102-101

問題文

次の反応のうち、主生成物がラセミ体として生じるのはどれか。1つ選べ。 (THF:テトラヒドロフラン)

解答

1

解説

1はアルケンからアルコールを合成する「ヒドロホウ素化一酸化法」で、有名反応のひとつです。この反応の特徴は、syn付加であり、また、逆 Markovnikov 則に従うということです。

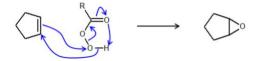
$$\begin{array}{c}
BH_{3} \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_{2}O_{2} \\
\hline
-OH^{-}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OH \\
\hline
\end{array}$$

上図の遷移状態を見てわかる通り、BH $_3$ のうち BH $_2$ はアルケンの中で立体障害の小さい CH $_2$ 側に付き、BH $_3$ の残りのHは立体障害の大きい C(CH $_3$)CH $_2$ CH $_3$ 側に付いています。これが syn 付加かつ逆 Markovnikov 則に従うということですが、この BH $_3$ がアルケンに対して画面表側から近づくか、それとも 画面裏側から近づくかは全くのランダムです(アルケンが平面的な分子であるため)。よって、生成物はラセミ体となるので、 $_1$ が正解です。

2 は m-クロロ過安息香酸(mCPBA)という過酸を使ったアルケンのエポキシ化です。



上の化学反応式を見てもわかるように、この反応は syn 付加となり、生成物はアキラルなので、ラセミ体とはなりません。

3 について、アルケンへのハロゲンの付加反応は anti 付加となります。

$$\xrightarrow{Br-Br} \xrightarrow{Br}$$

$$\xrightarrow{Br}$$

$$\xrightarrow{Br}$$

この生成物は上図の通りメソ体なので、アキラルな分子であり、ラセミ体とはなりません。

4 はアルケンへの水の付加反応(水和反応)です。これはカルボカチオンを経る反応なので、Markovnikov 則に従います。

$$H^+$$
 H_2O OH_2 $-H^+$

その生成物は上図の通り不斉炭素を持たないので、ラセミ体ではありません。

5 の反応は 1,2 - ジオール化です。以下のように反応が進行するので、syn 付加となります。

生成物は線対照(上図では上下対照)なので、アキラルな分子であり、ラセミ体とはなりません。