

1. 次の文は置換と脱離の判断基準のまとめである。1-12 に適切な反応を S_N1 , S_N2 , E1, E1cB, E2 のように書け。

第1級ハロゲン化アルキル

良い求核剤があるとき [1] が基本的に起こる。

[2], [3] は起こらない。

かさ高い強塩基 ($t\text{-BuO}^-$) を使うと [4] が起こる。

弱い求核試薬 (H_2O , ROH) のとき、反応は起こらない。

第2級ハロゲン化アルキル

強塩基でない良い求核剤 (RNH_2 , CN^- , I^- , RS^-) があるとき [5] が基本的に起こる。

強塩基 (OH^- , RO^- , $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, LiCuR_2) を使うと [8] が優先する。

プロトン性溶媒中で弱い求核剤 (H_2O , ROH) しかないときに [6] + [7] が起きる。

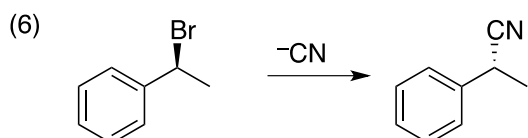
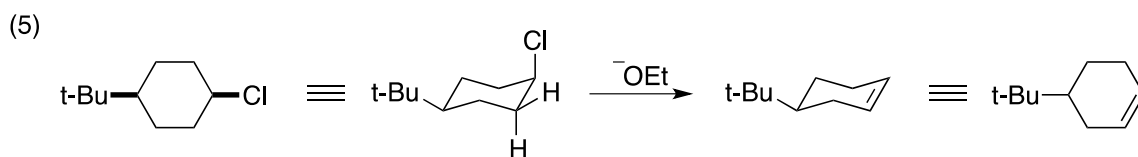
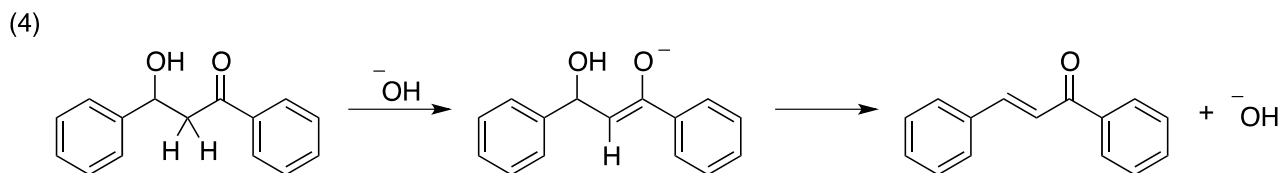
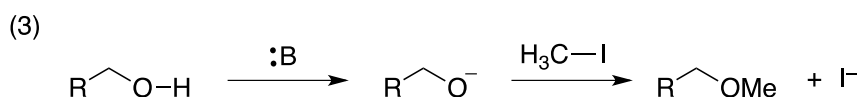
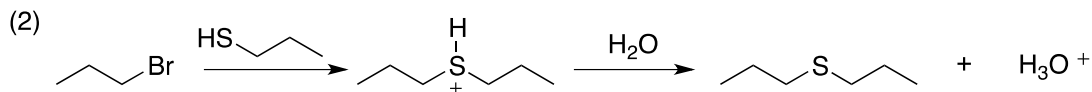
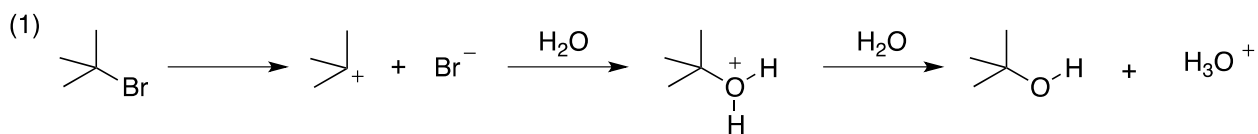
第3級ハロゲン化アルキル

[9] は起こらない。

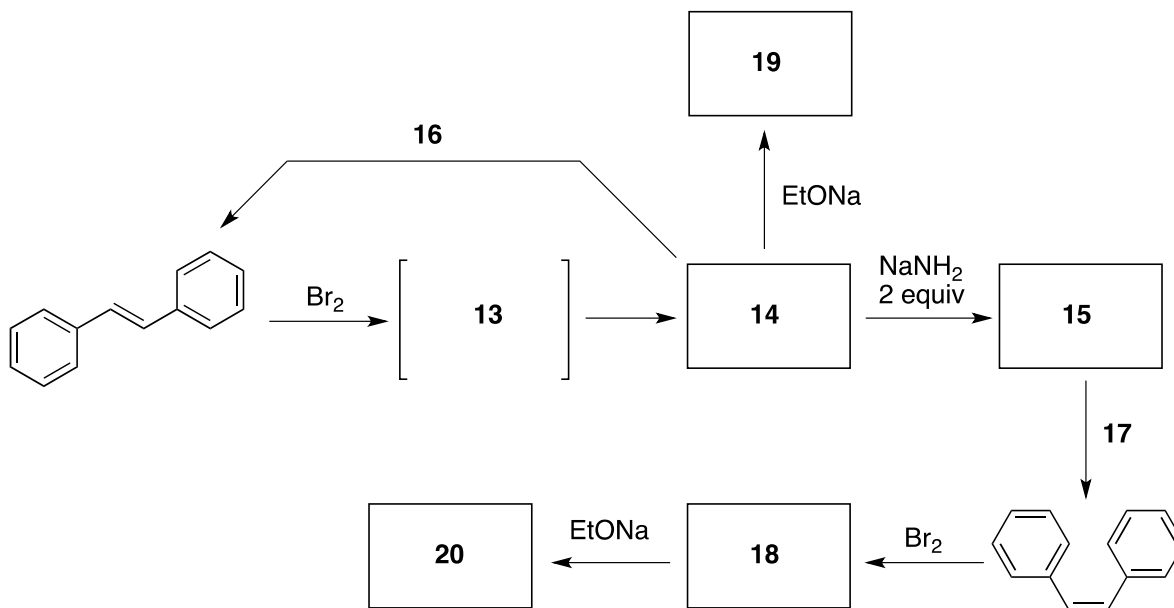
プロトン性溶媒中、塩基性のほとんどない求核剤のとき [10] + [11] が起きやすい。

塩基 (強塩基だけでなく NH_3 などの弱塩基も) を使うと [12] が起こる。

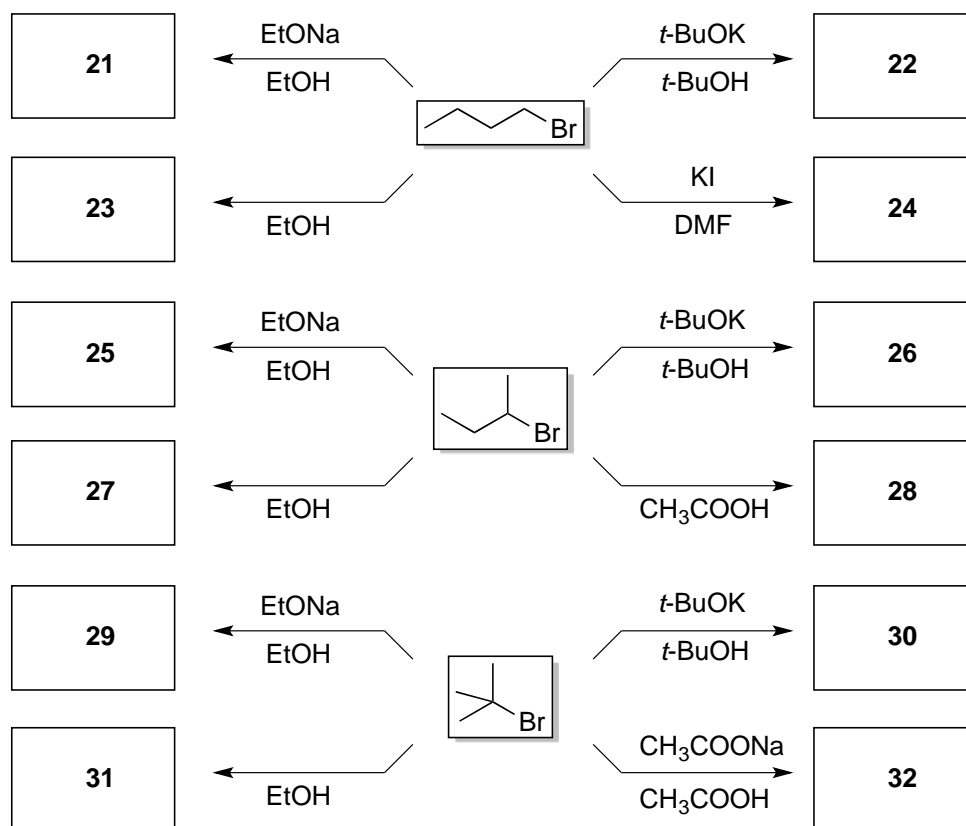
2. 次の(1)-(6)の反応が進むように電子対の動きを示す矢印を書け。またそれぞれの反応は S_N1 , S_N2 , E1, E1cB, E2 のいずれか書け。(6)については出発物と生成物の R/S 配置も帰属せよ。



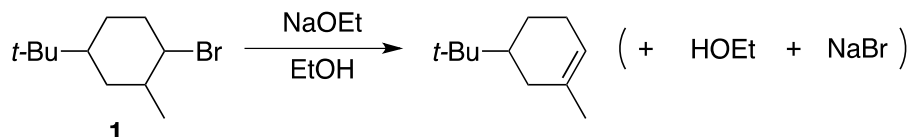
3. 次の 13–20 に適切な主生成物や反応剤を書け。なお、14, 18, 19, 20 は立体化学がわかるように書くこと(Fischer 投影式でも可)。ベンゼン環を Ph と略記してもよい。



4. 次の 13–24 に生成物を示し、構造の下に反応名 (S_N1 , S_N2 , E1, E1cB, E2) を書け。ただし、2つの化合物が生成する場合や反応しない場合もある。また 21 が生成する反応機構を電子対の流れを示す矢印を使って書け。

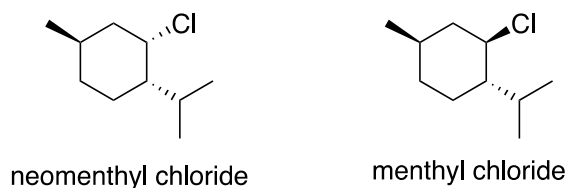


4. 以下の反応について、(1)–(3)に答えよ。



- (1) 1 の反応は付加、置換 (S_N1, S_N2)、脱離 (E1, E2)、転位のどれか。
- (2) 1 を英語で命名せよ (立体化学は考えなくてよい)。
- (3) 反応が進むように電子対の流れを示す矢印を書け。

5. neomenthyl chloride と menthyl chloride について、(1)–(5)に答えよ。



- (1) 2つの化合物の最安定いす形配座を図示せよ。
- (2) 2つの化合物の絶対配置を R/S 表示で答えよ。
- (3) EtOH 中でそれぞれ NaOH と反応させたとき、主に生成する化合物を示せ。
- (4) (3)の反応では、どちらが早く反応するか。理由も述べよ。
- (5) menthyl chloride を EtOH 中で KCN と反応させたときの生成物を立体化学がわかるように書け。

6. 1-プロパノールに臭化ナトリウムを作用させてもほとんど反応は起こらないが、1-プロパノールに臭化水素を反応させると臭化プロピルが得られる。この反応の違いを、反応機構を書いて説明せよ。

7. 余裕があれば、講義や演習の感想を書いてください(+2点)。