

平成16年度 有機材料工学 III 期末試験正解例

問1 配点：2点×10

a) シクロペンタンカルボン酸メチル b) 塩化 3,3-ジクロロブタノイル c) *N,N*-ジメチルエタンアミド d) *trans*-2-ブロモシクロペンタンカルバルデヒド e) 無水エタン酸

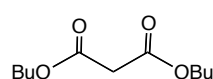
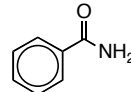
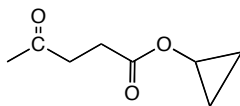
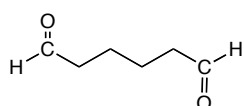
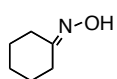
f)

g)

h)

i)

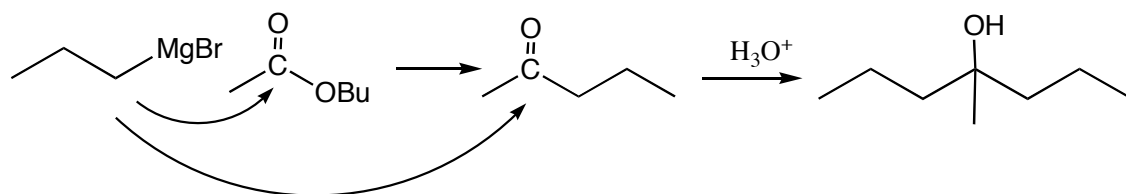
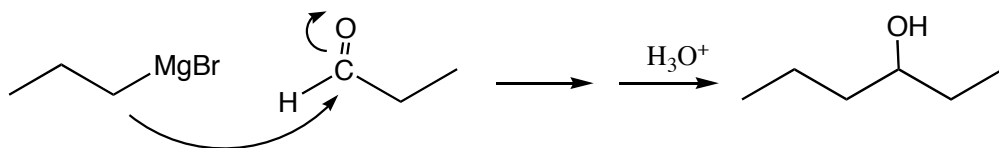
j)



問2 配点：1) 6点 2) 7点 3) 7点

1) 学生実験のテキスト参照。

2) 図に示したとおり、プロパナールとの反応では 3-ヘキサノールが、酢酸エチルとの反応では 4-メチル-4-ヘプタノールがそれぞれ生成する。



3) プロパナールとの反応では不斉炭素を有する化合物が得られるが、生成物がラセミ混合物となるため光学的に不活性となる。酢酸エチルとの反応では、不斉炭素の無い化合物が生成するので、光学的に不活性となる。

問3 配点：10点×2

いずれの場合も酢酸エチルの加水分解が起き、生成する酢酸や酢酸塩、エタノールが水に可溶なので均一系となる。

1) 酸触媒による反応 教科書 312 ページ参照

不正解者の多くはケトン類に対して起こるような *gem*-ジオールのような化合物を書いていたが、エステルではそのような反応は起こらない。

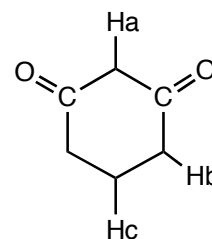
2) 塩基触媒による反応 教科書 320 ページ参照

不正解者の大部分は水酸化リチウム(LiOH)と水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)を混同している。これは化学ではなく、国語力の問題なのだろうか？

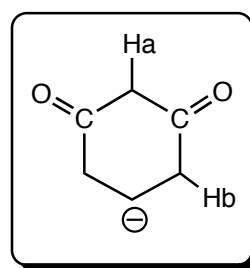
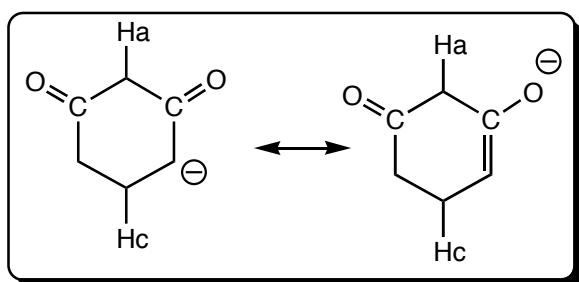
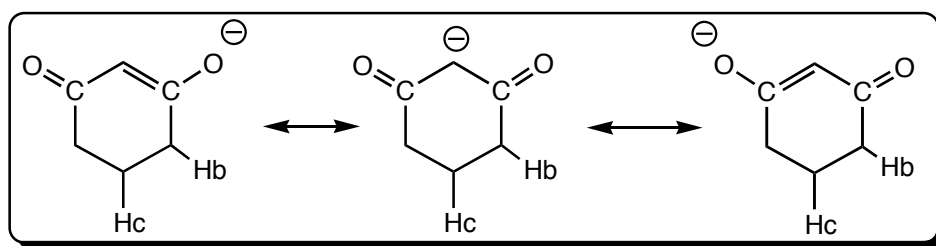
問4 配点：10点×2

1) 2位、3および5位、4位の水素をそれぞれ Ha、Hb、Hc とすると、その pKa は $\text{Ha} < \text{Hb} < \text{Hc}$ となる。

2) 講義中に何度も述べたように、あるプロトンの酸性度が
高いか否かはそのプロトンが脱離して生成するアニオン
が安定かどうかにより判断材料となる。図に示したよう

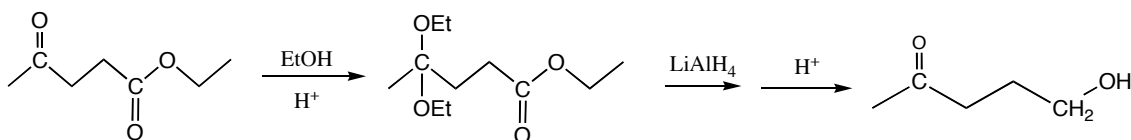


に Ha が脱離したアニオンは3種、Hb が脱離した場合には2種の共鳴構造を有するアニオンが生成し、Hc が脱離して生成するアニオンには共鳴構造は無い。共鳴構造の数が多ければ多いほどエネルギー的には安定なので、より安定なアニオンが生成する Ha の酸性度が一番高く (pKa は小さい) ついで Hb、Hc となる。文意としてこのようなことがかかれていれば文言が多少違っていても正解とする。なお、ケト-エノール互変異性体を共鳴構造と勘違いしている者がいたが、ケト-エノール互変異性では明らかに水素の結合する場所が異なっており、共鳴とはいえない。(共鳴はあくまでもパイ電子や非共有電子対のみの移動でおこり、シグマ結合電子は動かない点に注意せよ。)

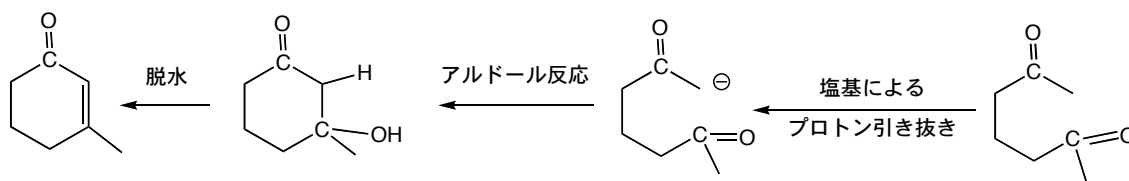


問5 配点 4点×5

- 1) a) Br_2 / CH_3COOH b) 2-シクロヘキセノン (教科書 p.347 参照)
2) エステルのカルボニル基を還元するためには NaBH_4 では力不足で LiAlH_4 を使う必要がある。ただし、その反応の前にケトンのカルボニル基をアセタール等の形で保護しておかなければならない。(教科書 p.281 参照)



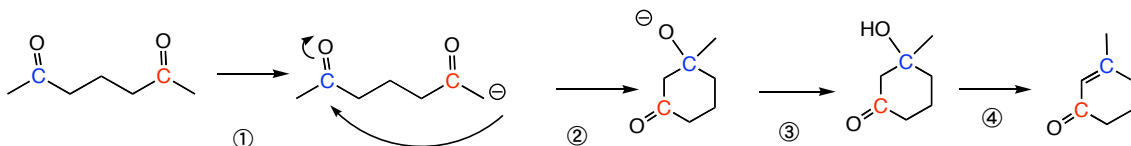
- 3) このような設問では、まず原料を明らかにするために**逆合成**の手法（常の一つ前の段階は何かを考える方法）を用いる。(教科書 p.162 参照)



設問でアルドール**縮合**を用いて、となっているので、最終生成物である α, β -不飽和化合物になる前は、**二重結合部分に水が付加した形の化合物**であったはずである。アルドール反応ではカルボニル基の α 位に生成したカルボアニオンが別のカルボニル基に対して求核付加する。そして環状化合物が生成していることはこれら**二つの成分が、一つの化合物内にあったこと**を示しており、これから原料は**2,6-ヘプタンジオン**であったことが容易に推定できる。

以上のことから反応メカニズムとして以下のものが考えられる。

- ① 2,6-ヘプタンジオンの1位のメチル基から強塩基によりプロトンが引き抜かれ、エノラート型のカルボアニオンが生成する。
- ② 生成したカルボアニオンが、6位のカルボニル炭素に求核攻撃し、正四面体中間体を与える。
- ③ 正四面体中間体のアルコキシドアニオンがプロトンを取り戻し、ヒドロキシケトンとなる。
- ④ 塩基性条件であるから、**教科書 p. 357** に示したようなメカニズムに従って脱水が起こり、アルドール縮合が完了する。



4) 教科書 p.354 例題 11.4 参照

5) 教科書 p.270 図 9.4 参照