

2013年度有機化学(II)試験問題(伊藤真人)

(注意)関数電卓持ち込み可。

特に指示がなければ、平面構造を描く場合には、構造式でも示性式でもよい(必要な水素を省略しないこと)。

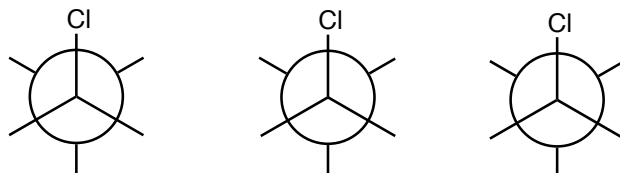
第1問2,3-dichlorobutaneの立体異性体について次の各問いに答えよ。

(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。

(a)

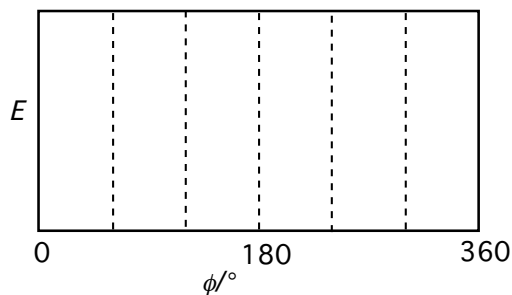
(b)

(2) 上記(1)で(a)に該当する異性体の一方について、C-2とC-3の間の単結合に注目して、ねじれ角 ϕ が 60° 、 180° および 300° の配座異性体のNewman投影図を記せ。

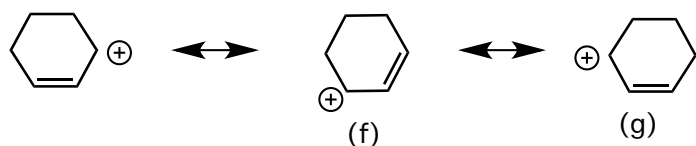
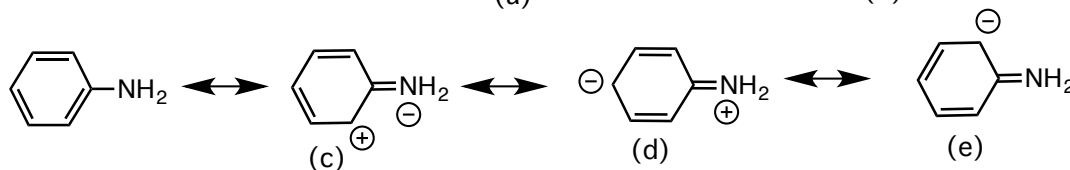
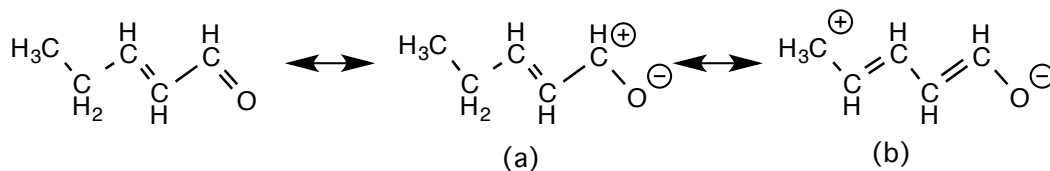


(3) 一般に、塩素原子よりもメチル基の方が、立体的に大きいとされている。このことを用いて、(2)で扱った結合について配座解析を試み、結果の概要を右のグラフに模式的に描け。

縦軸の目盛は記入しなくてよい。



第2問 次の各共鳴式には間違っただけの限界構造式が含まれている。間違っている構造式を記号で示し、それぞれ対応する正しい限界構造式があればそれを描きなさい。



第3問 次の各化合物を塩基性の強いものから順に左から右に並べ、その理由を説明しなさい。



第4問 次の文章を読み、以下の各問いに答えなさい。

酸や塩基はどのようにして有機反応の触媒として働くのだろうか。酸と塩基の反応は一般に活性化エネルギーが(ア)ので、速やかに(イ)に到達する。そのため、有機反応で酸や(x)塩基の反応が律速段階になることはほとんどない。酸は、主として有機化合物中の中性の官能基の(ウ)をもつ原子と結合し、正電荷をもつ化学種を生じる。これにより、その有機化合物は(y)よりよい脱離基をもつようになる。また、反応系内のいずれかの物質に作用して、正電荷をもつ良い(a)試薬を生じる。塩基は、主として反応系内のいずれかの物質から(エ)を引き抜き、負電荷をもつ良い(b)試薬を生じる。有機化合物中の(z)C-H結合のうち酸性を示す(エ)を引き抜くこともある。このようにして、電荷をもち、(オ)反応を起こしやすい活性化化学種を反応系内に発生させるのが、酸や塩基の触媒としての役割である。

(1)文章中の空欄(ア)～(オ)にもっともよくあてはまる言葉を下から選んで答えなさい。同じ言葉を2回以上使うかも知れません。

(ア) (イ) (ウ) (エ) (オ)

ある ない 大きい 小さい 等しい 速い 遅い 多い 少ない 遷移状態 中間体 平衡 定常状態 正電荷 π電子 非共有電子対 σ結合 空の軌道 酸化作用 還元作用 電子 H⁺ H⁻ ラジカル 遊離基 イオン(性) 酸化 還元 置換 付加 脱離

(2)文章中の空欄(a)～(b)にあてはまる語句を答えなさい。(a) (b)

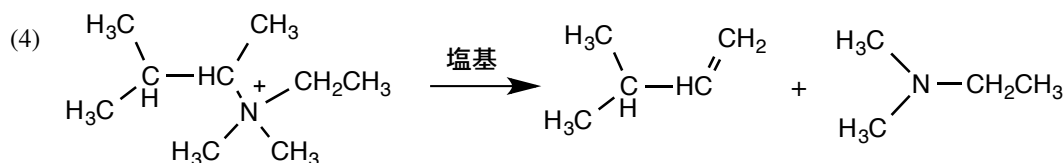
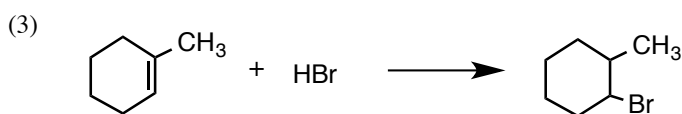
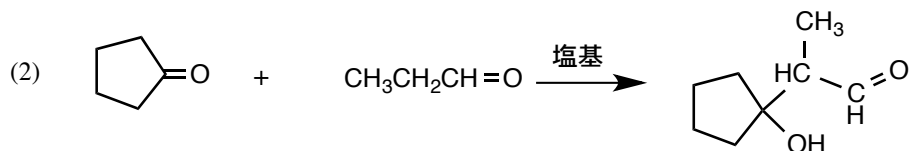
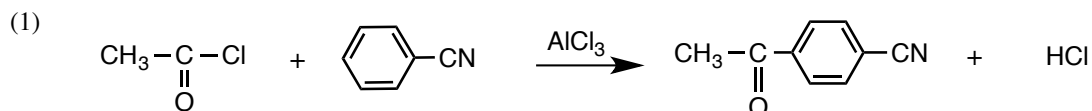
(3)下線部(x)に関連して、逆に塩基の反応が律速段階になっている反応の実例を化学反応式で答えなさい。ただし、求核試薬として働いているものは除く。

(4)下線部(y)にあてはまる反応の実例を化学反応式で答えなさい。

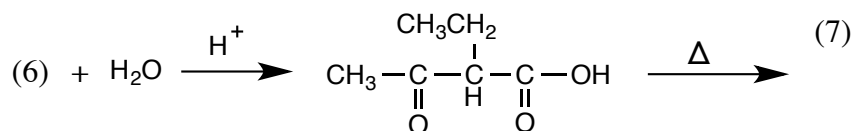
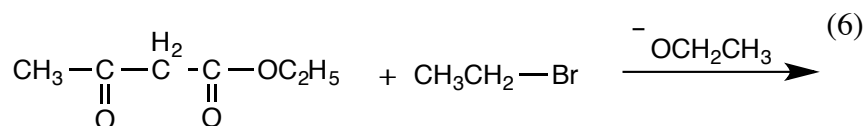
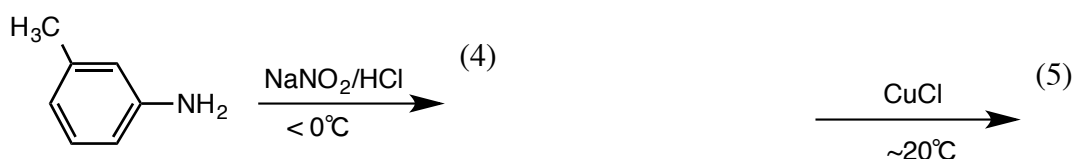
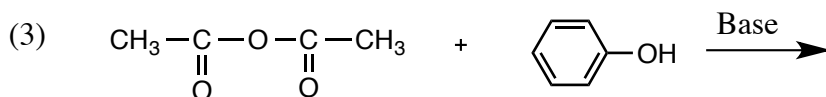
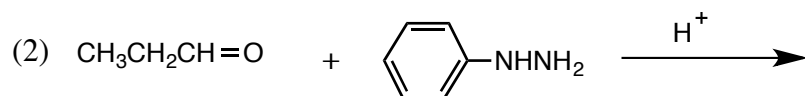
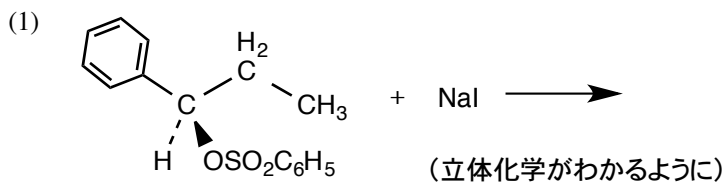
(5)下線部(z)にあてはまる構造の例を構造式で答えなさい。

(4) (5)

第5問 次の化学反応の主生成物が正しい場合には○で答え、間違っている場合には正しい主生成物を右に記しなさい。そもそも反応が進行しない場合には×で答えなさい。



第6問 次の各反応の主生成物を答えなさい。立体構造が問題になる場合にはそれがわかるように答えること。



第7問 エタノール ($\text{pK}_a = 16$) 100 mL 中に 0.1 mol のアセト酢酸エチル ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, $\text{pK}_a = 11$) が溶けている。この溶液に、0.1 mol のナトリウムエトキシドを加えたときに起こる変化について、次の各問いに答えなさい。ただし、エタノールのモル濃度は 20 mol/L とし、反応を通じて変化しないものとする。電卓を持っていない場合は、必要に応じて次の値を用いて概算してよい。 $\sqrt{10} = \sqrt{2} \times \sqrt{5} = 1.4 \times 2.2 = 3.1$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{7} = 2.6$

(1) この反応の化学反応式を答えなさい。

(2) この反応の平衡定数はおよそいくらか。

(3) 平衡状態で解離していないアセト酢酸エチルのモル濃度はおよそいくらか。またはじめに溶けていたアセト酢酸エチルのおよそ何%になるか。導出過程も記すこと。

(4) 上の問題の回答に自信のない人は、アセト酢酸エチルの pK_a が小さい (K_a が大きい) 原因を、置換基の電子効果に基づいてできるだけ詳しく説明しなさい。図や式を用いること (裏面を用いても良い)。