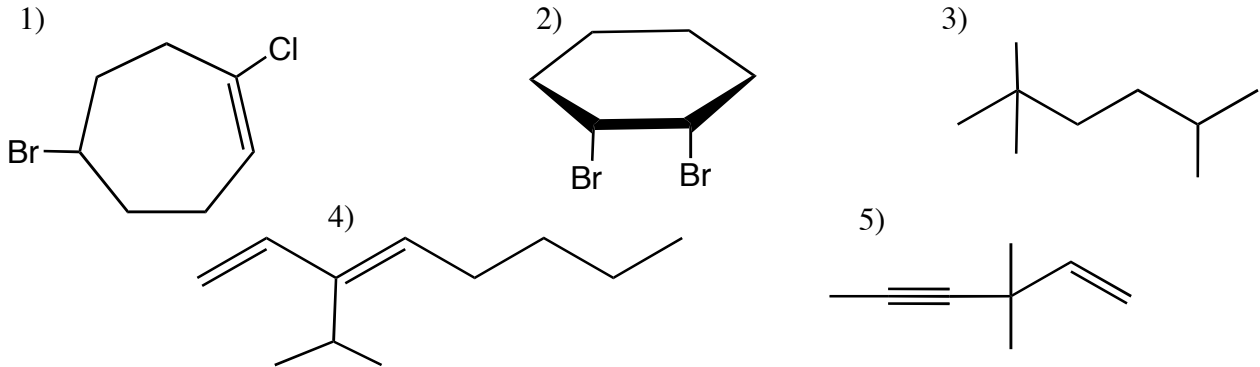


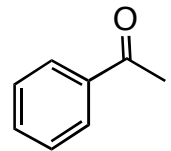
有機材料工学 I A 期末試験

平成 16 年 5 月 28 日実施

問 1 1) ~ 5) の化合物の IUPAC 名、ならびに 6) ~ 10) の化合物の構造を書け。名称は日本語でも英語でもよいが、ミススペルは減点とする。構造式は必要ならば適当は投影法を用いること。

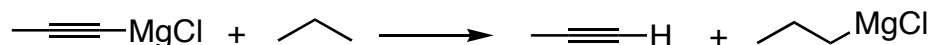


- 6) 1,3,5,7-シクロオクタトリエン 7) trans-6-メチル-3-ヘプテン
 8) C_4H_9 基のすべての異性体 9) trans-2-ブテンと臭素の付加物
 10) 水和により右図の化合物を与える炭化水素



問 2 酸、塩基について以下の問いに答えよ。

- 1) 元素の周期表 13 族の元素を含むルイス酸を 2 種類書け。
 2) 次の反応のルイス酸とルイス塩基はそれぞれ何か。 $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$
 3) アルキンの pK_a は約 25、アルカンのそれは約 50 である。これを用いて次の反応が起こるかどうかを理由とともに予想せよ。



問 3 1,4-ジメチルシクロペンテンに酸触媒存在下で水を反応させた。これについて以下の問いに答えよ。

- 1) 反応のメカニズムを電子の動きを示す屈曲矢印を用いて説明せよ。
 2) この反応では、原理的には 4 種類の生成物ができる可能性があるが、実際にはその中の安定な異性体が 2 種類のみ生成する。理由を途中で生成する中間体の構造と関連づけて述べよ。
 3) 2 種類の生成物は互いにコンホメーション異性体か。それともコンフィグレーション異性体か？

問 4 1,3-ブタジエンを 1 当量の臭化水素と反応させると 3-ブロモ-1-ブテンと 1-ブロモ-2-ブテンが生成する。なぜこの二種類が生成するのかを中間体の構造を明らかにして説明せよ。

問5 次の実験結果と架空の物語を読み、自分が黒子になったつもりで文中の空欄(ア)～(コ)に言葉や構造式などを入れて文章を完成させよ。

—————ここから—————

西暦 2XXX 年、ある大学の教室でウシとカエルが有機化学の反応について議論していた。彼らの祖先は家畜であったが、未来の国からきたネコ型ロボットの道具のおかげで急激に進化し、手袋形の人形を使って会話するほどの知能を持つようになったのである。彼らはある実験結果から有機化合物 A、B、C の構造を決定しようとしていた。以下はその会話である。

カエル：ウシ君ウシ君。 君このごろ人数が増えたね。

ウシ：そりゃそうさ。1000 年ほど前に脳みそがスポンジ状になる病気があったけど、そのおかげで Y 野屋に食べられる仲間の数が減ったんだ。2003 年の 3 月が僕たちの記念日さ。君たちにはこんな記念日はないだろうけど。

カエル：・・・・・・・・。

カエル：ところでこの問題どうやって解く？

ウシ：酸性 KMnO_4 と容易に反応する ということは A には (ア) の炭素-炭素 (イ) 重結合がある、ということだね。

カエル：そして Pd 触媒の水素添加では 2 当量のみ反応する、ということはその数が 2 個ということだ。

ウシ：芳香族環ごと水添すると 5 当量の水素と反応するんだよね。

カエル：そう。B の分子式から考えれば B には (イ) 重結合かあるいは (ウ) 構造が一つあることになる。でも前者では実験事実に合わないね。

ウシ：酸化反応で二酸化炭素が 2 当量生成する ということは (エ) という構造が二つあるはずだね。

カエル：そして二価カルボン酸ができることは (オ) -R- (オ) という構造に対応するはずだ。

ウシ： ということは C の構造は HOOC-R-COOH だね。R の部分はまだわからないけど。

カエル：ヒントは分子式と NMR スペクトルの形さ。環境の異なる水素が近くにあればシグナルは分裂するけど、もしも環境が同じならシグナルは分裂しない。そして C の分子式から二つの (カ) 基の部分を差し引くと、R の分子式は (キ) となり、NMR データにあう形はこれしかない。すなわち、C の構造は (ク) だ。

ウシ：だとすると、A と B の構造はそれぞれ (ケ) と (コ) だ。やっぱりウシはカエルと違って偉大だな。

カエル：・・・・・・・・。

——— 実験結果 ———

化合物 A は $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ の分子式をもっている。A は酸性 KMnO_4 と容易に反応するが、パラジウム触媒を用いた水素添加反応では 2 当量の水素としか反応しない。しかし、芳香族環も還元できる強力な条件下では 5 当量の水素と反応し、炭化水素 B (分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) を与える。A と酸性 KMnO_4 との反応では 2 当量の二酸化炭素と 2 価カルボン酸 C (分子式 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) が 1 当量生成した。また、C の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの芳香族領域には、分裂のない 1 本のシグナルが現れた。

おまけ (場合によってはボーナスポイントあり)

講義に対する要望、感想、苦情などがあれば、電子メールで寄せてほしい。

ktakenak@vos.nagaokaut.ac.jp