

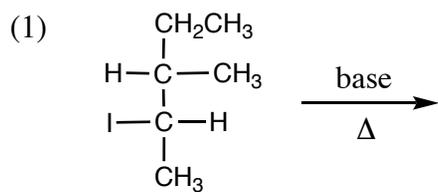
2021年度有機化学II試験問題（伊藤真人）90分 2022年1月25日（火）

（注意）関数電卓持ち込み可。問題は各用紙の両面にあります。

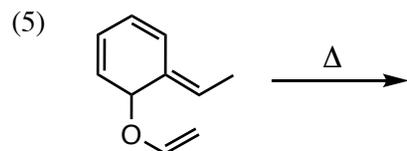
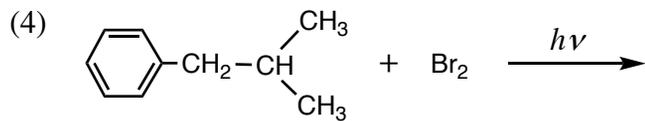
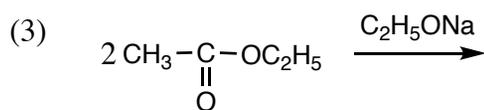
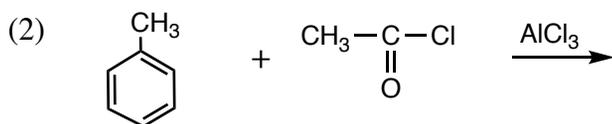
特に指示がなければ、有機化合物の回答は、構造式（簡略型でよい）を用いる（必要な水素を省略しないこと）。

必要があれば次の原子量を用いてよい。C: 12, H: 1.0, O: 16, N: 14, Na: 23, I: 127

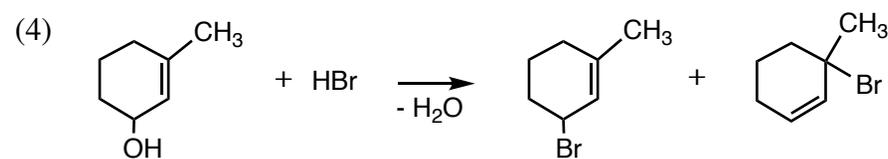
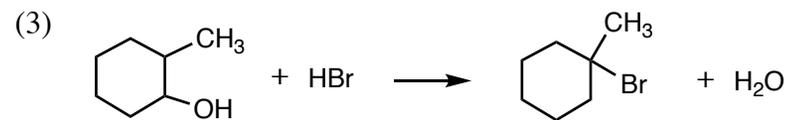
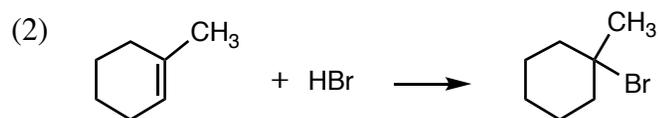
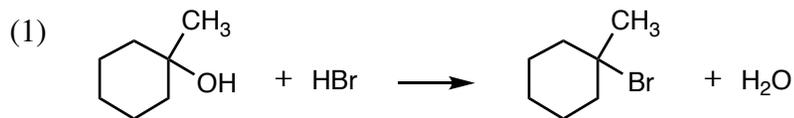
第1問 次の各反応の主生成物を答えなさい。(20)



(Fischer Formula)



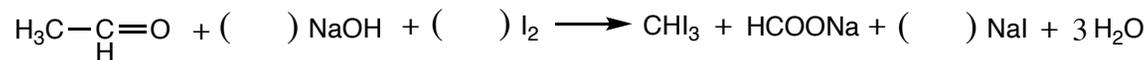
第2問 次の各反応の主生成物はどうにして生じたと考えられるか、それぞれ考えられる理由を右に説明しなさい。反応中間体がある場合にはそれにも言及すること。(16)



第3問 次の文章を読んで下の各問いに答えなさい。(20)

(i) アセトアルデヒド ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ ) に水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 存在下でヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) を作用させると  $\text{CHI}_3$  の黄色固体が生じる。

(1) この反応を表す次の化学反応式の空欄を埋めて完成させなさい。



(2) アセトアルデヒドを 4.4 g (0.10 mol) 用いるとき、この反応を完結させるためには、水酸化ナトリウムは少なくとも何 g 必要か。計算式と共に答えなさい。

(ii) 分子式が  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  のアルケン A がある。(a) A をオゾン ( $\text{O}_3$ ) と反応させた後、金属亜鉛 ( $\text{Zn}$ ) を作用させたところ、ケトン B とアルデヒド C が得られた。

ケトン B に水酸化ナトリウム存在下でヨウ素を作用させたところ、黄色の固体が生じた。

アルデヒド C に水酸化ナトリウム存在下でヨウ素を作用させても、黄色の固体は生じなかった。

(3) ケトン B およびアルデヒド C について考えられる構造をそれぞれ答えなさい (ヒント: (1) が参考になるはず)。

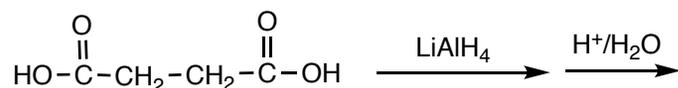
B

C

(4) 以上から考えられるアルケン A の構造式を用いて、下線部(a)の反応を化学反応式で答えなさい。

第4問 次の文章を読んで下の各問いに答えなさい。(13)

(1) 次の反応の主生成物 (分子式:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) を答えなさい。ただし、第一段階では薬品は十分な量を加えた。また、第二段階では酸の水溶液を加えて、第一段階で生成する塩基性物質を中和した。



(2) (1)の反応を行おうとして、誤って  $\text{LiAlH}_4$  を必要量のおよそ 1/2 しか加えずに反応させてしまった。その結果、(1) の反応の主生成物は少量しか得られず、分子式が  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  の水に溶けにくい揮発性の環状化合物 D が得られた。

化合物 D は  $\text{COOH}$  基も  $\text{OH}$  基ももっていなかった。また、銀鏡反応を示さず、 $\text{NaBH}_4$  では還元されなかった。

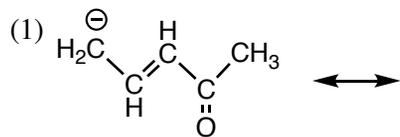
化合物 D は、(2)の反応でまず生じた分子式が  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$  の化合物 E から生じたものと考えられる。化合物 D と化合物 E について考えられる構造を答えなさい。

(3) 化合物 E から化合物 D が生じる反応はどのようにして起こると考えられるか、説明しなさい。

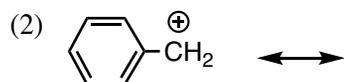
(2) D と E の構造

(3) D が生じる反応の起こり方

第5問 次の化学種の非局在化の式（共鳴式）を完成させなさい（重要な限界構造式を省略しないよう注意すること）。そして、各化学種の電子（電荷）の非局在化の様子（正または負の電荷がどの原子に非局在化しているか）を言葉で説明しなさい。(11)



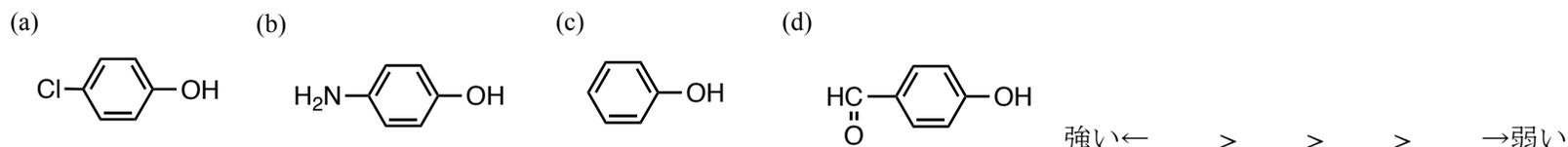
説明：



説明：

第6問 次の化合物(a)～(d)を酸性の強い順に記号で答えなさい。そして、その理由を簡単に説明しなさい。

(ヒント：並べた後、それぞれ隣り合う化合物の間で、強さの違いの理由を論じるとよい。(15))



理由：

第7問（ここまでの得点に60点以上の自信がない場合のみ）次の(A)(B)から小問を選んで答えなさい。選んだ問題の記号・番号を明記して回答すること。裏面も使ってよい。(20まで)

(A) 次の語句の中から2つまで選び、適当な例を挙げながらできるだけ詳しく説明しなさい。

- (1) 速度支配と熱力学支配（平衡支配）
- (2) 誘起効果
- (3) 立体障害（または立体効果）
- (4) (ラジカル反応での) 連鎖反応

(B) 有機化学IIの授業の範囲で、配点が5点～10点程度の問題を新たに2つ～4つ作り、その解答を記しなさい（出題されている問題と同じ種類の問題は不可）。