

慶應義塾大学試験問題用紙 (日吉)

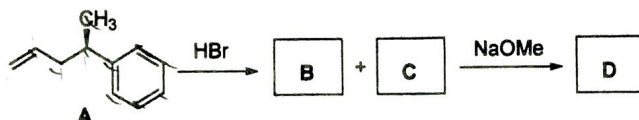
				試験時間	90 分	分
平成 29 年 1 月 27 日(金) 6 時限施行		学部	学科	年	組	採点欄 ※
担当者名	垣内 史敏 君	学籍番号				
科目名	化学D	氏 名				

【問題 1】 化合物 a~d の構造を立体化学がわかるようにくさび形構造式で書きなさい。
また、化合物 a~d のうちメソ化合物に丸印をつけなさい。

- a: (S)-5-クロロ-6-フェニル-1-ヘキセン b: 3-ブロモ-4-ニトロ安息香酸
c: (3S,4S)-3,4-ジシアノヘキサン d: (1R,3S)-1,3-ジメチシクロヘキサン

【問題 2】 次の文章①と②を読み、(ア)には人名(カタカナでも良い)を、(力) (ク)には整数を、(イ) (ウ) (エ) (オ) (キ) (ケ) (コ)には語句を入れなさい。化合物 A~D の構造をくさび形構造式で書きなさい。また、下線部(a)と(b)について設問(a)と(b)に答えなさい。

- ① 化合物 A と HBr の反応は (ア) 配向で進行し、化合物 B と化合物 C を等量与えた。化合物 B と化合物 C は立体異性体の一つである (イ) の関係にあることから、それぞれの (ウ) 性質や物理的性質が異なる。(a)化合物 B と化合物 C が NaOMe と反応した時 (エ) 反応が進行し、どちらの化合物からも $C_{11}H_{14}$ の分子式をもつ化合物 D が生成した。

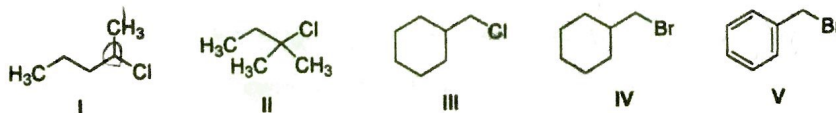


- ② (b)ベンゼンを $FeBr_3$ 触媒存在下で Br_2 と反応させると、炭素-炭素二重結合への付加反応は進行せず、求 (オ) 置換反応が起こる。この置換反応が進行するのは、付加反応が進行するとベンゼン環がもつ (力) kcal/mol の (キ) 安定化エネルギーが失われるためである。ベンゼン環は (ク) つの π 電子をもつため、通常ベンゼン環へ求 (ケ) 置換反応を起こすことは困難である。芳香族化合物が求 (ケ) 置換反応を起こすには、ベンゼン環上に (コ) 基などの脱離能が高い置換基をもち、そのオルト位またパラ位に強力な電子求引基が一つ以上存在することが必要である。

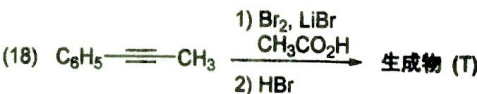
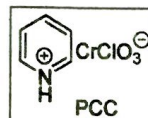
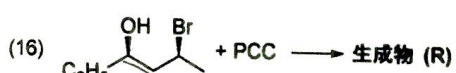
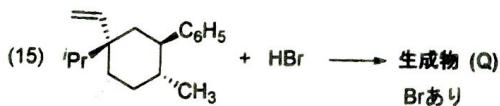
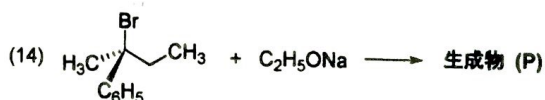
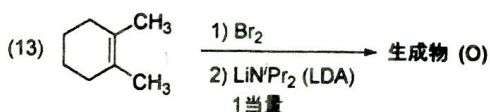
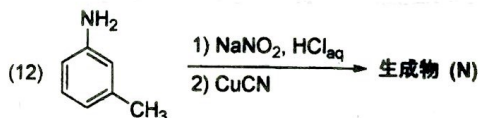
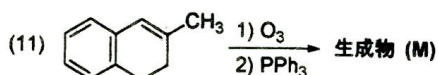
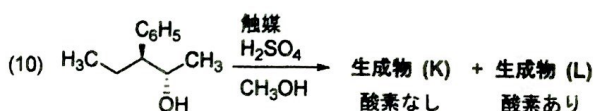
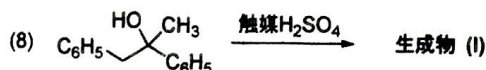
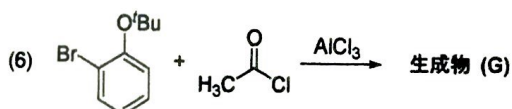
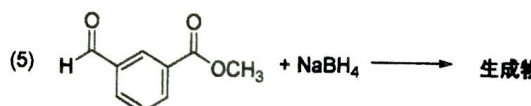
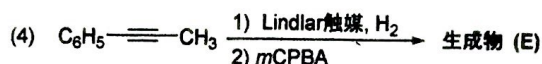
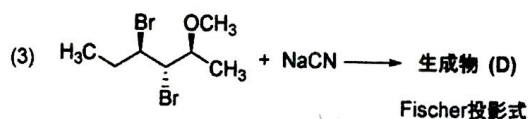
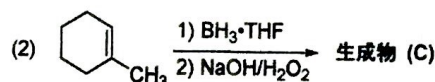
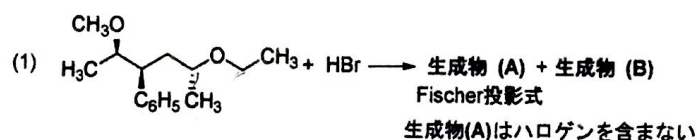
設問(a) 下線部(a)に関して、化合物 B または化合物 C が NaOMe と反応して化合物 D を与える際の反応機構を、Newman 投影法を用いて説明しなさい。

設問(b) 下線部(b)の反応機構を電子の流れが分かるように書きなさい。

【問題 3】 次の化合物 I~V が $NaOCH_3$ と S_N2 反応を起こした場合に、反応性が高い方から順に化合物番号で並べなさい。



【問題4】 下記の反応において主生成物として得られる生成物(A)~(T)の構造式を、生成物(A)、(D)はFischer投影式で、それ以外の生成物はいすび形構造式で書きなさい。また、下の設問(ア)~(ウ)にも答えなさい。ラセミ体が生成する場合は、式(8)の出発物質のように実線を使って書きなさい。



設問(ア) 式(6)の反応において求電子体がベンゼン環へ攻撃して生成する中間体の共鳴構造のうち最も重要なものを書きなさい。

設問(イ) 式(10)の反応の途上で生成する中間体のうち、生成物(K)の立体選択性が決定される際の中間体の構造を、Newman投影法を使って書きなさい。

設問(ウ) 式(15)の出発物質の最安定コンホメーションの構造をいすび形構造で書きなさい。