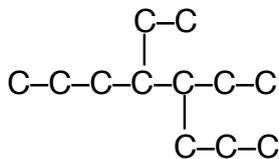
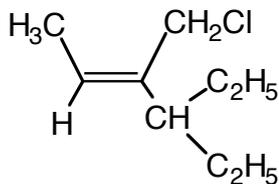


問1 次の化合物のIUPAC名を記せ。答えはカタカナ、英語どちらでもよいが、スペルミスは減点とする。

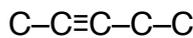
1)



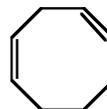
2)



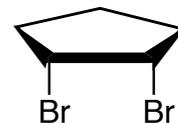
3)



4)



5)

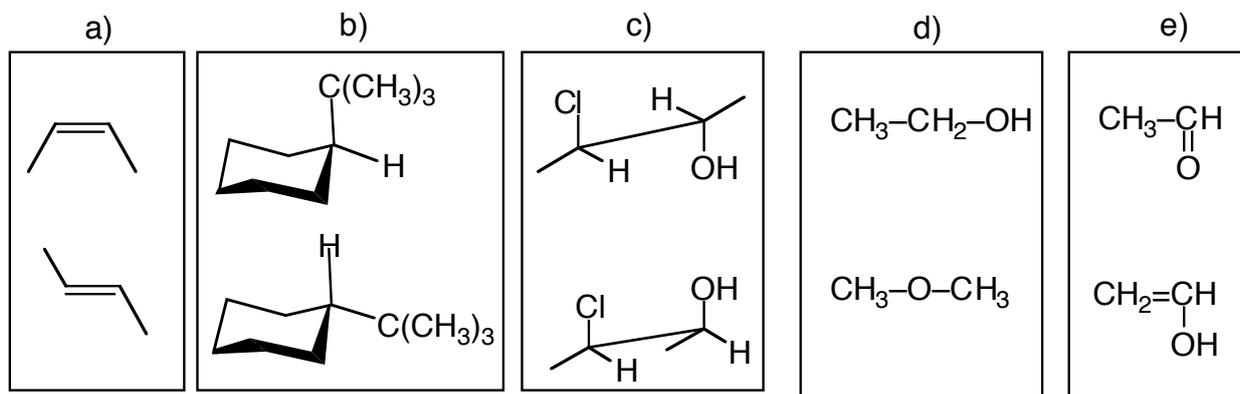


問2 次の条件に当てはまるものの構造を書け。但し水素原子は省略してよい。

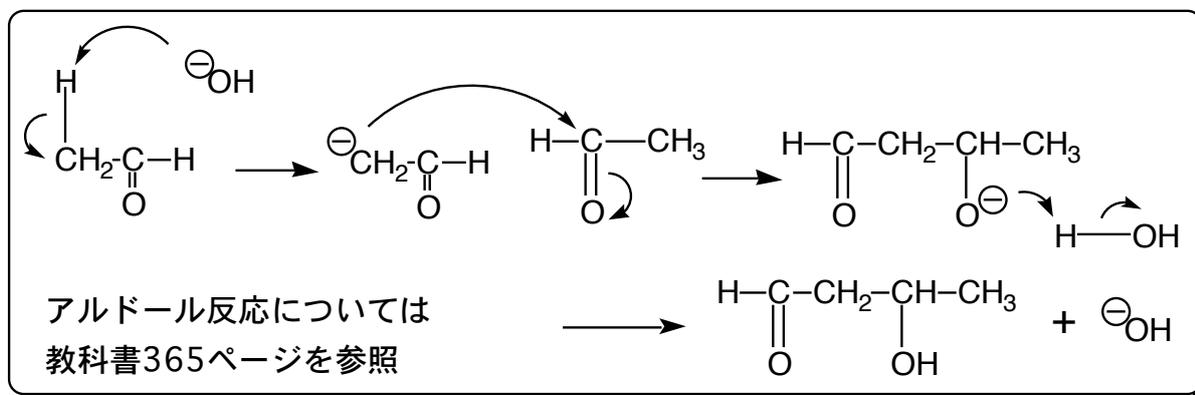
- 1) 分子式 $C_5H_{11}Br$ を持つすべての異性体
- 2) 炭素数4個の一級のアルキル基（一つだけとは限らない）
- 3) 炭素と水素のみからなるルイス酸およびルイス塩基を一つづつ

問3 下記のa)~e)の化合物はいずれもそれぞれ互いに異性体の関係にある。これらを互いに分離可能なものとそうでないものとに分類し、また、それぞれ何と呼ばれる異性体かを下記の語群より選べ。

構造異性体・配座異性体・立体異性体・シス-トランス異性体・光学異性体・ケト-エノール互変異性体



問4 下の図はアルドール反応と呼ばれる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書いたものである。この例に習い、1-メチルシクロヘキセンと臭化水素との反応の生成物の正しい構造を書き、その生成メカニズムを分かり易く示せ。



問5 1,3-ブタジエンと臭化水素との反応では2種類の1:1付加物が生成することが知られているが、それぞれの生成量は同じではない。二つの生成物の構造を示し、どちらが多く生成するかを中間体の安定性に着目して説明せよ。

問6 分子式 C_7H_{14} の炭化水素Aがある。これについて行ったいくつかの実験の結果を元に考察の文章の空欄を埋め、Aの構造を推定せよ。

実験結果

Aに臭素の CH_2Cl_2 溶液を加えると臭素の色は直ちに消え、無色の化合物Bが得られる。また、Aを酸性条件で過マンガン酸カリウムと反応させると二種類の化合物CとDが生成する。Cは希水酸化ナトリウム水溶液に不溶であるがDは易溶であった。CとDの赤外吸収スペクトルにはともに $1700cm^{-1}$ 付近に大きな吸収が現れるが、Dにはそれ以外に $2500\sim 3000cm^{-1}$ に幅広くて強い吸収が現れる。Cにはそのような吸収帯は見られない。Cの 1H NMRスペクトルは図のようで、シグナルの相対強度比は低磁場側から順に1:3:6となっていた。また、2.6ppm付近のシグナルと1.1ppm付近のシグナルの分裂の幅は同じであった。2.1ppm付近のシグナルには分裂は見られなかった。

考察

Aの分子式から、Aは①または②であると推定される。しかし、仮にAが①ならばこの条件では臭素とは反応しないはずなので、①である可能性は否定できる。Aが酸性条件で過マンガン酸カリウムと反応することもこのことを示唆している。赤外吸収スペクトルの $1700cm^{-1}$ 付近の吸収から考えてCとDはともに③基を含む化合物であることがわかるが、Dはそれ以外に $2500\sim 3000cm^{-1}$ にも大きな吸収を示すことから、Dは官能基として④基を含むことがわかる。このことは、Dが水酸化ナトリウム水溶液に溶けることから明らかである。②と酸性条件での過マンガン酸カリウムとの反応が③基を含む化合物と④基を含む化合物であることは、Aが⑤個の置換基を有する②であることを意味している。Cの 1H NMRスペクトルにおいて、2.6ppm付近のシグナルと1.1ppm付近のシグナルの分裂の幅（⑥定数）が等しいことはこれらのシグナルを与える 1H 核同士が隣接する炭素上にあることを示しており、積分強度比と分裂の本数から、Cがアルキル基として⑦基を有することがわかる。さらに2.1ppmのシグナルは積分強度比から⑧基であること、分裂が見られないことから隣接する炭素上に 1H 核が無いこともわかる。以上の結果から、Cの構造は⑨、Dの構造は⑩となる。従ってAの構造は⑪となる。この化合物には⑫異性体が存在するが、今回の実験ではこれは決定できない。AからBへの反応は⑬反応と呼ばれ、生成物の構造は⑭となる。

注) ①と②には化合物群の名称、③と④には官能基の名称、⑤には数字 ⑨、⑩、⑪、⑭には構造式がはいる。

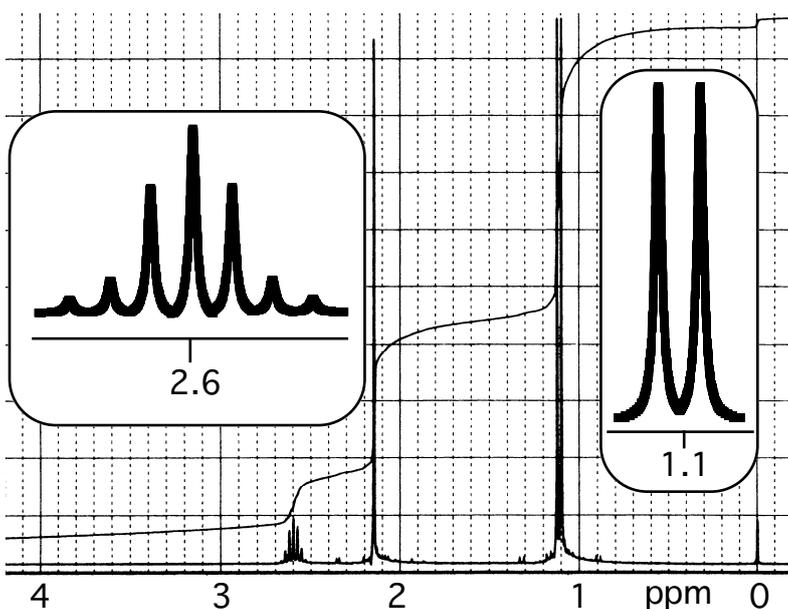
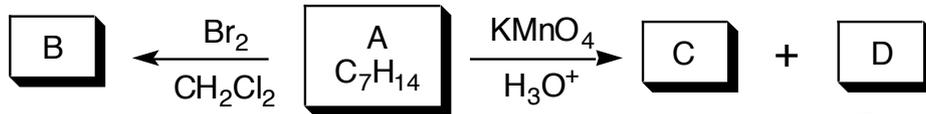


図 1 Cの 1H NMRスペクトル

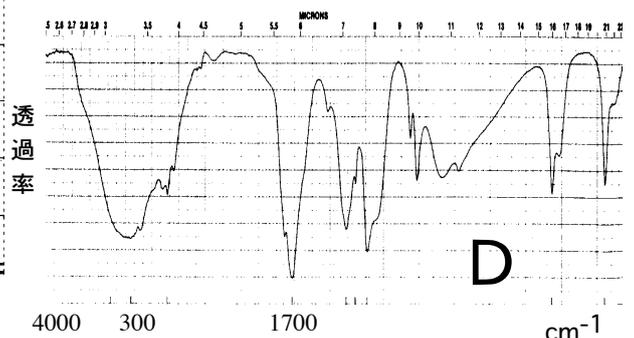
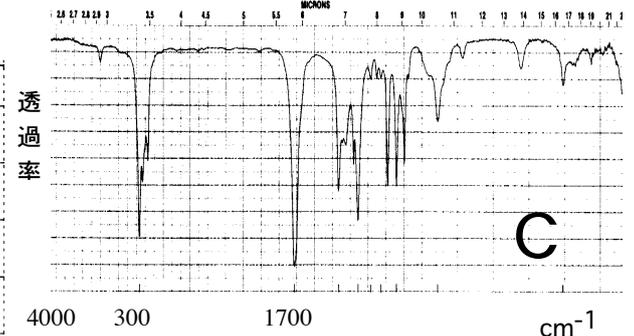


図 2 CとDの赤外吸収スペクトル

授業に関する感想等があればktakenak@vos.nagaokaut.ac.jpまで (場合によってはボーナスポイント 有り)