

有機化学 (モリソン・ボイド) 第三版より

問題 14・1 a) *cis*-4-プロモシクロヘキサノールと OH⁻ の反応がかりに反転を伴うとすれば、どんな生成物が得られるか。 b) 反転が起こらなるとすればどうか。 c) 置換反応を研究する場合、常に光学活性な化合物を用いる必要があるか。

問題 14・4 80% エタノール中 55°C で、臭化イソプロピルはつぎの速度式に従って水酸化物イオンと反応する。ここで速度は mol/l·sec として表わした。

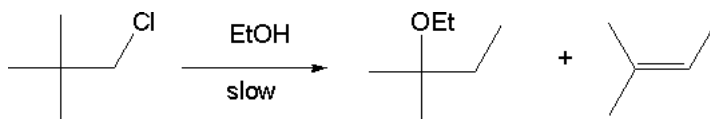
$$\text{反応速度} = 4.7 \times 10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0.24 \times 10^{-5}[\text{RX}]$$

[OH⁻] がつぎのような場合、何 % の臭化イソプロピルが S_N2 機構で反応するか。

a) 0.001 モル, b) 0.01 モル, c) 0.1 モル, d) 1.0 モル, e) 5.0 モル。

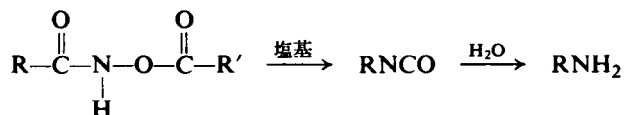
問 3 :

- 1) 塩化ネオペンチルは求核置換反応は大変遅い (S_N1 型も S_N2 型も)。なぜか。
- 2) エタノール中で反応させると、ゆっくりとであるが、2-エトキシ-2-メチルブタンと 2-メチル-2-ブテンを生成する。反応機構を説明せよ。
ヒント：転位生成物ができたということは、中間体は？



14. 光学活性 2-ヨードオクタンを Na¹³¹I (放射性ヨウ素) を含むアセトン溶液として放置すると、ハロゲン化アルキルの光学活性は失われ、初め結合していた普通のヨウ素が放射性ヨウ素と交換していることがわかった。これらの反応速度は [RI] と [I⁻] の両者に依存する。またラセミ化反応の速度は同位体交換のちょうど 2 倍である。この実験結果は 1935 年 E. D. Hughes (ユニバーシティーカレッジ, ロンドン) が発表したものであり、これで S_N2 反応の立体化学が確立されたと考えられる。各分子は置換反応を受ければその立体配置は反転する。なぜこの結論が正しいといえるかを正確に説明せよ (ヒント：一度にハロゲン化アルキル 1 個をとり、置換反応したときどうなるか考えよ)。

4. ヒドロキサム酸のアシル誘導体を塩基の存在下で Lossen 転位させると、イソシアナ酸エステルまたはアミンが生成する。


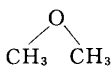

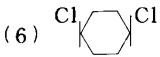


- a) この転位の詳細な機構を書け。
- b) R と R' が *m*-および *p*-置換フェニル基である一連の化合物を研究した結果、R の電子放出置換基および R' の電子吸引基は反応の速度を上げることが明らかになった。この置換基効果を説明せよ。

演習有機化学 (杉森彰) より【数年前まで演習の指定教科書でした！！】

5.1 CH₃CH₂CH₂CH₂Br につきの試薬を作用させた時生成する化合物の構造を示せ。

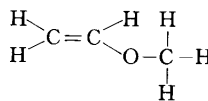
- (1) KOH のアルコール溶液
- (2) CH₃C ≡ C[⊖] Na[⊕]
- (3) アセトン中で NaI
- (4) CH₃O[⊖] Na[⊕]

- 1.2 つぎの分子は分子全体としてどのような向きに双極子モーメントを持つか。
- (1)  (2)  (3) 立体配座が *trans*-形をとっている $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
- (4) 立体配座が *gauche* 形をとっている $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
- (5)  (6) 

4.1 つぎの分子の π 電子系について考察し、正負電荷を持つ場所を指示せよ。

- (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$
- (2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- (3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$

例題 5

分子  の結合の分極を、 σ 結合、 π 結合のそれぞれについて考察せよ。電子の偏る方向を、 σ 結合については \rightarrow で、 π 結合については \curvearrowright で示せ。

6.1 つぎの官能基の電子状態を考察せよ。さらに各官能基の I 効果、M 効果について電子求引性、電子供与性に分類せよ。また、どうしてそのような効果を持つかを簡単に説明せよ。

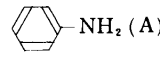
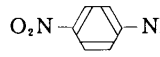
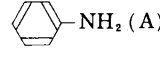
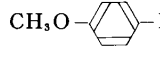
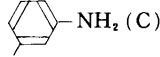
- (1) $-\text{OH}$, (2) $-\text{CHO}$, (3) $-\text{CONH}_2$, (4) $-\text{COOH}$, (5) $-\text{Br}$,
 (6) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (7) $-\text{NO}_2$

7.2 つぎの官能基の各組において、それぞれ指示する効果の大きい順に官能基を並べよ。

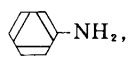
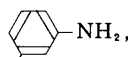
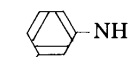
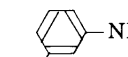
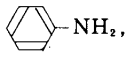
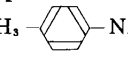
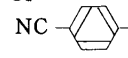
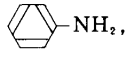
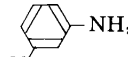
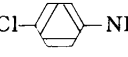
- (1) $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (I 効果電子求引の強い順)
 (2) $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ (M 効果電子供与の強い順)
 (3) $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{O}^-$ (M 効果電子供与の強い順)
 (4) $-\text{NH}_2$, $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ (I 効果電子求引の強い順)

例題 8

つぎの各組の化合物を塩基性の強い順に並べよ。また、そのように判断した理由を述べよ。






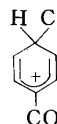
- (1) - NH_2 (A), - NH_2 (B)
- (2) - NH_2 (A), - NH_2 (B), - NH_2 (C)

8.1 つぎの各組の化合物を塩基性の強い順番に並べよ。

- (1) - NH_2 , - NH_2 , - NH_2 , - NH_2
- (2) - NH_2 , - NH_2 , - NH_2
- (3) - NH_2 , - NH_2 , - NH_2

例題 3

つぎの各組の反応中間体を安定な順に並べよ。

- (1) A $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ B $\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_3$ C $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ -
- (2) D - $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{HCH}_3$ E - $\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ F \cdot -- CH_2CH_3
- (3) G  H  I 