

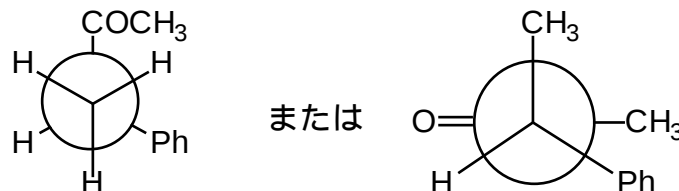
問1 (2点×10)

- | | |
|------------------|----------------------|
| (1) プロパン酸シクロペンチル | (6) アセト酢酸エチル |
| (2) 2-ブロモブタン酸 | (7) 2-メチル-2-シクロヘキセノン |
| (3) 塩化ブタノイル | (8) p-クロロアセトフェノン |
| (4) ブタナール | (9) ブロモアセトン |
| (5) N-エチルブタンアミド | (10) 安息香酸無水物 |

この他の答えでも、IUPACあるいは慣用名として正しければ正解とする。

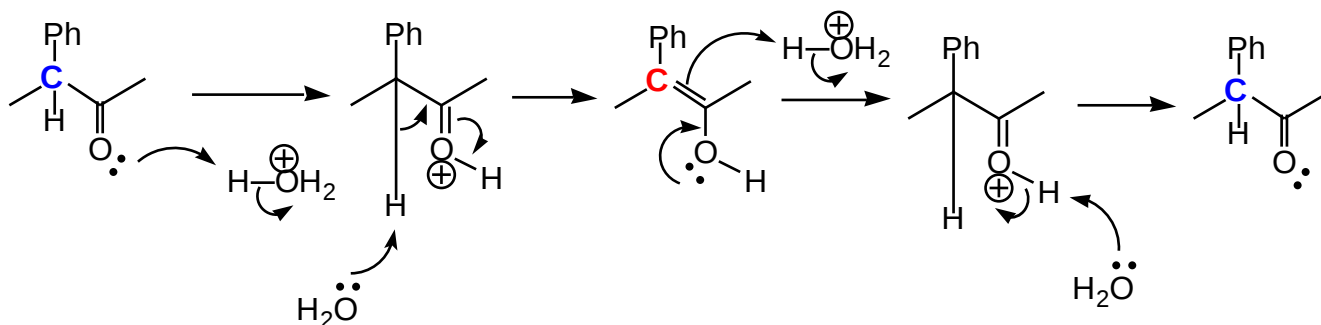
問2 (10点×2 中間点あり)

(1) 立体配置が指定されているので適当な投影法を使わなければ構造を書くことは出来ない。ここではNewman投影図が指定されているので、図のようになる。



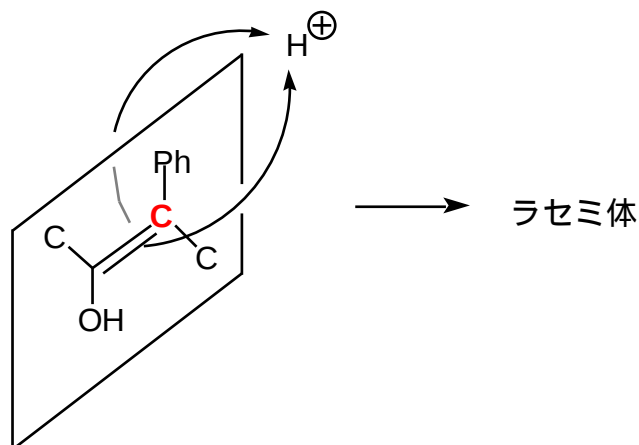
Newman投影図が書けている者がほとんどいなかったため、他の投影法でも立体配置が正しければ正解とした。

(2) ラセミ化する、という記述から、立体化学の反転した異性体が生成してくる事がわかる。考えられることは、まずプロキラルな(キラルになる前駆体のこと)化合物が生成し、それが1:1の割合でR体とS体になることを考えればよい。立体化学を考えず、反応のスキームだけを追うと次の反応が起こっているはずである。



注目すべきことは、**青字**で示した不斉炭素が一旦**sp2 混成軌道の炭素**になっている点で、ここにプロトンが付加するときには平面構造の表側からも裏側からも同じ確率で反応するため、生成物はラセミ化する。

不正解者の大部分は、「エノールあるいはgeminal-ジオールが出来るのでラセミ化する」と書いている。ラセミ体の定義は、「エナンチオマー同士の等モル混合物」であり、エノールあるいはgeminal-ジオールのように不斉炭素がないものはラセミ体とは呼べない。



問3 (正解から順に7点、7点、6点)

a) カルボニル酸素の非共有電子対に対し酸触媒であるプロトンが付加してプロトン化されたカルボニル基となる。

b) プロトン化されたカルボニル基は中性のカルボニル基よりも求電子性が高くなり、このカルボニル炭素に水の酸素の非共有電子対が求核攻撃する。するとカルボニル炭素は結合原子価(結合する手の本数のこと)を4に保とうとして、C=O二重結合を単結合に変える。

c) 電気陰性度の高い酸素上にカチオンが存在するのは不安定なので、水がプロトンを奪ってgem-ジオールが生成すると同時に酸触媒が再生されて反応が完結する。

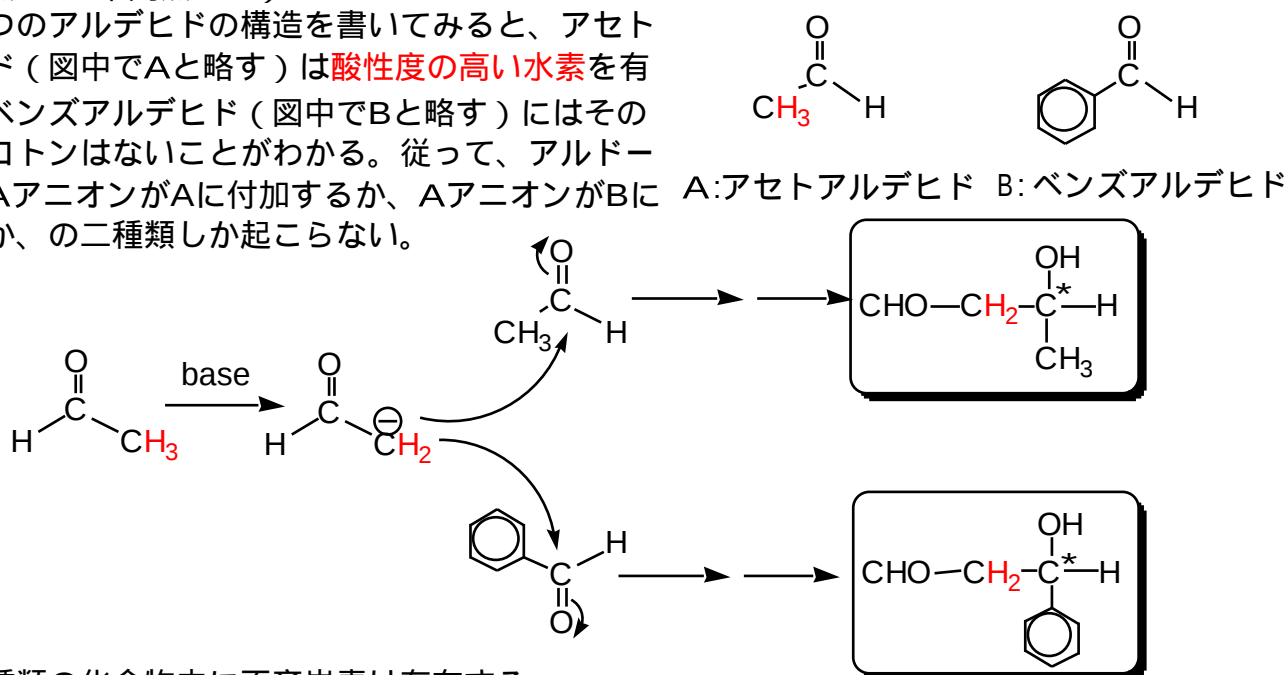
「非共有電子対」(ローンペア)と不対電子の区別が出来ていないものが非常に多い。不対電子と

は読んで字の如く対になっていない電子であり、水素原子や塩素原子、炭素ラジカルなどに存在する。不對電子を有する原子あるいは原子団は多くの場合非常に反応性が高く、他のラジカルと直ちに再結合してしまうためラジカル状態ではほとんど存在できない。

授業の説明をメモしていれば簡単に答えられる問題である。

問4 (5点×4 中間点あり)

(1) 2つのアルデヒドの構造を書いてみると、アセトアルデヒド(図中でAと略す)は酸性度の高い水素を有するが、ベンズアルデヒド(図中でBと略す)にはそのようなプロトンはないことがわかる。従って、アルドール反応はAアニオンがAに付加するか、AアニオンがBに付加するか、の二種類しか起こらない。



(2) 二種類の化合物中に不斉炭素は存在する。

(3) 光学的に不活性である。反応メカニズムを見れば明かなように、Aから生成したエノラートアニオンは、他の分子のカルボニル基に求核攻撃する際にH-C=Oのある平面の表裏から同じ確率で攻撃するため、生成物はラセミ体となる。通常の蒸留ではラセミ体をそれぞれのエナンチオマーに分離することは出来ないので生成物は光学的に不活性となる。

(4) 学生実験のテキストおよび「続・化学実験を安全に行うために」参照

問5 (2点×12)

(1)	(2)	(3)	(4)
PCC	Ph ₃ PCH ₂	NaOH / C ₂ H ₅ OH	Br ₂ / CH ₃ COOH
(5)	(6)	(7)	(8)
	Na ₂ Cr ₂ O ₇	SOCl ₂	NH ₃ (2当量)
(9)	(10)	(11)	(12)
C ₂ H ₅ OH / NEt ₃	C ₂ H ₅ O ⁻ Na ⁺	PBr ₃	1) Mg 2) C ₆ H ₅ -CHO 3) H ₃ O ⁺

以上、104点満点

