

## 生命有機化学プリント (その1)

## 3.8 芳香族化合物

## 7.3 芳香族化合物の求電子置換反応

1. Kekulé がベンゼンの構造として構造 1 を提唱したとき、Ladenburg はまったく異なる構造 2 をベンゼンの構造として提唱していた。2 の構造はプリズマンベンゼン (prisman benzene) と呼ばれたが、その後の研究で正しいベンゼンの構造ではないことが証明された。この証明はベンゼンの構造を 2 と仮定したときに起こる実験事実との矛盾を利用したものである。主な矛盾点は、ベンゼンを二臭素化したとき、構造 2 では立体異性体の生成が予想されるが、実際には立体異性体は生成しないこと、同様に一臭素一塩素化したときにも構造 2 では立体異性体が生成するが、実際には生成しないことなどである。ただし、一臭素一塩素化体とは、その分子中の任意の水素原子のうち一つを臭素原子で、別のもう一つの水素原子を塩素原子で置換して得られる物質のことである。

①プリズマンベンゼンを二臭素化したとき、すべての生成物の構造式を書きなさい。ただし、立体異性体の可能性も考慮すること。②プリズマンベンゼンの一臭素一塩素化体 (分子式は  $C_6H_4BrCl$ ) について、可能性のあるすべての構造式を書きなさい。



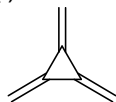
1



2

2. 次の物質はいずれも  $C_6H_6$  の分子式を持っている。①これらを一臭素化したとき唯一の生成物を与えるのはどれか。②複数の生成物が得られる物質については、可能性のあるすべての生成物の構造を書きなさい。ただし、一臭素化とはその分子中の水素原子いずれか一つを臭素原子で置換する反応であり、この場合の生成物の分子式は  $C_6H_5Br$  となる。

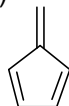
(i)



(ii)



(iii)



(iv)



(v)

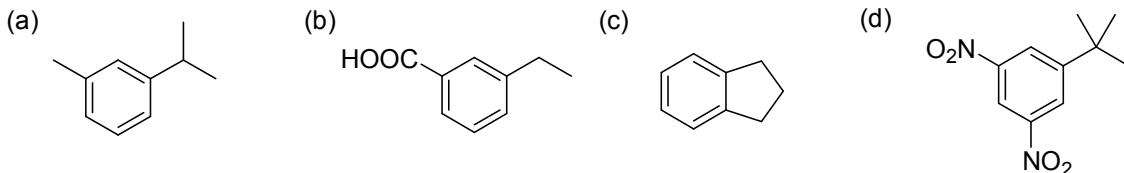


3. ①ベンゼン ( $C_6H_6$ ) の二塩素化反応により、生成する可能性のある物質のすべての構造式を書きなさい。②ベンゼンの三塩素化反応により、生成する可能性のある物質のすべての構造式を書きなさい。

4. 3. の①の問題で生成した二塩素体をさらにニトロ化 ( $-NO_2$ ) したとき、生成する可能性のあるすべての構造を書きなさい。6 個の構造異性体がある。

4.

5. 次の芳香族化合物を  $K_2Cr_2O_7$  で酸化したとき、生成物の構造を予想しなさい。



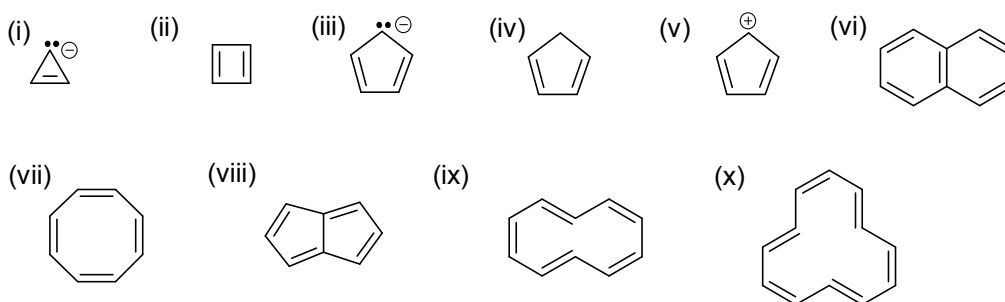
6. ベンゼンを構成している 6 個の炭素原子の原子軌道はすべて  $sp^2$  混成である。ベンゼンの分子軌道について、① 6 個の  $p$  軌道は互いに独立した状態、および② 6 個の  $p$  軌道が互いに重なり合い  $\pi$  電子系を形成した状態の 2 つの図を書きなさい。また①で書いた図において、各炭素原子の  $sp^2$  軌道と  $p$  軌道を区別しなさい (図示すること)。

7. 1931 年, Hückel は分子軌道法により、 $(4n+2)$  個の  $\pi$  電子を持つ単環性化合物には特別な安定性があるが、 $(4n)$  個の  $\pi$  電子系にはそのような安定性がないことを予測した。このような化合物は芳香族性 (aromatic) であると呼ばれている。後にこの分子軌道の計算法は改良され、多環性物質にも適用できるようになった。また、二重結合と単結合とが交互に存在する環系であっても、非平面分子では  $\pi$  電子の重なりが妨げられるため、アルケンのような性質を示すことがある。このような法則性は Hückel 則と呼ばれ、 $\pi$  電子の数を数えることでその物質の芳香族性を判断する有用な手だてとなっている。

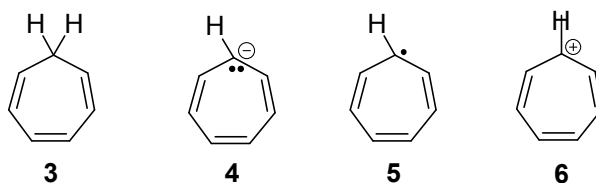
芳香族性  $4n + 2 = 2, 6, 10, 14, 18, \dots \pi$  電子

反芳香族性  $4n = 4, 8, 12, 16, 20, \dots \pi$  電子

次の物質の芳香族性を Hückel 則に基づき予測しなさい。



8. 1,3,5-ヘプタトリエン (1,3,5-heptatriene, 3) から誘導されるシクロペンタトリエニルアニオン (4)、シクロペンタトリエニルラジカル (5)、シクロペンタトリエニルカチオン (6) の芳香族性を Hückel 則に基づき予測しなさい。



9. シクロオクタテトラエンは反芳香族性物質であり、 $\text{Br}_2$  付加反応、 $\text{HCl}$  付加反応、 $\text{KMnO}_4$  酸化反応などアルケンと同様の反応を受ける。分子模型を用いてシクロオクタテトラエンが芳香族性ではないことを示しなさい。

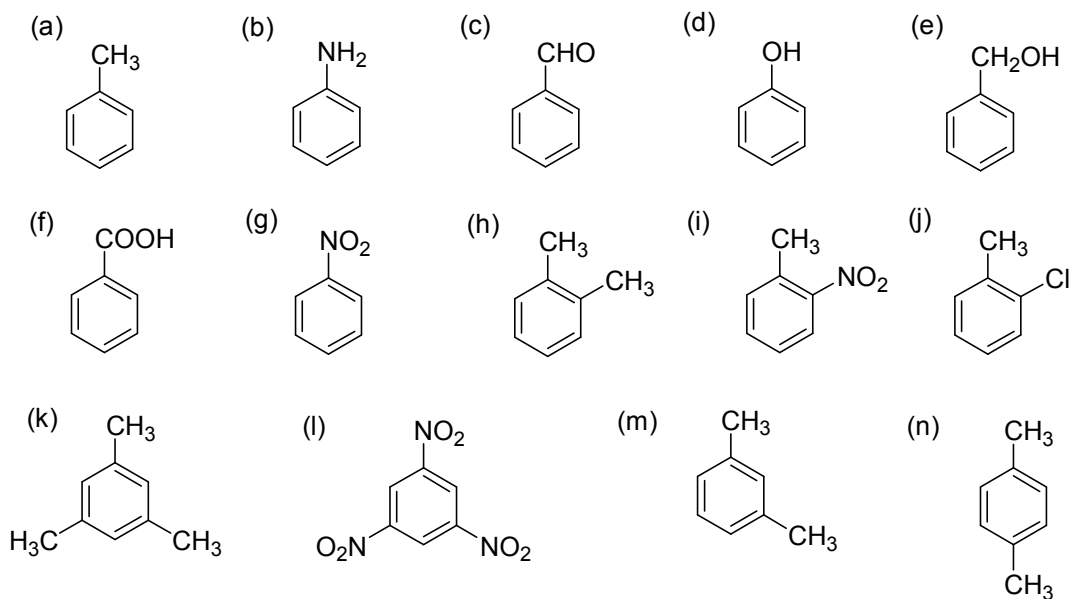
10. 次の物質の構造式を書きなさい。(a) *p*-ジニトロベンゼン (*p*-dinitrobenzene) (b) *m*-ブロモニトロベンゼン (*m*-bromonitrobenzene) (c) *o*-クロロ安息香酸 (*o*-chlorobenzoic acid) (d) *m*-ニトロトルエン (*m*-nitrotoluene) (e) *p*-ブロモアニリン (*p*-bromoaniline) (f) *m*-ヨードフェノール (*m*-iodophenol) (g) メシチレン (mesitylene) [1,3,5-トリメチルベンゼン (1,3,5-trimethylbenzene) の慣用名] (h) 3,5-ジニトロベンゼンスルホン酸 (3,5-dinitrobenzenesulfonic acid) (i) 4-クロロ-2,3-ジニトロトルエン (4-chloro-2,3-dinitrotoluene) (j) 2-アミノ-5-ブロモ-3-ニトロ安息香酸 (2-amino-5-bromo-3-nitrobenzoic acid) (k) *p*-ヒドロキシ安息香酸 (*p*-hydroxybenzoic acid) (l) 2,4,6-トリニトロフェノール (2,4,6-trinitrophenol) [ピクリン酸 (picric acid) の IUPAC 名] (m) *m*-ブロモニトロベンゼン (*m*-bromonitrobenzene) (n) *o*-エチルトルエン (*o*-ethyltoluene) (o) *p*-キシレン (*p*-xylene) (p) 3-ブロモニトロベンゼン (3-bromonitrobenzene) (q) 2,4-ジブロモメシチレン (2,4-dibromomesitylene) (r) フェニルシクロヘキサン (phenylcyclohexane) (s) ビフェニル (biphenyl) (t) シアン化ベンジル (benzyl cyanide)

11. キシレン (xylene) には *o* (オルト) -, *m* (メタ) -, *p* (パラ) -の三種類の異性体が存在する。これらを一塩素化したところ、Aからは1種類、Bからは3種類、Cからは2種類の一塩素化体を得られた。①A, B, Cは *o*-, *m*-, *p*-のうち、どの異性体に対応するか。②A, B, Cそれぞれから得られるすべての一塩素化体の構造と IUPAC 名を書きなさい。

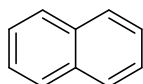
12. 次の命名は正しくない。この命名から構造を予想し、それらについて正しい名前をつけなさい。①2,4,6-トリニトロベンゼン ②4-クロロ-*m*-キシレン ③2-アミノニトロベンゼン ④1-エチル-4-ブチルベンゼン ⑤4,5-ジブロモアニリン ⑥*p*-メトキシ-*m*-ニトロアセトフェノン

13. 次の分子式でベンゼン環を有する化合物の構造をすべて書き、IUPAC 名をつけなさい。① $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$  ② $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$

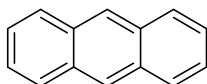
14. 次の物質に IUPAC 名をつけなさい。



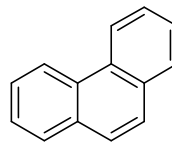
15. アントラセン (8) とフェナントレン (9) はそれぞれ4個と5個の重要な共鳴構造を書くことができる。①それぞれの物質についてすべての共鳴構造を書きなさい。ただし、ある極限構造から別の極限構造を誘導し、そのときの電子の移動を巻き矢印で表示しなさい。②アントラセンとフェナントレンではどちらが安定と予想されるか。③アントラセンではどの結合が最も短いか理由をつけて述べなさい。④フェナントレンではどの結合が最も短いか理由をつけて述べなさい。



7



8



9

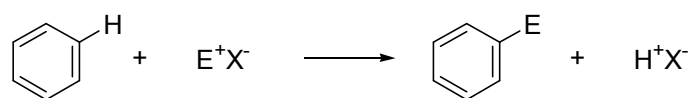
16. ①ナフタレン (7)、②アントラセン (8)、③フェナントレン (9) の一塩素化体のすべての構造式を書きなさい。

17. ①ナフタレン (7)、②アントラセン (8)、③フェナントレン (9) の二塩素化体のすべての構造式を書きなさい。

18. ベンゼンは求電子剤 ( $E^+$ ) の攻撃を受け、置換反応を起こす。これを芳香族求電子置換反応と呼ぶ (下図参照)。この反応は求電子攻撃の段階とプロトン脱離の段階の二段階

で進行し、カチオン中間体 (11) (正しくはベンゼノニウムイオン **benzenonium ion**, ベンゼニウムイオン **benzenium ion** ともいう) を経ることが知られている。このカチオン中間体には C-E 結合形成のため環の中に  $sp^3$  混成軌道の炭素が生成しており、芳香族性が失われている。①カチオン中間体 11 の構造においてどの炭素が  $sp^3$  混成軌道であるか示しなさい。②カチオン中間体 11 の主要な共鳴構造を書きなさい。また共鳴構造を書いても  $sp^3$  混成軌道の炭素の位置が変化しないことを確認しなさい。③このカチオン中間体の共鳴混成体の構造を書きなさい。

(a) 芳香族求電子置換反応



ベンゼン                      求電子剤

(b) 芳香族求電子置換反応の反応機構

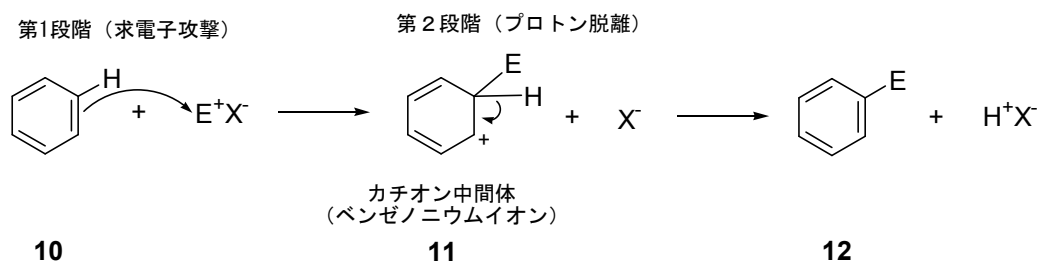
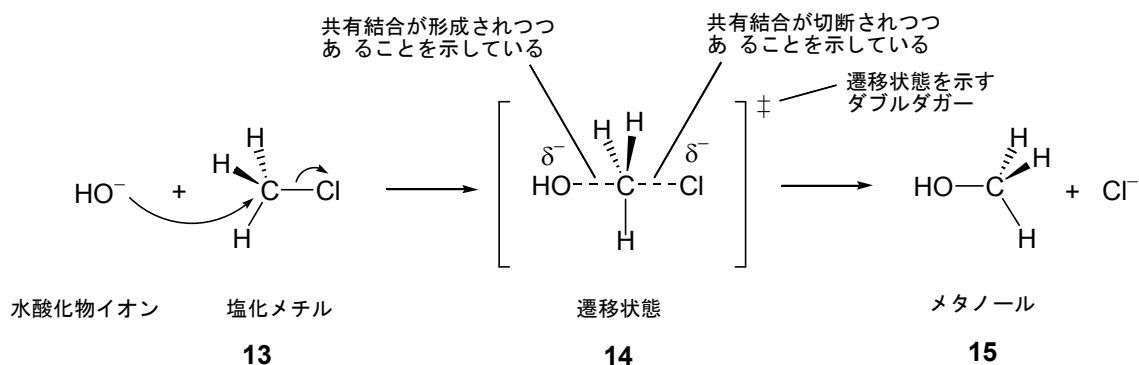


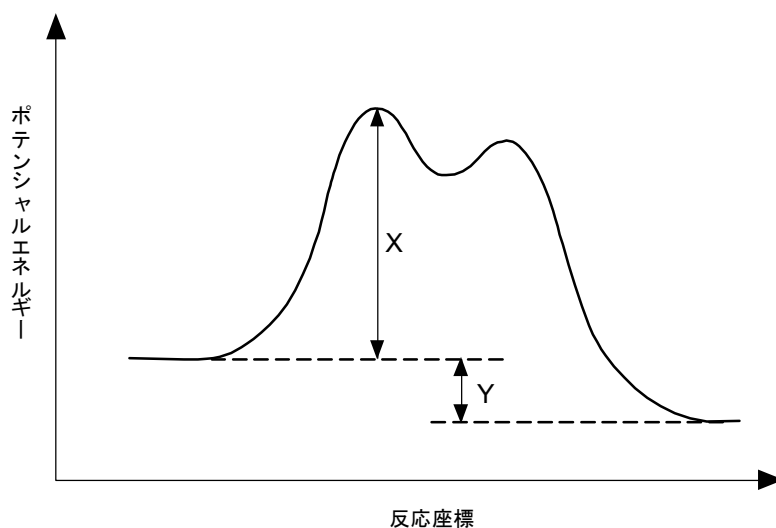
図 芳香族求電子置換反応の一般式と反応機構

19. 問題 18 において、芳香族求電子反応は 2 段階の反応であると述べた。そこで図 (b) において、①10 から 11 になるとき通過する遷移状態 (この遷移状態を便宜的に TS1 と呼ぶ)、および②11 から 12 になるとき通過する遷移状態 (これを TS2 とする) を書きなさい。ただし、遷移状態とはある安定状態から別の安定状態へ移る過程で通過する自由エネルギー極大の状態をいう。例えば塩化メチルと水酸化物イオンとの反応での遷移状態は 14 のように表すことができる。なお、遷移状態を表す構造式は、それが遷移状態であることを明示するためにカギ括弧の中に書き、カギ括弧の右肩にダブルダガー (‡) をつける。

(図は次ページ)



20. 多くの有機化学反応は遷移状態を経て進行すると考えられている。上述のように遷移状態とはエネルギー極大の状態であるので、どのような変化が起こっても遷移状態よりエネルギーは低下する。現存するどの分析法も観測対象に何らかの変化をもたらすため、遷移状態を観測することは不可能である。このため遷移状態は、反応物と生成物の構造から類推するしかない。さて、①問題18の10, 11, 12および問題19で考えたTS1とTS2は下のポテンシャルエネルギー図のどの位置に相当するか示しなさい。②問題18の②においてカチオン中間体11の共鳴構造を書いたが、共鳴構造式を書くことができることは、ポテンシャルエネルギーにどのような影響を与えるか、下の図を用いて考察しなさい。③下の図でXおよびYはこの反応において何を表しているか答えなさい。④この反応の律速段階はどの段階か答えなさい。⑤この反応は発熱反応かそれとも吸熱反応か。

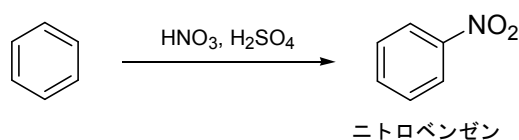


21. ①次の反応の結果、求電子剤が生成する。それぞれの反応で求電子剤が生成する反応式を書きなさい。(a)  $\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$  (b)  $\text{HONO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (c)  $3\text{Br}_2 + 2\text{Fe}$  (d)  $2\text{H}_2\text{SO}_4$   
②①で書いた各反応で生成した塩基はどれか。

22. 次の物質に  $\text{AlCl}_3$  を作用させたとき, 生成する求核剤の構造を書きなさい。

(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (c)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$

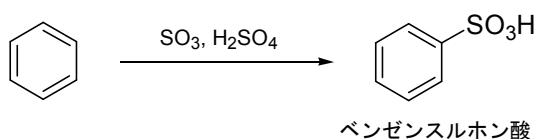
23. 常温では, ベンゼンを硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) で処理してもニトロ化反応は起こらない。 $\text{HNO}_3$  から生成する硝酸イオンの窒素には求電子反応を起こすだけの力がないためである。ところが硝酸に濃硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を加えると, 強力な求電子剤であるニトロニウムイオン ( $\text{NO}_2^+$ ) が生成する。このニトロニウムイオンがベンゼン環を求電子攻撃することで, ベンゼン環のニトロ化反応が起こる。①硝酸と硫酸が反応してニトロニウムイオンが生成する反応のメカニズムを書きなさい。②ニトロニウムイオンの Lewis 構造式を書きなさい。③ニトロニウムイオンの主要な共鳴構造を書きなさい。④ニトロニウムイオンは直線的な構造のイオンであることが知られているが, その分子軌道を書きなさい。⑤ $\text{HNO}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  によるベンゼンのニトロ化反応のメカニズムを書きなさい。ただし, カチオン中間体の構造も明記すること。なおカチオン中間体については問題 18 の 11 の構造式を参考にする。



ニトロベンゼン

図ベンゼンのニトロ化反応

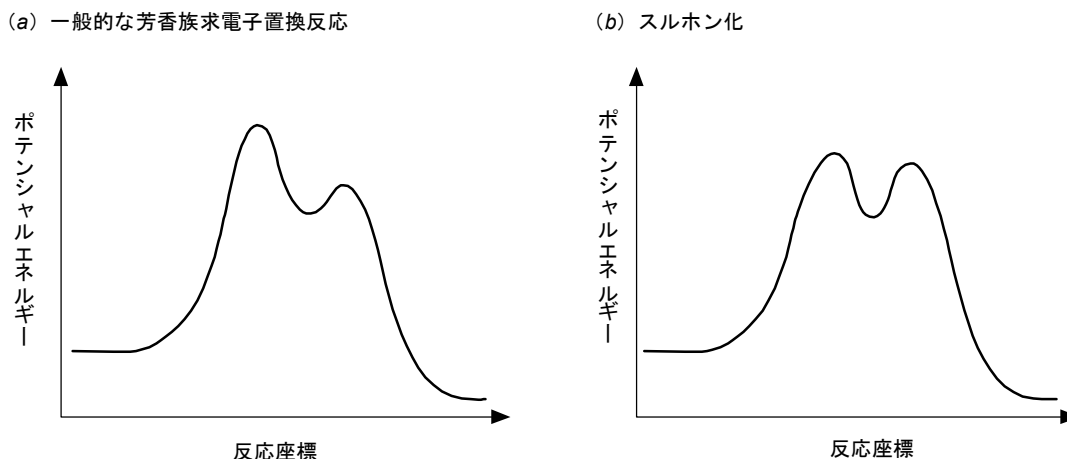
24. 室温では濃硫酸だけで芳香環をスルホン化することはできない。芳香環をスルホン化するためには, 発煙硫酸が用いられる。発煙硫酸とは硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) に約 8% の三酸化硫黄 ( $\text{SO}_3$ ) を加えて作られている。 $\text{SO}_3$  では硫黄原子に 3 つの酸素原子が結合しているため, 酸素の強力な電子吸引効果により硫黄原子は求電子的な性質を持っている。このため,  $\text{SO}_3$  は芳香環に対して求電子置換反応を起こすことができる。求電子置換反応に関与する求電子試薬は反応条件により,  $\text{HSO}_3^+$  であつたり中性の  $\text{SO}_3$  であつたりする。① $\text{SO}_3$  の Lewis 構造式を書きなさい。②発煙硫酸中では,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は  $\text{SO}_3$  と反応して  $\text{HSO}_3^+$  が生成している。 $\text{HSO}_3^+$  が生成する反応のメカニズムを書きなさい。③ $\text{SO}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  によるベンゼンのスルホン化反応のメカニズムを書きなさい。ただし, カチオン中間体の構造も明記すること。なおカチオン中間体については問題 18 の 11 の構造式を参考にする。



ベンゼンスルホン酸

図ベンゼンのスルホン化反応

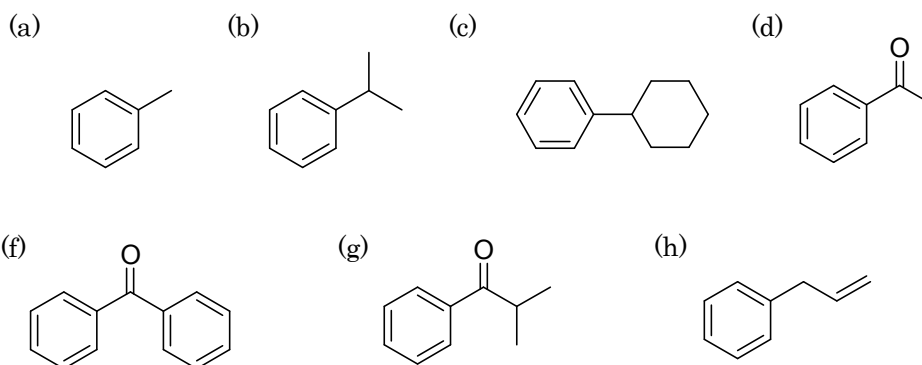
25. 一般的には芳香族求電子置換反応 (ニトロ化, ハロゲン化, アルキル化, アシル化など) は不可逆的であるが, スルホン化は可逆的である。下図は一般的な芳香族求電子置換反応とスルホン化のポテンシャルエネルギー図を示したものである。この図をもとに, なぜスルホン化は可逆的なのかを述べなさい。



図一般的な芳香族求電子置換反応とスルホン化反応のポテンシャルエネルギー図

26. 塩化アシル (一般式は  $\text{RCOCl}$ ) に  $\text{AlCl}_3$  を作用させるとアシリニウムイオン (acylium ion, 一般式は  $\text{RCO}^+$ ) が生成する。①アシリニウムイオンの Kekule 構造式を書きなさい。②アシリニウムイオンの Lewis 構造式を書きなさい。③アシリニウムイオンの共鳴構造を書きなさい。④③の共鳴構造でもっとも寄与の大きい極限構造はどれか。

27. 次の物質を芳香族求電子置換反応により合成する経路を示しなさい。



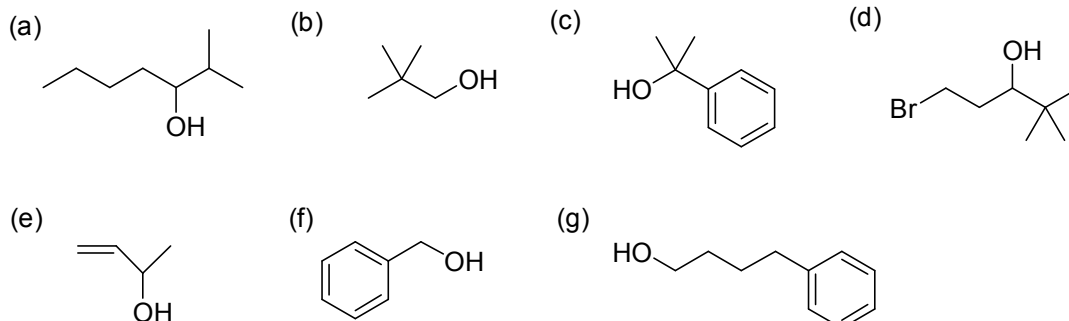
28. ベンゼンが①～④の試薬と芳香族求電子置換反応をするとき, その反応メカニズムを書きなさい。ただし, それぞれの反応で生成するカチオン中間体の構造も明記すること。① $\text{Cl}_2$  と  $\text{AlCl}_3$  による塩素化反応, ② $\text{Br}_2$  と  $\text{FeBr}_3$  による臭素化反応, ③ $\text{RCl}$  と  $\text{AlCl}_3$  によるアルキル化反応, ④ $\text{RCOCl}$  と  $\text{AlCl}_3$  によるアシル化反応。



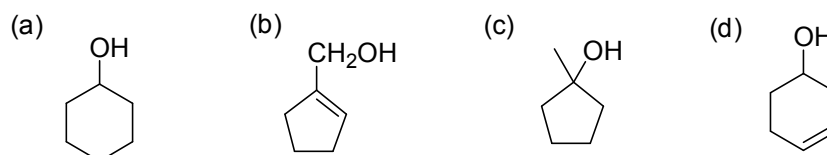
29. ベンゼンが芳香族求電子置換反応を受けた場合には生成物は1種類しか生じないが、置換ベンゼンが芳香族求電子置換反応を受けると複数の生成物が生じる可能性がある。①フェノール (Ph-OH) を芳香族求電子置換反応によりモノニトロ化したとき、生成する可能性のあるすべての構造式を書きなさい。②フェノールを芳香族求電子置換反応によりジニトロ化したとき、生成する可能性のあるすべての構造式を書きなさい。③*o*-キシレンを芳香族求電子置換反応によりモノニトロ化したとき、生成する可能性のあるすべての構造式を書きなさい。④*m*-キシレンを芳香族求電子置換反応によりモノニトロ化したとき、生成する可能性のあるすべての構造式を書きなさい。⑤*p*-キシレンを芳香族求電子置換反応によりモノニトロ化したとき、生成する可能性のあるすべての構造式を書きなさい。

## 4.2 アルコールとフェノール

1. 【アルコールの命名法】 次のアルコールの IUPAC 名と級数を答えなさい。



2. 【アルコールの命名法】 次の環状アルコールの IUPAC 名を答えなさい。



3. 【アルコールの構造】 次のアルコールの構造を書き、級数を答えなさい。

- (a) 2-ブタノール (b) 2,4-ジクロロ-3-ヘキサノール (c) 3-エチル-3-ペンタノール (d) 1-メチルシクロヘキサノール (e) 2,3-ジメチル-2-ペンタノール

4. 【アルコールの異性体】  $C_5H_{12}O$  の分子式を満足するすべてのアルコールの構造式を書き、それぞれについて IUPAC 名をつけなさい。また、そのなかで立体異性体が存在するアルコールはどれか示しなさい。なお、アルコールと限定しているので、エーテル類は解答から除外すること。

5. 【アルコールの異性体】  $C_4H_8O$  の分子式を満足するすべての環状アルコールの構造式を書き、そのなかでエナンチオマーの関係にある立体異性体を示しなさい。なお、環状アルコールと限定しているので、二重結合を持つアルコールは解答から除外すること。

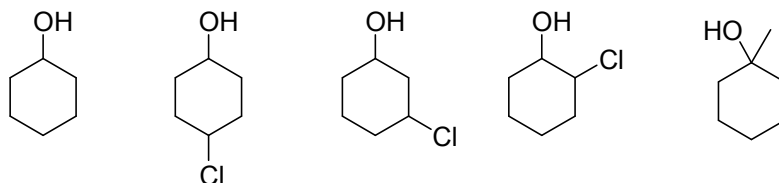
6. 【アルコールの物理的性質】 1-ブタノールとジエチルエーテル (IUPAC 命名法ではエトキシエタン) は、どちらも分子式  $C_4H_{10}O$  を持つ構造異性体である。両者の水に対する溶解度はほぼ等しく、どちらも 100 g の水に対して約 8 g 溶解する。しかし、1-ブタノールの沸点 ( $117.7^{\circ}C$ ) はジエチルエーテルの沸点 ( $34.6^{\circ}C$ ) よりもはるかに高い。この理由を分子間水素結合により説明しなさい。

7. 【アルコールの物理的性質】1-ペンタノール, 2-メチル-2-ブタノール, 3-メチル-2-ブタノールを沸点が高い順番に並べ, その理由を述べなさい。

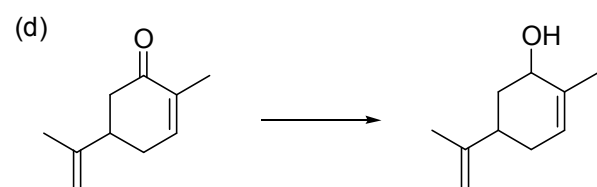
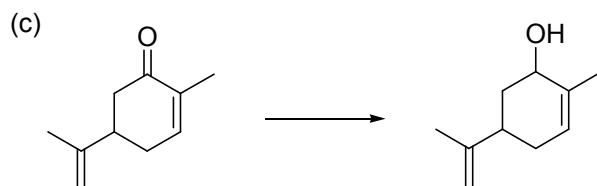
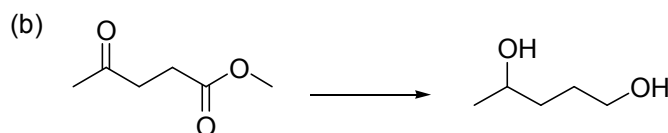
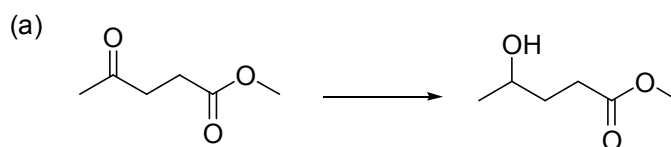
8. 【アルコールの物理的性質】①シクロヘキサノールは1-ヘキサノールよりも水に対する溶解度が高い理由を説明しなさい。②1,5-ペンタンジオールは1-ペンタノールよりも水に対する溶解度が高い理由を説明しなさい。

9. 【アルコールの酸性度】*n*-ブチルアルコール (1-ブタノール), *sec*-ブチルアルコール (2-ブタノール), イソブチルアルコール (2-メチル-1-プロパノール), *tert*-ブチルアルコール (2-メチル-2-プロパノール) を酸性度の強い順に並べなさい。

10. 【アルコールの酸性度】次のアルコールを酸性度の強い順に並べなさい。

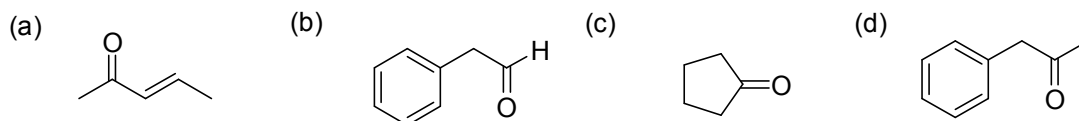


11. 【水素添加によるアルコール合成】次の反応を行なうにはどのような試薬を用いたらよいか示しなさい。

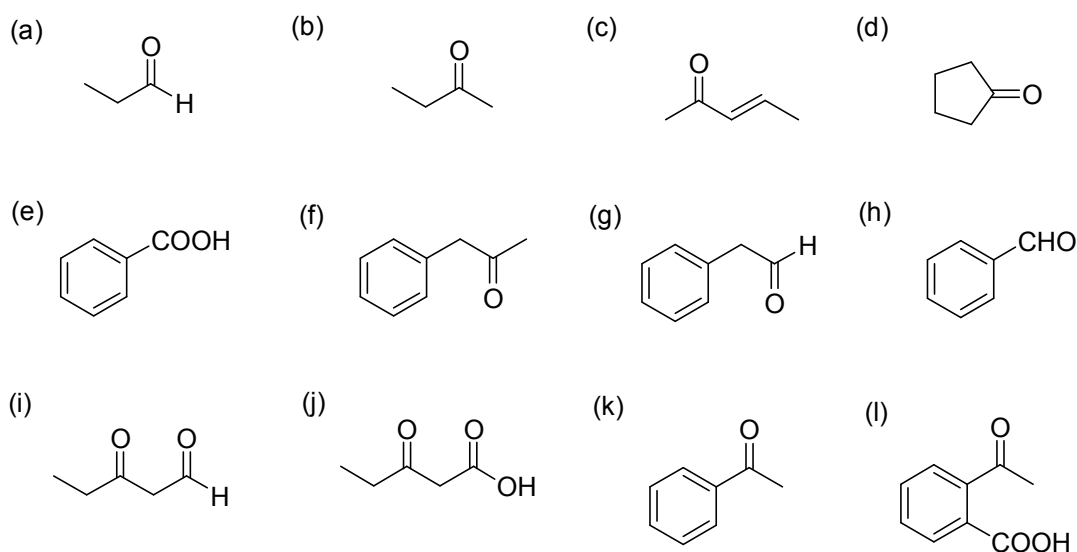


12. 【水素添加によるアルコール合成】次の化合物を Pd-C (パラジウム-炭素) を触媒

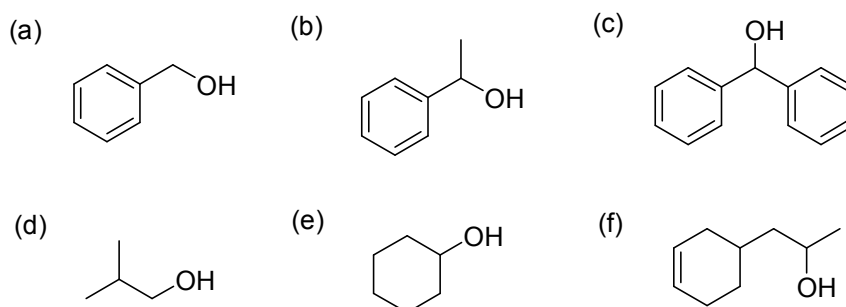
として水素添加したときの生成物の構造を示しなさい。



13. 【ヒドリド還元によるアルコール合成】 次の化合物を① $\text{NaBH}_4$  で還元した場合の生成物と② $\text{LiAlH}_4$  で還元したとき生成物の構造を書きなさい。

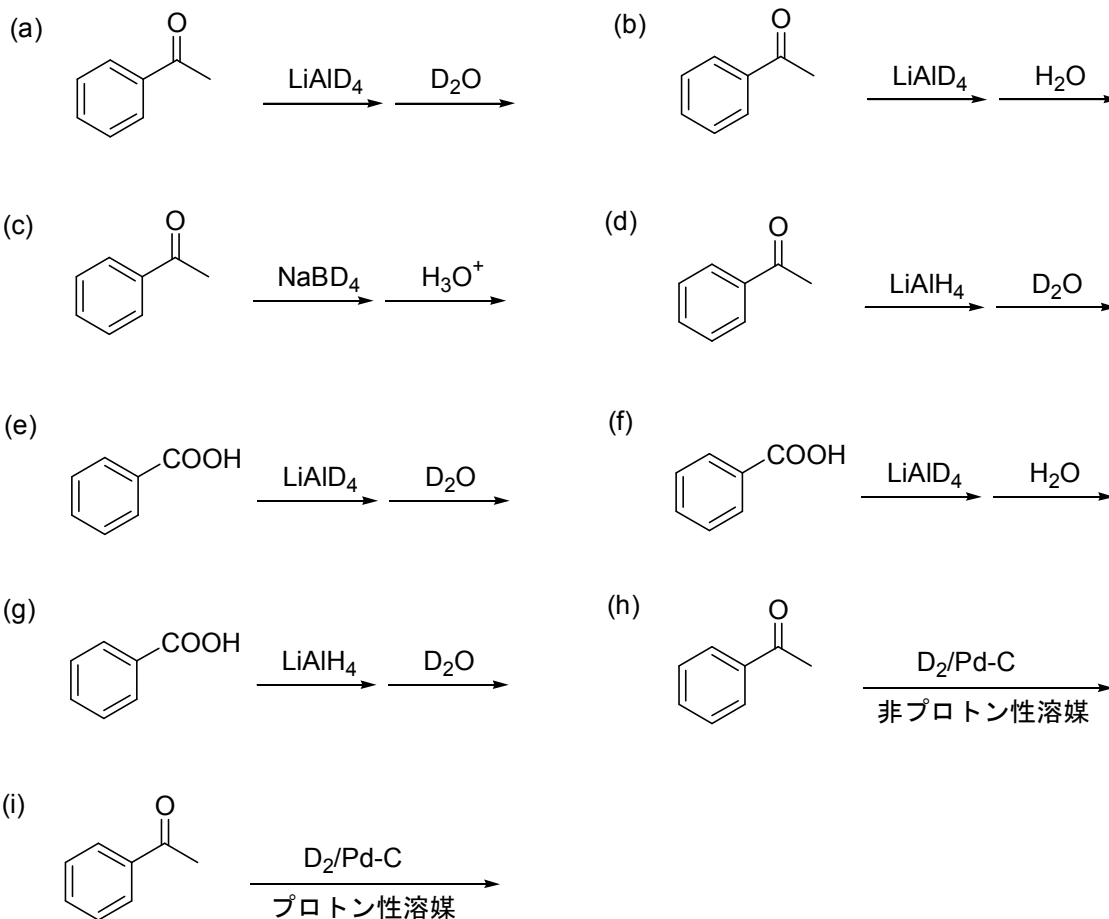


14. 【ヒドリド還元によるアルコール合成】  $\text{LiAlH}_4$  還元で次のアルコールを与えるのはどのようなカルボニル化合物か。なお、ここでいうカルボニル化合物とはアルデヒド、ケトン、カルボン酸のみとし、エステルやアミドは除くものとする。

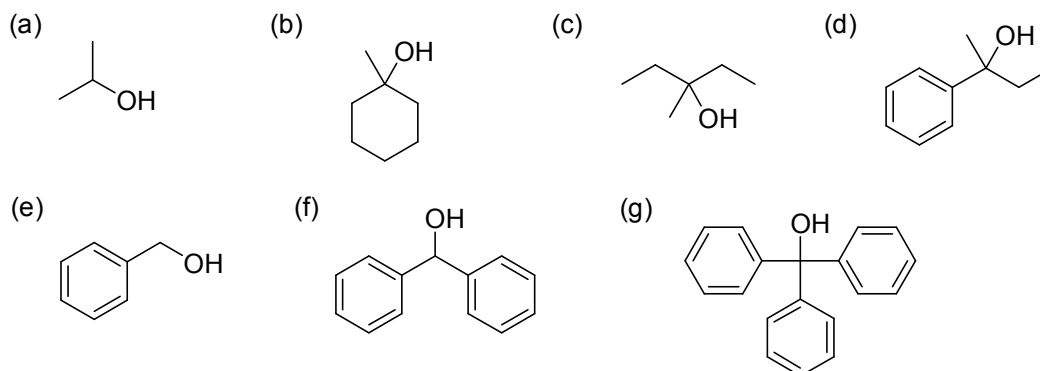


15. 【ヒドリド還元によるアルコール合成】  $\text{LiAlD}_4$  は  $\text{LiAlH}_4$  の重水素化体であり、水素原子 (H) のかわりに重水素 (D) を含むヒドリド試薬 (hydride reagent) である [より正確にはジウテリド試薬 (deuteride reagent) とよぶ]。同様に  $\text{NaBD}_4$  は  $\text{NaBH}_4$  の重水素化体である。分子中の通常の水素 (H) と重水素 (D) とは、種々の分析方法により区別することが可能である。このため、このような重水素化体試薬を用いることで、有機化合物の

どの原子が反応したかがわかる場合があり、反応機構研究にしばしば用いられている。さて、水素と重水素は区別できることに注意して下記の反応の生成物を予想しなさい。



16. 【Grignard 試薬によるアルコール合成】 適当なハロゲン化アルキルより Grignard 試薬を調製し、さらにこれを適当なアルデヒドあるいはケトンと反応させて次のアルコールを合成する経路を示しなさい。



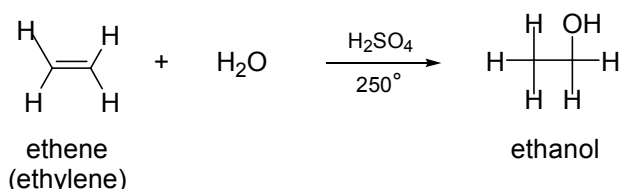
17. 【Grignard 試薬によるアルコール合成】 次のハロゲン化合物から誘導される Grignard 試薬とカルボニル化合物の組み合わせから合成されるアルコールを予想しなさい。

- (a) ブロモエタンとホルムアルデヒド
- (b) 1-ブロモプロパンとアセトン
- (c) 塩化ベンジルとアセトアルデヒド
- (d) クロロシクロヘキサンとアセトフェノン
- (e) クロロシクロヘキサンとメチルエチルケトン
- (f) ブロモベンゼンとアセトアルデヒド
- (g) 3-クロロ-1-ブテンとアセトン
- (h) 臭化ベンジルとシクロペンタノン

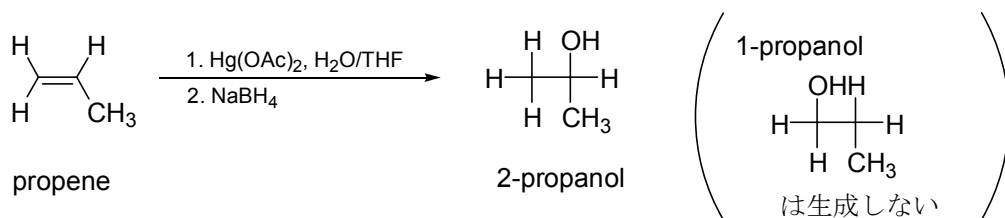
18. 【マルコフニコフ則】 濃硫酸を用いた水和反応により次のアルコールを合成するためには、どのようなアルケンを用いたらよいか。その構造を示しなさい。ただし、複数の可能性がある場合にはすべての可能性を示すこと。

- (a) 2-ブタノール      (b) 1-メチルシクロヘキサノール      (c) 2-メチル-2-プロパノール
- (d) 3-メチル-2-ブタノール      (e) 2-メチル-2-ブタノール

19. 【ヒドロホウ素化によるアルコール合成】 アルケンの水和反応（二重結合への水の付加反応）によりアルコールを合成するためには、酸触媒が用いられている。工業的には、硫酸を触媒としてエチレンに水を負荷させることでエタノールを合成する方法が行なわれている。



しかし、この反応には高温条件と強酸触媒が必要なため、実験室的にはあまり重要ではない。実験室的にはアルケンをオキシ水銀化により水和する方法が優れている。



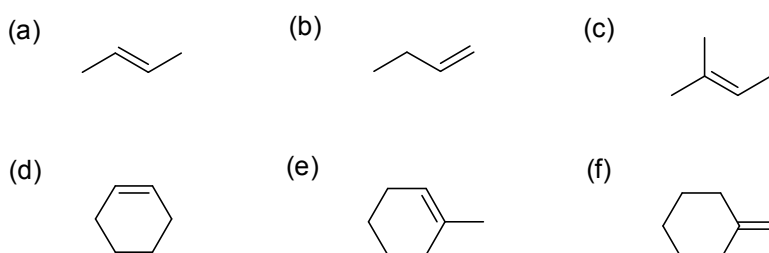
マルコフニコフ則

いずれの酸触媒の場合も、非対称アルケンを水和すると、マルコフニコフ則にしたがいヒドロキシル基はより多く置換された炭素原子に結合し、水素は置換基の少ない炭素に結合する。

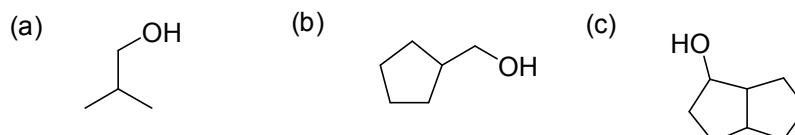
これに対し 1959 年に H. C. Brown により報告されたヒドロホウ素化では反マルコフニコフ型の付加生成物を与える。この反応は位置選択性の面でオキシ水銀化反応や酸触媒による水和反応と相補的な反応であるため、有用な反応として広く利用されている。

さて、酸触媒によるアルカンの水和反応ではマルコフニコフ型付加生成物が生成し、ヒドロホウ素化反応では反マルコフニコフ型生成物を与える反応機構を 1-メチルシクロペンテンを例にとり説明しなさい。

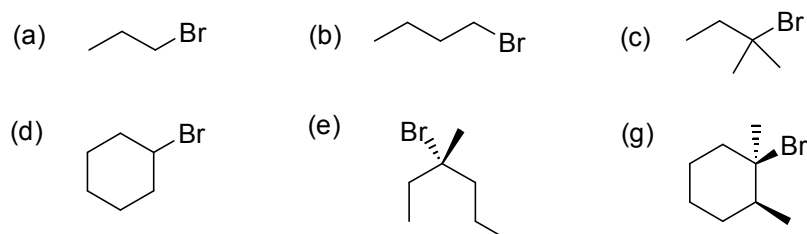
20. 【ヒドロホウ素化によるアルコール合成】 次のアルケンをヒドロホウ素化した後、過酸化水素により酸化して得られるアルコールの構造式を書きなさい。



21. 【ヒドロホウ素化によるアルコール合成】 ①ヒドロホウ素化とその後の酸化反応により次のアルコールを合成するためには、どのようなアルケンを用いたらよいか。その構造を示しなさい。②①で答えたアルケンについて、濃硫酸による水和反応を行なったときの生成物の構造を示しなさい。



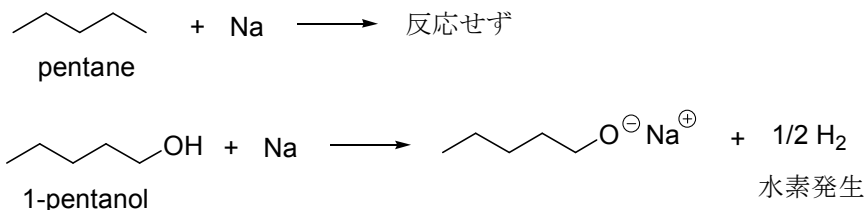
22. 【求核置換反応】 次の各物質を水酸化カリウムと求核置換反応させたとき、生成物の構造を予想しなさい。ただし、出発物質が立体異性体の場合には、生成物の立体化学に注意して解答すること。



23. 【総合問題】 1-ペンタノールを①アルケン (水分子の付加反応)、②1-ブロモペンタン (求核置換反応)、③1-ブロモブタン (Grignard 試薬を用いた反応)、④1-ブロモプロパン

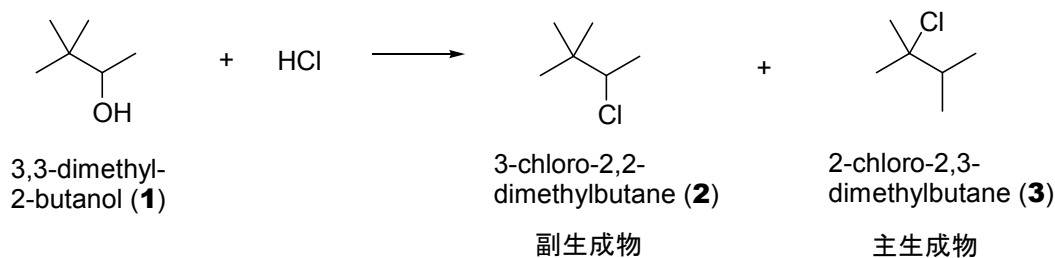
(Grignard 試薬と ethylene oxide) から合成する経路を示しなさい。

24. 【アルコールの性質】 アルコールとそのアルコールに対応するアルケンとを化学的に識別するために金属ナトリウムとの反応性を利用することがある。例えば 1-ペンタノールに金属ナトリウムを加えると水素を発生するが、ペンタンに金属ナトリウムを加えても水素の発生はみられない。



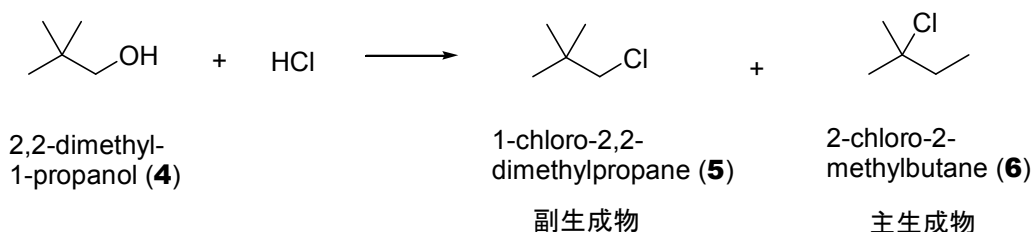
さて、*t*-ブタノールに金属ナトリウムを加えた後、ここへさらに臭化エタンを加えて反応させ、適当な後処理を行なったところ分子式  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  を持つ物質 **A** が生成した。同じ実験をエタノールについて行なってみたが、エタノールに金属ナトリウムを加えると気体が発生した。さらにここへ臭化エタンを加えて *t*-ブタノールの場合と同様の後処理を行なったが、唯一の生成物としてエタノールしか得られなかった。①*t*-ブタノールから物質 **A** が生成する過程の反応式を示しなさい。②エタノールに対して同様の処理をして、生成物としてエタノールしか得られなかった過程の反応式を示しなさい。③*t*-ブタノールとエタノールとで異なる反応性を示した理由を述べなさい。

25. 【電子不足による転位反応】 3,3-ジメチル-2-ブタノール (**1**) を濃 HCl と反応させたところ、**1** のヒドロキシル基が塩素で置換された 3-クロロ-2,2-ジメチルブタン (**2**) は主生成物ではなく、2-クロロ-2,3-ジメチルブタン (**3**) が主生成物として生成した。反応機構に基づいて、**3** が主生成物になる理由を説明しなさい。

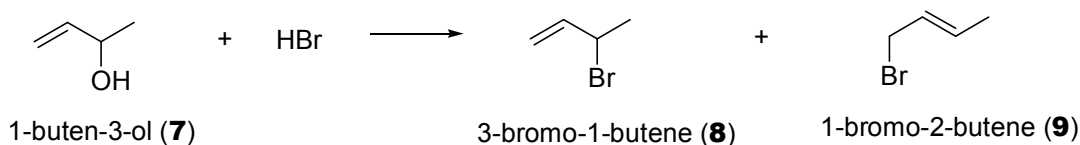


26. 【電子不足による転位反応】 2,3-ジメチル-1-プロパノール (**4**) を濃 HCl と反応させたところ、**4** のヒドロキシル基が塩素で置換された 1-クロロ-2,2-ジメチルプロパン (**5**) は主生成物ではなく、2-クロロ-2-メチルブタン (**6**) が主生成物であった。反応機構に基づいて、**6** が主生成物になる理由を説明しなさい。

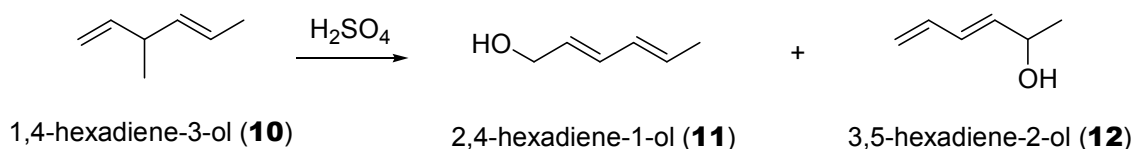




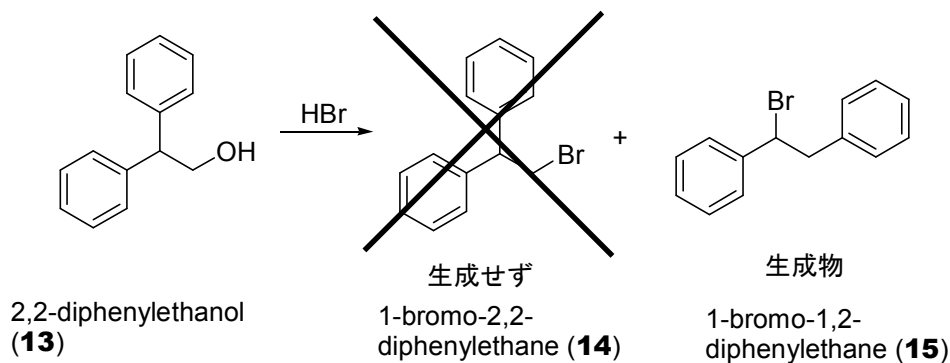
27. 【電子不足による転位反応】1-buten-3-ol (7) を濃 HBr と反応させたところ、3-ブromo-1-ブテン (8) と 1-ブromo-2-ブテン (9) が混合物として生成した。反応機構に基づき、この両方の物質が生成する理由を説明しなさい。



28. 【電子不足による転位反応】1,4-ヘキサジエン-3-オール (10) を硫酸中に溶解すると、2,4-ヘキサジエン-1-オール (11) と 3,5-ヘキサジエン-2-オール (12) に変換される。反応機構に基づき、11 と 12 に変換されるのか理由を説明しなさい。

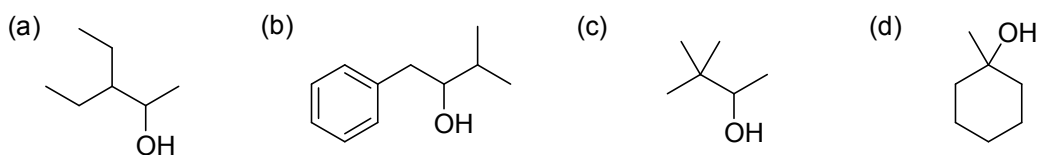


29. 【電子不足による転位反応】2,2-ジフェニルエタノール (13) を HBr と反応させると、単にヒドロキシル基が臭素で置換された構造の 1-ブromo-2,2-ジフェニルエタン (14) は生成せず、その代わりに 1-ブromo-1,2-ジフェニルエタン (15) が生成する。反応機構に基づき、15 が生成する理由を説明しなさい。

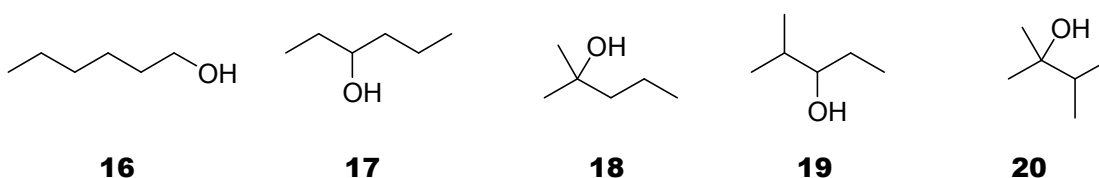


30. 【Saytzeff 則】 次の物質について濃硫酸による脱水反応を行なったとき、主生成物の

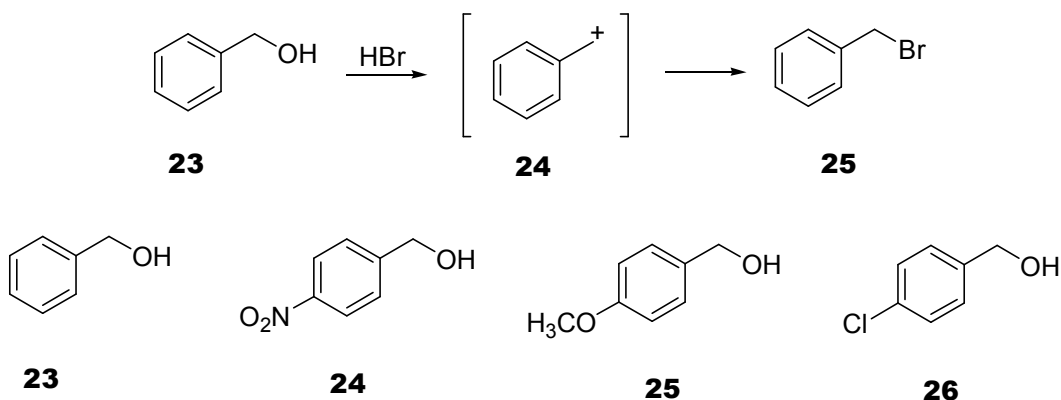
構造を答えなさい。



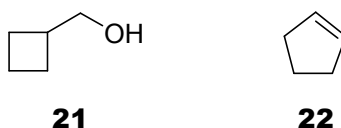
3 1. 【Saytzeff 則】次の 5 種類のアルコール、1-ヘキサノール (**16**)、3-ヘキサノール (**17**)、2-メチル-2-ペンタノール (**18**)、2-メチル-3-ペンタノール (**19**)、2,3-ジメチル-2-ブタノール (**20**) について、①各アルコールを濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理して脱水反応を起こしたとき、主生成物の構造を書きなさい。②濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  による脱水反応を受けやすい順に 5 種類のアルコールを並べ、その理由を述べなさい。



3 2. ベンジルアルコール (**23**) に  $\text{HBr}$  を反応させるとベンジリルカチオン (**24**) を経て、臭化ベンジル (**25**) が生成する。①このときの反応機構を巻き矢印を用いて示しなさい。②以下に示したベンジルアルコールとその誘導体 (**26**~**28**) を  $\text{HBr}$  と反応しやすい順に並べ、その理由を述べなさい。



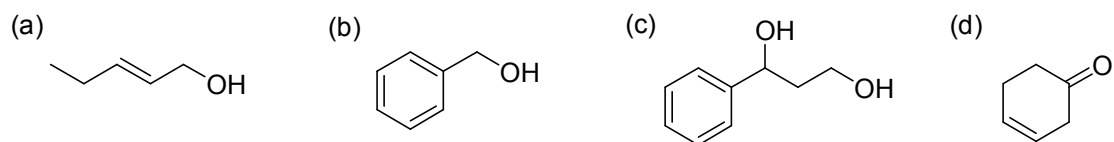
3 3. シクロブチルメタノール (**21**) を濃硫酸で処理したところ、シクロペンテン (**22**) が生成した。このときの反応機構を巻き矢印を使って示しなさい。



3 4. 次の酸化反応の生成物の構造を示しなさい。

- (a) 2-ブタノールと John's 試薬      (b) 3-メチル-3-ペンタノールと John's 試薬  
(c) 3-メチル-1-ブタノールと PCC      (d) ベンジルアルコールと PCC  
(e) 2-ブタノールと  $\text{KMnO}_4$       (f) 2-メチル-2-ブタノールと  $\text{KMnO}_4$

35. 次の物質の① $\text{KMnO}_4$ , ② $\text{MnO}_2$ による酸化生成物の構造を書きなさい。



36. 次の物質をエタノールと反応させたときの生成物の構造を書きなさい。

- ①酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )    ②塩化ベンゾイル ( $\text{Ph-CO-Cl}$ )