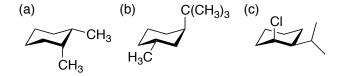
2017 年度有機化学 1 および演習第 13 回 (2017.07.20) (2016 年度以前入学者は有機化学序論)

担当 山下 誠 居室 1 号館 10 階 1031 号室

e-mail makoto@oec.chembio.nagoya-u.ac.jp

[期末試験模擬問題]制限時間90分・終わった人は途中退出を認めるので挙手・分子模型のみ持ち込み可 次に示した点に注意しながら問に答えよ。問題数が多いため上手にペース配分すること。

- ・化合物の構造式を答える問題においては Kekulé 構造、簡略化した式、結合を直線で示す式、Lewis 構造 式など、いずれの表記でも正解とする。
- ・説明問題において適切な図(中間体の構造や破線-くさび形表記を用いた炭素の立体など)を示していない 解答は減点とする。
- ・説明問題において過度に短い説明(~のため、など)、論理的に飛躍が見られる説明は減点とする。 自分が有機化学を理解していることを主張するように専門用語を適切に使用して説明すること。
- 次に示した用語の定義を説明せよ。
 - (a) 燃燒熱
 - (b) 結合角ひずみ
 - (c) 1.3-ジアキシアル相互作用
 - (d) ジアステレオマー
 - (e) ラセミ体
- 次に示したシクロヘキサン誘導体の環反転した異性体の構造を描き、相対的な安定性を答えよ。 2.



一般に 5-methyl-1,3-dioxane における環反転では methylcyclohexane に比べてアキシアルとエクアト リアルのエネルギー差が小さい。理由を説明せよ。必要ならば図を用いて説明すること。

- 4. リボ核酸(RNA)の構造の基礎となるリボースは次の構造を持っている。問に答えよ。
 - リボースにはキラル中心がいくつあるか答えよ。 (a)
 - リボースには立体異性体がいくつあるか答えよ。 (b)
- リボースのエナンチオマーの構造を描け。 (c)
- リボースのジアステレオマーのうち、ホルミル基(アルデヒド)の結合した炭素の立体が (d) リボースと同じ異性体の構造を全て描け。

5. 2-methylpropane を熱分解した際に生成すると考えられる化合物を可能な限り記せ。ただし熱分解反応の開始は C-C 結合の切断だけであると仮定し、アルカン分子の結合解離エネルギーについてまとめた以下の表 3-2 を用いて考えよ。説明も合わせて述べること。

| Compound | DH° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)] | Compound | <i>DH</i> ° [kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)] |
|--------------------------------|---|---|--|
| CH₃+H | 105 (439) | CH ₃ +CH ₃ | 90 (377) |
| $C_2H_5 \rightarrow H$ | 101 (423) | $C_2H_5 \rightarrow CH_3$ | 90 (377) 89 (372) 88 (368) 88 (368) 87 (364) 85 5 (358) |
| $C_3H_7 + H$ | | $C_2H_5 + C_2H_5$ | 88 (368) 2 |
| $(CH_3)_2CHCH_2 \rightarrow H$ | 101 (423) | $(CH_3)_2CH \rightarrow CH_3$ | 88 (368) |
| $(CH_3)_2CH + H$ | 101 (423) 101 (423) 98.5 (412) 96.5 (404) | (CH ₃) ₃ C+CH ₃ | 87 (364) |
| $(CH_3)_3C \rightarrow H$ | 96.5 (404) | $(CH_3)_2CH \rightarrow CH(CH_3)_2$ | 85.5 (358) |
| | | $(CH_3)_3C + C(CH_3)_3$ | 78.5 (328) |

- 6. 異性体の関係にある 2-methylpropane と butane について次の問いに答えよ。
 - (a) 両方の構造式を示し、全ての水素について炭素の級数を区別して 1°, 2°, ···の形式で記せ。
 - (b) これらの等モル混合物を 25°C でラジカル的にモノクロロ化して得られる可能性のある生成物の構造式を解答欄に全て記せ。
 - (c) (b)で解答欄に記載した化合物の構造式に **A**, **B**, …とラベルを記し、それらの生成する比を **A**: **B**: … = p:q: … (p, q, …は整数)という形式で記し、最も多く生成する化合物を四角で囲め。 ただしクロロ化における反応性の比は 3°: 2°: 1°=5:4:1 (25°C)とする。
 - (d) (c)では 2-methylpropane と butane のどちらが多く反応したか答えよ。
 - (e) 同様にこれらの等モル混合物を 150 °C でモノブロモ化して得られる可能性のある生成物の構造式を記し、それらの生成比と最も多く生成する化合物を(c)と同様の形式で答えよ。ただしブロモ化における反応性の比は 3° : 2° : 1° = 1700: 10: 10: 11: 11: 11: 12: 13: 13: 13: 14: 15: 15: 15: 15: 16: 17: 18: 17:
 - (f) (e)では 2-methylpropane と butane のどちらが多く反応したか答えよ。
- 7. 右に示した I-メントールに関して次の問いに答えよ。
 - (a) 解答欄の構造のうち不斉炭素に*をつけて、全ての立体配置を R.S 表示で示せ。
 - (b) *I-*メントールの IUPAC 名を記せ。
 - (c) 1-メントールの構造をいす型配座のシクロヘキサン環で書き、環反転した構造も共に書け。
 - (d) *I*-メントールのジアステレオマーの構造をどれか一つ書け。
- 8. 次に示した分子中に矢印で示された炭素の立体配置を R,S 表示で示せ。

9. 今後の参考にするので、時間に余裕があれば講義全体の感想・改善案などを書いて下さい。必須ではありませんし、点数にも全く関係ありません。