

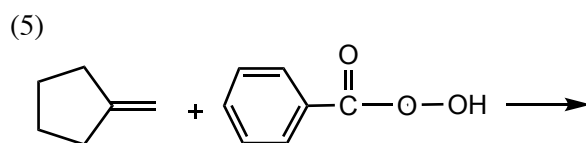
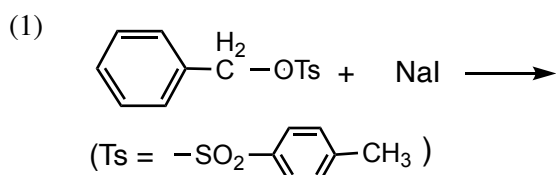
（注意）ノート・授業資料その他の手元にある本などの資料，分子模型，関数電卓使用可。

答案は A4 白紙になるべく2枚以内（両面可）に手書きで作成する。

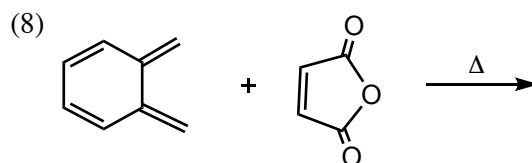
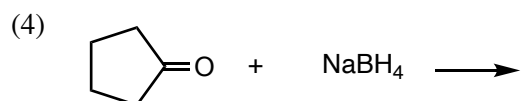
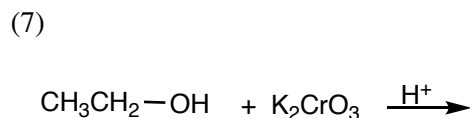
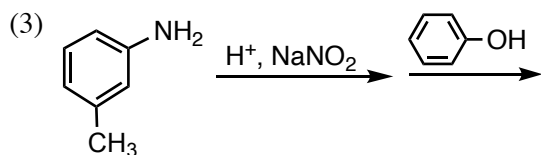
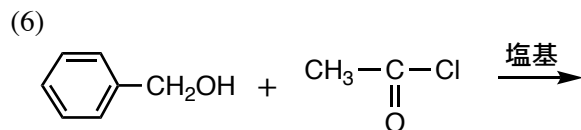
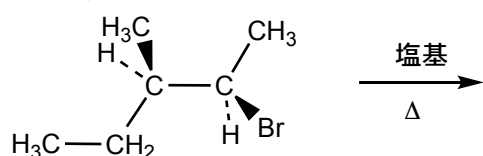
回答順序は問わない。問題番号を明記すること。

特に指示がなければ、有機化合物の回答は、構造式（簡略型でよい）を用いる（必要な水素を省略しないこと）。

第1問 次の各反応の主生成物を答えなさい。(32)

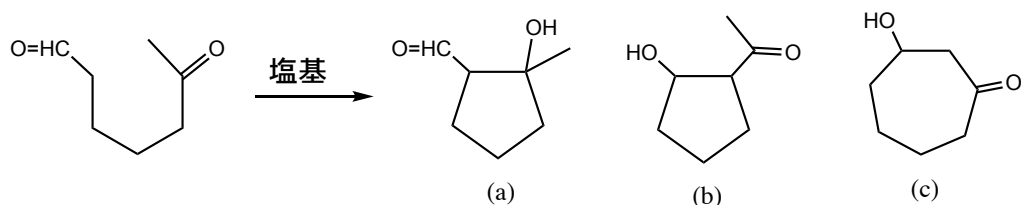


(2) 立体化学がわかるように



第2問 次の各問いに答えなさい。(8)

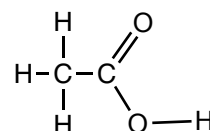
(1) 次の分子内アルドール反応の主生成物は下の(a)～(c)のうちどれか。もっとも適当なものを記号で答えなさい。



(2) (1)の回答の理由を説明しなさい。

第3問 トリクロロ酢酸 (CCl_3COOH) について次の各問いに答えなさい。(20)

(1) 右の例(酢酸)にならってトリクロロ酢酸の(完全な)構造式を描き、(例)電荷分布の偏りの様子を($\delta+$, $\delta-$ で)式の中に書き込みなさい。



(2) 次の文中の(ア)～(エ)にもっともよくあてはまる言葉を答えなさい。

塩素原子は炭素原子より(ア, 5文字以上)が大きいことから, $\text{C}-\text{Cl}$ 結合では結合電子対を(イ)原子のほうが強引きつけていることがわかる。すなわち, 塩素原子がやや(ウ, 1文字)性に片寄った極性結合となっている。この電荷分布の偏りは, 分子内の他の部分の電荷分布にも影響を与える。このような置換基の電子効果を(エ)効果という。

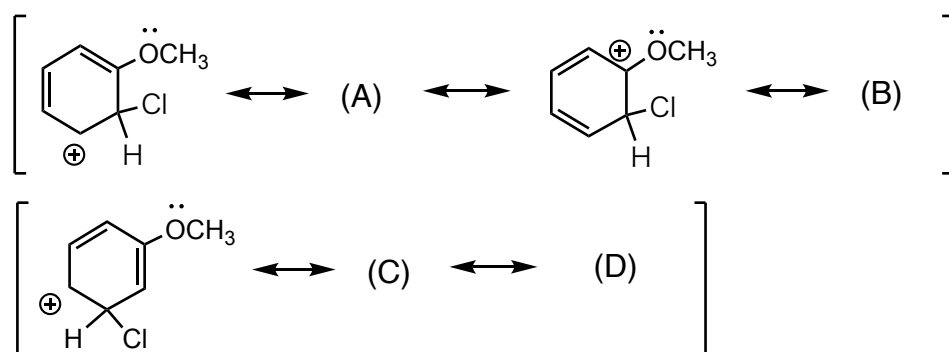
(3) トリクロロ酢酸の酸性に関する次の下線部の記述は正しいか? 正しい場合は○を、正しくない場合には正しい記述を答えなさい。

トリクロロ酢酸は酢酸よりも酸性が弱い。

(4) 次の文章は、上記(3)のあなたの回答の理由を説明する内容として正しいか。正しい場合は○を、正しくない場合は、どのような点が誤っているかを指摘するか、正しい理由を説明した文を答えなさい。

これは、カルボキシ基(COOH)のもつ部分的な負電荷が、塩素原子による上記の電子効果によって非局在化され、(1)で答えた構造が対応する共役塩基に比べて安定化されるためである。

第4問 次の共鳴式は、アニソール(メトキシベンゼン)と塩素との反応の反応中間体を表している。これについて次の各問いに答えなさい。(12)

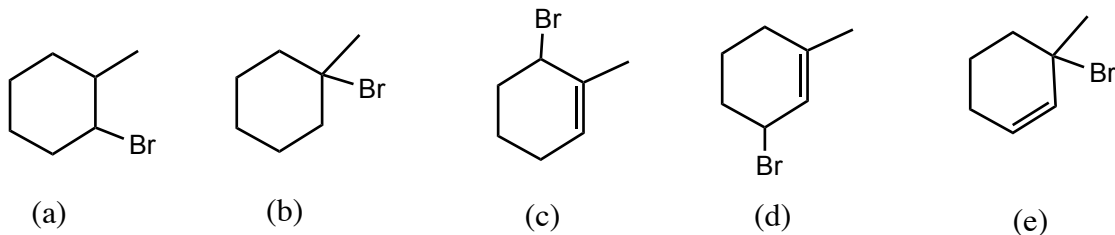


(1) この反応の種類を答えなさい。

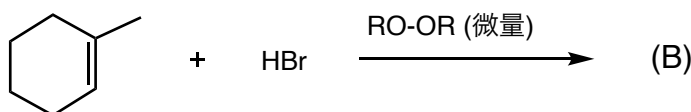
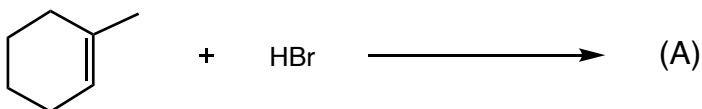
(2) 上の式を完成させるために、空欄(A)～(D)に適切な限界構造式をそれぞれ答えなさい。

(3) (2)の結果に基づいて、この反応でのアニソールの配向性を答えなさい。

第5問 1-メチルシクロヘキセンの反応について次の各問いに答えなさい。(18)

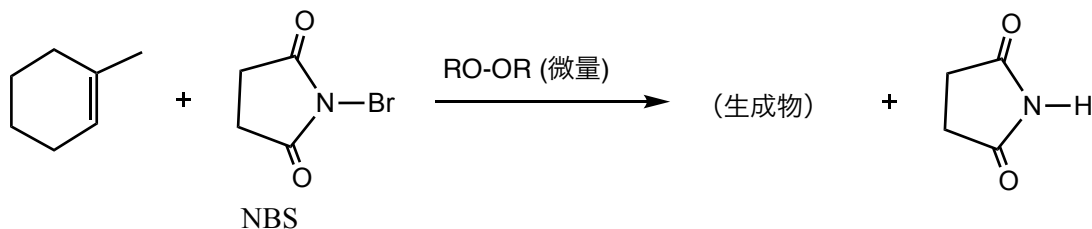


(1) 臭化水素酸 (HBr) との次の各反応の主生成物を上から選んで記号で答えなさい。。

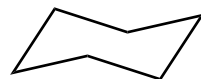


(2) (1)で過酸化物の有無によって生成物が異なる理由を反応のメカニズムに基づいて説明しなさい。

(3) *N*-ブロモコハク酸イミド (NBS) との次の反応では(c)と(e)が主生成物として得られたが、(d)はほとんど得られなかった。どうしてか。反応のメカニズムに基づいて理由を説明しなさい (図式を用いながら説明するとわかりやすい)。



(4) 化合物(a)および(b)の環は共にイス形 (右図) であるとして、それぞれについて、もっとも安定な配座異性体を描きなさい。メチル基は CH_3 と明記すること。



第6問 (ここまでの得点に自信がない場合のみ) 有機化学に関する次の語句(1)~(5)の中から2つを選び、必要に応じて例を挙げながら、できるだけ詳しく説明しなさい。なお、2つのうち1つは小問(6)で替えることができる。(10点×2まで)

- (1) 速度支配と熱力学支配 (平衡支配) (2) 活性化基と不活性化基
(3) 連鎖反応 (核反応を例に挙げるのはNG) (4) オゾン酸化とオゾンイド
(5) 立体障害 (または立体効果)

(6) エタノールと酢酸をモル比 1:1 で混合し、濃硫酸を加えて加熱すると、酢酸エチルと水が生じる。(a)この反応の化学反応式を答えなさい。(b) この反応の平衡定数が 4.0 だとすると、平衡状態に達したときの酢酸エチルの収率は何%になるか。導出過程を含めて答えなさい。

原子量は有効数字2桁で用いる。(例) C: 12, H: 1.0, O: 16, S: 32