

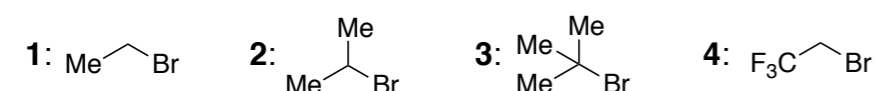
問1. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように記せ。

- (1) (*R*)-3-pentyn-2-ol (2) (*S*)-3-fluorobutanal
 (3) (*R*)-3,7-dimethyl-6-octen-1-ol (4) (3*R*,4*S*)-3-ethyl-4-hydroxycyclohexan-1-one
 (5) (*S*)-2-(4-chlorophenyl)-2-(2-methylphenyl)propanoic acid

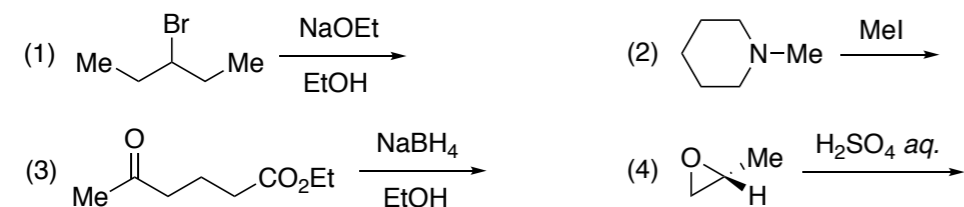
問2. 次の化合物 1-4 について、沸点が低いものから順に並べよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

- 1: CH₃CH₂OH 2: CH₃CH₂F 3: CH₃CH₂CH₂OH 4: CH₃(CH₂)₁₂CH₃

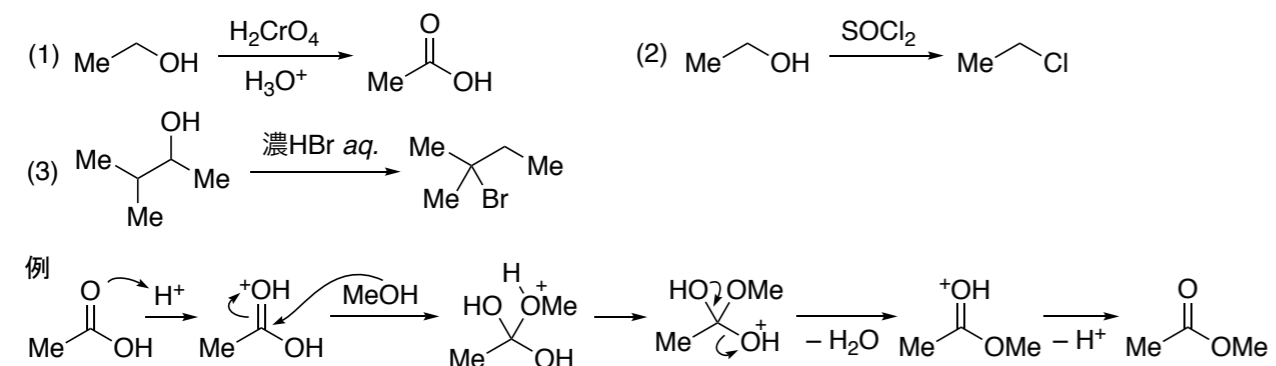
問3. 次の化合物 1-4 から生成するカルボカチオンについて、安定なものから順に並べよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



問4. 次の反応(1)-(4)について主生成物の構造式を記せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。



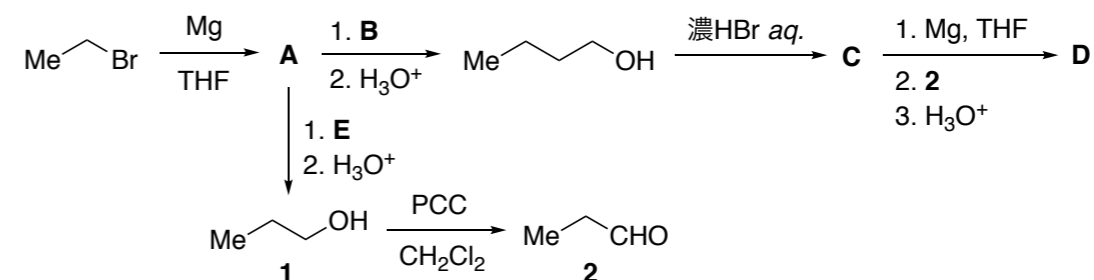
問5. 例にならって、次の反応(1)-(3)の反応機構を記せ。



問6. 1-ブロモ-4-(1,1-ジメチルエチル)シクロヘキサン(1)について、設問に答えよ。

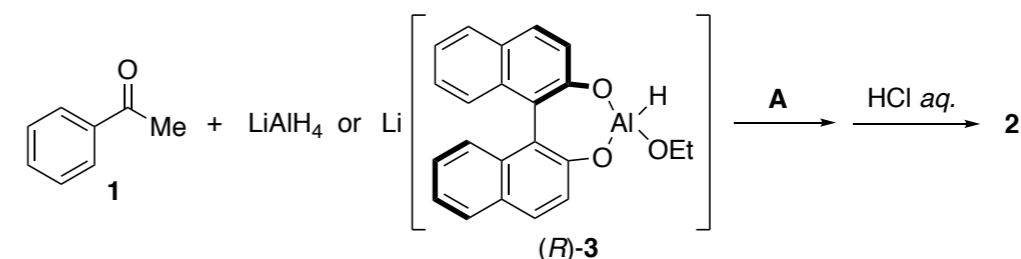
- (1) 化合物 1 には二つの立体異性体 *trans*-1 および *cis*-1 が存在する。それぞれの最安定な立体配座を記せ。
 (2) *cis*-1 とシアン化ナトリウムを DMSO 中で反応させた。主生成物の構造式を記せ。
 (3) (2)と同様に *trans*-1 とシアン化ナトリウムを反応させたが、反応はほとんど進行しなかった。その理由を説明せよ。
 (4) メタノール中で *cis*-1 とナトリウムメトキシドを反応させた。主生成物の構造式を記せ。
 (5) (4)の反応でも、*trans*-1 の反応は *cis*-1 よりも遅い。その理由を説明せよ。

問7. 次の合成経路について、設問に答えよ。



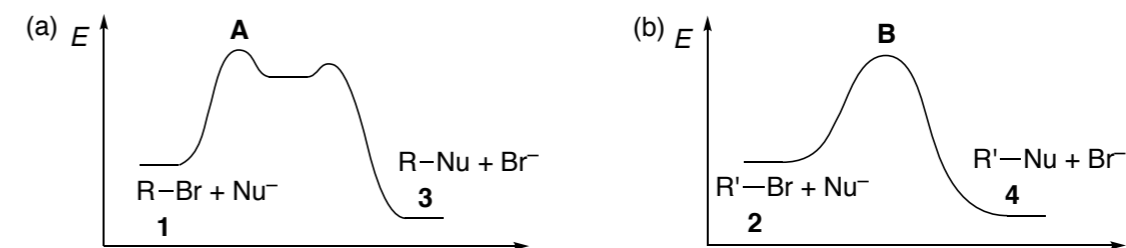
- (1) 化合物あるいは反応剤 A-E の構造式を記せ。
 (2) 酸化剤 PCC の構造式を記せ。
 (3) 一般に、クロム酸で第一級アルコールを酸化するとカルボン酸が生成するが、化合物 1 から 2 への反応では、カルボン酸ではなくアルデヒドが生成している。その理由を説明せよ。

問8. アセトフェノン(1)の反応について、設問に答えよ。



- (1) 化合物 1 に LiAlH₄ を反応させた場合の主生成物 2 の構造式を記せ。
 (2) (1)の反応の機構を問 5 の例にならって記せ。
 (3) 1 と LiAlH₄ との反応ではラセミ体の 2 が生成するのに対し、(R)-3 との反応では(R)-2 が(S)-2 よりも多く得られる。1 と(R)-3 の反応で、片方の鏡像異性体が多く得られる理由を説明せよ。
 (4) 30℃で化合物 1 を(R)-3 と反応させると、2 が[α]²³_D +38.4 (c 1.00, cyclopentane) で得られた。(R)-3 のかわりに(S)-3 を用いた場合に得られる生成物の比旋光度を示せ。
 (5) (4)の生成物は 64% ee であった。100% ee の(R)-2 の比旋光度を求めよ。

問9. 1-ブロモエタンおよび 2-ブロモ-2-メチルプロパンの求核置換反応について、設問に答えよ。



- (1) 図(a), (b)はそれぞれの反応のエネルギー図である。化合物 1, 2 の構造式を示せ。
 (2) 遷移状態 A, B の構造を示せ。なお、開裂あるいは生成しつつある結合は点線で示せ。
 (3) プロトン性極性溶媒によって加速される反応は(a), (b)のどちらか、示せ。また、その理由を説明せよ。