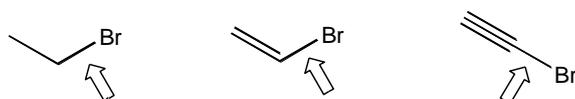
2) 酸性度が高い順に



3) 酸性度が高い順に



4) 矢印で示した結合の結合長が長い順に



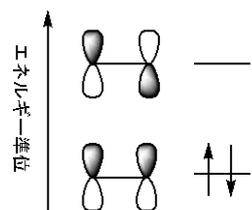
2. アリル基(allyl group, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-, sp<sup>2</sup>混成軌道を持つ炭素が3つ連結したもの)に関する以下の問いに答えよ。

1) 右の例に従って allyl group の3つの π 軌道の概形を示せ。

2) 右の例に従って, allyl cation (陽イオン), allyl radical, および allyl anion (陰イオン)の電子配置を示せ。

3) 上の2)で挙げた3種の反応活性種は, いずれも両端の炭素上でのみ反応が起こり, 中央の炭素上では反応は起こらない。その理由を説明せよ。

(例)  
エチレン(ethylene)の  
π 軌道と電子配置



3. 化合物の酸性度に関する以下の問いに答えよ。

1) ベンズアルデヒド(benzaldehyde, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO)の共鳴構造式を描き, それに基づいて *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド (*p*-hydroxybenzaldehyde,  $pK_a = 7.66$ )の酸性がフェノール(phenol,  $pK_a = 9.94$ )よりも高い理由を述べよ。

2) 安息香酸(benzoic acid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH), *p*-メトキシ安息香酸 (*p*-methoxybenzoic acid), *m*-メトキシ安息香酸 (*m*-methoxybenzoic acid), の  $pK_a$  はそれぞれ 4.21, 4.47, 4.09 である。酸性度がこのような序列になる理由を述べよ。(methoxy = CH<sub>3</sub>O-)

4. 化合物の酸性度・塩基性度に関する以下の問いに答えよ。

1) ここに2種の含窒素複素環化合物(環の構成原子の中に1つ以上の窒素を含む環状化合物)があって, その塩基性度は互いに異なっており, また酸性度もやはり互いに異なるという。そのような条件を満たす2つの化合物を構造式で示し, 化合物名を日本語もしくは英語で書け。

2) 両者のうち塩基性度が高い(= $pK_{aH}$ つまり共役酸の  $pK_a$  が大きい)のはどちらか。その理由も述べよ。

3) 両者のうち酸性度が高いのはどちらか。その理由も述べよ。

5. スペクトルによる有機化合物の構造決定に関連した以下の問いに答えよ。

1) 分子式が  $C_4H_8O$  で 炭素-炭素二重結合をもたない化合物を、構造式で全て書き出せ。立体異性体は考慮しなくてよい。

2) 下記のスペクトル(A), (B), (C)は、上記の 1)に該当するいずれかの化合物のものである。各スペクトルに合致する化合物はそれぞれどれか。なお、 $^1H$  NMR において、例えば(四重線, 2H)というのは、4本に分裂したシグナルが、相対ピーク面積 2 で観察される、という意味である。

(A) IR:  $1722\text{ cm}^{-1}$  に大きなピーク。 $^{13}C$  NMR: 0 ppm から 70 ppm の範囲に3本のピーク。その他に 209 ppm に1本のピーク。 $^1H$  NMR: 1.06 (三重線, 3H), 2.14 (一本線, 3H), 2.45 (四重線, 2H)。

(B) IR:  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上および  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近には特徴的なピークなし。 $^{13}C$  NMR: 0 ppm から 70 ppm の範囲に3本のピーク。 $^1H$  NMR: 1.34 (一本線, 6H), 2.61 (一本線, 2H)。

(C) IR:  $3300\text{ cm}^{-1}$  に幅広いピーク。 $^{13}C$  NMR: 0 ppm から 70 ppm の範囲に3本のピーク。 $^1H$  NMR の情報はない。(複数の候補が考えられる。可能性のある構造を全て選び出すこと。)

6. 1,3-ジメチルシクロヘキサン(1,3-dimethylcyclohexane)には cis 体と trans 体の 2 種類の立体異性体があり、それらは互いに [ X ] の関係にある。

1) [ X ] に当てはまる適切な化学用語を日本語または英語で述べよ。

2) cis および trans 体の 1,3-dimethylcyclohexane について、それぞれの化合物の最安定な構造を、いす型 cyclohexane に methyl 基を2つ描き入れた形で示せ。

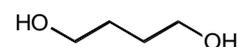
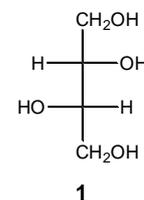
7. 化合物1は L-(+)-トレイトール(L-(+)-threitol)である。これに関して以下の問いに答えよ。

1) L-(+)-threitol の(+)とは何を意味しているか簡潔に書け。

2) この化合物には L-(+)-threitol 自身を含め全部でいくつの立体異性体が存在するか？

3) L-(+)-threitol を、IUPAC 命名法に従って命名せよ。立体化学は RS 表記を用いること。

4) 右の構造式に2つの OH を加えて D-(-)-threitol の構造を完成させよ。



8. キラルな化合物の一方のエナンチオマーのみを得ることは医薬の開発などにおいて重要である。一方のエナンチオマーのみを得る方法にはいくつかあるが、そのうちの1つを挙げ、簡潔に説明せよ。