

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

2022 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

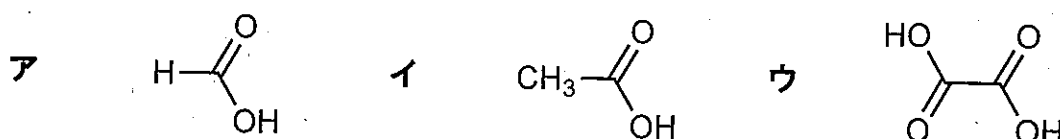
問1. 以下の問いに答えよ。ただし、解答は下の例にならって **ア**、**イ**、**ウ** の記号を用いて記せ。

解答例: **ア** > **イ** > **ウ**

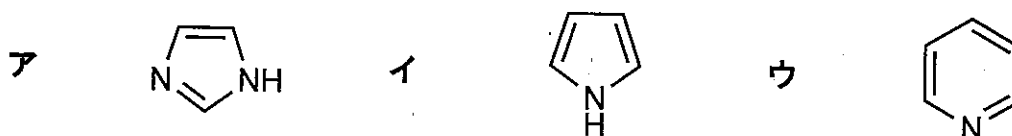
(1) 次の原子を電気陰性度が大きいものから順に並べよ。

ア **C** **イ** **Si** **ウ** **O**

(2) 次の化合物について、酸性度の高いものから順に並べよ。



(3) 次の化合物について、塩基性度の高いものから順に並べよ。



(4) 次の化合物について、沸点の高いものから順に並べよ。

ア $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ **イ** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ **ウ** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

(5) 次の化合物の ^{13}C NMR スペクトルを測定したとき、観測されるシグナルの数が多いものから順に並べよ。

ア hexane **イ** cyclohexane **ウ** 2,3-dimethylbutane

(6) ブタンの C2-C3 結合まわりの回転によって生じる立体配座について、2つの CH_3 基間の二面角が次の角度のとき、相対エネルギーが高いものから順に並べよ。

ア 0° **イ** 60° **ウ** 120°

問題1の続き

問2. 以下の問いに答えよ。

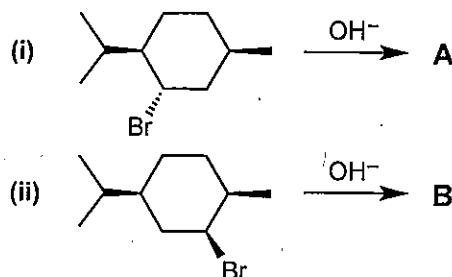
(1) (i)と(ii)の脱離反応の主生成物として、それぞれAとBが得られる。

(a) AとBの構造式を書け。

(b) AとBが互いにどのような関係にあるかを英語で書け。

(c) AとBの安定性の序列を書け。

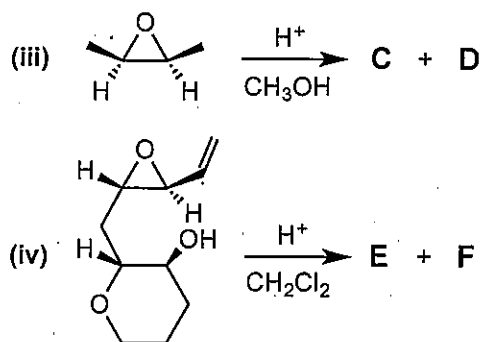
(d) Aを与える反応(i)の遷移状態を書け。



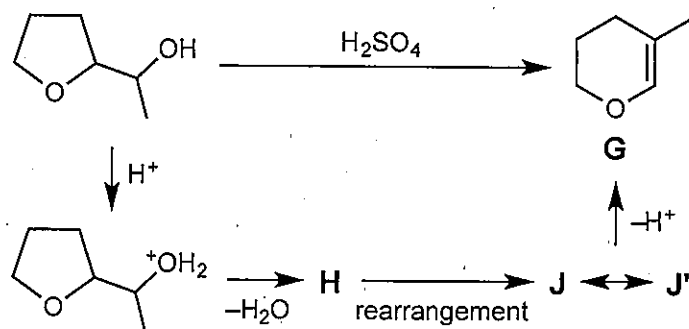
(2) エポキシドは、酸性条件でアルコールと反応してエーテルを与える。(iii)と(iv)では、それぞれ分子間反応と分子内反応が起こり、2種類のエーテル(CとDまたはEとF)が得られる。ただし、エナンチオマーは互いに異なる化合物とする。また、CとDは同じ比率(1:1)で生成するが、EとFは異なる比率で生成する。

(e) CとDの構造式を立体化学に注意して書け。

(f) EとFの構造式を立体化学に注意して書け。



(3) 下記のアルコールを硫酸存在下で脱水反応させたところ化合物Gが得られた。反応式の下段に書かれた反応機構では、カルボカチオンHから中間体J(J')へ転位が起こると推定されている。

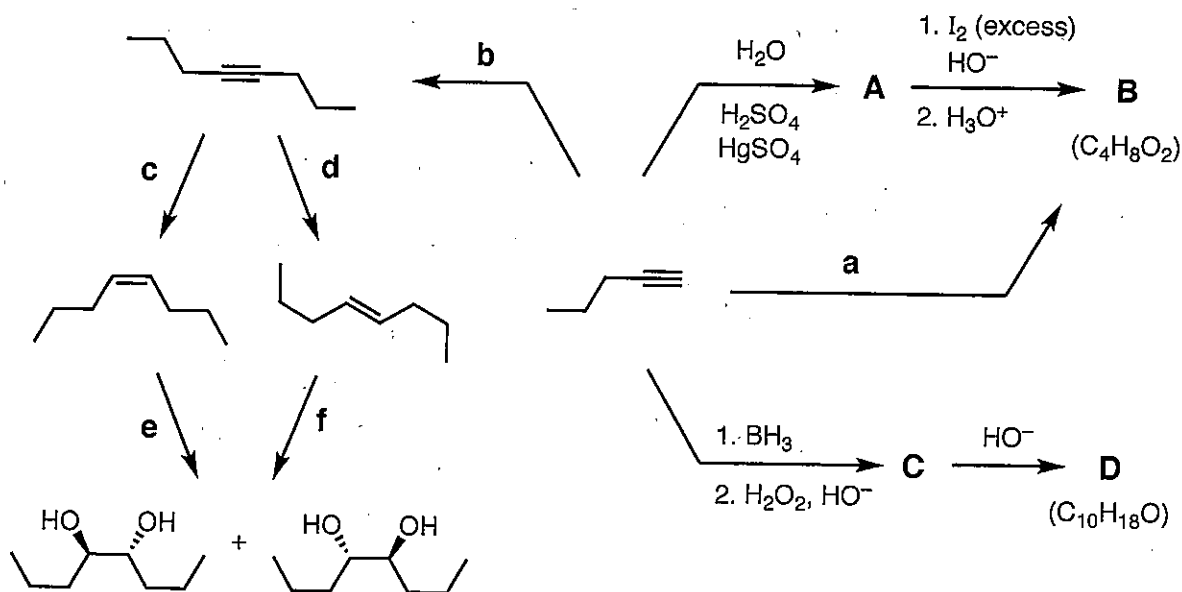


(g) カルボカチオンHの構造式を書け。

(h) 中間体JとJ'の構造式を書け。ただし、JとJ'は互いに共鳴構造である。

問題 2

問 1 1-ペンチン (分子式 C_5H_8) 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 **A**~**D** の構造式を書け。立体化学は無視してよい。なお、生成物 **B** および **D** の分子式は、それぞれ図に示した通りである。
- 化合物 **A** から **B** への反応において、生成物 **B** とともに黄色い沈殿が生じる。その構造式を示せ。
- 化合物 **B** は 1-ペンチンから 1 段階で合成できる。その反応剤 **a** として適切なものを下の選択肢から選び、**ア**~**チ**の記号で答えよ。
- 反応剤 **b**~**f** として適切なものを下の選択肢から選び、**ア**~**チ**の記号で答えよ。

[選択肢]

ア : NaOH, H_2O

イ : PCC

ウ : [1] HCl [2] $CH_3CH_2CH_2OH$ エ : H_2SO_4 , H_2O オ : [1] Mg [2] CO_2 カ : [1] O_3 [2] H_2O キ : $NaBH_4$ ク : [1] mCPBA [2] HO^- ケ : [1] OsO_4 [2] $NaHSO_3$ コ : H_2 , Pd-Cサ : H_2 , Lindlar's catalyst

シ : [1] NaOH [2] ethylene oxide

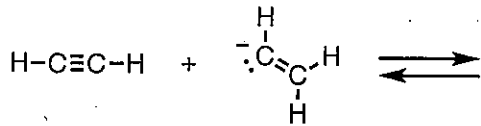
ス : Br_2 セ : Na, liquid NH_3

ソ : Tollens reagent

タ : O_2 チ : [1] $NaNH_2$ [2] $CH_3CH_2CH_2Br$

問題2 の続き

問2 次に示す反応式について、以下の問いに答えよ。



- (1) この平衡反応の式を完成させよ。
- (2) この平衡反応を説明する以下の文章を完成させよ。空欄あ～か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。

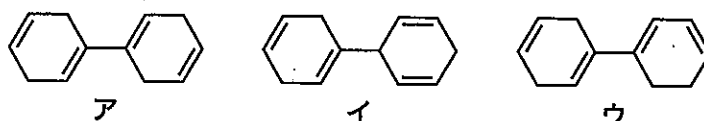
「アセチレンの炭素原子の原子軌道は【あ】混成しており、エチレンの炭素原子の原子軌道は【い】混成している。そのため、アセチレンの炭素原子の方が【う】性が高く、電子はより原子核【え】。そのため、この炭素原子に結合する水素原子の酸性度はエチレンの炭素原子に結合するそれよりも【お】ため、平衡は【か】にかたよる。

π	sp^3	s	δ	σ	α	p	sp^2	d
β	sp	カチオン		左	右	高い	重い	
単独	エタン	アニオン		軽い	複合	低い	に重なる	
から遠ざかる		と反応しやすい				に引き寄せられる		

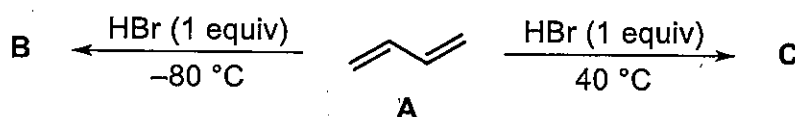
問題3 問1～問2に答えよ。

問1. 不飽和炭化水素に関する以下の問いに答えよ。

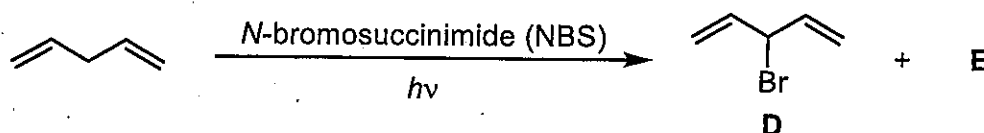
(1) 化合物 **ア**～**ウ** を、安定なものから順に記号で示せ。



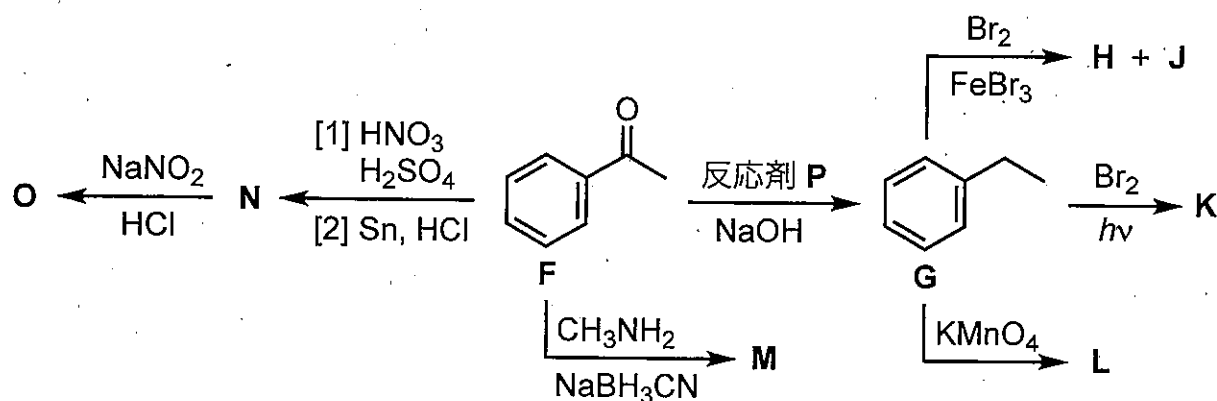
(2) 化合物 **A** に $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ または $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で HBr を反応させたところ、それぞれ化合物 **B** と **C** が主生成物として得られた。化合物 **B** と **C** の構造式を示せ。



(3) 下記の反応において、化合物 **D** とその構造異性体 **E** が生成した。化合物 **E** の構造式を示せ。



問2. 下記の合成経路について、以下の問いに答えよ。



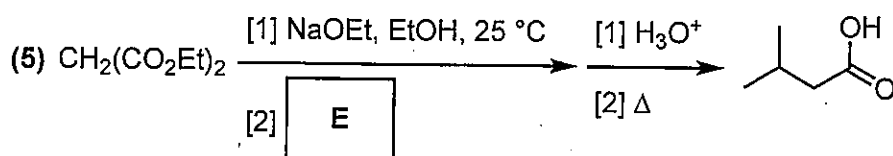
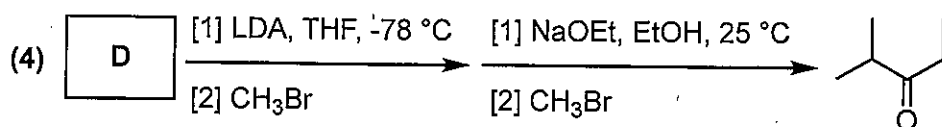
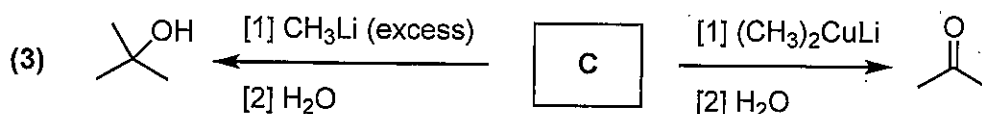
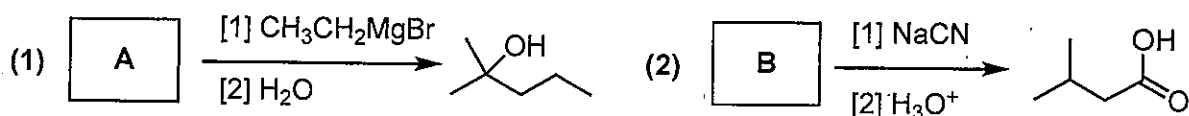
(1) 化合物 **J**～**O** の構造式を書け。なお、化合物 **H** と **J** は構造異性体である。**J** の ^{13}C NMR スペクトルを測定したところ、6 種類のシグナルが観測された。

(2) 反応剤 **P** として適切なものを、下記の **ア**～**オ** から選び記号で記せ。

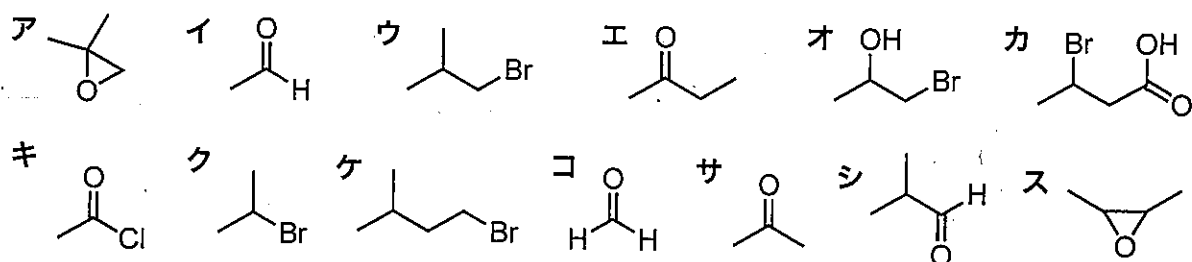
(ア) NH_2NH_2 (イ) NaH (ウ) NaBH_4 (エ) LiAlH_4 (オ) DIBAL-H

問題4 問1～問3に答えよ。

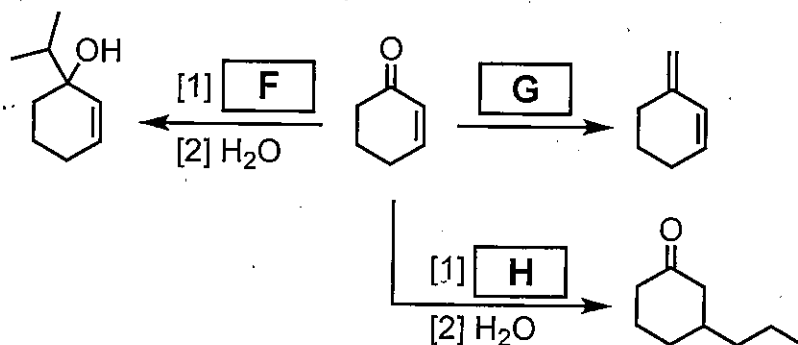
問1. 反応式(1)～(5)の空欄A～Eに該当する化合物を選択肢から選び、ア～スの記号で答えよ。



選択肢

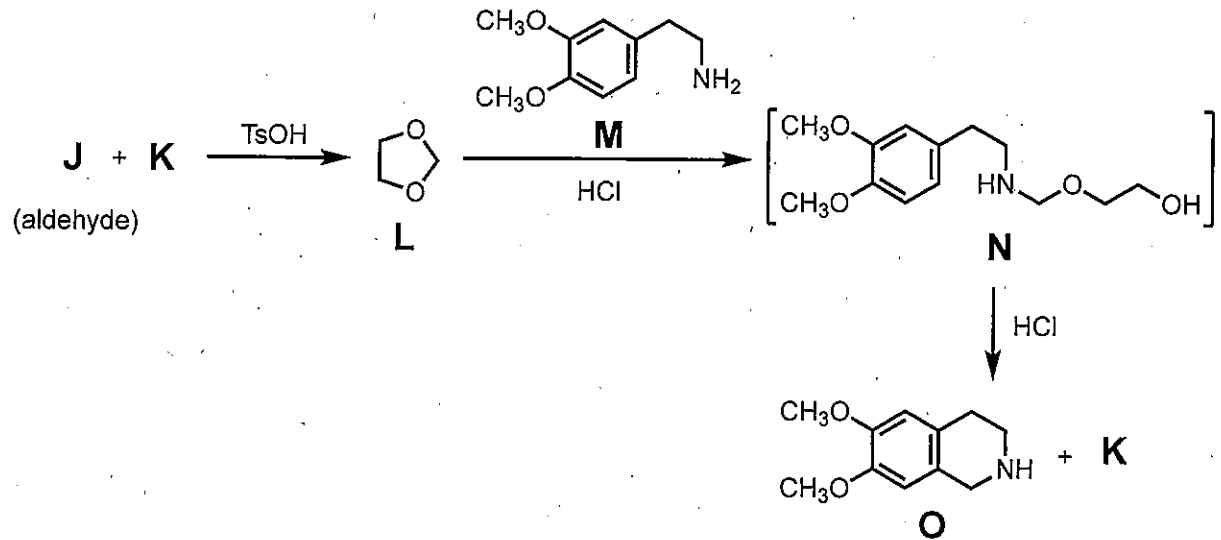


問2. 以下の反応式について、反応剤F～Hとして適切な化合物を構造式で記せ。



問題4の続き

問3. 次の反応式について以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **L** はアルデヒド **J** と化合物 **K** を *p*-トルエンスルホン酸 (TsOH) 存在下、反応させると得られる。**J**, **K** の構造式を書け。
- (2) 塩酸存在下、化合物 **L** とアミン **M** を作用させると、化合物 **O** と化合物 **K** が得られた。考えられる中間体の一つである化合物 **N** から化合物 **O** が生成する反応の反応機構を曲がった矢印を使って記せ。