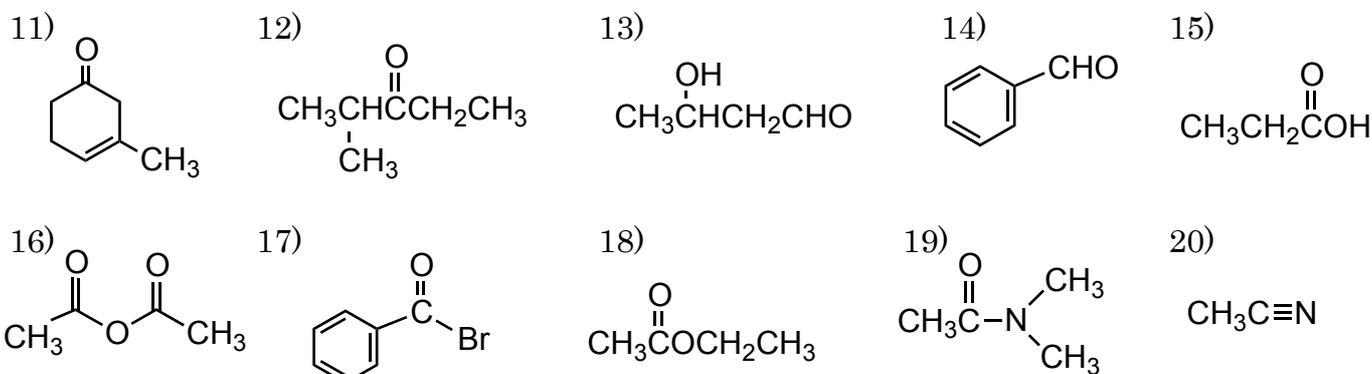


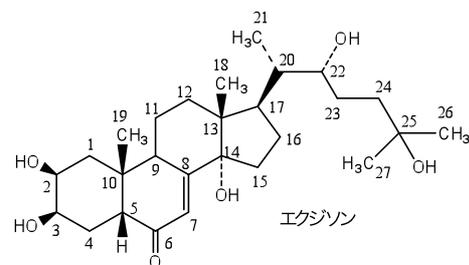
- ・問 1、2 と 問 3～5 はそれぞれ別の答案用紙に解答すること。
- ・例年、カタカナのソとシ、ツとシ、記号のハイフン、カンマ等が判別できない答案が多く見られる。答案は「見せてやるもの」ではなく「見てもらうもの」であることを忘れないこと。

問 1 次の 1)～10)の構造、11)～20)の化合物の名称 (IUPAC 名または慣用名) を書け。

- 1) ブロモアセトン    2) 3-メチル-2-ブタノン    3) 3,5-ジニトロベンズアルデヒド  
 4) 3,5-ジメチルシクロヘキサノン    5) ホルムアルデヒド    6) 酢酸    7) 安息香酸  
 8) マロン酸ジメチル    9) *N*-メチルプロパンアミド    10) ベンゾニトリル



問 2 昆虫や甲殻類の脱皮ホルモンであるエクジソンは右図のような構造の化合物である。これについて(a)～(e)に答えよ。(ヒドロキシ基の位置は炭素原子の番号で答えること)



(1～27 の数字は炭素原子の番号)

- (a) 5 個あるヒドロキシ基を第一級、第二級、第三級に分類せよ。  
 (b) 酸化した場合、ケトンを生成する可能性があるのはどの位置のヒドロキシ基か。  
 (c) 酸化されにくいのはどの位置のヒドロキシ基か。  
 (d) 立体中心 (キラル中心) が 10 個あるが、それらの炭素原子の番号を示せ。  
 (e) エクジソンにヒドリド ( $\text{H}^-$ ) を求核反応させると、付加形式の違いにより二種類の構造異性体が生成する。生成物の構造を示せ。

(注) 生成物の構造全部を示す必要はなく、変化する部分だけわかるように記述すればよい。また立体化学は無視してよい。

問 3 または問 3' のどちらか一方を選んで解答せよ。両方答えた場合には、どちらも採点しない。

問 3 アセトアルデヒドとベンズアルデヒドをエタノール溶媒中でモル比 1:3 になるように混合し、水酸化ナトリウムで処理して縮合反応を行った。

- 1) 生成する可能性のある縮合物の構造をすべて書き、主生成物を丸で囲め。  
 2) 主生成物ができる反応のメカニズムを、電子の動きを示す屈曲矢印を用いて説明せよ。

問 3' アセトンと酢酸エチルの  $\text{pK}_a$  はそれぞれ約 19 と 25 である。両者をエタノール溶媒中でモル比 1:1 になるように混合し、ナトリウムエトキシドで処理して縮合反応を行った。

- 1) 生成する可能性のある縮合物の構造をすべて書き、主生成物を丸で囲め。  
 (ヒント: どちらの化合物が求核試薬になり易いかに着目せよ。)  
 2) 主生成物ができる反応のメカニズムを、電子の動きを示す屈曲矢印を用いて説明せよ。

問4 酢酸 3-メチルブチルはバナナの香り成分の一つである。これについて以下の問いに答えよ。

- 1) 酢酸 3-メチルブチルの構造を書き、この化合物が本講義内で述べたどんな化合物群に属するかを示せ。 例：1-ヘプテン 構造： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  化合物群：アルケン
- 2) 二種類の有機化合物から酢酸 3-メチルブチルを合成したい。使用する試薬および必要ならば触媒を示しながら反応式を書け。
- 3) 2) の反応のメカニズムを電子の動きを示す屈曲矢印を用いて示せ。
- 4) この香り成分は希塩酸とともに加熱すると次第にその香りが無くなってしまう。何が起きていると考えられるか？ 10文字以内で答えよ。
- 5) この香り成分はナトリウムエトキシドとともに加熱すると、脱離成分を放出しながら原料よりも分子量の大きな化合物に変わる。また、反応前後の IR スペクトルを比べると、原料のもつ  $1750\text{cm}^{-1}$  付近に加えて、 $1720\text{cm}^{-1}$  付近にも新たな吸収帯が現れる。この反応の反応式を書け。

問5 次の架空の物語を読んで以下の問いに答えよ。

西暦 2012 年、某国の音楽業界では二つのコーラスグループが覇権を争っていた。一方はストリートミュージシャンからメジャーデビューした生物係せいぶつがかりというグループで、「蟻が十」「ハゲが拭いている」(五輪放送テーマ曲)などの曲で知られていた。他方は「有機化学の好きなアイドル」というコンセプトの本に結成された YKG48ゆうきかがく で、「自由回転」フリーローテーション「嗅ぎたかった」CD 購入者「Everyday 加水分解」「フェニルアセテートとシュシュ」等のヒットを飛ばし、納税者のみに選挙権を与えるという手法で確実に売り上げを伸ばしていた。ところが最近になり、THF48、DMF48 といったコピーバンドが現れ、著作権無視の活動を始めた。これを防ぐために楽譜やプロモーションビデオ等には有機化学の反応式に似せたコピーガードの暗号がかけられ始めたが、3期生以降のメンバーにはビジュアルを重視するあまり有機化学が不得意な者も含まれていて、楽譜が読めない事態となった。そこで諸君の使命であるが、彼女らのために反応式の空欄 A~E には構造式、a~e には反応試薬や条件を書き入れて暗号を解き、音楽業界の健全な発展に協力して欲しい。(ただし、ある筋からの情報によると、c と e は多段階の反応であることがわかっているのでそれが明らかになるように書くこと。)

