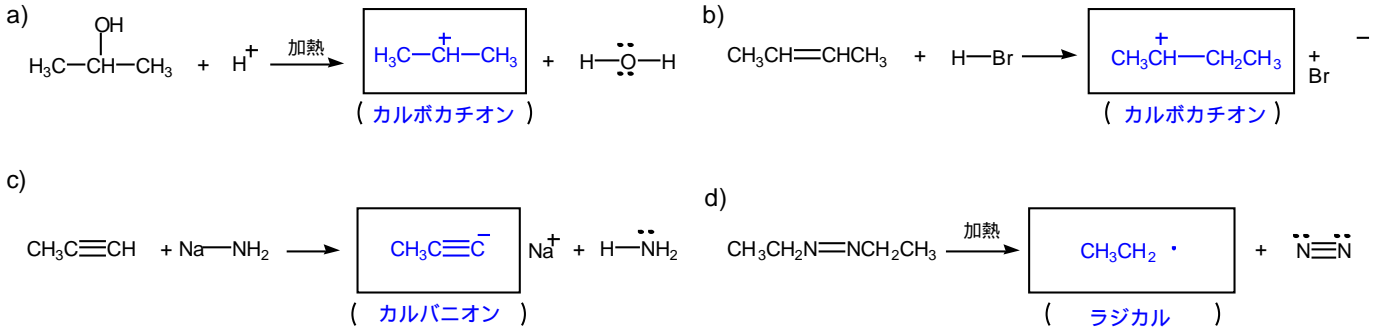
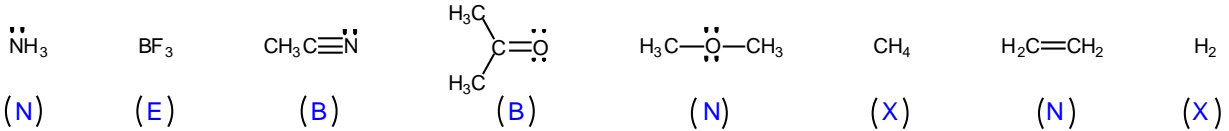


演習問題 A2

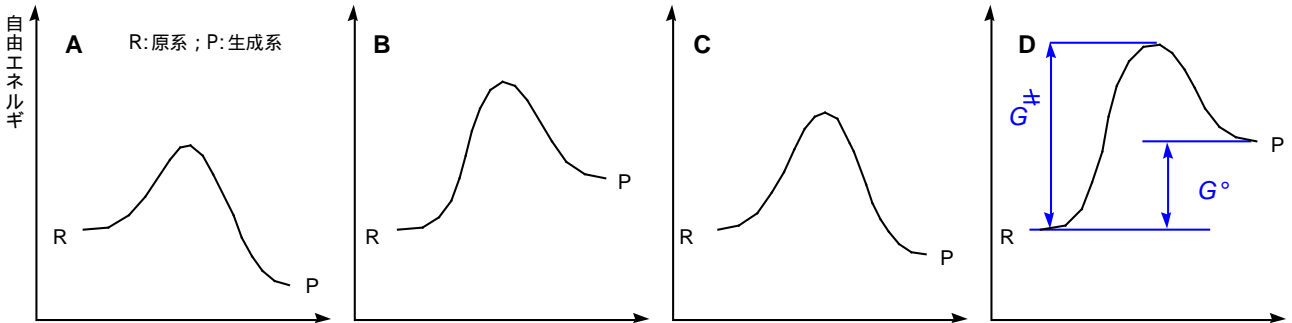
I 次の反応で生成する中間体の構造を の中に書き、カッコ内にその中間体の化学種の名称を書きなさい。



II 次の化合物が (E) 求電子剤, (N) 求核剤, (B) 両方, (X) どちらでもない, のいずれであるかを, カッコ内にアルファベットで記入しなさい



III 次の反応のエネルギー図 (比較のために, 原系のエネルギーをそろえて書いてある) について, 以下の問いに答えなさい。



- 1) 図 D を用いて, 標準自由エネルギー差および活性化自由エネルギーを, それぞれ記号を用いて示しなさい。
- 2) 最も速い反応はどれか. また最も遅い反応はどれか. 理由を付して答えなさい。

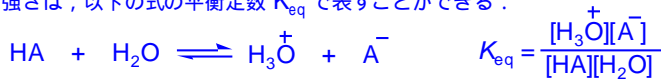
反応は活性化自由エネルギーが小さければ小さいほど速い. A-D で活性化自由エネルギーが最も小さいのは A なので, A が最も速い反応である. 逆に最も遅い反応は, 活性化エネルギーが最も大きな D である.

- 3) 発熱反応はどれか. 理由を付して答えなさい。

反応の標準自由エネルギー変化が負の時 (生成物の自由エネルギーが発原料より小さい), このエネルギー差に相当する熱を放出する. このような反応を発熱反応という. したがって, G° が負である A, C が発熱反応である.

- 4) 上記 A-D が酸の解離を表している場合 (P が共役塩基側), 最も強い酸に対応するものはどれか, また, 最も弱い酸に対応するものはどれか. 理由を付して答えなさい。

酸性の強さは, 以下の式の平衡定数 K_{eq} で表すことができる.

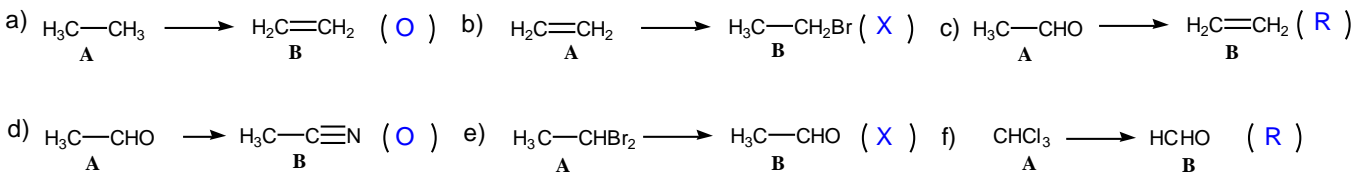


平衡定数と自由エネルギーとの関係は

$$G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

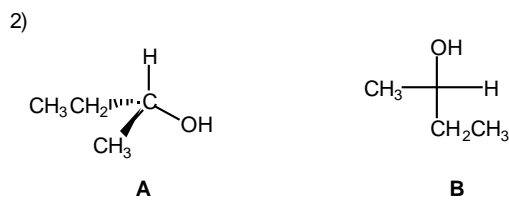
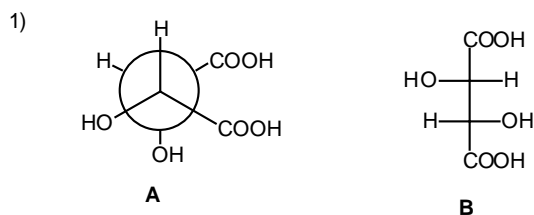
したがって, K_{eq} が大きければ大きいほど ΔG° は負に大きくなる. よって A が最も強い酸に対応し, 最も弱い酸に対応するのは D である.

IV A B の変換が (O) 酸化, (R) 還元, (X) どちらでもない, のいずれであるかを, カッコ内にアルファベットで示しなさい。



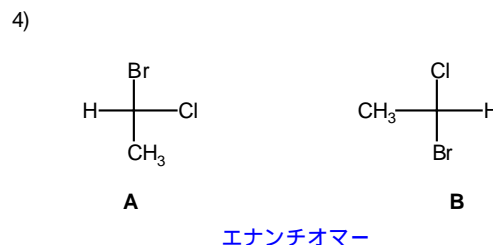
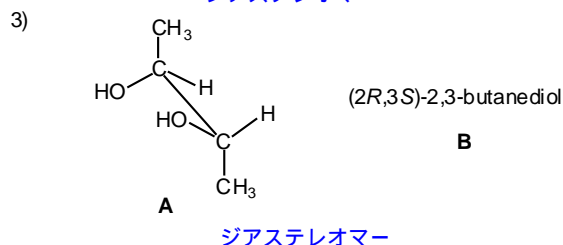
演習問題 A2 (その2)

V 次の化合物 A, B の立体化学的關係を書きなさい(エナンチオマー, 同一等)。

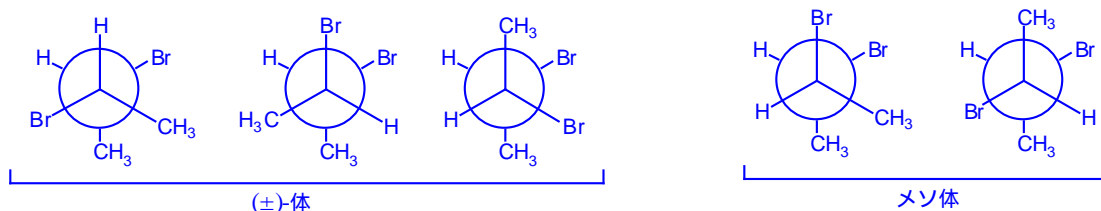


ジアステレオマー

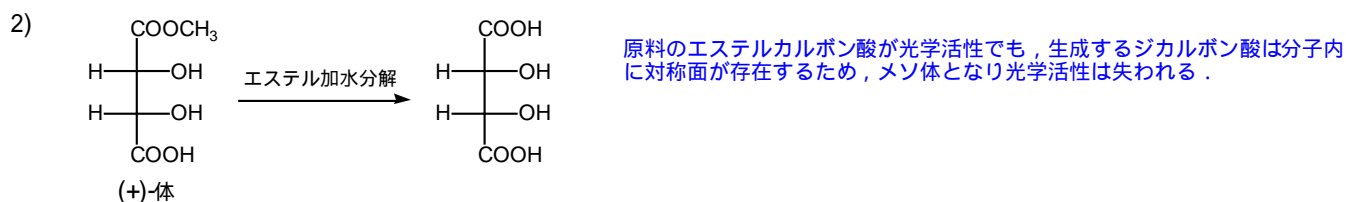
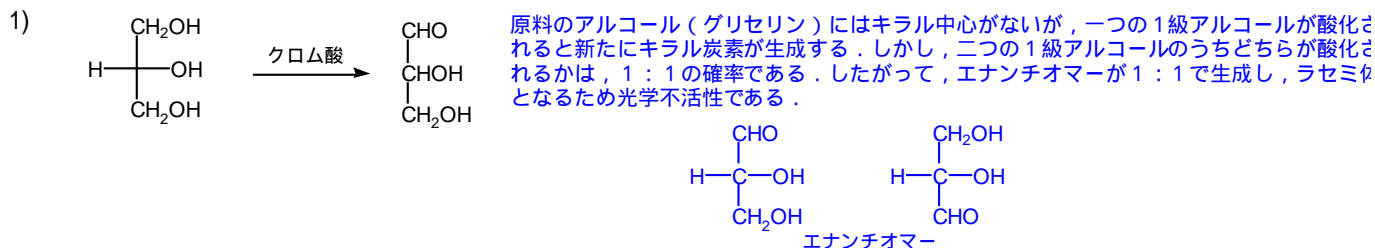
エナンチオマー



VI 2,3-dibromobutane の(±)-体(片方)およびメソ体について,すべてのねじれ型(staggered)コンホメーションを C2-C3 結合のまわりの Newman 投影法で書きなさい。



VII 次の反応の生成物が光学活性かどうか,理由を付して答えなさい。

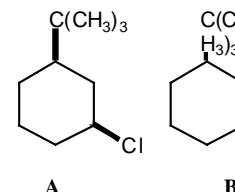
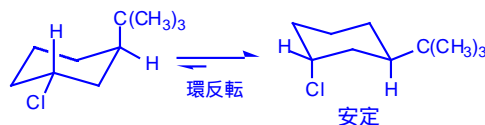
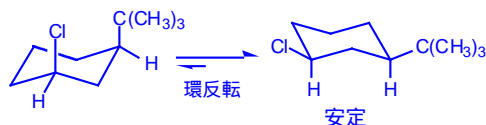


VIII cis-1-tert-butyl-3-chlorocyclohexane (A) と trans-1-tert-butyl-3-chlorocyclohexane (B) について答えなさい。ただし,置換基の大きさに $C(CH_3)_3 \gg Cl$ 。

1) A, B それぞれについて最も安定なイス型コンホメーションを書きなさい。

A については以下の二つのコンホメーションが考えられるが,左はアキシャルに二つの置換基があるため,1,3-ジアキシャル相互作用により不安定になる。

B の場合,二つのコンホメーションの双方にアキシャルの置換基が存在する。しかし,大きさは $C(CH_3)_3$ 基の方が大きいので,より小さい Cl 基がアキシャルコンホメーションをとる右の方が安定となる。



2) A, B のどちらが安定か,その理由を述べなさい。

上で述べたように,どちらのコンホメーションをとってもアキシャルに置換基が存在する B の方が不安定である。