

有機化学 I ・基礎有機化学 試験問題 (伊藤真人) 2015 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。有効数字違反は減点の対象となる。

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_5H_9Cl の化合物の構造異性体について次の各問いに答えなさい。ただし立体異性体は区別しないものとする。(12)

(1) 5 員環または 4 員環をもつものを, それぞれすべて答えなさい。

(2) 鎖状で枝分かれがあり, かつ幾何異性体をもたないものをすべて答えなさい。

第 2 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には該当する原子の近傍に電荷を明記すること。(9)

(1) 酢酸



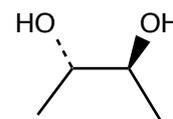
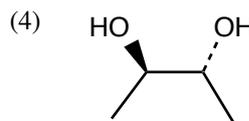
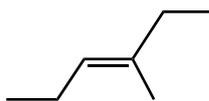
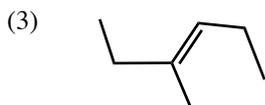
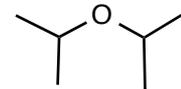
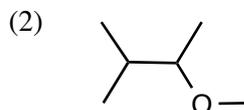
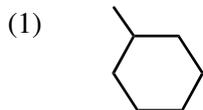
(2) メチルアンモニウムイオン



(3) メトキシドイオン



第 3 問 次の各組の化合物どうしの関係について, それぞれ正しいものを下の語群から選んで答えなさい。(8)



語群：同一 構造異性体
いずれでもない

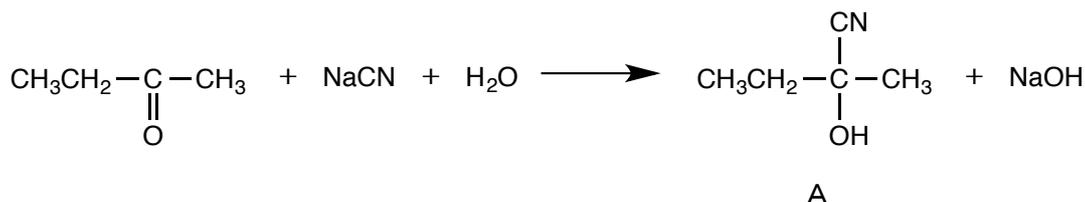
幾何異性体 (シス-トランス異性体)

鏡像異性体

ジアステレオ異性体

第4問 次の各問いに答えなさい。(37)

2-ブタノン (2-butanone, メチルエチルケトン) とシアン化ナトリウムとの反応 (含水溶媒中) は、次の化学反応式で表される。



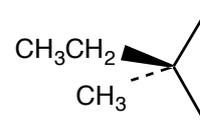
(1) この反応で、求核種および求電子種として働いている化学種はそれぞれ何か。化学式または名前で答えなさい。

求核種：

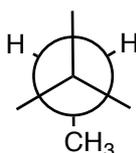
求電子種：

(2) 生成物Aは不斉炭素原子を何個もつか。もたないときは「0個」と答えなさい。() 個

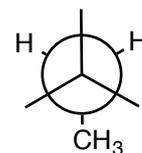
(3) 生成物Aの2位の炭素原子の絶対配置がRである立体異性体の立体配置がわかるように、右の構造式(くさびと点線からなる)を完成させなさい。



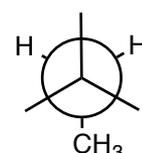
(4) (3)で回答した立体異性体について、2位と3位の間の炭素-炭素結合に注目して立体配座を考える。3つの安定な配座異性体を表す右のNewman投影図(2位の炭素が手前)を完成させなさい。そして、各配座異性体のねじれ角を()内に答えなさい。



()



()

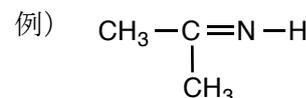


()

(5) 生成物Aの名前を答えなさい(できればIUPAC名で)。

(6) 生成物Aはπ電子を何個もつか。もたないときは「0個」と答えなさい。() 個

(7) 生成物Aを、CH結合以外のすべての結合を線で描いた構造式(例参照)で描きなさい。



生成物Aに関する以下の問いに対する答えは、(7)で回答した(7)~(11)の回答構造式中に書き込むこと。

(8) 各炭素原子の混成を、対応する炭素原子のそばに答えなさい。

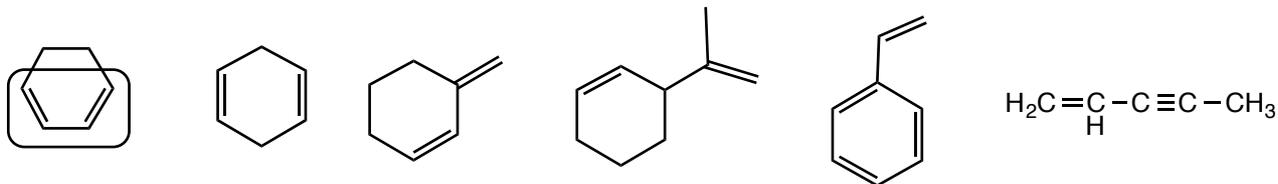
(9) 非共有電子対があれば、書き込みなさい。

(10) 極性結合があれば、該当する結合のそばに、極性(電子の偏り)の方向がわかる記号(“→”または“δ+, δ-”)を書き込みなさい(C-H結合の極性は無視する)。

(11) 水素結合の供与体(Donor)となれる水素原子があれば、○で囲みなさい。

第5問 次の各構造式中に共役系があれば、例にならって当てはまる部分を  で囲みなさい。なければ構造式に×をつけなさい。(10)

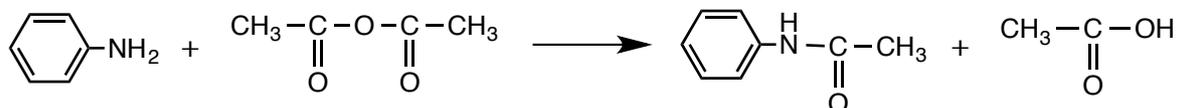
(例)



第6問 分子量が大きく変わらない次の各化合物の構造式を、沸点が低いと思われるものから順に左から右に並べなさい。(14)

2-メチルブタン	2-ブタノール	2-ブタノン	<i>N,N</i> -ジメチルエタンアミン
C_5H_{12}	$C_4H_{10}O$	C_4H_8O	$C_4H_{11}N$
(2-methylbutane)	2-butanol	2-butanone	<i>N,N</i> -dimethylethanamine)

第7問 アニリン (C_6H_7N , 分子量 93) と無水酢酸 ($C_4H_6O_3$, 分子量 102) とは次式のように反応し、アセトアニリド (C_8H_9NO) と酢酸 ($C_2H_4O_2$, 分子量 60) が生じる。(10)



(1) アニリン 4.6 g と無水酢酸 6.0 g を混合して反応させたとき、反応が完全に進行したとすると、得られるアセトアニリドは何 g か。計算過程も示すこと。

(2) (1) に記した量を用いて実際に反応を行い、生成物を分離・精製したところ、アセトアニリドが 4.3 g 得られた。このとき、アセトアニリドの収率は何%か。計算過程も示すこと。

第8問 次の各問い(A)～(C)から一つを選んで答えなさい。(第7問までの得点に不安のある人は二つ以上回答すること)(各10)

(A) 有機化学反応に関する次の各問いに答えなさい。

(1) 脱離基の例を一つ挙げ、その脱離基が関わっている化学反応の例を一つ、化学反応式で答えなさい。

(2) H^+ 以外の求電子種の例を一つ挙げ、その求電子種が関わっている化学反応の例を一つ、化学反応式で答えなさい。

(B) ある光学活性の化合物 **B** の一方の鏡像異性体 **B(+)** の比旋光度 $[\alpha]_D$ は $+30^\circ$ ($mL\ g^{-1}\ dm^{-1}$) である。

(1) このとき、この鏡像異性体 10 g を溶媒 100 mL に溶解して、長さ 10 cm (1 dm) の測定管に入れて旋光度を測定すると、旋光度は何 $^\circ$ になるか。計算過程も示すこと。

(2) **B(+)** と、もう一方の鏡像異性体 **B(-)** との混合物が 10 g ある。これを溶媒 100 mL に溶解して、(1) と同様の条件で旋光度を測定したところ、旋光度は -1.2° だった。このとき、混合物中の **B(+)** の割合は何% か。計算過程も示すこと。

(C) この授業で学んだ範囲で、合計で 10 点満点の配点が適当と考えられる問題(複数可)を自分で新たに作成し、その正解を答えなさい。