

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
応用化学専攻

2021 年度入学学力試験問題
専門科目 有機化学

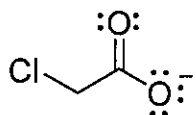
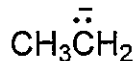
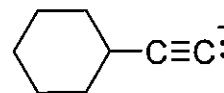
(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

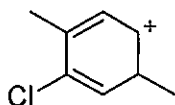
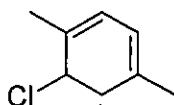
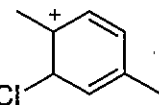
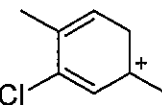
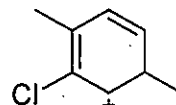
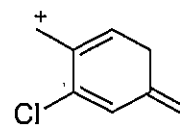
問題 1 問 1～問 2 に答えよ。

問 1. 以下の問いに答えよ。

(1) Rank the following compounds in order of increasing basicity. **A～D** の記号で答えよ。

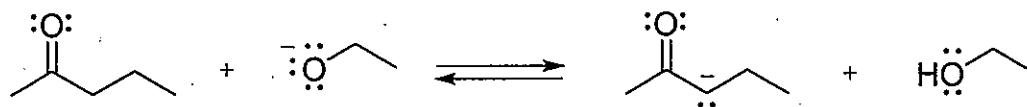
**A****B****C****D**

(2) 構造式 **A～E** は、構造式 **ア** の「異性体の構造」、「共鳴構造」、「どちらでもない」のいずれかである。「異性体の構造」の場合には「I」、「共鳴構造」の場合には「R」、どちらでもない場合には「X」を解答欄に書き入れよ。

**ア****A****B****C****D****E**

(3) Determine the direction of equilibrium of the following acid–base reaction.

「左」または「右」のいずれかで答えよ。



(4) Alkene の二重結合と混成軌道に関する下記の文章の①～⑤に当てはまる最も適切な語句を、四角で囲んだ語句の中から選んで答えよ。

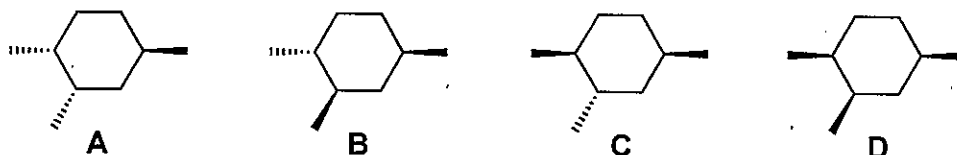
What orbitals are used to form the two bonds of the carbon–carbon double bond?
 [①] hybrid orbitals are formed from one [②] and two [③] orbitals, leaving one [③] orbital unhybridized. One of the carbon–carbon bonds results from the end-on overlap of the [①] hybrid orbitals. This type of bond is called a [④] bond. The second carbon–carbon bond results from the side-by-side overlap of the [③] orbitals. This type of bond is called a [⑤] bond.

sp^3	σ	sp	polar	$2p$	π
$1s$	sp^2	$3d$	$3p$	dipole	$2s$

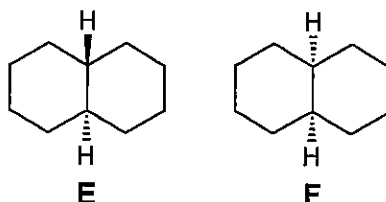
問題 1 の続き

問 2. 以下の問いに答えよ。

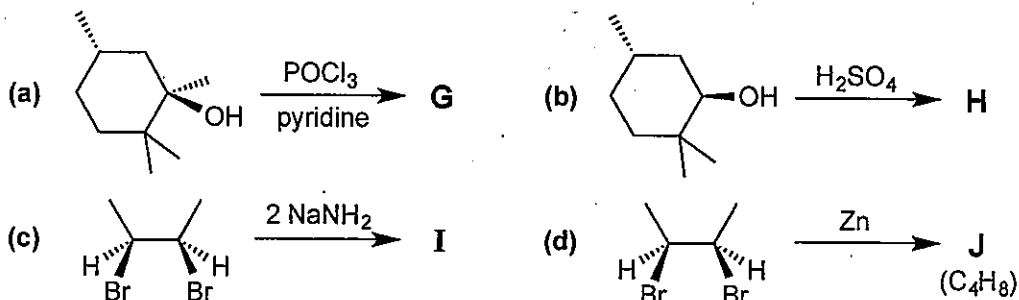
(1) 下記のどの化合物が最も安定か？A~D の記号で答えよ。



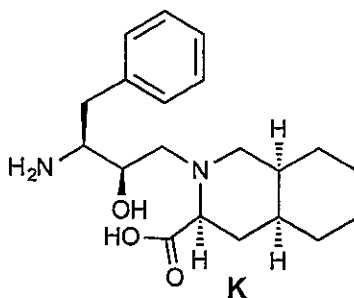
(2) 二環式化合物 E と F を比較すると E の方が安定である。解答欄のシクロヘキサン環を使って E と F の最安定な配座を書け。また、E の方が安定である理由を説明せよ。



(3) 下記の (a)~(d) で進行する脱離反応の主生成物を書け。また、反応 (b) については、途中で進行する転位反応の名前を答えよ。



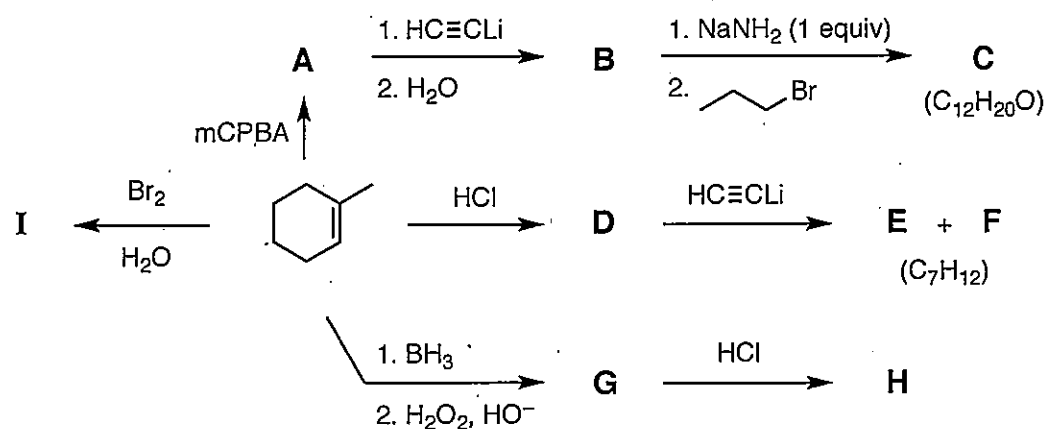
(4) HIV ウィルスに対するプロテアーゼ阻害剤 saquinavir の部分構造 K に関する以下の問いに答えよ。



- (a) How many stereogenic centers are present in compound **K**?
- (b) How many stereogenic centers with *R* configuration are present in compound **K**?
- (c) What is the maximum number of stereoisomers possible for compound **K**, including **K** itself?

問題 2

1-メチルシクロヘキセンを出発物質とする以下の反応について、問いに答えよ。生成物の構造式を答える際、立体異性体が生じる場合は、立体化学が分かるように書け。ラセミ混合物が生じる場合は、一方のエナンチオマーのみを書け。

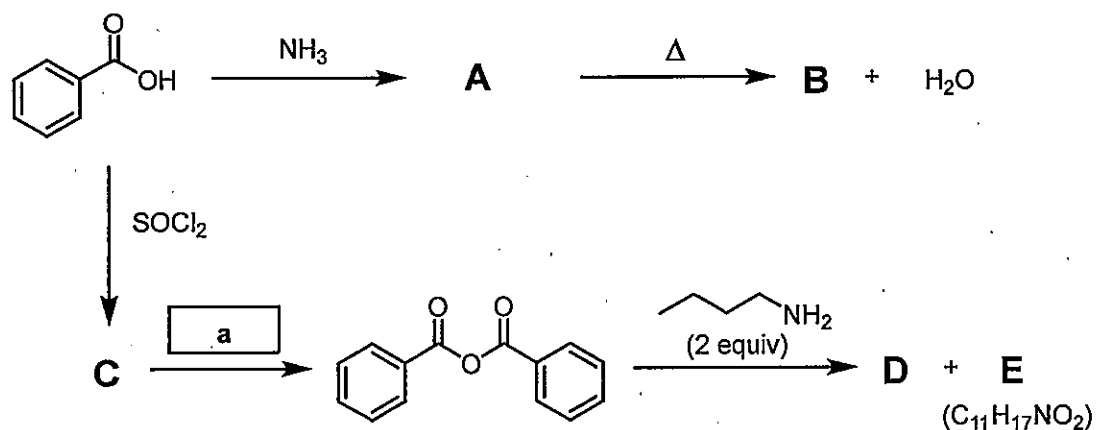


- (1) 生成物 **A**~**I** の構造式を書け。なお、生成物 **C** の分子式は $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ である。また、生成物 **E** と **F** は分子式 C_7H_{12} の構造異性体であり、生成物 **E** が主生成物である。
- (2) 生成物 **G** および **I** を与える反応を最も適切に特徴づける語句をそれぞれ二つずつ選び、**ア**~**コ** の記号で答えよ。ただし、同じ語句を何度使ってもよい。

ア Walden inversion**イ** anti periplanar**ウ** anti addition**エ** syn addition**オ** Hückel's rule**カ** Zaitsev rule**キ** hydroboration**ク** carbocation**ケ** bridged halonium ion**コ** radical

問題3 問1～問4に答えよ。

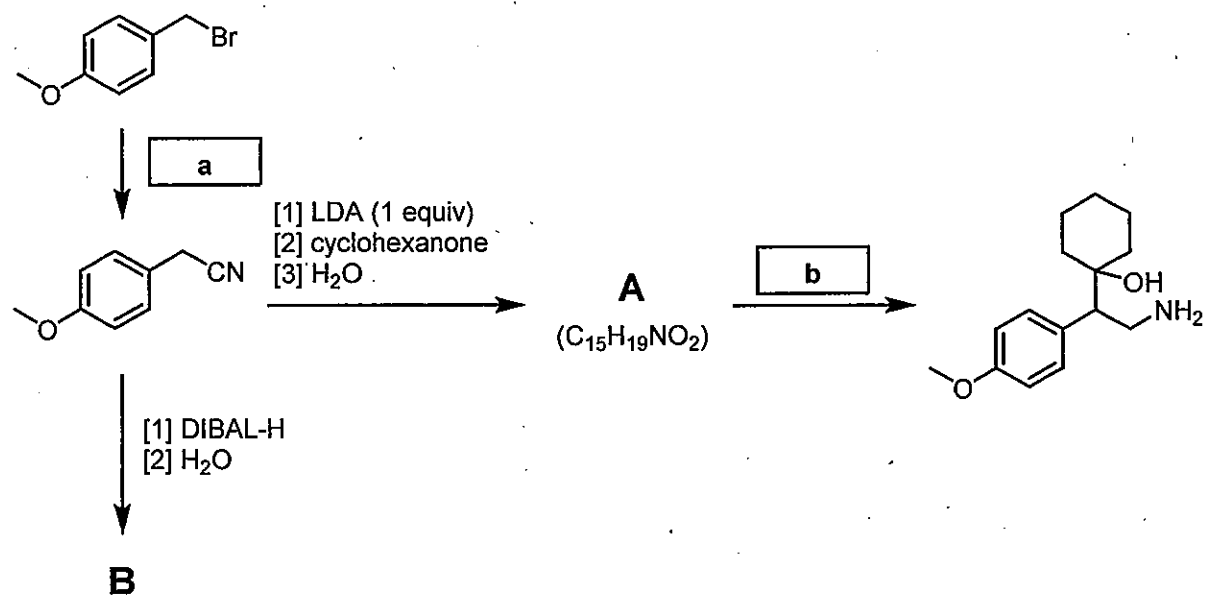
問1. 安息香酸を用いた次の反応式について以下の問いに答えよ。



(1) 生成物 **A**～**E** の構造式を書け。なお、生成物 **E** の分子式は $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ である。

(2) **a** として適切な化合物を構造式で記せ。

問2. 次の反応式について以下の問いに答えよ。

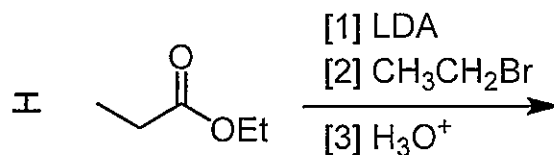
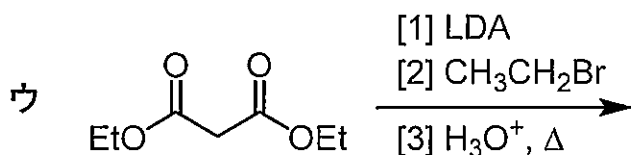
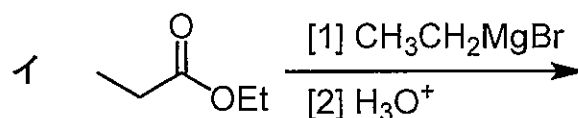
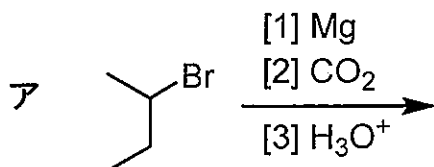
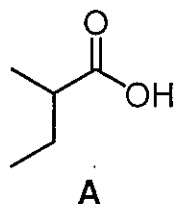


(1) 反応剤 **a** 及び **b** として適切な化合物を化学式で記せ。

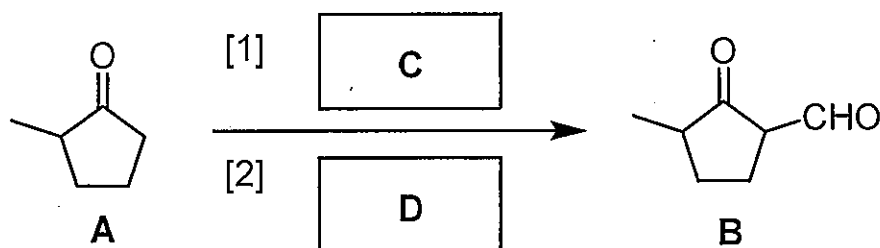
(2) 生成物 **A** 及び **B** の構造式を書け。立体化学は明示しなくてよい。

問題3の続き

問3. 化合物Aが主生成物として得られる反応を全て選び、ア～エの記号で答えよ。



問4. 化合物Aを出発物質として以下の反応を行った。以下の問いに答えよ。



(1) 化合物Bを合成するためには、反応条件を厳密に管理する必要がある。第一段階にあたる反応条件Cとして最も適したものを選び、ア～カの記号で答えよ。

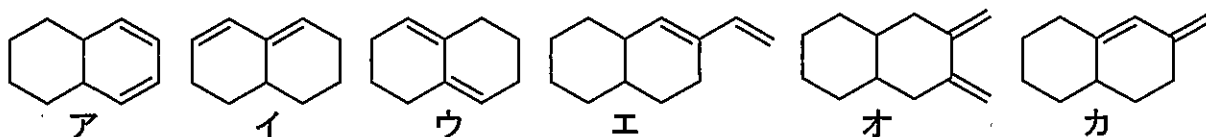
選択肢	塩基	溶媒	温度
ア	LDA	EtOH	25 °C
イ	LDA	EtOH	-78 °C
ウ	LDA	THF	-78 °C
エ	NaOEt	EtOH	-78 °C
オ	NaOEt	EtOH	25 °C
カ	NaOEt	THF	-78 °C

(2) 化合物Dの構造を書け。

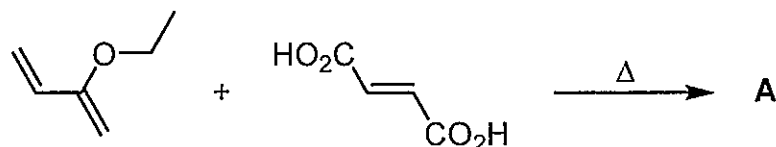
問題4 問1～問2に答えよ。

問1. Diels-Alder 反応について、以下の問いに答えよ。

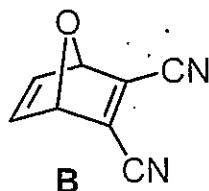
- (1) ジエン (diene) ア～カのうち、ジエノフィル (dienophile) と反応しない化合物を全て選び、記号で答えよ。



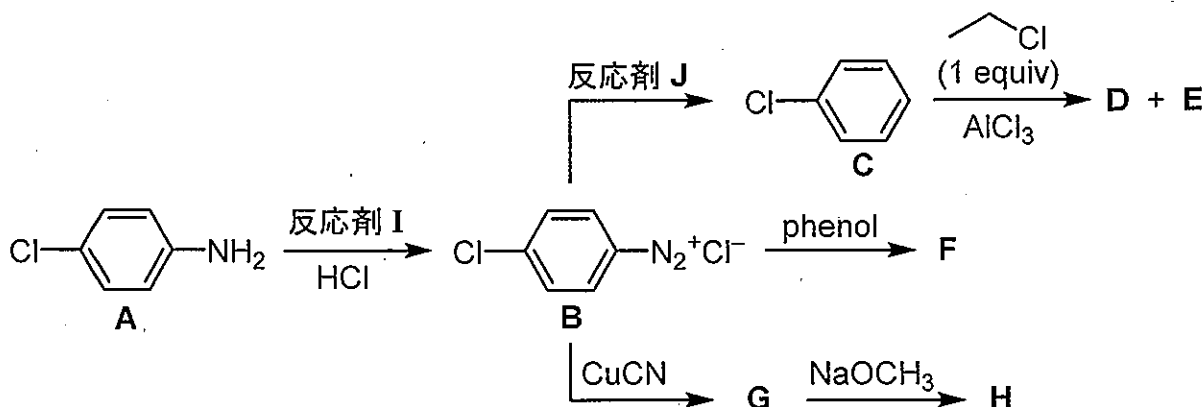
- (2) 次の反応の生成物 **A** の構造式を、立体化学が分かるように書け。ラセミ混合物が生じる場合は、一方のエナンチオマーのみを書け。



- (3) 化合物 **B** の合成に適したジエンとジエノフィルの構造式を書け。



問2. 下記の合成経路について、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **D**～**H** の構造式を書け。なお、化合物 **D** と **E** は構造異性体である。**D** の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、芳香族領域にそれぞれ 2H 分の積分強度をもつ 2 種類の二重線が観測された。
- (2) 反応剤 **I** と **J** を化学式で記せ。
- (3) 化合物 **C** から **D** と **E** を得る反応は人名反応である。この反応名を英語で答えよ。