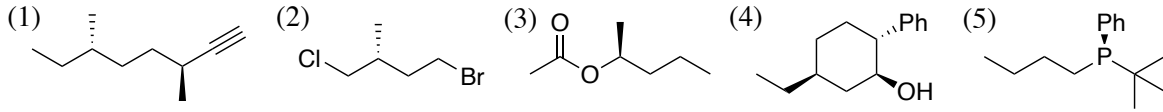


問1.



問2. 3, 4

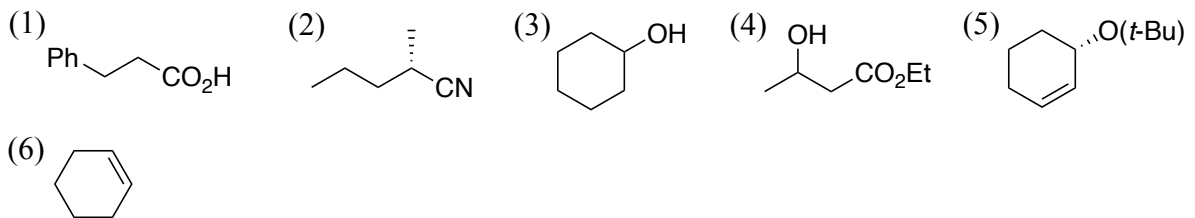
問3.  $3 < 2 < 1 < 4$

理由: 4 は炭化水素であり、アルコール 1-3 よりも大きな  $pK_a$  を示す。アルコールの  $pK_a$  はヒドロキシ基上の置換基の電子供与性が高いほど、対応するアルコキシドが不安定になり、脱プロトン化しにくくなる ( $pK_a$  が大きくなる)。1 は  $\alpha$  炭素上に電子供与性のメチル基を三つもつため、一つしかない 2 よりも大きな  $pK_a$  を示す。また、トリフルオロメチル基は電子求引性であり、アルコキシドを安定化するため、3 は 2 よりも  $pK_a$  が小さくなる。

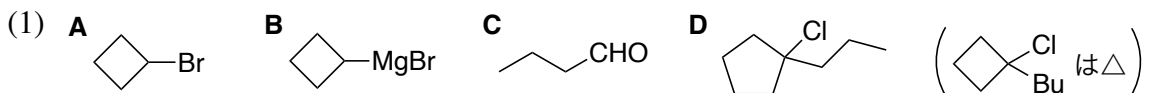
問4.  $4 > 1 > 3 > 2$

理由:  $\omega$ -ブロモアルコールの分子内 Williamson エーテル合成の反応速度は隣接基関与 (Br と OH の間の炭素数) と生成物のひずみに大きな影響を受ける。4 は隣接基関与の寄与が大きいだけでなく、最安定な立体配座から分子内求核置換反応が進行できるため、生成物のひずみの影響を凌駕して、最も反応性が高い。1 は安定な 5 員環を形成するため、2 番目に反応性が高い。3 は生成物に大きなひずみがあるが隣接基関与の寄与が大きいので、3 番目に反応性が高い。2 は渡環ひずみのある 8 員環を与えるだけでなく、隣接基関与の寄与がほとんどないので、最も反応性が低い。

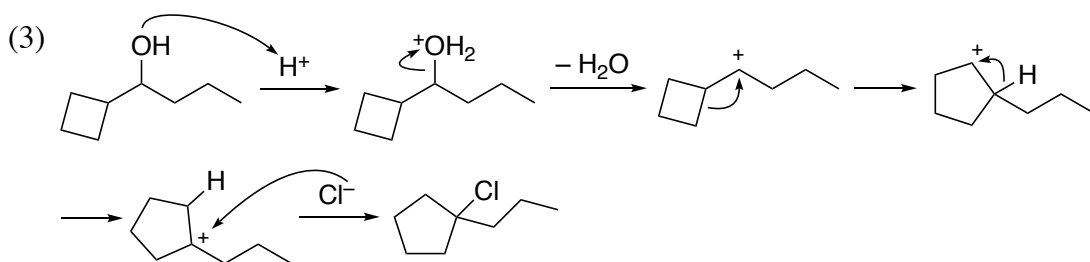
問5.



問6.

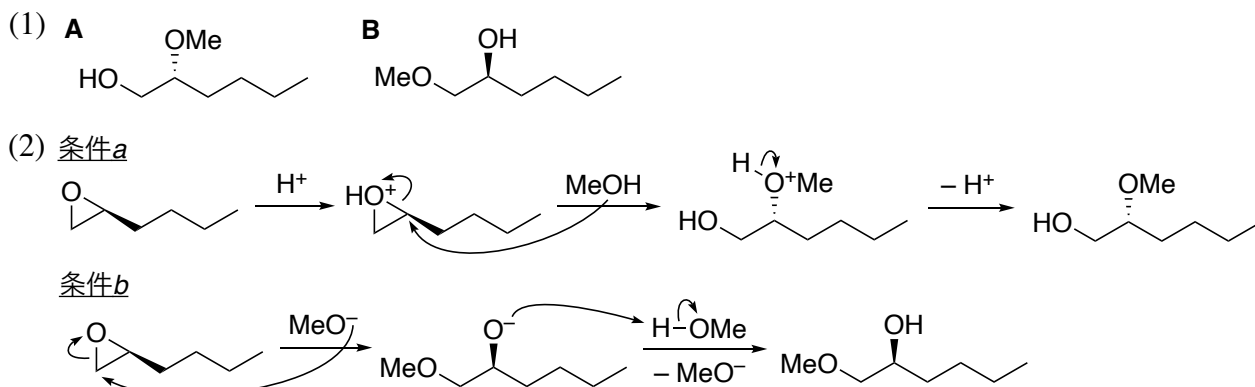


(2) Grignard 反応剤を単離しようとする空気中の水と反応し、分解して(プロトン化されて)しまうから。



- (4) ピリジン中で、化合物 3 を塩化チオニルと反応させる。これによって、クロロ化が  $S_N2$  機構で進行するようになり、カルボカチオン中間体の発生を回避できるので、転位の可能性が低くなる。

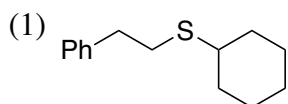
問 7.



- (3) 条件 *b* は、塩基性条件であり、求核性の高いメトキシドが求核剤となるので  $S_N2$  機構で反応が進行する。そのため、立体障害の小さな炭素原子上で求核置換反応がおこる。一方、条件 *a* は酸性条件であり、エポキシドがプロトン化されて脱離能が大きくなっているだけでなく、求核性の小さなメタノールが求核剤となるので  $S_N1$  機構で反応が進行する。そのため、より安定なカルボカチオン様の中間体を与える内部炭素上で求核置換がおこる。

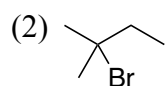
- 問 8. (1) この 2-ヨードオクタン鏡像異性体過剰率は  $(43.7/48.6) \cdot 100 = 90$  (%) である。従って、 $S:R = 95:5$  (19:1) となる。
- (2) 2 倍
- (3) 0.25 倍
- (4)  $S_N2$  反応が際限なく繰り返しおこるので、0 になる。

問 9.



- (2) チオールは水やアルコールよりも  $pK_a$  が小さく酸性度が高い。そのため、水酸化物イオンは速やかに酸性度の高いチオールと反応し、求核性(塩基性)の低い水に変換されるため、アルコールは生成しない。一方、この過程でチオールは求核性が大きなチオラートイオンに変換されるため、ハロアルカンと  $S_N2$  反応を起こす。また、この条件ではエタノールは求核性の高いエトキシドに変換されないため、エーテルも生成しない。
- (3) 塩基性の高い水酸化物イオンはチオールと速やかに反応して水になると同時に、塩基性の低いチオラートが生成するので、強塩基が必要な脱離反応はおこらない。

- 問 10. (1) **1a** では $\beta$ -炭素上に水素原子がある。この水素原子が臭素原子とアンチの関係にある配座では、 $C-Br$  結合の背面から求核剤が接近できるため、 $S_N2$  反応が進行する。一方、**1b** では $\beta$ -炭素上にはメチル基が 3 つあり、水素原子がない。従って、立体障害となるメチル基が常に臭素原子のアンチの位置に存在するため、 $C-Br$  結合の背面に求核剤が接近できず、反応がほとんど進行しない。



- (3) **A** の生成は、転位の結果生じるカルボカチオンの安定性が駆動力になっている。しかし、**1b** の反応は非プロトン性溶媒であるアセトン中で行われており、カルボカチオンの生成に不利であるため、転位がおこりにくい。