

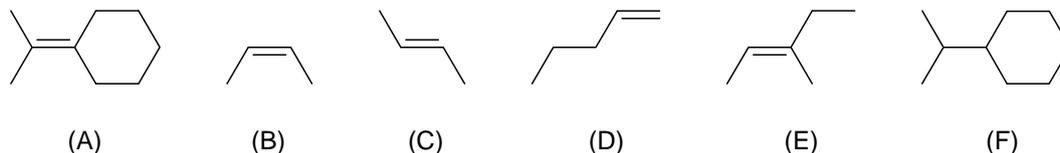
解答例 (暫定版 v2) : この解答例は、答案返却日に配布します。

※ 有機化合物の命名は、置換命名法に基づいた体系的命名法に基づき行うこと。また、IUPAC の 2013 年勧告により変更された部分については、新しい命名規則に従うこと。

1 次の用語に対応する英語を書け。(20) 2/19 訂正「hydrolysis」は「加水分解」です。

アルケン	( alkene )	互変異性化	( tautomerization )
内部アルキン	( internal alkyne )	反応機構	( mechanism of the reaction )
位置選択性	( regioselectivity )	逆合成解析	( retrosynthetic analysis )
立体選択的	( stereoselective )	ハモンドの仮説	( Hammond postulate )
水和	( <del>hydrolysis</del> hydration )	シン付加	( syn addition )
1,2-ヒドリドシフト	( 1,2-hydride shift )	酵素	( enzyme )
協奏反応	( concerted reaction )	エポキシド	( epoxide )
オゾン分解	( ozonolysis )	過酸	( peroxyacid )
酸化的開裂	( oxidative cleavage )	アルデヒド	( aldehyde )
接触水素化	( catalytic hydrogenation )	アセチリドイオン	( acetylide ion )

2 次の問いに答えよ。(18)



(1) アルケン (A) を、正しく英語で命名せよ。

(1-methylethylidene)cyclohexane (, or isopropylidenecyclohexane)

(2) アルケン (A) と アルカン (F) は、どちらが熱力学的に安定であるか。 ( F )

(3) アルケン (B) と (C) は、どちらが熱力学的に安定であるか、また、その理由を答えよ。 ( C )

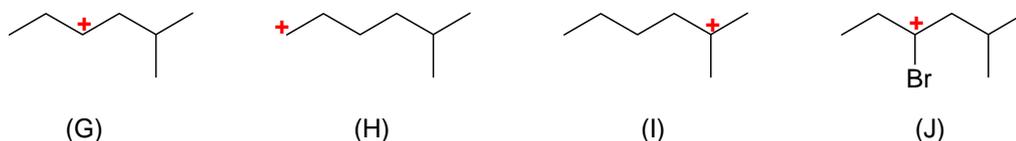
理由: B は、2つのメチル基 (1位炭素、4位炭素) が重なり形配座であり、立体障害 (ねじれ歪み) が大きいのにに対し、C では、2つのメチル基がアンチの配座にあるため立体障害が小さい。

(4) アルケン (A) ~ (E) について、熱力学的な安定性の順にならべよ。(安定 → 不安定、の順)

※ アルキル基の数が多いほど安定である ( A → E → C → B → D )

(5) アルケン (A) ~ (E) のうち、水素化熱 (の絶対値) がもっとも大きいのは、どれか。 ( D )

※ より不安定であるほど、水素化熱が大きい



(6) カルボカチオン (G) ~ (I) について、熱力学的な安定性の順にならべよ。(安定 → 不安定、の順)

※ 級数が高いカルボカチオンほど安定である ( I → G → H )

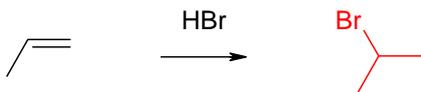
(7) カルボカチオン (G) と (J) は、どちらが熱力学的に安定であるか。また、その理由を書け。

理由: ハロゲンは孤立電子対を持ち、アルキル基と同様にカルボカチオンに対して電子供与性 (の共鳴効果) をもつため。 ( J )

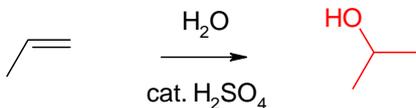
3 次の反応の主生成物の構造を書け。また、⊙ を付した反応については、その反応の位置選択性および立体選択性を書け。(ただし、「cat.」は触媒を、「1 eq.」は1当量を、「excess」は過剰量を示す。) 主生成物の構造については、必要な場合には「くさび型の価標」を用いて、幾何異性体の立体が明らかになるように記すこと。ただし、光学異性体【= 鏡像異性体。右手と左手のように鏡対象な構造のもの。主に、4つの異なる置換基を持つ炭素(不斉炭素)上の置換基の並び順に由来する。】の対については、あらためて記す必要はない。また、光学異性体ではない2種以上の生成物があり、主生成物をただ一つに定めることができない場合は、そのすべてをかくこと。

反応の位置選択性および立体選択性は、その反応の機構を考えたときに示されるべき選択性についてであり、反応基質の構造上たまたま選択性が現れない、または、生成物の対称性の関係より選択的に反応が生じても区別できないようなものについても、選択性があるものとして解答すること。ただし、反応の位置選択性は、(マルコフニコフ配向性、逆マルコフニコフ配向性、いずれでもない)から、立体選択性は(シン付加、アンチ付加、いずれでもない)から選んで答えよ。(③×12 + 5 = 41)

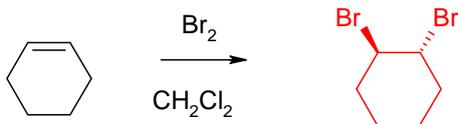
(1) ⊙ 位置選択性 ( マルコフニコフ配向 )、立体選択性 ( いずれでもない )



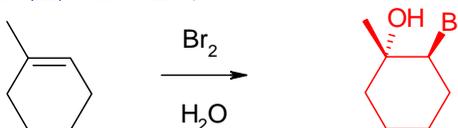
(2) ⊙ 位置選択性 ( マルコフニコフ配向 )、立体選択性 ( いずれでもない )



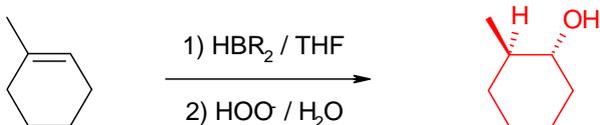
(3) アンチ付加 → トランス体を生じる。環状のプロモニウムイオン中間体を経由するため。



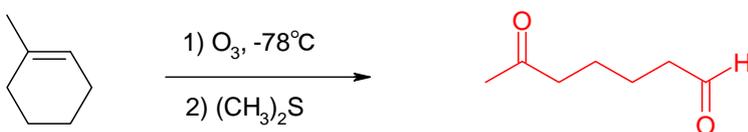
(4) ⊙ 位置選択性 ( マルコフニコフ配向 )、立体選択性 ( アンチ付加 )  
環状のプロモニウムイオンに水が求核攻撃する。



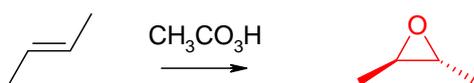
(5) ⊙ 位置選択性 ( 逆マルコフニコフ配向 )、立体選択性 ( シン付加 )  
ヒドロホウ素化-酸化反応である。



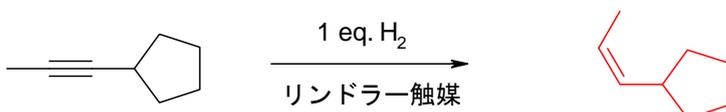
(6) オゾン酸化(酸化開裂)である。



(7) シン付加でオキシラン環を形成し、元のアルケンの立体を保持するので、トランス体を生じる。

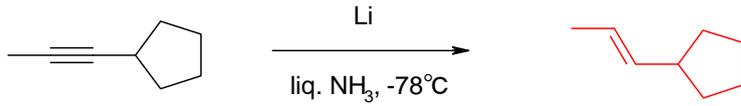


(8) ⊙ 位置選択性 ( いずれでもない )、立体選択性 ( シン付加 )  
リンドラー触媒を用いているので、アルケンで止まる。接触水素化はシン付加なので、シス体を与える。



(3 続き)

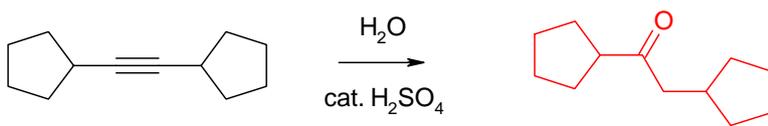
(9) 溶解金属還元では、より安定な生成物であるトランス体のアルケンを与える。



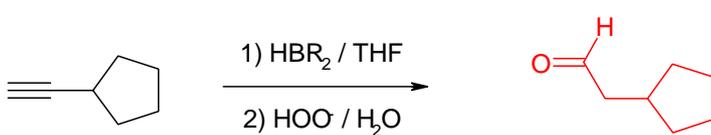
(10) 2 分子目の HBr の付加では、マルコフニコフ配向なので、gem-ジブロミドを与える。



(11) 酸触媒により水が付加して生じたエノールが互変異性化してケトンを与える。



(12) 末端炭素上に水酸基が結合したエノールから互変異性化してアルデヒドを与える。



4 次の問いに答えよ。(9)

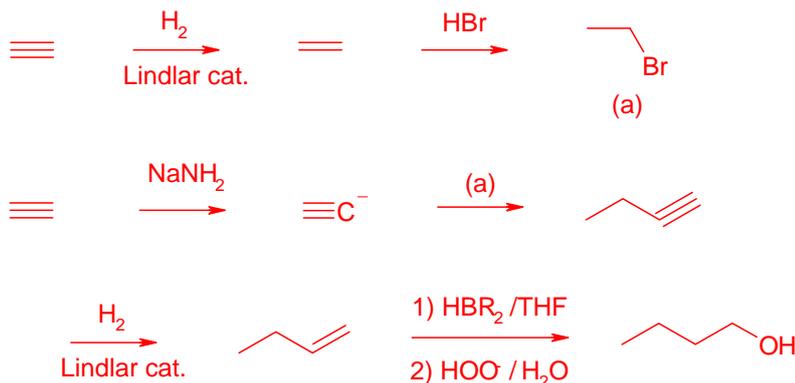
(1) 同じ多重結合であり、また類似の反応機構で進行するにも関わらず、HBr の極性付加反応について、アルキンはアルケンよりも反応性が小さい。必要であれば反応基質として、プロペンとプロピンを例にとり、その理由を説明せよ。

アルキンの方が π 電子密度が高いにもかかわらず、反応性が低いのは、アルキンからの反応では、反応中間体 (ビニルカチオン、または、π 錯体) が、より不安定なので、活性化エネルギーが大きくなるから。

(2) 末端アルキンは、ナトリウムアミド NaNH<sub>2</sub> を使い、アセチリドイオンとしたのち、ハロゲン化アルキルと反応させることで、炭素-炭素生成反応をすることができる。しかしこの一連の反応では、試薬や反応基質の溶解度に問題がなくとも、溶媒として、水やアルコールを用いることができない。その理由を説明せよ。

末端アルキンの sp 炭素上の水素の方が水やアルコールよりも弱酸なので、塩基が先に引き抜くのは水やアルコールの酸性水素である。また、仮に一部生じていても、共役塩基型のアセチリドイオンが、水やアルコールの酸性水素を引き抜いて、酸型 (アルキンの中性分子) に戻ってしまうため。

(3) ブタン-1-オール を合成するために、炭素を含む原料としてエチン (HC≡CH) のみを使用する反応経路を設計し、必要な反応試薬 (矢印の位置に記すこと) とともに示せ。ただし、炭素源として炭素を含まない試薬は、何を用いてもよいものとする。



5 次の反応について、合成中間体や、反応中間体の構造を書け。四角には、必要な試薬等を書け。また、各段階における結合の開裂や形成に伴う電子の動きを曲がった矢印で書き込み、反応機構を完成させよ。  
 (曲がった矢印について、(1)の「原料」から「合成中間体1」への過程については、省略してよい。)  
 なお、ここで「合成中間体」は、単離可能な熱力学的に安定な生成物である。「反応中間体」は反応の途中で生じ、通常は単離されずにすぐに次の構造に変化するものをさす(遷移状態ではない)。(減点法、12)

