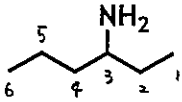


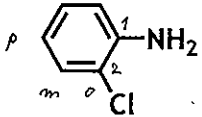
有機化学 II 小テスト No.1 (4/24)

氏名
学生番号

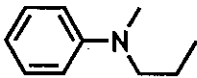
1. 以下に示した化合物に 2 つ以上の名称をつけよ。



3-Hexanamine, 3-Aminohexane



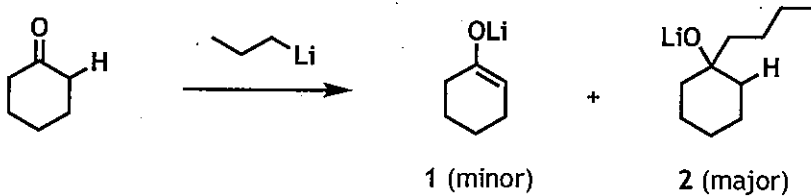
2-Chlorobenzaniline, o-Chloroaniline



N-Methyl-N-propylbenzenamine
N-Methyl-N-propylaniline

Methyl と Propyl の位置に注意 (優先順位)

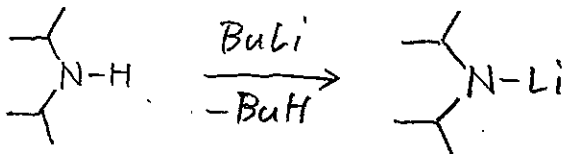
2. ある有機化合物を合成するにあたり、シクロヘキサノンのリチウムエノラート 1 が必要になった。そこで、シクロヘキサノンに対してブチルリチウム ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$) を作用させたが、目的とするエノラート 1 は少量しか得られず、主生成物はブチルリチウムがカルボニル基に求核付加した 2 であった。エノラート 1 を収率よく得る反応剤を、その理由とともに答えよ。



Lithium Diisopropyl Amide (LDA) を使う。



[調製法]



[特徴]

- アミドイオン \Rightarrow 塩基性高い
- かさ高い \Rightarrow 求核性低い

☆ 酸性度は共役塩基の
安定性で考えよ

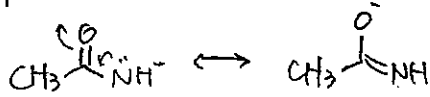
有機化学 II 小テスト No.2 (5/1)

氏名
学生番号

1. 以下に示した化合物を CH_3NH_2 と比較した場合、酸あるいは塩基としてどちらが強いのか。理由とともに答えよ。

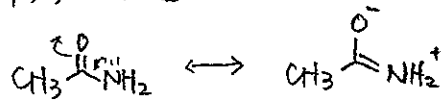
(1) CH_3CONH_2

より強い酸



共役塩基がカルボニル基の誘引効果で共鳴により安定化

より強い塩基



共鳴効果により孤立電子対の塩基性が弱まる

(2) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NCH}_3$

より弱い酸

H^+ の源は C=C 結合

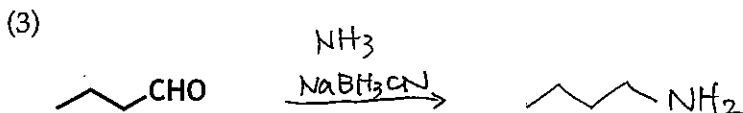
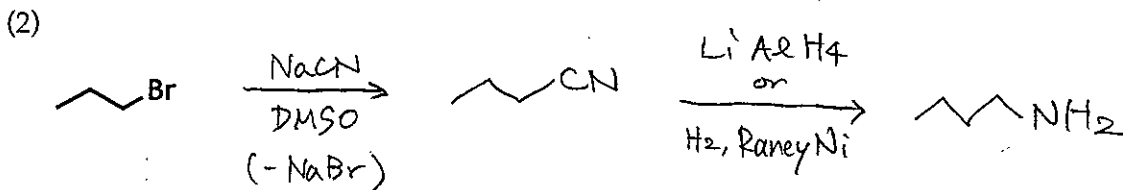
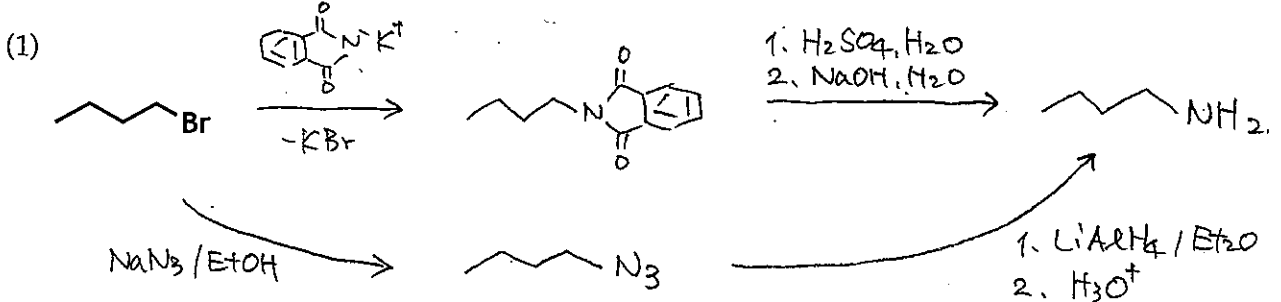
(むしろ酸と見做すことがない)

より強い塩基

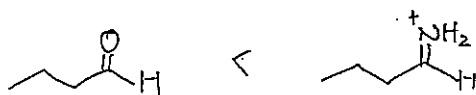
混成: sp^2 vs sp^3 (CH_3NH_2)

sp^2 性 ↑ ⇒ 孤立電子対の「拘束」 ⇒ 塩基性 ↓

2. 以下に示した出発原料から 1-butanamine を選択的に合成する方法を考えよ。



☆ なぜ NaBH_4 より NaBH_3CN がいいか？



カルボニル基より NH_2 が、 π 電子を強引的に引き出す。

■ NaBH_3CN を用いると酸性 ($\text{pH} \approx 2-3$) になる。
⇒ NH_2 の活性化

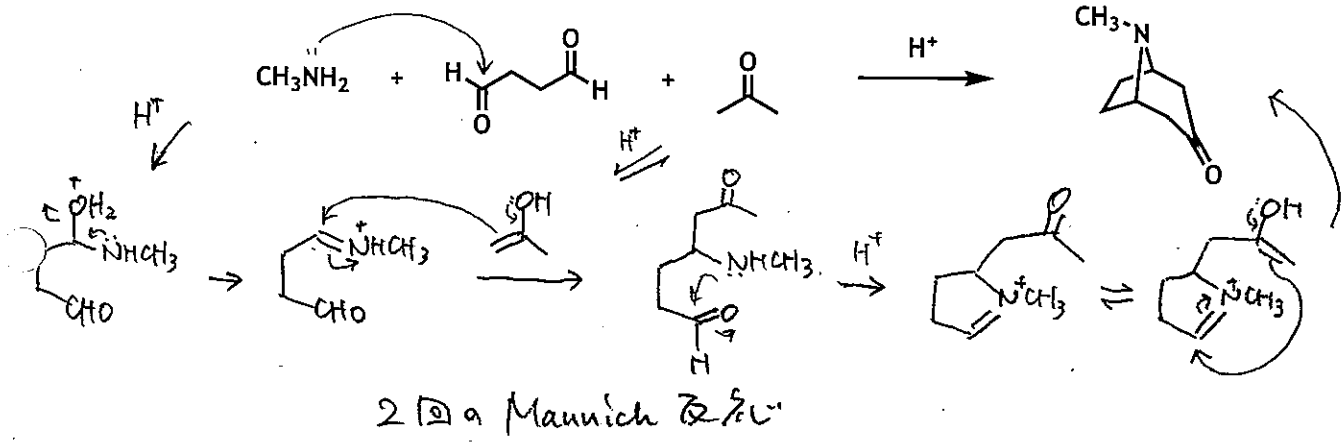
■ NaBH_3CN の還元性は NaBH_4 より低い。
(CN の電子吸引効果のため)
⇒ 選択性がより顕著になる

有機化学 II 小テスト No.3 (5/8)

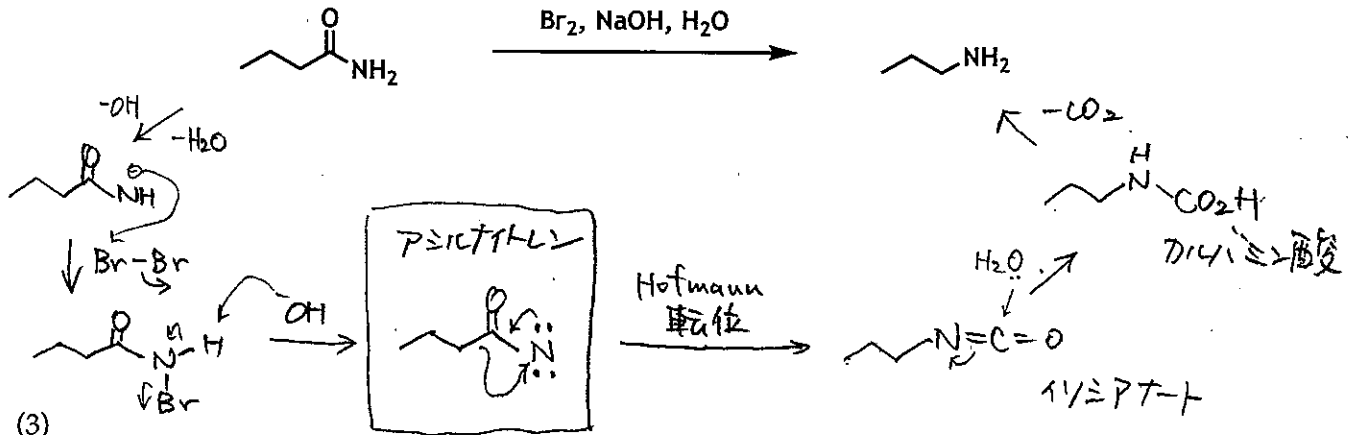
氏名
学生番号

1. 以下に示した反応の機構を記せ。

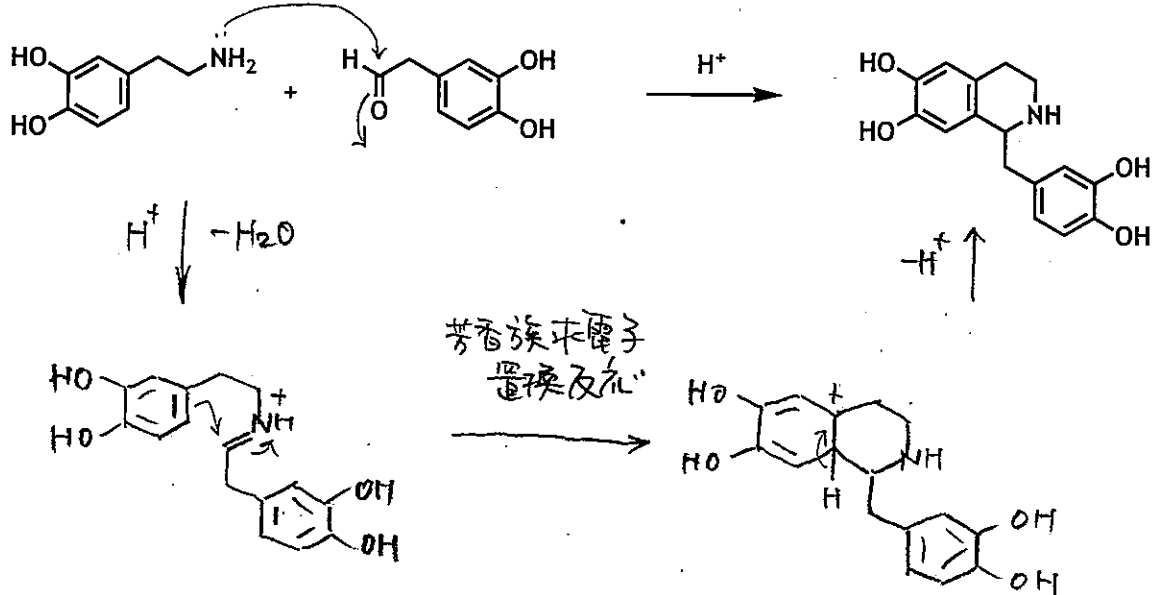
(1)



(2)



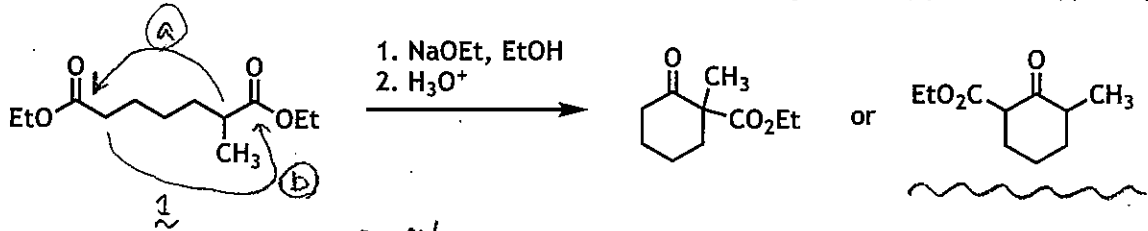
(3)



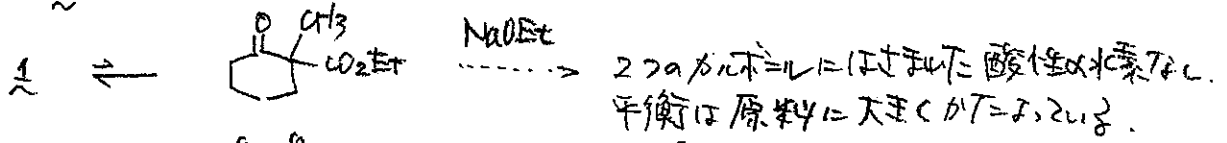
有機化学II 小テスト No.4 (5/15)

氏名
学生番号

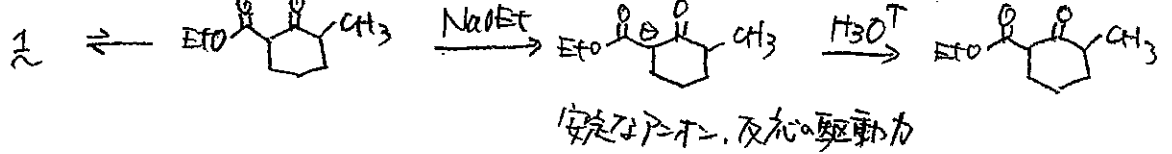
1. 以下に示した反応で実際に得られるのはどちらの化合物か。その理由とともに答えよ。



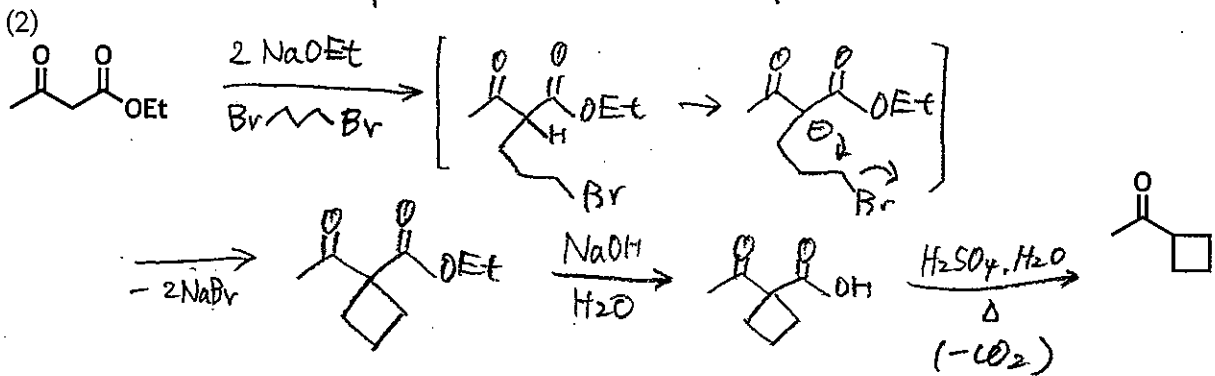
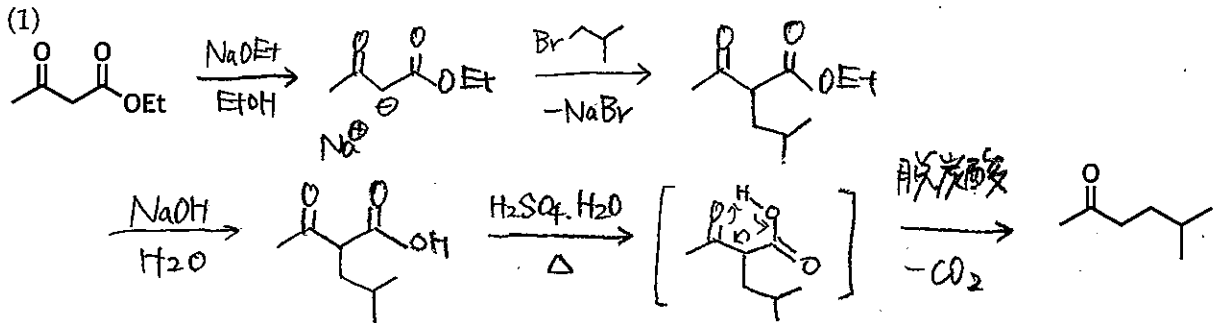
経路①



経路②



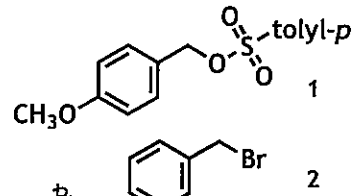
2. アセト酢酸エチルを出発物質に用いて、以下の化合物を得る方法を考えよ。



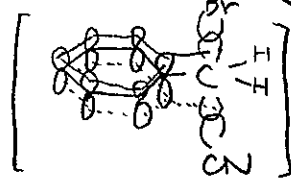
有機化学 II 小テスト No.5 (6/12)

氏名
学生番号

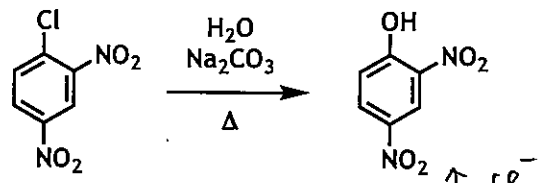
1. ベンジル位炭素上での求核置換反応は、他の炭素上でのそれに比べて進行しやすい。例えば、化合物 1 の加アルコール分解は S_N1 機構で速やかに進行する。生成するベンジル型カルボカチオン中間体がベンジル型共鳴のため安定であることが、高い反応性と S_N1 機構の所以である。さて、化合物 2 とシアン化物イオン (^-CN) の反応は、 S_N2 機構で進行するが、これも一般的なプロモアルカンの反応に比べると約 100 倍速く進行する。その理由を述べよ。



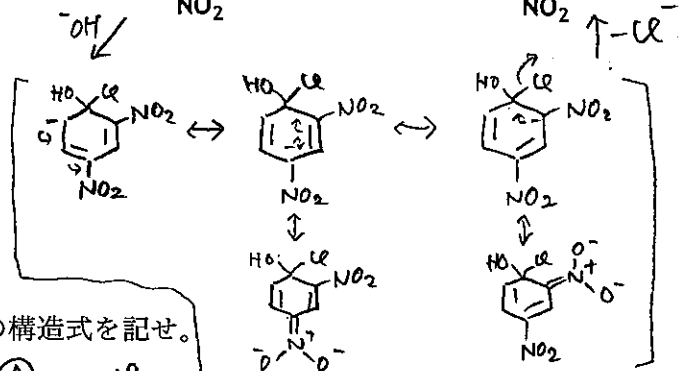
S_N2 反応の遷移状態において、
反応中心炭素とベンゼン環に軌道の
重なりが可能になる。この軌道間
相互作用により遷移状態が安定化される。⇒ 反応加速



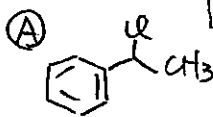
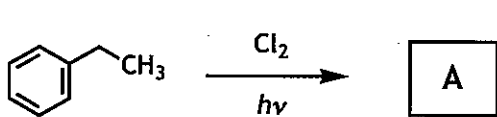
2. クロロベンゼン誘導体をフェノール誘導体に温和な条件で変換するのは容易ではない。ところが、右図のように塩素原子のオルト位やパラ位にニトロ基などの電子求引基があると、イプソ位での置換が容易に起こる。その理由を反応機構とともに答えよ。



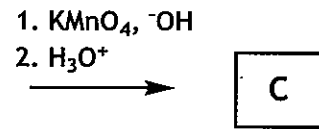
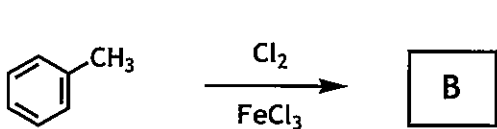
- 本反応は、付加-脱離機構からなる芳香族求核置換反応である。
- ^-OH の付加により生じる負電荷が NO_2 基が隣接する共鳴により、非局在化される (反応促進効果)



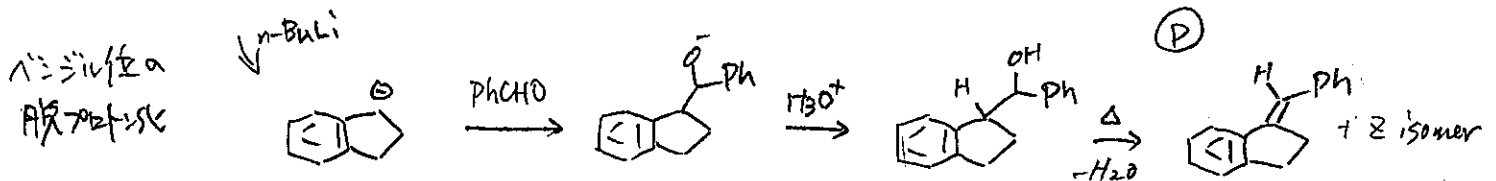
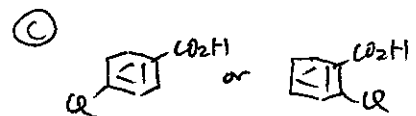
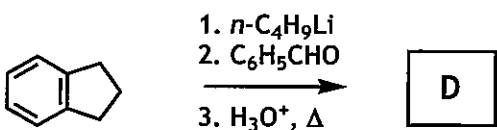
3. 次に示した反応で得られる化合物 A~D の構造式を記せ。



ベンジルラジカルを経由する塩素化



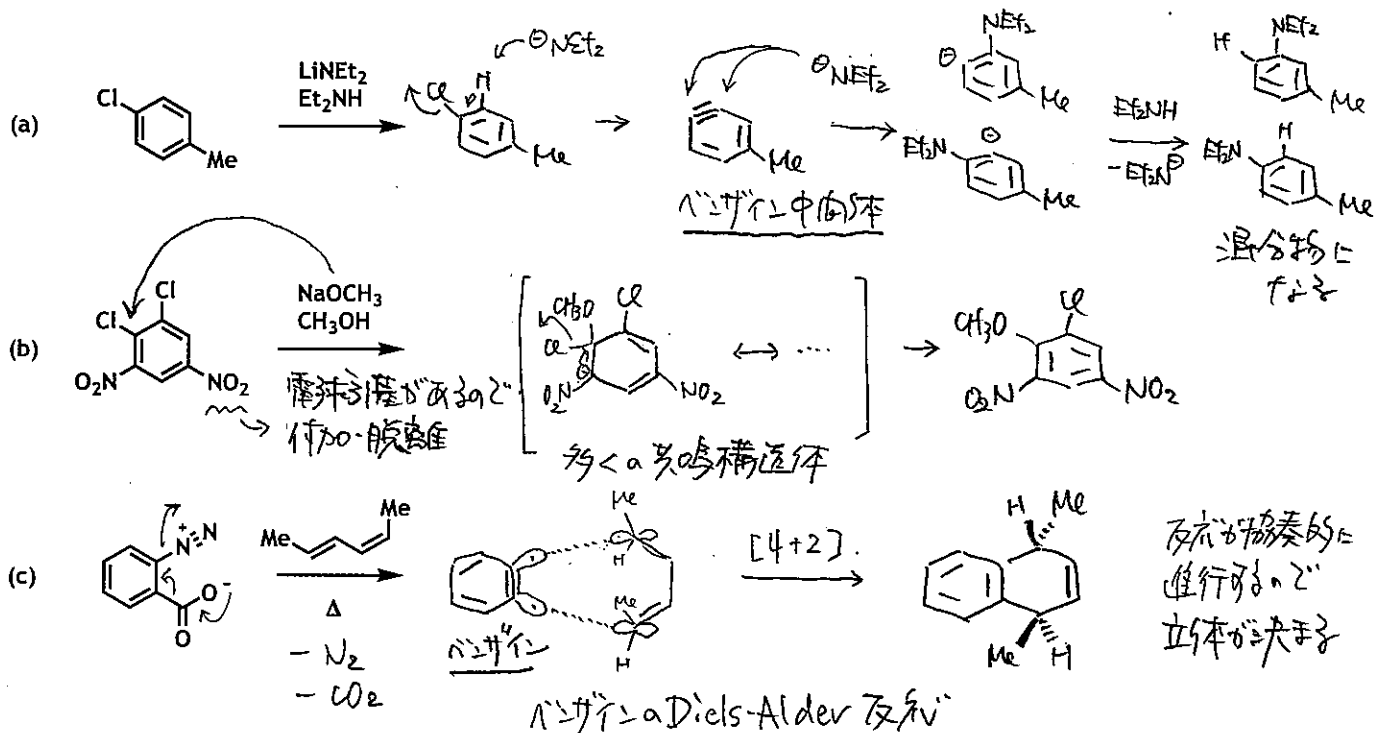
② 芳香族求核置換反応 (15章) 付置基はオルト/パラ配向 (16章)



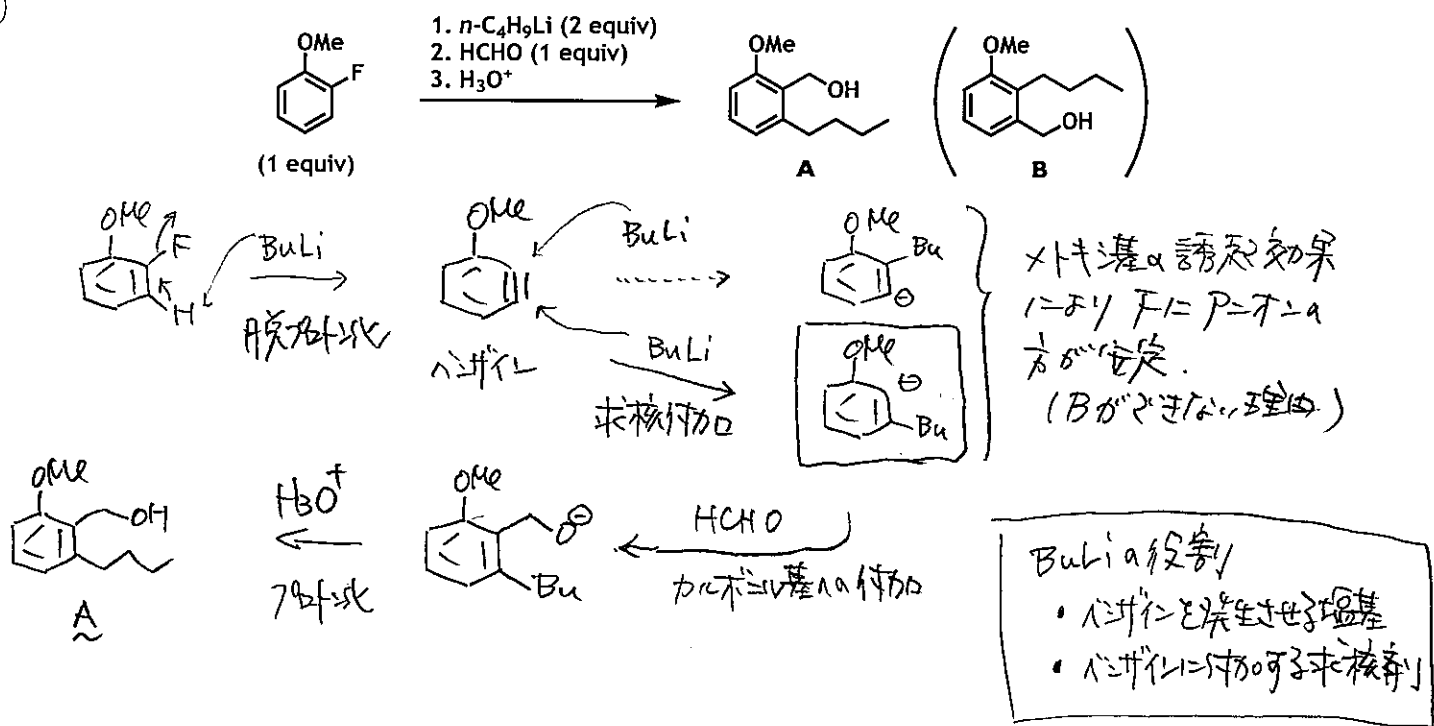
有機化学 II 小テスト No.6 (6/19)

氏名
学生番号

1. 以下に示した反応で得られる生成物を反応機構とともに記せ。ただし、(c)については生成物の相対立体化学がわかるように構造式を書くこと。



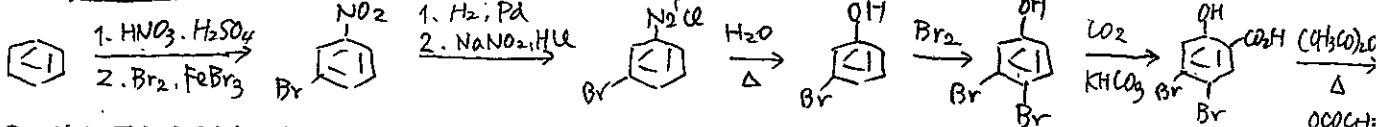
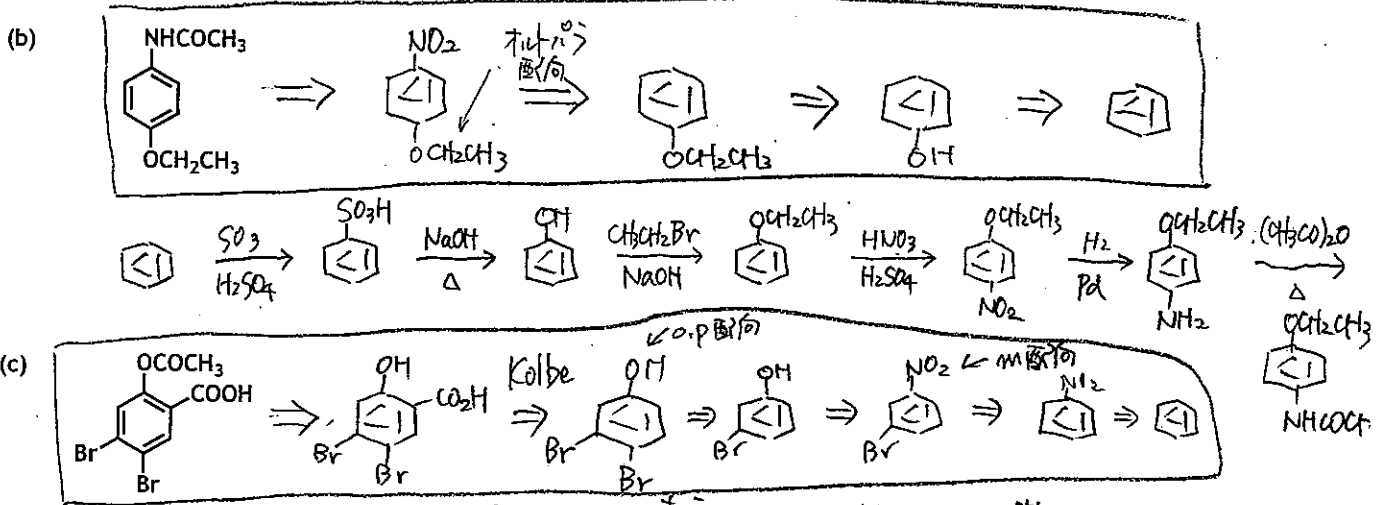
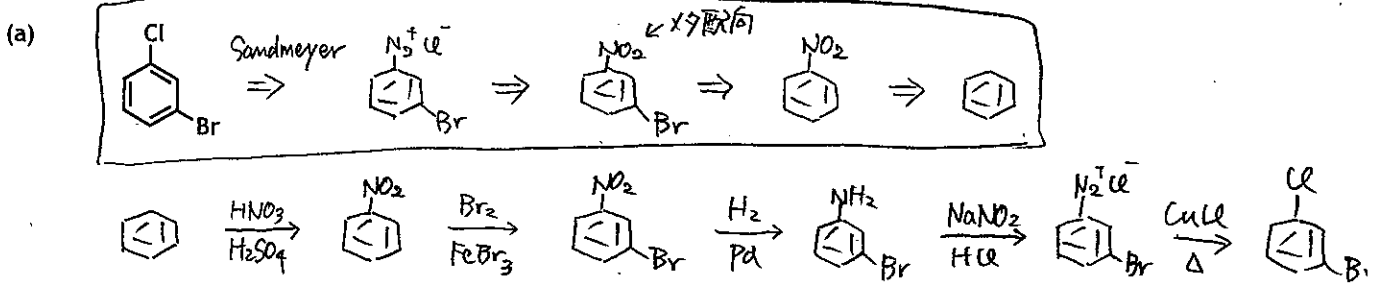
2. 以下に示した変換反応によって化合物 **A** が生成する機構を記せ。また、化合物 **B** が生成しない理由についても言及せよ。



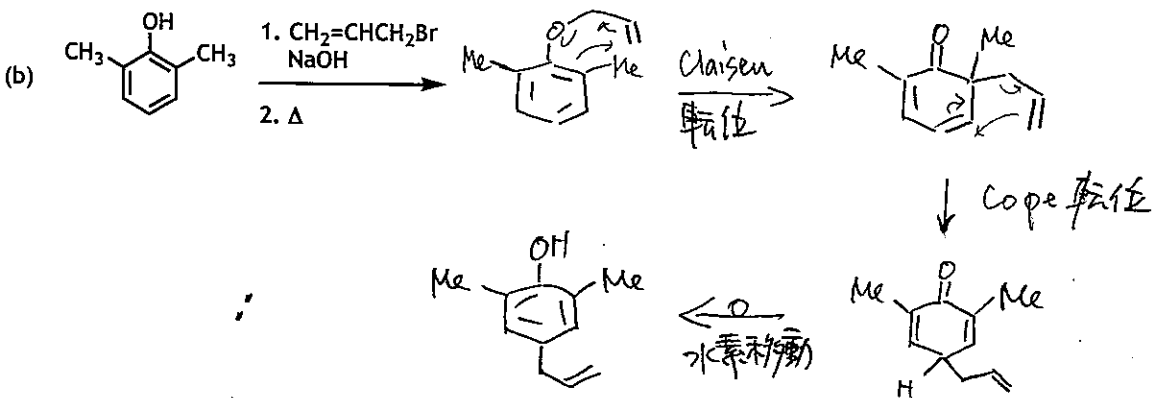
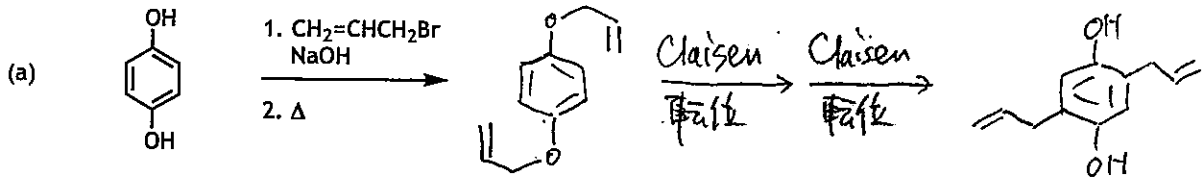
有機化学 II 小テスト No.7 (6/26)

氏名
学生番号

1. ベンゼンを出発原料にして、以下の化合物の合成ルートを考案せよ。



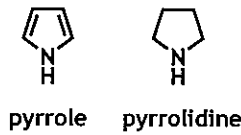
2. 次に示した反応で得られる生成物を答えよ。



有機化学 II 小テスト No.8 (7/10)

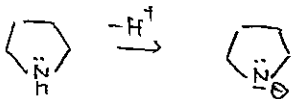
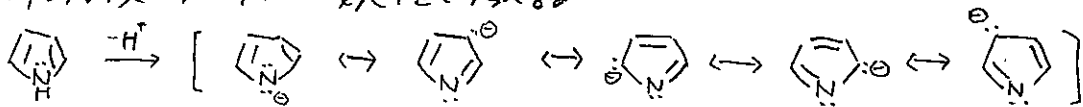
氏名
学生番号

1. ピロールとピロリジンに関する、以下の設問に答えよ。



(a) ピロールはピロリジンに比べて酸性度が高い。その理由を答えよ。

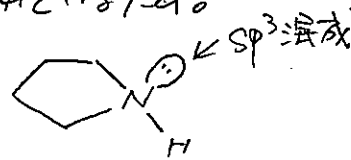
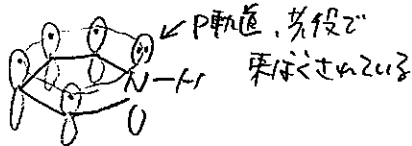
★ 脱プロトン化後のアニオンの安定性が大きい。



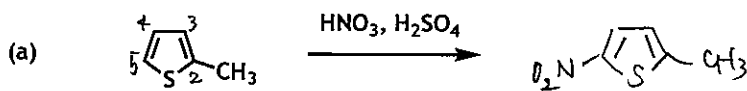
理由: ① 負電荷の非局在化
② N 原子が sp^3 から sp^2 に変化する (S 性が増加)

(b) ピロールはピロリジンに比べて塩基性度が低い。その理由を答えよ。

★ lone pair が π 系に参画しやすいため。



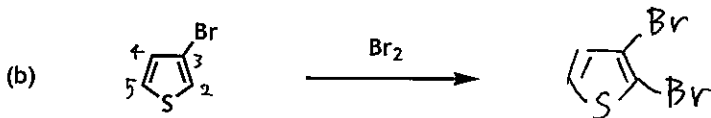
2. 以下に示した反応で得られる主生成物をその理由とともに答えよ。



★ チオフェン環に F 子配向性: $C5 \gg C3, C4$

★ メチル基によるオルトパラ配向性: $C3, C5 \gg C4$

} $C5$ で反応が進行する



★ チオフェン環に F 子配向性: $C2, C5 \gg C4$

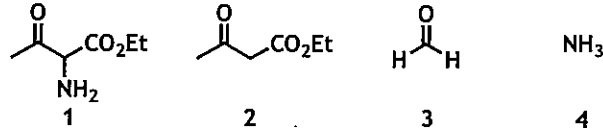
★ Br 基に F 子オルトパラ配向性: $C2, C4 \gg C5$

} $C2$ で反応が進行する

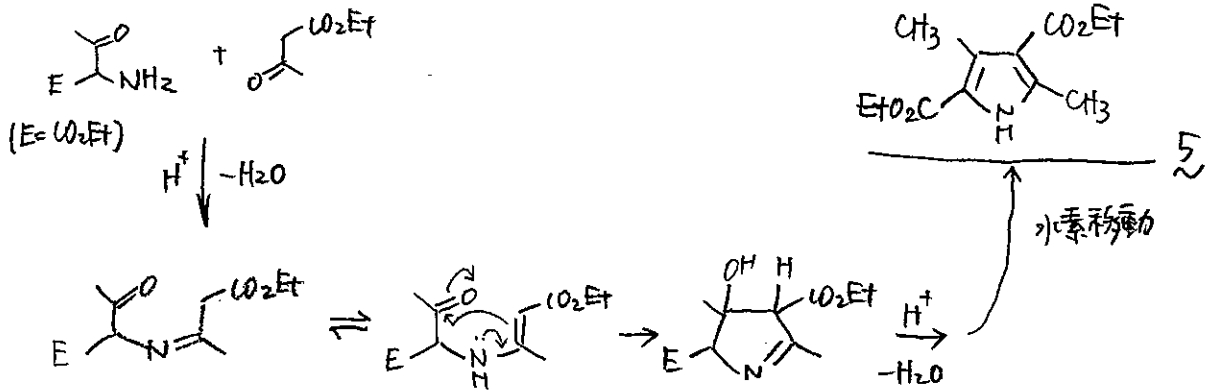
有機化学 II 小テスト No.9 (7/17)

氏名
学生番号

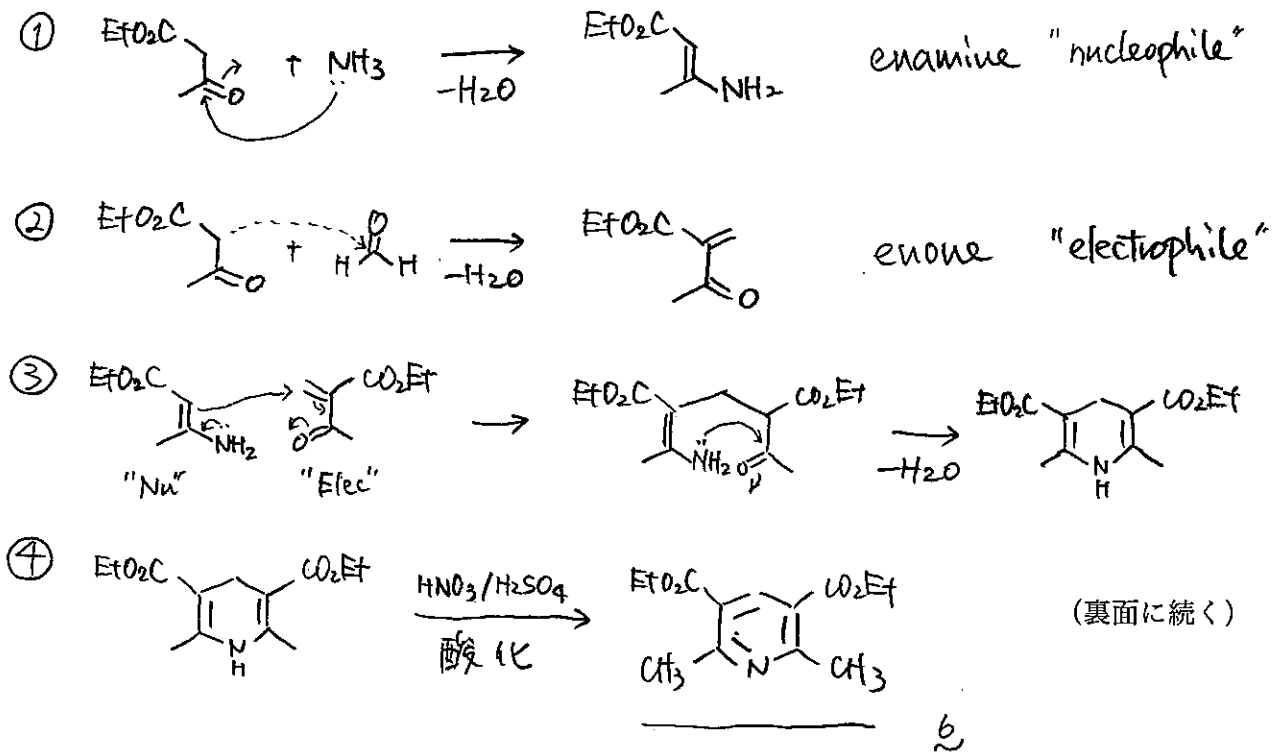
1. 以下に示した4つの化合物を用いるとヘテロ環が合成できる。設問に答えよ。



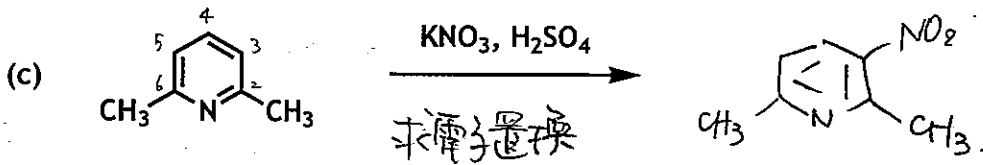
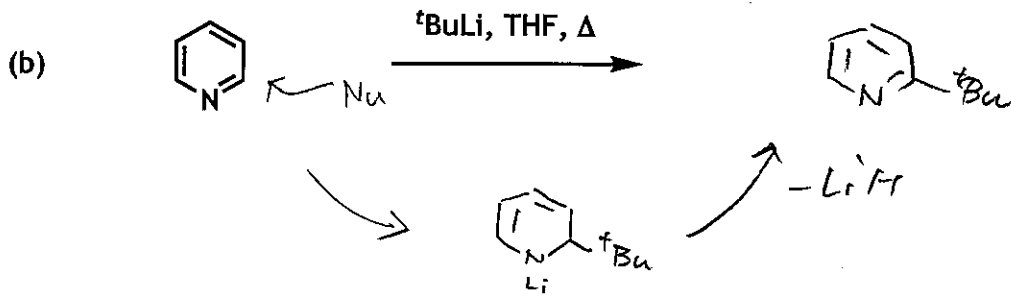
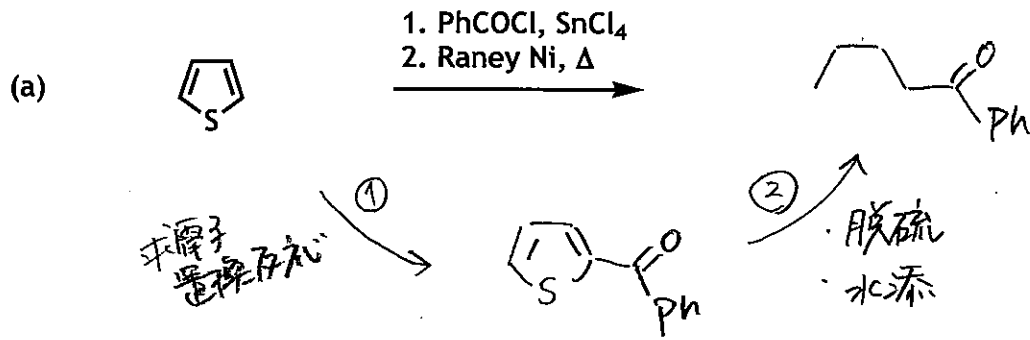
(a) 1と2の酢酸溶液を加熱すると置換ピロール5ができる。
5の構造を反応機構とともに記せ。(Knorrのピロール合成法)



(b) 2、3、4を縮合させた後に HNO₃/H₂SO₄で酸化すると置換ピリジン6ができる。
6の構造を反応機構とともに記せ。(Hantzschのピリジン合成法)



2. 以下に示した反応で得られる主生成物を答えよ。



★ 吡啶環は 3 位 配向性
 ★ 硝基基は o,p-配向性 } 3 位が "match" 分子

