

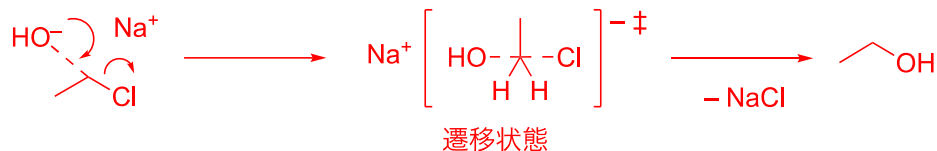
問題 1 (必修問題) 解答例

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, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \sim \Delta H < 0$

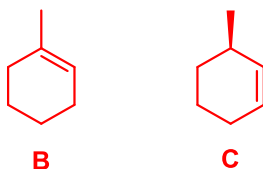
(2) $v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NaOH}]$

(3)



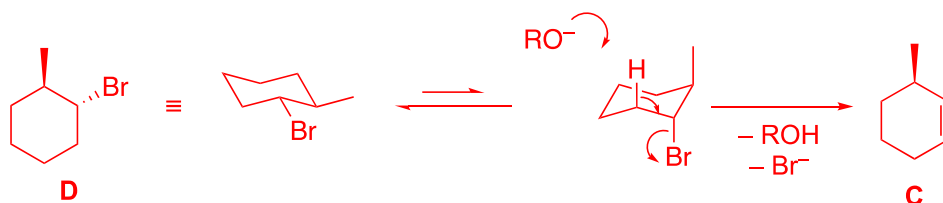
問 3 (1) (1*S*,2*R*)-1-bromo-2-methylcyclohexane

(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

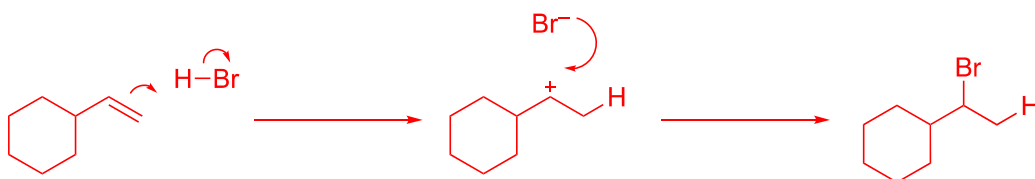
(4) **A** のジアステレオマーである **D** では, 下図のいす形配座において脱離基の **Br** とアンチペリプラナーの関係にある水素原子が 1 つしか存在しないため, **C** しか生成しない。



問題 2 (必修問題) 解答例

問 1

(1) **A** → **B**

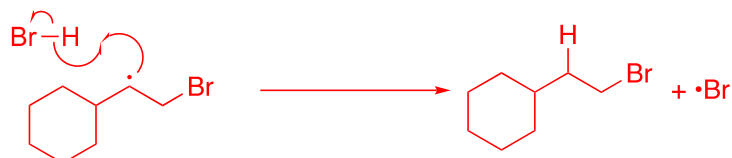


(2) A → E

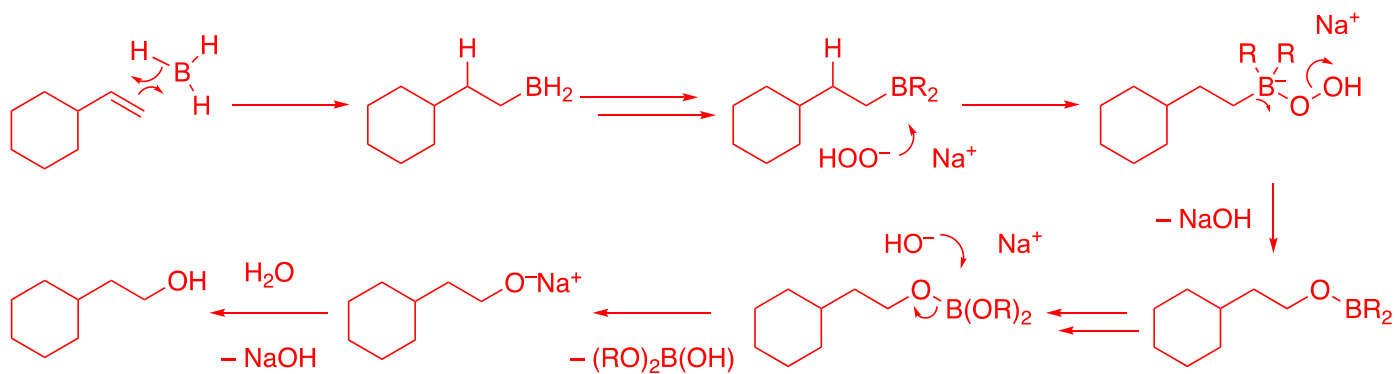
・開始段階



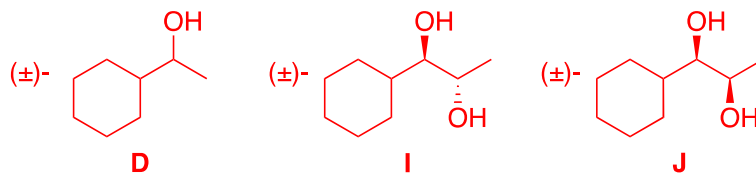
・成長段階



(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)

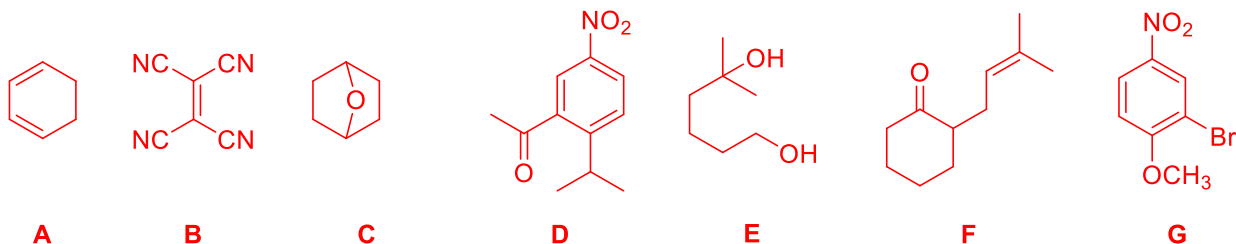
問 4 A → K



問題 3 (必修問題) 解答例

問 1

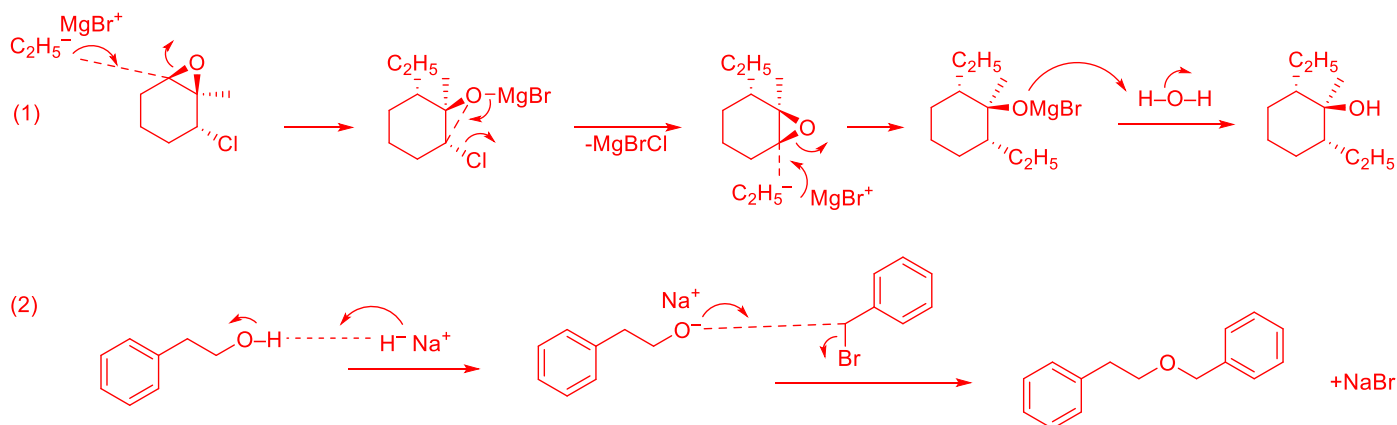
1



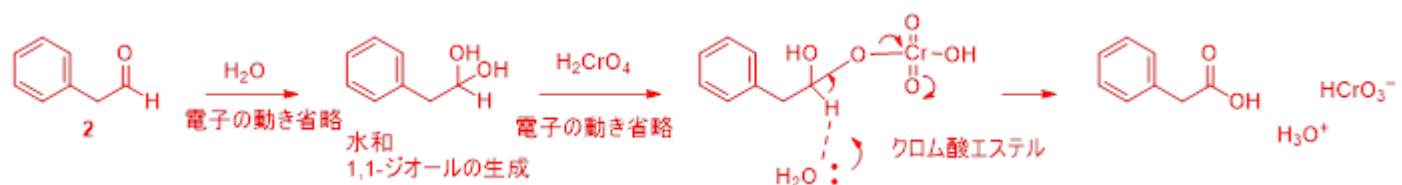
2. (中間体は略)

- a 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Et_3N
 2) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CLi}$
 3) H_2O
 4) Bu_4NF or H^+
- b 1) BH_3
 2) H_2O_2 , NaOH_3
 3) CH_3MgBr ; H_2O
 4) H_2CrO_4 , H_2O 等

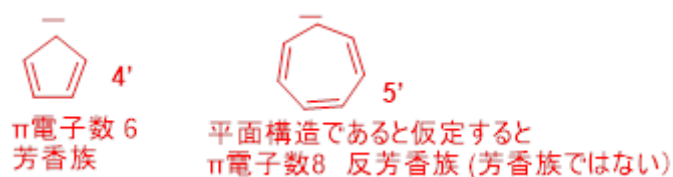
3.



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。

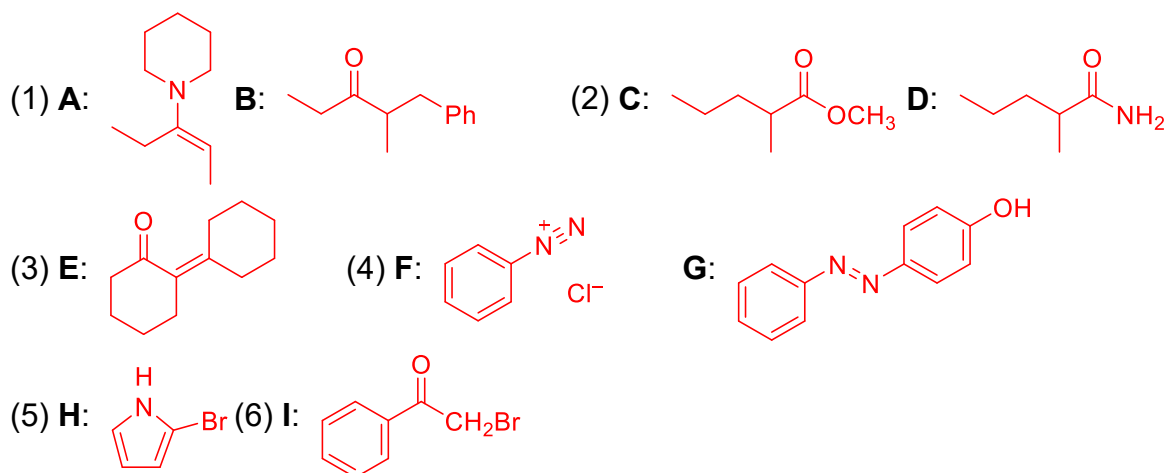


問 3 **4**, **5** をそれぞれ脱プロトンした共役塩基を **4'**と **5'**とすると, **4'**は π 電子が6個で安定な芳香族化合物であるのに対し, **5'**は芳香族ではない。したがって, 脱プロトンした際に芳香族を与える **4** は, **5** に比べて大幅に脱プロトンし易く, pK_a の値がはるかに小さい。



問題4（必修問題） 解答例

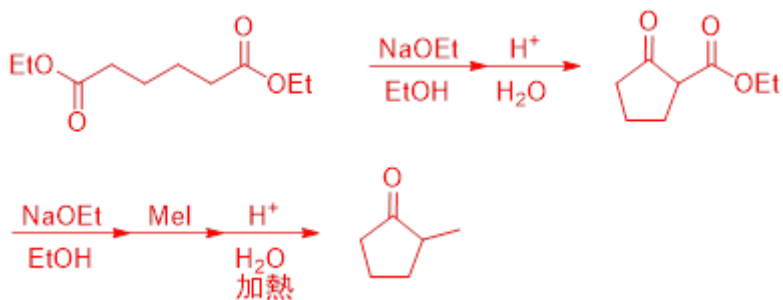
問1 反応機構は省略



問2

a: 1) Mg, 2) CO₂, 3) H⁺, H₂O *b:* 1) SOCl₂, 2) LiAlH(OtBu)₃, 3) H⁺, H₂O
c: 1) (Ph₃P⁺-CH(CH₃)₂ Br⁻ and BuLi) *d:* CH₂=CHCOCH₃, NaOH, 加熱

問3



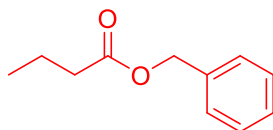
問題 5（必修問題） 解答例

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。

^1H 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。

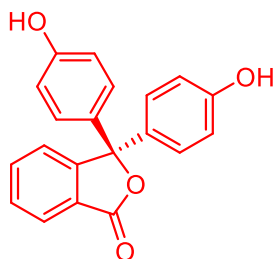
5 ppm 付近の 2H 分のシグナルより、 OCH_2 が存在し、 CH_2 にはベンゼン環、カルボニルあるいは4級炭素がついている。

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}C NMR より、 ^1H 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。

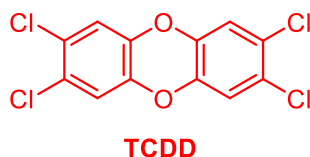
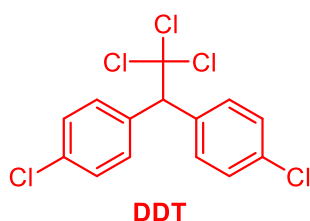
問題 6（選択問題） 解答例

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。

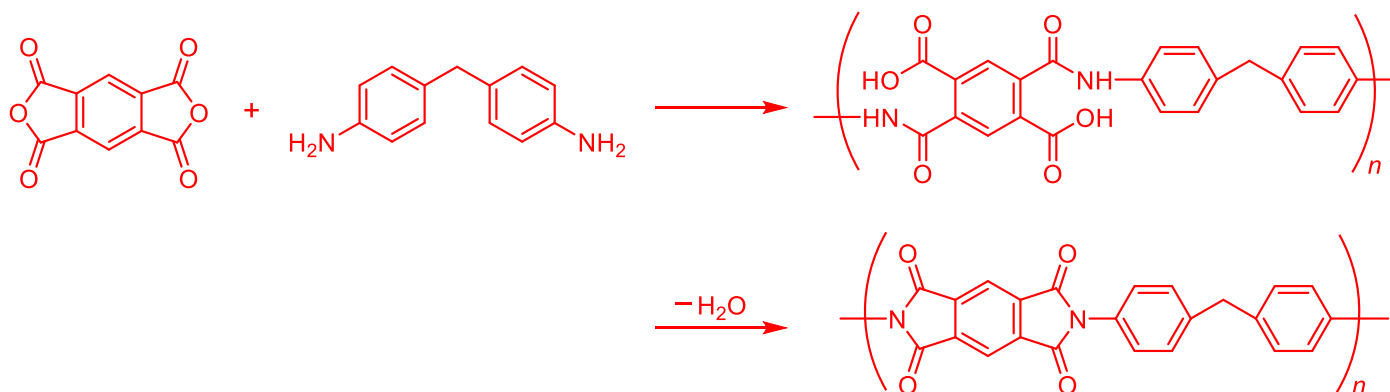
問 2



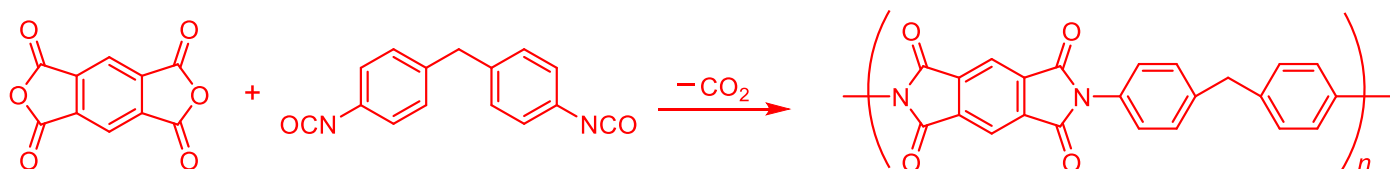
問題 7（選択問題） 解答例

(1)

解答例①



解答例②



(2)

