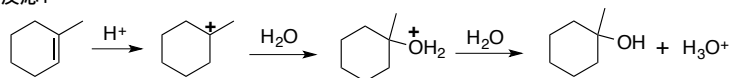


基礎有機化学 演習問題(4)

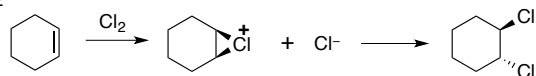
※説明問題は、中間体・共鳴寄与体の構造、反応機構などを用いて解答すること

問題1. 反応1~6の各段階における電子の移動を曲がった矢印を使って示せ。必要に応じて省略してある原子間の結合を表記すること。

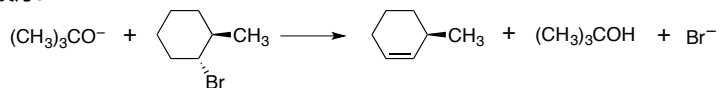
反応1



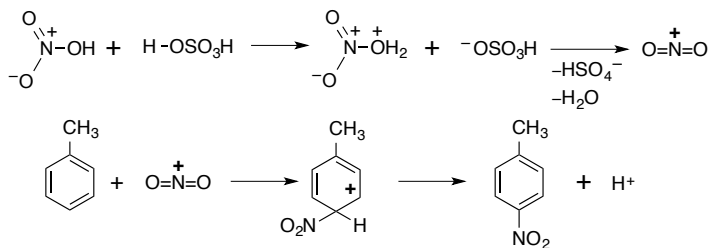
反応2



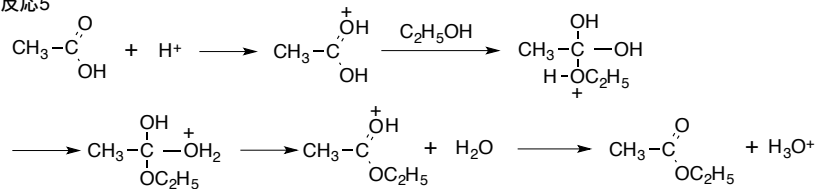
反応3



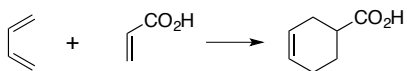
反応4



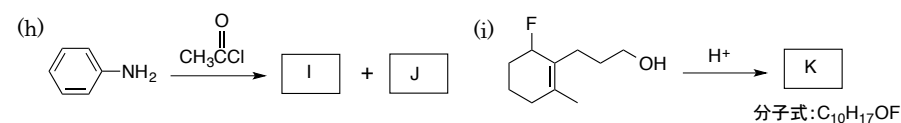
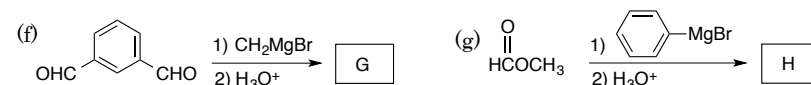
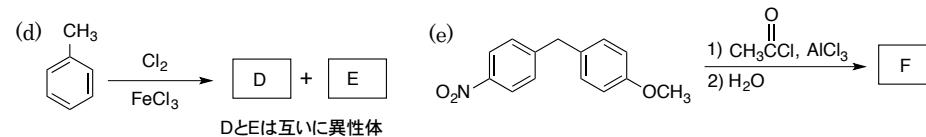
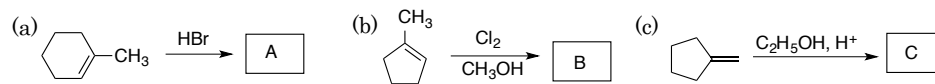
反応5



反応6



問題2. 次に示す反応に関して以下の問いに答えよ。反応に用いる試薬の量は反応を完結させる(原料がなくなる)のに必要な量とする。



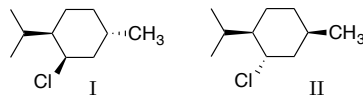
- 反応主生成物A~Nを構造式で示せ。ただし、Bについては立体構造(トランス-シス)がわかるように示せ。不斉炭素のRS表記が異なる異性体が得られるが片方のみを答えたので良い。
- 反応(b)において、Bが主生成物として得られる理由を説明せよ。
- 反応(c)において、他の異性体ではなくCが主生成物となる理由を説明せよ。
- 反応(e)において、Fが主生成物として得られる理由を説明せよ。
- 反応(h)において、合成を完結させるのに必要なアニリンと塩化アセチル(CH₃COCl)のモル比はいくらか?理由を付して答えよ。
- 反応(i)における反応機構を示せ。

問題4. 以下の問いに答えよ。

(1) アルケンと Br_2 の反応における中間体は三員環構造をもつブロモニウムイオンであるが、ベンゼンと Br_2 の反応はカルボカチオン中間体を經由して進行する。このような違いが生ずる理由を中間体の安定性を考慮して説明せよ。

(2) ニトロ化混酸($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)を用いたベンゼン誘導体のニトロ化反応の速さは、フェノール($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) > ベンゼン > アニリン($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)の順である。一方、 FeBr_3 を用いずに臭素化を行った場合の反応速度は、アニリン > フェノール > ベンゼンの順になり、ベンゼンではほとんど反応は進行しない。このような結果(順番)になる理由を説明せよ。

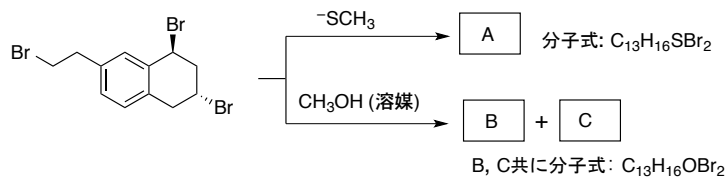
(3) 右図に示す I, II とエトキシドイオン($^-\text{OC}_2\text{H}_5$)を反応させると脱離反応生成物が得られた。以下の問いに答えよ。



(a) I と II では生成物の数が異なる。生成物をすべて構造式で示し、その理由を説明せよ。

(b) I と II では、どちらが速く反応が進むか? 理由を付して答えよ。

(4) 次の反応について問いに答えよ。

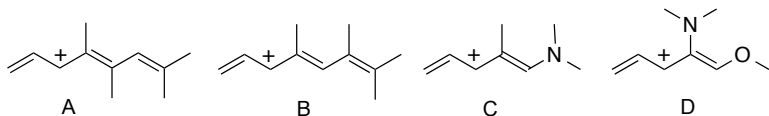


(a) 反応生成物 A~C を構造式で示せ。ただし、立体構造がわかるように示すこと。

(b) B と C はほぼ等量得られる。その理由を説明せよ。

(c) Br が 3 個あるにもかかわらず、いずれも 1 ヶ所のみで反応が起こった生成物が得られる理由を遷移状態もしくは中間体の安定性を考慮して説明せよ。

(5) 次に示すカチオンを安定な順に並べ、そのようになる理由を答えよ。



問題5. 次に示す化合物(1)~(10)を1段階で合成するのに必要な試薬をA群, B群から選べ。B群からは複数の試薬が必要な場合がある。アルカリ加水分解, RMgBr , LiAlH_4 を使用した後に必要な酸を選んではいけない。

