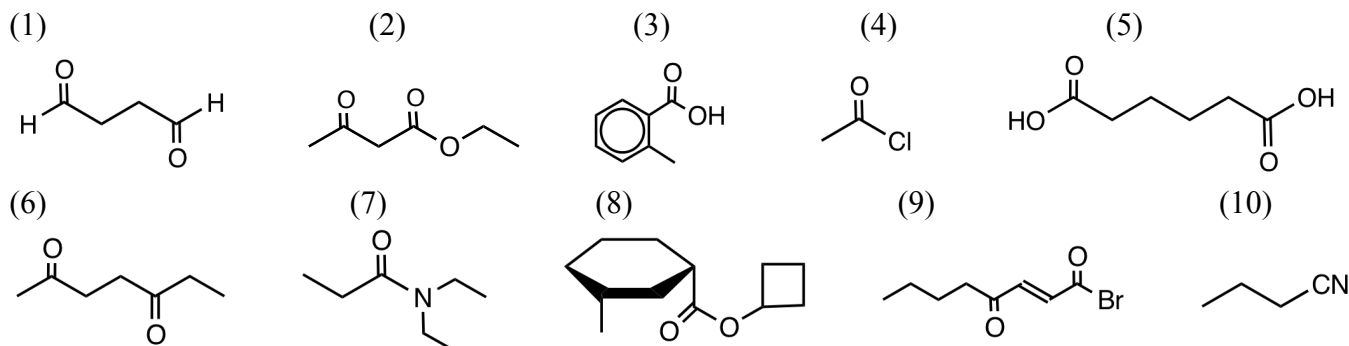


問1 (1~10 は 2 点×10 11~20 は 1 点×10)



(9)は、ここでは(E)体で書いたが、設問では指定していないので2重結合の位置が正しければ立体配置は無視してよい。

(11) 2-エチル-1,4-ベンゼンジカルバルデヒド または 2-エチルテレフタルアルデヒド

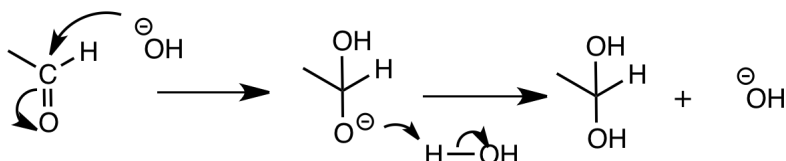
(12) ブロモアセトン (13) 安息香酸無水物 (14) 安息香酸 1-フェニルエチル

(15) N-ベンジルベンズアミド (16) 塩化(E)-2-ブテノイル (17) 2-ブロモ-4-ブチル安息香酸

(18) ジフェニル酢酸 (19) 2-シクロヘキシル-4-フェニル-3-ペンタノン (20) マレイン酸ジエチル

(13)を無水安息香酸、(16)で立体配置(E あるいは *trans*)の記述のないもの、(19)で置換基のアルファベット順に記述していないものは不正解とした。

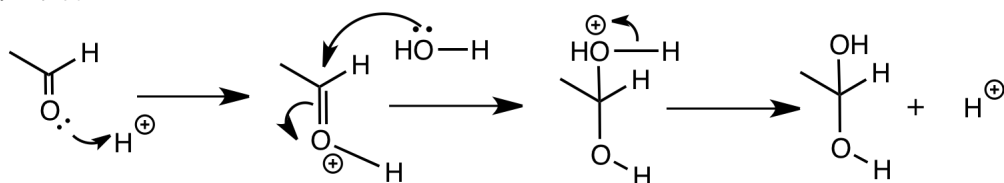
問2 (20 点 中間点有り 説明のキーワードとして求核攻撃、正四面体中間体、非共有電子対などが含まれていない場合は大幅減点。また、一箇所でも屈曲矢印の向きを逆に書いたら即 0 点) 塩基性条件



ヒドロキシアニオンがカルボニル炭素を求核攻撃し、正四面体中間体を与える。

次いでアルコキシドアニオンが水からプロトンを奪って *gem*-ジオールが生成すると共にヒドロキシアニオンが再生される。

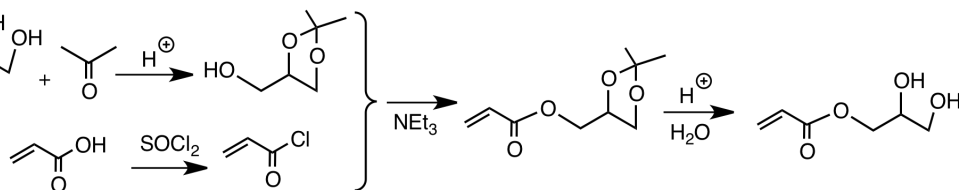
酸性条件



カルボニル酸素の非共有電子対がプロトンと反応し、プロトン化されたカルボニル基になる。するとカルボニル基の求電子性が高くなるので、電気的には中性の水の酸素の非共有電子対が反応性の高くなったカルボニル炭素を攻撃し、正四面体中間体を与える。この中間体には電気陰性度の高い酸素上に正電荷があり不安定なので、ここからプロトンが脱離して *gem*-ジオールが生成する。

問3 (5 点 中間点あり)

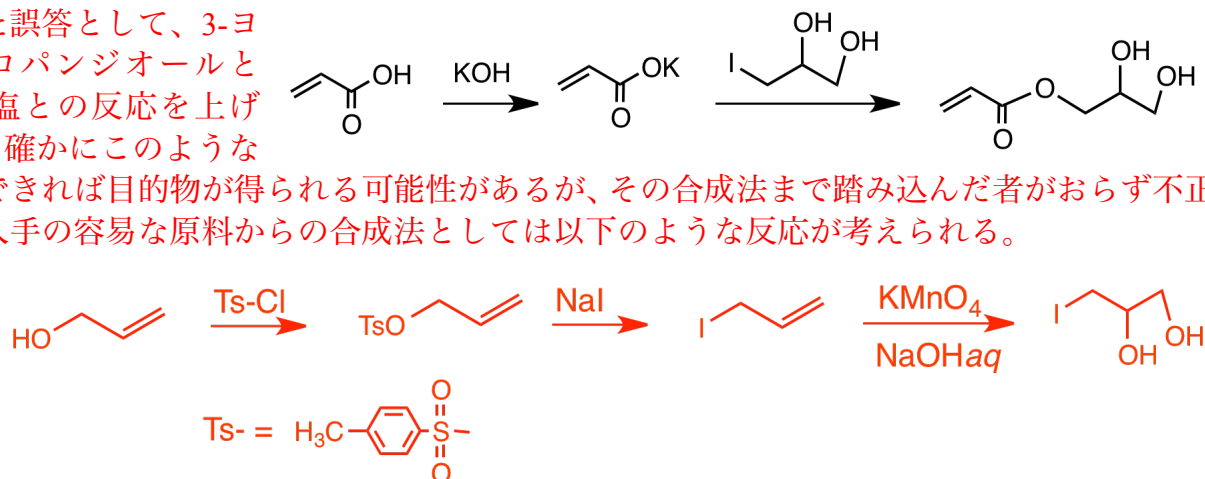
目的の化合物は3価のアルコールであるグリセリン (1,2,3-プロパントリオール) のモノアクリル酸エステルである。大過剰のグリセリンとアクリル酸を酸触媒の存在下で反応させれば (Fischer エステル合成) 得られる可能性はあるが、設問の制限には適しない。グリセリンの3個のヒドロキシ基



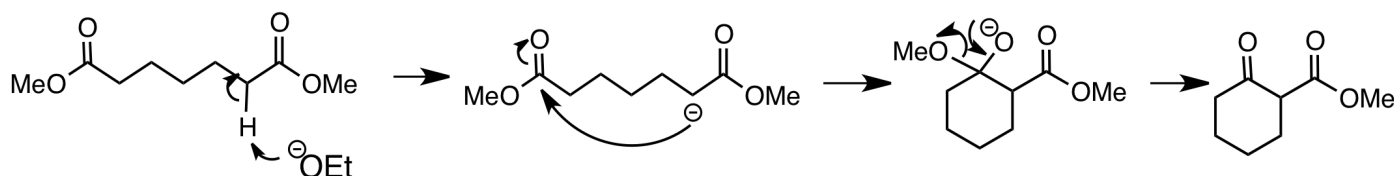
のうちの2個を反応できない形にすれば、等モル反応で合成できるはずである。図のようにアセトンとの反応で二つのヒドロキシ基を使ってアセタールとし、残った一つのヒドロキシ基と塩化アクリロイルとの反応でエステルを合成し、希酸で加水分解すると目的物が合成できる。

最も多かった誤答として、3-ヨード-1,2-プロパンジオールとアクリル酸塩との反応を上げた者がいた。確かにこのような

原料が入手できれば目的物が得られる可能性があるが、その合成法まで踏み込んだ者がおらず不正解とした。入手の容易な原料からの合成法としては以下のような反応が考えられる。

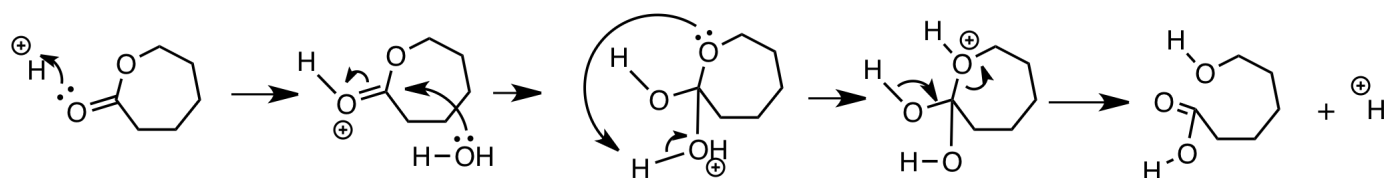


問4 (20点 中間点有り。命名の間違っているものは減点。生成物の構造が違っている者、屈曲矢印の向きを間違えている者は0点。)



生成物の名称は、2-オキシシクロヘキサンカルボン酸メチル

問4' (20点 中間点有り。命名の間違っているものは減点。生成物の構造が違っている者、屈曲矢印の向きを間違えている者は0点。)



生成物の名称は、6-ヒドロキシヘキサン酸

問5 1) 1点×15 2) 6点(正しい選択肢の数-誤った選択肢の数) 3) 2点 4) 2点

1) 赤字は教科書の参照ページを示す。

- | | | | | |
|--|------------------------------------|---|------------------------|-------------------------------------|
| a) p.290 | b) CH_2PPh_3 p.294 | c) $\xrightarrow[\text{NaOEt/EtOH}]{\text{Ph-CHO}}$ p.371 | d) Ag^+ p.278 | e) MeOH / H^+ p.285 |
| f) 1) NaBH_4
2) H^+ p.281 | g) 1)
2) H^+ p.293 | h) Br_2/AcOH p.360 | i) heat p.362 | j) SOCl_2 p.323 |

k)	l)	m)	n)	o)
EtOH / Et ₃ N	1) LiAlH ₄ 2) H ⁺	NaOEt/EtOH	1) NaBH ₄ 2) H ⁺	CrO ₃
p.326	p.331	p.374	p.281	p.276

誤答の例：a)や g)のアルキル鎖の部分を C₃H₇- や C₄H₉- と書いた者がいた。異性体が存在するのでこの書き方では構造が特定できないので不正解。c)の交差アルドール反応において、1) NaOEt 2) Ph-CHO のように書いた者がいた。この場合、NaOEt を加えた時点で原料のアルドール反応が始まってしまうので、このような順番に試薬を加える方法は不正解。o)は2級アルコールの酸化であり、かなり強力な酸化剤を用いても副反応はない。従って、高価な PCC を用いるのではなく、重クロム酸ナトリウム(Na₂Cr₂O₇)や酸化クロム(VI)のような安価な試薬を用いるべき。

- 2)
- a) イミノ化 : 一級アミンによる求核付加を含む
 - b) Wittig 反応: カルボニル炭素への求核攻撃が起点となるが、**求核付加は無関係**
 - c) 交差アルドール反応: エノラートアニオンによる**求核付加**を含む
 - d) アルデヒドの酸化によるカルボン酸の生成: **求核付加は無関係**
 - e) アセタール化: アルコールによる**求核付加**を含む
 - f) アルデヒドの還元によるアルコールの生成: ヒドリドによる**求核付加**を含む
 - g) Grignard 試薬との反応による2級アルコールの生成: **求核付加**を含む
 - h) カルボニルのα置換反応: **求核付加は無関係**
 - i) 脱臭化水素によるα,β-不飽和アルデヒドの生成: **求核付加は無関係**
 - j) カルボン酸から酸塩化物の生成: **求核付加は無関係**
 - k) 酸塩化物からエステル生成: **求核アシル置換であり、求核付加は無関係**
 - l) エステルの加水分解: **求核アシル置換であり、求核付加は無関係**
 - m) クライゼン縮合反応: **求核アシル置換であり、求核付加は無関係**
 - n) ケトンのカルボニルの還元反応: ヒドリドによる**求核付加**を含む
 - o) 2級アルコールの酸化によるケトン生成: **求核付加は無関係**

従って正解は a) c) e) f) g) n) の6つ

3) 化合物は A 名称は 2-エチル-3-ヒドロキシ-3-フェニルプロパナール
置換基の順番が間違っているものは誤答とした。

B,C,D の化合物は不斉炭素を1つずつ有するため、鏡像異性体が存在する。一方、A には不斉炭素が二つあるため、光学異性体は $2^2 = 4$ 種類存在し、その立体配置は(2R,3R) (2R,3S) (2S,3R) (2S,3S) となり、(2R,3R)と(2S,3S)、および (2R,3S)と(2S,3R)の組み合わせは鏡像異性体となるが、他の組み合わせは鏡像関係に無い光学異性体(ジアステレオマー)となる。

4) B を生成する反応では、元のエステルのα水素が引き抜かれるとエノラートアニオンが生成する。エノラートアニオンが他の分子のカルボニル炭素を攻撃する際は R 配置または S 配置のアニオンとして反応するため、これが生成物の立体配置 (R 体 or S 体) を決める。両者は全く同じ確率で反応するので生成物はラセミ体(ラセミ混合物)となり、これらは単純な蒸留では分離できないので光学不活性となる。誤答の例としてカルボニル基への求核攻撃が起こる際に面の上下から同じ確率で攻撃するから、とした者がいた。確かに正四面体中間体の段階では R,S 両配置の中間体が等量存在するが、クライゼン縮合ではアルコキシ基が脱離してカルボニル基が再生されるのでこの部分は立体異性には関与しない。

C を生成する際にはエノールが関与し、これに対する臭素の反応はアルケン部分の上面下面どちらからも同じ確率で起こるため、生成物はラセミ体(ラセミ混合物)となり、これらは単純な蒸留では分離できないので光学不活性となる。

D を生成する反応では、Grignard 試薬がアルデヒドのカルボニル基を求核攻撃する際にカルボニ

ル平面の上面下面どちらからも同じ確率で起こるため、生成物はラセミ体(ラセミ混合物)となり、これらは単純な蒸留では分離できないので光学不活性となる。