

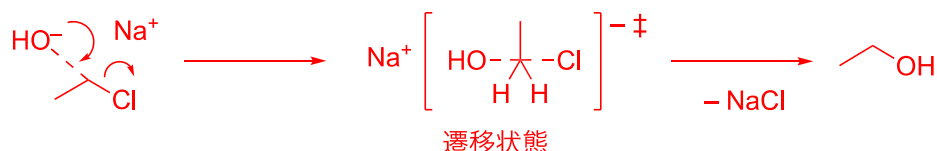
問題 1 (必修問題) 解答例

問 1 (1) $\text{HC}\equiv\text{CH}$, (2) $\text{HC}\equiv\text{CH}$, (3) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

問 2 (1) ΔG は負 理由: $\Delta H = 339 + 381 - (381 + 410) = -71 \text{ kJ/mol}$, 反応前後で分子数が変化しないので $\Delta S \sim 0$ より, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \sim \Delta H < 0$

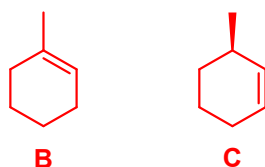
(2) $v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NaOH}]$

(3)



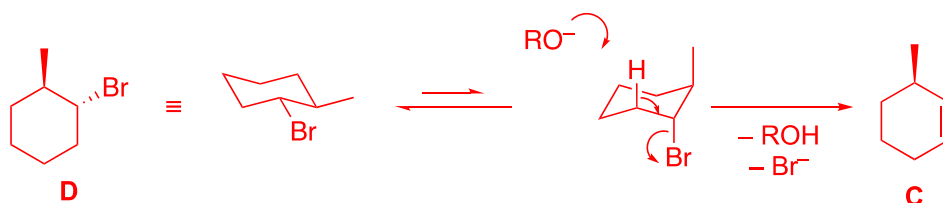
問 3 (1) (1*S*,2*R*)-1-bromo-2-methylcyclohexane

(2)



(3) **C** 理由: $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ が立体的に混み合っており, より立体的に空いたメチレンのプロトンを優先して引き抜くため

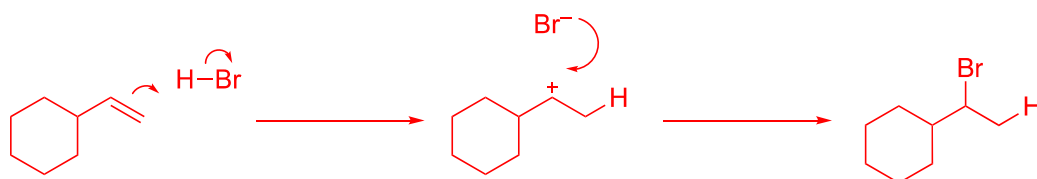
(4) **A** のジアステレオマーである **D** では, 下図のいす形配座において脱離基の **Br** とアンチペリプラナーの関係にある水素原子が 1 つしか存在しないため, **C** しか生成しない。



問題 2 (必修問題) 解答例

問 1

(1) **A** → **B**

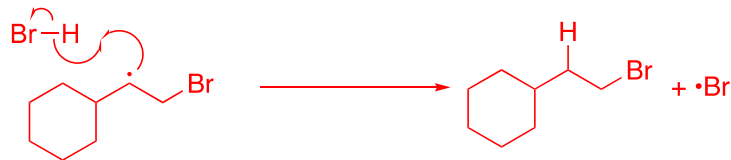


(2) A → E

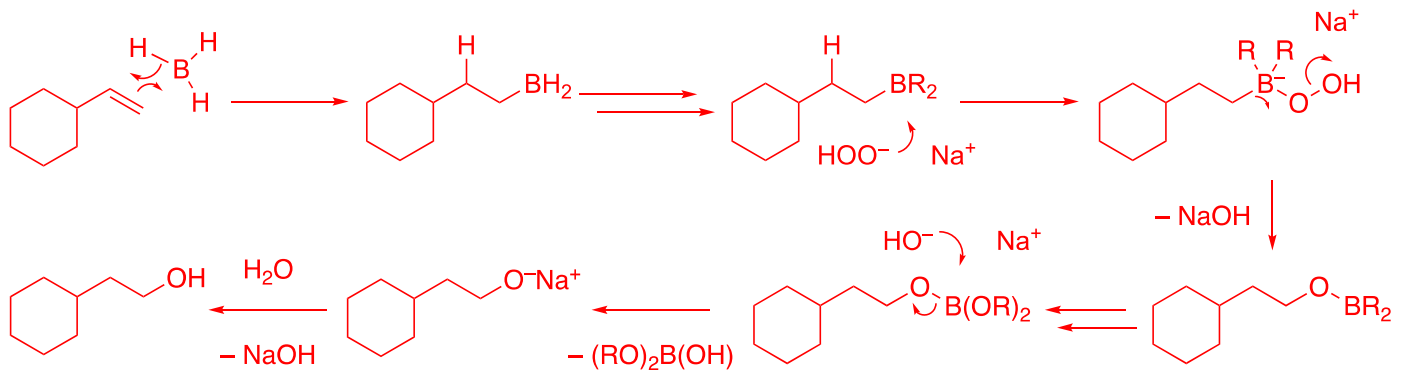
・開始段階



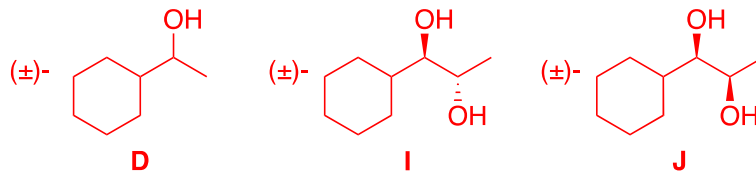
・成長段階



(3) A → G



問 2

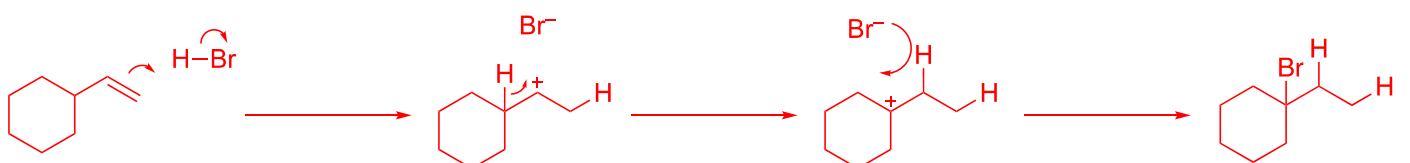


問 3 a: 1) O₃, 2) (CH₃)₂S

b: 1) Br₂, CCl₄, 2) NaNH₂ (過剰量), 3) H₂O

c: 1) NaNH₂, 2) CH₃I, 3) Na, NH₃ (液体)

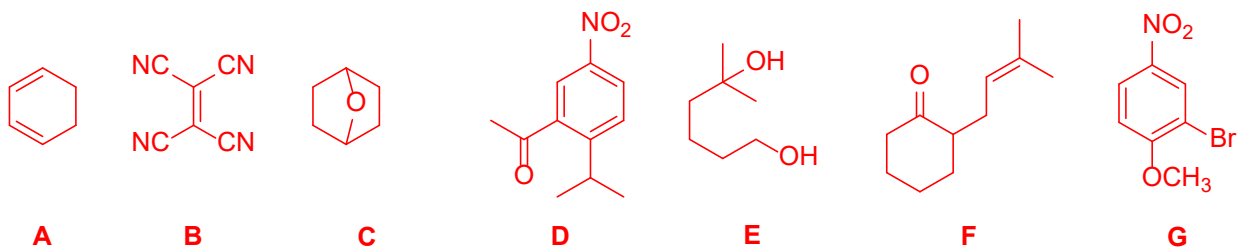
問 4 A → K



問題 3 (必修問題) 解答例

問 1

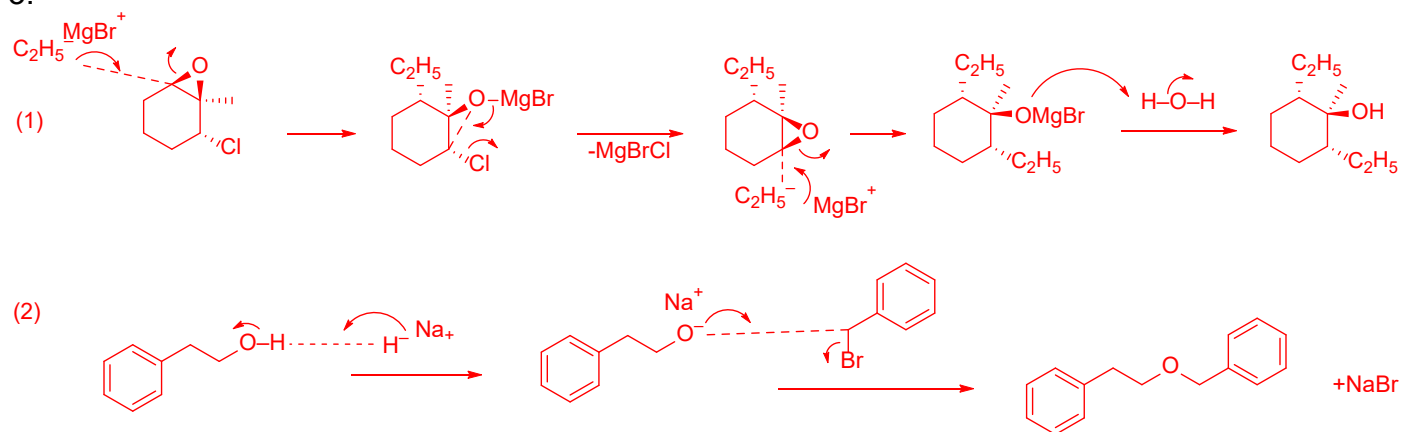
1



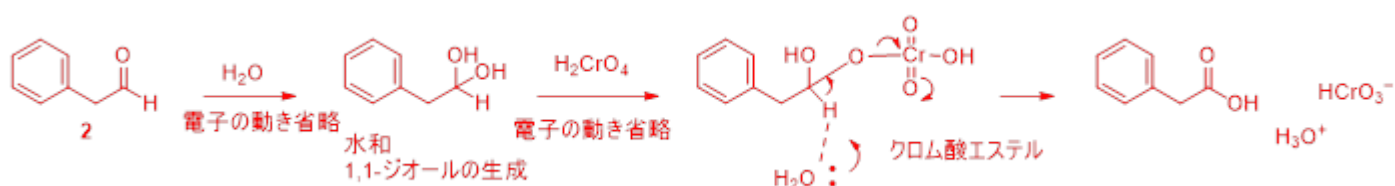
2. (中間体は略)

- a
- 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Et_3N
 - 2) $\text{Ph-C}\equiv\text{CLi}$
 - 3) H_2O
 - 4) Bu_4NF or H^+
- b
- 1) BH_3
 - 2) H_2O_2 , NaOH
 - 3) CH_3MgBr , H_2O
 - 4) H_2CrO_4 , H_2O 等

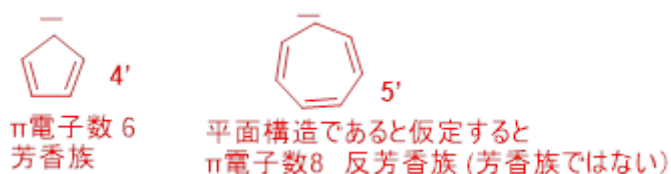
3.



問 2 まずアルコール **1** がクロム酸により酸化されアルデヒド **2** が生成する。アルデヒド **2** は水和され、アルコール (1,1-ジオール) が生じ、これがさらにクロム酸により酸化されるため、カルボン酸 **3** が生じた。

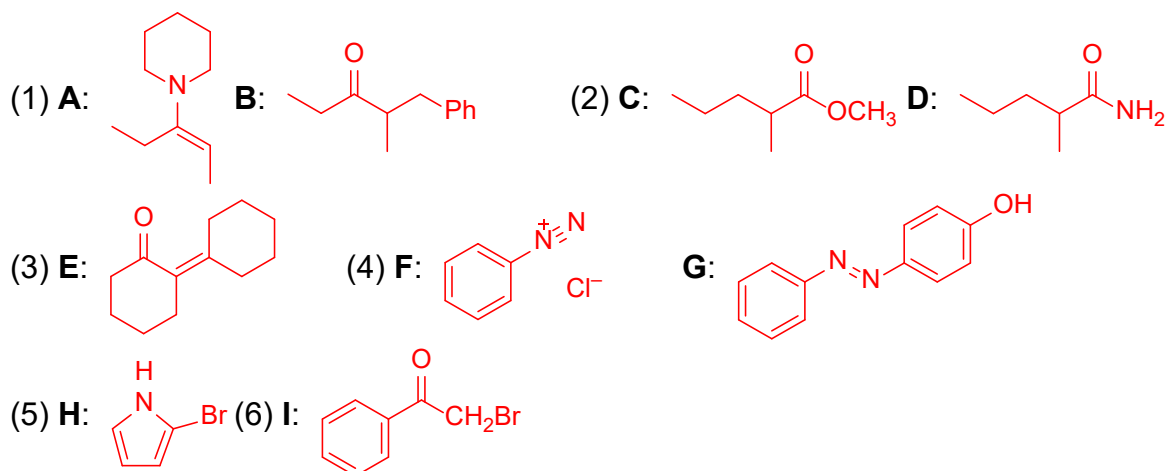


問 3 **4**、**5** をそれぞれ脱プロトンした共役塩基を **4'**と **5'**とすると、**4'**は π 電子が 6 個で安定な芳香族化合物であるのに対し、**5'**は芳香族ではない。したがって、脱プロトンした際に芳香族を与える **4** は、**5** に比べて大幅に脱プロトンし易く、 pK_a の値がはるかに小さい。



問題 4 (必修問題) 解答例

問 1 反応機構は省略

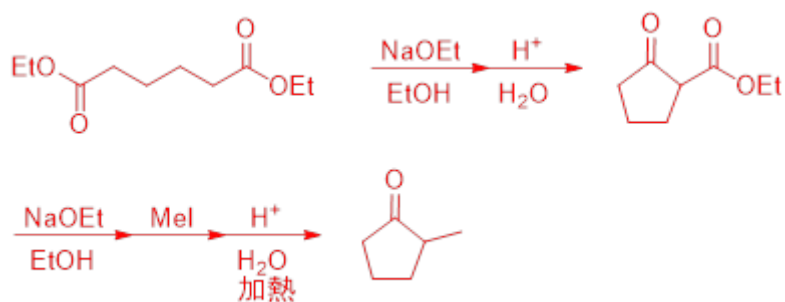


問 2

a) 1) Mg, 2) CO₂, 3) H⁺, H₂O b) 1) LiAlH(OtBu)₃, 2) H⁺, H₂O

c) 1) (Ph₃P⁺-CH(CH₃)₂ Br⁻ and BuLi) d) CH₂=CHCOCH₃, NaOH, 加熱

問 3



問題 5 (必修問題) 解答例

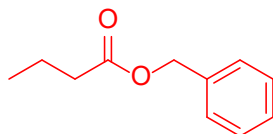
問 1

中性条件下では、アニリンの窒素はプロトン化されておらず、窒素の非共有電子対がベンゼン環の π 電子と共役する。この共役により、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のエネルギー差が小さくなり、アニリンの紫外可視領域での吸収は比較的長い波長 (230 nm) で観測される。

一方、酸性条件下では、アニリンの窒素がプロトン化され、孤立電子対がなくなる。そのため、ベンゼン環とアミノ基との共役がなくなり、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移のエネルギー差が大きくなる。

その結果、アニリンの紫外可視領域での吸収が短波長側 (203 nm) にシフトする。

問 2



分子式より、不飽和度が 5 なので、ベンゼン環の存在が示唆される。

IR スペクトルの 1737 cm^{-1} の吸収によりカルボニル基の存在が示唆される。

$^1\text{H NMR}$ スペクトルの 7.3 ppm 付近の 5H 分のシグナルより一置換ベンゼンの存在が分かる。

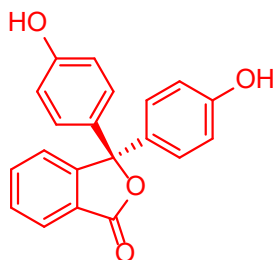
5 ppm 付近の 2H 分のシグナルより、 OCH_2 が存在し、 CH_2 にはベンゼン環、カルボニルあるいは 4 級炭素がついている。

0.9~2.5 ppm 付近の 2H(t), 2H(m), 3H(t) のシグナルより、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ が存在し、末端の CH_2 には酸素はついていない。

$^{13}\text{C NMR}$ より、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの考察と矛盾はなく、170-180 ppm 付近のシグナルより、エステル基の存在が分かる。

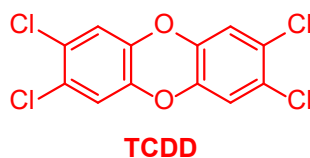
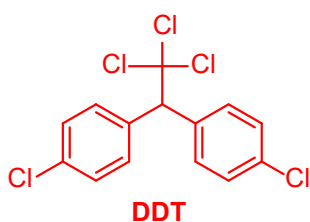
問題 6 (選択問題) 解答例

問 1



π 共役系が切断され、(HOMO-LUMO の幅が広くなり) 可視光を吸収しなくなるから。

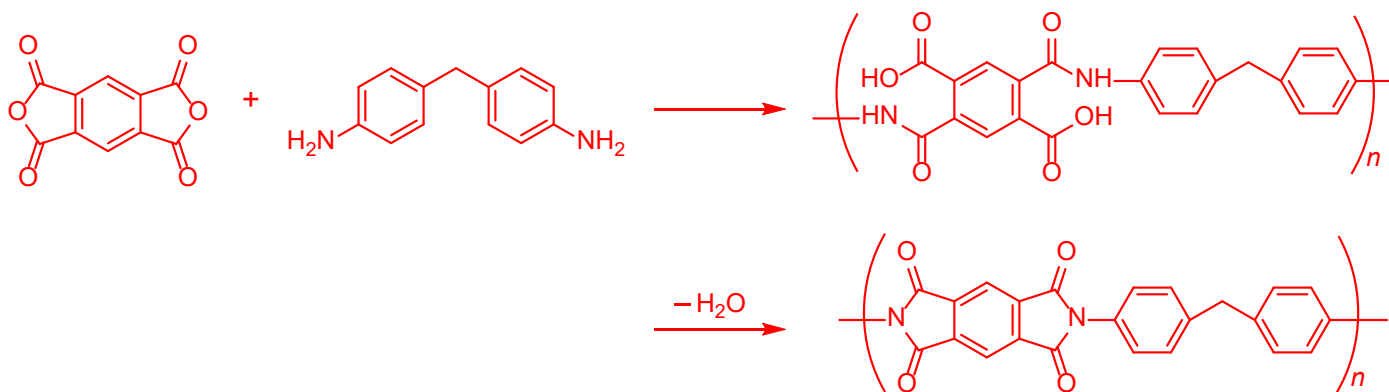
問 2



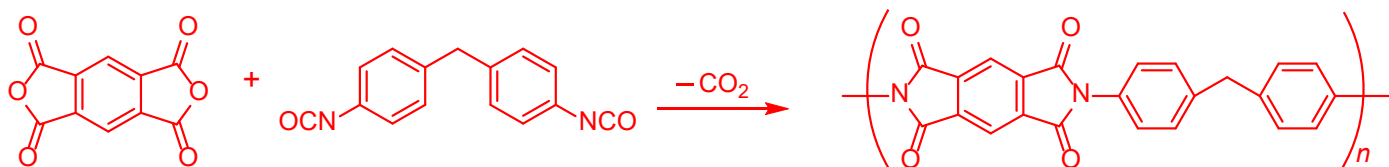
問題 7 (選択問題) 解答例

(1)

解答例①



解答例②



(2)

