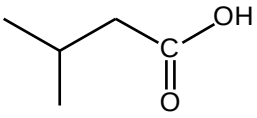
有機材料工学III期末試験解答　平成15年10月31日実施

問１　（２点×８＝ 16）

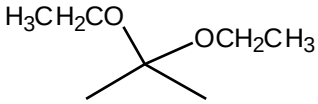
１）ヘキサナール　２）マロン酸ジメチル　３）シクロヘキサノンオキシム　４）*N,N*-ジエチルアセトアミド
（プロパン二酸ジメチル）
５）無水安息香酸　６）アセト酢酸エチル　７）塩化　*trans*-3-メチルシクロペンタンカルボニル
（安息香酸無水物）　(3-オキソブタン酸エチル)　８）trans-3-ヘキセン－２－オン

問２（４点×５＝　20）

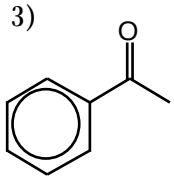
1)



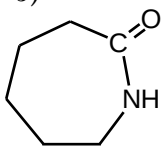
2)



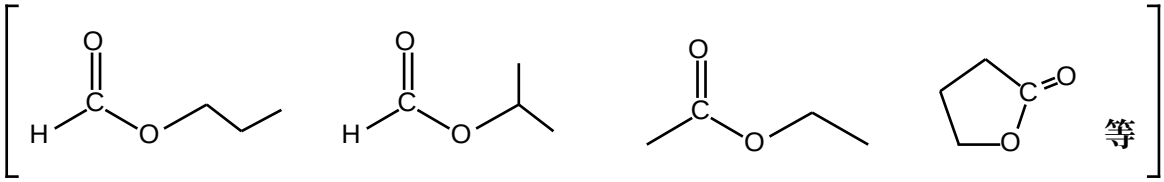
3)



5)

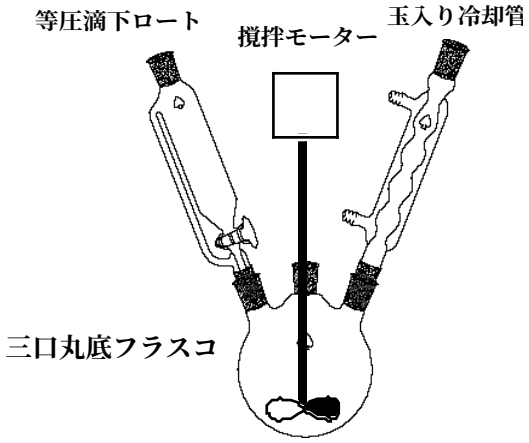


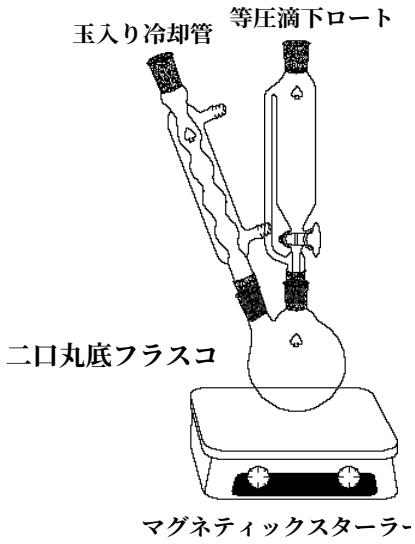
4)



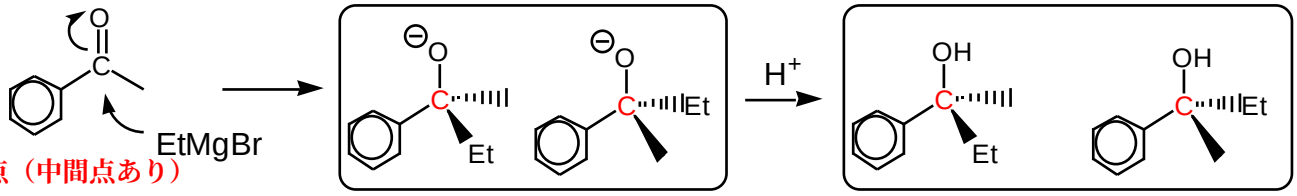
問３

１）例えば図のようなもの（4 点）





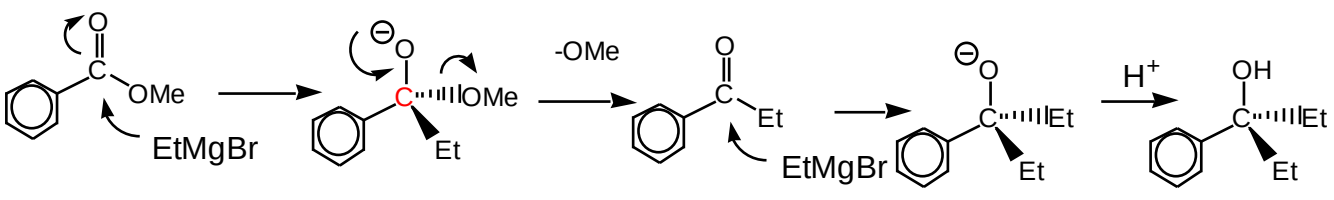
２）



10点（中間点あり）

反応式を見ればわかるように、生成物中には赤字で示した不斉炭素が存在するが、ラセミ体として生成するため光学的には不活性となる。

３）　10点（中間点あり）



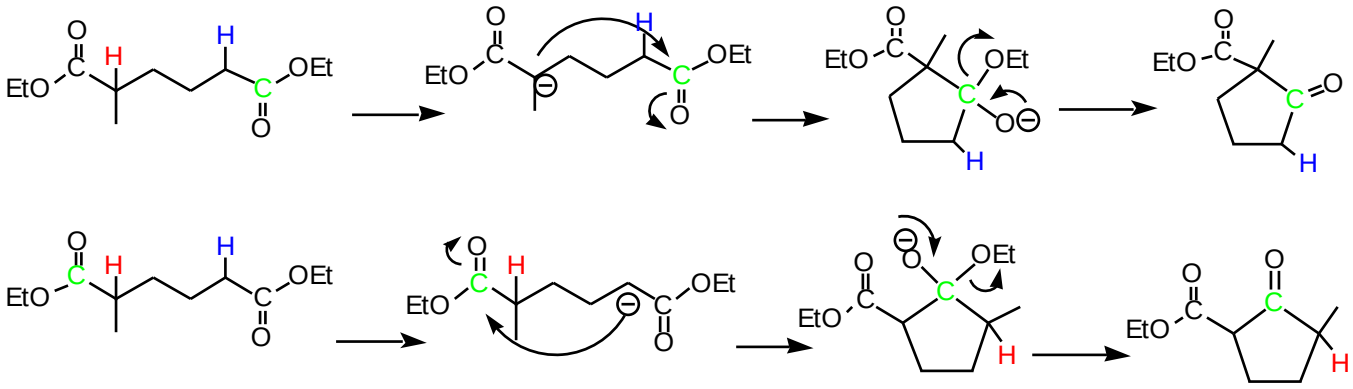
反応式から明らかなように、Grignard試薬とエステルとの反応では３級のアルコールが生成し、この化合物には不斉炭素がない。したがって光学的に不活性。

問４　原料にはエステルカルボニル基のα位に二種類の水素（赤字および青字で示してある）が存在する。ナトリウムエトキシドでどちらの水素をプロトンとして引き抜くかで生成物の構造が変わる。但し、各段階の反応メカニズムには変化がなく以下の通りである。　10点　×2（中間点あり）

Step1:　エステルカルボニルのα-位のプロトンの一つが引き抜かれエノラートアニオンが生成する。

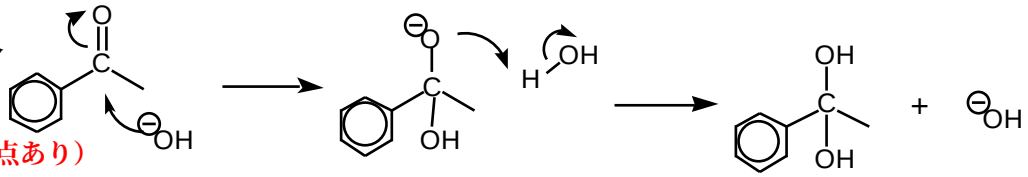
Step2:　アニオンが分子内のもう一つのエステルカルボニル基を求核攻撃し、シクロペンタン環構造をもった正四面体中間体が生成する。

Step3:　エトキシ基が脱離してカルボニル基が再生され、β-ケトカルボン酸エステルが生成する。



問４’

塩基性条件の場合

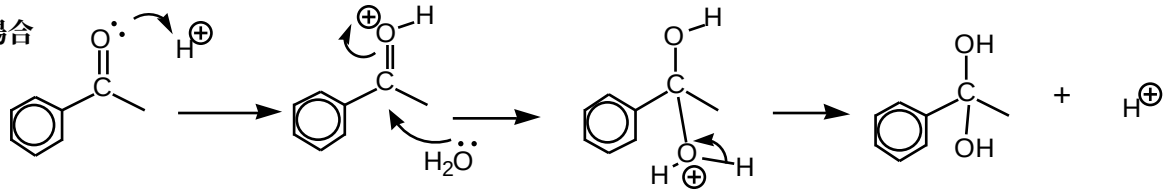


10点　×2（中間点あり）

1:　水酸化物イオンがカルボニル炭素に求核攻撃し、正四面体構造のアニオンが生成する。

2:　このアニオンが水からプロトンを引き抜いてgem-ジオールとなり同時に水酸化物イオンが再生される。

酸性条件の場合

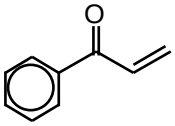
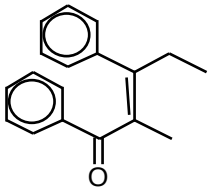
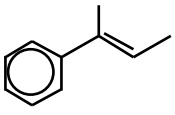
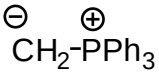
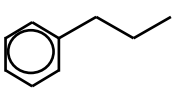


1:　カルボニル酸素の非共有電子対がプロトンを攻撃し、プロトン化されたカルボニル基となる。

2:　プロトン化されたカルボニル基は正電荷を有するため求電子性が高くなり、水の酸素の非共有電子対の求核攻撃を受け、正四面体中間体を生成する。

3:　プロトンが脱離して酸触媒が再生されるとともに,gem-ジオールができる。

問５　（2点×10　=　20）

A)	B)	C)	D)	E)
Br_2 / CH_3COOH		1) $NaBH_4$ 2) H_3O^+		H_2N-OH
F)	**G)**	**H)**	**I)**	**J)**
1) CH_3MgI 2) H_3O^+				$HO(CH_2)_3-OH$ / H^+