

強者の戦略

森 上総です。先週の問題いかがだったでしょうか。メタセシス反応には戸惑いますが、一つひとつ解きほぐしていけばスナリ解答が出た、なんてこともあるのではないのでしょうか。では、前回の問題の解説と解答です。

<解説>

不斉炭素原子が含まれているエステル(A)を分析したところ、Aの分子式は $C_{14}H_{18}O_2$ であった。

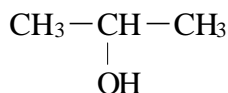
Aの不飽和度は

$$\frac{(14 \times 2 + 2) - 18}{2} = 6$$

であるとわかります。また、酸素が2個しか含まれていないので、エステル結合以外には、炭素・水素以外の原子をもつ官能基をもたないことがわかります。

Aを加水分解して得られるアルコール(B)には不斉炭素原子がなく、(中略)Bは酸触媒を用いてプロピレンに水を付加させることによっても得られ、また、Bを酸化するとアセトンが生成した。

よって、Bは2-プロパノール。この「強者」サイトを見ているみなさんなら大丈夫ですよ！



Bがひとつも不飽和結合・環状構造をもっていなかったため、不飽和度6はすべてC部位です。

Cはベンゼン環のパラ位に置換基をもつ芳香族カルボン酸であり、Cを取り出して臭素と反応させると、臭素の赤褐色が消えて無色になったことから、Cには二重結合が存在することがわかった。

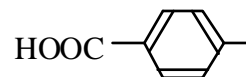
以上より、Cはカルボキシ基(不飽和度1)、芳香環(不飽和度4)、炭素-炭素二重結合(不飽和度1)をもつことがわかります。不飽和結合を含む構造がすべて明らかになったわけです。また、Bの分子式は C_3H_8O ですので、Cの分子式は $C_{11}H_{12}O_2$ とわかります。

カルボン酸(C)には不斉炭素原子が含まれていた。

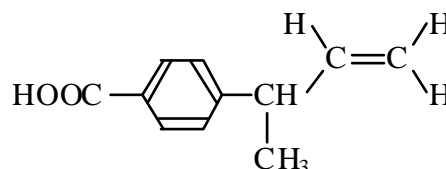
ということです。CはCはカルボキシ基(炭素数1)、芳香環(炭素数6)、炭素-炭素二重結合(炭素数2)、不斉炭素原子(炭素数1)をもち、あと炭素数1で不飽和度が0の構造、すなわちメチル基をもつことがわかります。あとは、これらの結合順序の決定です。

Cはベンゼン環のパラ位に置換基をもつ芳香族カルボン酸

でしたので、カルボキシ基と芳香環は直結。



残る構造は炭素-炭素二重結合、不斉炭素原子、メチル基。ここで、不斉炭素原子にはすべて異なる原子・原子団が結合しなくてはならないので、芳香環、炭素-炭素二重結合、メチル基はすべて同一の炭素原子に結合し、この炭素原子が不斉炭素原子となっていることがわかる。したがって、Cは次のような化合物である。



強者の戦略

なお、C はメタセシス反応をした際の記述も満たしています。

問 1

次の反応が進行する



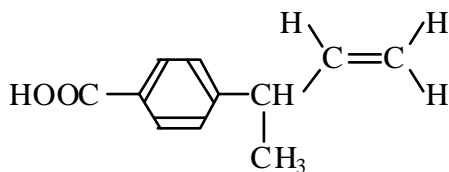
問 3

炭素-炭素二重結合の部位に臭素が付加する。

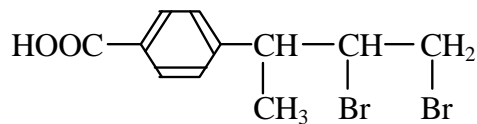
<解答>

問 1 炭酸カルシウム

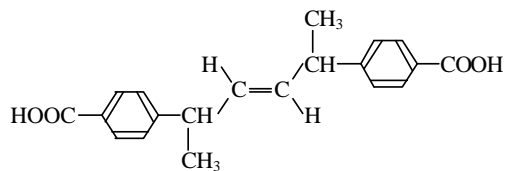
問 2



問 3



問 4



いかがだったでしょうか。実はメタセシス反応を気にしなくても使わなくても構造決定ができました。言うなれば、メタセシス反応のくだりは「補助的な」ヒントでした。

目新しい問題や新傾向の問題には、臆することなく挑戦で欲しいと思います。