

有機化学 I ・基礎有機化学 試験問題（伊藤真人）2014 年 7 月 25 日（90 分）

注意：分子模型（透明な容器に入れること，紙類は取り除くこと），電卓（携帯電話などでの代用は認めない）は持ち込み可能。

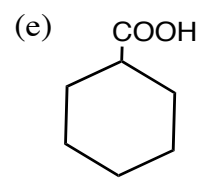
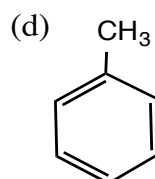
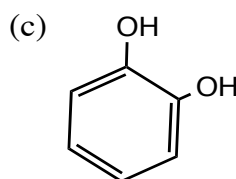
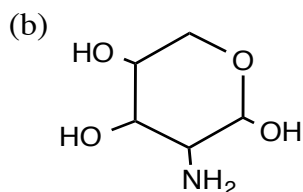
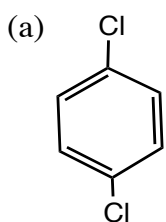
必要なら，原子量は C: 12, H: 1, O: 16, N: 14 を用いなさい。分子の構造を回答する場合，特に指示がない場合には，正しく構造がわかる方法で回答すればよい。

第 1 問 分子式が C_6H_{10} の炭化水素の構造異性体について，次の各問いに答えなさい。

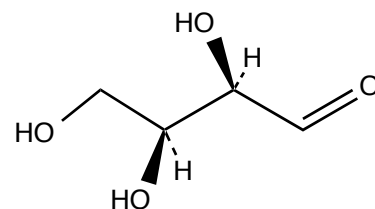
- (1) IHD（不飽和度）はいくつか。
- (2) 直鎖状で，三重結合を一つもつ異性体の全てを構造式で答えなさい。
- (3) 枝分かれがあり，共役二重結合をもつ異性体の全てを構造式で答えなさい。
- (4) 上の回答のうち，幾何異性体をもつものがあれば構造式を○で囲みなさい。
- (5) 五員環（5 個の原子からなる環）と二重結合とをもつ異性体の全てを構造式で答えなさい。
- (6) 上の回答のうち，不斉炭素原子をもつものがあれば構造式を○で囲みなさい。

第 2 問 次の各記述(1)~(5)にあてはまる化合物を下の(a)~(e)から選び，記号で答えなさい。それぞれ一つとは限らない。

- (1) 極性がほとんどないもの。
- (2) 水に最もよく溶けるもの。
- (3) 水溶液が酸性を示すもの。
- (4) 水溶液が塩基性を示すもの。
- (5) 沸点が最も低いもの。



第3問 2,3,4-トリヒドロキシブタナール (分子式: $C_4H_8O_4$) の立体異性体の一つは右のような構造である。これについて次の各問いに答えなさい。



(1) 各炭素原子の混成を、右図中の該当する炭素原子のそばに答えなさい。

(2) π 電子と非共有電子対はそれぞれいくつあるか。

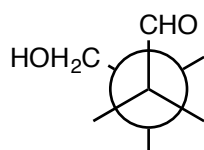
π 電子 () 個 非共有電子対 () 対 (組)

(3) 炭素 2 および炭素 3 の絶対配置 (*R*か*S*か) を答えなさい。

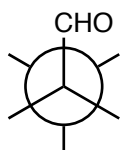
(ヒント: 優先順位を判定するとき、 $C=O$ の部分は、 $C-O$ が 2 個あるものとする)

2 : 3 :

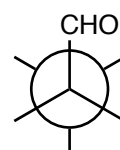
(4) 炭素 2 から炭素 3 のほうを見たときの 3 通りの安定な配座について、Newman 投影図を描きなさい。



()°



()°



()°

(5) 上の各配座のねじれ角を求める時に、各炭素原子で注目する置換基を下に答え、各配座異性体のねじれ角の大きさを、(3) の各配座異性体の Newman 投影図の下の () 内に答えなさい。

2 : 3 :

(6) 純粋なこの化合物の比旋光度 $[\alpha]_D$ は $+13.2^\circ$ である。今、この化合物と鏡像異性体との混合物 5.0 g を 10 mL の水に溶かし、長さ 10 cm (1 dm) の測定管を用いて旋光度を測定したところ、 $+3.3^\circ$ だった。混合物中のこの化合物の割合は何%か。求め方も含めて答えなさい。

(7) この化合物のすべてのジアステレオ異性体の立体構造を描きなさい (立体化学の表示法は、くさびと点線でも、Newman 投影図でも、他の方法でもよい)。配座異性体を区別する必要はない。

(8) 2,3,4-トリヒドロキシブタナールのあらゆる立体異性体の混合物のホルミル基を還元すると、1,2,3,4-ブタンテトラオール (分子式: $C_4H_{10}O_4$) が得られる。このとき、何通りの立体異性体を得られるか。

第4問 次の各化学種の電子式（ルイス構造）を描きなさい。形式電荷がある場合は明記すること。

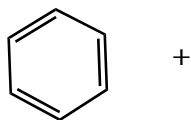
- (1) メタノール (2) ギ酸イオン (3) メチルアンモニウムイオン (4) ニトロメタン
 CH_3OH HCOO^- CH_3NH_3^+ CH_3NO_2

第5問 次の各化合物の構造式を、極性の大きいものから順に左から右に並べなさい。

- 2-メチルブタン 2-メトキシプロパン 2-ブタノン *N,N*-ジメチルエタンアミン
 C_5H_{12} $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$
(2-methylbutane 2-methoxypropane 2-butanone *N,N*-dimethylethanamine)

第6問 ベンゼン 3.9 g を十分な量の濃硝酸と濃硫酸の混合物を用いてニトロ化したところ、4.3 g のニトロベンゼンが得られた。もう一つの生成物は無機化合物だった。このとき、次の各問いに答えなさい。

- (1) この反応の化学反応式を完成させなさい（もう一つの生成物も含めること）。



- (2) この反応で、求電子試薬として働いている化学種は何か。化学式または名前で答えなさい。

- (3) もし、3.9 g のベンゼンがすべてニトロベンゼンになったとすると、何 g のニトロベンゼンが生成するはずか。求め方も含めて答えなさい。

- (4) 設問のように 4.3 g のニトロベンゼンが得られた場合、ニトロベンゼンの収率はいくらか。(3)の結果を用い、求め方も含めて答えなさい。

第7問 次の各問い(1)～(4)から一つを選んで答えなさい。小問番号を明記してから回答すること。

(第6問までの得点に不安のある人は最大3つまで回答しても良い。)

- (1) シクロヘキサンの2種類の配座異性体の構造と名前を図示し、どちらが安定であるかを、理由と共に説明しなさい。
- (2) 脱離基が関係している反応の種類をできるだけ挙げ、具体的な反応例の化学反応式を示しながら説明しなさい。
- (3) 水素結合の「ドナー」となれる水素をもつ官能基をできるだけ挙げ、各官能基について有機化合物の例を一つ示して、同種分子間での水素結合の様子を図示しなさい。
- (4) エタン、エチレン(エテン)、アセチレン(エチン)の各分子の形と π 電子の広がり様子を、構成する炭素原子の混成軌道に基づいて、図を用いながら説明しなさい。