

有機化学Ⅱ 試験

2017年6月5日(月)

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

1: BuOH 2: EtOH 3: BuOMe 4: Me(CH₂)₃Me

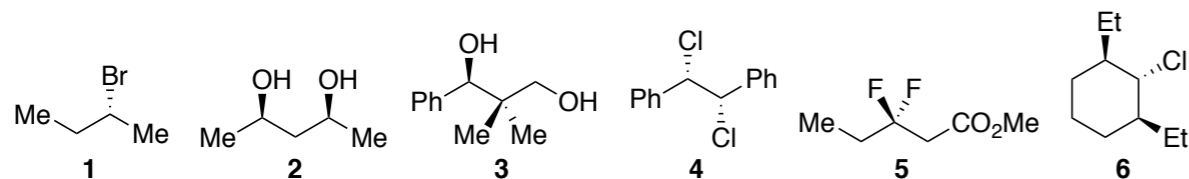
問2. 次の求核剤1-4を使って、メタノール中でベンゼンスルホン酸ブチル(BuOSO₂Ph)とのS_N2反応を行った。反応速度が大きいものから順に並べよ。なお、Phはフェニル基を示す。

1: LiBr 2: LiF 3: LiI 4: LiCl

問3. 次の記述(1)-(6)はハロアルカンのS_N1, S_N2, E1, E2反応について述べたものである。それぞれの記述がどの反応について述べているか、答えよ(複数の場合もある)。判断に迷う場合は、理由を簡潔に示してもよい。なお、*t*-Buは第3ブチル基を示す。

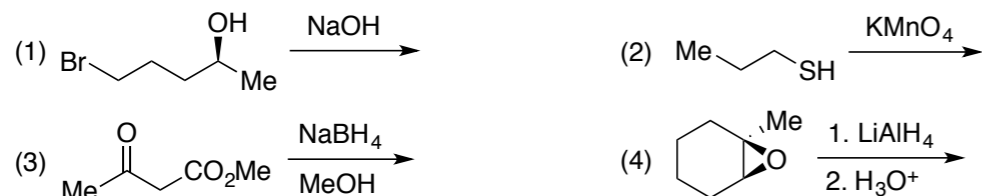
- (1) 光学活性なハロアルカンからアキラルな生成物が得られる。
- (2) 光学活性なハロアルカンからラセミ体の生成物が得られる。
- (3) 協奏的に反応が進行する。
- (4) ハロアルカンの反応性は 第一級 < 第二級 < 第三級 となる。
- (5) 反応速度について、ハロアルカンに対し1次、求核剤に対し1次である。
- (6) 第三級ハロアルカンと*t*-BuOKを反応させた場合、優先的に進行する。

問4. 次の化合物1-6について以下の設問に答えよ。

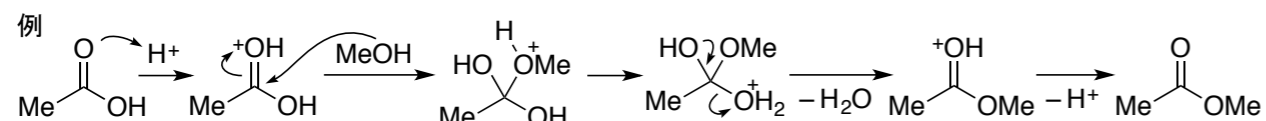


- (1) 1-6からキラル化合物をすべて選び、番号を示せ。
- (2) 1-6からメソ化合物をすべて選び、番号を示せ。
- (3) (1)で選んだすべての化合物について、絶対配置を示せ。

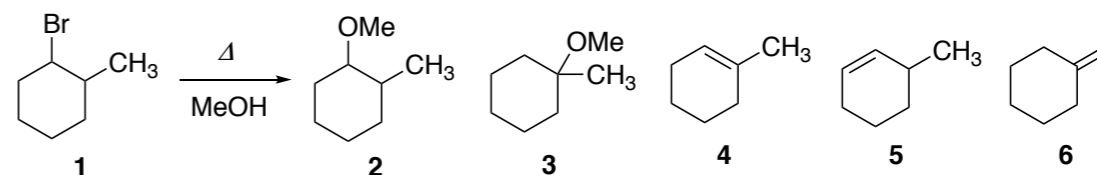
問5. 次の反応(1)-(4)について主生成物の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。



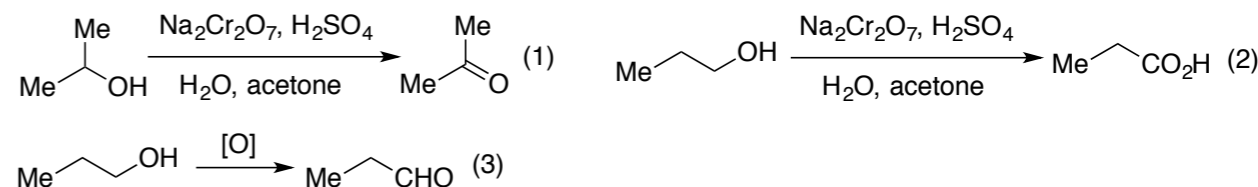
問6. 例にならって、次の反応(1), (2)の反応機構を示せ。



問7. メタノール中で1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサン(1)の加溶媒分解を試みたところ、主に化合物2-6からなる混合物が得られた。これらの化合物が生成する反応機構を説明せよ。

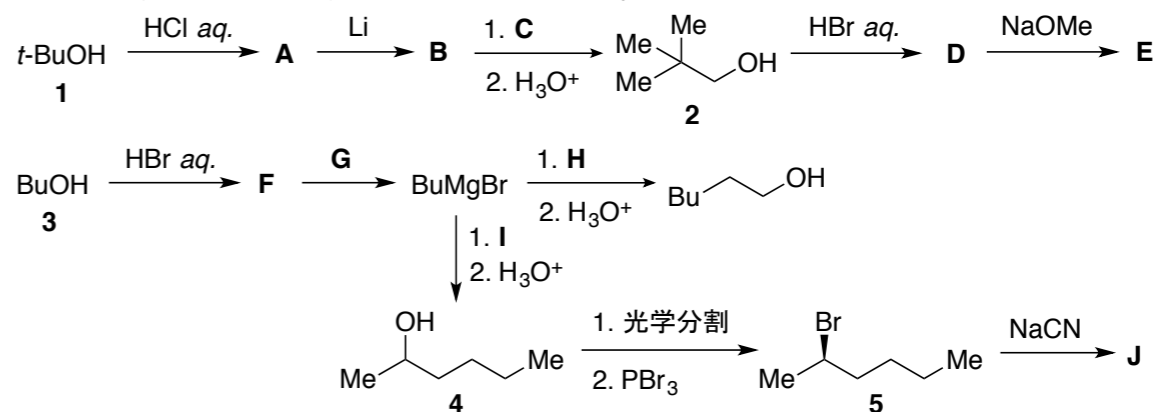


問8. アルコールの酸化反応について、以下の設問に答えよ。



- (1) 問6の例にならって、式1の反応機構を示せ。
- (2) 同一の酸化剤を使用しているにもかかわらず、式1ではケトンが生成しているのに対し、式2ではカルボン酸が生成している。式2でカルボン酸が生成する反応経路を説明せよ。
- (3) 式3について、第一級アルコールからアルデヒドを選択的に与える酸化剤の一つを示せ。
- (4) (3)で示した酸化剤を使用した場合、カルボン酸でなくアルデヒドが選択的に生成する理由を説明せよ。

問9. 次の合成経路について、以下の設問に答えよ。



- (1) 化合物あるいは反応剤A-Jの構造式を示せ。
- (2) 化合物FからBuMgBrを与える反応に適した溶媒の一つを示せ。
- (3) 化合物1からAと3からFへの変換では類似の反応がおこなっているが、反応機構が異なる。反応機構の違いを説明せよ。
- (4) 問6の例にならって、化合物2からDが生成する反応の機構を示せ。
- (5) 化合物5の絶対配置を示せ。
- (6) 光学分割により光学活性な4が得られる。Jの合成に利用された4の絶対配置を示せ。

問10. 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。

- (1) (*R*)-2-phenylbutan-1-ol
- (2) (*S*)-4-bromo-2-methylpent-2-ene
- (3) (2*R*,3*S*)-2-amino-3-propylheptanoic acid
- (4) (*R*)-6,6-diethyl-5-phenylnonan-3-one
- (5) (*R*)-3-ethylcyclohex-1-ene