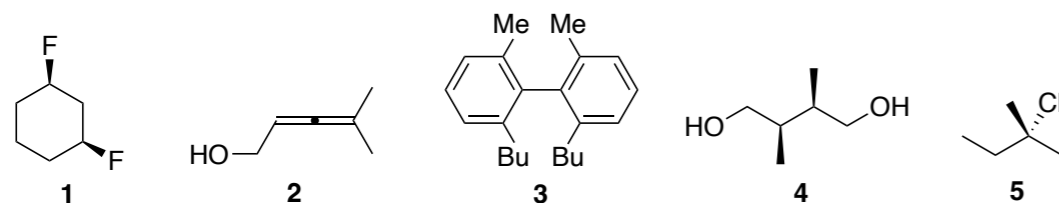


問1. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。

- (1) (3*S*,6*S*)-3,6-dimethyloct-1-yne (2) (*R*)-4-bromo-1-chloro-2-methylbutane
 (3) (*S*)-pentan-2-yl acetate (4) (1*S*,2*R*,5*S*)-5-ethyl-2-phenyl-1-cyclohexanol
 (5) (*R*)-butyl(2-methyl-2-propyl)phenylphosphine

問2. 次の化合物 1-5 のうちキラルな化合物を選び、記号を記せ。



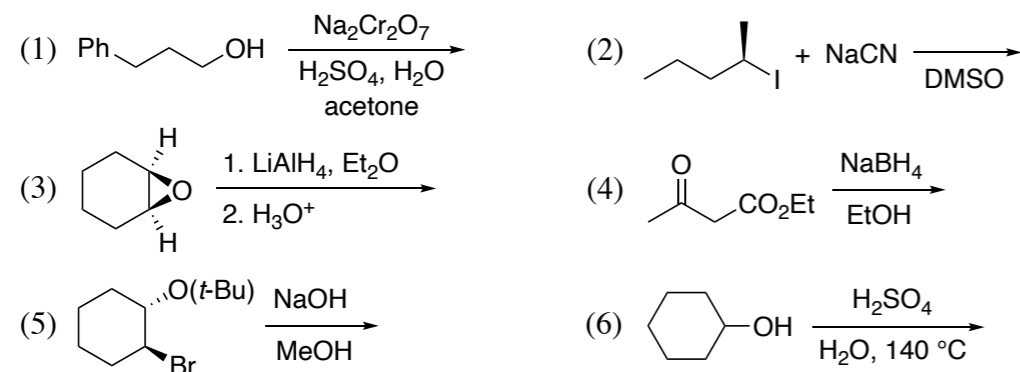
問3. 化合物 1-4 をについて p*K*_a が小さなものから順に並べよ。その理由を説明せよ。

- 1: (CH₃)₃COH 2: CH₃CH₂OH 3: CF₃CH₂OH 4: CH₃CH₂CH₂CH₃

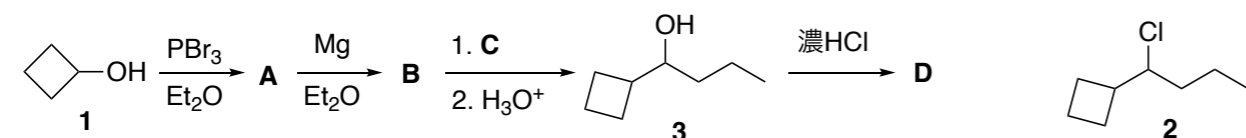
問4. 化合物 1-4 を水酸化ナトリウムの存在下で環状エーテルを形成した。1-4 を反応性の高いものから順に並べよ。その理由を説明せよ。

- 1: HOCH₂(CH₂)₂CH₂Br 2: HOCH₂(CH₂)₅CH₂Br 3: HOCH₂CH₂CH₂Br 4: HOCH₂CH₂Br

問5. 反応(1)-(6)について予想される主生成物の構造を示せ。必要に応じて立体化学を明示すること。

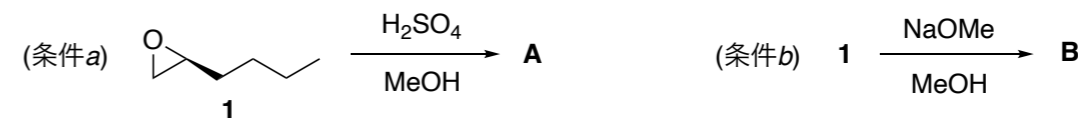


問6. 次の一連の反応を用いて化合物 1 から 2 の合成を試みた。しかし、最後の段階で 2 はほとんど得られず、かわりに化合物 D が生成した。この合成について、以下の設問に答えよ。



- (1) 化合物 A-D の構造式を示せ。
 (2) 化合物 B は単離、精製されることなく、反応溶液のまま C との反応に使用される。その理由を説明せよ。
 (3) 化合物 3 から D が生成する過程の反応機構を示せ。電子の動きを矢印で示すこと。
 (4) 化合物 3 から 2 を良好な収率で得るための方法を提案し、説明せよ。

問7. 下式のように反応条件を変えて化合物 1 とメタノールを反応させたところ、条件 a では化合物 A が、条件 b では B が主生成物として得られた。これらの反応について、以下の設問に答えよ。

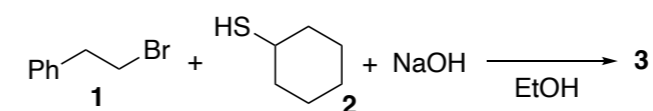


- (1) 化合物 A, B の構造式を示せ。立体化学を明示すること。
 (2) 各反応の反応機構を示せ。電子の動きを矢印で示すこと。
 (3) 条件 a と b で主生成物が異なる理由を説明せよ。

問8. DMF 中で 100% ee の (*S*)-2-ヨードオクタン ([α]_D = +48.6) とヨウ化カリウムを混合したところ、この溶液に含まれる 2-ヨードオクタンの比旋光度が変化した。この反応について、以下の設問に答えよ。

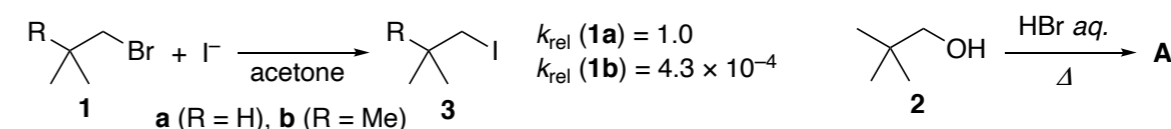
- (1) 1 時間反応させた後、この混合物から回収された 2-ヨードオクタンの比旋光度は +43.7 だった。この 2-ヨードオクタンに含まれる *S* 体と *R* 体の比を求めよ。
 (2) ヨウ化カリウムの使用量を 2 倍にして、その他の反応条件を変えずに反応させた場合、反応初期での比旋光度が変化する速度はどのように変化するか、説明せよ。
 (3) 溶媒の DMF の使用量を 2 倍にして、その他の反応条件を変えずに反応させた場合、反応初期での比旋光度が変化する速度はどのように変化するか、説明せよ。
 (4) この反応を長時間行った場合、2-ヨードオクタンの比旋光度は最終的にどうなるか、説明せよ。

問9. ハロアルカン 1、チオール 2 と水酸化ナトリウムをエタノール中で加熱したところ、選択的にチオエーテル 3 が生成した。この反応について、以下の設問に答えよ。



- (1) 化合物 3 の構造式を示せ。
 (2) 水酸化物イオンやエタノールは求核性を示すにもかかわらず、この実験ではアルコールやエーテルが生成しない理由を説明せよ。
 (3) 水酸化ナトリウムは強塩基であるにもかかわらず、1 由来のアルケン生成はほとんど確認されなかった。アルケンが生成しない理由を説明せよ。

問10. 化合物 1, 2 の反応について、以下の設問に答えよ。



- (1) 化合物 1a, 1b はどちらも第一級ブromoアルカンである。1a はヨウ化物イオンと反応し、3a を与えた。一方、1b はヨウ化物イオンとほとんど反応しなかった。1a と 1b の反応性の差を説明せよ。
 (2) 化合物 1b を合成しようと考え、化合物 2 を臭化水素酸中で加熱したところ、転位がおこり化合物 A が得られた。化合物 A の構造式を示せ。
 (3) 化合物 1b とヨウ化物イオンとの反応では、未反応の 1b が回収され、転位に起因する副生物は得られなかった。転位がおこりにくい理由を説明せよ。