

問1 次の各問に答えなさい。

- (1) 水は $pK_a=15.74$ をもち、アセチレンは $pK_a=25$ をもつ。この二つのうちどちらがより酸性か、次の反応は起こるか、答えを説明しなさい。

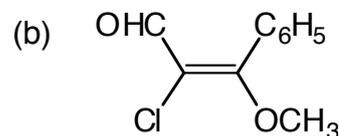
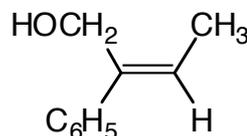


- (2) 分子式 C_7H_{14} のアルケンの異性体(環状およびシス-トランス異性体を含む)の構造をすべて描き、IUPAC名を記しなさい。なお、水素原子は省略してよい。

- (3) 次の共有結合分子の線結合構造を書き、どの結合が極性か、 $\delta+$ 、 $\delta-$ の符号を用いて結合の分極を示しなさい。



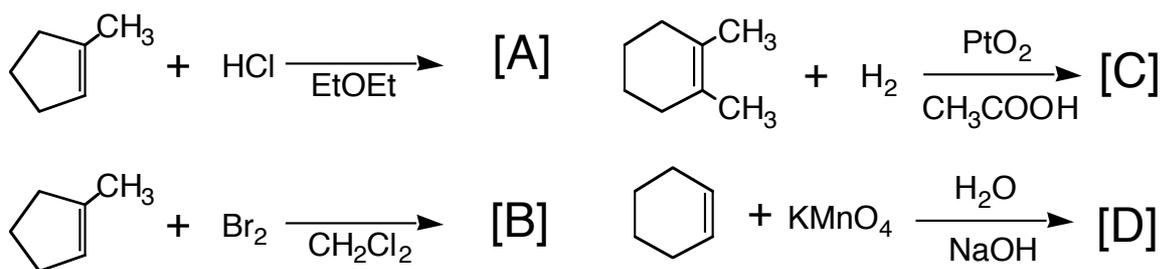
- (4) 次のアルケンに *E*- または *Z*-配置を含め、IUPAC名を記しなさい。



問2 次の化学用語を対比して説明しなさい。

- (a) 求電子試薬と求核試薬
 (b) 立体配置と立体配座
 (c) 遷移状態と反応中間体
 (d) アキシアル結合とエクアトリアル結合
 (e) ルイス酸とブレンステッド-ローリー酸

問3 次の反応の主生成物を推定しなさい。



問4 炭素数4のアルカンをラジカル塩素化し、二塩素化物のみを単離した。次の問いに答えなさい。

- (1) 9種類の二塩素化物の構造をかけ。ただし、光学異性体は考えなくてよい。また、水素原子は省略してよい。
- (2) (1) のなかで、不斉炭素を有する異性体をすべて選び、そのIUPAC名を記せ。
- (3) (1) のなかで、不斉炭素を2個有する異性体1種類について特殊な方法で光学分割を行い、光学異性体を分離した。それらのすべての構造を立体配置が明らかになるようかけ。
- (4) (3) の光学異性体の中で光学活性なものは何種類あるか。また、光学的に不活性な異性体があるとすればそれはなぜか。

問5 (1S,2S)-1,2-ジブromo-1,2-ジフェニルエタンのE2脱離で得られるアルケンの構造を示せ。(Newmanの投影式を使って説明せよ)

問6 次の架空の物語を読んで問いに答えなさい。

前回までのあらすじ

西暦2199年、地球外生物探査のために一隻の宇宙船が地球を離れたが、事故により「カクエイ」と呼ばれる高等生物が支配する惑星「出光(デビカリ)」に不時着した。その星には、有機化合物や有機化学という学問は存在していなかったため、生き残った乗員は「マキコ」、「ナオキ」という二人(?)の「カクエイ」一族の指導者と相談し、宇宙船から運び出したわずかな有機化合物を原料にし、有機合成を繰り返しながら救助を待つことにした。

不時着から地球時間で2年が経過した。この間に有機化学の大系も整い、また、救援船からの通信も届いたので生き残った乗員たちの顔にも笑顔が戻ってきた。そんなある日、大きな問題が持ち上がった。首都の図書館から"トラキチ"(スーパー、フケカ、ダカオを神と崇めるカルト集団)の予言者が書いた古文書が発見されたのだが、そこには「デビカリ歴1999年7の月、IHCUGIHSINという名の留年魔王が学生を恐怖のどん底へ突き落とす」と書かれていた。これを読んだカクエイ一族は震え上がった。なぜならこれを防ぐ不思議な呪文も書かれていたはずなのに、サッチー、ミッチーという意地悪魔女のために肝心の部分が消えて読めなくなっていたのである。そこで諸君の使命だが、呪文の解読を手伝い、カクエイ一族との友好関係に協力してほしい。

ハロゲン化アルキルの求核置換反応のメカニズムは大別して $\text{S}_{\text{N}}2$ 、 $\text{S}_{\text{N}}1$ の二種類がある。前者は $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応で遷移状態では見かけ上5価の炭素が存在し、求核試薬が近づくのと脱離基が離れるのが同時に起こる。従って反応速度は $\text{S}_{\text{N}}2$ 次の反応速度式に従う。また、反応速度は基質の構造にも影響され、ハロゲン化アルキルを例にとると $\text{R}^3\text{C-X} > \text{R}^2\text{C-X} > \text{R}^1\text{C-X}$ (級数)、 $\text{R-X} > \text{R-X} > \text{R-X}$ (ハロゲンの種類)の順に反応性は低下する。また、反応に伴い立体化学は $\text{S}_{\text{N}}2$ する。一方、後者では反応は $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応で進行し、その律速段階は $\text{R}^3\text{C-X}$ が生成する段階である。従ってその速度は $\text{S}_{\text{N}}1$ の濃度に依存する $\text{S}_{\text{N}}1$ 次の速度式に従う。また、そのメカニズムからも明らかのように、立体化学は $\text{S}_{\text{N}}1$ する。ハロゲン化アルキルの濃度を4倍にし、求核試薬の濃度を1/2にして反応を行うと前者では速度は $\text{S}_{\text{N}}2$ 倍後者では $\text{S}_{\text{N}}1$ 倍になる。

おまけ (場合によってはボーナスポイントあり)

授業に関する要望、感想があれば自由に書いてください。