

有機化学 (II) 試験問題 (2013年1月23日) 伊藤真人

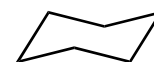
注意：電卓は使用してよい。

分子構造を回答する場合には、特に指示がなければ、簡略化された構造式を用いてよい。

第1問 次の文を読んで下の各問いに答えなさい。

クロロシクロヘキサンのイス形の安定な配座異性体は^(a)2通りある。両者はエネルギーが異なり、クロロ基が(A)方向にのびている配座異性体のほうが安定である。^(b)安定なほうの配座異性体では、アキシアル方向の水素原子が(ア)個、エクソトリアル方向の水素原子が(イ)個あり、両者は互いに区別できる。この配座異性体の構造には対称面があるので、アキシアル方向の水素原子には互いに区別できるものが(ウ)種類あり、エクソトリアル方向の水素原子には互いに区別できるものが(エ)種類ある。これらの水素原子のうち任意の1個を塩素原子で置きかえてできるジクロロシクロヘキサンの異性体のうち、^(c)不斉炭素原子を持たないものは(オ)通りあり、^(d)不斉炭素原子を持つが光学活性でない(B)体は(カ)通りある。

(1) 下線部(a)にあるクロロシクロヘキサンの2通りの安定な配座異性体の構造を描きなさい。シクロヘキサン環は右の例にならって描き、環の炭素原子と結合している水素原子は省略してよい。(例)



(2) 文中の(A)に当てはまる言葉を文中から選んで答えなさい。A:

(3) (1)で答えた配座異性体のうち、下線部(b)にあてはまるものに○をつけなさい。

(4) 文中の空欄ア～カにあてはまる数字を書き込みなさい。

(5) 文中の(B)にもっともよく当てはまる言葉を下の語群から選んで答えなさい。B:

キラル・エナンチオ・ラセミ・ジアステレオ・メソ・アンチ・アキシアル・エクソトリアル

(6) 下線部(c)および(d)にあてはまる異性体の構造を、(1)と同様にして1つ描きなさい。

(c)

(d)

第2問 不斉炭素原子をもつ化合物Aについて次の各問いに答えなさい。

(1) 化合物AのR異性体10 gを100 mLのエタノールに溶解し、溶液を長さ1 dm (10 cm)の観測管に入れて25 °Cで旋光度を測定したところ、+2.5° だった。化合物Aの比旋光度 $[\alpha]$ はいくらか。計算経過も含めて答えなさい。

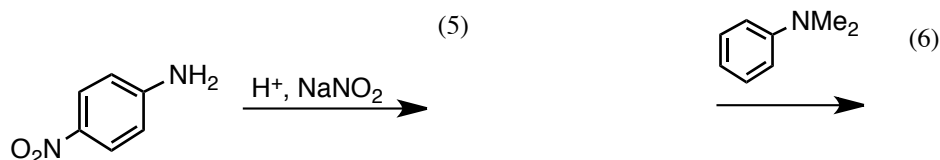
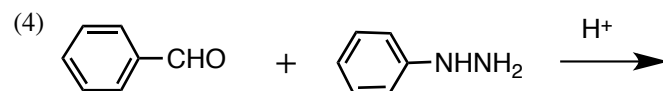
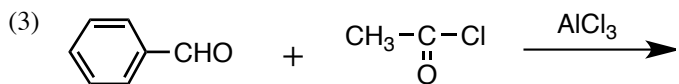
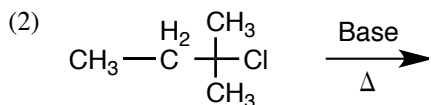
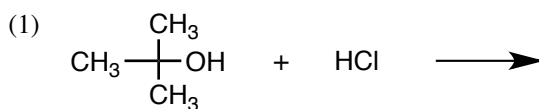
$[\alpha]$: deg mL g⁻¹dm⁻¹

(2) 化合物AのR異性体とS異性体の混合物10 gを100 mLのエタノールに溶解し、(1)と同様の方法で旋光度を測定したところ、-1.0° だった。この混合物中のR異性体とS異性体の割合はそれぞれ何%か。計算経過も含めて答えなさい。

R異性体: % S異性体: %

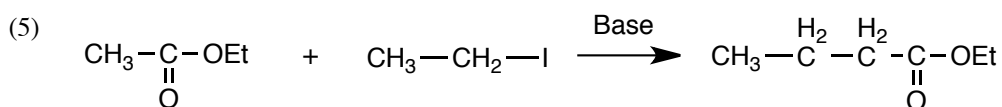
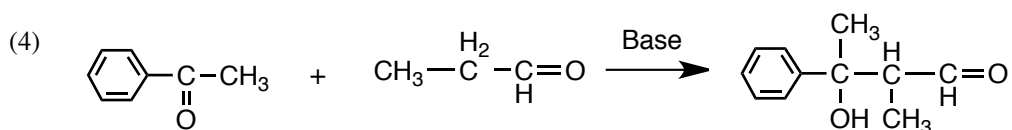
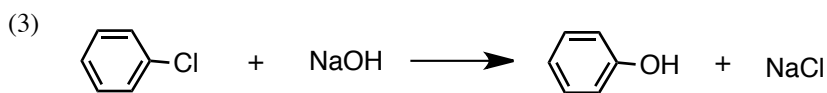
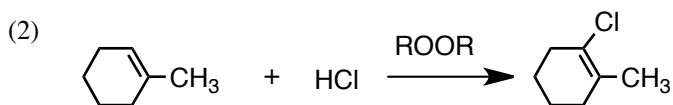
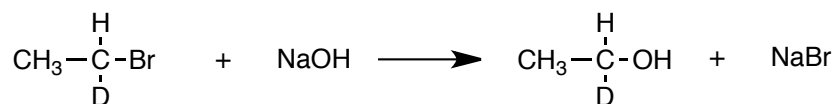
(裏面にも問題があります)

第3問 次の各反応の主生成物を答えなさい。



第4問 次の各化学反応式（係数や有機物以外の生成物は一部省略されている）の主生成物が正しければ小問番号を○で囲んで答えなさい。誤りを含む場合は誤りの部分に×をつけ、式の右側に正しい主生成物を答えなさい。反応がまったく進行しない場合には、矢印の部分に×をつけて答えなさい。

(1) Fischer投影式

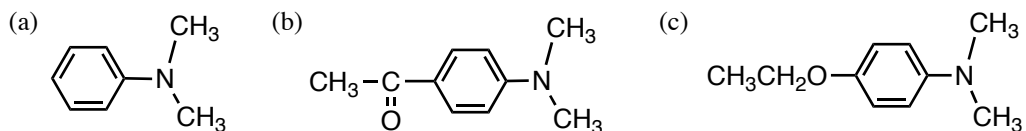


第5問 次の各問いに答えなさい。

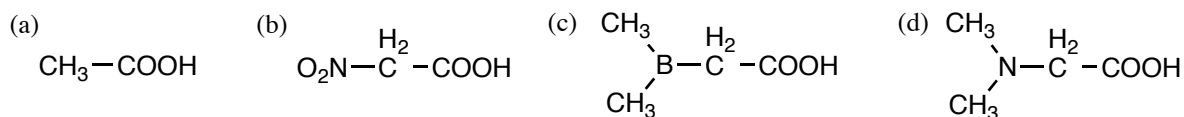
(1) Acetophenone $C_6H_5C(=O)CH_3$ の共鳴式を描きなさい。

(2) Ethoxybenzene $C_6H_5OCH_2CH_3$ の共鳴式を描きなさい。

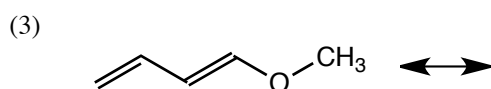
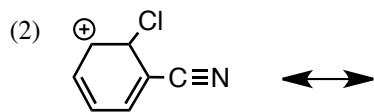
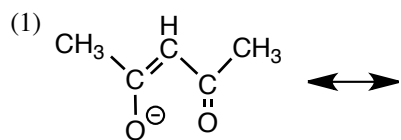
(3) 次の各化合物を塩基性の強いものから順に記号で答え、その理由を説明しなさい。



(4) 次の各化合物のうち、酸性がもっとも強いと考えらものと、もっとも弱いと考えられるものをそれぞれ選んで記号で答え、それぞれ理由を説明しなさい。



第6問 次の各分子またはイオンの共鳴式を完成させなさい（寄与の無視できる限界構造式は省略してよい）。



第7問 エタノール（分子量：46.0）と酢酸（分子量：60.0）の混合物を濃硫酸を触媒として反応させると、酢酸エチルと水が生じる。この反応について次の各問いに答えなさい。

(1) この可逆反応の化学反応式を答えなさい。

(2) この反応で、エタノール23.0 gがすべて酢酸エチルに変化したとすると、理論的には何gの酢酸エチルが生じるはずか（これを理論量という）。計算経過も含めて答えなさい。

(3) エタノール23.0 gと酢酸30.0 gと適量の濃硫酸とを用いて、十分に長い時間反応させたところ、反応混合物中には29.3 gの酢酸エチルが生じていることがわかった。実際に生じた酢酸エチルの量（収量）は、(2)で求めた理論量の何%になるか（これを収率という）。計算経過も含めて答えなさい。

(4) (3)のとき、反応が化学平衡に達していたとすると、この反応の平衡定数はいくつか。有効数字2ケタで答えなさい。ただし、副反応などによる原料や生成物の損失は無視できるものとする。