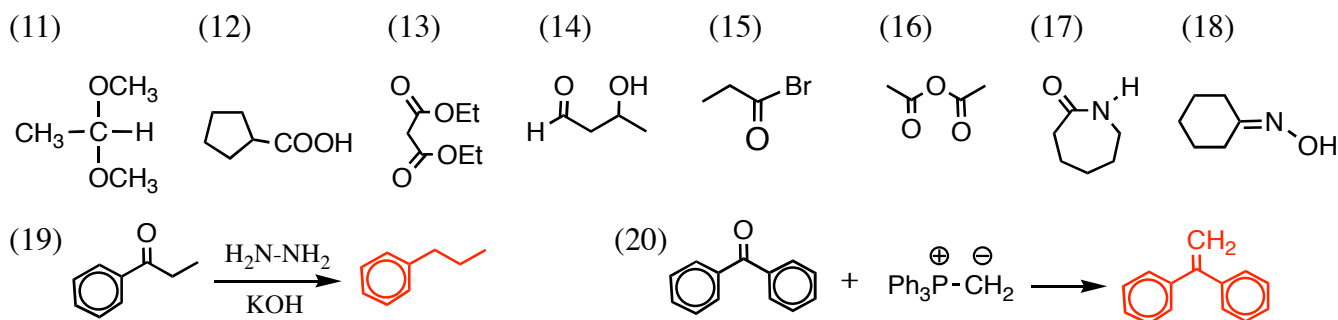
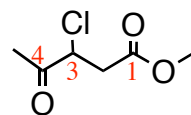
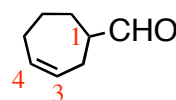
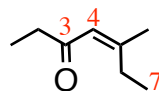


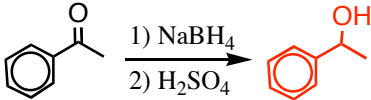
有機材料工学 III 期末試験正解例

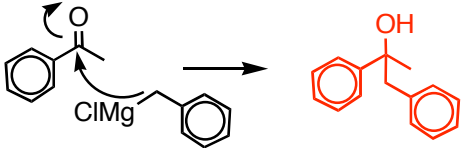
問 1 1)~10)は各 1 点 11)~20)は各 2 点

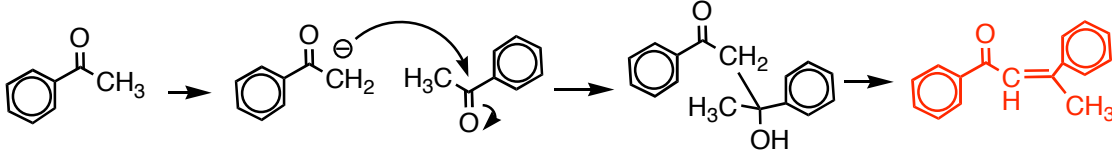
- 1) カルボニル炭素を含む一番長い炭素鎖は 7 個なのでヘプタンが母体名。カルボニルの位置は C3、二重結合が C4-C5 間にあり、その立体配置は Z。そして C5 にメチル基が置換している。従って、正式名称は **Z-5-メチル-4-ヘプテン-3-オン**
- 2) 環を構成する炭素の数は 7 個なのでシクロヘプタンが母体名、ホルミル基が結合している炭素が 1 番で二重結合が C3-C4 間にある。従って、正式名称は **3-シクロヘプテンカルバルデヒド**
- 3) 炭素数三個のカルボン酸とエタノールから合成されたエステル。従って正式名称は **プロパン酸エチル** (酸の名前+アルキル基の名称)
- 4) 安息香酸の酸塩化物なので **塩化ベンゾイル**
- 5) 窒素原子上にメチル基とブチル基が置換したアセトアミド。従って正式名称は **N-ブチル-N-メチルアセトアミド**。あるいは **N-ブチル-N-メチルエタンアミド**
- 6) ケトンのカルボニル基とエステルという二つの官能基が混在しているが、エステルの優先順位が高いので、カルボニル酸素の部分はオキシという置換基になる。エステルのカルボニル炭素が 1 番で炭素数が 5 個のカルボン酸のメチルエステル。置換基は C3 上の塩素と C4 上のオキシ。C3 は不斉炭素であるが、立体配置の記述はないので、ここでは無視する。従って、正式名称は **3-クロロ-4-オキシペンタン酸メチル**
- 7) **安息香酸無水物** あるいは **無水安息香酸**
- 8) **炭酸ジメチル** (この化合物は 10 章の章末問題 10.56 に登場している。また、この問題は 10 月 6 日の講義の宿題に出題したもの。)
- 9) 環状のエステルなのでラクトン。炭素数は 4 個なのでブタンが母体名。従って正式名称は **ブチロラクトン**。(この化合物は 10 章の章末問題 10.65 に登場している。また、この問題は 10 月 6 日の講義の宿題に出題したもの。)
- (10) 炭素数 11 個の鎖状のカルボン酸なのでウンデカン酸。カルボニル炭素が 1 番で C3 上に塩素が置換している。C3 は不斉炭素であるがその立体配置は S で書かれている。従って正式名称は **(S)-3-クロロウンデカン酸**



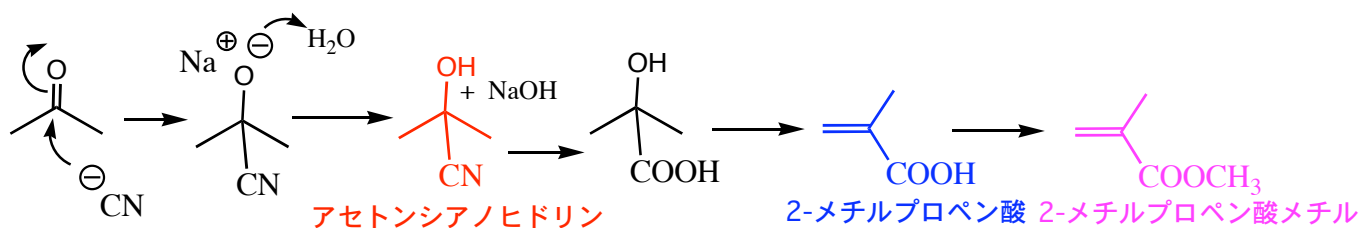
問2 各4点

- (1)  (2) 反応せず (2,4-ジニトロフェニルヒドラジンならばケトンと反応して 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンになる。)
- (3) 反応せず (Tollens 試薬と反応するのはアルデヒドのみ)

- (4)  Grignard 試薬とケトンから 3 級アルコールが生成

- (5)  アルドール縮合

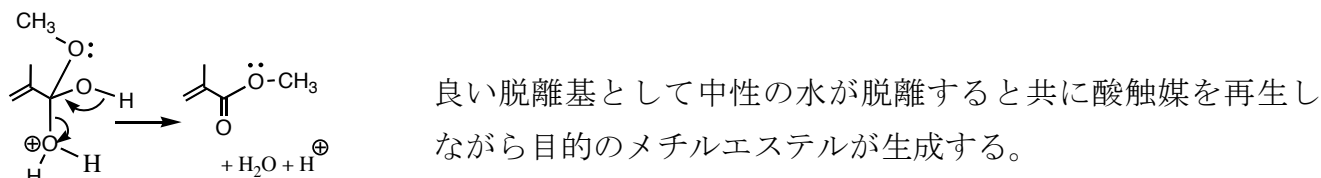
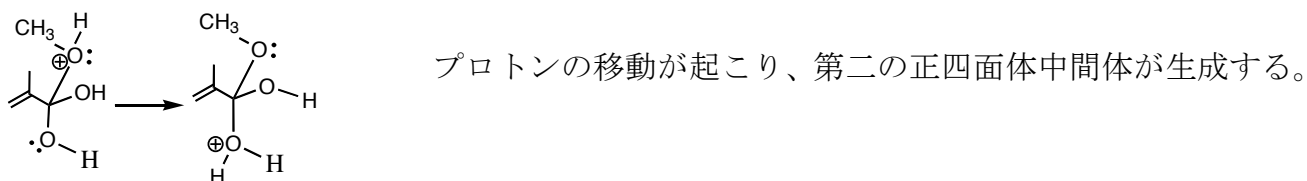
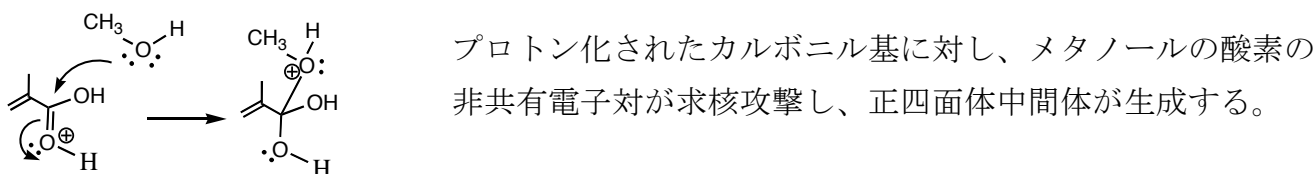
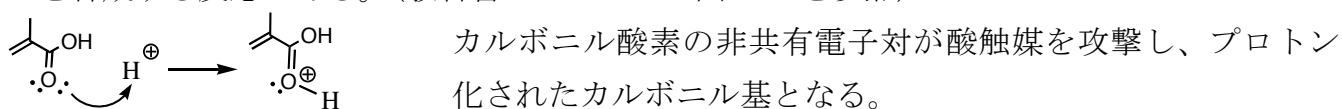
問3 $\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^{\oplus} + \text{CN}^{\ominus} + \text{H}_2\text{O}$ 1) 2点 2) 3点 3) 5点



- 1) 図中に紫色で示した。慣用名はメタクリル酸メチル (Methyl methacrylate) で、実験室では MMA と略称されることが多い。

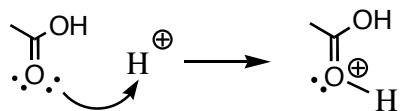
- 2) 図中に赤色で示した。これはシアノ化物イオンがアセトンのカルボニル炭素に求核攻撃し、正四面体中間体のアルコキシドイオンが水からプロトンを引き抜いて生成する。形の上では、カルボニル基への青酸 (シアン化水素) の付加反応である。

- 3) これは酸触媒の存在下で、2-メチルプロペン酸というカルボン酸とメタノールとからエステルを合成する反応である。(教科書 312 ページ 図 10.4 を参照)

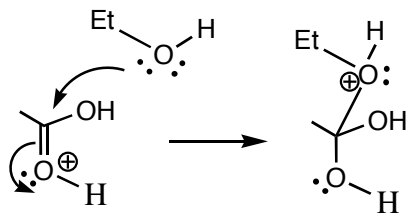


問4 20点(中間点あり。)

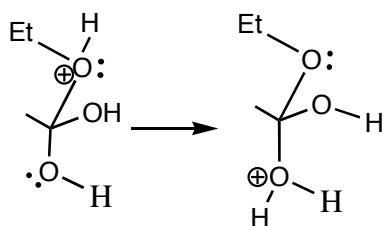
問3の3) 同様、教科書 312 ページ 図 10.4 を参照のこと



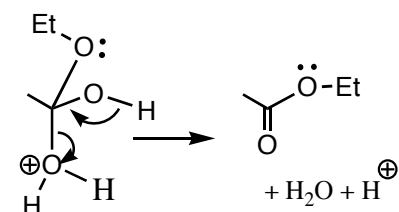
カルボニル酸素の非共有電子対が酸触媒を攻撃し、プロトン化されたカルボニル基となる。



プロトン化されたカルボニル基に対し、エタノールの酸素の非共有電子対が求核攻撃し、正四面体中間体が生成する。

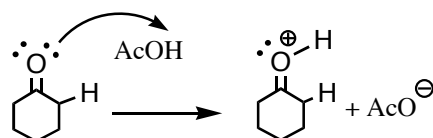


プロトンの移動が起こり、第二の正四面体中間体が生成する。

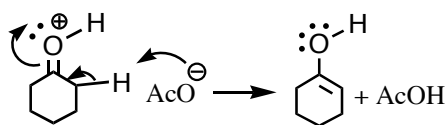


良い脱離基として中性の水が脱離すると共に酸触媒を再生しながら目的のエチルエステルが生成する

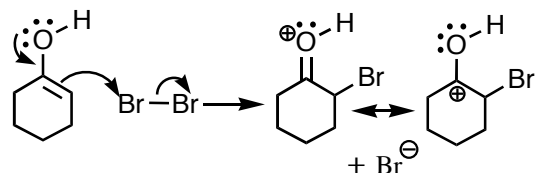
問4' 教科書 346-347 ページのメカニズムにあるとおり、まず酸触媒によりケトンがエノール化し、それが臭素と反応する。



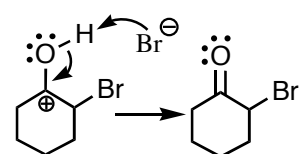
カルボニル酸素の非共有電子対がプロトンと反応してプロトン化されたケトンとアセトキシアニオンになる。



アセトキシアニオンがα-プロトンを引き抜いてエノール化が完了する。



エノールの炭素-炭素二重結合のパイ電子が臭素と反応し、共鳴構造によって安定化されたカルボカチオン中間体が生成すると共に臭素アニオンが生じる。



臭素アニオンがプロトンを引き抜くと共にカルボニル基が再生され、α-臭素化反応が完結する。

問5 各2点

まず、生成物について考えることにする。

6) は一級ハロゲン化アルキルとシアン化物イオンの S_N2 反応であると考えられるので生成物はペンタンニトリル。

7) はカルボン酸から合成できること、また水と反応してカルボン酸にもどること、アミンと反応してアミドを与えることから考えて酸ハロゲン化物または酸無水物の可能性がある。そのうち、Pd 触媒の存在下で還元してアルデヒドを与えるのは酸ハロゲン化物 (教科書 274 ページ) のはずなので、可能性としては塩化ブタノイルあるいは臭化ブタノイル

8) 酸ハロゲン化物とアルコールから生成するのはエステルのはず。従ってブタン酸ブチル

9) エステルに Grignard 試薬の反応であるから、生成物は三級アルコール (学生実験の通りで、三つのアルキル基のうちの二つは Grignard 試薬に由来するはず。) ここでは臭化ブチルマグネシウムを使っているのので、答えは 5-プロピル-5-ノナノール (教科書 322 ページ参照)

10) エステルをアルコキシドのような強塩基で処理すると Claisen 縮合が進行し、 β ケトエステルが生成する。(教科書 359 ページ参照) 答えは 2-エチル-3-オキソペンタン酸ブチル
次に反応条件を考える。

- 1) アルデヒドからカルボン酸へは何を使っても酸化できるが、Tollens 試薬は一つの例。
- 2) 生成物が β -ケトエステルである、ブタン酸ブチルと 2,2-ジメチルプロパン酸ブチルと言う二種類エステルを用いているので交差クライゼン縮合。生成物が一種類ということは α -水素のない後者のエステルを大過剰用いたように思われる。使った試薬はアルコキシドなどの強塩基。
- 3) ケトエステルのケトン部分に変化が無く、エステルカルボニル基が還元されている。恐らくアセタールを用いてケトンのカルボニルを保護し、その後 $LiAlH_4$ による還元、加水分解を行ったものと考えられる。
- 4) ケトエステルのケトン部分のみ還元されているので、 $NaBH_4$ を用いて還元を行ったと考えられる。
- 5) ケトン、エステル両方が還元されているので、 $LiAlH_4$ を用いたものと考えられる。

1) Tollens 試薬

2) $NaOC_4H_9$ 大過剰の 2,2-ジメチルプロパン酸ブチル

3) 1.エチレングリコール/酸触媒

2. $LiAlH_4$

3. H_3O^+ で加水分解

4) $NaBH_4$

5) $LiAlH_4$

6) CCCC#N

7) CCCC(=O)Cl

8) CCCC(=O)OCCCC

