

有機化学Ⅱ 試験

2015年 7月 27日(月)

問1. 次の化合物 1-4 について、水に対する溶解度の大きなものから順に並べよ。なお、Me, Et はそれぞれメチル基、エチル基を示す。

1: MeCl    2: MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me    3: EtOH    4: Et<sub>2</sub>O

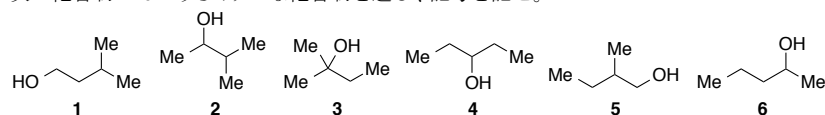
問2. 次の化合物 1-4 とメタンチオールを水酸化ナトリウムの共存下で反応させた。反応速度の大きなものから順に並べよ。

1: MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl    2: MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>Me    3: MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH    4: MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br

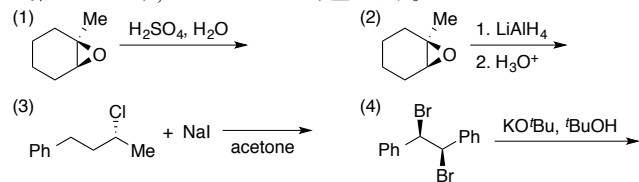
問3. 次の溶媒 1-4 を使って、ヨードエタンと塩化リチウムとの S<sub>N</sub>2 反応を行った。反応速度が大きいものから順に並べよ。

1: HCONHMe    2: HCONMe<sub>2</sub>    3: HCONH<sub>2</sub>    4: MeOH

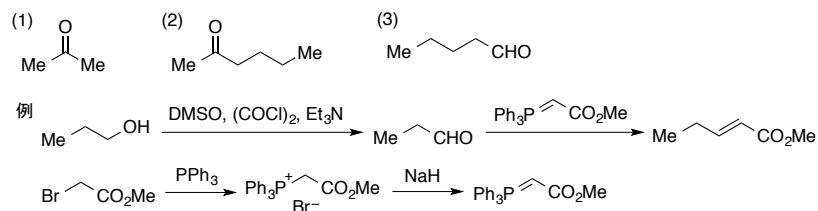
問4. 次の化合物 1-6 のうちキラルな化合物を選び、記号を記せ。



問5. 次の反応(1)-(4)で予想される主生成物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。なお、<sup>t</sup>Bu は第3ブチル(1,1-ジメチルエチル)基を示す。

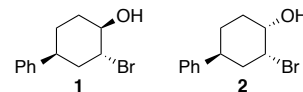


問6. 2-メチル-2-ヘキサノールを化合物(1)-(3)から合成する方法をそれぞれ例にならって示せ。なお、Ph はフェニル基を示す。



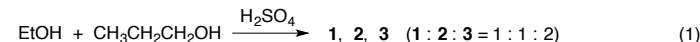
問7. 2-クロロ-2-メチルプロパン(1)はメタノール中で加溶媒分解し、2-メキシ-2-メチルプロパン(2)を与える(反応1)。一方、化合物1とアジ化ナトリウム(NaN<sub>3</sub>)をメタノール中で反応させると、高い収率で1,1-ジメチルエチルアジド(3)が得られる(反応2)。どちらの反応も同じ速度で進行するので、反応2では化合物2も生成すると考えられるが、実際にはほとんど生成しない。反応2で、3が選択的に生成する理由を説明せよ。

問8. 光学活性な置換シクロヘキサノール 1 および 2 について、以下の設問に答えよ。



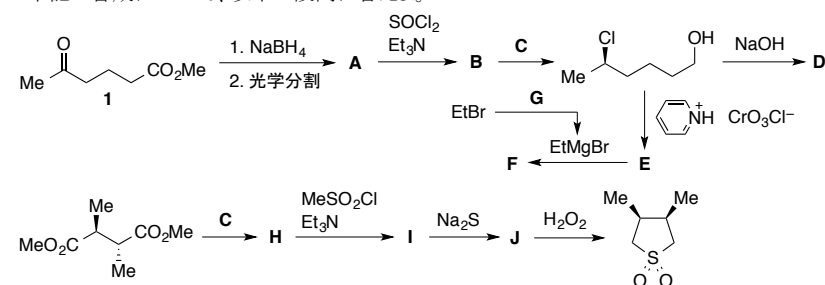
- 化合物 1, 2 を絶対配置が明確になるように命名せよ。
- 化合物 1, 2 の最安定なイス形立体配座を示せ。
- 化合物 1 と水酸化ナトリウムを反応させた。主生成物 3 の構造式を示せ。
- 化合物 2 と水酸化ナトリウムを反応させたところ、主に 2 種類の化合物 4 と 5 が生成した。4 はキラルだが、5 はアキラルである。それぞれの構造式を示せ。

問9. 酸を使って、エタノールと 1-プロパノールを反応させたところ、3 種類のエーテル 1-3 の混合物(1:2:3 = 1:1:2)が得られた(式1)。一方、メタノールと 2-メチル-2-プロパノールを反応させたところ、エーテル 4 が選択的に得られた(式2)。これらについて、以下の設問に答えよ。



- 化合物 1-4 の構造式を示せ。
- 式1と式2の反応で選択性に違いがみられる理由を簡潔に説明せよ。

問10. 下記の合成について、以下の設問に答えよ。



- 化合物あるいは反応剤 A-J の構造式を示せ。A, B, D, H-J については、立体化学が明確になるように示せ。
- 化合物 1 から A への変換について、この反応に適した溶媒の一つを示せ。
- 化合物 A から B への変換について、この反応の機構を示せ。電子の移動は矢印で示せ。

問11. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。

- (S)-2-fluoropropanal
- (3R,4R)-3-methyl-4-(1-methylethyl)heptane
- (S)-2-pentanamine
- (S)-1-methylpropyl (R)-3-hydroxybutanoate
- (R)-2-(4-chlorophenyl)-2-(2-methylphenyl)ethanol