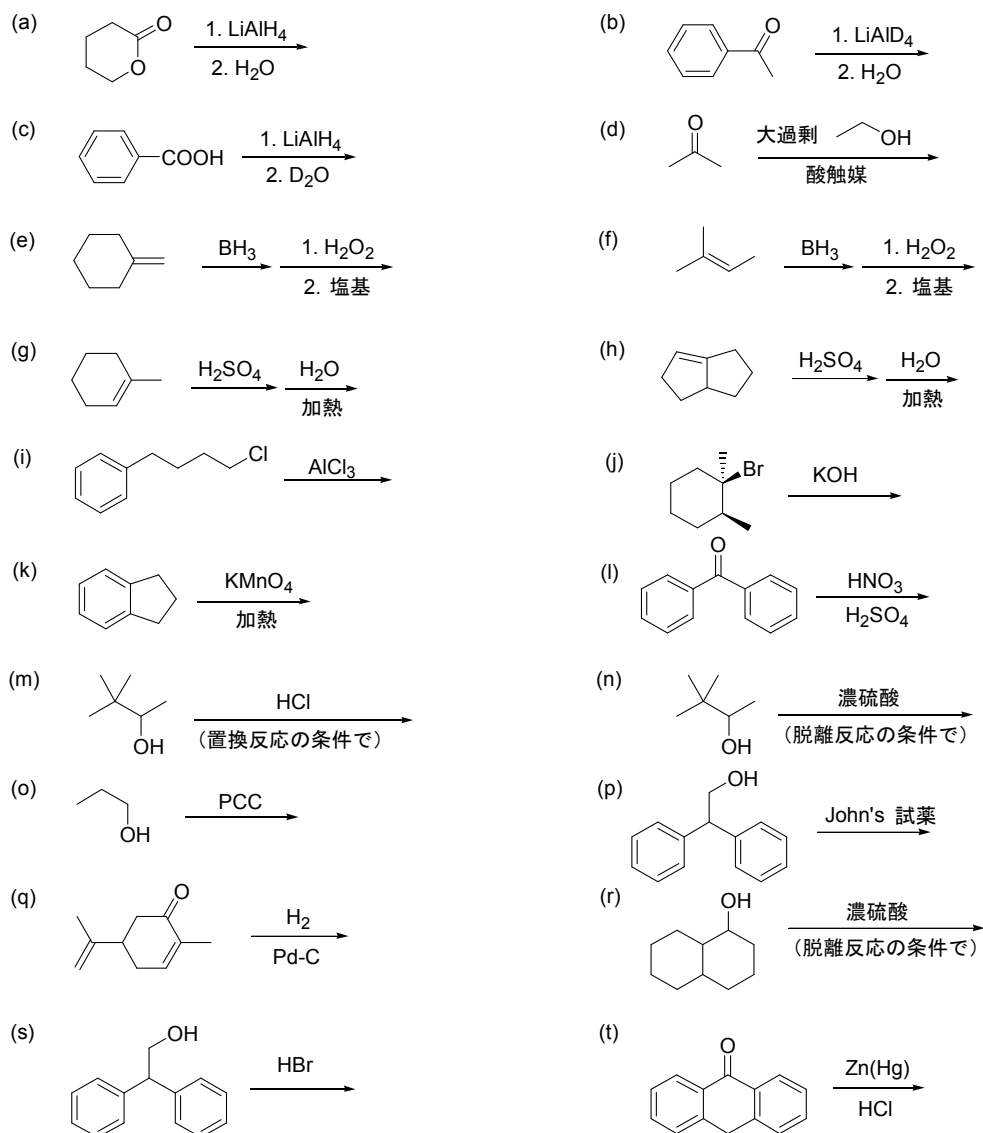


問題 1. 次の反応の主生成物を予想しなさい。立体異性体が生ずる場合にはすべての異性体を書きなさい。ただし、PCC はクロロクロム酸ピリジニウムである。

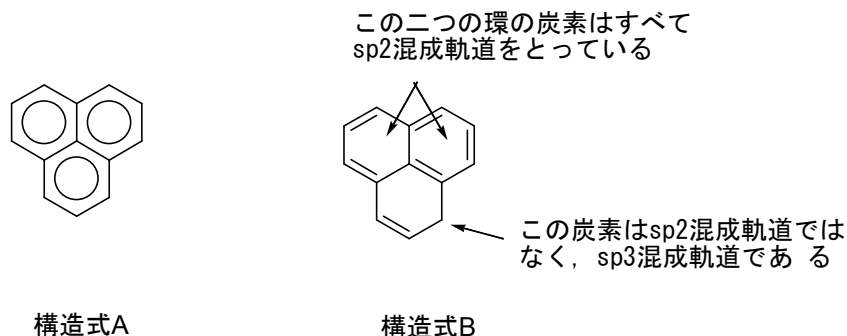
(各 2 点、合計 40 点)



問題 2. アントラセンとフェナントレンは縮合多環芳香族化合物であり、それぞれ 4 個と 5 個の重要な共鳴構造を書くことができる。以下の①～⑥の問に答えなさい。ただし、構造式や共鳴構造を答える問において、重複して同じ構造式や共鳴構造を書いた場合には減点する。(各 3 点、合計 18 点)

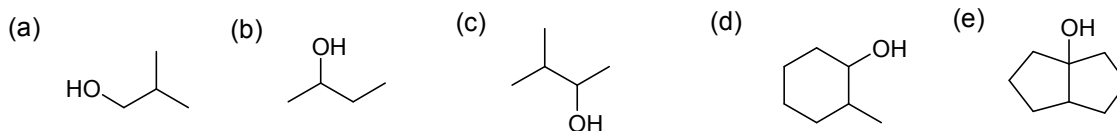
- ①アントラセンの共鳴構造式を書きなさい。ただし任意の極限構造から出発し、これから別の極限構造を誘導するときの電子の移動を表す巻き矢印を明記すること。解答欄にはアントラセンの $\sigma$ 結合のみの構造式を示したので、これに $\pi$ 結合と巻き矢印を書き込むことで解答しなさい。
- ②フェナントレンの共鳴構造式を書きなさい。ただし任意の極限構造から出発し、これから別の極限構造を誘導するときの電子の移動を表す巻き矢印を明記すること。解答欄にはフェナントレンの $\sigma$ 結合のみの構造式を示したので、これに $\pi$ 結合と巻き矢印を書き込むことで解答しなさい。
- ③アントラセンでもっとも短い結合はどれか、回答欄の構造式に矢印で答えなさい。
- ④フェナントレンでもっとも短い結合はどれか、回答欄の構造式に矢印で答えなさい。
- ⑤アントラセンの一塩素化体の構造式をすべて書きなさい。
- ⑥フェナントレンの二塩素化体の構造式をすべて書きなさい。

問題 3. 下の構造式 A のようにベンゼン環の非局在化を円で表すと、すべての炭素原子が  $sp^2$  混成軌道をとっているかのように見える。しかし、この分子を Kekulé 構造式 (構造式 B) で示すと、各炭素の価数が 4 である限り、すべての炭素原子が  $sp^2$  混成軌道をとることは不可能である。(言い換えれば、3つのベンゼン環からなる縮合多環芳香族化合物にはアントラセンとフェナントレンの 2つしか存在しないことになる。さらに言えば、構造式 A は誤った構造式である。) このため、この分子は実在したとしても不安定である。このことを念頭に置き、4つのベンゼン環からなる縮合多環芳香族化合物の構造をすべて書きなさい。 (10 点)



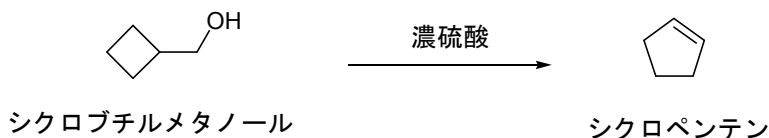
問題 4. 塩化アシル (一般式は  $RCOCl$ ) に  $AlCl_3$  を作用させるとアシリニウムイオン (acylium ion, 一般式は  $RCO^+$ ) が生成する。①アシリニウムイオンの Kekulé 構造式を書きなさい。②アシリニウムイオンの Lewis 構造式を書きなさい。③アシリニウムイオンの共鳴構造を書きなさい。④③の共鳴構造でもっとも寄与の大きい極限構造はどれか。(各 2 点、合計 8 点)

問題 5. ヒドロホウ素化とその後の酸化反応により次の (a) ~ (e) アルコールを合成するためには、どのようなアルケンを用いたらよいか。その構造を答えなさい。(各 2 点、合計 10 点)

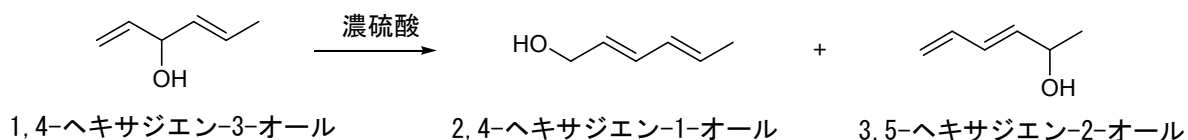


問題 6. 電子の移動を示す巻き矢印を用いて (a) ~ (c) の反応機構を示しなさい。(各 5 点、合計 25 点)

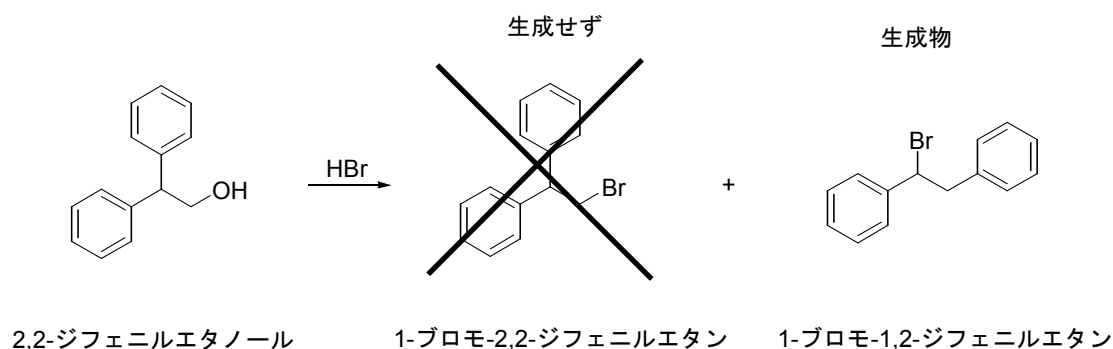
(a) シクロブチルメタノールを濃硫酸と反応させたところ、シクロペンテンが生成した。このときの反応機構を巻き矢印により示しなさい。



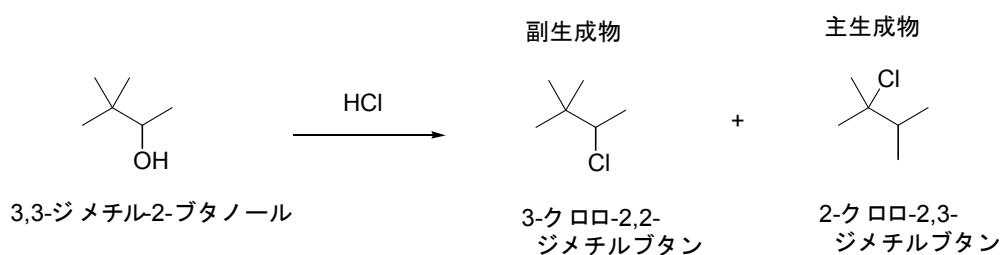
(b) 1,4-ヘキサジエン-3-オールを濃硫酸に溶解したら、2,4-ヘキサジエン-1-オールと 3,5-ヘキサジエン-2-オールの混合物に変換された。



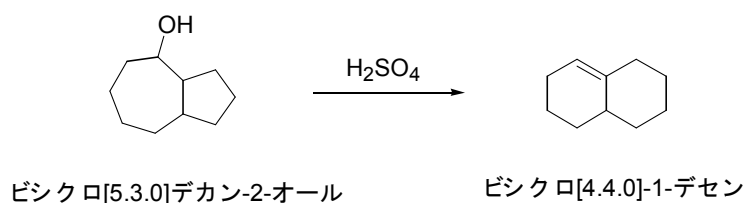
(c) 2,2-ジフェニルエタノールを HBr と反応させると、単にヒドロキシル基が臭素で置換された構造の 1-ブロモ-2,2-ジフェニルエタンは生成せず、その代わりに 1-ブロモ-1,2-ジフェニルエタンが生成した。



(d) 3,3-ジメチル-2-ブタノールを濃 HCl と反応させたところ、ヒドロキシル基が塩素で置換された単純な置換生成物である 3-クロロ-2,2-ジメチルブタンは主生成物ではなく、2-クロロ-2,3-ジメチルブタンが主生成物として生成した。



(e) ビシクロ[5.3.0]デカン-2-オールを濃硫酸と反応させたところ、ビシクロ[4.4.0]-1-デセンが生成した。



問題 7. 次の (a) ~ (f) を、Grignard 試薬を用いて合成するために必要となるハロゲン化アルキルとアルデヒド、またはケトンの構造式を書きなさい。複数の組み合わせが考えられる場合でも、答は一つの組み合わせだけ挙げればよい。(各 2 点、合計 8 点)

