

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21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. 以下の問に答えよ。

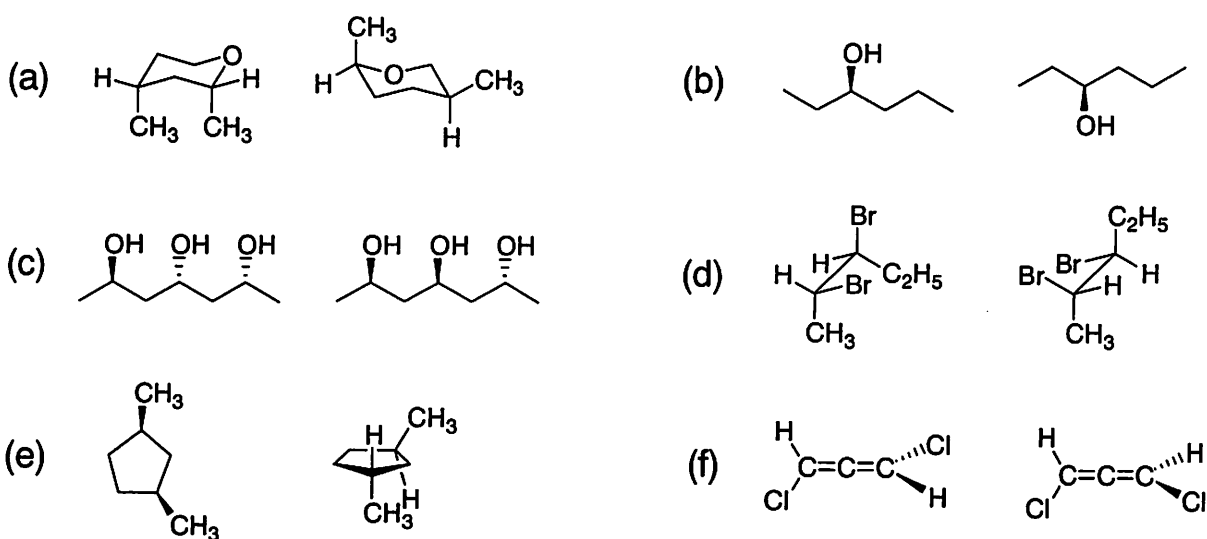
(50 点)

問 1 Arrange the following compounds in order of decreasing acidity.

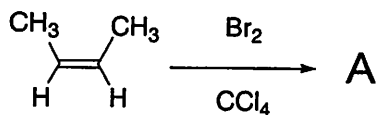
(解答は A-E の記号で書け。)

- (A) HCl (B) HI (C) NH₃ (D) H₂O (E) H₂S

問 2 Consider the following pairs of structures. Identify the relationship between them by describing them as representing (A) constitutional isomers, (B) enantiomers, (C) diastereomers, or (D) two molecules of the same compound. (解答は A-D の記号で書け。)



問 3 下記の反応において得られる生成物 **A** において、C2-C3 軸で回転したときにおける最も安定な配座を Newman 投影式で示せ。ただし、メチル基の嵩高さは Br よりも大きいものとする。

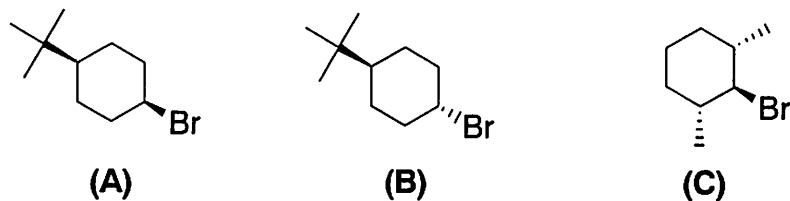


問 4 次の条件を満たす可能性のあるすべての化合物を構造式で記せ。立体異性体が存在する場合は、それらもすべて記せ。

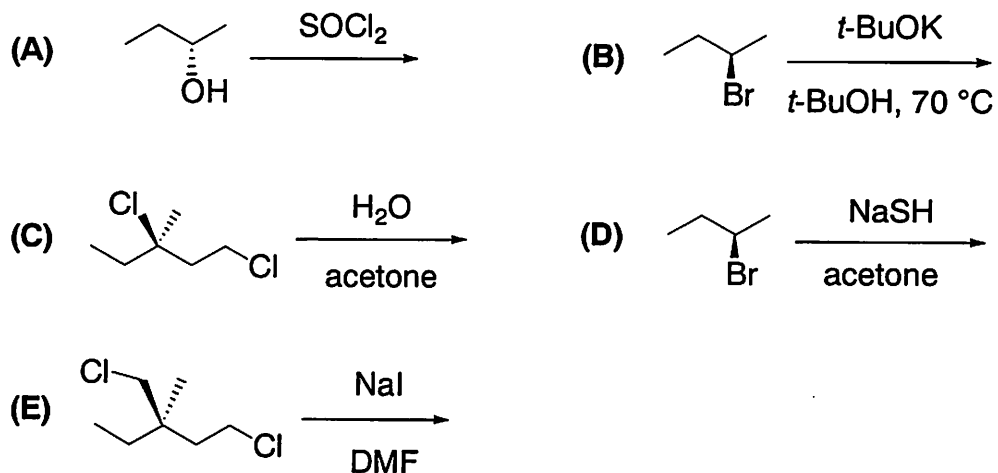
(a) 分子式: C₄H₆O。 IR: 1600 cm⁻¹ から 1750 cm⁻¹ の間に大きな吸収をもつ。CH₃MgBr と反応して二級アルコールを生成する。

(b) 分子式: C₅H₈。 IR: 3300 cm⁻¹ と 2120 cm⁻¹ にそれぞれ 1 本の鋭い吸収をもつ。

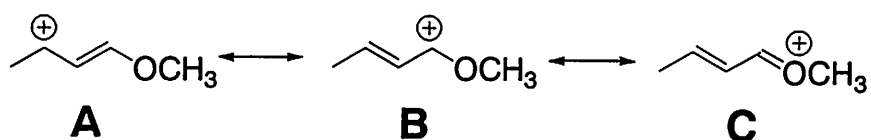
問5 NaOCH₃ を反応させたときにオレフィンを最も生成しやすい化合物を選び、記号で答えよ。



問6 以下の反応のうち、光学活性な生成物を主生成物として与える反応をすべて選び、記号で答えよ。



問7 以下の共鳴構造式のうち寄与の最も大きなものを選び、記号で答えよ。



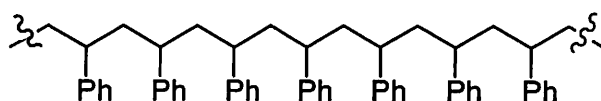
問題2. 以下の問に答えよ。

(40 点)

問1 シクロアルカンの環の歪エネルギーをCH₂あたりで比べると、シクロヘキサンのほうがシクロペンタンよりも小さく、下の「 」に書かれた文章は間違っている。実際の分子においては下の説明では不十分なためである。何を考慮する必要があるのか、わかるように説明せよ。

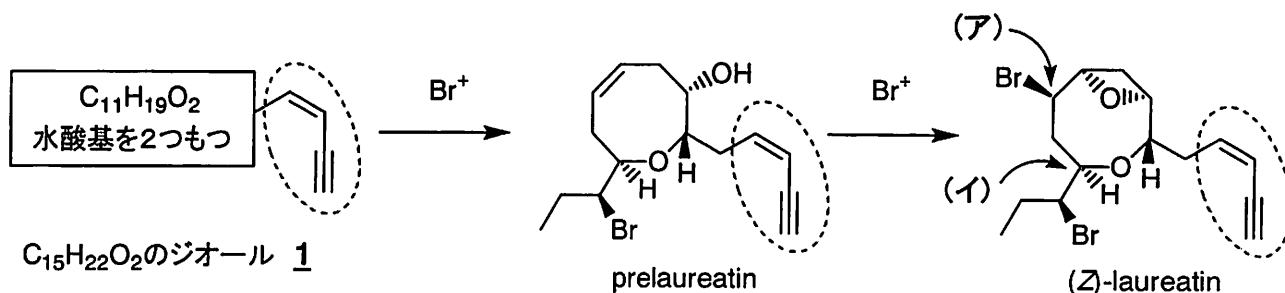
「正五角形の内角は108°であり、正六角形の内角は120°である。そのため、109.5°により近いシクロペンタンのCH₂あたりの環の歪エネルギーの値は、シクロヘキサンの値よりも小さい。」

問2 スチレン (PhCH=CH₂) はラジカル開始剤 (例えば Ph[⊖]COOC[⊕]Ph) を加えて加熱すると重合する。反応で生じたポリスチレンを調べると、フェニル基はメチレン鎖の1つおきの水素1個と置換して下のような形になっている。1つおきに置換している理由を、途中に生じる可能性のある2種類のラジカルを示し、その安定性から説明せよ。



問3 (Z)-laureatinは海産の天然化合物である。以下の問に答えよ。

- (1) (Z)-laureatinにおいて、矢印(ア)と(イ)で示した2箇所の立体配置 (R,S) を示せ。
- (2) (Z)-laureatinは、C₁₅H₂₂O₂の分子式をもつジオール1が、まずBr⁺の作用により環化してprelaureatinとなり、さらにBr⁺の作用により環化して生じた化合物と考えられている。点線で囲んだ共役エンイン部分 (C₄H₃の部分) はBr⁺による反応に全く関与しないものとして、prelaureatinになる前の化合物であるC₁₅H₂₂O₂のジオール1の構造式を、水酸基の位置および立体化学、二重結合の位置と立体化学 (EとZ) に留意して、解答用紙の部分構造を使って示せ。



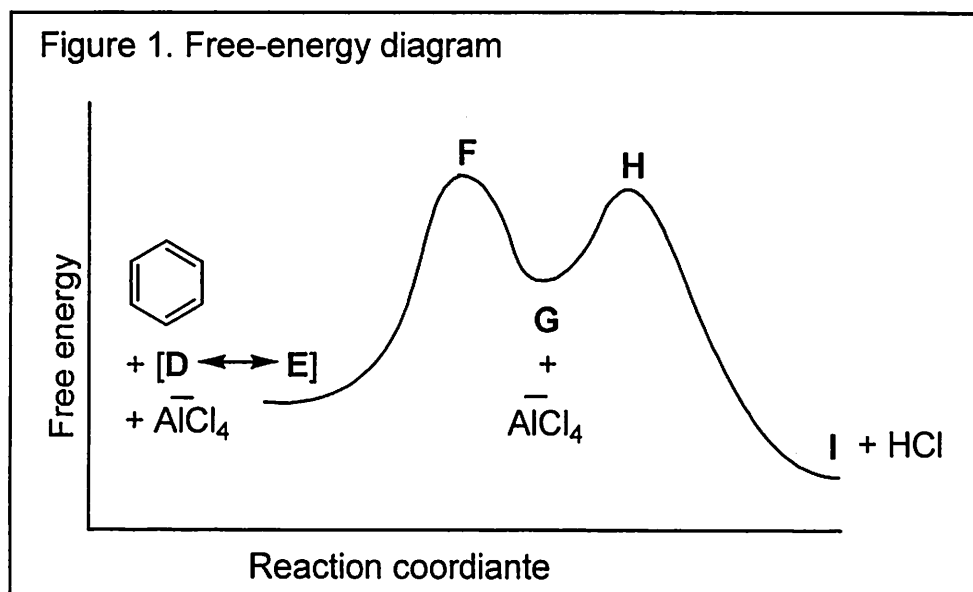
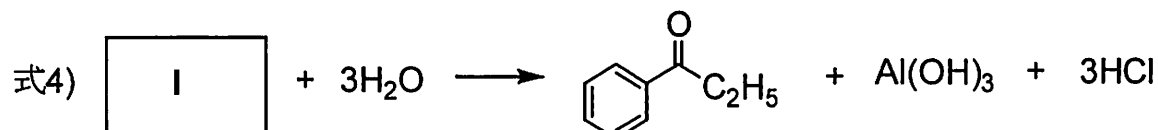
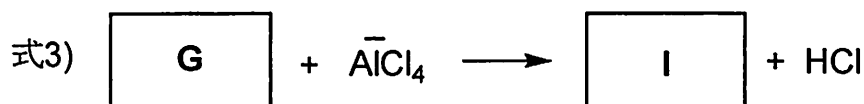
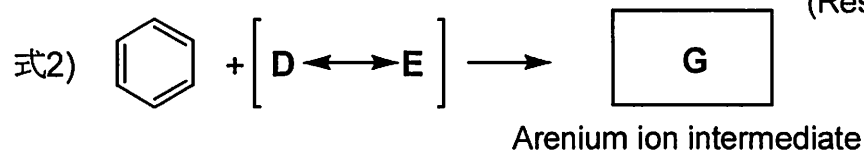
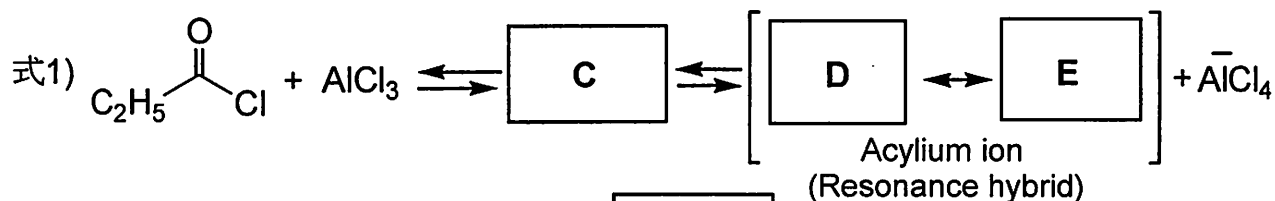
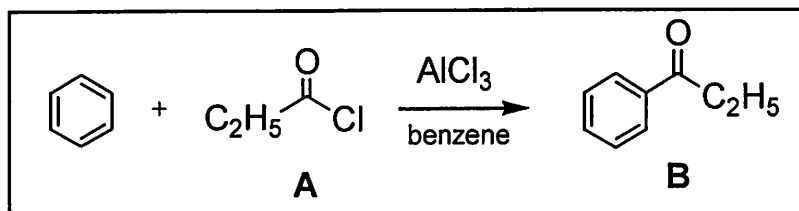
問題 3.

(60 点)

ベンゼンと酸塩化物 **A** を AlCl_3 存在下に反応させると化合物 **B** が生成した。この反応について以下の問 1～問 7 に答えよ。

問 1 化合物 **A** および **B** の IUPAC 名を英語で答えよ。

問 2 この反応の反応機構を以下の式 1)～式 4) に段階的に示してある。また、Figure 1 に式 2) から式 3) の反応の自由エネルギーダイアグラムを示してある。**C, D, E, G** および **I** に適切な構造式を書け。**D, E, G** および **I** の記号は、この反応の反応ダイアグラム中の記号に対応している。

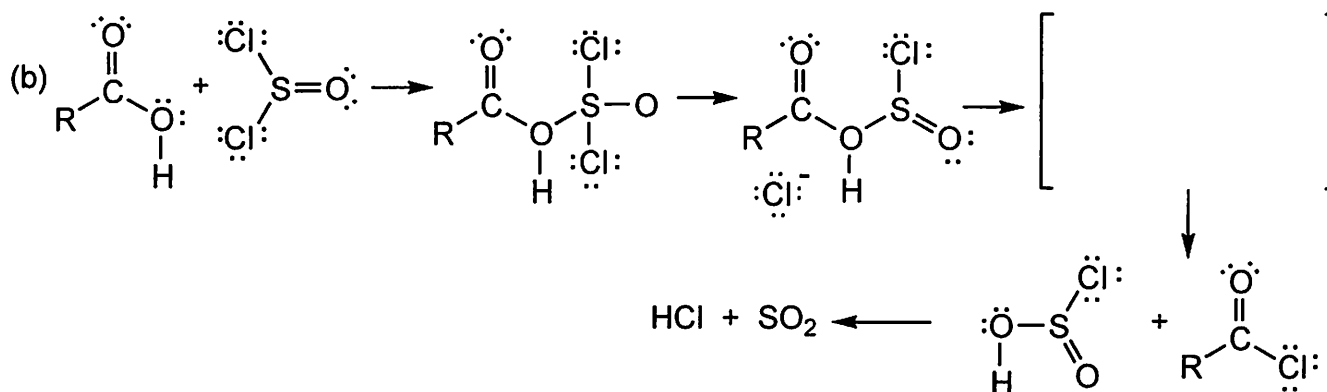
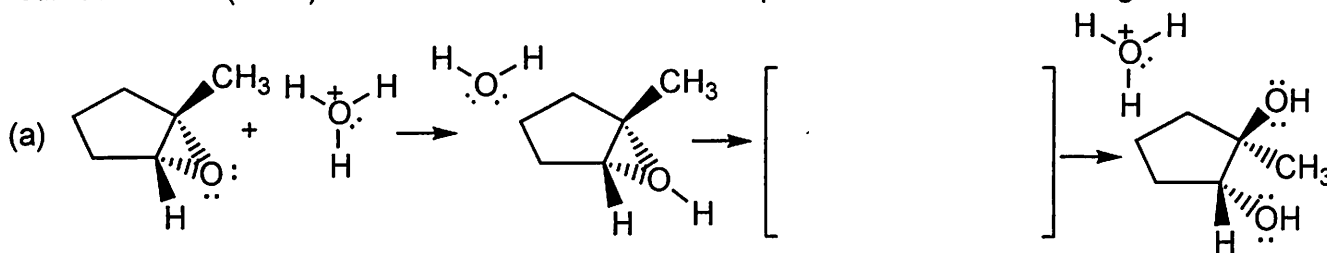


- 問3 反応ダイアグラムに2箇所の活性化自由エネルギー ($\Delta G_{(1)}^\ddagger$, $\Delta G_{(2)}^\ddagger$) を書き込み、FおよびHに対応する遷移状態を図で示せ。この反応は、式2) が律速段階となりその ΔG^\ddagger が大きい。その理由を説明せよ。
- 問4 化合物Bにさらに化合物Aが反応して第二番目のアシル基が導入される反応は起こりにくい。その理由を説明せよ。
- 問5 化合物Bをプロピルベンゼンに変換するための反応剤を示せ。
- 問6 プロピルベンゼンは、ベンゼンに AlCl_3 存在下に塩化 *n*-プロピルを反応させても主生成物としては得られない。その理由を説明せよ。
- 問7 プロピルベンゼンに、 AlCl_3 存在下に化合物Aを反応させたときに、主として生成する化合物2種類を構造式で記せ。

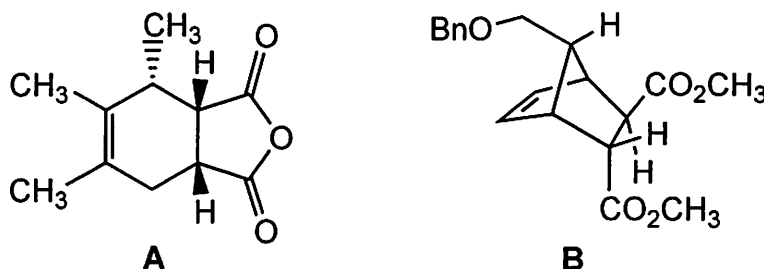
問題 4. 以下の間に答えよ。

(50点)

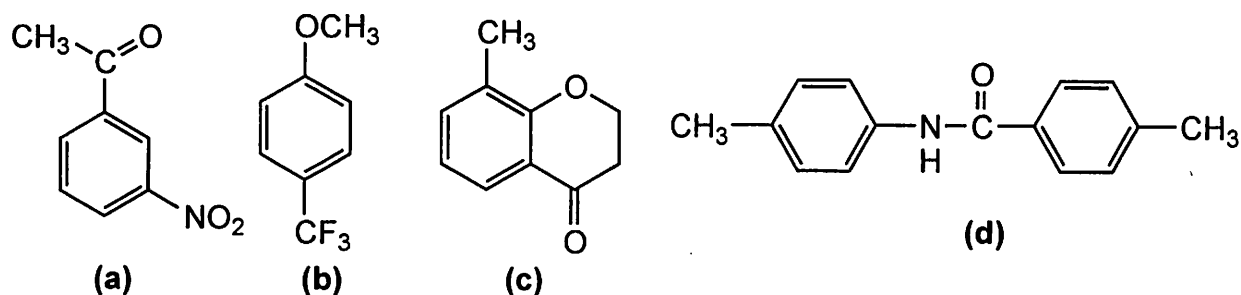
1) Provide missing intermediates, marks, such as +, -, and : (nonbonding electron pair), and curved arrows (\curvearrowright) for electron movement to complete each of the following mechanisms.



2) Which diene and dienophile would you employ to synthesize each of the following compounds.



3) Give the major product that would be obtained when each of the following compounds is subjected to nitration with HNO_3 and H_2SO_4 .



4) Write a possible mechanism for the following reaction and show the curved arrows (\curvearrowright) for the required electron movement.

