2008 年度有機化学 II 試験問題(伊藤) 2009 年 1 月 29 日 (注意) 持ち込み不可。 平面構造で回答すればいい場合には、構造式でも示性式でもよい(必要な水素を省略しないこと)。

<i>⊱⊱</i> ⊿ 88	火のナギノギノー	マアの夕明いいる	かきょいい	(0.5)
弗I冏	次の文章を読んで	ごPの谷間いに	含えなさい。	(25)

新工門				
カルボニル基は炭素原子と酸素原子が (a) 結合で結ばれている官能基である。この結合は炭				
素原子が(\mathbf{b})、酸素原子が(\mathbf{c})に分極しており、極性の(\mathbf{d})結合であ				
る。カルボニル基が化学反応する際には、一般に炭素原子には(e)試薬が、酸素原子には				
(f) 試薬が反応する。(A) <u>酸性条件下の反応</u> では、まず(ア)し、次いで(イ)				
する。一方、 _(B) 中性または弱塩基性条件下の反応では、まず(ウ) し、次いで(エ)				
する。				
カルボニル基の (a) 結合は、(g) 結合が一つと (h) 結合が一つで構成されてお				
り、上のいずれの場合でも、(h) 結合が最初に切れて、(i) 反応が起こる。				
この段階で生成物に新たに脱離基が生じる場合には、さらに _(C) <u>脱離反応が起こったり</u> 、 _(D) 置換反応が起				
<u>こって</u> 、最終生成物に至る場合も少なくない。				
(1) 文中の空欄 (a) ~ (i) にもっともよくあてはまる言葉を、下から選んで答えなさい。				
イオン、配位、分子、単、二重、三重、正、負、強い、弱い、大きい、小さい、求電子、求核、ラジカ				
ル、 $lpha$ 、 eta 、 γ 、 σ 、 π 、異性化、置換、付加、脱離、転位				
(2) 文中の空欄(ア)~(エ)のそれぞれにもっともよくあてはまる語句を下から選んで、記号で答えな				

- (あ) 求核試薬が酸素原子と結合
- (い) 求核試薬が炭素原子と結合
- (う) 求電子試薬が酸素原子と結合
- (え) 求電子試薬が炭素原子と結合
- (3)文中の下線部 (A)~(D)のそれぞれにあてはまる反応の実例を、化学反応式で答えなさい。
- (A)

さい。

- (B)
- (C)
- (D)

第 2問 次の反応の主生成物の構造を描きなさい。小問番号に*がついている場合には、主生成物のIUPAC 名も答えなさい。(40)

$$(4)^*$$
 + HNO₃ H_2SO_4 +

$$(5)^* \qquad \qquad \underbrace{\text{LiAlH}_4} \qquad \overset{\text{H+/H}_2\text{O}}{\longrightarrow}$$

$$NO_2$$
 NO_2 $+$ $+$ $N(CH_3)_2$ $-$

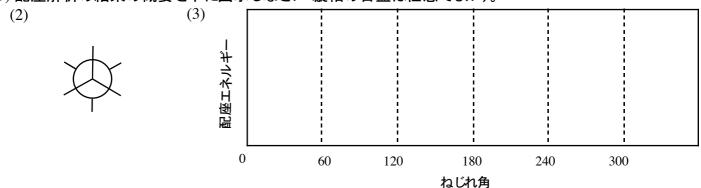
第3問次の反応の主生成物を、安定な立体配座がわかるように答えなさい。複数の立体異性体が考えられる場合には、もっとも安定なものを○で囲みなさい。(7)

$$CH_3$$
 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3 \leftarrow CH_3

第4問次の反応の主生成物について、次の各問いに答えなさい。(13)

$$CH_3CH_2$$
 + Br_2 \longrightarrow (1)

- (1) 主生成物を立体構造がわかるように上に答えなさい。不斉炭素原子がある場合には、それぞれの絶対 配置 &またはS)を、原子のそばに書き添えなさい。
- (2) 主生成物の一つを選び、C-2とC-3の間の結合に注目して、ねじれ角が 60°の配座異性体のNewman投影図を下に記しなさい。
- (3) 配座解析の結果の概要を下に図示しなさい 縦軸の目盛は任意でよい)。



第5問次の反応の主生成物を立体構造がわかるように上に答えなさい。(10)

(2)
$$CH_2CH_3$$

 $H \longrightarrow CH_3$
 $H \longrightarrow N(CH_3)_3$ $OH \longrightarrow \Delta$
 CH_2CH_3

第6問次の各共鳴式に寄与の大きな限界構造式を書き加えて完成させなさい。(15)

$$CH_{2} \xrightarrow{C} C \xrightarrow{C} C \xrightarrow{C} O$$

$$O \longrightarrow \bigcirc \bigcirc$$

$$O \longrightarrow \bigcirc$$

(注意) 持ち込み不可。

解答は答案用紙に問題番号等と共に記すこと。

平面構造で回答すればいい場合には、構造式でも示性式でもよい(必要な水素を省略しないこと)。

第1問 次の文章を読んで下の各問いに答えなさい。(25)

カルボニル基は炭素原子と酸素原子が(a)結合で結ばれている官能基である。この結合は炭素原子が(b)、酸素原子が(c)に分極しており、極性の(d)結合である。カルボニル基が化学反応する際には、一般に炭素原子には(e)試薬が、酸素原子には(f)試薬が反応する。酸性条件下の反応では、まず(r)し、次いで(r)する。一方、r 一方、r 一方。r 一方。

カルボニル基の (a) 結合は、(g) 結合が一つと(h) 結合が一つで構成されており、上のいずれの場合でも、(h) 結合が最初に切れて、(i) 反応が起こる。この段階で生成物に新たに脱離基が生じる場合には、さらに(B) 脱離反応が起こったり、置換反応が起こって、最終生成物に至る場合も少なくない。

カルボニル基に隣接する炭素原子に水素原子が結合している場合には、この水素原子がカルボニル基の酸素原子に移動してできる(\mathbf{j}) 形との間に (\mathbf{c}) 化学平衡が存在する。このとき、両者は互いに異性体の関係にある。このような異性体を(\mathbf{k}) という。この平衡は一般に安定な (\mathbf{l}) 形に片寄っている。

- (1) 文中の空欄 (a) \sim (l) にもっともよくあてはまる言葉を、下から選んで答えなさい。 イオン、配位、分子、単、二重、三重、正、負、大きい、小さい、ない、求電子、求核、ラジカル、 α 、 β 、 γ 、 σ 、 π 、異性化、置換、付加、脱離、転位、ケト、エノール、イス、ボート、互変異性体、鏡像異性体、立体異性体
- (2) 文中の空欄(ア)~(エ)のそれぞれにもっともよくあてはまる語句を下から選んで、記号で答えなさい。
 - (あ) 求核試薬が酸素原子と結合
 - (い) 求核試薬が炭素原子と結合
 - (う) 求電子試薬が酸素原子と結合
 - (え) 求電子試薬が炭素原子と結合
- (3)文中の下線部 (A)~(B)のそれぞれにあてはまるカルボニル化合物の反応の実例を、化学反応式で答えなさい。
- (4) 文中の下線部(C)の化学平衡の例を化学反応式で答えなさい。

第2問次の反応の主生成物の構造を答えなさい。小問番号に*がついている場合には、主生成物のIUPAC名も答えなさい。(44)

(1) 立体構造がわかるように

$$(4)^*$$
 + HNO₃ H_2SO_4 +

(5)
$$CH_3 \longrightarrow N_2^+ + \bigcirc N(CH_3)_2 \longrightarrow$$

(6)
$$CH_3-CH_2\cdot CHO + \bigcirc OH^- \longrightarrow$$

$$(7)^*$$
 $CH_2=CH-C-CH_3 + CH_2-NO_2 \longrightarrow H^+/H_2O$

(8) 立体構造がわかるように

$$\begin{array}{c|c} CH_2CH_3 \\ CH_3 & H \\ H & N(CH_3)_3 \end{array} \xrightarrow{\hspace*{1cm}} \Delta$$

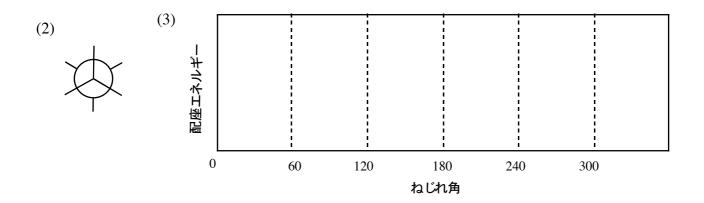
Fischer 投影式

第3問次の化合物の構造式を酸性の強いものから順に左から右に並べ、その理由を説明しなさい。 (13)

フェノール 2,4-ジニトロフェノール 4-アミノフェノール 4-ニトロフェノール

第4問次の反応の主生成物について、次の各問いに答えなさい。(13)

- (1) 主生成物を立体構造がわかるように答えなさい。不斉炭素原子がある場合には、それぞれの絶対配置 &またはS)を、原子のそばに書き添えなさい。
- (2) 主生成物の一つを選び、C-2とC-3の間の結合に注目して、ねじれ角が 60°の配座異性体の Newman投影図を下の例を参考にして答えなさい。
- (3)(2)の異性体の配座解析の結果の概要を下のような図を描いて示しなさい 縦軸の目盛は任意でよい)。



第5問次の各共鳴式に寄与の大きな限界構造式を書き加えて完成させなさい。(15)

(1)
$$\longrightarrow$$
 OCH₂CH₃ \longrightarrow

$$(2) \qquad \begin{matrix} H & H & CH_3 \\ C & C & C \\ H_2 & C \\ H_2 & H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C \\ C \\ C \\ C \end{matrix}$$