

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
物質生命工学専攻
物質応用化学系

平成19年度入学学力試験問題
専門科目 有機化学

(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

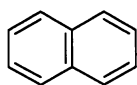
問題1. 次の問に答えよ。

(60点)

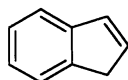
1) Choose nonpolar aprotic solvents among solvents shown below.

CH_3CN , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, benzene, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ (DMF), CH_3NO_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, hexane, carbon tetrachloride, CH_3SOCH_3 (DMSO)

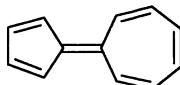
2) Choose compounds which have a large dipole moment among the followings.



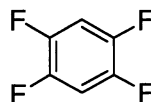
(a)



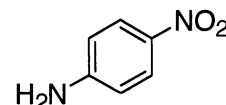
(b)



(c)

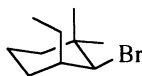


(d)



(e)

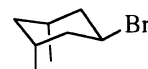
3) Choose one which is most reactive for E2 elimination with $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ in ethanol.



(a)



(b)



(c)

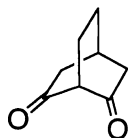


(d)

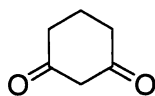


(e)

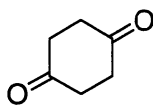
4) Choose one which has the most acidic C-H bond among the following compounds.



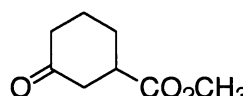
(a)



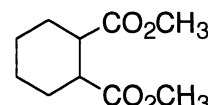
(b)



(c)



(d)



(e)

5) Choose a planar ion among the following ions.



(a)



(b)



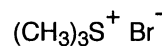
(c)



(d)

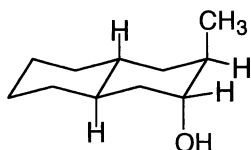


(e)

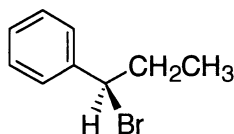


(f)

6) Mark the carbons with a symbol *, which have an (R) stereochemistry.



7) Which reaction can provide an optically active compound as a major product among the following four reactions?



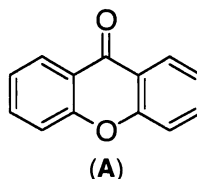
a) $t\text{-BuOK}$ in $t\text{-BuOH}$

b) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ in CH_3CN

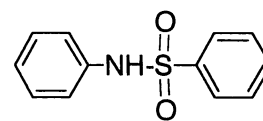
c) HBr in H_2O

d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ in ethanol

8) What mono-bromination products would you expect to be formed when the following compounds (A) and (B) are subjected to ring-bromination with $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$?

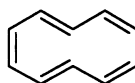


(A)

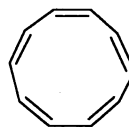


(B)

9) The following [10]-annulenes (C) and (D) would be expected to be aromatic on the basis of the number of the π -electrons involved. However, in reality, none is aromatic. Explain the reason briefly.



(C)



(D)

問題 2.

(40点)

光学活性化合物 (A) は 2 個の立体中心を有し その組成式は $C_{10}H_{17}Cl$ である。
次の問に答えよ。

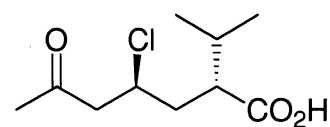
イ) 水素不足指数を求めよ。

ロ) (A) に臭素を作用させると (A) 1 モルあたり 1 モルの臭素と反応し、組成式 $C_{10}H_{17}ClBr_2$ の化合物となった。この事実より化合物 (A) の部分構造を推定せよ。

ハ) (A) をアルカリ性 $KMnO_4$ で加熱下に酸化するとケトカルボン酸 (B) を与えた。

この分子変換の事実と、上記イ)、ロ) を参考にして、

光学活性化合物 (A) の構造式と IUPAC 名を書け。



ニ) ケトカルボン酸 (B) の C-2 の立体化学を (R) (S) で示せ。

ホ) ケトカルボン酸 (B) の diastereomer の構造式を書け。

ヘ) (A) を Hydroboration の後、生成物をアルカリ性過酸化水素

で処理すると位置及び立体選択的にアルコール (C) $C_{10}H_{19}OCl$ を与えた。

アルコール (C) の構造式を書け。

ト) アルコール (C) の最も安定な立体配座を書け。

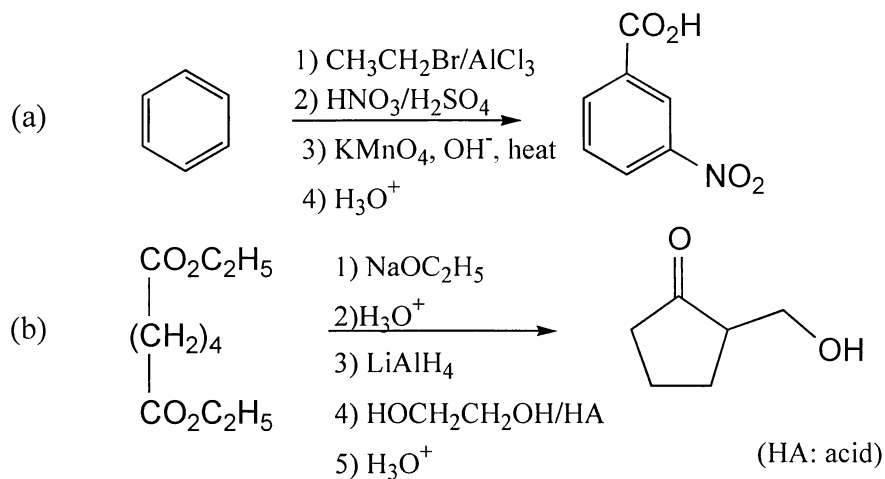
チ) アルコール (C) をエタノール中、ナトリウムエトキシドを作用させ脱塩化水素すると生成するアルケンの構造式を書け。

問題 3.

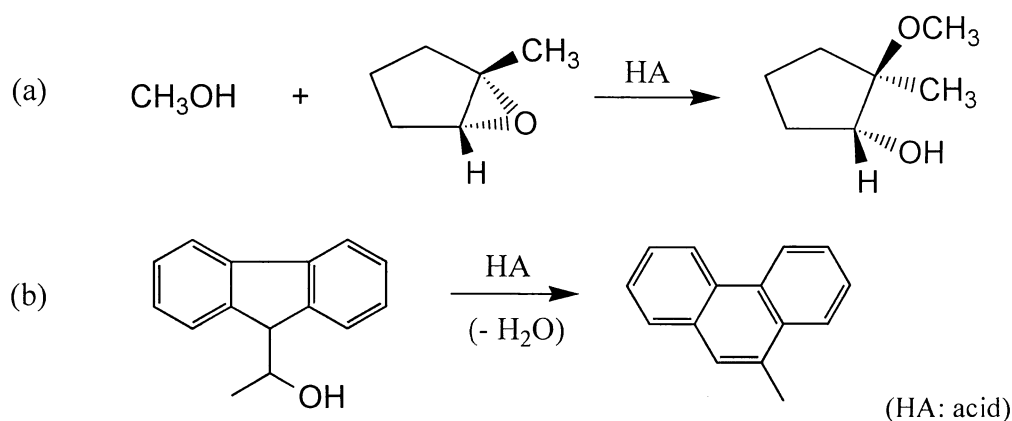
(50 点)

以下の 1) ~ 4) の問に答えよ。

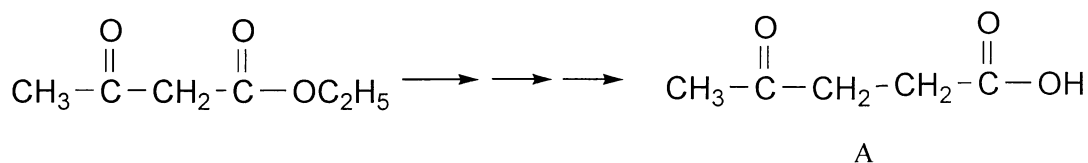
- 1) Both of the following syntheses will fail. Explain what is wrong with each one and propose an appropriate multi-step synthesis of each of the products.



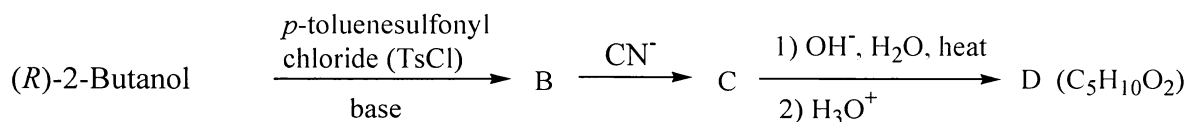
- 2) Write mechanisms that account for the products of the following reactions.



- 3) Show how you might use acetoacetic ester synthesis to prepare compound A.



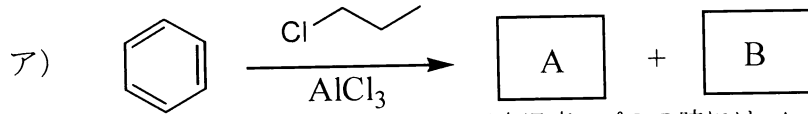
- 4) Give stereochemical formulas for compounds B, C, and D.



問題 4.

(50 点)

以下の反応 ア) - カ)の [A] - [J] 欄に適当な構造式を書け。また、[a]および [b]欄には、電子の動きを示す矢印を使った反応機構を、[c]欄には反応中間体を書け。



反応温度 35 °C の時には、A が優先的に得られ、0 °C の時には B が優先的に得られた。

