

2018年度有機化学II試験問題（伊藤真人）90分 2019年1月23日（水）

（注意）関数電卓持ち込み可。問題は各用紙の両面にあります。

特に指示がなければ、有機化合物の回答は、構造式（示性式でもよい）を用いる（必要な水素を省略しないこと）。  
必要があれば次の原子量を用いてよい。C: 12, H: 1.0, O: 16, N: 14

第1問 周辺環状反応（ペリ環状反応）に関する次の文章を読んで下の各問いに答えなさい。（12）

周辺環状反応（ペリ環状反応）に分類される反応には、(a)電子環状反応，環化付加（シクロ付加）反応，シグマトロピー転位反応などの種類がある。これらの反応には、次のような共通の特徴がある。

- ・反応は、一般に（ア）または光のエネルギーを与えることにより進行する。
- ・反応の途中でイオンやラジカルのような（イ）を生じることなく、一段階で生成物が生じる。
- ・反応の遷移状態には多数の原子が関わる(b) (直鎖状・分枝状・環状) 構造が生じていて、（ウ）つ以上の共有結合が(c) (ほぼ同時に・段階的に) 開裂・生成することから（エ）反応とも呼ばれる。

(1) 下線部 (b) および (c) のカッコ内の用語のうち最も適当なものを○で囲みなさい。

(2) 文中の空欄 (ア) ~ (エ) 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。

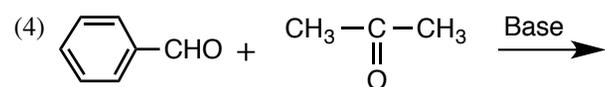
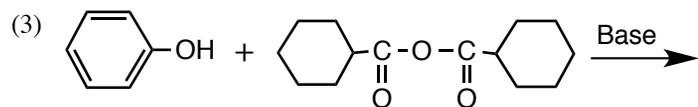
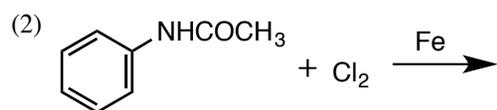
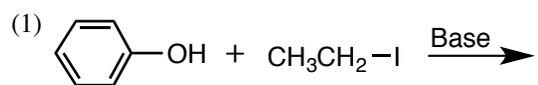
ア：                      イ：                      ウ：                      エ：

（語群）熱，原子核，水素，併発反応，反応中間体，競争，逐次，協奏，多段階，交響，1，2，5

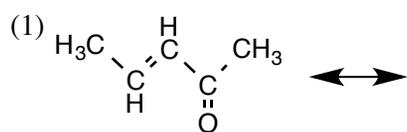
(3) 下線部 (a) のいずれかにあてはまる反応の具体例を化学反応式で一つ答えなさい（係数がある場合には省略しない）。

(4) 小問 (3) で選んだ反応について、考えられる遷移状態の構造を描きなさい。  
開裂または生成しつつある結合は破線（-----）で描きなさい。

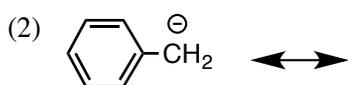
第2問 次の各反応の主生成物を答えなさい。(24)



第3問 次の各化学種の共鳴式を描き、電荷の非局在化の様子（正または負の電荷がどの原子に非局在化しているか）を言葉で説明しなさい（寄与を無視してよい限界構造式は省略してよい）。(12)



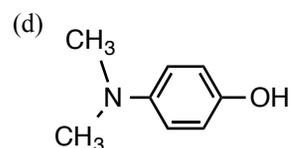
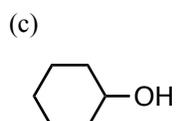
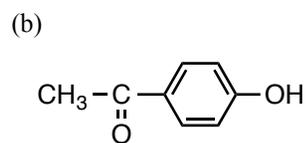
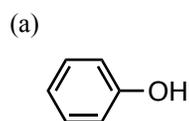
説明：



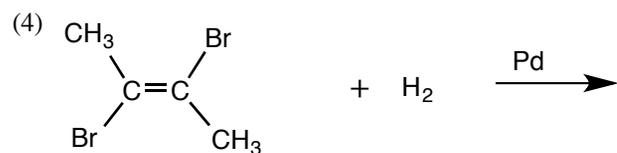
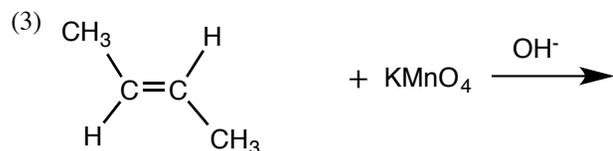
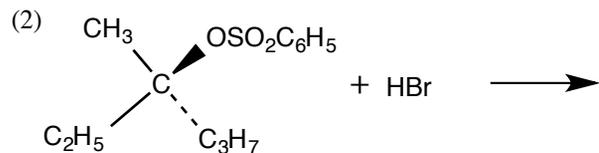
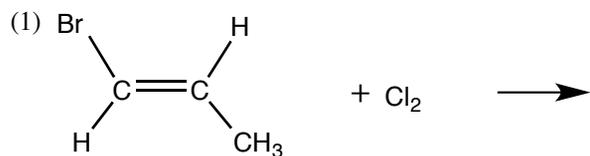
説明：

第4問 次の化合物(a)～(d)を酸性の強い順に記号で答えなさい。そして、その理由を簡単に説明しなさい。

(ヒント：並べた後、それぞれ隣り合う化合物の間で、強さの違いの理由を論じるとよい)。(18)



第5問 次の各反応の主生成物を立体化学がわかるように答えなさい。鏡像異性体が生成する場合にはすべて答えること。(20)



第6問 酢酸とエタノールの混合物に濃硫酸を加えて加熱す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。(14)

(1) この反応は可逆反応であることを考慮して化学反応式を答えなさい(触媒は含めなくてよい)。

(2) この反応の平衡定数  $K$  を定義する式を答えなさい。反応に関わっている物質の濃度は化学式を[ ]で囲んで表すこと。

(3) この反応の平衡定数  $K = 4.0$  であるとする。このとき、1.0 mol の酢酸と1.0 mol のエタノールを反応させて平衡に達したとき、酢酸エチルは何 mol 生成するか。計算過程も含めて答えなさい(有効数字に注意すること)。