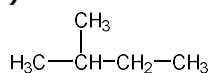


## 演習解答

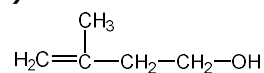
設問1-4を読んで、答えなさい

1. 次の構造式 (a-e) で表される化合物の中から、鏡像異性体が存在するものを選びなさい。

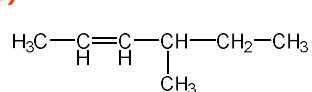
(a)



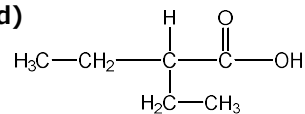
(b)



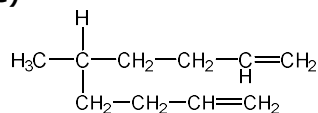
(c)



(d)



(e)

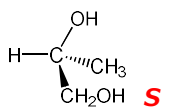


8

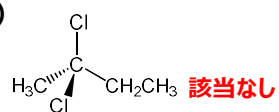
## 演習解答

2. 次の化合物 (a-e) の不斉炭素原子の立体配置をRS表示で表しなさい。

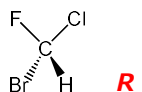
(a)



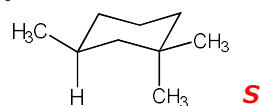
(b)



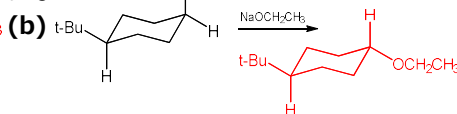
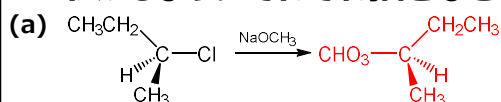
(c)



(d)



3. (a) と (b) のS<sub>N</sub>2反応で生じる生成物を立体配置がわかるようにそれぞれ描きなさい。

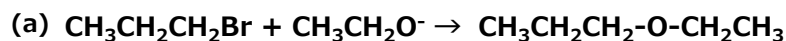


(b) 塩素がアキシャル配座に固定された形から置換反応を受けて立体配座が反転する

9

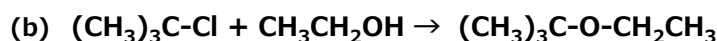
### 演習解答

4. 次の各反応は $S_N1$ と $S_N2$ のどちらの機構で起こっているか。また、そのように判断した理由を述べなさい。



1-ブロモプロパンの濃度を2分の1にして、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ の濃度を3倍にしたところ、反応速度は1.5倍になった

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ の両方の濃度の積に依存しているから $S_N2$ 反応である。



$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ の濃度を2倍にしても50%が反応するまでの時間は変わらなかった

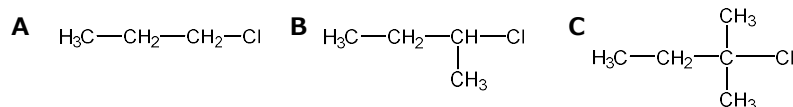
反応速度は $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$ の濃度に依存せず、半減期が一定であることから $S_N1$ 反応となる。

10

### 演習解答

4. 次の各反応は $S_N1$ と $S_N2$ のどちらの機構で起こっているか。また、そのように判断した理由を述べなさい。

(c) 次の化合物A,B,Cのハロゲン化アルキルに対してナトリウムメトキシドを作用させて、反応するエーテルに導く反応の反応速度を比べたところ、 $A > B > C$ の順に反応は速かった。ただし、A,B,Cのいずれも同じ反応機構で進行するものとする。



置換する $\text{sp}^3$ 炭素にアルキル基が多いほど（第1級から第3級になるほど）反応が遅いということは、立体障害による求核試薬の近づきにくさ意味している。反応速度（遷移状態のエネルギーの高さ）に2分子が関与しているので $S_N2$ 反応である。

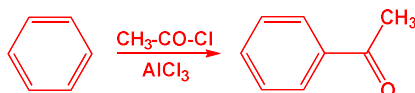
11

## 演習解答

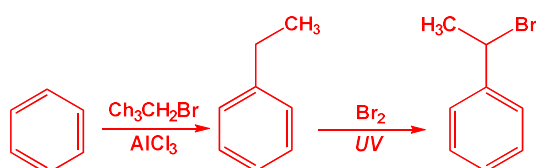
設問1-5を読んで設問に答えなさい。

1. ベンゼンを原料として次の化合物（aとb）を合成する方法を示しなさい。ベンゼン以外の試薬を用いてよい。

(a)



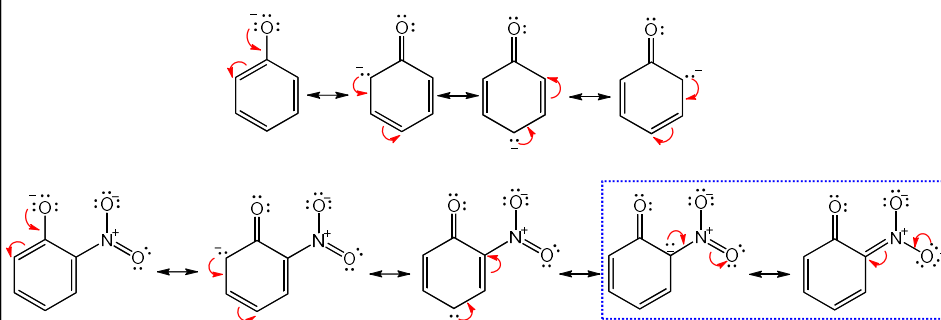
(b)



12

## 演習解答

2. o-ニトロフェノールの解離後の陰イオンの共鳴構造式を書きなさい。その結果から、フェノール単体よりも酸性度は高いか低いか推定しなさい。



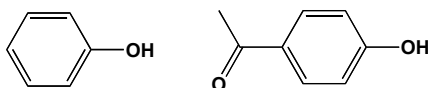
例) 第2置換基を持たないフェノキシドイオンでは、負電荷はベンゼン環の中で非局在化しているが、o-ニトロフェノールの解離後の陰イオンでは、点線枠内に相当する新たな共鳴構造式が書ける。つまり、o-ニトロフェノキシドイオンの方が安定化するので、酸性度も高くなる。

13

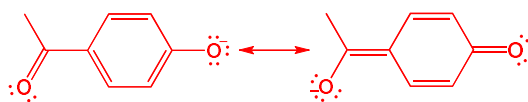
## 演習解答

3. 次の各二組のフェノールはどちらが酸性が強い。理由とともに答えなさい。

(a)



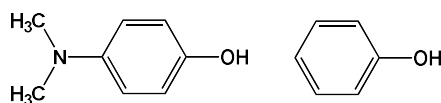
例) アセチル基は電子吸引性共鳴効果をもつので、パラ位に置換する場合、解離後の陰イオンの負電荷をベンゼン環からカルボニル酸素へと非局在化させ安定化させる下図のような共鳴寄与がある。フェノールでは、負電荷はベンゼン環内だけの共鳴であるから、*p*-アセチルフェノールの方が酸性度は高い。



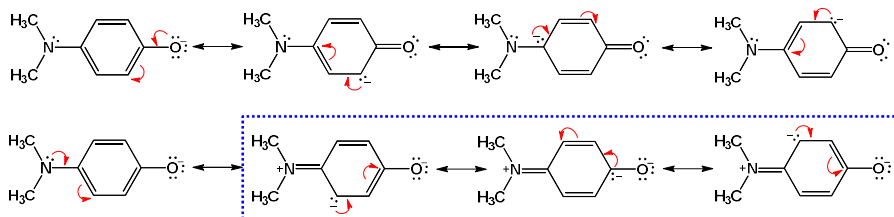
14

## 演習解答

3. 次の各2組のフェノールはどちらが酸性が強い。理由とともに答えなさい。



例) アミノ基は電子供与性共鳴効果をもつので、パラ位に置換する場合、解離後の陰イオンの負電荷のベンゼン環への非局在化を不利にする。特に青枠内の共鳴構造では、ベンゼン環は負電荷で満たされているので、酸素原子上の負電荷をさらに受け入れる余裕がないことになる。特に、青枠内の真ん中の構造は負電荷の反発が激しい。このため、*p*-アミノフェノールの方が酸性度低い。



15

### 演習解答

4. ニトロベンゼンとベンゼンとの1:1混合物に対してブロモ化を行った。最も生成量の多いと予想される化合物は何か答えなさい。

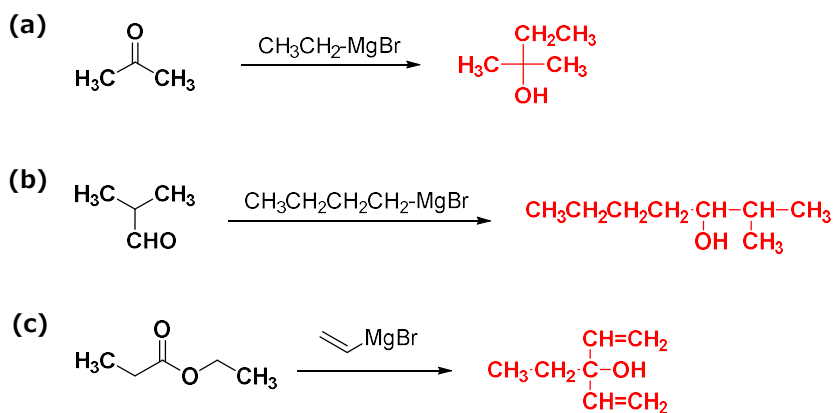
例) ニトロ基は電子吸引性であるので、ニトロベンゼンのベンゼン環への求電子反応はベンゼンよりも起こりにくい。つまり、求電子反応の不活化効果をもつ。

(参考) ちなみに、ニトロ基はメタ配向性であり、オルトとパラ置換の生成物が少ない。さらに立体障害を考慮すると、o-ブロモニトロベンゼンの生成が最も少ない。

16

### 演習解答

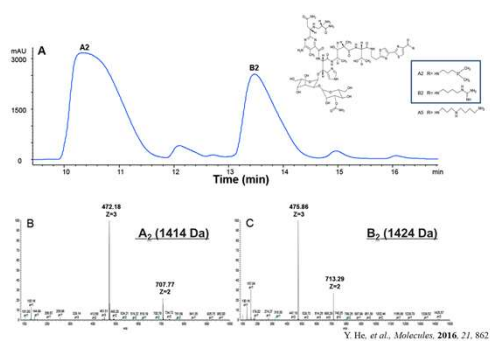
5. 次の反応生成物を書きなさい。なお、グリニャール試薬の付加物を水で分解する過程を記すことなく、アルコールの生成を示してよい。



17

## 演習

下図（A–C）のデータは抗がん剤のHPLC（図A）とESI（図BとC）の解析結果を示している。各図ではどのような結果を示しているのか説明しなさい。なお、省略記号等はすべて講義資料に準ずるものとする。



解答省略