

試験問題

(平成20年度 後期試験)

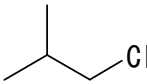
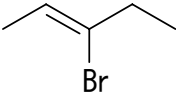
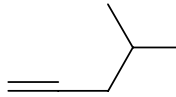
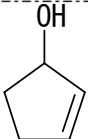
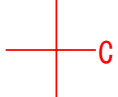
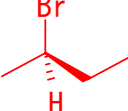

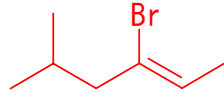
平成21年 1月22日 4時限施行

| 学科目 | 担当 | 授業 | 試験時参照書類の可否 (いずれか一方を消す) | 試験時の持込許可物 (許可しない物は消す) |
|------------|-------|----------|---------------------------|--------------------------|
| 有機化学 I (S) | 古川 先生 | 月 曜 2 時限 | 一切不可 | () |

達成目標

- 1 一般的なハロゲン化アルキル, アルケン, アルキン, アルコールの構造, 名称, 物性を理解している。(20%)
- 2 イオン反応における求核置換反応の原理を理解し, 簡単な反応における反応経路や主生成物を予測できる。(20%)
- 3 イオン反応における脱離反応の原理を理解し, 簡単な反応における反応経路や主生成物を予測できる。(20%)
- 4 アルケン, アルキンの反応性に関する基本的な概念を理解している。(20%)
- 5 ラジカル反応の原理を理解できる。(20%)

問題 1. 以下の化合物の構造式、または名称を書け。【達成目標 1】(3 点×8=24 点)

| | | | |
|---|---|--|---|
| (a)  | (b)  | (c)  | (d)  |
| 1-Chloro-2-methylpropane | (Z)-3-Bromo-2-pentene | 4-Methyl-1-pentyne | 2-Cyclopenten-1-ol |
| (e) <i>tert</i> -Butylchloride | (f) (R)-2-Bromobutane | (g) 2-Butyne | (h) (Z)-3-Bromo-5-methyl-2-hexene |
|  |  |  |  |

問題 2. 以下の問いに答えよ。【達成目標 2】

- (1) (R)-2-Chloropentane と水酸化物イオンが求核置換反応する時、SN2 機構により得られる生成物と SN1 機構により得られる生成物の違いを説明せよ。(5 点)


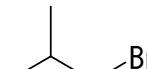
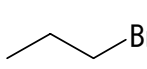
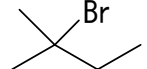
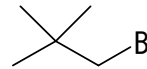
SN2 反応では、求核試薬が求核付加し脱離基が脱離する過程で**立体構造の反転**を伴うため、生成物は**(S)-2-pentanol**を与える。

SN1 反応では、反応中間体として**平面構造を有するカルボカチオン**が生成し、求核試薬はカルボカチオンの上下(左右)から同じ確率で付加するために**生成物はラセミ体**となる。

- (2) 以下の反応のうち、どちらの SN2 反応がより速くまたは効率よく進行すると考えられるか？記号を○で囲め。(8 点)

| | |
|---|--|
| (a) (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \rightarrow$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$ | (b) (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} (1.0 \text{ M}) + \text{CH}_3\text{O}^- (1.0 \text{ M}) \rightarrow$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} (2.0 \text{ M}) + \text{CH}_3\text{O}^- (1.0 \text{ M}) \rightarrow$ |
| (c) (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \rightarrow$ (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \rightarrow$ | (d) (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow$ (2) $\text{CH}_3\text{I} + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- \rightarrow$ |

- (3) 以下の化合物のうち、SN1 反応が最も進行しやすいと考えられるものはどれか？記号を○で囲め。(2 点)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| (a)  | (b)  | (c)  | (d)  | (e)  |
|---|---|---|---|---|

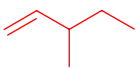
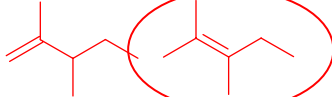

問題 3. 以下の問いに答えよ。【達成目標 3、4】

- (1) 以下のアルケンの構造式を書き、相対的安定性が高い順に左から並べよ。(4 点)

(a) 2-Butene (b) Ethene (c) 2,3-Dimethyl-2-butene (d) 1-Methylcyclopentene (e) 1-Pentene



- (2) 次のハロゲン化アルキルを ethanol 中 sodium ethoxide で脱ハロゲン化水素するとき、生成すると思われるアルケンの構造式をすべて挙げ、主生成物を Zaitsev 則を用いて予想せよ。(6 点)

| | | |
|---|---|---|
| (a) 2-Bromo-3-methylpentane | (b) 2-Bromo-2,3-dimethylpentane | (c) 1-Bromo-1-methylcyclohexane |
|  |  |  |

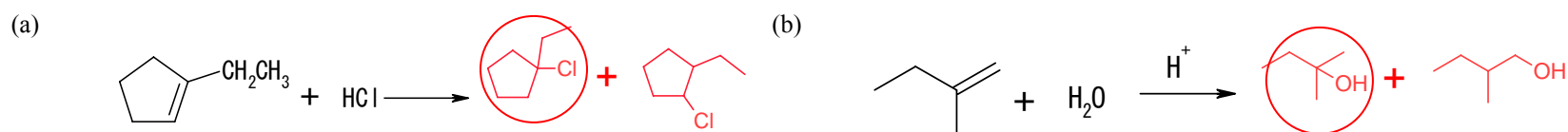
| | | | | |
|-----------|--------|-----|-----|-----|
| 日本大学生産工学部 | 学生番号 | 氏 名 | 採 点 | 備 考 |
| 学科 年 | 組 番 | | | |

問題4. 以下の文章の口内に適当な語句を入れよ。【達成目標 2、3、4】(2点×10=20点)

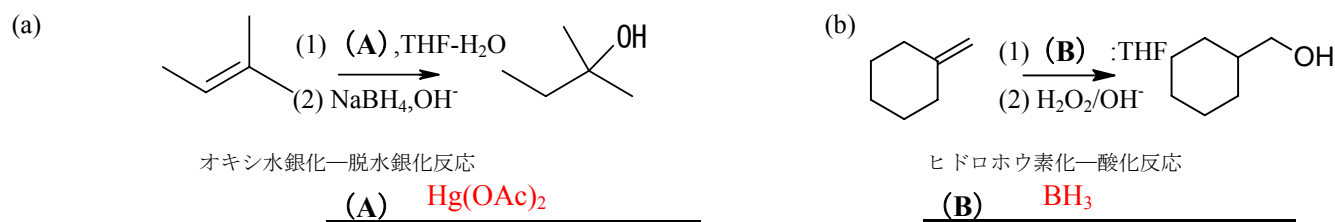
- ・SN2 反応では求核試薬は脱離基のちょうど(1) 反対側 から攻撃する。置換が起こると炭素原子の立体配置が(2) 反転 する。
- ・反応が数段階で起こるときには、他のどの段階よりも遅い段階が一つあって、全体の反応速度はこの遅い段階の速度とほぼ同じになる。この段階のことを(3) 律速段階 という。
- ・(4) 立体障害 とはその分子の反応部位や、その近くにある原子や空間的な広がりのために、その反応が妨害されたり、遅くなったりすることをいう。
- ・SN1 反応の反応性を決めている第一の因子は生成する(5) カルボカチオン の安定性であり、第一級ハロゲン化アルキル、第二級ハロゲン化アルキル、第三級ハロゲン化アルキルうち、最も安定な(5)を生じるのは第三級ハロゲン化アルキルである。
- ・最もよい脱離基は脱離した後、(6)弱い塩基 となるものである。
- ・ハロゲン化アルキルの脱離反応を有利にする一つの方法は反応温度を上げることである。もう一つの方法は立体障害の大きい(7) 塩基 を用いることである。
- ・ハロゲン化アルキルの脱ハロゲン化水素において、脱離反応が安定な多置換アルケンを与える方向に進むとき、この脱離は(8)Zaitsev 則にしたがったという。したがって 2-ブロモ-2-メチルブタンの脱臭化水素における主生成物は(9)(名称)2-メチル-2-ブテン である。
- ・Markovnikov の法則のとして知られる規則は、“アルケンに HX が付加するとき、水素はより多くの(10) 水素 を持つ炭素のほうに付加する。”である。

問題5. 以下の問いに答えよ。【達成目標 3、4】

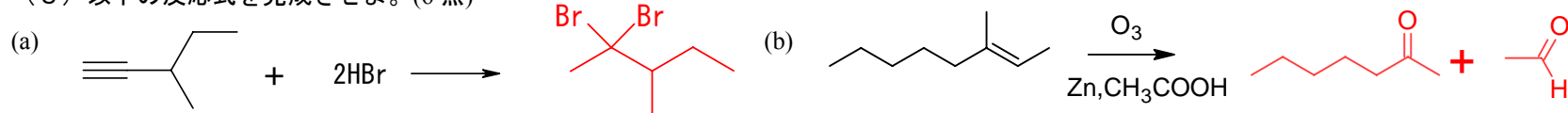
(1) 以下の反応式を完成させよ。複数の生成物が得られる場合は Markovnikov 則に従い主生成物を予想し、構造式を○で囲め。(6点)



(2) 以下の反応式を進行させるために必要な試薬(A)と(B)の名称を書け。(4点)



(3) 以下の反応式を完成させよ。(6点)



問題6. 以下の問いに答えよ。【達成目標 5】

(1) ヘテロリシスとホモリシスの違いについて簡単に述べよ。(6点)

ヘテロリシスは結合にかかわる電子対が片方の原子に収容される結果カチオンとアニオンを生成するのに対し、ホモリシスは結合にかかわる電子対の電子をそれぞれの原子が一つずつ収容し、二対のラジカルを生成する。

(2) 塩素分子、メタンの C-H 結合、塩化メチルの C-Cl 結合および塩化水素の H-Cl 結合の結合解離エネルギーがそれぞれ、243, 435, 349, 431 kJ/mol であるとき、以下の反応の生成熱 ΔH° を計算せよ。(3点)



(3) メタンの塩素化がラジカル反応で進行する場合、常に多置換反応が起こる可能性がある。その理由を簡単に述べよ。(6点)

外部エネルギーの供給によって生じた塩素ラジカルはメタンと反応し、クロロメタンを生じるが、塩素ラジカルは同時にクロロメタンに対しても反応するためジクロロメタンを生成する。このように塩素化は生成物に対しても反応を生じるため多置換体を生成する。