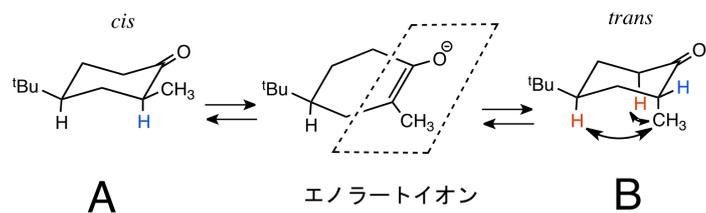


問1 (章末問題 11.34 とほぼ同じ)

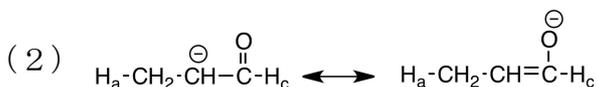
1) 青字で示したカルボニル基の α 位プロトンが塩基により引き抜かれるとエノラートイオンが生成する。このイオンではメチル基の結合している炭素は sp^2 混成軌道を有しており、メチル基が環の上側にあるか下側にあるか、という関係は失われている。ここにプロトンが結合してもとのケトンに戻るとき、 H^+ は点線で示した面の上からでも下からでも結合できるため、A と B の化合物は相互変換できる。



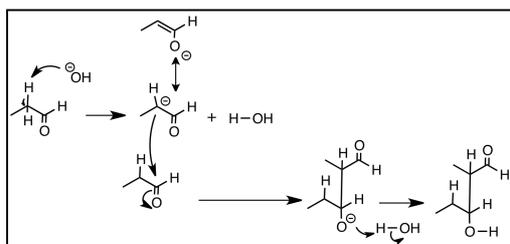
2) A の化合物では tert-ブチル基とメチル基はともにシクロヘキサノン環の Equatorial 位に位置しているが、B の化合物ではメチル基が axial 位に位置している。するとこのメチル基が 1,3-ジアキシャル相互作用 (教科書 p 62 参照) による反発を受けるため不安定となる。従って、A のほうが安定。

問2

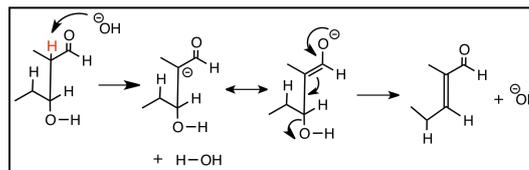
(1) H_b (教科書 p. 365 の表 11.1 参照)



(3)



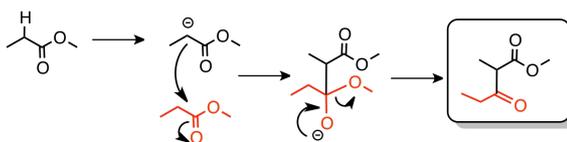
アルドール反応



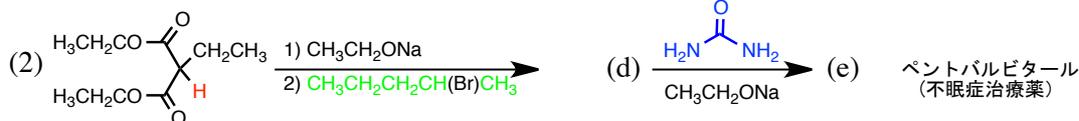
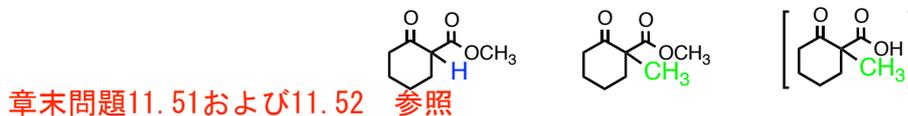
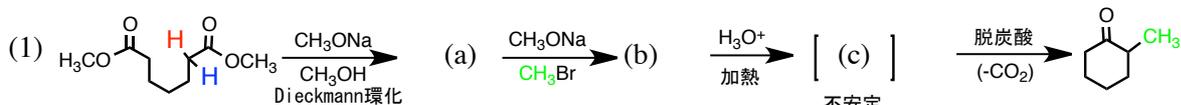
アルドール縮合

(4) H_e (教科書 p. 365 の表 11.1 参照)

(5) 教科書 p. 376 例題 11.7 参照



問3

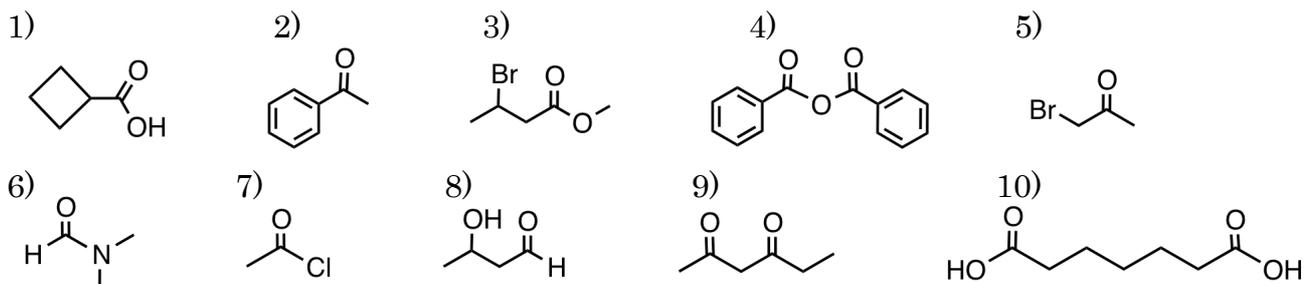


教科書P. 370図11.6 参照

章末問題11.60 参照



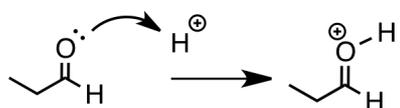
問4



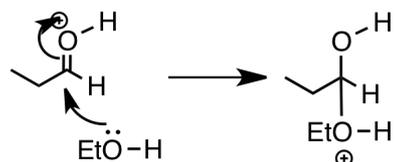
- 11) 4-オキソペンタン酸メチル 12) (*S*)-2-クロロペンタナール 13) 無水酢酸 14) *N*-フェニルプロパンアミド
 15) 3-メチル-2-シクロヘキサノン 16) シス-3-メチルシクロペンタンカルボン酸 17) 3-オキソブタン酸エチル
 (アセト酢酸エチル) 18) シクロヘキサノンオキシム 19) 2-メチルプロペン酸メチル (メタクリル酸メチル)
 20) ブタンジアル

多かった誤答の例: 16) ~シクロペンタン酸 18) シクロヘキサノンオキシム

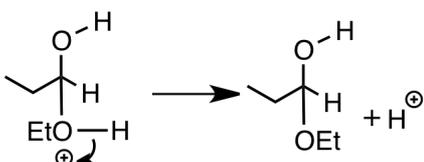
問5 (教科書 p. 286-287 参照) 中間点あり。但し、電子の動きを示す屈曲矢印を逆に書いたものは直ちに0点。



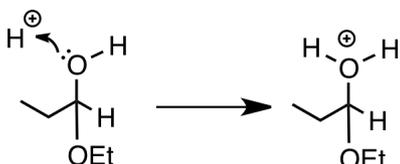
プロパナールのカルボニル酸素の非共有電子対が酸触媒を攻撃し、プロトン化されたカルボニル基に変わる。



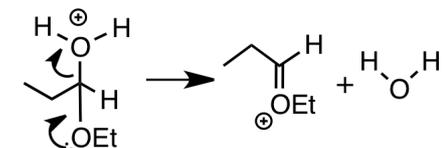
プロトン化されたカルボニル基は正電荷をもち求電子性が高くなるので、電気的に中正なアルコールの酸素の非共有電子対による求核攻撃が起こり正四面体中間体が生成する。



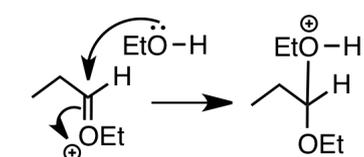
プロトンが脱離して酸触媒が再生されると共にへミアセタールが生成する。



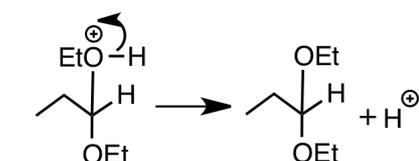
がヒドロキシ基の酸素の非共有電子対がプロトンを攻撃し、プロトン化されたヒドロキシ基に変わる。



エトキシ基の酸素の非共有電子対が炭素のほうに移動し、よい脱離基である中性の水が追い出されて、正電荷をもったアルキル化された(この場合はエチル化された)カルボニル基ができる。

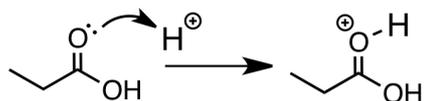


アルキル化されたカルボニル基は正電荷をもち求電子性が高くなるので、電気的に中正なアルコールの酸素の非共有電子対による求核攻撃が起こり正四面体中間体が生成する。

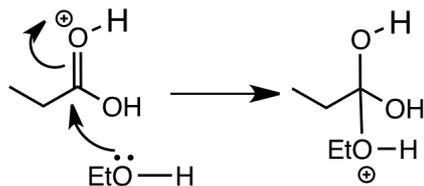


プロトンが脱離して酸触媒が再生されると共にへミアセタールが生成する。

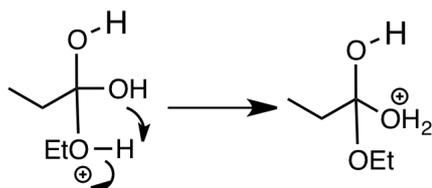
問5' (教科書 p. 321 参照) 中間点あり。但し、電子の動きを示す屈曲矢印を逆に書いたものは直ちに0点。



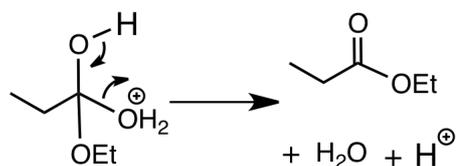
カルボン酸のカルボニル酸素の非共有電子対が酸触媒と反応し、プロトン化されたカルボニル基に変わる。



プロトン化されたカルボニル基は正電荷をもち求電子性が高くなるので、電気的に中正なアルコールの酸素の非共有電子対による求核攻撃が起こり正四面体中間体が生成する。

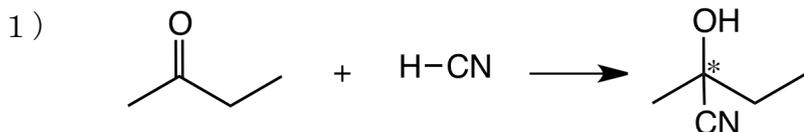


プロトンに移動が起こり、第二の正四面体中間体が生成する。



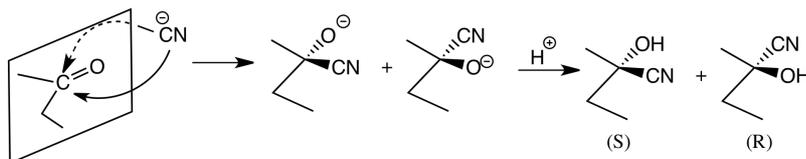
よい脱離基である中性の水が脱離すると同時にプロトンが脱離してカルボニル基が再生され、反応が完結する。

問6 (7月8日実施の演習問題とほとんど同じ)

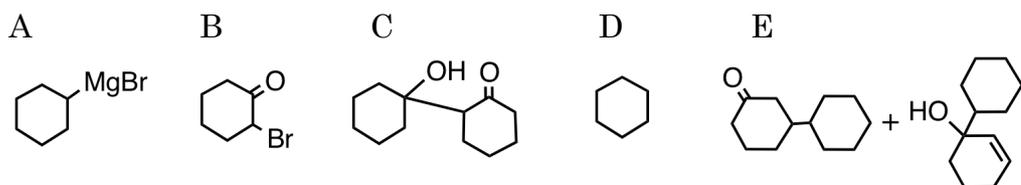


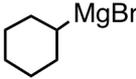
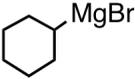
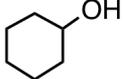
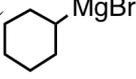
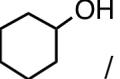
2) 光学的に不活性である。(赤字で示したキーワードにより、中間点あり)

2-ブタノンのカルボニル基を含む平面に対し、シアン化物イオン (CN⁻) が面の表側から求核攻撃する確率と裏面から求核攻撃する確率は等しいので、生成するシアノヒドリンは鏡像異性体 (エナンチオマー) の等量混合物 (ラセミ混合物) となる。通常赤字の蒸留ではエナンチオマー同士を分離することはできないため、単離されたシアノヒドリンもラセミ混合物となりため、光学不活性赤字となる。



問7 (表中の赤字は教科書の参照ページを示す。)



① p.252	② p.281	③ p.371	④ p.290	⑤ p.282
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1) NaBH_4 2) H_3O^+	NaOEt/EtOH 又は NaOH/EtOH	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
⑥ p.293	⑦ p.360	/		⑨ p.291
1)  2) H_3O^+	$\text{Br}_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$	1)  2) H_3O^+	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 / \text{KOH}$	1) CO_2 2) H_3O^+
⑪ p.320	⑫ p.332	⑬ p.323	⑭ p.326	⑮ p.326
 / H^+ 加熱	1) 2 モル  2) H_3O^+	SOCl_2	 / ピリジン	2 モルの NH_3

以下は採点のポイント

①：講義中に強調したように、二級アルコールの酸化は PCC でも可能だが、無駄に高価な試薬を使うのはナンセンス。従って、PCC と書いた者は不正解。

②：ケトンの還元は LiAlH_4 でもできるが、無駄に危険な試薬を使うのはナンセンスなので LiAlH_4 は不正解。

③：一人だけ酸性条件を書いた者がいた。講義中には述べていないが、ケトンやアルデヒドのアルドール縮合は酸性条件下でも進行する。従って正解としたが、この者の他の解答状況を見ると「単なるまぐれ当たり」に思える。

⑤：酸触媒が共存しなければ不正解 (100 万年待てば反応するかも知れないが・・・。)

⑥、⑩、⑫：後処理の H_3O^+ が書かれていないものは減点