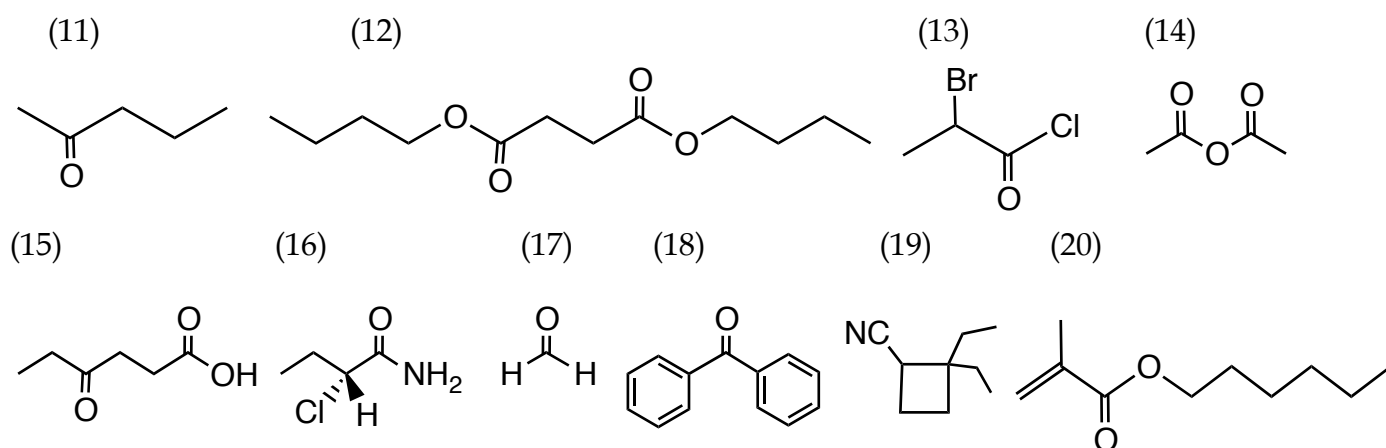


問1 (1点×20)

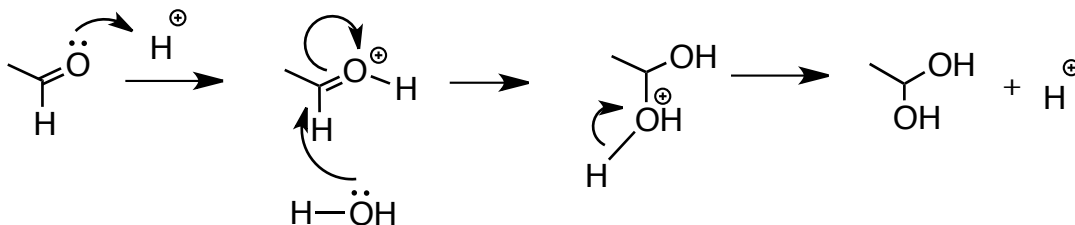
- (1) 2,5-ジメチルアセトフェノン または (1-(2,5-ジメチルフェニル)エタノン)
 (2) (R)-5-クロロヘキサンニトリル (立体配置の記述のないものは不可)
 (3) シクロペンタンカルバルデヒド
 (4) 3-ブromo-2-エチルヘキサン酸 (置換基は英語のスペル順に並べる。Bromo が Ethyl に優先)
 (5) 2-アセチルシクロヘキサノン
 (6) 酢酸ビニル または 酢酸エチニル (7) アセトアミド または エタンアミド
 (8) 無水酢酸 (9) 塩化(E)-3-ペンテノイル (10) *trans*-3-ブromo-2-クロロシクロペンタノン (正確には、(2S,3S)-2-ブromo-3-クロロシクロペンタンが正解であるが、Br と Cl がトランス配置であることが明記されていれば正解とした。)



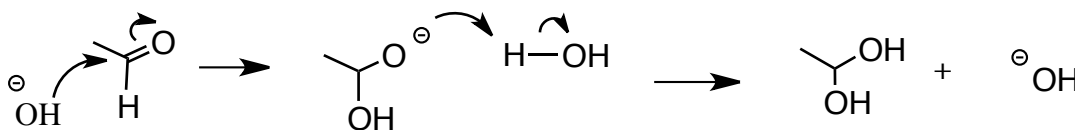
問2 (5点×2 + 10点)

1)

酸性条件下



塩基性条件下



屈曲矢印の向き

を

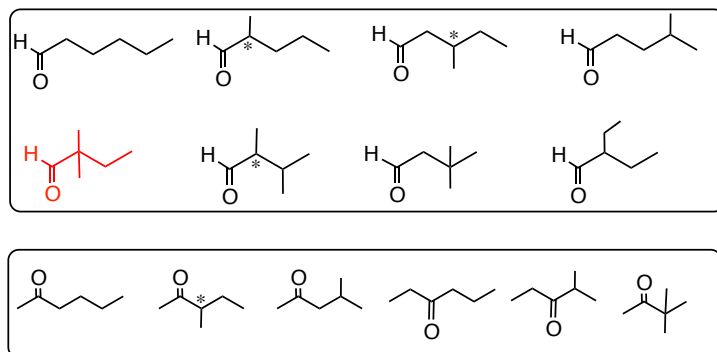
間違えてもは中間点無しで0点。

2) 酸性条件下ではカルボニル酸素が非共有電子対を使ってプロトンと結合して正電荷を帯びたカルボニル基となり、求電子性が高くなるので求核性の低い水の酸素の非共有電子対でも求核攻撃が起こるため反応が進行する。塩基性条件下では、求核性の高いヒドロキシアニオンが多く存在するためそのままカルボニル炭素に求核攻撃して反応が進行する。中性条件では、求核試薬もその攻撃を受ける求電子試薬も反応性が高くないので、反応は進行しない。

問3 (7点、7点、6点 順不同)

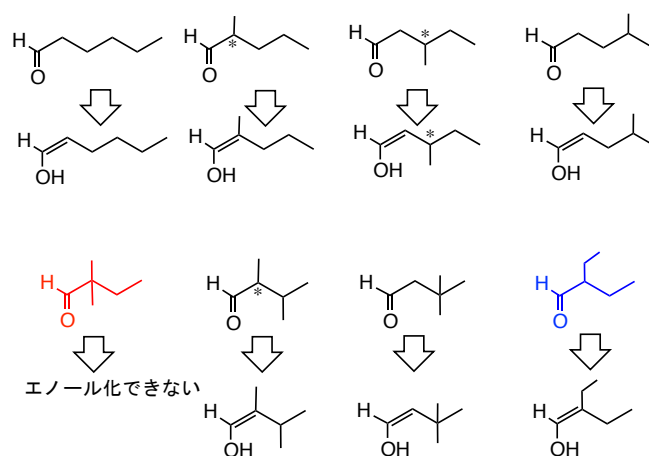
1) 分子式が $C_6H_{12}O$ であるカルボニル化合物には、8 種類のアルデヒドと 6 種類のケトンがある。このうち、銀鏡反応に活性なのはアルデヒドなので、**答えは 8 種類**。(図中の*は不斉炭素であり、この化合物には光学異性体がある。)

誤答の例として環状構造を書いた者がいたが、分子式が違うのでそもそも異性体ではなくなる。



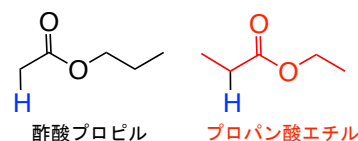
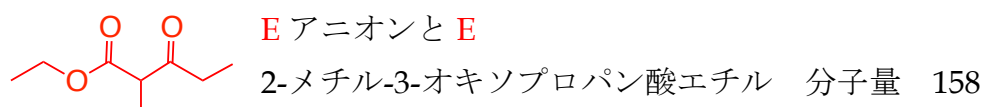
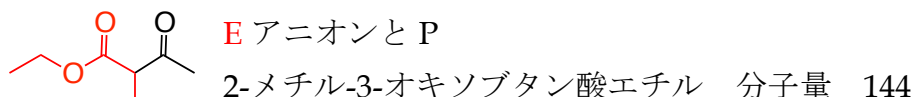
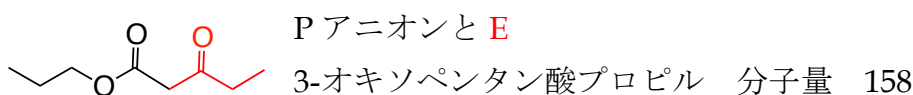
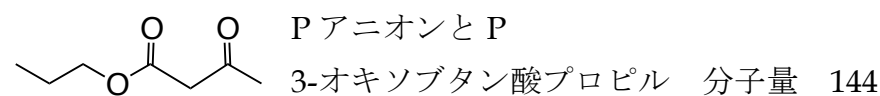
2) 「 α 位ブロモ化反応を起こさない」とは「 α 位に水素が無い」ということ。従って、図中の**赤字**で示した**2,2-ジメチルブタナール**がそれに該当する。

3) 8 種類のアルデヒドのうち、7 種類はエノール化させることができる。この中で、**青字で示した 2-エチルブタナール**は、エノール化すると一つの二重結合炭素に 2 つのエチル基が結合した形の化合物となる。この形の化合物には E,Z 異性体は存在しない。(教科書 79 ページ、図 3.3 参照)



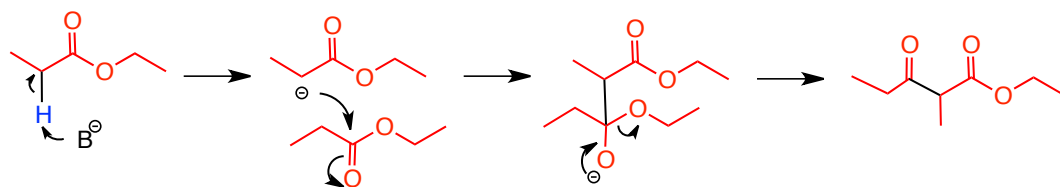
問4 (8点+12点)

酢酸プロピル (Propyl Acetate) とプロパン酸エチル (Ethyl Propanoate) をそれぞれ P と E と略すことにする。両化合物とも**青字で示した酸性度の高い α 水素**があるので、混合物を強塩基で処理すると、「交差クライゼン縮合」が起こり、P アニオンと P、P アニオンと **E**、**E** アニオンと P、**E** アニオンと **E** という 4 種類の生成物ができるはずである。それぞれの構造と名称は以下のとおり。

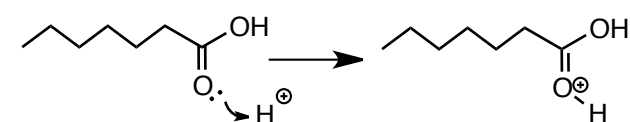


生成物の分子量の大きな二つのうち、どちらかの生成メカニズムを書くこと。ここでは **E** アニオンと **E** の例を記す。

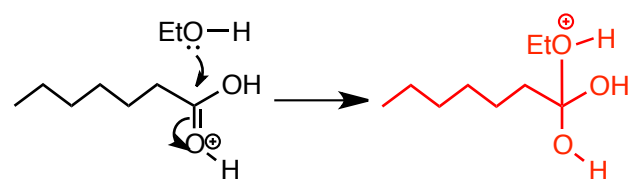
中間点有り。但し、電子の動きを示す矢印の向きを間違えたら即 0 点。



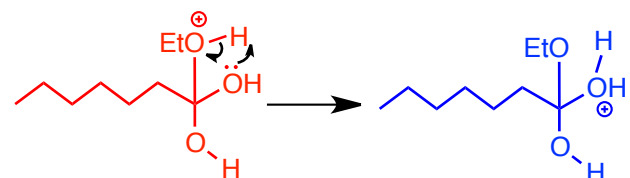
問 4' (20 点 中間点有り。但し、電子の動きを示す矢印の向きを間違えたら即 0 点。教科書 321 ページの図 10.4 参照)



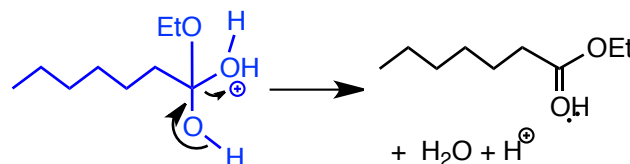
ヘプタン酸のカルボニル酸素が非共有電子対を使って酸触媒と反応し、「プロトン化されたカルボニル基」に変わる。



プロトン化されて求核攻撃を受け易くなっているカルボニル炭素をエタノールの酸素が求核攻撃し赤字で示した正四面体中間体が生成する。



分子内でプロトンの移動が起こり、青字で示した第二の正四面体中間体が生成する。



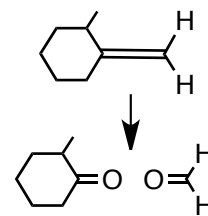
よい脱離基である中性の水分子が脱離するとともに酸触媒であるプロトンが再生され、縮合反応が完結する。

問 5 (YT~AP の構造が書けていれば 1 点。名称も正しければ 2 点 2 点×5=10 点 a) ~k)は各 1 点 1 点×10=10 点)

YT	MA	SK	PP	AP
1-メチル-2-メチレンシクロヘキサン	メタナール (ホルムアルデヒド)	2-メチルシクロヘキサノン	1,2-ジメチルシクロヘキサノール	1-メチルシクロヘキセン

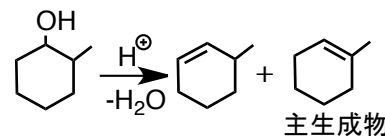
YT:アルカリ性条件下での KMnO_4 による酸化で 1,2-ジオールが生成している。これはこの部分が元々炭素-炭素の二重結合であったことを示しており、この結果だけで YT の構造が決まる。残念ながら名称まで正しく答えたものはいなかった。旧カリの諸君は、昨年 11 月 29 日に行った「基礎材料化学演習(竹中担当分、第 7 回)」の問 1 に類題があったのに答えられなかったのは残念である。

SK と MA：オゾンで酸化しているので炭素-炭素の二重結合部分がそのままカルボニル基に変わる。(教科書 115 ページ) 従って生成物はメタナールと 2-メチルシクロヘキサノン。このあとの反応でシクロヘキサン環を有する化合物を生成しているので、SK が 2-メチルシクロヘキサノン、MA はメタナールであることがわかる。



PP:ケトンである SK (2-メチルシクロヘキサノン) に Grignard 試薬である臭化メチルマグネシウムを求核付加させているので、第三級アルコールが生成しているはず。(教科書 293 ページ参照) また、PP が重クロム酸ナトリウムを用いて酸化反応に抵抗する(酸化されない)ことも、生成物が三級アルコールであること支持している。

AP：二級アルコールを酸触媒の存在下で加熱すると、脱水反応が起きてアルケンが生成する。この場合、生成する可能性のあるアルケンには 3-メチルシクロヘキセン (二置換アルケン) と 1-メチルシクロヘキセン (三置換アルケン) であるが、Zaitsev 則 (教科書 249 ページ) に従って後者が主生成物となる。



a)	b)	c)	d)	e)
HOCH ₂ CH ₂ OH/H ⁺	H ₂ N-NH ₂ / KOH	H ₂ N-OH	Br ₂ / CH ₃ COOH	Pyridine/加熱
f)	g)	h)	j)	k)
1) NaBH ₄ 2) H ₃ O ⁺	KMnO ₄ / H ⁺	1) EtOH / H ⁺ 2) LiAlH ₄ 3) H ₃ O ⁺	1) LiAlH ₄ 2) H ₂ O	1) NaBH ₄ 2) H ₃ O ⁺

教科書の参照ページは以下のとおり。

a) 教科書 290 ページ 問題 9.13 ならびに章末問題 9.45

b) 教科書 291 ページ c) 教科書 290 ページならびに例題 9.4

d), e) 教科書 362 ページ f) 教科書 281 ページ g) 教科書 115 ページ

h) アセタールでケトンのカルボニル基を保護してからカルボキシ基を還元する。教科書 289 ページ

j) 教科書 322 ページ k) 教科書 281 ページ

a), b)で pH の条件を書いていないものは不正解とした。

f)でケトン還元する際に LiAlH₄ を使うこともできるがこれは得策ではない。NaBH₄ に比べて LiAlH₄ は高価かつ危険な試薬であり、使わずに済むならそれに越したことはない。

f), j), k)でかっこ付きの数字の無いもの (例えば NaBH₄/H⁺) は不正解とした。酸の存在下で NaBH₄ を使うことはあり得ないことで、この点は講義中にも強調した。