

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

平成25年度入学学力試験問題
専門科目 有機化学

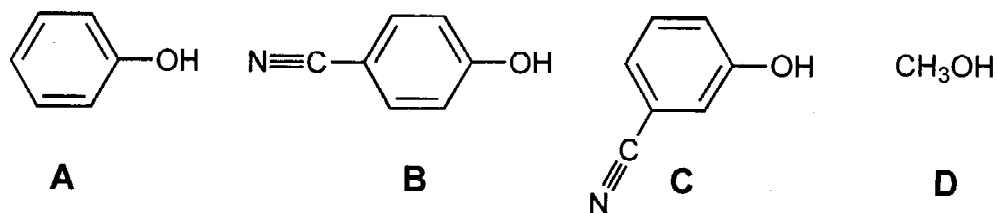
(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

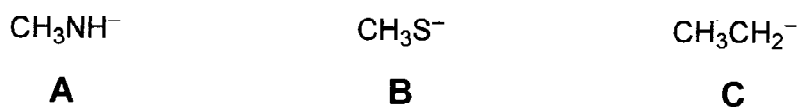
問題 1. 以下の問に答えよ。

(40 点)

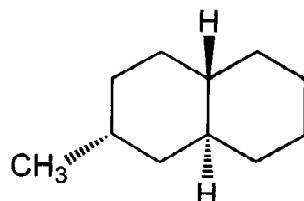
(1) Arrange the following compounds in order of increasing acidity. 記号で書け。



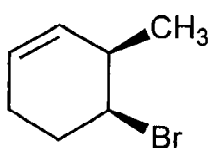
(2) Arrange the following compounds in order of increasing basicity. 記号で書け。



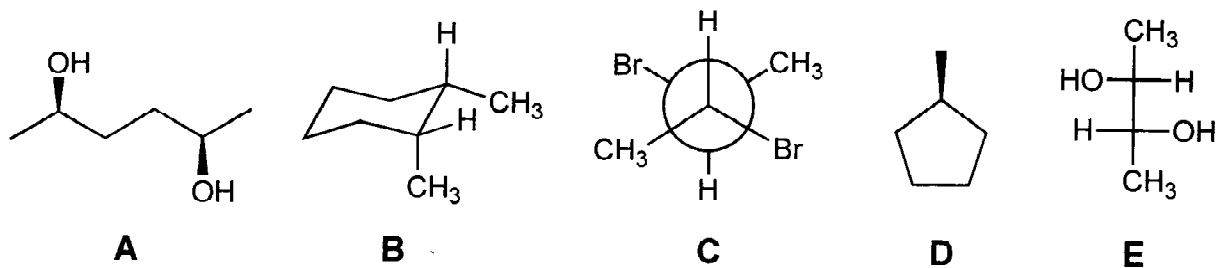
(3) Draw the most stable conformation for the following compound.



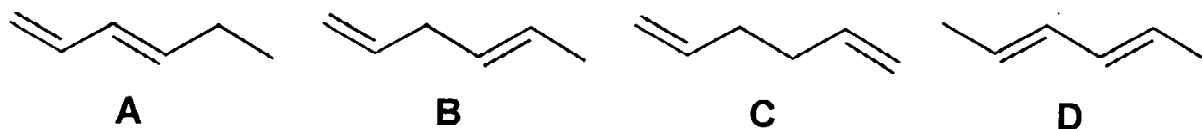
(4) Give the IUPAC name for the following compound, including the *R,S* designation for each stereogenic center. 英語で書け。



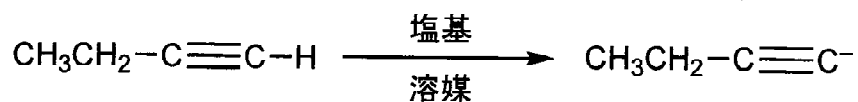
(5) Which of the following are meso compounds? 記号で全て書け。



(6) 以下の化合物を水素添加によってヘキサンへと還元する反応は、発熱反応である。反応熱の絶対値が小さいものから順番に並べて、記号で書け。

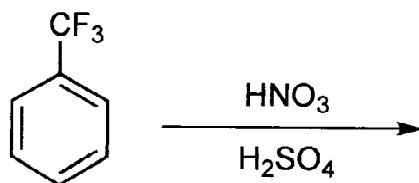


(7) 以下の酸塩基反応に適した塩基と溶媒を選び、それぞれ記号で書け。



塩基	HO^- A	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ B	H^- C
溶媒	acetone ア	hexane イ	ethanol ウ

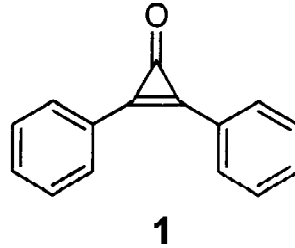
(8) Give the structure of the major product of the following reaction.



問題 2.

(50 点)

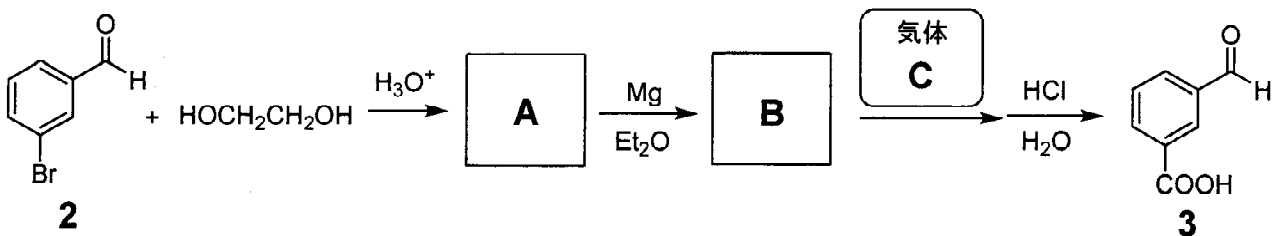
問 1 化合物 **1** は大きな双極子モーメントをもつことが知られている。シクロプロペニルカチオン (cyclopropenyl cation) の安定性をもとにこの現象を説明せよ。



問 2 次の各英文は、4 種類の反応メカニズム (略称) S_N1 , S_N2 , E1, E2 のどれにあてはまるか、それぞれの解答欄にあてはまるすべてのメカニズム略称を書き入れよ。

- (a) The mechanism has one step, i.e., one transition state.
- (b) The reaction follows a first-order rate equation.
- (c) The reaction rate increases with better leaving groups.
- (d) The reaction rate increases when the solvent is changed from CH_3OH to $(CH_3)_2NCHO$.
- (e) The mechanism involves carbocation intermediates.
- (f) Tertiary alkyl halides react faster than secondary or primary alkyl halides.
- (g) The reaction rate depends on the concentration of the alkyl halide only.
- (h) When a leaving group attaches to a carbon of stereogenic center, racemization at the stereogenic center occurs.
- (i) The reaction is employed in the Williamson ether synthesis.
- (j) The rate-determining step is endothermic.

問 3 化合物 **2** を化合物 **3** に変換するには次のような多段階変換が必要である。

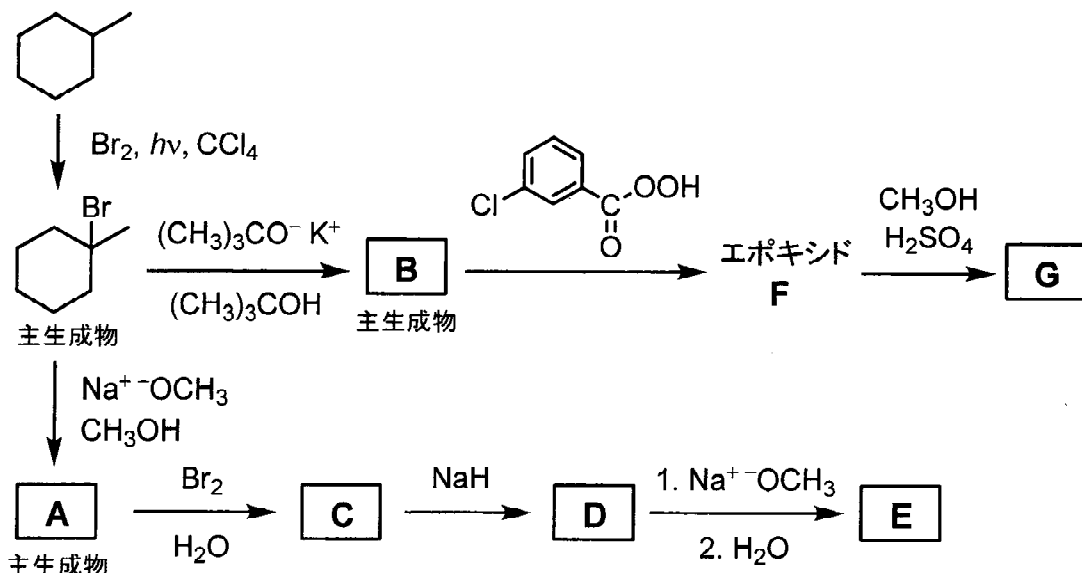


- (1) 化合物 **A** および **B** を構造式で示せ。
- (2) 気体 **C** として適切なものを記せ。
- (3) 化合物 **2** に直接 Mg を作用させると化合物 **3** は生成しない。この理由を簡潔に説明せよ。

問題3.

(50 点)

メチルシクロヘキサンからの合成反応の経路（下図）に関する以下の間に答えよ。化合物の構造を書くときは、必要な立体化学がわかるように示せ。なお、鏡像異性体（エナンチオマー）が生じるときは解答欄にはその一方だけを書くこと。



- (1) メチルシクロヘキサンに臭素と光を作用させる臭素化反応をおこなうと、モノ臭素化生成物としては1-ブロモ-1-メチルシクロヘキサンが選択的に生成する。臭素に替えて塩素を用いると、得られるモノ塩素化生成物の選択性がどのように変わるかを述べよ。
- (2) 1-ブロモ-1-メチルシクロヘキサンに強塩基を作用させると脱離反応が起こる。この反応は【ア】機構で進行する。塩基の種類によって生成物は異なる。ナトリウムメキシドを用いると【イ】則に沿った生成物である化合物Aが生成し、一方、嵩高い(ウ)カリウム *tert*-ブトキシドを用いると化合物Bが生成する。
 - (a) 【ア】にあてはまる適切な反応メカニズムの略称を書け。
 - (b) 【イ】にあてはまる適切な人名を英語で書け。
 - (c) 下線部(ウ)の化合物名を英語で書け。
 - (d) 化合物Aを構造式で示せ。
 - (e) 化合物Bを構造式で示せ。
- (3) 化合物Aに臭素と水を作用させたときに生成する化合物Cを構造式で示せ。
- (4) 化合物CにNaHを作用させて得られる化合物Dを構造式で示せ。
- (5) 化合物Dにナトリウムメキシド、続いて水を作用させたときに生成する化合物Eを構造式で示せ。
- (6) 化合物Bに過酸を作用させると、エポキシドFが生成する。そのエポキシドFにメタノールと硫酸を作用させると化合物Gが生成した。化合物Gを構造式で示せ。
- (7) 化合物Eと化合物Gの関係を英語で書け。

問題 4.

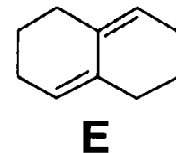
(60 点)

問 1

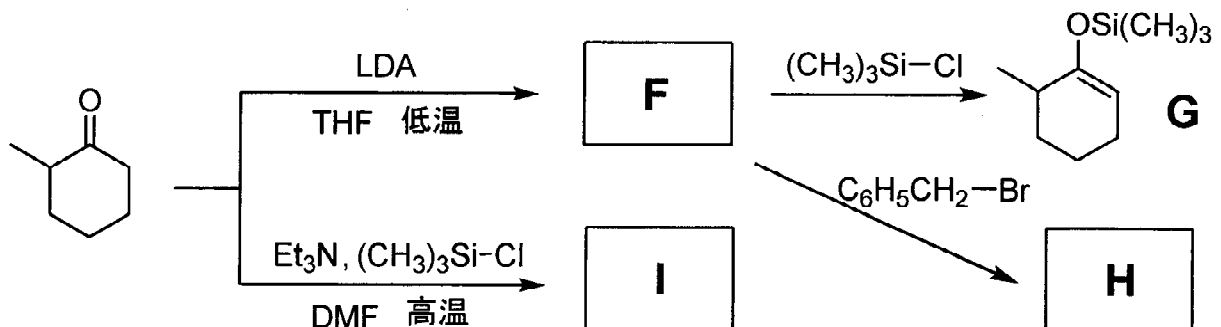
- (1) 紫外可視スペクトルを測定すると 220 nm 付近に比較的強い吸収が観測される化合物 **A** は、fumaritrile (*trans*-1,2-dicyanoethene) と付加反応をおこし、分子式 $C_8H_8N_2$ の化合物 **B** が生成する。化合物 **A** および **B** を構造式で示せ。なお、鏡像異性体が生じるときは解答欄にはその一方だけを書くこと。
- (2) 分子式 $C_{11}H_{16}O$ の化合物 **C** を高温にすると二環式化合物 **D** が生成する。化合物 **C** を構造式で示せ。



- (3) 上記の (1) や (2) のような反応は共通の人名反応として知られている。その反応名を英語で記せ。
- (4) 化合物 **E** と fumaritrile は (3) の人名反応をおこさない。この理由を説明せよ。

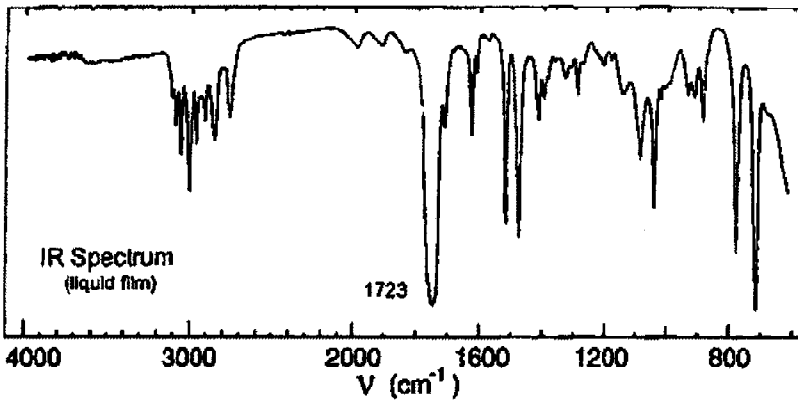
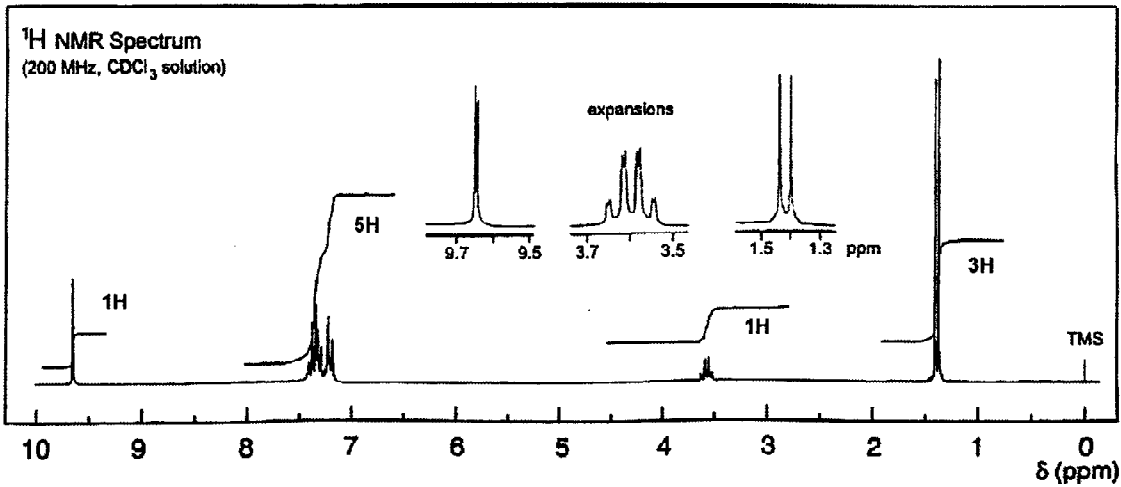


- 問 2 2-メチルシクロヘキサノン を THF 中、低温で LDA を加えて中間体 **F** としたのち、 $(CH_3)_3Si-Cl$ を加えると、主生成物として化合物 **G** が生成した。また、この中間体 **F** に $C_6H_5CH_2-Br$ を作用させると化合物 **H** が生成した。一方、2-メチルシクロヘキサノン、 Et_3N 、および $(CH_3)_3Si-Cl$ を DMF 中、高温で反応させると、**G** の構造異性体である化合物 **I** が主生成物として生成した。



- (1) 中間体 **F** を構造式で示せ。
- (2) 化合物 **H** および **I** を構造式で示せ。なお、構造式中の立体中心における立体化学は無視してよい。
- (3) 反応条件の違いによって異なる生成物 (化合物 **G** および **I**) が得られる理由を簡潔に記せ。

問3 分子式 $C_9H_{10}O$ の光学活性な化合物サンプルの 1H NMR スペクトルおよび赤外吸収 (IR) スペクトルをもとに以下の間に答えよ。



- (1) この化合物の構造を推定し、構造式で示せ。立体中心を*印で示せ。
- (2) このサンプルは *S* 体 75%、*R* 体 25% の混合物であった。このサンプルの鏡像異性体過剰率を記せ。
- (3) このサンプルの比旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ であった。光学的に純粋なこの化合物の *S* 体の比旋光度を記せ。
- (4) この化合物を塩基存在下で放置したところ、比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ の【ア】になった。空欄【ア】にあてはまる、光学的に不活性な混合物を表す学術用語を英語で記せ。