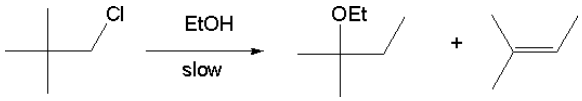
有機物質工学第二　　石田

問 A

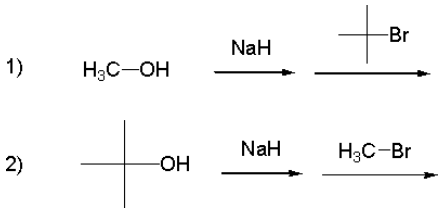
１）塩化ネオペンチル（右式の左辺）の求核置換反応は大変遅い。なぜか。

２）エタノール中で反応させると、ゆっくりとではあるが、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？

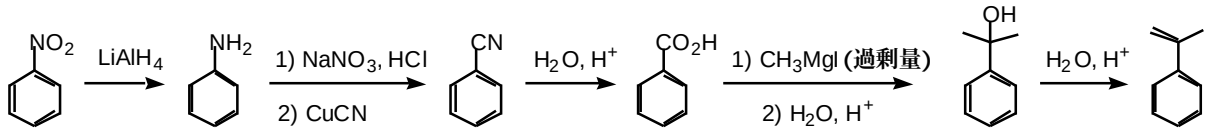


問 B 右の反応式(1)と(2)の主生成物はなにか。

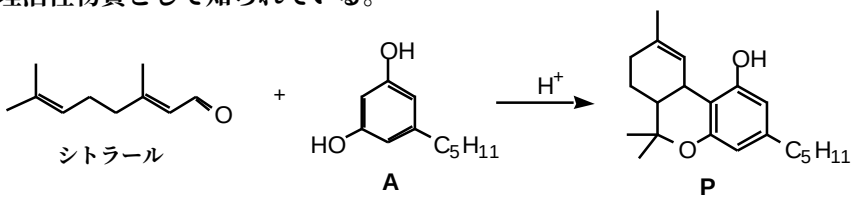


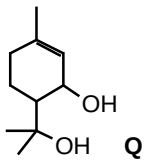
（H18実施の院試から）

問１　ニトロベンゼンから 2-フェニルプロペンを合成しようとして、以下の合成計画を立てた。しかし、２箇所に誤りがある。それを指摘して、合成計画を修正せよ。なお、修正した段階は多段階反応とすべき場合があることに注意せよ。



問２　香料のシトラールを希酸の存在下で A と反応させると、P を生成する。P の立体異性体の一つは生理活性物質として知られている。





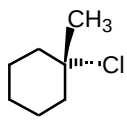
(a)　この反応機構を明らかにするために、シトラールだけを希酸で処理したところ、閉環して Q が得られた。この反応機構を記せ。

(b)　この閉環段階は、見方によって求核付加反応とも求電子付加反応とも考えることができる。この場合、どの部分が求電子試薬で、どの部分が求核試薬であるかを示せ。

(c)　P の可能な立体異性体はいくつあるか。

(d)　閉環段階では、より安定な六員環接合部の構造をもつ生成物ができやすい。このため P を与える反応では主として一対のラセミ体（ラセミ混合物）が得られる。その構造式を例にならって描け。

例:



(e)　ラセミ体を光学分割する化学的な方法がいくつか知られている。P についてはどのような方法が考えられるか。２、３行で説明せよ。

(f)　A と Q から P を与える反応機構を提案せよ。

カルボカチオンの生成　（★ベンジル、アリル、三級は特に生成しやすい）

① ハロゲン化物の自発的開裂（SN1, E1 の前半）
② アルコールのプロトン化続いて脱水（酸触媒のSN1, E1 の前半）
③ エーテルのプロトン化続いて脱アルコール
④ オレフィンへのプロトン化
⑤ オレフィンへのカルボカチオンの付加
⑥ ハロゲン化物のルイス酸に触媒された開裂（アルキル、アシル）

カルボカチオンの反応　（★いくつかの反応が同時に競争することがある）

① (β位)プロトンを塩基（求核試薬）に奪われてアルケンとなる（E1 の後半）
② 求核試薬（塩基）と結合する（SN1 の後半）
③ 転移してより安定なカルボニウムイオンとなる
④ アルケンに付加してより大きなカルボニウムイオンを生成する
⑤ 芳香族に付加して続いて脱プロトンし、芳香族をアルキル化する