

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23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 . 以下の間に答えよ。

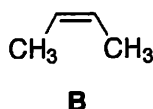
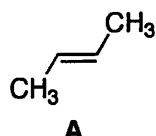
(50 点)

問 1 以下の(1)~(4)の一对の構造の関係を表す用語を以下のア~オより選べ(複数の表現があてはまる場合は、あてはまるものを全て記せ)。

また、(1)~(3)についてそれぞれの構造の化合物を完全に燃焼させたとき、燃焼熱(燃焼に際して放出される熱量の絶対値)の大小関係を等号または不等号(=, >, <)で記述し、大小関係の発生する理由を日本語で述べよ。

(異性体の関係を表す用語、ア: atropisomer, イ: constitutional isomer, ウ: diastereomer, エ: enantiomer, オ: the same)

(1)



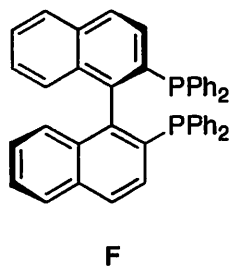
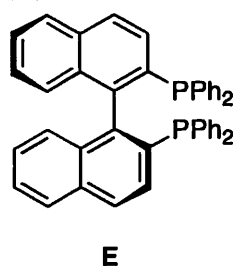
(2)



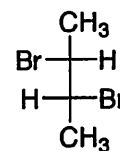
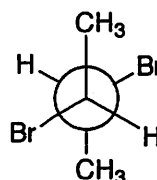
C

D

(3)



(4)



G: Newman投影式

H: Fischer投影式

問 2 以下の文章の下線部について、正しい場合は解答欄Aに「正」と記し、誤りの場合は欄A中に正しくなるように下線部の語を書き換えよ。ただし、該当箇所が英単語の場合は英単語で答えよ。また、誤りの場合はなぜ誤りであるか、その理由をそれぞれ [ ] 内のことばを必ず使用して、欄Bに簡潔な日本語で説明せよ。

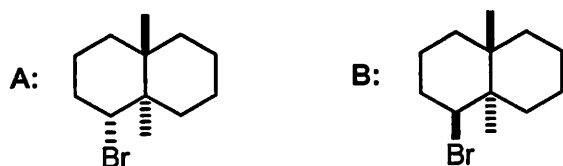
- (1) (*R*)-2-Bromooctaneの $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応により得られた2-octanolはS体である。[立体反転]
- (2)  $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の脱離基として

-toluenesulfonyl基はtrifluoromethanesulfonyl基よりも脱離しやすい。[共役酸の $\text{pK}_{\text{a}}$ ]
- (3) エチン (アセチレン) の水素の $\text{pK}_{\text{a}}$ はエタンの水素の $\text{pK}_{\text{a}}$ よりも大きい。[ $\text{sp}$ 軌道、 $\text{sp}^3$ 軌道]
- (4) Carrying out dehydrohalogenation with a bulky base favors the formation of the less substituted alkene. We say that it follows the Hofmann rule. [立体障害]
- (5) When cyclopentene reacts with bromine in carbon tetrachloride, syn addition occurs. [bromonium ion]
- (6) The radical reaction of 1 mol of  $\text{CH}_4$  and 1 mol of  $\text{Cl}_2$  to form 1 mol of  $\text{HCl}$  and 1 mol of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  is endothermic. [bond energy]
- (7) Experimental evidence indicates that the geometric structure of methyl radical is trigonal planar at the carbon having the unpaired electron. [混成軌道]

## 問題2.

(50点)

問1 下記の化合物A, Bのうち、一方の化合物はエタノール中ナトリウムエトキシドによる脱離反応がもう一方の化合物に比べてかなり速く進行する。以下の問いに答えよ。



- (1) この脱離反応のメカニズムを記号(たとえば  $S_N2$  など)で示せ。
- (2) (1)の脱離はシン脱離、アンチ脱離のいずれが進行するかを記せ。
- (3) 化合物 A の安定な配座をわかりやすく示せ。
- (4) 化合物 A, B のうちどちらからの脱離反応がより速く進行するか。理由とともに示せ。
- (5) 臭素原子の結合している炭素の隣りのメチレン( $CH_2$ )の二つの水素のうち、一方の水素が重水素であるとき、化合物 B でエタノール中ナトリウムエトキシドによる脱離反応をおこなったときに、すべての重水素が生成物中に残った。このとき、元の重水素の位置を解答欄の B に書き入れよ。

問2  $C_6H_{12}$  の分子式をもつ化合物が5種類(A, B, C, D, E)ある。以下の反応や機器分析の結果からそれぞれの化合物を特定し、その構造式を書け。

- (1) 化合物Aにジクロロメタン( $CH_2Cl_2$ )中 $-78^\circ C$ でオゾンを作用させ、次に酢酸中、亜鉛で処理したところ、アセトン(2-propanone)とpropanalが生じた。
- (2) 化合物Bに四塩化炭素( $CCl_4$ )中、臭素を作用させたところ臭素の色が消え、3,4-dibromohexaneがラセミ混合物として得られた。
- (3) 化合物Cにジ(*tert*-ブチル)ペルオキシド(*t*-Bu-O-O-*t*-Bu)とHBrを作用させたところ、(*R*)-1-bromo-3-methylpentaneが生成した。
- (4) 化合物Dに、冷やしたアルカリ性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えたところ、(2*S*,3*R*)-3-methyl-2,3-pentanediolとその鏡像異性体が生成した。
- (5) 化合物Eに、四塩化炭素( $CCl_4$ )中、臭素を作用させても臭素の色は消えなかった。化合物Eの $^1H$  NMRを室温で測定したところ、 $\delta$  1.44 ( $Me_4Si$ 基準、ppm)にシグナルが1本だけ観測された。さらに $^{13}C$  NMRを測定したところ、 $\delta$  27.1 ( $Me_4Si$ 基準、ppm)にシグナルが1本だけ観測された。

問題 3. 以下の間に答えよ。

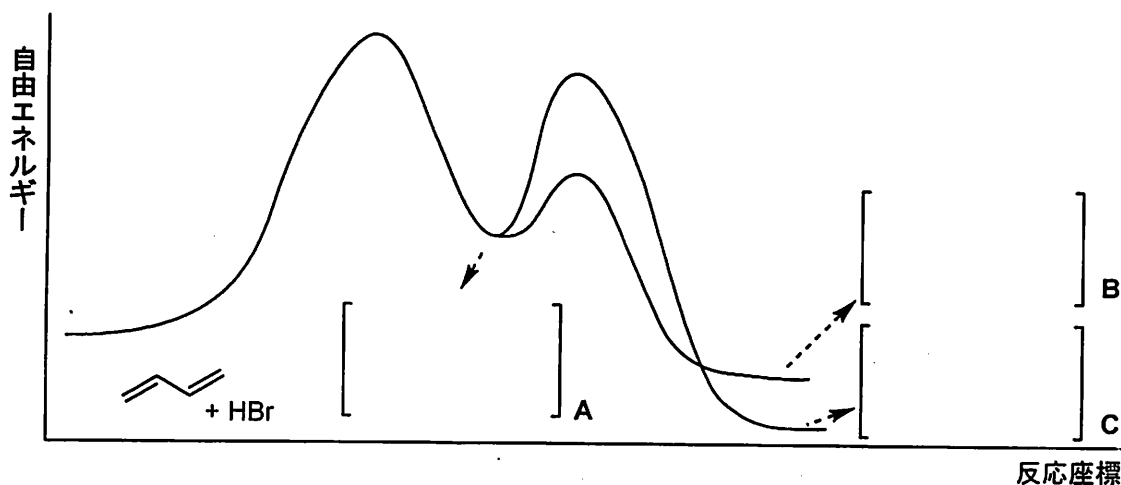
(50 点)

問 1 Heat of combustion ( $\Delta H^0$ ) of 1,2-butadiene and 1,3-butadiene are  $-2597.51$  and  $-2544.00$  kJ/mol, respectively.

- (1) 1,2-butadiene と 1,3-butadiene とでは、どちらが何 kJ/mol 安定か答えよ。
- (2) 1,2-butadiene と 1,3-butadiene の  $\pi$  結合を構成するそれぞれの原子の p 軌道の図を、その相互の立体化学が明らかになるように描け。
- (3) 1,2-butadiene と 1,3-butadiene とで安定性に差が生じる理由を、(2) で描いた図をもとに説明せよ。
- (4) 2,3-di-tert-butyl-1,3-butadiene は共役ジエンとしての性質を示さない。その理由を述べよ。

問 2 1,3-butadiene **1** に臭化水素を反応させると、 $40^\circ\text{C}$  では 1-bromo-2-butene **2** が主生成物として得られる。一方、 $-80^\circ\text{C}$  では 3-bromo-1-butene **3** が主生成物として得られる。(ア) **3** と臭化水素との混合物を  $40^\circ\text{C}$  に加熱すると、**2** へと異性化する。

- (1) 解答用紙の反応座標—自由エネルギー図の空欄 A, B, C に入る適切な化合物・中間体の構造式を描け。また、中間体 A から **2** が生成するときの活性化エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  と反応熱 (自由エネルギーの変化)  $\Delta G^0$  がどこを示すものかを図中に書き込め。

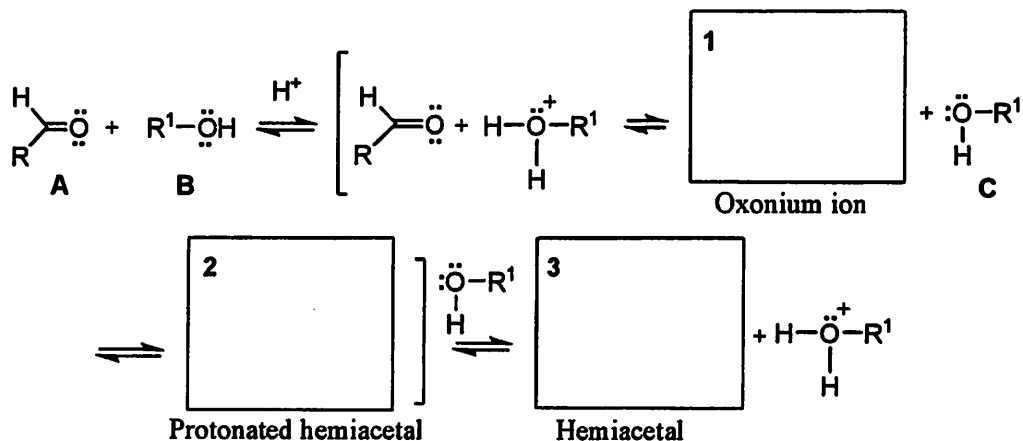


- (2) 下線部 (ア) の異性化が起こる理由を、下の用語をすべて用いて説明せよ。  
可逆反応、 反応温度、 速度(論)支配、 熱力学支配

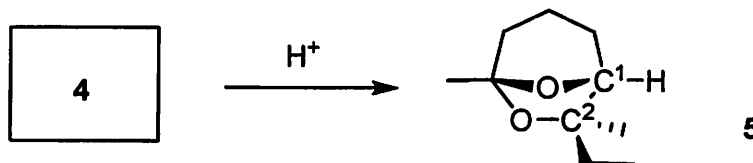
問題 4. 以下の問に答えよ。

(50 点)

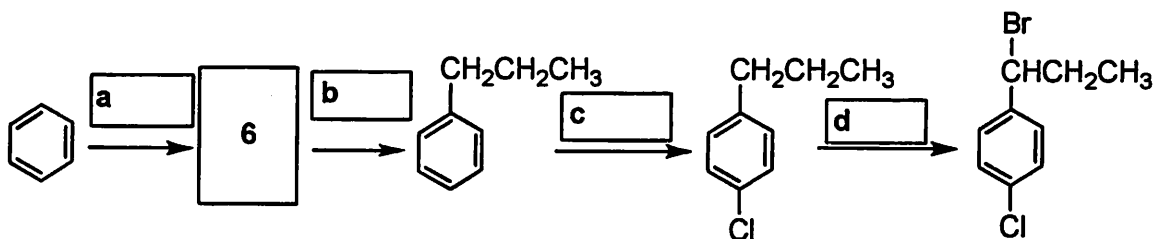
問 1 アルデヒド **A** とアルコール **B** の酸触媒下の反応では、ヘミアセタール **3** を経由して対応するアセタールが生成する。ヘミアセタール **3** までの反応機構を以下に示した。空欄の中間体 **1** と **2**、および化合物 **3** の構造式を書け。そして、**1**、**2** および **3** のそれぞれの適当な位置に+, -, および .. (非共有電子対) 等の記号を必要に応じて加えよ。さらに、**1** と化合物 **C** から **2** が生成する反応に電子の移動を示す矢印 (  $\curvearrowright$  ) を書け。



問 2 化合物 **4** を酸触媒下で反応させたところ、環状アセタール **5** が生成した。そのとき、IR スペクトルの変化を観察したところ、化合物 **5** では、化合物 **4** が示した 3200 および 1715  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が見られなかった。化合物 **4** の構造式を立体化学がわかるように書け。また、化合物 **5** の  $\text{C}^1$  および  $\text{C}^2$  の絶対配置 (*R* または *S*) を記せ。



問 3 Provide required reagents **a–d** and compound **6** to complete the following synthetic scheme.



問 4 Provide required reagent(s) **e** for conversion of compound **7** to **8**, and draw a mechanism for conversion of compound **8** to **9**. In the mechanism, show curved arrows (  $\curvearrowright$  ) for electron movement at appropriate position(s).

