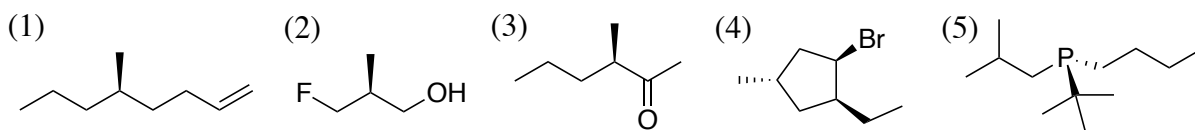


問 1.



問 2.  $4 > 2 > 1 > 3$

理由: ハロゲン化物イオンは溶媒和されると、求核性が低下する。ハロゲン化物イオンは原子番号が大きくなるに従って単位表面積あたりの電荷が小さくなり、メタノールのプロトンによって溶媒和されにくくなり、反応性はほとんど低下しなくなる。従って、4(LiI)が最も反応性が高く、3(LiF)が最も反応性が低い。

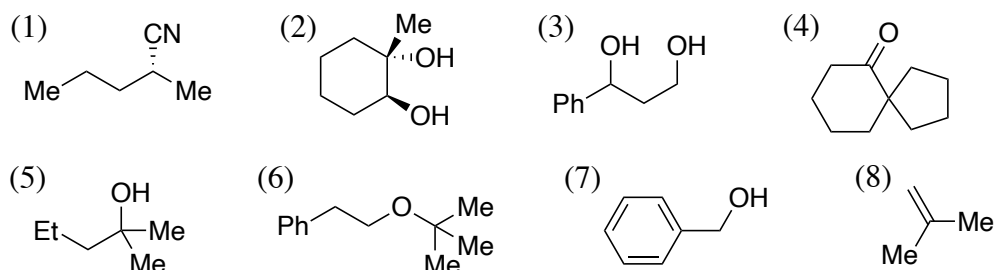
問 3.  $2 > 1 > 3 > 4$

理由: ハロアルカンの加メタノール分解は  $S_N1$  反応であり、反応速度はカルボカチオン中間体の安定性に大きく影響を受ける。従って、1級カルボカチオンを与える4は最も反応性が低く、3級カルボカチオンを与える1や2は反応性が高い。2の臭素原子は1の塩素原子よりも脱離能が高いので、2は1よりも反応性が高い。

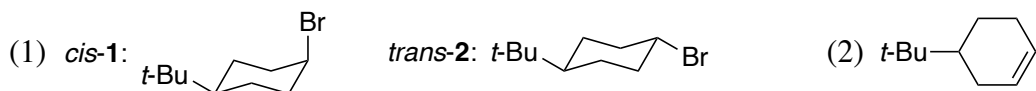
問 4.  $2 < 3 < 1 < 4$

理由: ヒドロキシ基の $\alpha$ 炭素上の分枝が多いほど立体障害のために分子間の水素結合が弱くなるので、沸点は  $2 < 3 < 1$  となる。4は1と同じく1級アルコールだが、分子量が大きいので、1よりも沸点が高い。

問 5.



問 6.

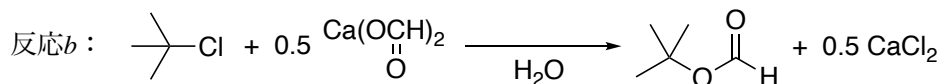
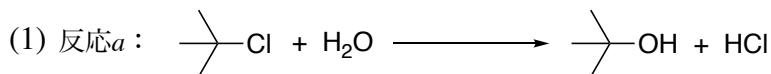


(3) *cis*-1 では臭素原子がアキシアル位にある立体配座が最安定であり、その状態で臭素のアンチ位に水素原子をもつ。従って、最安定配座のままE2反応が容易に進行し、その反応速度は基質と塩基の濃度に比例する。*trans*-1 の場合、臭素をエクソリアル位にもつ最安定配座が他の配座よりも圧倒的に安定であり、その配座には臭素のアンチ位に水素原子がないため、E2反応はおこらず、脱離はE1反応で進行する。そのため、反応速度は塩基の濃度に比例しない。

(4) 強塩基の存在下では主にE2機構で脱離が進行するので、塩基がある程度の濃度以上にある場合は、*cis*-1の脱離のほうが速い。

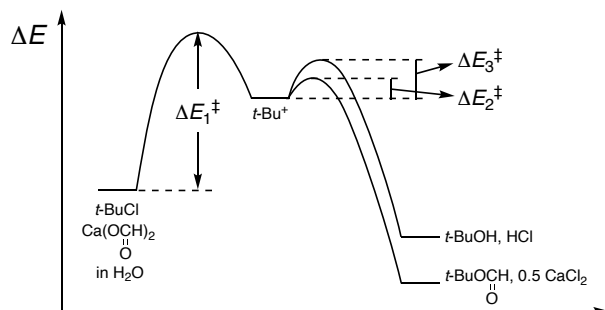
- (5) 塩基が存在しない場合、脱離はE1機構で進行するので、アンチ位の水素の有無は反応速度に大きく影響しない。従って、同じような反応速度になる。

問 7.



- (2) どちらの反応も S<sub>N</sub>1 反応であり、律速段階はカルボカチオンが生成する段階であるので、求核剤によって反応速度が変わることはない。したがって、どちらの反応も同じ速度で進行する。

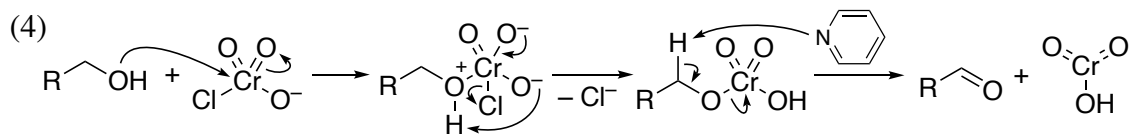
- (3) **1**と水との反応も、ギ酸カルシウムとの反応も反応速度は同じなので、水を溶媒として使用する反応 **b**は **2**と **3**の混合物を与えると予想される。これらの反応では、律速段階はカルボカチオンが生成する段階であり、反応速度は $\Delta E_1^\ddagger$ に依存する。しかし、生成物はカルボカチオン中間体と各求核剤(ギ酸イオンと水)との反応速度( $\Delta E_2^\ddagger$ と $\Delta E_3^\ddagger$ )の差に依存するので、より求核性が大きなギ酸イオンのほうが水よりも優先的に反応し( $\Delta E_2^\ddagger < \Delta E_3^\ddagger$ となり)、**3**が主生成物になる。



- 問 8. (1)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ) の水溶液に濃硫酸を加える。

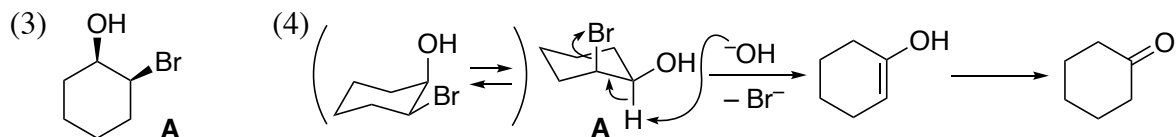
- (2) クロクロム酸ピリジニウム(PCC)

- (3) アルデヒドからカルボン酸への酸化は 1,1-ジオールを中間体として経路するが、この中間体の生成には水が必要である。PCC は有機溶媒に溶解、無水条件でアルコールを酸化することができるので、1,1-ジオール中間体の生成を回避できるから。

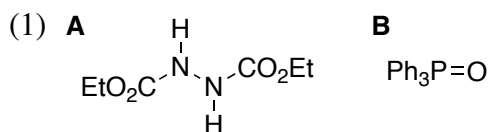


- 問 9. (1)  $\text{NaNH}_4$  理由:  $\text{LiAlH}_4$  を用いると、臭素が還元され、水素に置換される可能性がある。

- (2)  $\text{EtOH}$  理由:  $\text{NaBH}_4$  によるカルボニル基の還元では、カルボニル酸素にプロトンが配位する必要があるから。



問 10.



- (2) *d*

- (3) 脱離能は脱離基の共役酸の  $pK_a$  が小さいほど大きい。脱離基の共役酸  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{OH}^+$  は中性分子にプロトンが付加したものであり、中性分子である  $\text{H}_2\text{O}$  よりも酸性度が高く、 $pK_a$  が小さくなるので、 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{O}$  基はヒドロキシ基よりも優れた脱離基になる。