

第1問 次の文章を読んで下の問いに答えなさい（「種」は「剤」または「試薬」と読み替えてよい）。

一置換ベンゼンに対する求電子置換反応で、1分子の置換ベンゼンと1分子の求電子種が反応する場合には、(ア)種類の位置異性体が生成する可能性がある。このとき、仮に、反応が統計的確率に従って進むと仮定すると、パラ(para)置換体とメタ(meta)置換体との生成比は1:(イ)となるはずである。実際には、初めからある置換基の_(A)電子効果の影響により、生成比は上記の統計的確率から予想される値とは異なる。

フェノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) を、混酸（濃硝酸と濃硫酸の混合物）を用いて室温でニトロ化すると、主な生成物は（ a ）である。これは、ヒドロキシ基（OH）があると、(b)ベンゼン環の特定の位置の電子密度が大きくなることと関係がある。ヒドロキシ基は芳香族求電子置換反応に対する（ u ）化基なので、温度を上げて上の反応を行うと、(c)複数のニトロ基がベンゼン環に導入された生成物が得られる。

ニトロベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) を、混酸を用いてニトロ化すると、主な生成物は (b) である。これは、ニトロ基 (NO_2) があると、(_D)ベンゼン環の特定の位置の電子密度が小さくなることと関係がある。ニトロ基は芳香族求電子置換反応に対する (エ) 化基なので、この方法で(_F)ベンゼンに多くのニトロ基を導入するのは難しい。

塩素 (Cl) 基は (エ) 化基であるが、クロロベンゼンをモノニトロ化すると、主な生成物は (c) である。

(1) 文章中の空欄 (ア) ～ (エ) にもっともよくあてはまる語句または数字を、次の語群から選んで答えなさい。

(語群) 1 2 3 4 5 活性 不活性 疎水性 親水性 イオン 分子

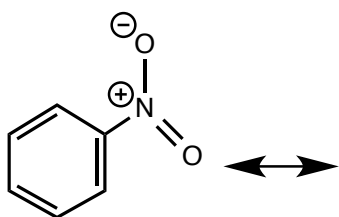
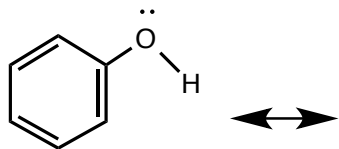
$$(ア) \qquad \qquad \qquad (イ) \qquad \qquad \qquad (ウ) \qquad \qquad \qquad (エ)$$

(2) 文章中の空欄 (a) ~ (c) にもっともよくあてはまる有機化合物の構造を答えなさい。主生成物は1つまたは2つである。

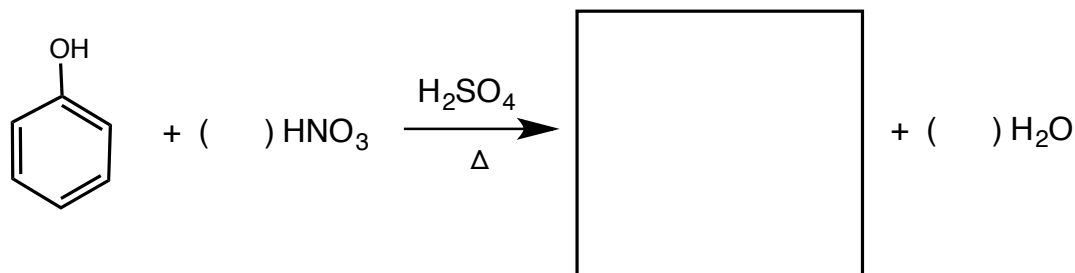
(a) (b) (c)

(3) 下線部 (A) にもっともよくあてはまる電子効果の名前を答えなさい。(効果)

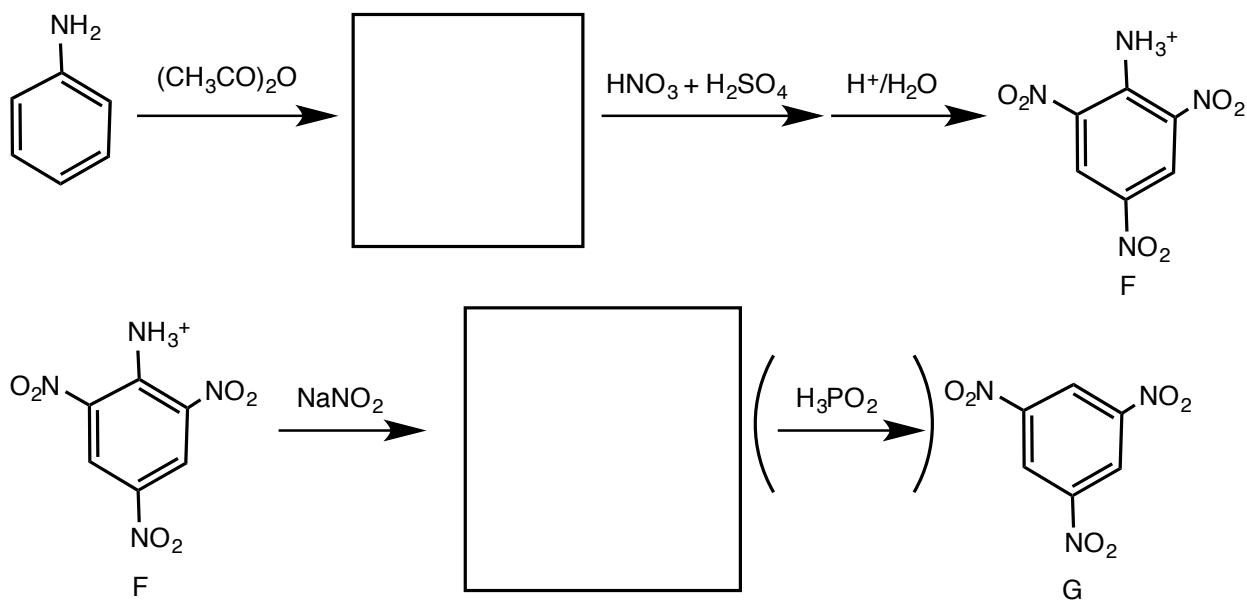
(4) 下線部 (B) および (D) を説明できるように、次の一置換ベンゼンの共鳴式を完成させなさい。



(5) 下線部 (C) の反応を表す次の化学反応式中の、□には当てはまる構造式を、() には当てはまる数字を入れて、反応式を完成させなさい。



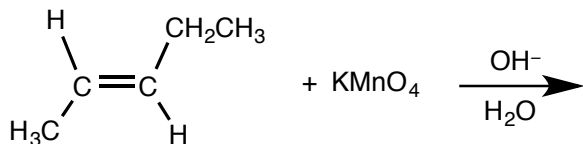
(6) 下線部 (E) に関連して、2,4,6-トリニトロベンゼンを別の方法で合成する経路を次の図に示している。空欄にもっともよくあてはまる構造式を答えなさい。2 番目の反応で、濃硝酸は十分過剰に用いている。なお、最後の反応 () は範囲外なので、一つ手前の亜硝酸ナトリウムを作用させる反応について考えなさい。



(7) 上の(6)の合成経路で、化合物 F から化合物 G への変化で酸化準位 (Oxidation Level) の変化した炭素原子はあるか。ある場合は右のカッコ内に酸化準位の変化を答えなさい。ない場合は「×」で答えなさい。 () → ()

第2問 次の各問いに答えなさい。

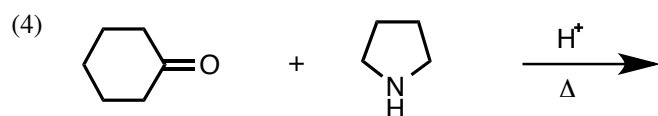
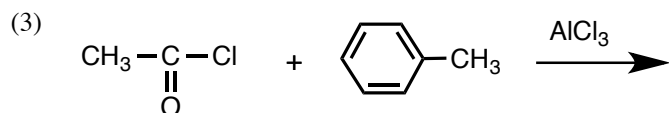
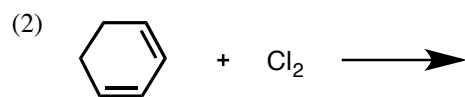
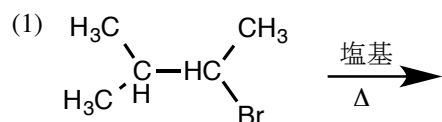
(1) 次の反応の主生成物を Fischer 投影式で答えなさい。鏡像異性体は両方とも回答すること。



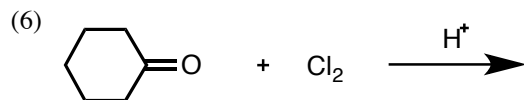
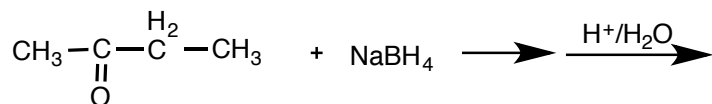
(2) (1) の回答中に不斉炭素原子があれば、各炭素原子のそばに絶対配置 (R, S) を書き込みなさい。

(3) (1)の反応を、不斉触媒を用いて行ったところ、主生成物のうち(2R,3R)体の収率が 76%, (2S,3S)体の収率が 4% になった。このとき、主生成物の光学収率 (鏡像体過剰率) はいくらか。導出過程も回答すること。

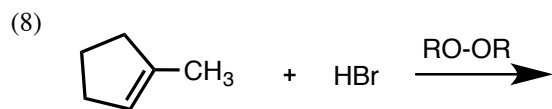
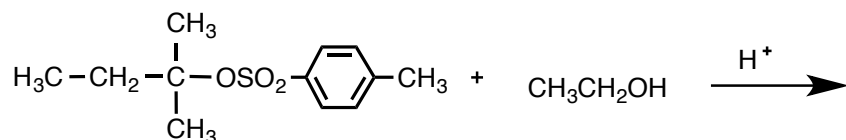
第3問 次の各反応の主生成物を答えなさい。立体化学が問題になる場合には、「くさびと点線」を用いても良いし、Fischer 投影式を用いても良い。



(5) 立体異性体がわかるように

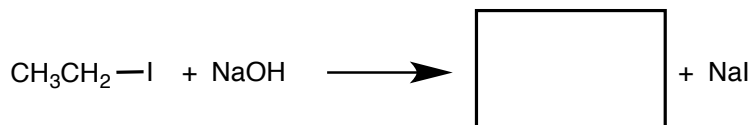


(7) $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 = \text{Ts}$



第4問 次の各化合物の構造式を、酸性の弱いものから順に左から右に並べ、理由と共に答えなさい(酢酸＝エタン酸)。
 プロパン酸 フルオロ酢酸 トリフルオロ酢酸 クロロ酢酸

第5問 次の化学反応式で表される反応について、下の各問いに答えなさい。



- (1) 考えられる生成物の構造を上の□の中に答えなさい。
- (2) この反応の種類は次のどれと考えられるか。もっともよくあてはまるものを記号で答えなさい。()
S_N1 S_N2 E1 E2 S_N2Ar S_N1Ar
- (3) (2) が正しいとすると、ヨードエタンの濃度が2倍になると反応速度はどうなるか。()
また、水酸化ナトリウムの濃度が2倍になると反応速度はどうなるか。()

第6問 (ここまでの得点に不安がある人は) 次の(A)(B)いずれかの問いに答えなさい。(配点：最大20点)

(A) 次の各項目から2つを選び、できるだけ詳しく説明しなさい(1ページに収まる範囲であれば字数無制限)。

- (1) 1,4-ジメチルシクロヘキサンの異性体と安定な配座 (2) 速度支配と熱力学支配
(3) アルケンへの求電子付加反応の立体化学 (4) 交差アルドール反応

(B) 上記以外の有機化学(II)の授業の範囲で、配点が5点～10点程度の問題を2つ～4つ作り、その解答を記しなさい。