

慶應義塾大学試験問題用紙（日吉）

				試験時間	90 分	分
平成 28 年 1 月 22 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～e 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～e のうちメソ化合物に丸印をつけなさい。

a: (Z)-3-シアノ-4-メチル-3-ヘプテン

b: 2-ブロモ-4-エチルアニリン

c: (2R,3S)-2,3-ジクロロ-1,4-ジメトキシブタン

d: (S)-2-ブロモ-2-クロロペンタン

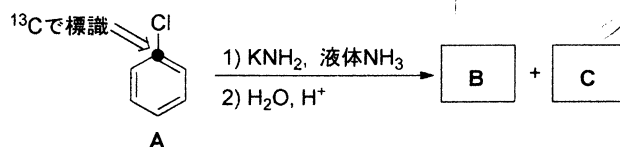
【問題 2】 次の文章①と②を読み、(ア) (オ) には整数を、(イ) (ウ) (エ) (カ) (キ)

(ク) (ケ) (コ) には語句を入れなさい。

また、下線部(a)と(b)について設問(a)と(b)に答えなさい。

① ナフタレンは (ア) π 電子をもつことから (イ) 性を示す。ナフタレンの (ウ) 安定化エネルギーは約 60 kcal/mol (252 kJ/mol) である。一方、ベンゼンの (ウ) 安定化エネルギーは約 36 kcal/mol (151 kJ/mol) である。このことから、ナフタレンはベンゼンより求電子置換反応を受け (エ) いことがわかる。これは、ナフタレンが求電子置換反応を受ける際の間媒体において、失われる (ウ) 安定化エネルギーが (オ) kcal/mol であることに起因する。

② 1 位を ^{13}C で標識した 1-クロロベンゼン A を液体アンモニア中で KNH_2 と反応させると (a) 2 種類の生成物 B と C が等量生成した。これは、 KNH_2 との反応により (カ) が生成し、それに対して H_2N^- が反応するためである。

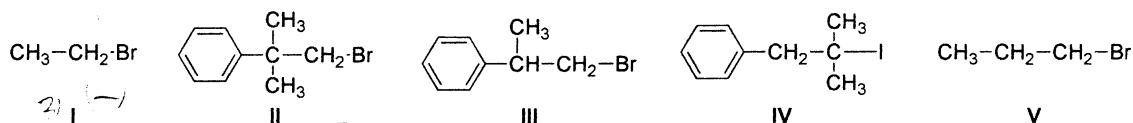


③ *trans*-2-ブテンを臭素 (Br_2) と反応させると (キ) 体が得られる。一方、*cis*-2-ブテンを臭素と反応させると (ク) 体が得られる。このようにアルケンの臭素化は立体 (ケ) 的に進行する。これは、(b) 臭素化反応ではプロモニウムイオン中間体 D が生成した後、C-Br 結合の (コ) 軌道へ Br^- が攻撃することに起因する。

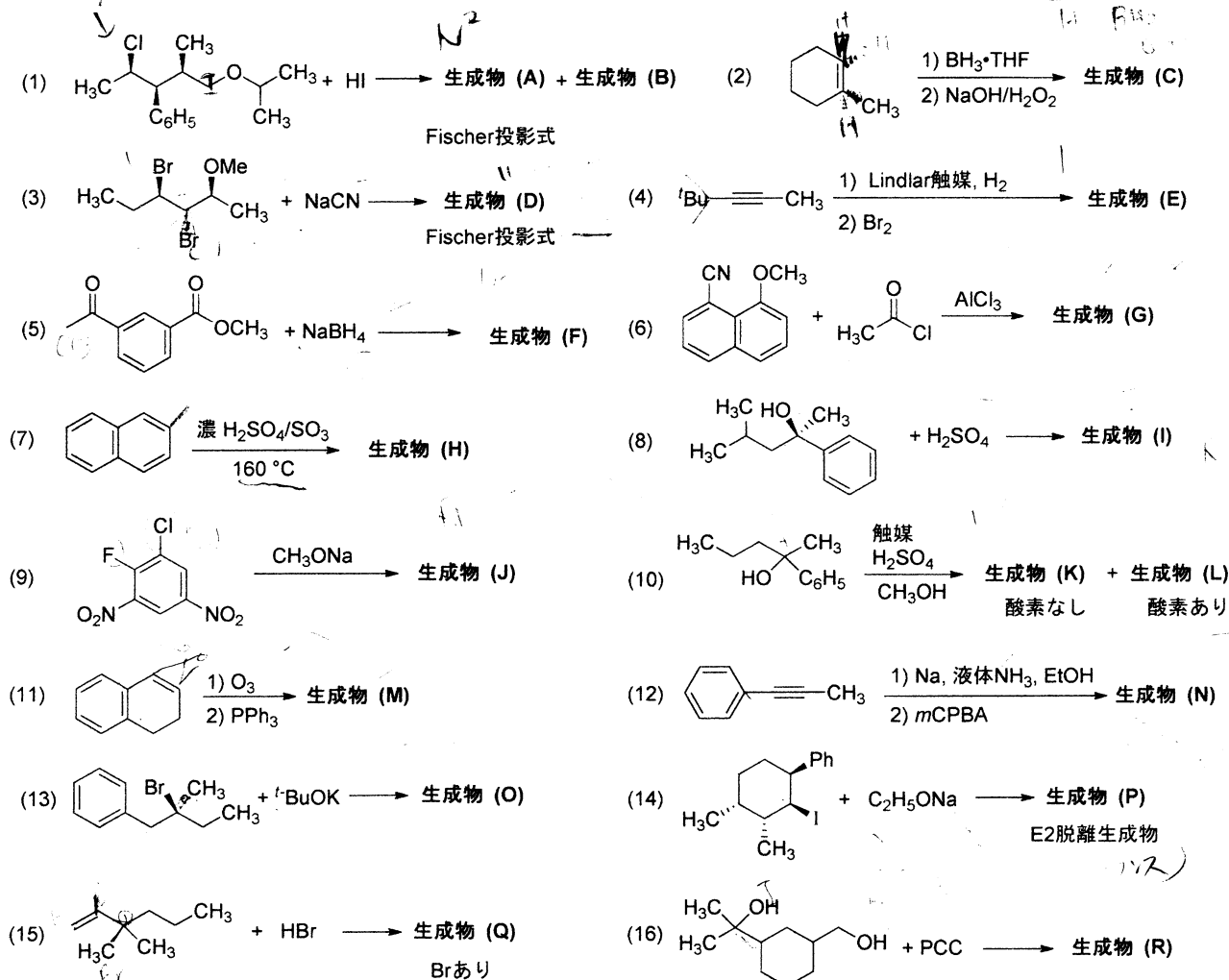
設問(a) 下線部(a)に関して、生成した 2 種類の生成物の構造を書きなさい。

設問(b) 下線部(b)に関して、中間体 D の (コ) 軌道へ Br^- が攻撃する際の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 を CH_3ONa と反応させたときの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】 下記の反応における生成物(A)~(R)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)~(エ)にも答えなさい。ラセミ体が生成する反応の場合は、式(10)の出発物質にならって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攻撃の途上で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(9)の反応の途上で生成する中間体の構造を書きなさい。

設問(ウ) 式(10)の反応の途上で生成する中間体のうち、生成物(K)の立体選択性を与える構造を Newman 投影で書きなさい。

設問(エ) 式(14)の出発物質の最安定コンホメーションをいす形構造で書きなさい。