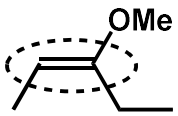
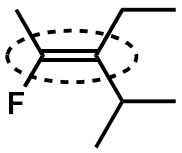
有機化学Ⅱ 定期試験

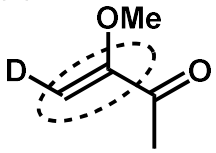
以下の**問１～８**に答えよ。答えは解答用紙に記せ。
（反応生成物がラセミ体となると予想されるときは、片方のエナンチオマーのみ考えればよい。）

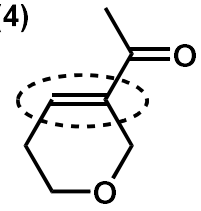
問１

下の化合物（1）～（4）の点線で囲んだ部分の二重結合について、その立体化学（幾何異性）を *E*, *Z* 表記法に基づいてそれぞれ表せ。

(1) 

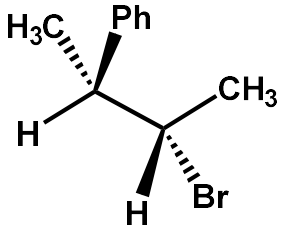
(2) 

(3) 

(4) 

問2

下に示した化合物は、EtONa によって Saytzev 則に基づく E2 反応を起こし、三置換アルケンを与えた。生成する主生成物を予想し、生成物の立体化学（幾何異性）が明確にわかるように構造式を記せ。また、その幾何異性体が生じる理由を、反応機構に言及しながら説明せよ。

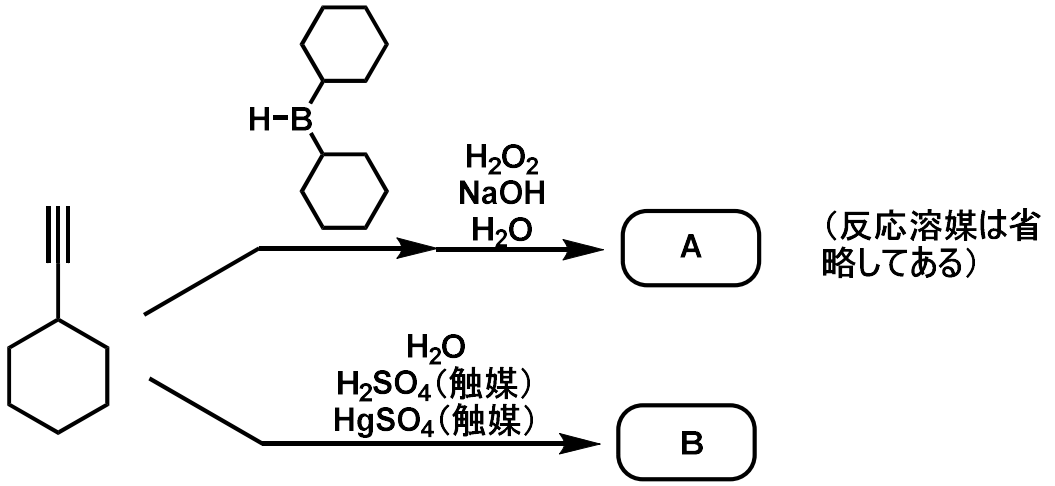


問3

同旋的に**開環**する電子環状反応の例をひとつ記せ。出発物質、生成物、反応条件（△か *hν* か）を明確にした反応式として書くこと。

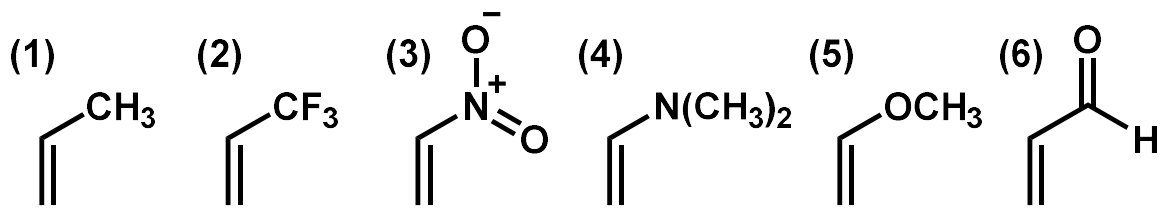
問4

下の各合成反応の主生成物である化合物 **A**、**B** は、ともにカルボニル基をもつ。**A**、**B** として予想される化合物を、それぞれ構造式で記せ。



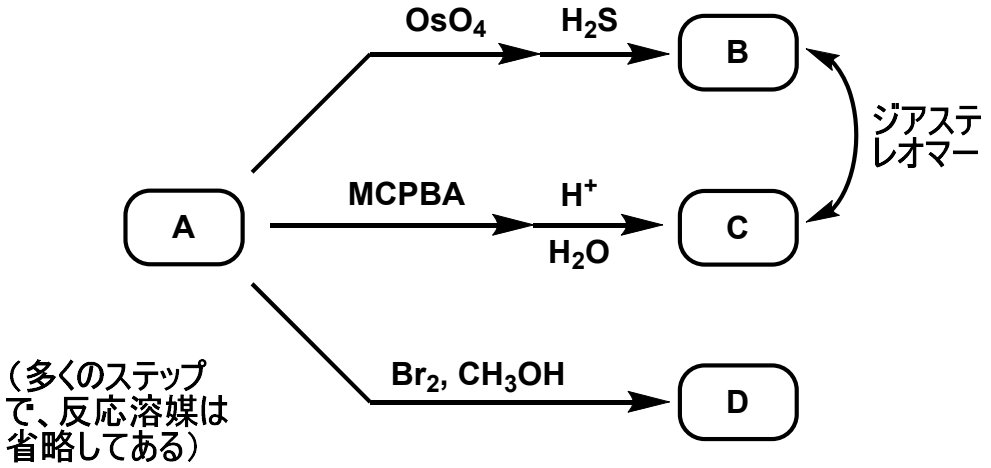
問5

下の化合物（1）～（6）の炭素－炭素間の二重結合部分は、エチレンと比較して電子豊富になるか、電子不足になるか、答えよ。解答欄には「電子豊富」あるいは「電子不足」と書き入れよ。



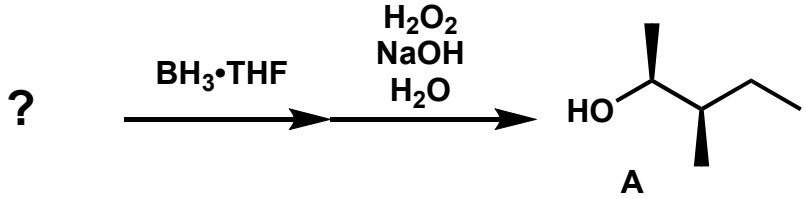
問6

下の反応スキームに当てはまる化合物 **A**～**D** の例を一組考えだし、立体化学を明確にした構造式として記せ。ただし、化合物 **B** と **C** は互いにジアステレオマーの関係になるようにすること。



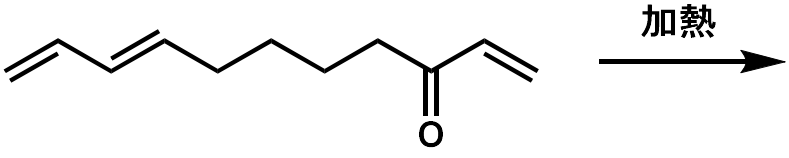
問7

次に示した化合物 **A**（ラセミ体）を、あるアルケンのヒドロホウ素化 - 酸化反応によって主生成物として得たい。どのようなアルケンを出発物質として使えばよいか。立体化学（幾何異性）を明確にした構造式として記せ。



問8

下に示した化合物は、加熱すると、エンド則に従う Diels−Alder 反応を分子内で起こし、6 員環と 7 員環とが縮合している主生成物を与えた。予想される主生成物を、立体化学を明確にした構造式として記せ。

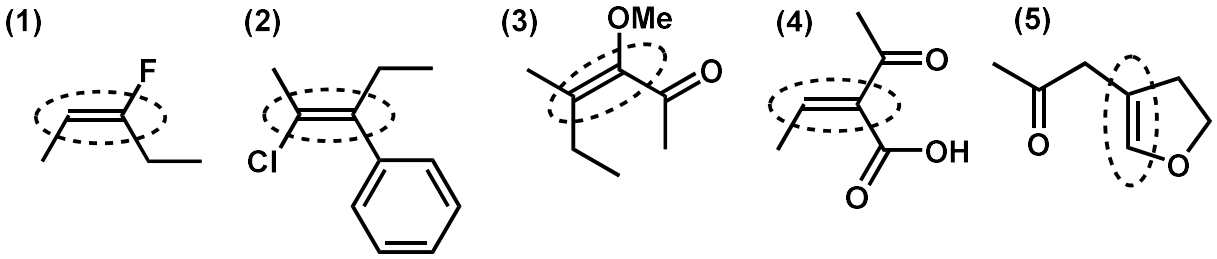


有機化学Ⅱ 定期試験

以下の**問１～８**に答えよ。答えは解答用紙に記せ。
（反応生成物がラセミ体となると予想されるときは、片方のエナンチオマーのみ考えればよい。）

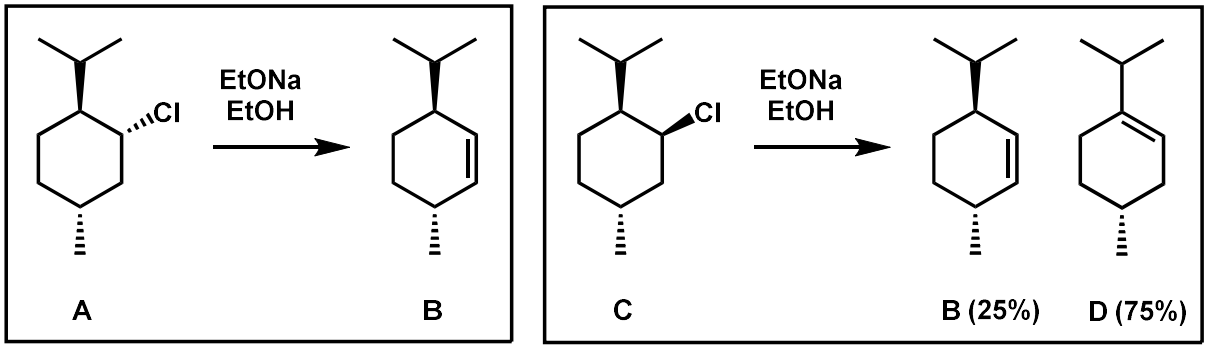
問１

次の化合物（1）～（5）の点線で囲んだ部分の二重結合について、その立体化学（幾何異性）を *E*, *Z* 表記法に基づいてそれぞれ表せ。



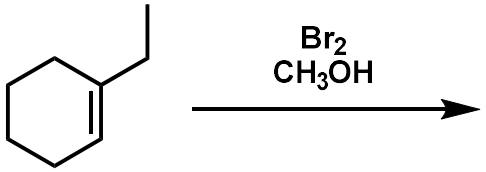
問2

(a) 化合物 **A** は、エタノール中ナトリウムエトキシドと反応してアルケン **B** を生成物として与える。なぜこのアルケンが優先して生成するのか、説明せよ。
(b) 化合物 **C** は、エタノール中ナトリウムエトキシドと反応して、アルケン **D** を主生成物として与える（**B** と **D** の生成比は 25：75）。なぜアルケン **D** が優先して生成するのか、説明せよ。
(c) 化合物 **A** に比べて化合物 **C** は、ナトリウムエトキシドとの反応が速い。その理由を説明せよ。



問3

次の反応で生成すると予想される主生成物を、立体化学を明確にした構造式で示せ。また、位置選択性および立体選択性が発現する要因を説明せよ。

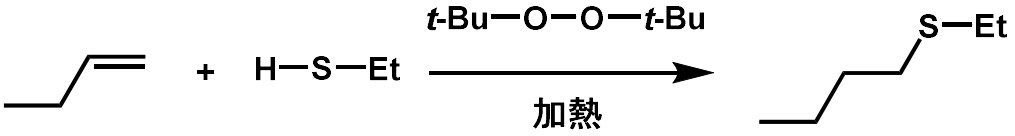


問4

エンド則によって立体選択性が説明できるような具体的反応例をひとつ考えだし、記せ。出発物質と生成物（およびその立体化学）を明確にした反応式として書くこと。

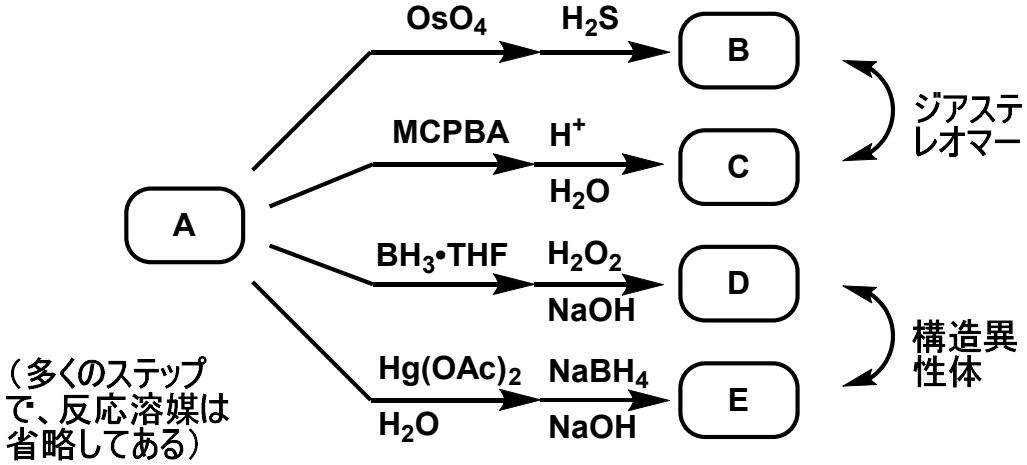
問5

下の反応の反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印（巻矢印）を使って説明せよ。



問6

次の反応スキームに当てはまる化合物 **A**～**E** の例を一組考えだし、立体化学を明確にした構造式として書け。ただし、化合物 **B** と **C** は互いにジアステレオマーの関係になるようにすること。また、化合物 **D** と **E** は互いに構造異性体の関係になるようにすること。

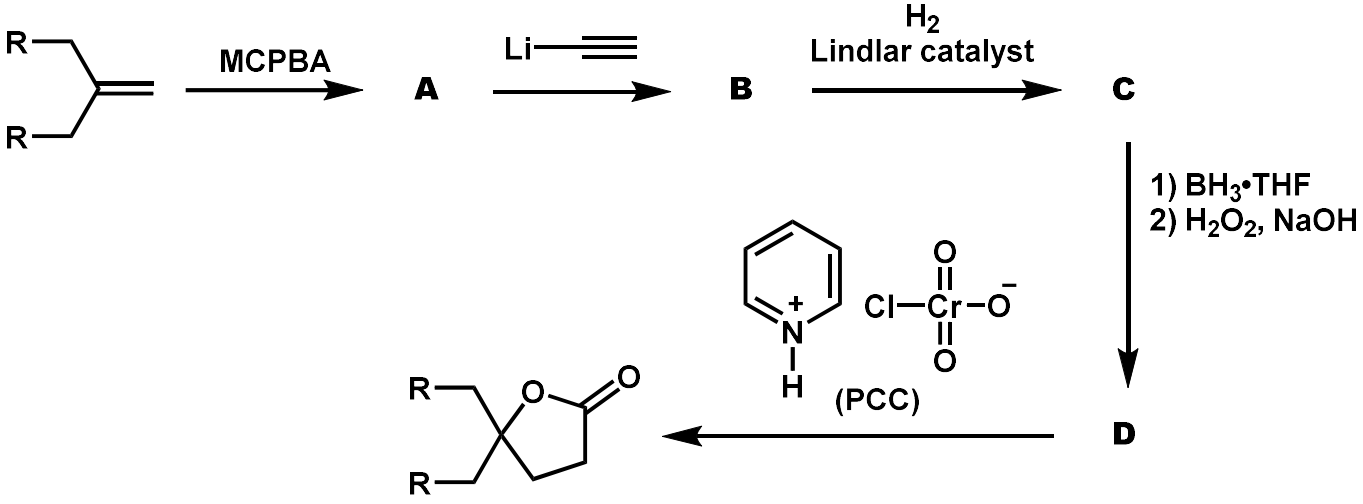


問7

逆旋的に**閉環**する電子環状反応の例をひとつ考えだし、記せ。出発物質、生成物、反応条件（熱か光か）を明確にした反応式として書くこと。

問8

下の合成スキーム中の化合物 **A**～**D** として予想されるものを構造式で記せ。なお、酸化剤である PCC は 2 当量以上用いている。また、反応溶媒や後処理過程は省略してある。

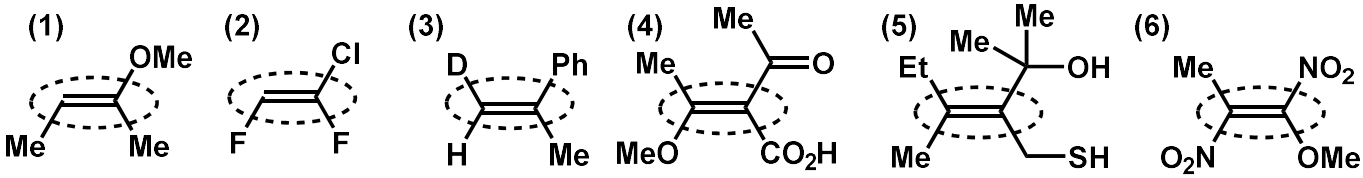


有機化学 II 試験

以下の**問 1 ～7**に答えよ。答えは解答用紙に記せ。
（問題中の全てのキラルな化合物は、ラセミ体である。また、答えがラセミ体になると予想されるときは、片方のエナンチオマーのみ考えればよい。）

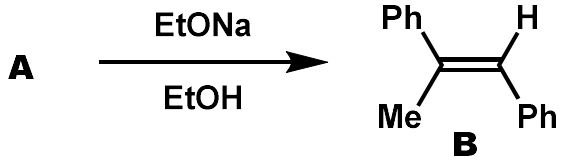
問 1

下の化合物（1）～（6）の点線で囲んだ部分の二重結合について、その立体化学（シス - トランス異性）を *E, Z* 表記法に基づいてそれぞれ表せ。



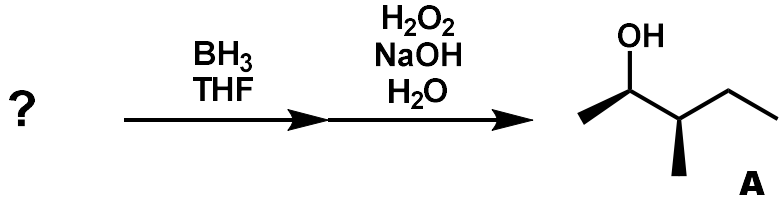
問2

不斉炭素原子を 2 つもつ化合物 **A**（分子式：$C_{15}H_{15}Br$）は、ナトリウムエトキシド（EtONa）によって E2 反応を起こし、化合物 **B** を主生成物として与えた。化合物 **A** の構造を予想し、立体化学（相対配置）を明確にした構造式として記せ。また、そのように考える理由を、反応機構に言及しながら説明せよ。



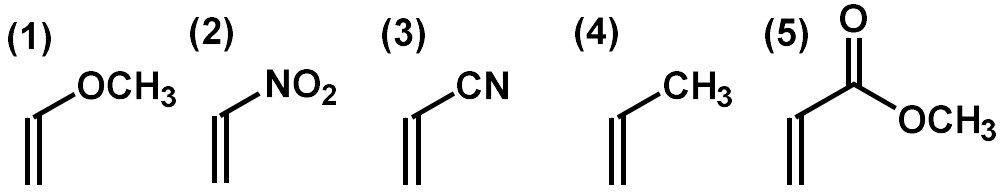
問3

次に示した化合物 **A** を、あるアルケンのヒドロホウ素化 - 酸化反応によって主生成物として得たい。どのようなアルケンを出発物質として使えばよいか。立体化学（シス - トランス異性）を明確にした構造式として記せ。



問4

下の化合物（1）～（5）の炭素 - 炭素間の二重結合部分は、エチレンと比較して電子豊富になるか、電子不足になるか、答えよ。解答欄には「豊富」あるいは「不足」と書き入れよ。

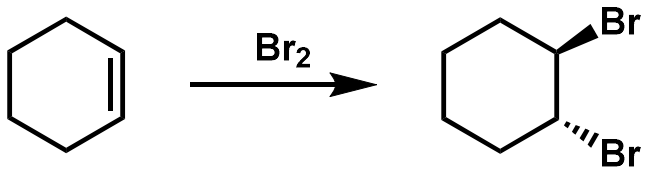


問5

「Markovnikov 則」を、具体的反応例をひとつ示しながら、説明せよ。

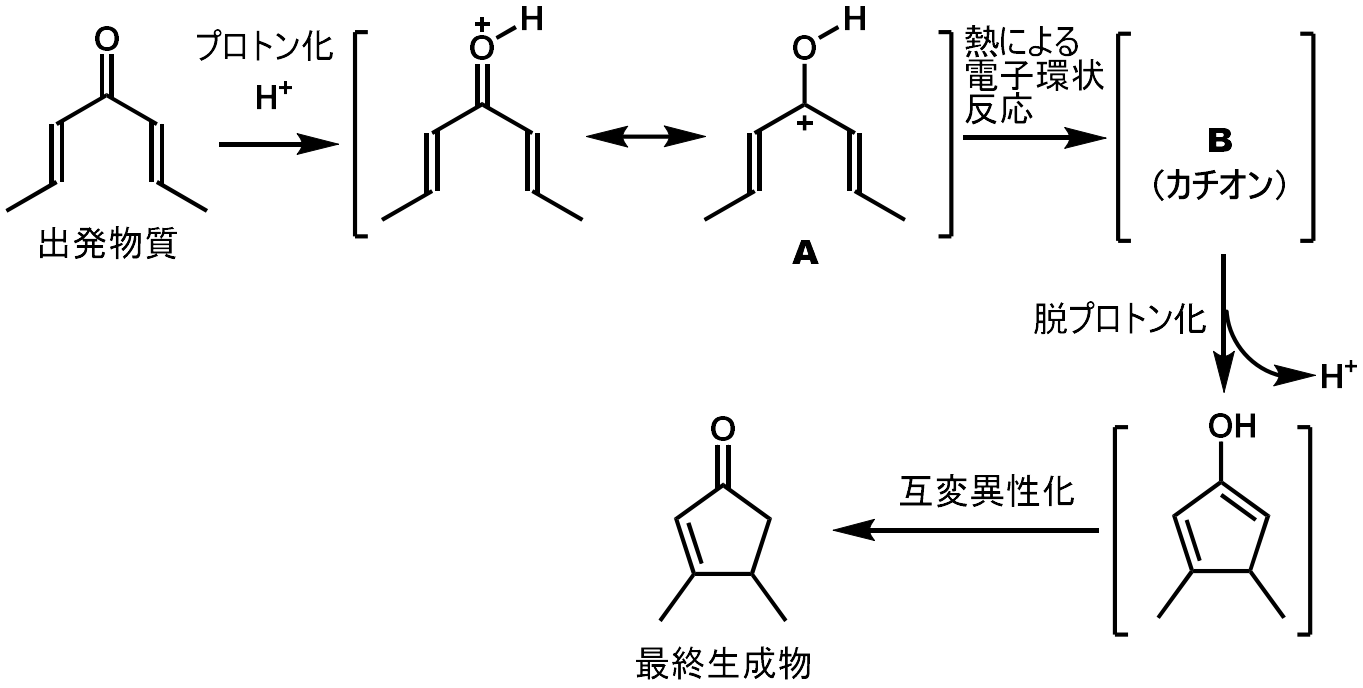
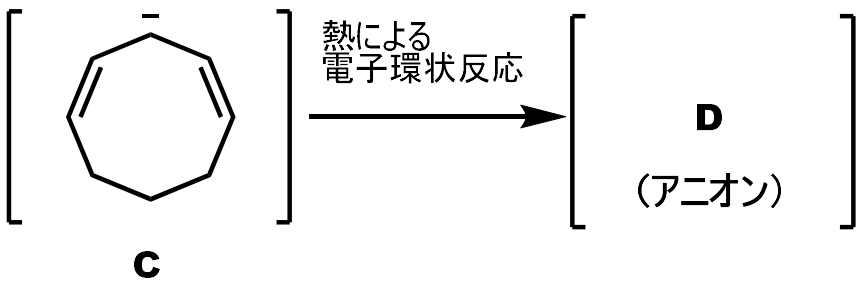
問6

以下の臭素化反応がアンチ付加で進行する理由を、反応機構に言及しながら説明せよ。



問7

（1）下に示した Nazarov 環化反応と呼ばれる反応は、電子環状反応が反応機構中に含まれている。カチオン **A** は、π結合を形成する p 軌道 4 つと、カチオン炭素上の空の p 軌道 1 つの、合わせて 5 つの p 軌道が平行に隣り合わせに並んで共役系を形成し、そこにπ電子が合計 4 個入っており（アリルカチオンに更に二重結合 1 つが共役している状態と考えることができる）、4π電子環状反応を起こすことができる。カチオン **A** からカチオン **B** への電子環状反応は、熱による 4π閉環反応である。このとき、不斉炭素原子を 2 つもつカチオン **B** を、立体化学（相対配置）を明確にした構造式として記せ。



（2）上に示した考え方を参考に、下に示したアニオン **C** から熱による電子環状反応（閉環反応）によって生成すると予想されるアニオン **D** を、立体化学（相対配置）を明確にした構造式として記せ。