

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20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.

(40 点)

問1 以下の問の答えを選び、記号で答えよ。

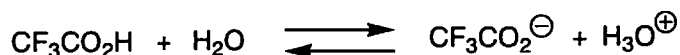
(1) Which one would you expect to react most rapidly with iodomethane in a protic solvent?

- (A) $\text{CH}_3\text{S}^\ominus$ (B) $\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$ (C) CH_3OH (D) $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$

(2) Which of the following anions is the strongest base in a protic solvent?

- (A) $\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$ (B) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^\ominus$ (C) $\text{CCl}_3\text{CO}_2^\ominus$ (D) $\text{CF}_3\text{CO}_2^\ominus$

(3) トリフルオロ酢酸の $\text{p}K_a$ はほとんど 0 である。この反応の平衡はどうなっているか。



- (A) 右に傾いている (B) 左に傾いている
(C) ほぼ等モルずつ存在し、どちらにも傾いていない

(4) 1-ブテン、(E)-2-ブテン、(Z)-2-ブテンを比べたとき、正しい文はどれか。

- (A) 1-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、1-ブテンが最も大きい
(B) 1-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、1-ブテンが最も小さい
(C) (E)-2-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、(E)-2-ブテンが最も大きい
(D) (E)-2-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、(E)-2-ブテンが最も小さい
(E) (Z)-2-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、(Z)-2-ブテンが最も大きい
(F) (Z)-2-ブテンが最も安定なので、燃焼したときに得られる単位量あたりの発熱量(kJ/mol)は、(Z)-2-ブテンが最も小さい

(5) 2-メチルブタンを C2-C3 の結合を軸として回転させたときの最も安定な配座を考える。この配座を正しく表している文はどれか。

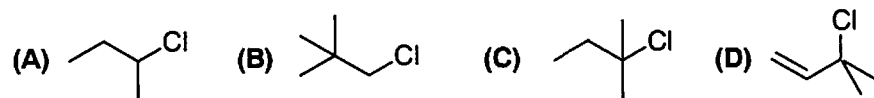
- (A) staggered であり、メチル基どうしの gauche interaction は全くない
(B) staggered であり、メチル基どうしの gauche interaction は 1 箇所ある
(C) staggered であり、メチル基どうしの gauche interaction は 2 箇所ある
(D) eclipsed である

(6) *cis*-1-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサンの安定な配座を考えたとき、正しく表している文はどれか。

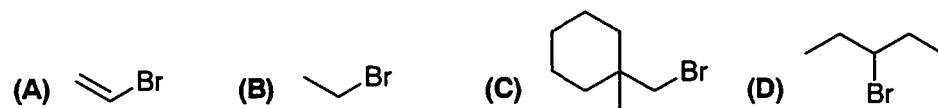
- (A) *t*-ブチル基、メチルともにエクアトリアル位にある
(B) *t*-ブチル基はエクアトリアル位に、メチル基はアキシアル位にある
(C) *t*-ブチル基、メチルともにアキシアル位にある
(D) *t*-ブチル基はアキシアル位に、メチル基はエクアトリアル位にある

問2 以下の間に記号で答えよ。

(1) Arrange the following alkyl chlorides in the order of the increasing reactivity with ethanol?



(2) Arrange the following alkyl bromides in the order of the increasing reactivity in S_N2 reactions?



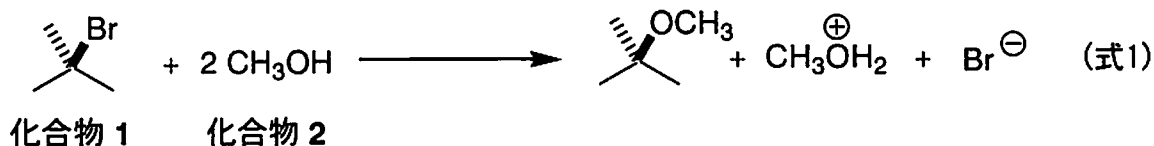
(3) Arrange the following aromatic compounds in the order of the increasing reactivity in the Friedel-Crafts alkylation.



問題 2 .

(50 点)

下の英文は式 1 に示した有機反応の説明である。以下の問に答えよ。



- Step 1** · Aided by the polar solvent, a bromine departs with the electron pair that bonded it to the carbon.
 · This slow step produces the relatively stable tertiary carbocation and a bromide ion.
- Step 2** · As methanol molecule acting as a [ア] donates an electron pair to the carbocation, a [イ]. This gives the cationic carbon eight electrons.
 · The product is a protonated *tert*-butyl methyl ether.
- Step 3** · A methanol molecule acting as a [ウ] accepts a proton from the protonated *tert*-butyl methyl ether.
 · The products are *tert*-butyl methyl ether and protonated methanol.

- 1) 式 1 の反応では、化合物 2 は溶媒として用いることが一般的である。そのため、このような反応は加溶媒分解反応、英語では [a] と呼ばれる。[a] に入る適切な学術用語を英語で書け。また、この反応のメカニズムを表す適切な記号(例: S_N2)を書け。
- 2) [ア] ~ [ウ] にあてはまる適切な語を、下の(a)から(d)の中から選び、その記号を書け。

(a) Brønsted acid (b) Brønsted base (c) Lewis acid (d) Lewis base

- 3) **Step 1** の段階では、メタノールは直接には反応に関与していないように見えるが、実際には **Step 1** で生じる三級カルボカチオンと臭化物イオンのポテンシャルエネルギーを下げる効果を及ぼし、間接的に反応を促進している。その効果を下記の中から選び、記号で答えよ。

(a) inductive effect (b) steric hindrance (c) resonance effect
 (d) solvation (e) electronegativity

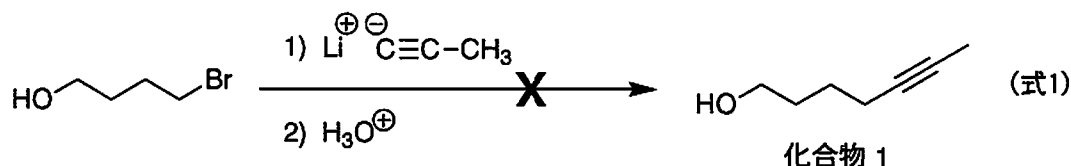
- 4) メタノールによる反応ではなく、水を用いると、protonated methanol の代わりに何が生じるか。その化学種を英語で書け。
- 5) 反応の温度を上げたとき、反応により生じる生成物の分布はどう変わるか。温度を上げたときに増加する化合物の IUPAC 名(英語)を書くとともに、その化合物が生じるメカニズムを表す適切な記号を書け。
- 6) 式 1 の反応でメタノールに代えてナトリウムメトキシドを用いたとき、反応のメカニズムはどう変わるか。メカニズムを表す適切な記号を書け。

問題 3.

(50 点)

以下の問に答えよ。

問 1 化合物 **1** を合成するために式 1 の反応をおこなったところ、目的の化合物は得られず、異なった化合物 **2** が生成した。生成物 **2** の赤外吸収スペクトルを測定したところ、4-ブromo-1-ブタノールで観測された $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ に見られた巾広い吸収が消失していた。化合物 **2** の推定構造を構造式で示せ。さらに、目的の化合物 **1** を得るためにはどのようにしたらよいか。その方法について簡単に述べよ。



問 2

(1) 2-クロロ-4-イソプロピル-1-メチルシクロヘキサンの立体異性体のなかで、(1*R*,4*S*)の立体配置をもつ化合物は2種類ある。その2種類の構造式を、解答欄の式に書き足して完成せよ。なお、解答欄に書くとき、メチル基と塩素がシス体のものを左側の **A** に、トランス体のものを右側の **B** に描け。

(2-1) 上記の化合物 **A** と **B** のそれぞれにメタノール中、ナトリウムメトキシドを作用させると脱離反応がおこる。それぞれの反応の主生成物の構造式を書け。

(2-2) 化合物 **A** における反応の選択性を説明するものは次のどれか。記号で答えよ。

(A) Zaitsev's rule

(B) Markovnikov's rule

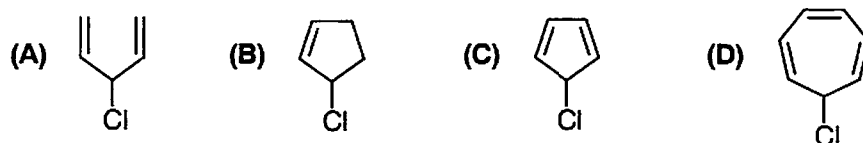
(C) Hammond-Laffler Postulate

(D) Hofmann rule

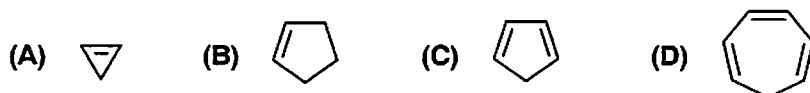
(E) Hund's rule

(2-3) 化合物 **B** からの脱離反応で選択性が生じる理由について、その脱離反応の遷移状態における化合物の配座と、反応における電子の動きの矢印を描き説明せよ。なお、化合物の配座の一部は解答欄に書き入れてあるので、それを完成する形で解答せよ。

問 3 次の化合物(A)~(D)をエタノール中で、加溶媒分解反応をおこなったとき、最も速く反応すると考えられる化合物はどれか。あてはまる化合物を記号で答えるとともに、その理由を説明せよ。



問 4 次の化合物(A)~(D)の中で、水酸化ナトリウム水溶液を用いたときに、最も速く水素が引き抜かれると予想される化合物はどれか。あてはまる化合物を記号で答えるとともに、その理由を説明せよ。

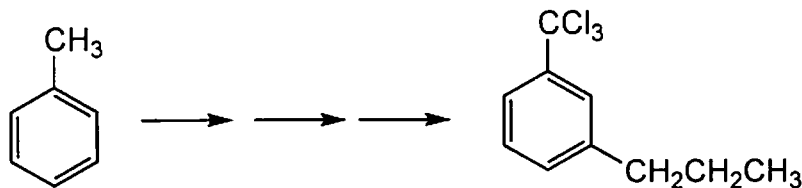
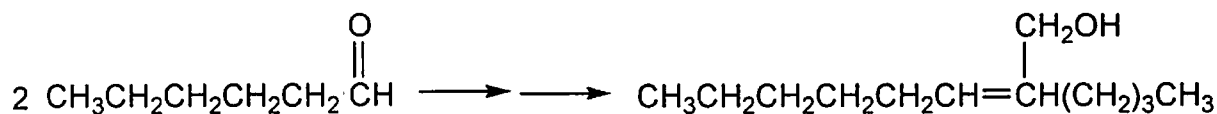


問題 4. 以下の問いに答えよ。

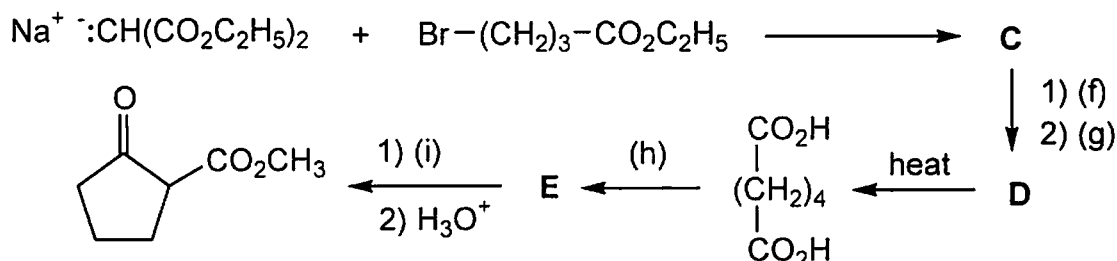
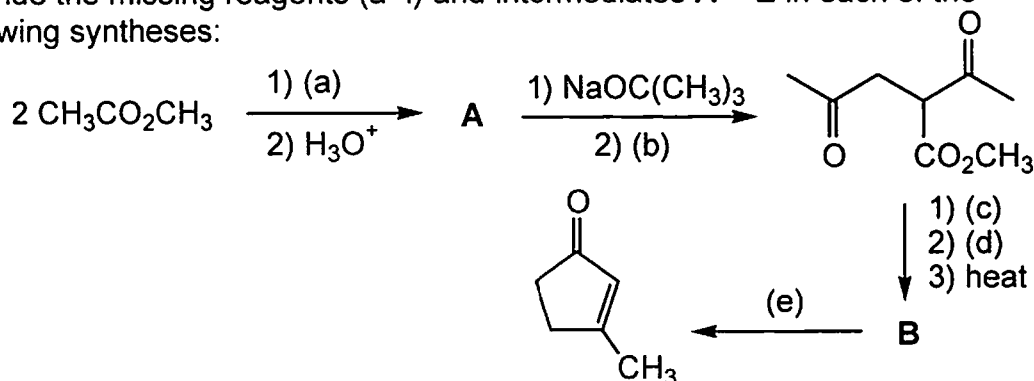
(60点)

1) Show how each of the following transformations could be accomplished.

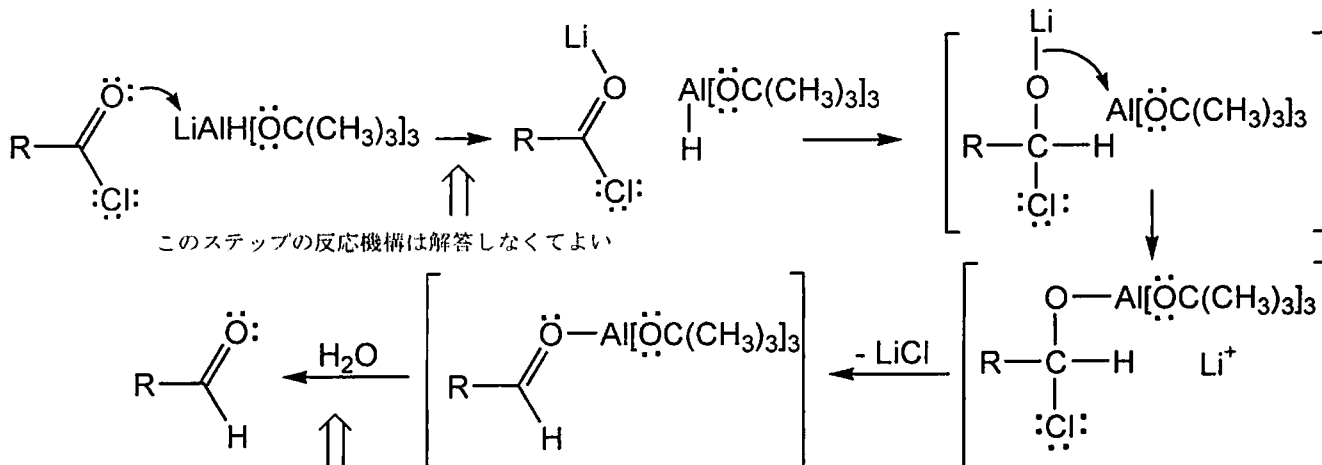
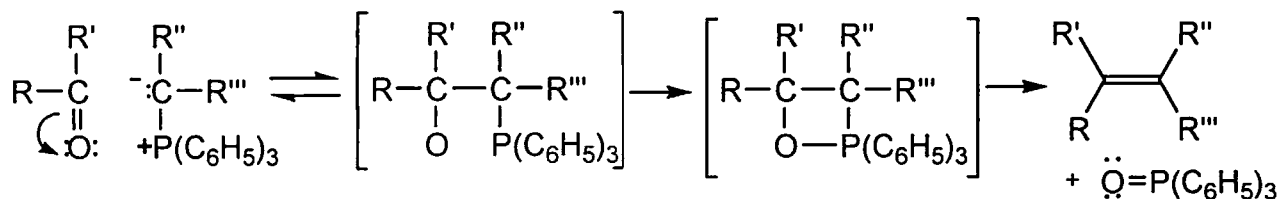
You may use any other required reagents.



2) Provide the missing reagents (a~i) and intermediates A ~ E in each of the following syntheses:



3) Provide missing marks, such as +, -, and : (nonbonding electron pair), and curved arrows (\curvearrowright) for electron movement to complete each of the following mechanisms.



このステップの反応機構は解答しなくてよい