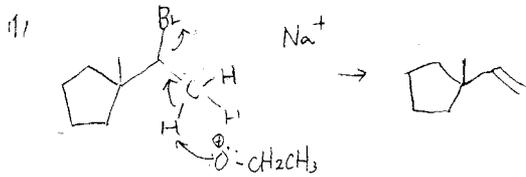


学科 _____ 学籍番号 _____ 氏名 _____

* 「主な生成物」「主たる生成物」は、主として生成する化合物を指す。従って1つとは限らないが、実質的に生成しないものや極微量にしか生成する可能性のないものは除くこと。

問1 化合物 A と NaOCH₂CH₃ のエタノール中での反応について次の (1) ~ (4) に答えよ。(10点)

- (1) 反応の主な生成物を構造式で示せ。
- (2) この反応は、S_N1、S_N2、E1、E2 のうち、どの反応機構で進行するか記せ。
- (3) この反応の速度式を書きなさい。ただし、反応速度を V、反応速度定数を k、化合物 A のモル濃度を [A]、NaOCH₂CH₃ のモル濃度を [NaOEt] として表せ。
- (4) 化合物 A を 0.05 M、NaOCH₂CH₃ を 0.20 M で反応を行なったとき、反応速度を測定すると、 $2.0 \times 10^{-7} \text{ [M}\cdot\text{s}^{-1}]$ だった。このデータから反応速度定数 k を求めよ。



* もちろん生成物だけでも OK.

2) E2

3) E2 はハロアルカン、塩基両方の濃度に依存するので

$$V = k[A][\text{NaOEt}]$$

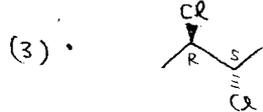
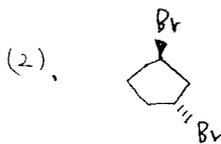
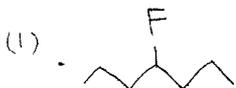
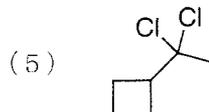
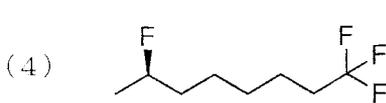
4) (3)より

$$k = \frac{V}{[A][\text{NaOEt}]} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ [M}\cdot\text{s}^{-1}]}{0.05 \text{ [M]} \cdot 0.20 \text{ [M]}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ [M}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

(白旗 恵美)

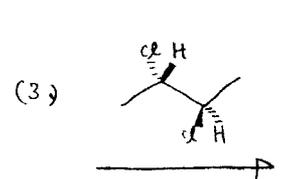
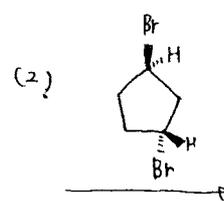
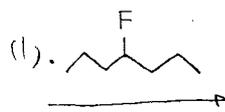
問2 次の (1) ~ (5) の化合物について、化合物名を示したものは構造式を、構造式を示したものは IUPAC 名を書きなさい。構造式は立体配置がわかるように表すこと。(10点)

- (1) 4-Fluoroheptane (2) trans-1,3-Dibromocyclopentane (3) (2S,3R)-2,3-Dichlorobutane



(4) (R)-1,1,1,7-テトラフルオロオクタン

(5) (1,1-ジクロロエチル)シクロブタン



(杯 弘穂)

(4) (R), オクタン

(R)-1,1,1,7-テトラフルオロオクタン

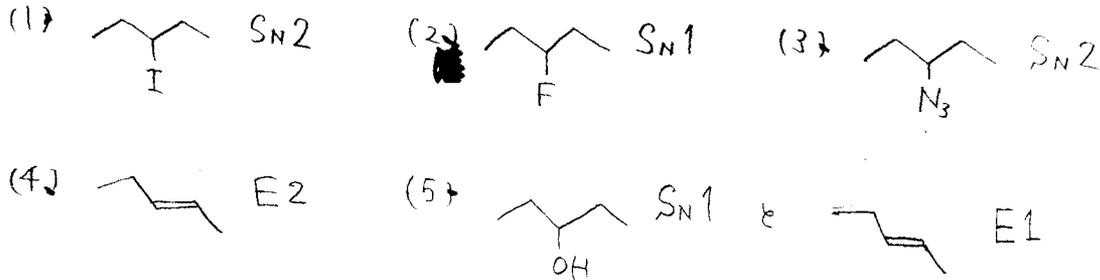
(5) シクロブタン

(1,1-ジクロロエチル)シクロブタン

(木谷 友次朗)

問3 3-ブロモペンタンと次の(1)~(5)の反応剤との反応の主たる生成物(複数ある場合もある)を構造式で示し、反応機構(S_N1, S_N2, E1, E2)を記せ。実質的に反応しないものは「反応しない」と記せ。(20点)

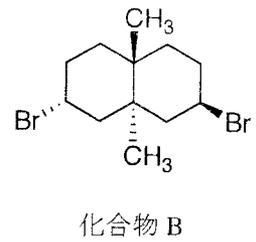
- (1) DMF 中で NaI, (2) CH₃OH 中で KF (3) 2-プロパノン中で NaN₃,
 (4) (CH₃)₃COH 中で ~~KO(CH₃)₃~~, (5) CH₃NO₂ 中で H₂O



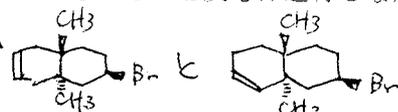
(石田 曜子)

問4 化合物 B は、ステロイド類の部分構造であり多環アルカンの1種である *trans*-デカリンの誘導体である。この化合物にエタノール中で NaOCH₂CH₃ を反応させた。これについて、次の(1)~(4)に答えよ。(10点)

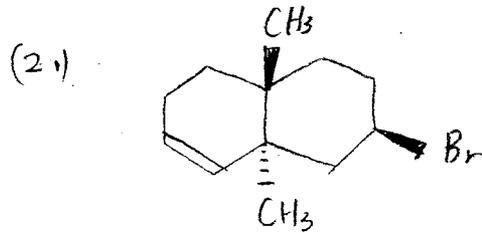
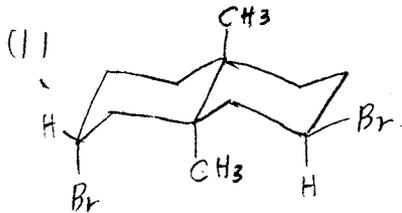
- (1) いす型(Chair)の立体配座がわかるように化合物 B の構造を書け。
 (2) この反応は速やかに進行し 1 種類のモノブロモ体を与えた。モノブロモ体の構造を記せ。
 (3) この反応の反応機構は S_N1, S_N2, E1, E2 のどれか示せ。
 (4) モノブロモ体にさらに NaOCH₂CH₃ を作用させてもほとんど反応は進行しなかった。その理由を簡潔に述べよ。



X → 左側の Br が脱離したアルケンが 2 種できる
 どちらが生成しやすい。



* (2)~(4) は全員に点を与えました。

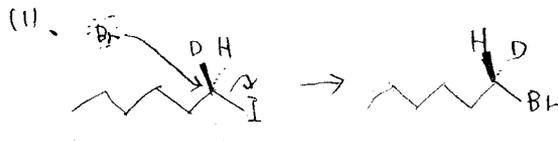
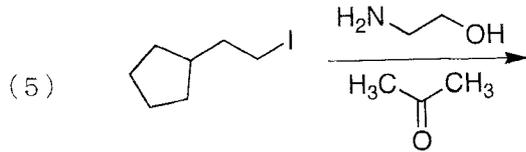
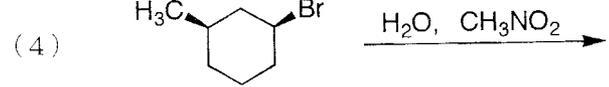
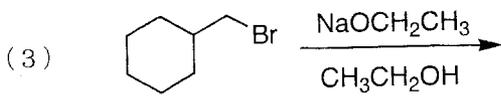
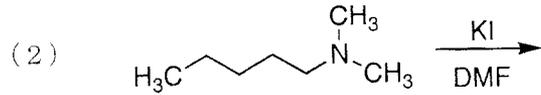
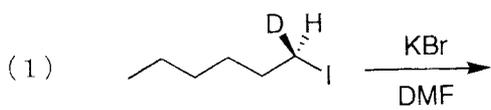


(3) E2

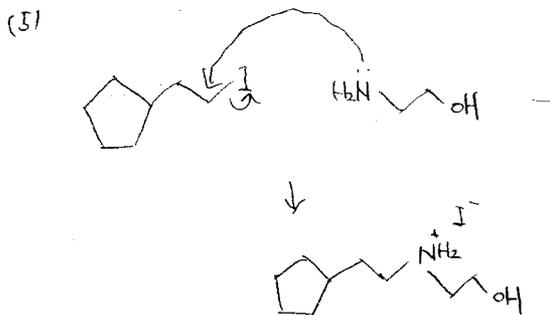
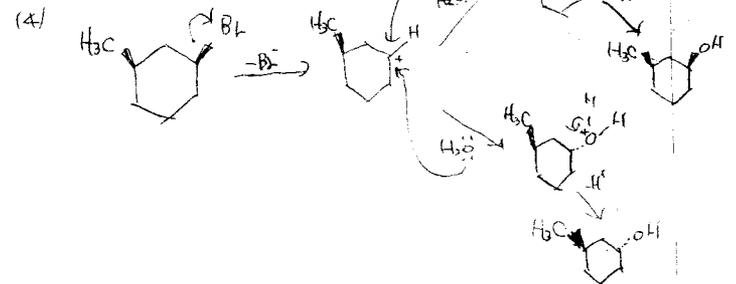
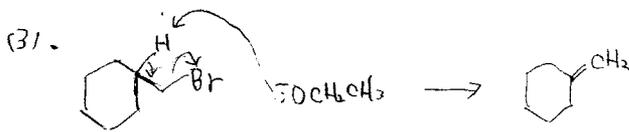
(4) E2 反応では、脱離するハロゲン原子とアンチの位置に存在する水素原子が引き抜かれるが、この化合物の場合、臭素原子がみたアンチの結合はいずれも C-C 結合であり、実質 E2 反応が起らない。
trans-デカリンは硬い構造なので反転せず、この位置関係は変化しない。
 カルボカチオン中間体をとる E1 反応が起きる余地があるので、非常に遅いながらも脱離反応は進めると考えられる。

(松原 拓也)

問5 次の(1)～(5)の反応の反応機構(電子の移動)を曲がった矢印で示して、主な生成物(1つとは限らない)を記せ。必要なら中間体の構造式も示すこと。実質的に反応しない場合は「反応しない」と記せ。(20点)



(2) 反応しない



(倉岡聖哉)

問6 臭化メチルを基質として置換反応をおこないたい。次の(1)～(3)に答えよ。(10点)

(1) メタノール中で、反応剤としてKF、KCl、KIを用いた場合、反応が最も遅い反応剤はどれか。

(2) 反応剤としてHCOOK、KOCH₃、KOPhを用いた場合、メタノール中で反応が最も遅い反応剤はどれか。(参考のため共役酸のpKaの値を右の表に示した)

(3) 反応剤として、HCOOKを用いた場合の反応について考える。反応溶媒をメタノールからジメチルスルホキシド(DMSO)に換えると反応の速さはどうなると予想されるか答えよ。

表 各化合物のpKa

Compounds	pKa
H ₂ O	15.7
CH ₃ OH	15.5
PhOH	10.0
HCOOH	3.8

(1) KF (2) HCOOK

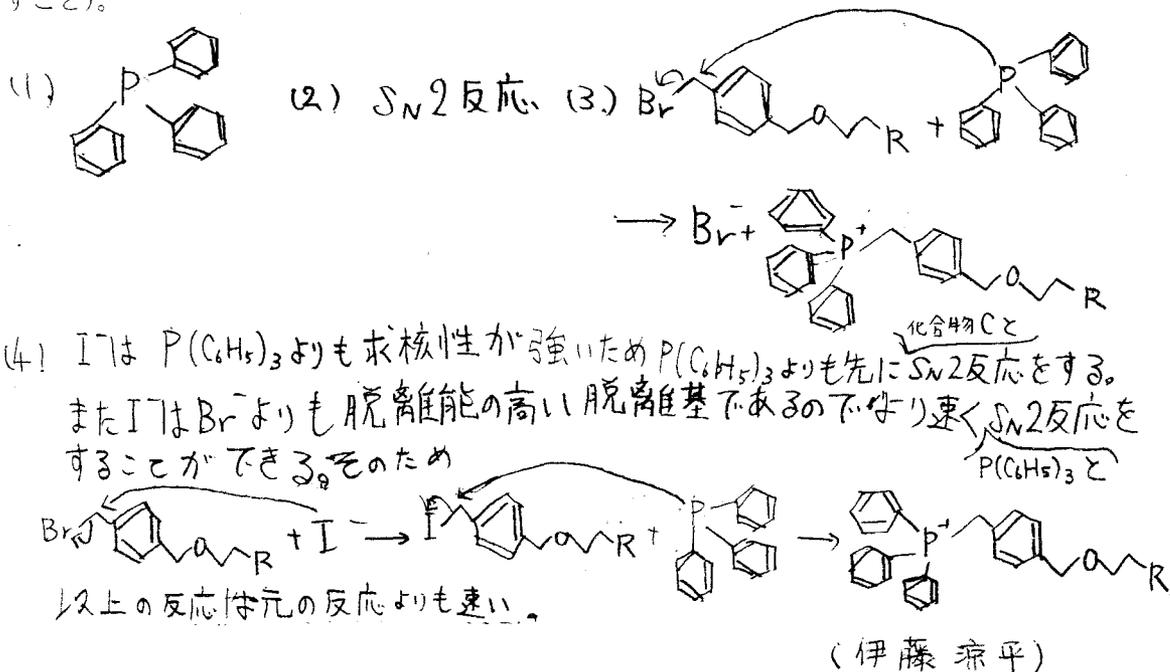
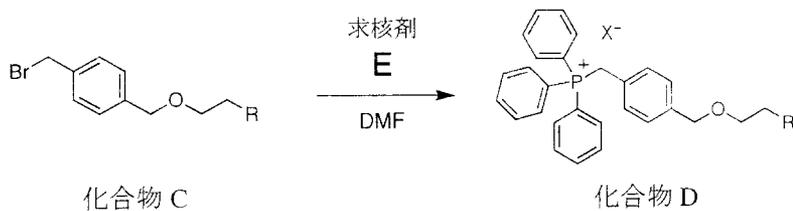
(3) 溶媒和による求核剤の活性の低下がはくはる

ので、反応は速くなる。

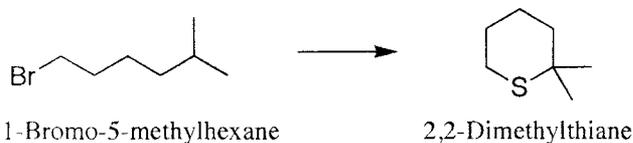
(山田恭平)

問7 化合物Dはミトコンドリアに濃縮される特異的な性質を有する化合物である。Xはハロゲン化物イオンを表す。この化合物Dを得るために、化合物Cから合成する方法を考えた。次の(1)～(4)に答えよ。(10点)

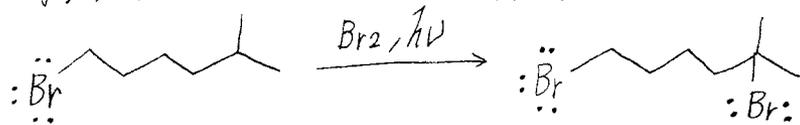
- (1) この反応に必要な求核剤Eを構造式で示せ。
 (2) この反応の反応機構は S_N1 、 S_N2 、E1、E2のうちいずれか答えよ。
 (3) 化合物Cと求核剤Eの反応について曲がった矢印を用いて電子の移動を示せ。
 (4) この反応にLiIを添加すると、反応は速くなった。その理由を簡潔に述べよ。(必要なら中間体の構造式も示すこと)。



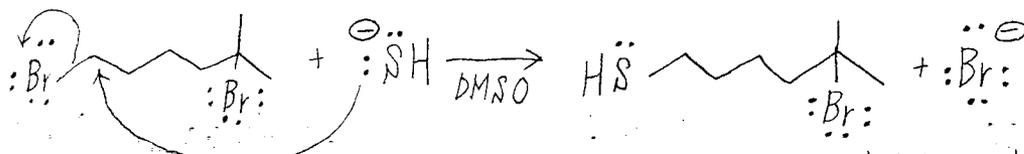
問8 1-Bromo-5-methylhexane から出発して、2,2-Dimethylthiane を合成することを計画した。簡潔な合成方法を反応式(複数の反応式)で示し、曲がった矢印をつけよ。(ヒント: NaSH を用いる) (10点)



まずラジカル機構でジブロミドを作る。



これをDMSO中でNaSHを作用させると S_N2 反応が起こる。



これをニトロタン中に入ると残ったBr基が脱離し、また求核性の残っているチオール基ができたカルボカチオンを求核攻撃する。 $(S_N1$ 反応) H基が脱離して目的の物質になる。



(落合なつき)