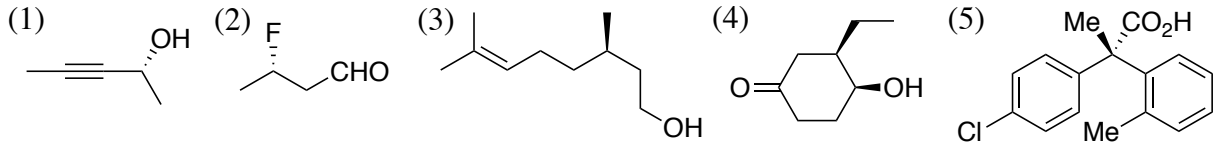


問1.



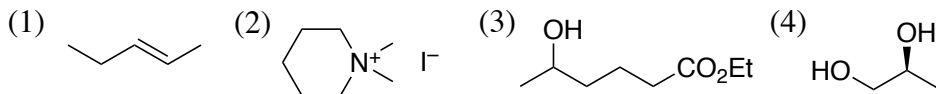
問2. $2 < 1 < 3 < 4$

(理由) 分子量が同程度の **1** と **2** を比較すると、**1** の方が水素結合によって分子間力が大きく、沸点が高い。**1** と **3** を比較すると、分子量が大きい **3** の方が沸点が高い。**4** は炭化水素であり分子間力が大きくないが、分子量が他に比べて圧倒的に大きい ($M_w = 198$) ので、最も沸点が高い。

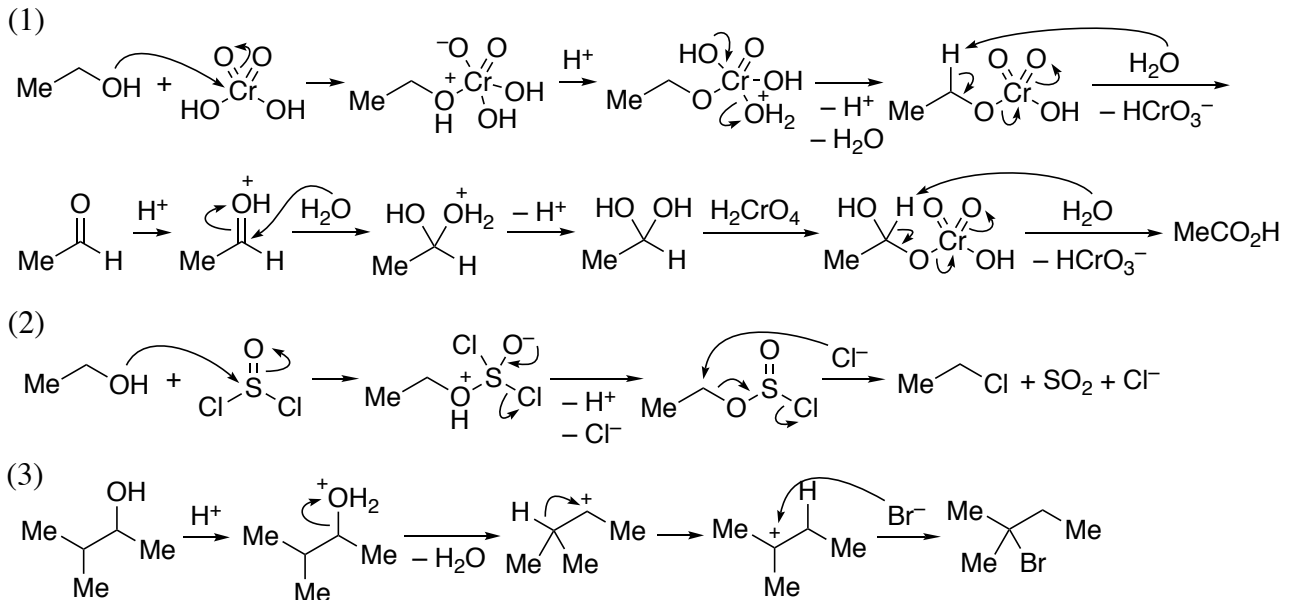
問3. $3 > 2 > 1 > 4$

(理由) メチル基の C-H 結合の σ 軌道とカルボカチオンの空の p 軌道が超共役することにより、p 軌道に電子が供与され、カチオンが安定になる。そのため、電子供与性のメチル基をより多くもつ炭素原子上のカルボカチオンほど、より安定になる。トリフルオロメチル基は電子求引性の置換基であり、カルボカチオンがより電子不足になり、**4** 由来のカルボカチオンを不安定にする。

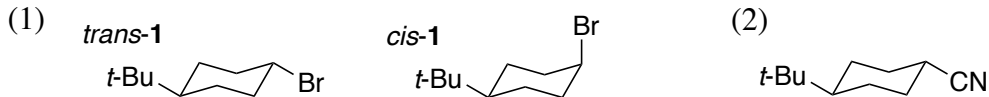
問4.



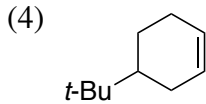
問5.



問6.

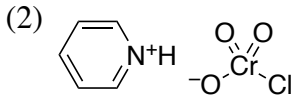
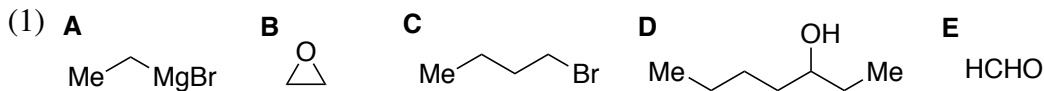


- (3) 第三ブチル基は非常にかさ高いため、**1** の最安定配座はほとんど環反転しない。*trans*-**1**の最安定配座では、C-Br結合の背面に求核剤であるCN⁻が接近すると、CN⁻が3位および5位炭素上のアキシアル水素原子の立体反発を受けるため。



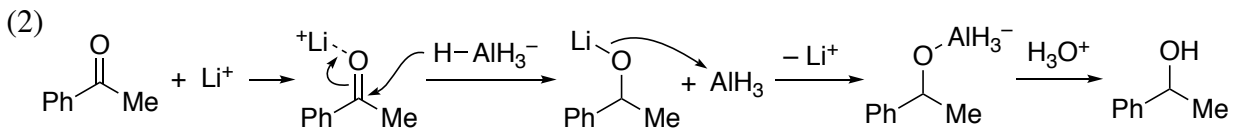
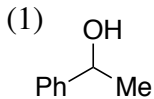
- (5) *trans*-**1** の最安定配座では、臭素原子がエクソトリアル位にあり、そのアンチ位に水素原子が存在しない。そのため、E2脱離がおこりにくくなっている。

問7.



- (3) この酸化反応は無水条件で行われており、カルボン酸への酸化でみられるアセタール中間体がほとんど生成しないから。

問8.

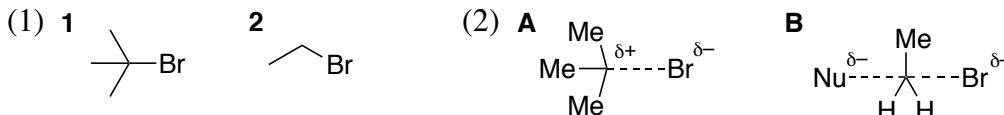


- (3) 光学活性な還元剤を用いることにより、*R* 体の生成に至る遷移状態と、*S* 体の生成に至る遷移状態が互いにジアステレオマーの関係になり、エネルギー差を生じるから。

(4) $[\alpha]_D^{23} -38.4$ (*c* 1.00, cyclopentane)

(5) $[\alpha]_D^{23} +60.0$ (*c* 1.00, cyclopentane)

問9.



- (3) (a) (理由)(a)では出発物から遷移状態 **A** に至る過程で、分極が大きくなる。プロトン性極性溶媒を用いると、出発物よりも分極した遷移状態が溶媒和により相対的に大きな安定化を受け、活性化エネルギーが小さくなるから。