

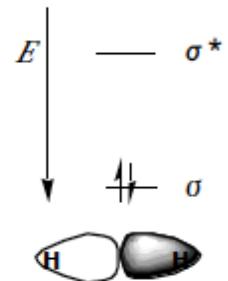
第1-4章 結合と構造, 炭化水素, 共役系

[1] 次の各分子の立体構造をスケッチし、各結合の極性および分子全体の極性を簡潔に図示せよ。ただし、C-H結合の極性は無視できるものとする。

- (1) dichloromethane
- (2) (Z)-2,3-dichloro-2-butene
- (3) 1,1-dichloroethane
- (4) (E)-2,3-dinitro-2-butene

[2] エチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 分子の炭素—炭素間の結合について次の各問に答えよ。

- (1) 各炭素原子はどのような混成状態であると考えられるか?
- (2) 炭素—炭素間の結合を構成する分子軌道のエネルギー図と基底状態 (もっとも安定な状態) の電子配置を、右の例にならって描け。
- (3)  $\pi$ および $\pi^*$ 軌道の広がりの概要を、右の例にならって描け。
- (4) エチレンの炭素—炭素間の結合の回転は容易か、困難か、あるいは不可能か? 理由を含めて簡潔に論じよ。



例) 水素分子の分子軌道のエネルギー図 (上) と  $\sigma^*$  軌道の広がりの概要 (下)

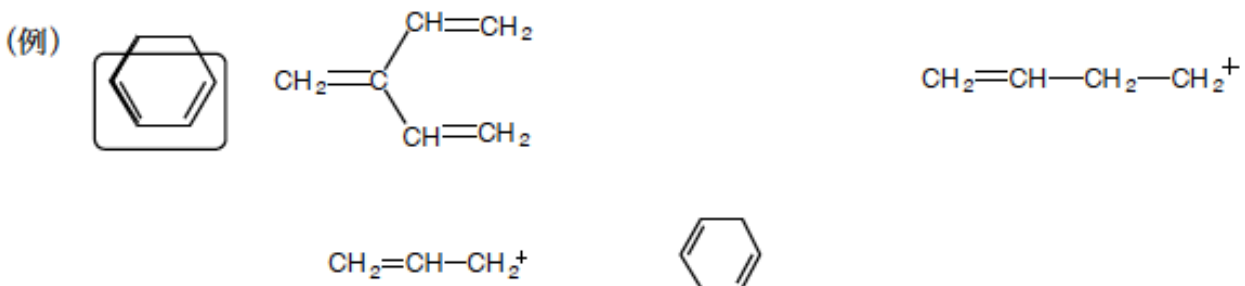
[3] アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) 分子の炭素—炭素間の結合について次の各問に答えよ。

- (1) 各炭素原子はどのような混成状態であると考えられるか?
- (2) 炭素—炭素間の結合を構成する分子軌道のエネルギー図と基底状態 (もっとも安定な状態) の電子配置を、前問の例にならって描け。
- (3)  $\pi$ および $\pi^*$ 軌道の広がりの概要を、前問の例にならって描け。
- (4) アセチレンの炭素—炭素間の結合の長さは、エチレンやエタンと比べて長いか、それとも短いのか? 理由を含めて簡潔に論じよ。

[4] 1,3-butadieneの $\pi$ 電子系について知る限りを論じよ。図や式をできるだけ描いて説明すること。

[5] 「共役系 (共役 $\pi$ 電子系) での電子の非局在化」とはどのようなことか? 実例を挙げて具体的に説明せよ。

[6] 次の各構造式中に共役系があれば例にならってそれを  で囲め。なければ構造式に×をつけよ。



## 第5章 (1) 官能基

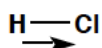
[1] IHD (不飽和度) を計算せよ。各化学式が分子あるいは基に該当するかどうか答えよ。化学式に対応する分子または基の異性体の構造を一個以上描け。

- (1)  $\text{CH}_2\text{N}_2$                       (2)  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$                       (3)  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$                       (4)  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$   
(5)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$                       (6)  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$                       (7)  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$                       (8)  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$   
(9)  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$

[2] 有機化合物の中に見られるおもな官能基を5つ以上挙げ、その官能基を持つ化合物に特徴的な物理化学的性質を簡単に述べよ

[3] クロトンニトリル ((*E*)-2-butenenitrile)  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ について次の各問に答えよ。

- (1) 結合を省略せずに構造式を描け。非共有電子対があれば: で示せ。  
(2) 各炭素原子の混成オービタルの種類を答えよ。  
(3) (1)の各結合の極性を、下の例にならって各結合の傍に矢印で図示せよ。ただし、C—H結合の極性は無視できるものとする。



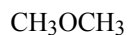
[4] 次の各問に答えよ。

- (1) 3-ブテン-2-オンの構造を立体構造がわかるように右に描け。C-H結合も簡略化しないこと。  
(2) (1)で描いた構造中に極性結合があれば、授業で使った方法でその極性を (1)の回答中に記せ。ただし、C-H結合の極性は無視してよい。  
(3) アクリロニトリル (2-propenenitrile) の構造式を描き、各炭素原子の上にそれぞれの位置番号を記せ。  
(4) アクリロニトリルの各炭素原子の混成状態を右式中の各炭素原子の下に記せ。

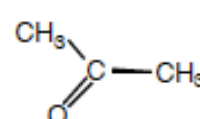
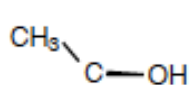
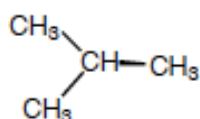
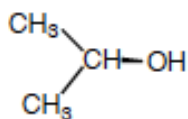
第5章（2）構造と性質の関係

[1] 分子式が $C_3H_6O_2$ の異性体で、炭素-炭素二重結合を持たない鎖状化合物は7種類あるが、そのうち $CH=O$ という部分構造を持たないものは3つしかない。この3つの化合物の構造式を沸点の低い順に並べよ。

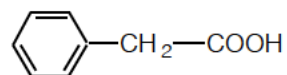
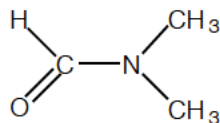
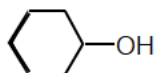
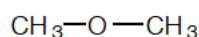
[2] 次の化合物を沸点の低いものから順に並べ、その理由を簡単に説明せよ。



[3] 次の各化合物を沸点の低いほうから順に左から右へ並べ、その理由を簡単に説明せよ。



[4] 次の各化合物のうち、同一分子間で水素結合が可能なものを○で囲め。



[5] 有機化合物の沸点に影響を及ぼす因子を列挙し、各因子が重要な役割を果たしている例をそれぞれ一つ以上挙げて簡単に説明せよ。必要に応じて図や式を活用し、引用すること。

## 第5章 (3) 構造異性体

[1] 分子式が $C_4H_6$ の化合物の異性体を次のように分類し、あてはまるものの構造を描け。

- (1) 鎖状で $C=C$ を持つもの (2個)。
- (2) 鎖状で $C\equiv C$ を持つもの (2個)。
- (3) 環と $C=C$ を持つもの (4個)。
- (4) 環を2つ持つもの (1個)。
- (5) 環を2つもつ化合物の水素原子を1個だけ塩素原子で置き換えると、何通りの化合物ができるか。すべてを描け。

[2] 分子式が $C_2H_5N$ の化合物について考えられる異性体の構造をすべて描け。

[3] 分子式が $C_5H_{10}$ での化合物について次の問に答えよ。

- (1) IHD (不飽和度) はいくつか。
- (2) 可能な異性体をすべて描け。

[4] 分子式が $C_3H_6O$ の化合物の異性体について次の各問に答えよ。

- (1) カルボニル基を持つ異性体の構造をすべて描け。
- (2) (1)以外の環を持たない異性体の構造をすべて描け。
- (3) 環をもつ異性体は何通りあるか。すべてを描け。
- (4) 上記すべての異性体のうちで、不斉炭素原子をもつものの構造を描け。

[5] 分子式が $C_3H_7N$ の化合物の異性体について次の各問に答えよ。

- (1) 不飽和度 (水素不足指数) はいくつか?
- (2) 環を1個もつ異性体をすべて構造式で描け。
- (3) 炭素—炭素二重結合をもつ異性体をすべて構造式で描け。
- (4) 上記以外に考えられる異性体をすべて構造式で描け。

[6] 分子式が $C_3H_4O$ の化合物の構造異性体を次のように分類し、それぞれにあてはまる化合物の構造を描け。ただし、keto-enol互変異性の可能なものは、すべてketo形をとるものとする。

- (a) 鎖状のもの (2個)。
- (b) 環と $C=C$ をもつもの (4個)。
- (c) 環と $C=O$ をもつもの (1個)。
- (d) 環を2つもつもの (1個)。

## 第6-7章 立体化学

[1] 2,3-dichlorobutaneの立体異性体について次の各問いに答えよ。

- (1) 光学活性を示すもの (a)、示さないもの (b) に分け、それぞれに該当する異性体の構造をFischer投影図で示せ。各異性体の不斉炭素の絶対配置も示せ。
- (2) 上記 (1) で (b) に該当する異性体について、C-2とC-3の間の単結合に注目して、Newman投影図を記せ。ただし、ねじれ形 (Staggered) の配座を取るものとし、ねじれ角が+60度および180度のものについてそれぞれ記せ。
- (3) 一般に、塩素原子よりもメチル基の方が、立体的に大きいとされている。このことを用いて、上記 (2) で扱った結合について配座解析を試み、結果の概要をグラフに模式的に描け。横軸にはねじれ角を0-360度の範囲でプロットせよ。縦軸の目盛は記入しなくてよい。

[2] 2-methylbutaneのC2-C3結合のまわりの立体配座について次の各問いに答えよ。

- (1) 3つのeclipsed型配座および3つのstaggered型配座のNewman投影図を描け。
- (2) 配座解析を試み、結果の概要をグラフに模式的に描け。横軸にはねじれ角を0~360度の範囲でプロットせよ。縦軸の目盛は記入しなくてよい。

[3] 次の各化合物の立体異性体を描き、IUPAC立体化学命名法に従って各立体構造の名前を記せ。光学異性体を描く場合には、Fischer投影図を用いよ。

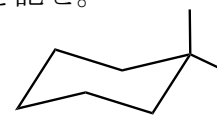
- (1) 2-pentanol
- (2) 1,4-dimethylcyclohexane
- (3) 2-pentene
- (4) 2,3-butanediol

[4] 次の各化合物のいずれが(E)/(Z)異性体をもつか。各異性体を構造式で描き、名前をつけよ。

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- (2)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- (3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$
- (4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$

[5] 1,3-dimethylcyclohexaneには、何通りかの異性体が考えられる。

- (1) *trans*-体の構造の1つの概略図を例にならって描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。
- (2) (1)の環を反転させた構造の概略図を描け
- (3) (1)の鏡像となる構造の概略図を描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。
- (4) (2)と(3)の構造の関係性を答えよ。
- (5) *cis*-体の環の反転の平衡式を描き、より安定な方の構造を○で囲め。



(例) 1,1-ジメチルシクロヘキサン

[6] 2-chlorobutaneの2-3位の結合の回りの配座解析を行ないたい。

- (1) 2-位および3-位の置換基のうちねじれ角を定める際に注目するのはそれぞれどの基か？
- (2) (*R*)-2-chlorobutaneについて、配座エネルギーが極大および極小となる配座のNewman投影図を描け (それぞれ3通りあるはず)。
- (3) メチル基の方が塩素原子より大きいと考えて、(*R*)-2-chlorobutaneの配座解析を行ない、結果の概略をグラフで示せ (グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。
- (4) (*S*)-2-chlorobutaneの配座解析を行なうとどうなるか。(3)で描いたグラフに点線で描け。

[7] 2,3,4-trihydroxypentanedioic acidの立体異性体は興味深い。これについて次の各問に答えよ。

(1) 2,3,4-trihydroxypentanedioic acidの構造を示性式（構造式）で表わせ。不斉炭素原子であることが明白な炭素に\*を付けよ。

(2) 2,3,4-trihydroxypentanedioic acid自身について考える前に、少し構造の簡単な2,4-dihydroxypentanedioic acidについて考えることにする。

2,4-dihydroxypentanedioic acidの立体異性体をすべてFischer投影式で記せ。各不斉炭素原子について絶対配置を明記せよ。achiralな構造（meso体）があれば○で囲め。

(3) (2)で描いた2,4-dihydroxypentanedioic acidの3-位の水素原子を1個だけ水酸基で置き換えると、2,3,4-trihydroxypentanedioic acidになる。(2)の(2R,4R)-体の3-位の水素原子の一方をヒドロキシ基で置き換えたもののFischer投影式（2通り）をそれぞれ描け。2つの構造の関係は（同じ、鏡像体、ジアステレオマー）のいずれか。

(4) (2)の(2R,4S)-体の3-位の水素原子の一方を水酸基で置き換えたもののFischer投影式（2通り）を、それぞれ描け。2つの構造の関係は（同じ、鏡像体、ジアステレオマー）のいずれか。

[8] 1,2-dichlorocyclohexaneには何通りかの異性体が考えられる。

(1) cis-体の構造の1つの概略図を例にならって描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。



例) chlorocyclohexane

(2) (1)の環を反転させた構造の概略図を描け。

(3) (1)の鏡像となる構造の概略図を描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。

(4) (2)と(3)の構造の間関係を答えよ。

(5) trans-体の環の反転の平衡式を描き、より安定な方の構造を○で囲め。

[9] 1-chloropropaneの1—2位の結合の回りの配座解析を行ないたい。

(1) 1-位および2-位の炭素の置換基のうちねじれ角を定める際に注目するのはそれぞれの基か？

(2) 1-chloropropaneについて、配座エネルギーが極大および極小となる配座のNewman投影図を描け（それぞれ3通りあるはず）。

(3) 1-chloropropaneの配座解析を行ない、結果の概略をグラフで示せ（グラフの縦軸の絶対値は必要ない）。

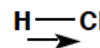
(4) 2-chloropropaneの配座解析を行なうとどうなるか。(3)で描いたグラフに点線で描け。

[10] 1,2-ジフルオロ-1-プロペン（1,2-difluoro-1-propene）の異性体について次の各問に答えよ。

(1) (E)-および(Z)-異性体の構造式をそれぞれ描け。

(2) (1)の各結合の極性を、右の例にならって各結合の傍に矢印で図示せよ。

ただし、C—H結合の極性は無視できるものとする



(3) (E)-および(Z)-異性体のそれぞれについて、分子全体の極性はどうかを、理由を含めて説明せよ。

[11] 1,2-ジクロロプロパン (1,2-dichloropropane) の配座解析を行ないたい。次の各問に答えよ。

- (1) (*R*)-異性体のFischer投影式を描け
- (2) H、CH<sub>3</sub>、Cl、3つの置換基を優先順位の高い順に並べよ。
- (3) 1-位—2-位間の結合について配座解析を行なうにあたって二面角を求める際に、それぞれの置換基に注目すればよいか? 「1-位: H、2位: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>」のようにして答えよ。
- (4) 1-位の炭素から2-位の炭素を眺めるようにして、(*R*)-異性体の3つの安定配座のNewman投影図を描き、各図の下に二面角の大きさを記せ。
- (5) メチル基の方が塩素原子より大きいと考えて、(*R*)-1,2-dichloropropaneの配座解析を行ない、結果の概略をグラフで示せ (グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。

[12] 1-エチル-4-メチルシクロヘキサン (1-ethyl-4-methylcyclohexane) には、何通りかの異性体が考えられ、その各々について複数のイス形配座が存在する。

- (1) *trans*-体の構造の概略図をメチル基がエカトリアル (equatorial) になるようにして、例にならって描け。不斉炭素があれば、\*を付けよ。



例) methylcyclohexane

- (2) (1)のシクロヘキサン環を反転させた構造の概略図を描け。
- (3) (1)の構造と(2)の構造ではどちらがより安定と考えられるか? 安定な方の構造を○で囲め。またその理由を簡単に説明せよ。
- (4) *cis*-体の環の反転の平衡式を描き、より安定と考えられる方を○で囲め。

[13] 2,3,4-trichloropentaneの立体異性体について次の各問に答えよ。

(1) 2,3,4-trichloropentane自身について考える前に、少し構造の簡単な2,4-dichloropentaneについて考えることにする。

2,4-dichloropentaneの立体異性体をすべてFischer投影式で記せ。各不斉炭素原子について絶対配置を明記せよ。achiralな構造 (*meso*体) があれば○で囲め。全部で何通りの立体異性体が存在するか?

(2) (1)で描いた2,4-dichloropentaneの3-位の水素原子を1個だけ水酸基で置き換えると、2,3,4-trichloropentaneになる。(1)の(2*R*,4*R*)-体の3-位の水素原子の一方を水酸基で置き換えたもののFischer投影式 (2通り) をそれぞれ描け。2つの構造の関係は (同じ、鏡像体、ジアステレオマー) のいずれか。

(3) (1)の(2*R*,4*S*)-体の3-位の水素原子の一方を水酸基で置き換えたもののFischer投影式 (2通り) を、それぞれ描け。2つの構造の関係は (同じ、鏡像体、ジアステレオマー) のいずれか。

(4) (2)(3)で答えたもの以外の2,3,4-trichloropentaneの立体異性体のFischer投影式を描け。全部で何通りの立体異性体が存在するか?

[14] *cis*-1-ethyl-4-methylcyclohexaneの2つの安定な配座異性体の構造を右に描け。より安定なほうを丸で囲め。不斉炭素があれば該当する原子の傍らに絶対配置を明記せよ。

## 総合

[1] 1-プロパノール (1-propanol) について、次の各問に答えよ。

- (1) 構造式を描き、各炭素原子の混成を記せ。
- (2) 炭素-酸素結合を構成する分子オービタルのエネルギー図と基底状態 (もっとも安定な状態) の電子配置を、右の例にならって描け。
- (3) (2)で答えた $\sigma$ および $\sigma^*$ オービタルの空間的な広がり の概要を、右の例にならって描け。
- (4) 炭素-酸素結合の極性を右の例にならって(1)の構造式中に記せ。また、そのような極性が生じる理由を、(2)および(3)の図を引用しながら説明せよ。(使用禁止語: 電気陰性度)
- (5) (a) 酸素-水素結合の存在によって生じる特徴的な性質、属性などをできるだけ挙げよ。(使用禁止語: 極性、分極)  
(b) (a) で挙げた性質などから1つを選び、必要に応じて図を用いながら説明せよ。
- (6) (a) C1-C2結合のまわりの配座異性体のうち、安定と思われるもの3つをNewman投影図で描け。また各配座異性体のねじれ角 $\phi$ を記せ。  
(b) C1-C2結合のまわりの配座解析を行い、配座エネルギー ( $E$ ) の概要をねじれ角 $\phi$  に対してのグラフに描け。縦軸の目盛りは任意でよい。
- (7) 1-プロパノールの異性体の構造式を、重複がないように注意しながらすべて描け

