

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22年度入学学力試験問題  
専門科目 有機化学

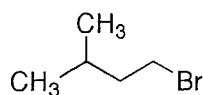
(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

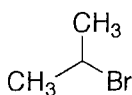
問題 1 .

(60点)

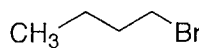
(1) Arrange the following molecules in order of decreasing reactivity in an  $S_N2$  reaction (NaI/acetone).



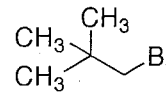
**A**



**B**



**C**

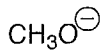


**D**

(2) Arrange the following species in order of decreasing nucleophilicity.



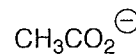
**A**



**B**

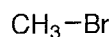


**C**

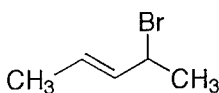


**D**

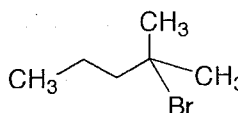
(3) Arrange the following molecules in order of decreasing reactivity in an  $S_N1$  reaction ( $H_2O$ /acetone).



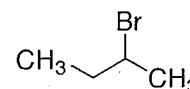
**A**



**B**

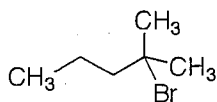


**C**

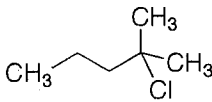


**D**

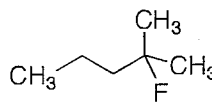
(4) Arrange the following molecules in order of decreasing reactivity in an  $S_N1$  reaction ( $H_2O$ /acetone).



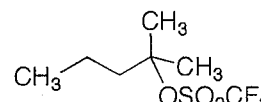
**A**



**B**

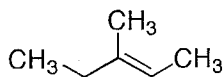


**C**

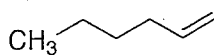


**D**

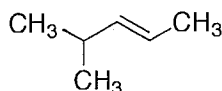
(5) Arrange the following molecules in order of decreasing stability of alkenes.



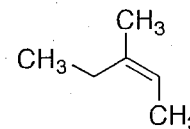
**A**



**B**

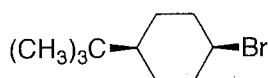


**C**

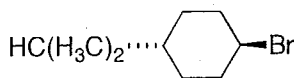


**D**

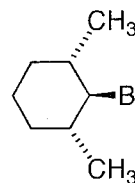
(6) Arrange the following molecules in order of decreasing reactivity in an E2 reaction.



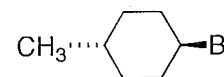
**A**



**B**



**C**

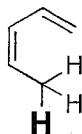


**D**

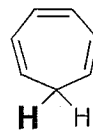
(7) 以下の化合物を、その H の  $pK_a$  の小さいものから順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。



**A**

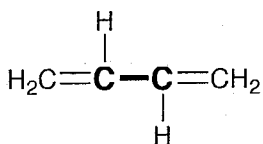


**B**

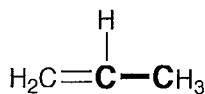


**C**

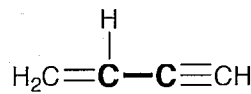
(8) 以下の化合物群を、太文字で示している **C-C** 結合の長いものから順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。



**A**

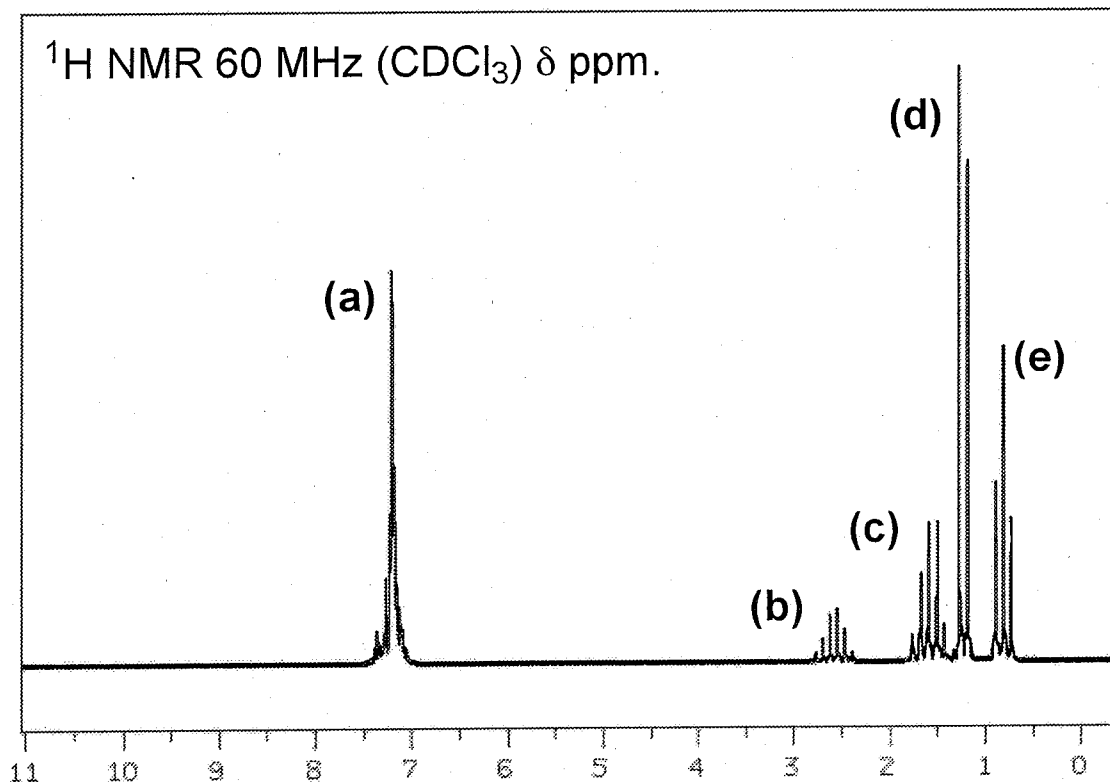
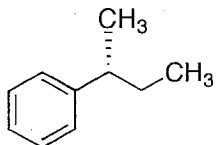


**B**



**C**

(9) 次の化合物の絶対配置を *R*, *S* で明示せよ。また、それぞれの水素に対応する  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのシグナルを構造式中へ記号 (a) ~ (d) で  $\square$  の中に記せ。



問題2. 以下の問に答えよ。

(40 点)

問1 マロン酸はジカルボン酸であり、その水溶液は2段階のイオン化がおこる。マロン酸の最初の  $pK_a$  値は 2.86 であり、2段階目の  $pK_a$  値は 5.70 である。一方、酢酸の  $pK_a$  値は 4.75 である。



- (1) マロン酸水溶液の1段階目の酸・塩基平衡の式を書け。
- (2) (1)で生じたマロン酸の共役塩基は分子内水素結合をもつ構造式で表すことができる。この構造式を書け。
- (3) マロン酸の1段階目の  $pK_a$  値は酢酸の  $pK_a$  値より小さい。その理由を二つあげ、説明せよ。
- (4) マロン酸の2段階目の  $pK_a$  値は酢酸の  $pK_a$  値より大きい。その理由を説明せよ。

問2 (解答は日本語でよい。)

- (1) Give a structural formula of a major product for the reaction between sodium ethoxide and (*S*)-1-bromo-1-deuterioethane in ethanol solvent.
- (2) How would the preceding reaction be affected by each of the following change? In each case provide an explanation.
  - (a) Replace (*S*)-1-bromo-1-deuterioethane with 2-bromo-2-methylpropane.
  - (b) Replace sodium ethoxide with sodium ethanethiolate ( $\text{NaSCH}_2\text{CH}_3$ ).
  - (c) Replace ethanol with *N,N*-dimethylformamide (DMF).

問3

- (1) *trans*-1,3-ジメチルシクロヘキサンの安定な立体配座を示せ。このとき ring flip により生じる配座を二つとも示し、その間に平衡の矢印を記せ。
- (2) *trans*-1,3-ジメチルシクロヘキサンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定すると、高温ではメチル基のシグナルが1本観測されるのに対し、低温にすると2本観測される。この理由を説明せよ。

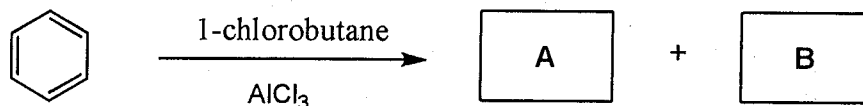
(なお、1-*t*-ブチル-4-メチルシクロヘキサンのメチル基の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのシグナルは、シス体とトランス体で異なる位置に観測されることを参考に考えよ。)

### 問題 3.

(50 点)

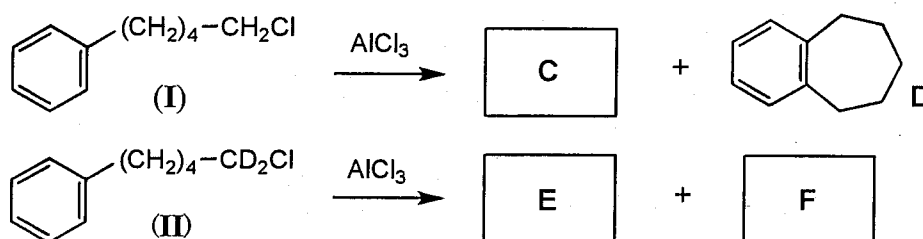
問1 以下の問に答えよ。

- (1) ベンゼンと 1-クロロブタンを  $\text{AlCl}_3$  存在下に反応させたときに得られる主生成物 **A** と副生成物 **B** の構造式を記せ。

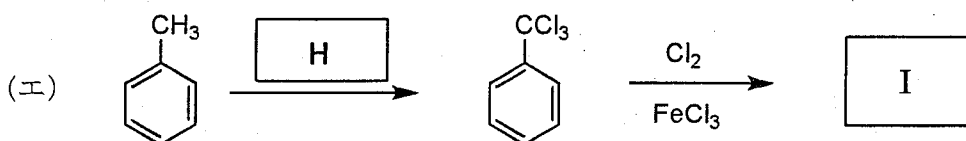
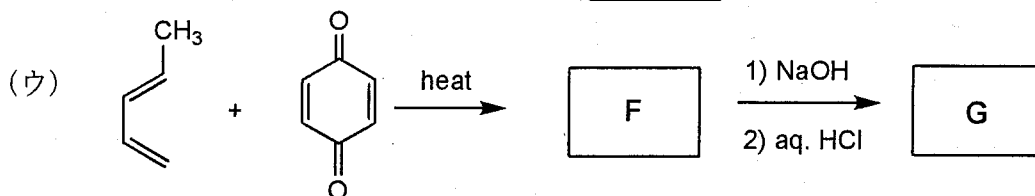
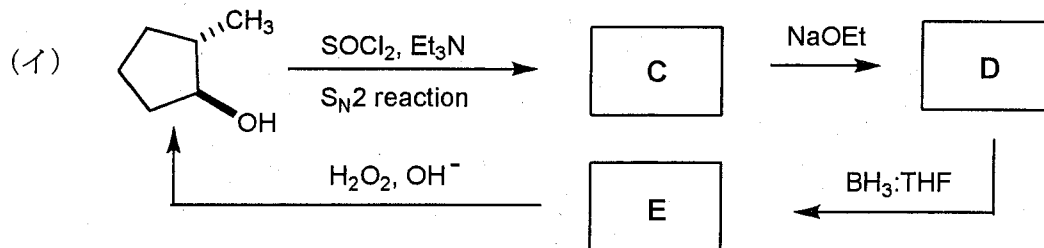
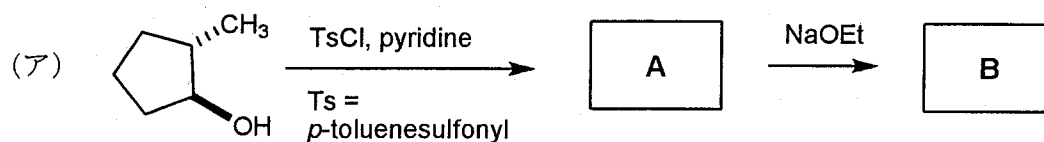


- (2) 化合物 (I) を  $\text{AlCl}_3$  で処理したとき、主生成物 **C** と副生成物 **D** が生成した。この反応の反応機構を調べるために、重水素化化合物 (II) を同様な条件下で反応させたところ、主生成物 **E** と副生成物 **F** が生成した。**C**、**E**、**F** の構造式を記せ。また、**E** が生成する反応機構を示せ。

- (3) Friedel-Crafts 反応を用いて、**D** を主生成物として合成する方法を示せ。



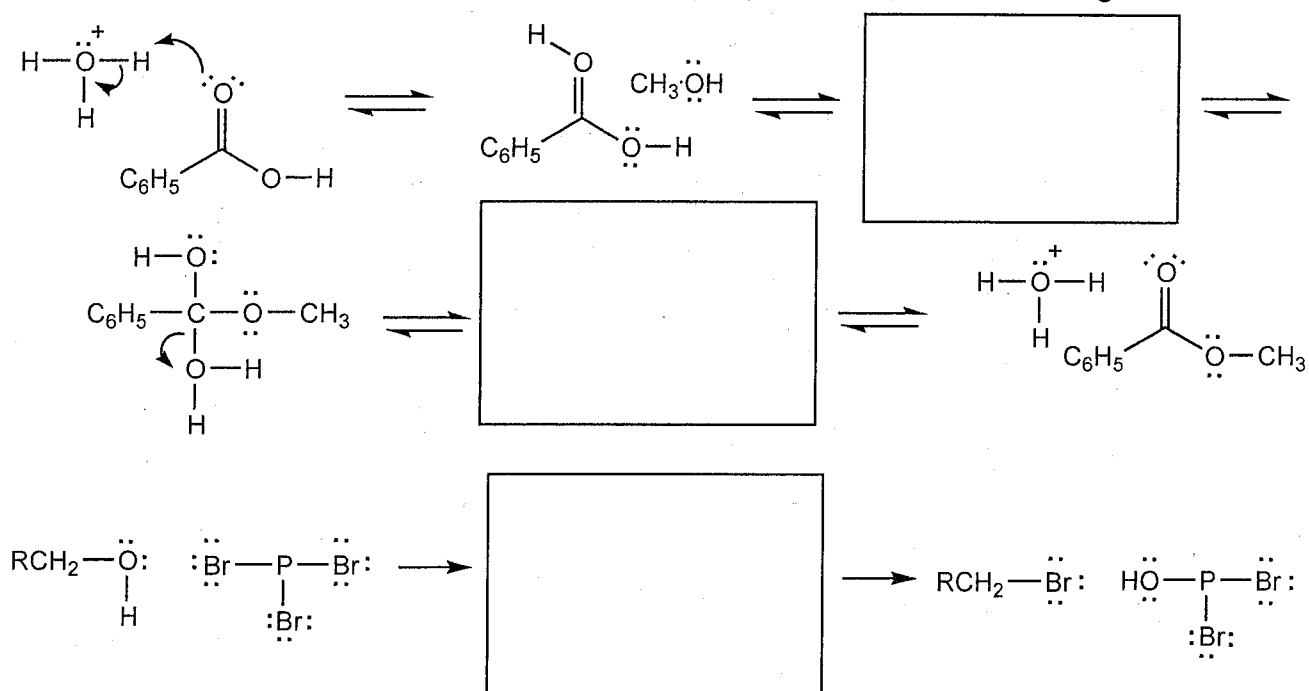
問2 以下の反応で主生成物として得られる化合物 **A-G** の構造式を、立体化学がわかるように記せ。また、**H** に適切な反応条件を、**I** に主生成物として得られる化合物を記せ。



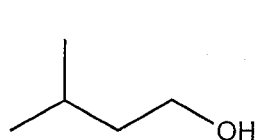
問題 4. 以下の間に答えよ。

(50点)

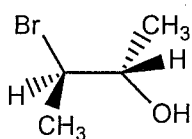
- (1) Provide missing intermediates, marks, such as +, -, and ·· (nonbonding electron pair), and curved arrows ( $\curvearrowright$ ) for electron movement to complete each of the following mechanisms.



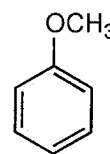
- (2) Give the product(s) that would be obtained when each of the following compounds is treated with concentrated HBr.



(a)

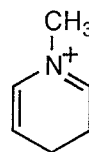
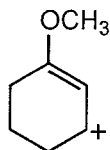
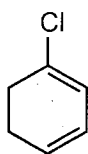


(b)

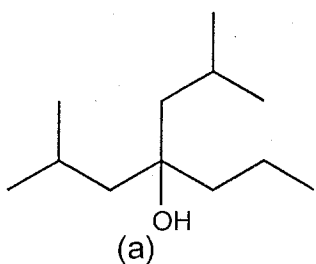


(c)

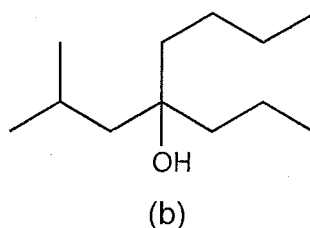
- (3) Give the important resonance structure(s) for each of the following compounds and predict the most important structure(s) in each set of resonance structures.



- (4) Using alcohols of four carbon atoms as your only organic starting materials, outline a synthesis of each of the following alcohols.



(a)



(b)