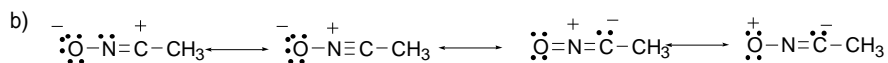
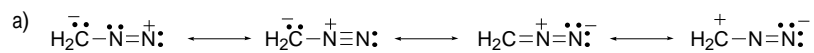
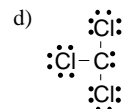
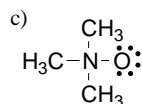
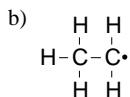
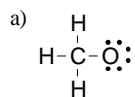


**I** 次の分子の共鳴構造式を電子の流れ（曲がった矢印）で関係づけなさい（左のものから右のものへ）。



**II** 次の構造に正または負の電荷があるなら示し，ない場合は中性と書きなさい。

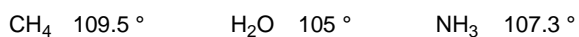


**III**  $\text{N}_2\text{O}$  (N-N-O) に関する以下の質問に答えなさい。

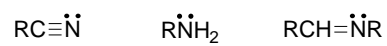
1) 電荷を持った共鳴構造式（最も安定なもの）を2種書きなさい（すべての電子が対を作っているものとする）。

2)  $\text{N}_2\text{O}$  の窒素-窒素結合の長さは一般的な N-N 二重結合に比べて長いか，あるいは短いか。また，窒素-酸素結合の場合はどうか。理由を付して答えなさい。

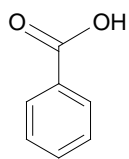
**IV** 次の化合物の結合角の違いを説明しなさい。



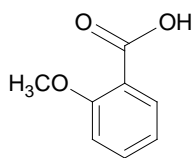
V 次の化合物の塩基性の大きさを比較し，その根拠を書きなさい．



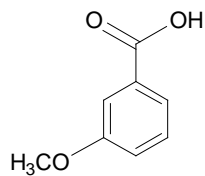
VI 化合物 A-D の酸性度の違いを説明しなさい．



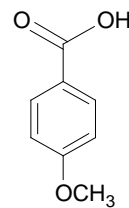
**A**  
pK<sub>a</sub> 4.21



**B**  
4.09



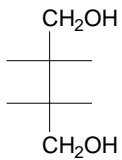
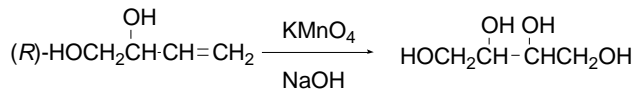
**C**  
4.08



**D**  
4.49

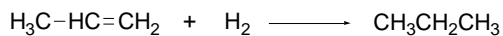
- I** シクロヘキサンとシクロプロパンの燃焼熱からシクロプロパンの全ひずみエネルギーを算出なさい。また、そのひずみが何に起因するのかを書きなさい。（シクロヘキサン：944.5 kcal/mol；シクロプロパン：499.8 kcal/mol）

- II** 次の反応で生成可能な全ての立体異性体を Fischer 投影式でかき、キラル中心をR,S表示で示し、それぞれの異性体が光学活性かどうかを書きなさい。また、複数の生成物が生成する場合はそれらの生成比を予想しなさい（1:1 あるいは 1:1 ではない）。

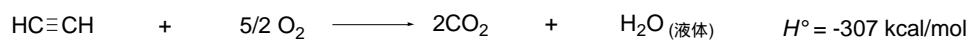


- III** 以下の問いに答えなさい。

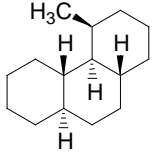
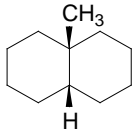
1) 次の反応の  $S^\circ$  は大きな負の値である。理由を述べなさい。



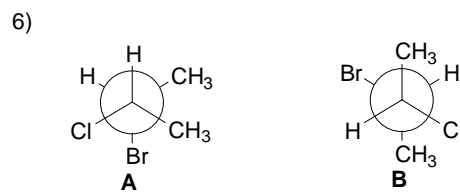
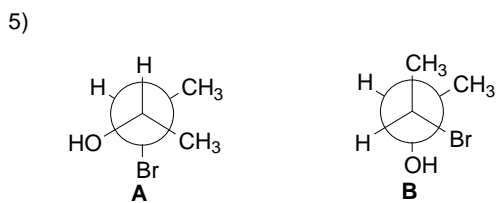
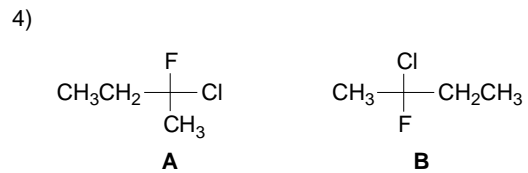
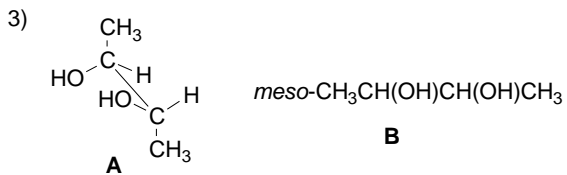
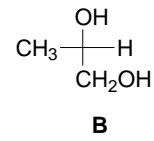
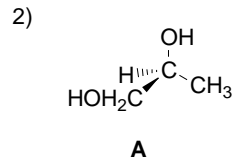
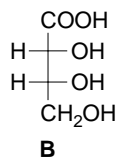
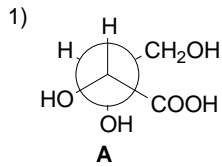
2) 次の反応の  $H^\circ$  は大きな負の値であるにもかかわらず室温で反応は進まない。理由を述べなさい。



IV 次の化合物の最も安定なイス型配座を書きなさい（環上の全ての水素原子も書くこと）。

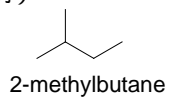


V 次の化合物A, Bの立体化学的關係（エナンチオマー, ジアステレオマー, 配座異性体, 同一）を書きなさい。

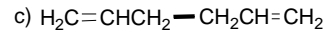
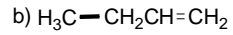
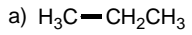


VI 2,6-dimethylheptane (A) と 3,3-diethylpentane (B) の構造を例にならって書きなさい。また、沸点はどちらが高いと予想されるか、理由を付して答えなさい。

(例)



I 次の太線の結合の結合解離エネルギー ( $DH^\circ_{C-C}$ ) の違いを説明しなさい。

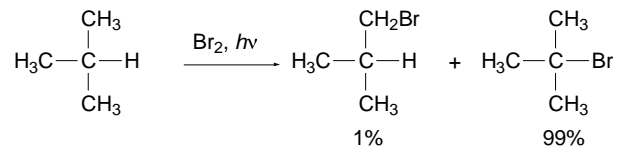
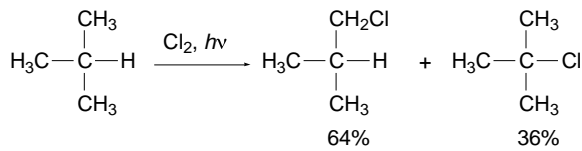


$DH^\circ_{C-C} = 85 \text{ kcal/mol}$

$DH^\circ_{C-C} = 72 \text{ kcal/mol}$

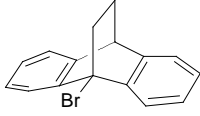
$DH^\circ_{C-C} = 62 \text{ kcal/mol}$

II 次の反応の生成物の生成比の違いを、以下のキーワード全てを使用して説明しなさい。ただし  $DH^\circ(CH_3-H) = 105 \text{ kcal/mol}$ ;  $DH^\circ(C_2H_5-H) = 98 \text{ kcal/mol}$ ;  $DH^\circ(CH_3)_3C-H = 93 \text{ kcal/mol}$ ;  $DH^\circ(H-Cl) = 103.2 \text{ kcal/mol}$ ;  $DH^\circ(H-Br) = 87.6 \text{ kcal/mol}$ 。  
 キーワード：ラジカルの安定性、遷移状態、Hammondの仮説、ポテンシャルエネルギー図、超共役

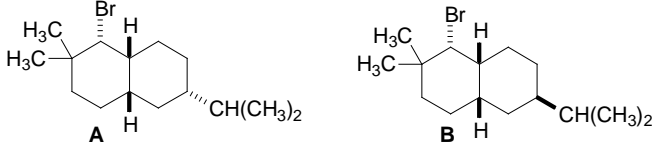


**III** 次の実験結果を説明しなさい。

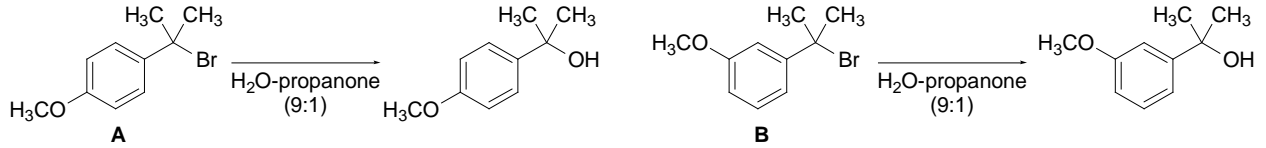
1) 次の化合物は、SN1, SN2 いずれの条件でも反応しない。



2) 以下の A, B の E2 反応 (NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) は A の方が速い。

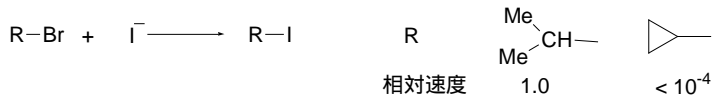


3) 以下の反応の速さは A の方が速い。



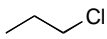
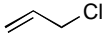
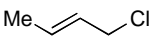
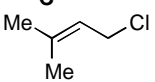
**IV** 以下の問いに答えなさい。

1) 次の SN2 反応の速度の違いを説明しなさい (ヒント: 遷移状態の構造を比較する)。

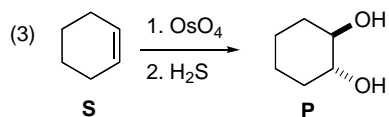
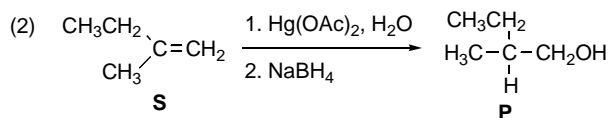
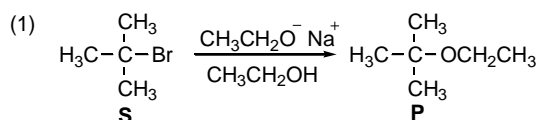


2) 次の3種の溶媒のうち、アルデヒドの NaBH<sub>4</sub> および LiAlH<sub>4</sub> の反応溶媒としてそれぞれに最も適したものはどれか、反応機構と関連させて述べなさい。 a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, b) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

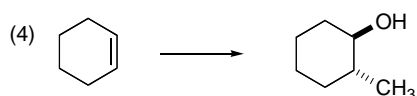
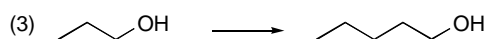
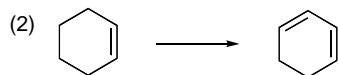
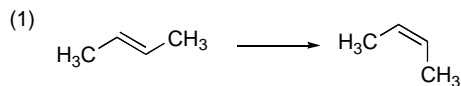
I 次のA-Dの加水分解（H<sub>2</sub>O-EtOH (1:1), 45 °C）における反応性の違いを説明しなさい。

	相対速度
	1.0
<b>A</b>	
	14.3
<b>B</b>	
	1300
<b>C</b>	
	1.9 x 10 <sup>6</sup>
<b>D</b>	

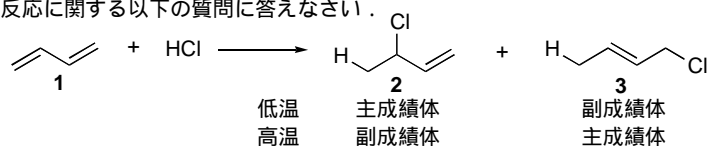
II 以下のSからPを合成する反応にはいずれも問題点がある。それを指摘しなさい。また、PをSから合成するための最も適切と思われる方法を書きなさい（反応機構を電子の動きを示す曲がった矢印で明示すること）。



III 次の変換を行うための方法を，電子の動きを示す矢印とともに書きなさい（単工程ではない）。

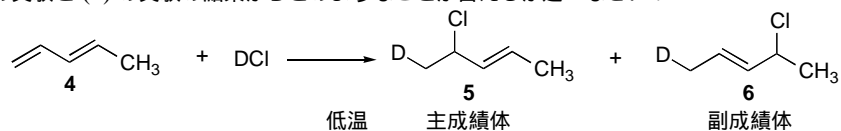


IV 次の反応に関する以下の質問に答えなさい。



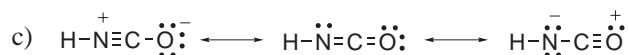
(1) 温度に依存して二種の生成物の生成比が大きく変化する理由として，この実験結果から考えられることを述べなさい。

(2) 反応機構に関する情報を得る目的で **4** と DCl を用いて同様の反応を行ったところ，以下のような結果が得られた．この実験と (1) の実験の結果からどのようなことが言えるか述べなさい。

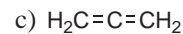
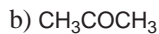




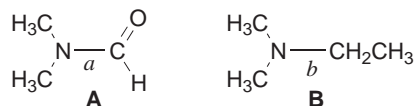
**I** 次の分子の共鳴構造式を電子の流れ（曲がった矢印）で関係づけなさい（左のものから右のものへ）。



**II** 次の化合物の軌道の図を書きなさい（ローンペアーの軌道も示し，結合は線で書く）。



**III** 次の化合物 A, B に関する以下の質問に答えなさい。



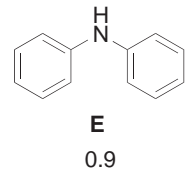
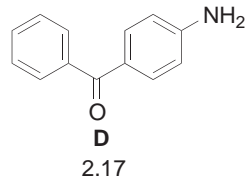
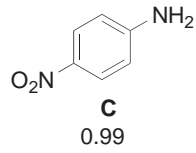
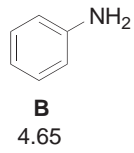
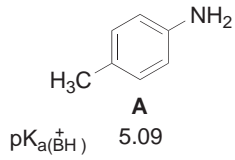
1) A について電荷を持った共鳴構造式のうち最も安定なものを1種書きなさい。

2) 結合 a と結合 b の回りの回転の速度は aの方がはるかに遅い。その理由を述べなさい。

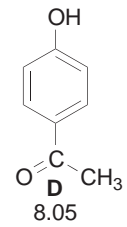
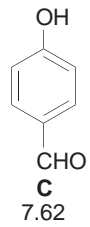
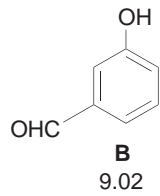
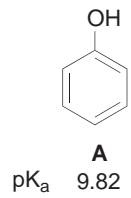
**IV** 次の化合物の双極子モーメントの方向の違いを説明しなさい（ヒント： $\text{C}=\text{C}$  の二重結合の分極，芳香族性）。



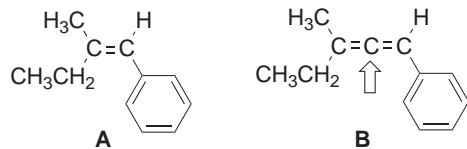
V 以下のアニリン誘導体 A-E の塩基性の違いを説明しなさい。



VI 化合物 A-D の酸性度の違いを説明しなさい。



- I 化合物 **A** はキラルではないが、化合物 **B** はキラル炭素原子が存在しないにもかかわらずキラルである。その理由を説明しなさい。  
 ヒント：矢印で示した炭素原子の混成を考えよ。

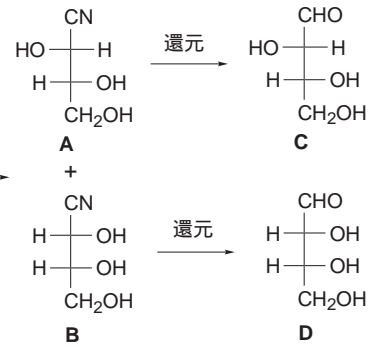
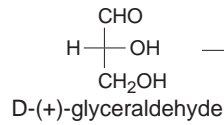
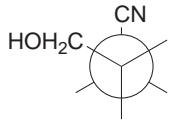


- II *trans*-decalin と *cis*-decalin のエネルギー差を計算しなさい。ただし、decalin における 1,3-ジアキシャル相互作用は *axial*-methylcyclohexane の場合と同じと仮定し、*axial*-methylcyclohexane における  $\text{CH}_3\text{-H}$  相互作用（1つ）を 0.9 kcal/mol とする。

- III 光学活性化合物 **A** ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) を還元したところ、光学不活性な化合物 **B** ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) になった。A, B の構造を書きなさい。

IV D-(+)-glyceraldehyde に対し HCN を反応させて得られた A, B のニトリル基を還元してアルデヒドに変換したところ, A, B それぞれから C, D が生成した. 以下の問いに答えなさい.

(1) A の構造を Newman 投影式で示しなさい. (以下の投影式を使用すること)



(2) B のキラル炭素の絶対配置を R, S 表示で示しなさい (構造式に記入).

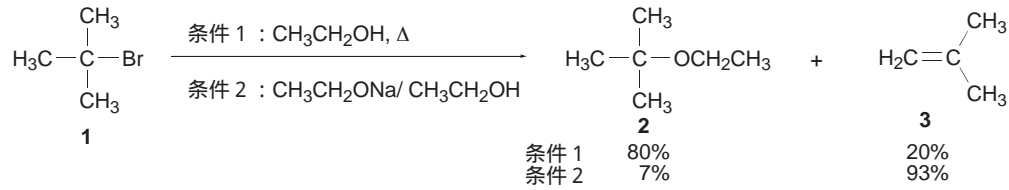
(3) C, D を識別するためにはどのような反応を行えばよいか.

V 以下の二つの反応の平衡定数が大きく異なる理由を考察しなさい.



VI H<sub>2</sub>O (bp 100 °C) と HF (bp -83 °C) は両方とも分子間の水素結合が可能でかつ同程度の分子量であるにもかかわらず, その沸点は大きく異なる. 理由を説明しなさい.

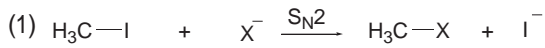
- I 2-bromo-2-methylpropane (1) を ethanol 中加熱すると, 2-ethoxy-2-methylpropane (2) と 2-methylpropene (3) を 80:20 の生成比で与えるのに対し,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  を添加すると 2 と 3 の生成比は逆転する. 以下の質問に答えなさい.



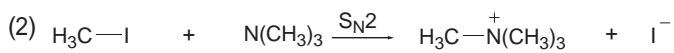
(1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  を合成する方法について書きなさい.

(2) 条件 1 と条件 2 で 2 と 3 の生成比が逆転する理由を書きなさい.

- II 次の反応の速度の違いを説明しなさい.



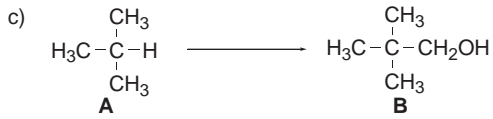
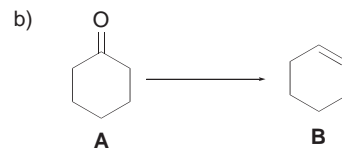
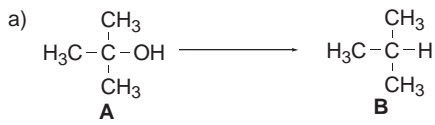
溶媒	X (相対速度)		
$\text{H}_2\text{O}$	I (160)	Br (14)	Cl (1)
acetone	I (1)	Br (5)	Cl (11)



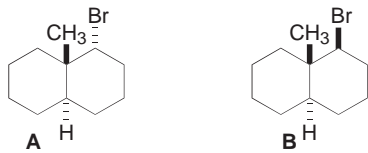
反応速度: in  $\text{H}_2\text{O}$  > in acetone

III 次の問いに答えなさい。

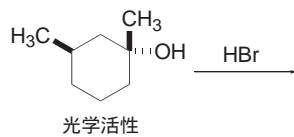
1) A から B を合成する方法を書きなさい（1段階とは限らない）。



2) A, B のE2 反応 (NaOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) はどちらが速いか、理由を付して答えなさい。



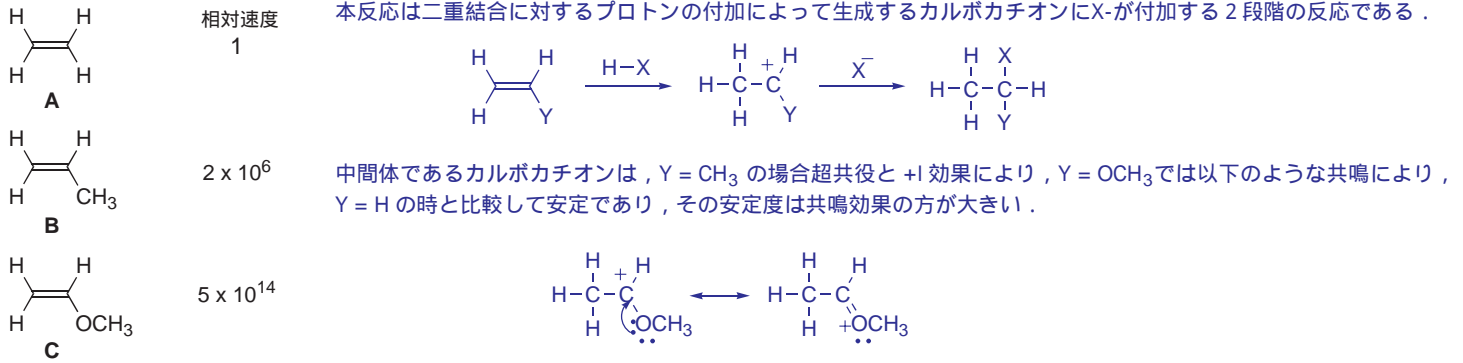
3) 以下の求核置換反応の生成物を書き、光学活性かどうか理由を付して答えなさい。生成物は一つとは限らない。



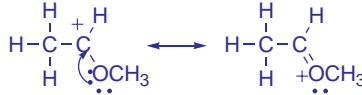
IV 次の反応 (A), (B) の遷移状態の構造の違いについて述べなさい。



I アルケン A-C に対するハロゲン化水素 (HX) の付加反応の速度の違いを説明しなさい。

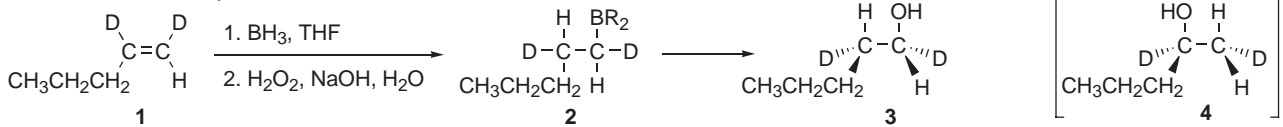


中間体であるカルボカチオンは、Y = CH<sub>3</sub> の場合超共役と +I 効果により、Y = OCH<sub>3</sub> では以下のような共鳴により、Y = H の時と比較して安定であり、その安定度は共鳴効果の方が大きい。

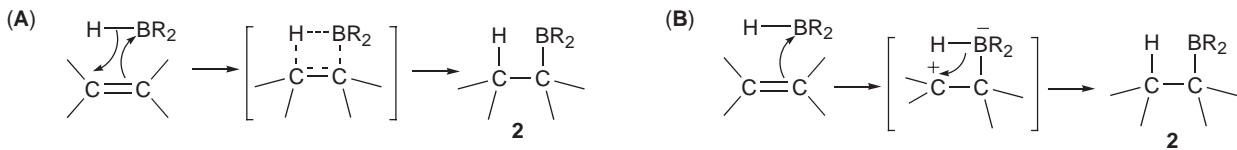


安定な中間体が生成する基質の方が反応性が高いという結果は、第1段階が律速段階であることを示している。すなわち、中間体の安定性が遷移状態に反映されているため、Cの反応が速い。第2段階の反応はカチオンとアニオンの反応なので、中性のもの同士の反応である第1段階より格段に速く、中間体の安定性の違いが速度の差として現れない。

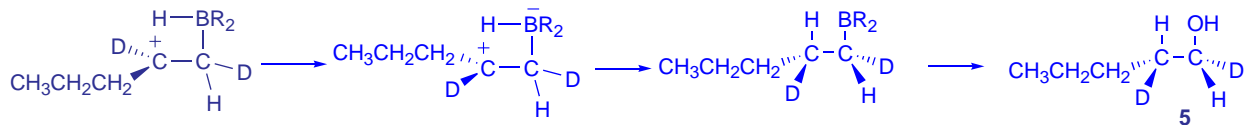
II 次のヒドロホウ素化反応 (hydroboration) (1 → 2) に関する以下の間に答えなさい。



(1) 1段階目の反応 (1 → 2) の機構として、協奏的機構 (A) と段階的機構 (B) が考えられるが、1から3のみが生成することから (B) は否定される。その理由を述べなさい。



(B) の機構の場合、カルボカチオン中間体が生成する。その結果 C-C 結合の回転が可能となり、2 だけではなく 2' が生成するはずである。結果としてジアステレオマーである 5 も生成する。5 が生成しないということから (B) の機構は除外できる。

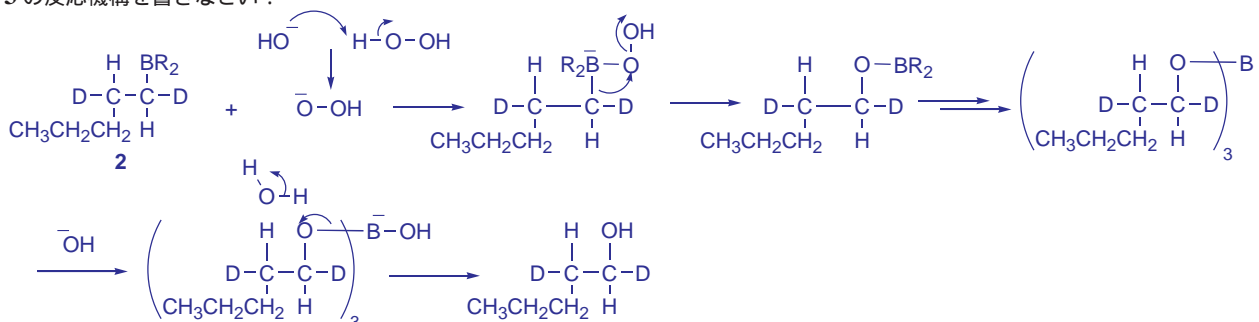


(2) 1 → 2 の位置選択性 (4 が生成しない理由) を説明しなさい。

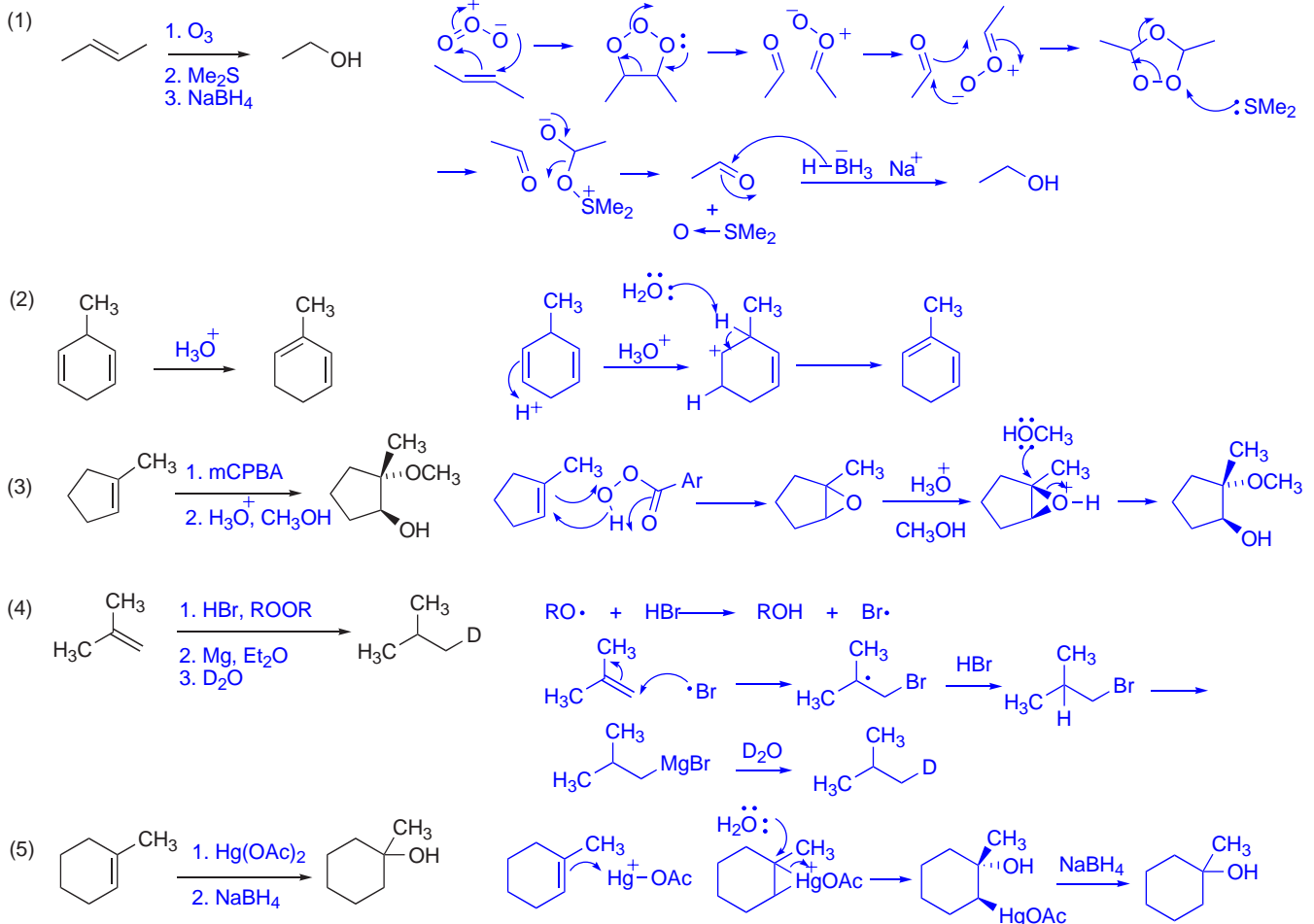
下図に示したような立体反発が生ずるため、4 の前駆体が生成する遷移状態は不利となる。



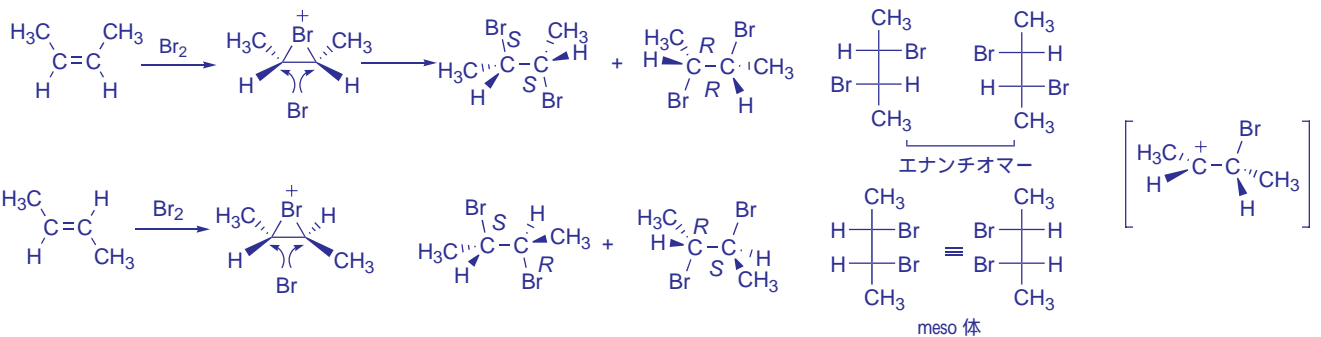
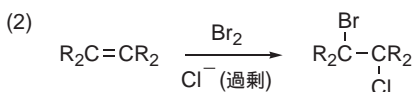
(3) 2 → 3 の反応機構を書きなさい。



III 次の変換を行うための方法を、電子の動きを示す矢印とともに書きなさい（単工程とは限らない）。



IV 次の実験結果に基づいてアルケンへの Br<sub>2</sub> の付加の反応機構を推定しなさい。



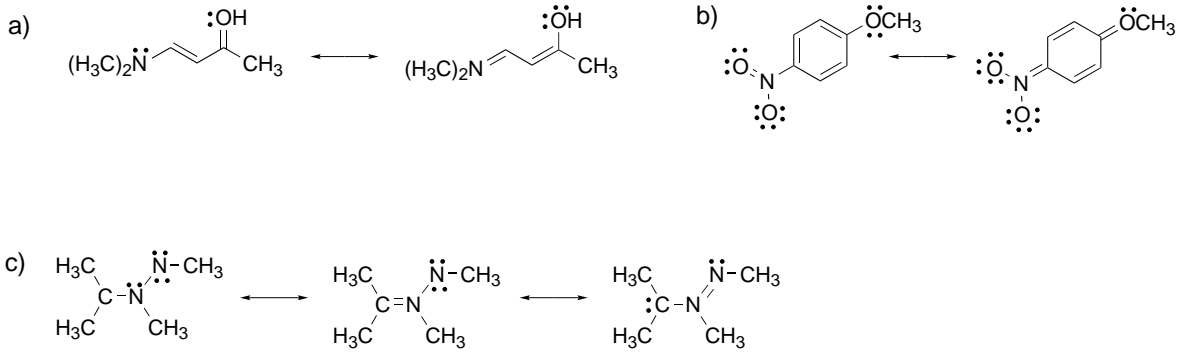
もし【】内に示したような遊離カルボカチオン中間体を経由しているとしたら、シス体からもトランス体からも同一の生成物を与えるはずである。また、上記のような立体特異性を示すためにはプロモニウム中間体に対して Br<sup>-</sup> が逆側から攻撃しなければならない。

(2) で bromochloroalkane が生成するためには 2 段階の反応でなければならない。

以上の結果から、反応機構としてはプロモニウム中間体を経るアンチ付加が推定される。

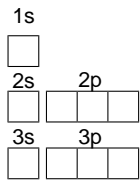


I 次の共鳴構造式に必要な形式電荷を記入した後、電子の流れを示す曲がった矢印により関係づけなさい (左のものから右のものへ)。  
また、どの共鳴構造式が最も安定かその根拠とともに述べなさい。

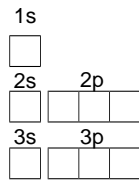


II 例にならって次のイオンの電子配置 (基底状態) を書きなさい。

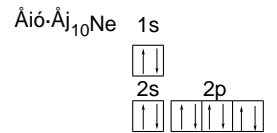
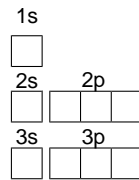
a) O<sup>+</sup>



b) F<sup>-</sup>



c) Na<sup>+</sup>



III 1) 一酸化炭素 (CO) の共鳴構造式 2 種を書きなさい。

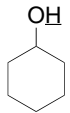
2) HNCO の共鳴構造式のうち安定なもの 3 種を書き、それらの安定性を比較しなさい (理由も述べること)。

IV 以下の問いに答えなさい。

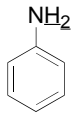
1) BF<sub>3</sub> および BF<sub>4</sub><sup>-</sup> の形を予想し、その根拠を書きなさい。

2) H<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub> を Lewis 構造で書き、電荷があるなら示しなさい。

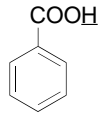
V 次の化合物 A-D の酸性（アンダーラインを付した水素）を比較し，その根拠を書きなさい。



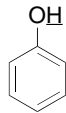
A



B

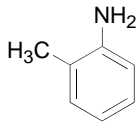


C



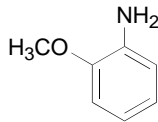
D

VI 化合物 A-E の塩基性の違いを説明しなさい。



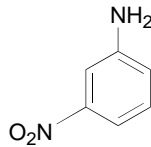
A

$pK_a(RNH_3^+)$  4.39



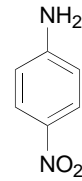
B

4.49



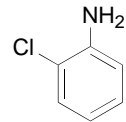
C

2.46



D

0.99

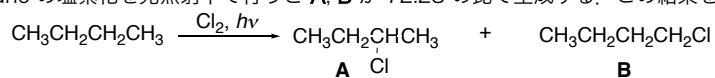


E

2.64

I  $n$ -butane ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) のハロゲン化に関する以下の問いに答えなさい。

1)  $n$ -butane の塩素化を光照射下で行うと **A**, **B** が 72:28 の比で生成する。この結果を説明しなさい。

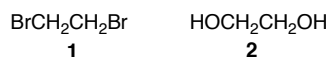


2) 臭素化では **A**, **B** に対応する生成物の比は 98:2 になる。この結果を説明しなさい。

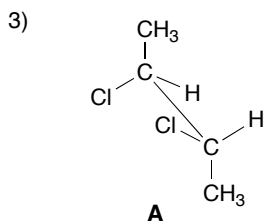
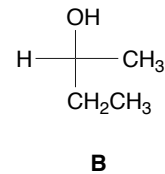
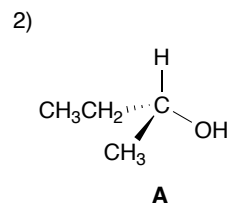
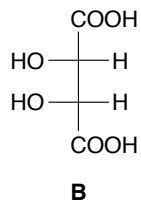
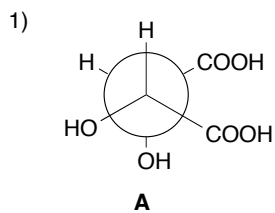
ただし,  $DH^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{H}) = 98 \text{ kcal/mol}$ ,  $DH^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)) = 94.5 \text{ kcal/mol}$ ,  $DH^\circ(\text{H}-\text{Cl}) = 103.2 \text{ kcal/mol}$ ;  $DH^\circ(\text{H}-\text{Br}) = 87.6 \text{ kcal/mol}$ .

3) 1) の反応で生成する **A** は光学活性か不活性か, 理由を付して答えなさい。

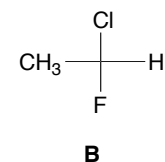
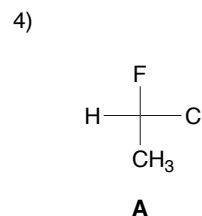
II 1,2-dibromoethane (**1**) は双極子モーメントを持たないのに対し, ethylene glycol (**2**) は測定可能な双極子モーメントを有する。この事実を説明しなさい (ヒント: Newman 投影式を用いて最も安定なコンフォメーションを考える)



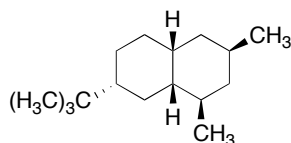
III 次の化合物 **A**, **B** の立体化学的關係 (エナンチオマー, ジアステレオマー, 同一) を書きなさい.



(2*R*,3*S*)-dichlorobutane  
**B**



IV 次の化合物のキラル炭素原子に **R**, **S** を付し, 最も安定なイス型コンホメーションを書きなさい.



V 沸点と構造に関する以下の問いに答えなさい.

1) 次の異性体間の沸点の違いを説明しなさい.

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (bp 3°C) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> (bp 37 °C)

2) 上記の異性体間の沸点の差は 34 °C であるが, 対応する酸素誘導体の沸点の差は 86 °C である. この違いを説明しなさい.

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (bp 11°C) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (bp 97 °C)

**I** ハロアルカン  $\text{RCH}_2\text{X}$  (**1**) の反応に関する以下の問いに答えなさい。

(1) **1** と次の求核剤に対する反応性の違いを説明しなさい。

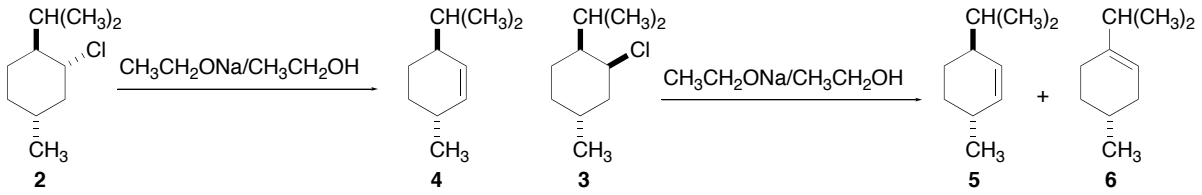
水中での反応速度： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$       *N,N*-dimethylformamide (DMF) 中での反応速度： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

(2) **1** と  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  との反応速度は、水中と DMF 中でどちらが速いか。理由を付して答えなさい。

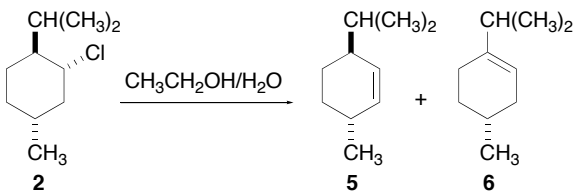
**II** ある置換反応が  $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$  のどちらの機構で進行しているかを調べる方法について、具体的な例を挙げて説明しなさい（できるだけ多くの方法を挙げる事）。

III 化合物 **2**, **3** に関する以下の問いに答えなさい。

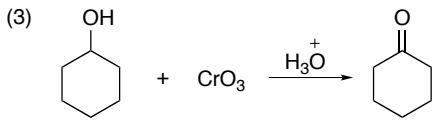
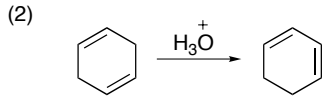
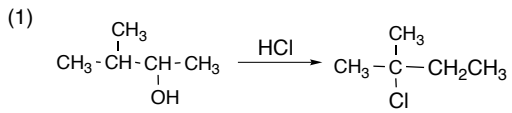
(1) **2** および **3** に  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  を反応させたところ、**2** からは **4** のみが、**3** からは **5** および **6** が生成した。この違いを説明しなさい。



(2) **2** を  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  と反応させると **5** および **6** が生成した。この結果を説明しなさい。



I 次の反応を電子の動きを示す矢印を使って説明しなさい

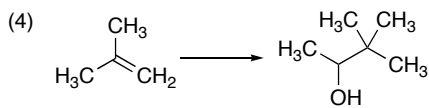
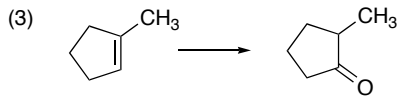
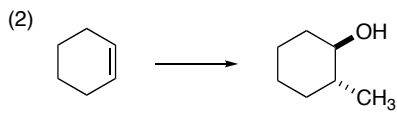
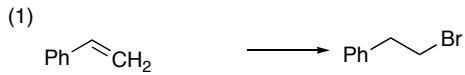


II (S)-3-bromo-1-butene に関する以下の問いに答えなさい。

(1)  $\text{Br}_2$  との反応で生成する化合物を書き、光学活性かどうか書きなさい（複数生成する場合はそれぞれについて）。

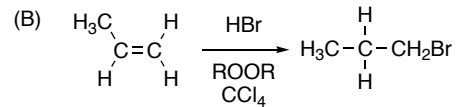
(2)  $\text{HBr}$  との反応で生成する化合物を書き、光学活性かどうか書きなさい（複数生成する場合はそれぞれについて）。

III 次の変換を行うための方法を、電子の動きを示す矢印とともに書きなさい（単工程とは限らない）。



IV アルケンへのハロゲン化水素の付加反応に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 次の反応 (A), (B) の位置選択性の違いを説明しなさい。

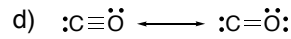
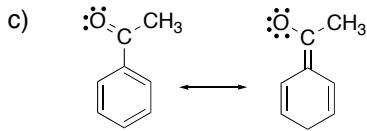
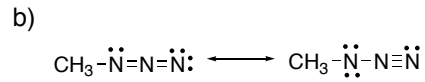
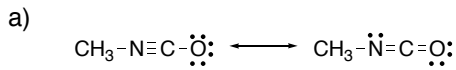


(2) (B) の形式の反応は HCl では起こらない。この理由を以下の値を使って説明しなさい。

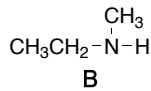
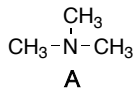
$DH^{\circ}$ (kcal/mol)	
H-Cl	103
H-Br	81
RO-H	104
C-Cl	81
C-Br	68
C-H	95



I 次の共鳴構造式に必要な形式電荷を記入した後、電子の流れを示す曲がった矢印により関係づけなさい (左のものから右のものへ)。



II 次の異性体 A, B の水に対する溶解性はどちらが大きいか、理由を付して答えなさい。



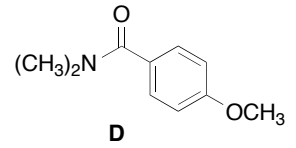
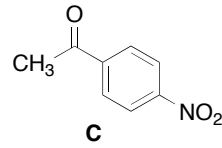
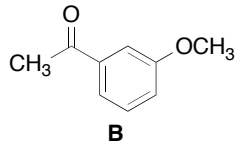
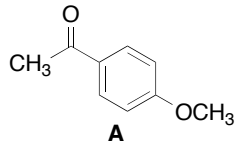
III 仮想分子 AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> (1) が以下のような条件を満たすとき、次の問に答えなさい。

(1) A は 4 価、X, Y はそれぞれ 1 価の原子で、X, Y は A に結合している。

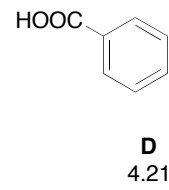
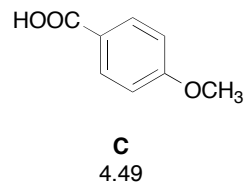
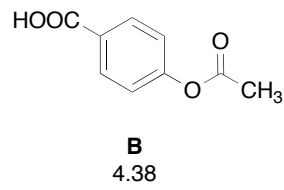
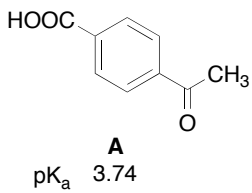
(2) 電気陰性度は A = 4.0, X = 3.0, Y = 2.0 である。

X, Y の配列だけの違いにより、分子全体の双極子モーメントが 0 になる場合とならない場合の二つの可能性がある構造としてはどのようなものが考えられるか、理由を付して答えなさい。

IV 次の化合物 A-D の C-O 二重結合の長さを比較し, その根拠を書きなさい.

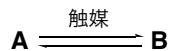


V 化合物 A-D の酸性の違いを説明しなさい.

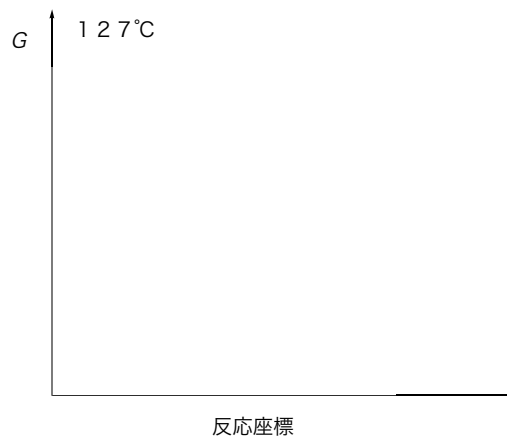
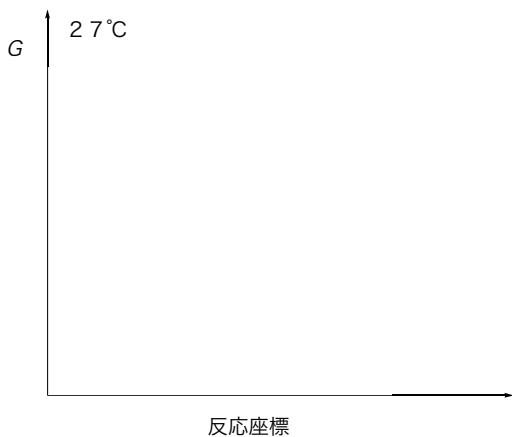


I 以下の問いに答えなさい。

- (1) 以下の A から B への異性化反応は平衡反応で、 $27^{\circ}\text{C}$  で  $K_{\text{eq}} = 1$  だった。 $127^{\circ}\text{C}$  での  $\Delta G$  を求めなさい。  
ただし  $\Delta H = -3 \text{ kcal/mol}$  とする。

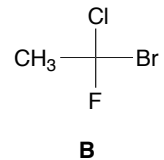
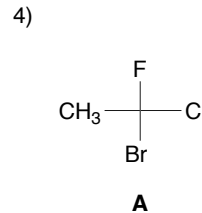
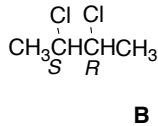
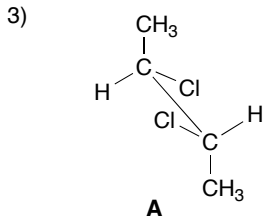
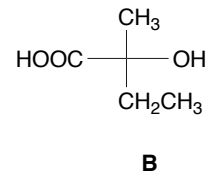
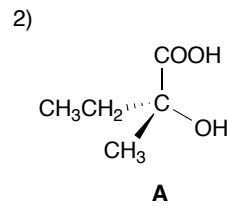
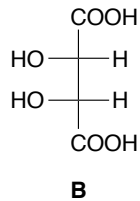
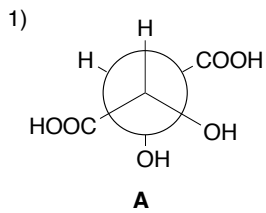


- (2) 上記の反応の、 $27^{\circ}\text{C}$  および  $127^{\circ}\text{C}$  におけるポテンシャルエネルギー図を書き、 $\Delta G$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$  を記入しなさい。

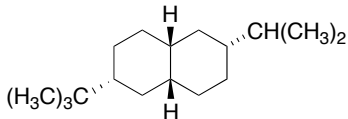


II 五員環 ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )、六員環 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) の燃焼熱を鎖状アルカンのそれと比較することにより、五員環および六員環のひずみの有無、その理由について述べなさい。燃焼熱 (五員環:  $793.5 \text{ kcal/mol}$ ; 六員環:  $944.5 \text{ kcal/mol}$ ; 鎖状アルカン ( $\text{CH}_2$  当たり)  $157.4 \text{ kcal/mol}$ )

III 次の化合物 A, B の立体化学的關係 (エナンチオマー, ジアステレオマー, 同一) を書きなさい。

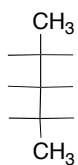
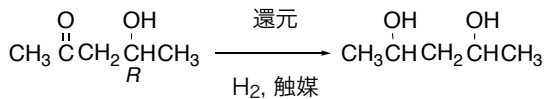


IV 次の化合物のキラル炭素原子に R, S を付し, 最も安定なイス型コンホメーションを書きなさい。



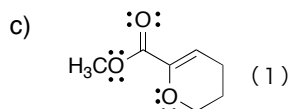
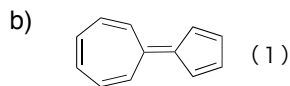
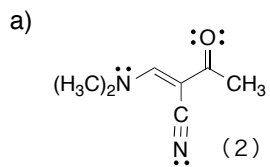
V 以下の問いに答えなさい。

1) 次の反応で生成可能な全ての立体異性体を Fischer 投影式 (下のテンプレートに合わせて) でかき, それぞれの異性体が光学活性かどうか書きなさい。また, 複数の生成物が生成する場合にはそれらの生成比を予想しなさい (例えば, 1:1 あるいは 1:1 ではない)。

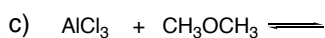
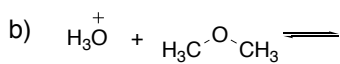
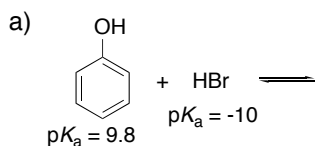


2) エナンチオマー同士, エナンチオマーとそのラセミ体, ジアステレオマー同士, それぞれの物理的・化学的性質を比較しなさい。

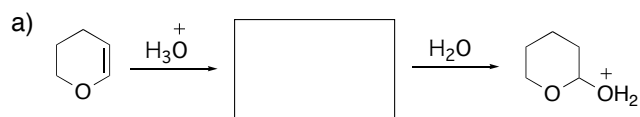
**I** 次の化合物について、最も安定と思われる、電荷を持った共鳴構造式をそれぞれカッコ内に示す数だけ書きなさい。



**II** 次の酸-塩基反応を完結させなさい。



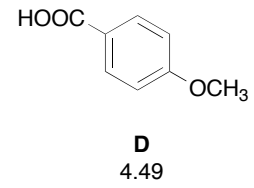
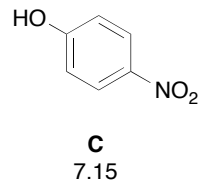
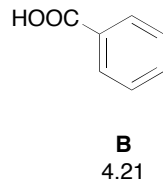
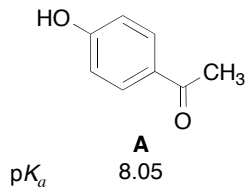
**III** 以下のボックスの中に適当な構造式を書きなさい。



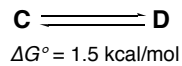
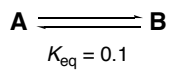
**IV**  $\text{NO}_2^+$  は直線構造をしているのに対し、 $\text{NO}_2^-$  は折れ曲がった構造である。窒素の混成軌道を用いて説明しなさい。

- V アミン (RNH<sub>2</sub>) の塩基性を比較する時、その共役酸の pK<sub>a</sub> が用いられる。塩基性の大きさと pK<sub>a</sub> との間にはどのような関係があるか、理由を付して答えなさい。

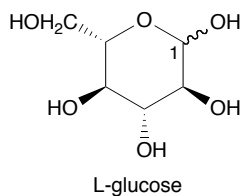
- VI 化合物 A-D の酸性の違いを説明しなさい。



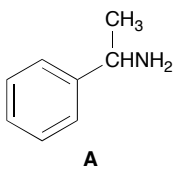
I 以下の二つの平衡反応で、平衡がより右にシフトしているのはどちらか。理由を付して答えなさい。ただし  $2.303RT = 1.36 \text{ kcal/mol}$  とする。



II 以下に示した L-glucose の構造を参考にして、D-glucose の最も安定なイス型配座を書きなさい。ただし、1 位の水酸基の立体化学は無視して良い。

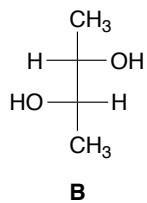
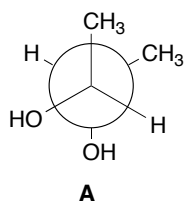


III ラセミ体 A を分割する方法を具体的に述べなさい。

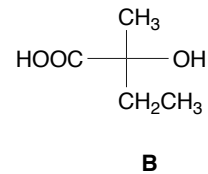
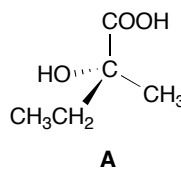


**IV** 次の化合物 **A**, **B** の立体化学的關係 (エナンチオマー, ジアステレオマー, 同一) を書きなさい。

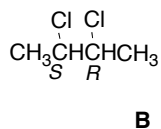
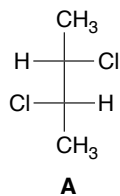
1)



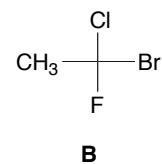
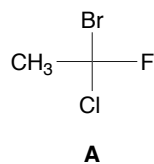
2)



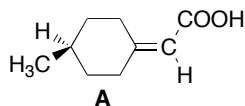
3)



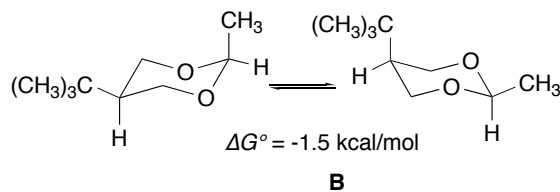
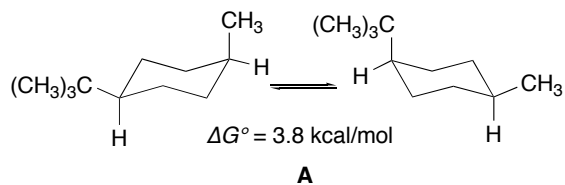
4)



**V** 以下の化合物 **A** はキラル中心を持たないが光学活性である。その理由を説明しなさい。



**VI** 以下の平衡 **A**, **B** における  $\Delta G^\circ$  の違いを説明しなさい。





**I** 以下の実験結果を説明しなさい。

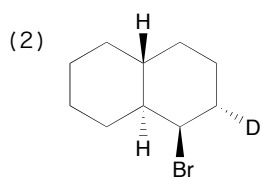
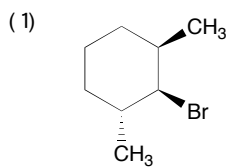
(1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$  (A),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (B) の  $\text{EtOH}$  との反応の速度は, A の方が速い。

(2)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  (A) を水と反応させると, 2種の成績体が生成するが, それぞれの生成速度は同一である。

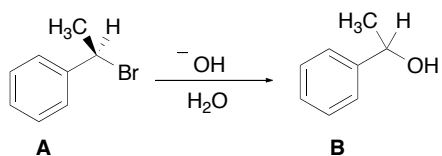
(3)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$  (A),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  (B) の  $\text{LiI}/\text{DMSO}$  との反応の速度は, A の方が速い。

(4) methane の  $\text{Cl}_2$  による塩素化と  $\text{Br}_2$  による臭素化とでは塩素化の方が速い。ただし, 律速段階は,  $\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$  とする。

**II** 以下の化合物の E2 反応の主生成物を, その生成の機構とともに書きなさい。生成物は1種類とは限らない。



III 以下の反応に関する問いに答えなさい。

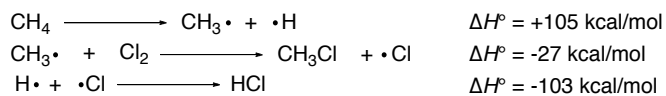


(1) 生成した **B** のうち 20% はラセミ化していた。考えられる反応機構を書きなさい。

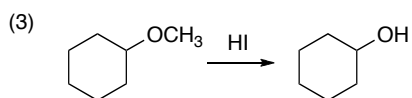
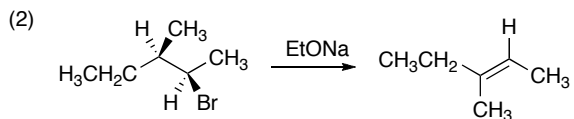
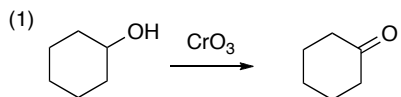
(2) ラセミ化を抑えるためには反応条件をどのように変化させれば良いか、理由を付して答えなさい。

(3) ラセミ化の割合を高めるためには反応条件をどのように変化させれば良いか、理由を付して答えなさい。

IV メタンの塩素化に関する以下の機構は正しくない。その理由を述べなさい。ただし、メタンの塩素化に必要な熱エネルギーは約 60 kcal/mol だった。

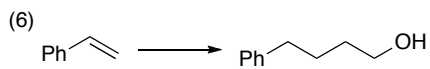
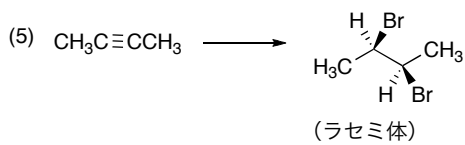
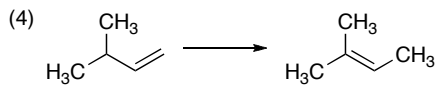
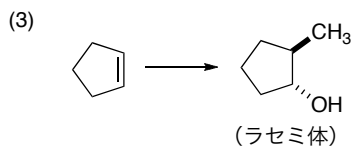
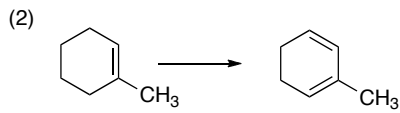
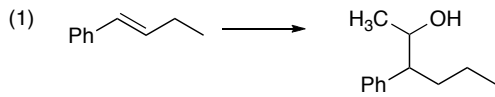


**I** 次の反応を電子の動きを示す矢印を使って説明しなさい



**II** 化合物 **A** ( $\text{C}_9\text{H}_{18}$ ) をオゾン酸化 (1.  $\text{O}_3$ ; 2.  $\text{Me}_2\text{S}$ ) に付したところ、二種のケトン体 **B** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ), **C** ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) を与えた。 **B** にエタノール中  $\text{NaBH}_4$  を作用させて生じた **D** ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ ) を酸で処理したところ、 **E** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) が生成した。 **E** をオゾン酸化 (1.  $\text{O}_3$ ; 2.  $\text{Me}_2\text{S}$ ) に付すと2分子の **C** が得られた。 **A**~**E** の構造および上記反応の機構を書きなさい。

III 次の変換を行うための方法を、電子の動きを示す矢印とともに書きなさい（単工程とは限らない）。



IV アルコール **1** を酸で処理したところ 2 種のアルケン **2, 3** が生成した。 **2** および **3** の構造と、どちらが主生成物になるか理由を付して答えなさい。ただし、2 種のアルケンのいずれも  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$  ではない。

