

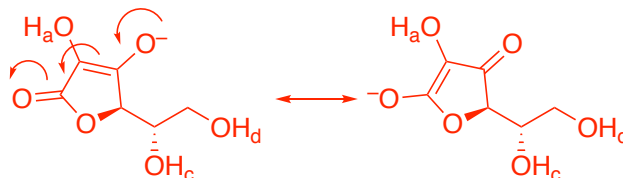
問題 1 (必修問題) 解答例

問 1 (E)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol

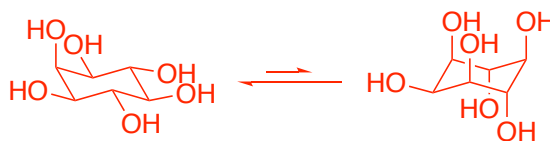
問 2 $100 \times (49-1)/(49+1) = 96\%$

問 3 S

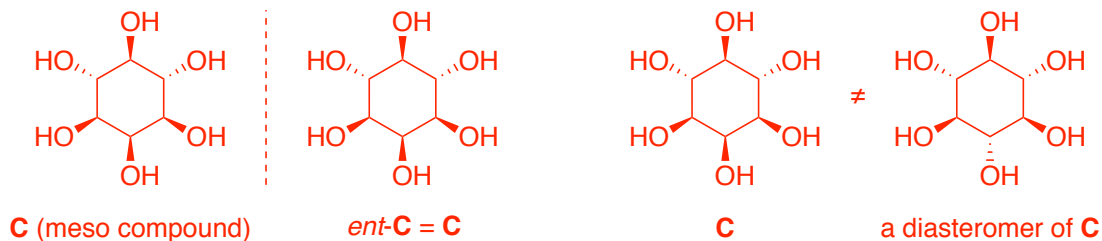
問 4 H_b 理由：化合物 **B** の共役塩基が、下記の共鳴構造により安定化されるため



問 5 左側のいす形配座の方が安定であり、平衡は左側に偏っている



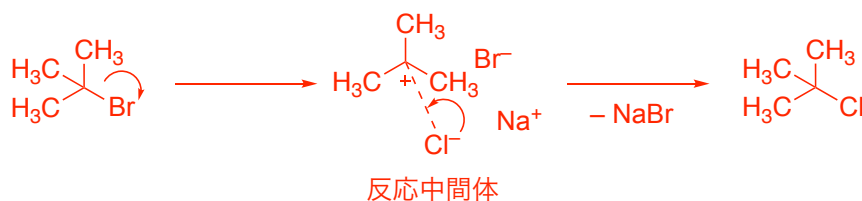
問 6 エナンチオマー：存在しない 理由：化合物 **C** がメソ体で分子内に対称面が存在するため
ジアステレオマー：存在する 理由：化合物 **C** のヒドロキシ基の立体化学が1つ異なるものは、エナンチオマーの関係にない立体異性体であるジアステレオマーになるため



問題 2 (必修問題) 解答例

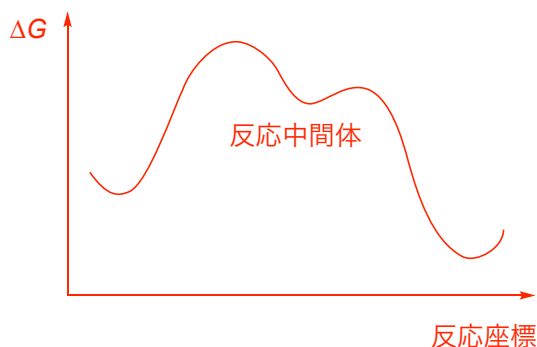
問 1

(1)

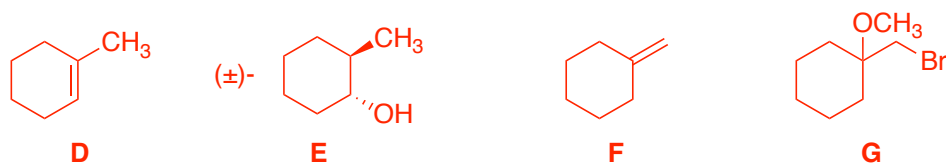


(2) $\Delta H^\circ = (272 + 410) - (331 + 370) = -19 \text{ (kJ/mol)}$

(3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で、 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S \sim 0$ より $\Delta G \sim \Delta H < 0$ を踏まえてエネルギー図を示す

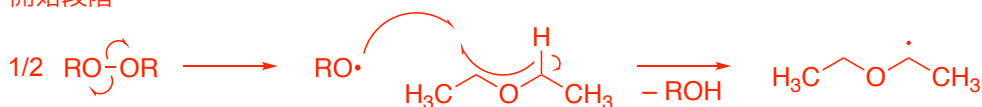


問 2

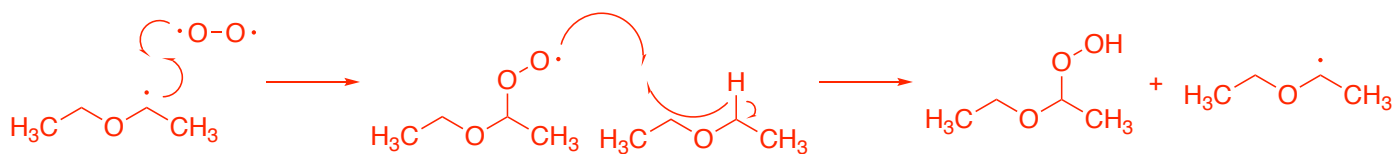


問 3 (1)

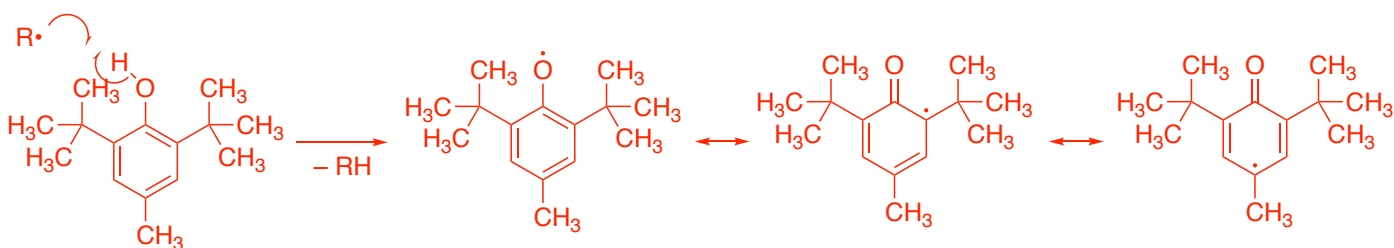
開始段階



成長段階



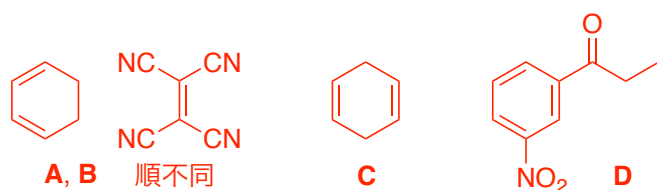
(2) 理由：下記の反応式のように、生じたラジカル種 **R•** が **BHT** と反応して非ラジカル種 **RH** と共鳴安定化された **BHT** 由来のラジカルを生成し、連鎖反応の速度が減弱するため



問題 3 (必修問題) 解答例

問 1

1



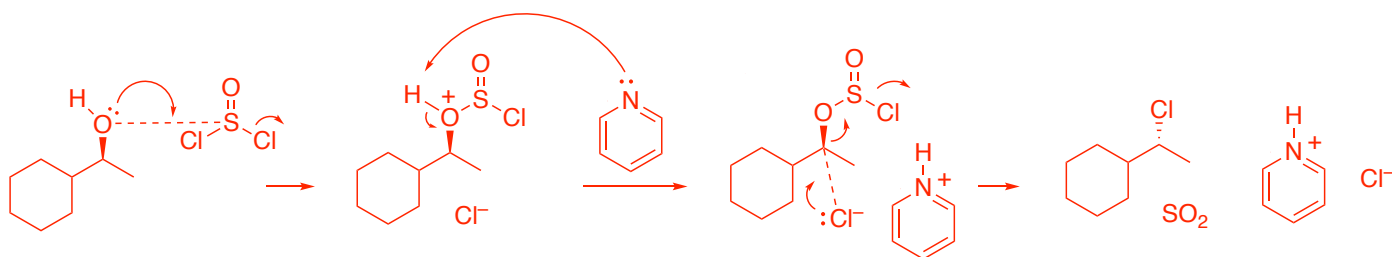
2. 中間体は割愛

a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, AlCl_3

b 1) BuLi , CH_3I . 2) Na , liq. NH_3 ; H_2O . 3) *m*-CPBA

c 1) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, Et_3N . 2) Mg . 3) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 4) H_3O^+ . 5) Bu_4NF , H_2O

3.



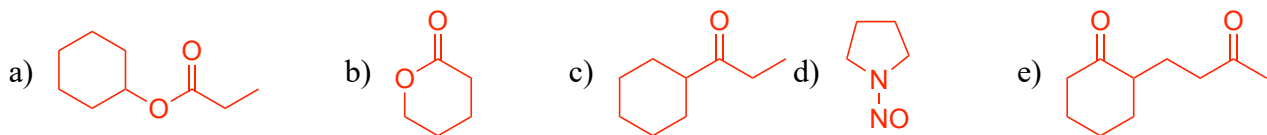
問 2 臭化アルキルのベンゼン溶液に KF を加えても、 KF はベンゼンに溶解しないため、反応は起こらない。しかし、この溶液に 18-crown-6 を加えると、18-crown-6 がカリウムイオンに配位することにより、カリウムイオンがベンゼンに可溶になり、その対アニオンであるフッ化物イオンもまたベンゼンに可溶となるため、ベンゼン中で置換反応が進行した。

問 3 **Z**

pK_a は物質の脱プロトンのし易さを示し、その値が小さいものほど、脱プロトンしやすく酸性度が高い水素を有する。**X**, **Y** を脱プロトンすると不安定なアルケニルアニオン種を生じるのに対し、**Z** を脱プロトンすると安定な芳香族のアニオン種を与えるため、**Z** の pK_a が最も小さい。

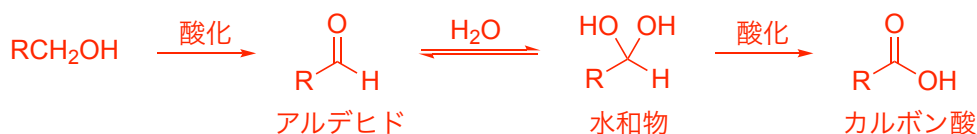
問題4（必修問題） 解答例

問1



問2

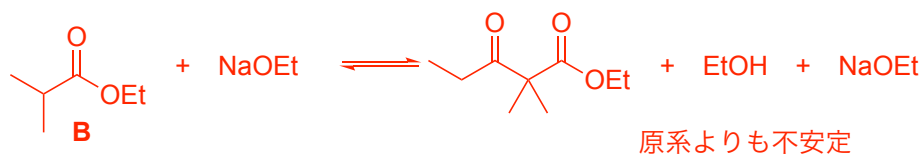
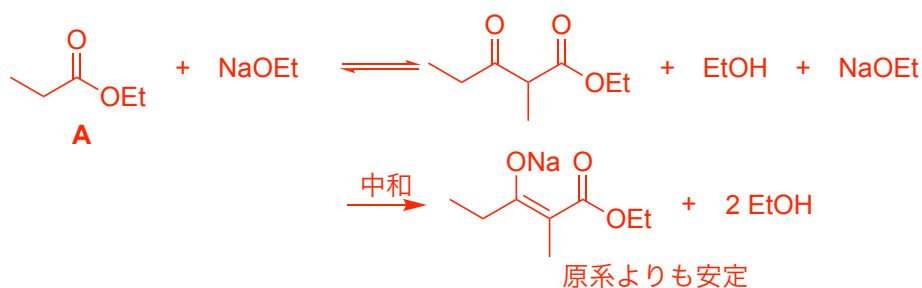
含水系で1級アルコールの酸化を行うと、生成するアルデヒドと水が反応し、下式に示すように、水和物が平衡的に反応系中で生成する。水和物は、**CHOH**の部分構造を持つために、さらなる酸化を受け、カルボン酸となる。以上の理由により、1級アルコールを酸化してアルデヒドを合成する際には、1,1-ジェミナルジオールが生じない無水系で反応を行う。



問3

A, **B** を用いてクライゼン縮合させたときの反応式は以下の通りとなる。

A を用いた場合は、**NaOEt** と活性メチレン化合物が反応（中和）することで、生成系が原系よりも安定となる。**B** を用いた場合はこの中和のプロセスがなく、生成系が原系よりも不安定となるため、縮合生成物がほとんど得られない。



問題 5 (必修問題) 解答例

問 1



$>3000\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Csp}^2\text{-H}$ の伸縮振動の存在

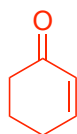
2200 cm^{-1} の $\text{C}\equiv\text{N}$ の伸縮振動の存在

問 2

溶液 **C**

1-ペンテン, 1,4-ペンタジエンの 2 二重結合は共役でないのに対して, 1,3-ペンタジエンは共役ジエンなので, 吸収波長が大きく長波長シフトするから。

問 3



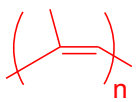
IR: カルボニル基の存在

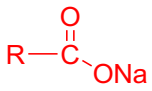
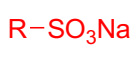
$^1\text{H-NMR}$: 二重結合についている H が 2 個, 飽和炭素に付いている H が, 2H, 4H 存在。
(環状構造を示唆)

$^{13}\text{C-NMR}$: 200 ppm 付近のピークはケトンの存在, その他 sp^2 炭素は 2 個, sp^3 炭素は 3 個

マスペクトルのピークと NMR より読み取れる炭素, 水素の数から, 分子式は $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ に決まり, 不飽和度が 4 となるが, sp^2 の炭素が 3 個なので, 環状構造が確定する。

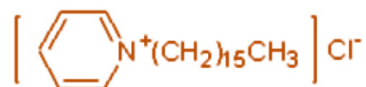
問題 6 (選択問題) 解答例

問 1 ア 硫黄 イ 加硫  正解はシス 100%であること

問 2 「アニオン性」  

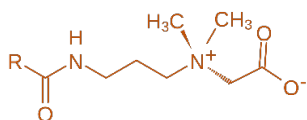
「カチオン性」

セチルピリジニウム塩化物(CPC)

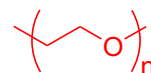


陽イオン性界面活性剤のセチルピリジニウム塩化物は、
殺菌・消毒剤として用いられる。

「両性」

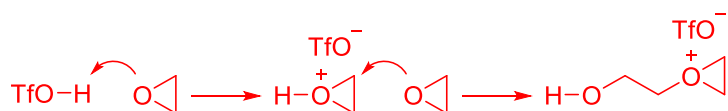


非イオン性は右図



問題 7 (選択問題) 解答例

(a)



(b)



(c)

