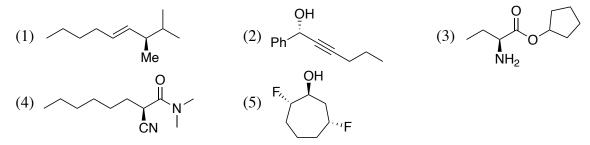
有機化学Ⅱ 試験 解答例

2020年9月17日(木)

問 1.



問 2. 2, 3, 5

問3. 4<2<1<3

理由: いずれの化合物も分子量はほぼ同じであり、分子間相互作用の強さが沸点に大きく影響する。2 は C-Cl 結合の分極のため双極子-双極子相互作用が大きく、炭化水素の4よりも沸点が高い。1 はチオールであり、分子間に水素結合が存在するので2より沸点が高い。3のアルコールはチオールよりも分子間の水素結合が強いので、1より沸点が高い。

問 4.

問 5.

$$(1) \qquad OH \qquad H^{+} \qquad OOH_{2} \qquad H_{2}O \qquad OH_{2} \qquad OOH_{2} \qquad OOH_{2}$$

$$(2) \quad R \xrightarrow{\text{O}} \quad \text{Li}^{+} \quad R \xrightarrow{\text{O}^{-}\text{Li}^{+}} \quad H \xrightarrow{\text{A}\text{IH}_{3}} \quad R \xrightarrow{\text{OLi}} \quad A\text{IH}_{3} \qquad R \xrightarrow{\text{OAIH}_{3}^{-}} \quad H \xrightarrow{\text{A}\text{O}^{+}} \quad R \xrightarrow{\text{H}} \quad H \xrightarrow{\text{H}} \quad H \xrightarrow{\text{A}\text{IH}_{3}} \quad R \xrightarrow{\text{A}\text{IH}_{3}^{-}} \quad R \xrightarrow$$

問 6.

(1)
$$NaBH_4$$
: EtO_2C — OH $LiAlH_4$: HO — OH (2) t -Bu — OH

(3) L-Selectride は立体的に大きく、アキシアル方向からカルボニル炭素に接近しようとすると3位および5位のアキシアル水素との立体反発を受けるので、エカトリアル方向からカルボニル炭素に接近するため、シス体が主生成物となる。

問 7.

$$\begin{array}{c|c} (1) & \longrightarrow \\ & \longrightarrow \\ & -Br \end{array} \begin{array}{c} + & \longrightarrow \\ &$$

- (2) **3** から生成するカルボカチオンは 1 級であり、不安定であるので S_N 1 反応は進行しない。また、水は極めて弱い求核剤であり、 S_N 2 反応はおこらない。
- (3) 平衡を生成物側に偏らせるために、2 に対して大過剰の臭化水素酸を用いる。また、 撹拌をしないことにより、生成する 1 が水溶液から分離するようにして、平衡を 1 に傾ける。
- (4) 4 のヒドロキシ基は臭化水素酸によってプロトン化され、優れた脱離基であるオキソニウムイオンに変換される。また、臭化物イオンは酸性条件下でも優れた求核剤であり、 $S_{N}2$ 反応がおこるから。

問 8.

- (3) アセトン、水 (PCC の場合はジクロロメタン)
- (4) Hは3級アルコールであり立体的に大きいため、このアルコキシドはCH₃Iに円滑に求核攻撃できない可能性がある。
- (5) 酸性条件下、低温で大過剰のメタノールと反応させる。この反応は S_N1 反応であり、カルボカチオン中間体を経由する。したがって、カルボカチオンの転位や E1 反応を伴う可能性がある。
- 問 9.(1) このエピネフリン溶液の濃度 c は、

$$c = 1.00 \text{ (g)} \div 0.200 \text{ (dL)} = 5.00$$

である。したがって、このエピネフリンの比旋光度は

$$[\alpha]_D^{25} = 100 \times -2.00 \,(^\circ) \div 1.00 \,(dm) \div 5.00 = -40$$

なので、光学純度は

$$100 \times -40 \div -50 = 80 \, (\% \, ee)$$

となる。

(2) このエピネフリンには有害な(+)体が 10%混入しており、人体に投与すると副作用をおこす可能性が高いため、医薬品としての使用には適していない。