有機化学(有機化学Ⅱ)試験問題(2011年7月29日) 伊藤眞人

注意:答案は答案用紙に、問題番号を明記して記入すること。 分子構造を回答する場合には、特に指示がなければ、簡略化された構造式を用いてよい。

第1問 次の各反応の主生成物を答えなさい。

$$(2) \qquad \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{H+, NaNO}_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{KI, Cul} \\ \end{array}$$

$$(5)$$
 $+$ CH_3CH_2-I \longrightarrow Base

$$(6) \qquad \qquad \mathsf{NHCOCH_3} \qquad \qquad + \qquad \mathsf{Cl_2} \qquad \qquad \overset{\mathsf{Fe}}{\longrightarrow} \qquad \qquad \\$$

第2問 次の各反応の主生成物を、立体構造がわかるように答えなさい。

(1) Br
$$C = C$$
 $C + Cl_2$ Cl_3

(2)
$$CH_3$$
 $OSO_2C_6H_5$ $+$ HBr \longrightarrow C_2H_5 C_3H_7

(3)
$$CH_3$$
 Br $+$ H_2 Pd \rightarrow CH_3

(裏面にも問題があります)

第3問 1,3-dimethylcyclohexaneには、何通りかの異性体が考えられる。

(1) trans-体の構造の 1 つの概略図を例にならって描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。



例) methylcyclohexane

- (2) (1)の環を反転させた構造の概略図を描け。
- (3) (1)の鏡像となる構造の概略図を描け。不斉炭素があれば、絶対配置を記せ。
- (4) (2)と(3)の構造の間の関係を答えよ。
- (5) cisで囲め。

第4問 2-chlorobutane3位の結合の回りの配座解析を行ないたい。

- (1) 2-位および3-位の置換基のうちねじれ角を定める際に注目するのはそれぞれどの基か?
- (2) (R)-2-chlorobutaneについて、配座エネルギーが極大および極小となる配座のNewman投影図を描きなさい(それぞれ3通りあるはず)。
- (3) メチル基の方が塩素原子より大きいと考えて、(R)-2-chlorobutaneの配座解析を行ない、 結果の概略をグラフで示しなさい(グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。
 - (4) (S)-2-chlorobutaneの配座解析を行なうとどうなるか。(3)で描いたグラフに点線で描きなさい。

第5問 次の各問いに答えなさい。

- (1) Acetophenone C₆H₅C(=O)CH₃の共鳴式を描きなさい。
- (2) N,N-dimethylaniline C₆H₅N(CH₃)₂の共鳴式を描きなさい。
- (3) 次の各化合物の共役塩基の構造式をそれぞれ描きなさい。

$$\bigcirc$$
OH \bigcirc CH₃- \bigcirc OH \bigcirc OH \bigcirc CH₃ \bigcirc OH

(4) 上の各化合物を酸性の強い者から順に左から右に並べ、その理由を説明しなさい。

第6問 Fischer投影式で描かれた次の各化合物について以下の各問に答えなさい。

- (1) 各投影式を描き、不斉炭素原子をもつ場合には、その絶対配置 (RまたはS) を該当する炭素原子の そばに記入しなさい。
- (2) 光学活性の(鏡像異性体をもつ)化合物を選び、記号で答えなさい。
- (3) ジアステレオマーをもつものの記号と、該当するジアステレオマー1つのFischer投影式を答えなさい。

第7問 次の各化合物について共鳴式を描き、 π 電子の分布の概要を説明しなさい(寄与の無視できる限界構造式は省略してよい)。

