

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

2020 年度入学学力試験問題  
専門科目 有機化学

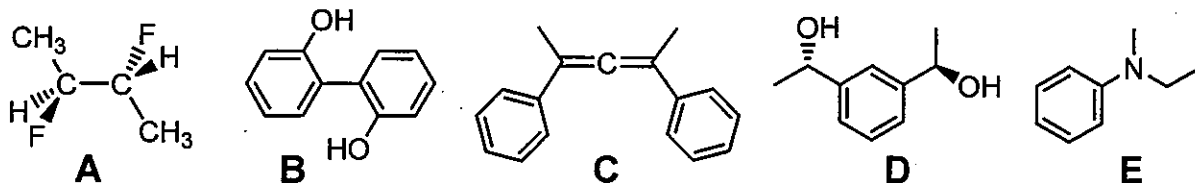
(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。
- 解答用紙は各問題 1 枚である。用紙が足りなくなった場合には、それぞれの解答用紙の裏面を使用すること。  
裏面を使用する際には、おもて面の解答記入欄に相当する範囲内に解答すること。

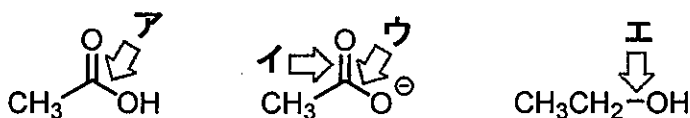
## 問題 1

以下の問いに答えよ。

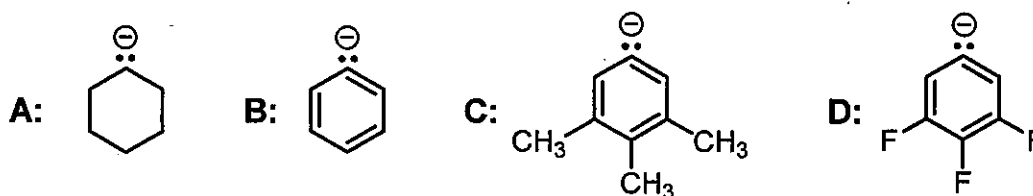
- (1) (a) Label each compound as **chiral** or **achiral**. (**chiral** なものを記号で解答せよ。)  
 (b) Draw a Newman projection formula of the **least stable** conformation of compound **A**.



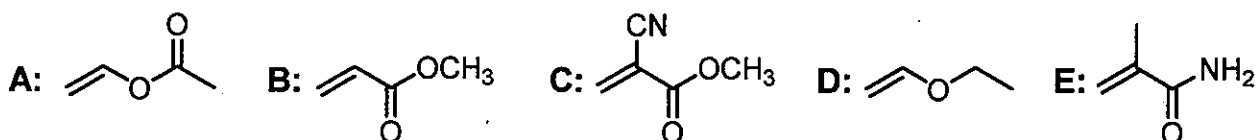
- (2) 次の化合物の炭素-酸素の間の結合ア、イ、ウ、エの長さを、長いものから短くなるように順に書け。このとき、等しい長さの結合があるときには、その結合どうしは > ではなく = で示せ。右の解答例を参考に、記号で解答せよ。(解答例: ア > イ = ウ > エ)



- (3) Rank the following ions in order of increasing basicity. 記号で解答せよ。



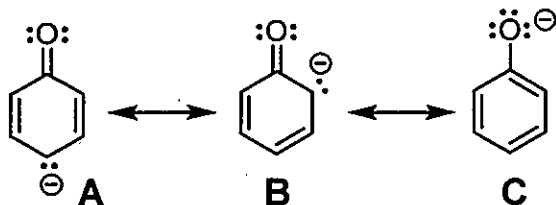
- (4) 下に示した化合物 A-E について、以下の問いに答えよ。記号で解答せよ。



- (a) 水などの弱い求核剤による攻撃を最も受けやすい化合物はどれかを示せ。  
 (b) 弱い酸性条件下で、最も加水分解されやすい化合物はどれかを示せ。
- (5) 次のアからエは学術用語とその説明である。アからエに入る適切な英単語 (略号ではない) を書け。
- (a) [ ア ]: A reaction that results in the loss of the elements of water from the reaction components.  
 (b) [ イ ] alkyl halide: An alkyl halide having the general structure  $R_3CX$ .  
 (c) Rate-[ ウ ] step: In a multistep reaction mechanism, the step with the highest energy transition state.  
 (d) [ エ ] reaction: A reaction that converts an achiral starting material into predominantly one enantiomer.

## 問題 1 の続き

- (6) 下の共鳴において、最も寄与が大きい共鳴構造式を記号で解答し、その理由を下のア-オの中から二つ選び、記号で解答せよ。



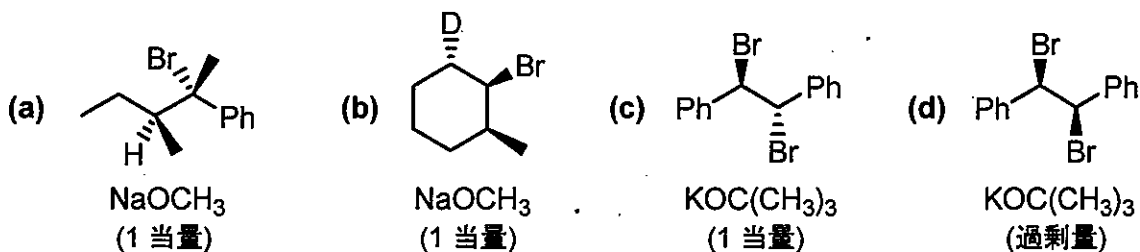
- (ア) より対称性が高いから。  
 (イ) 他の共鳴構造式がオクテット則を満たしていないから。  
 (ウ) より電気陰性度の大きな原子がアニオンとなっているから。  
 (エ) 電荷がより偏っているから。  
 (オ) 芳香族性をもつから。
- (7) (1*R*,3*S*)-3-bromocyclohexanol がある。仮にこの化合物の比旋光度 $[\alpha]$ が  $-18$  であるとしたときに、以下の問いに答えよ。
- (a) (1*S*,3*S*)-3-bromocyclohexanol の比旋光度 $[\alpha]$ の値はいくらか。なお、この情報から求められないときは、不明と解答せよ。
- (b) (1*R*,3*S*)-3-bromocyclohexanol とそのエナンチオマーを含む溶液の比旋光度 $[\alpha]$ を測定したところ  $+9$  であった。この溶液の ee の値を計算せよ。
- (c) (b)の溶液に含まれる(1*R*,3*S*)体とそのエナンチオマーのモル比を示せ。

## 問題 2

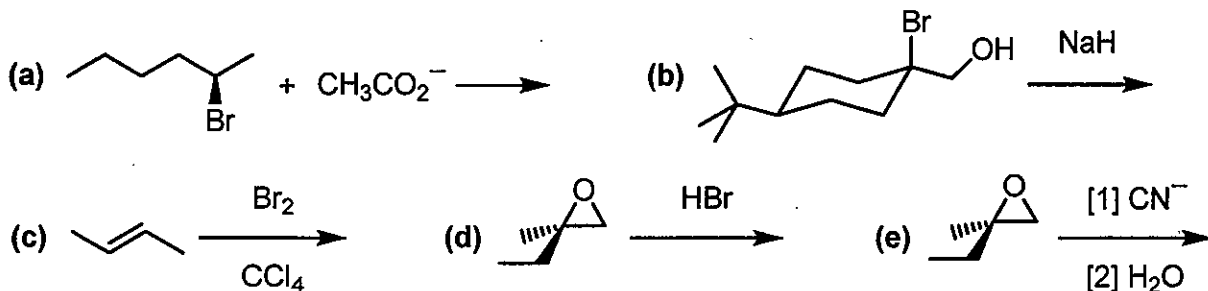
以下の問いに答えよ

- (1) (a) *p*-メトキシ安息香酸 ( $pK_a = 4.5$ ) は安息香酸 ( $pK_a = 4.2$ ) よりも  $pK_a$  値が大きい。その理由を説明せよ。  
 (b) メトキシ酢酸 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $pK_a = 3.6$ ) は酢酸 ( $pK_a = 4.8$ ) よりも  $pK_a$  値が小さい。その理由を説明せよ。

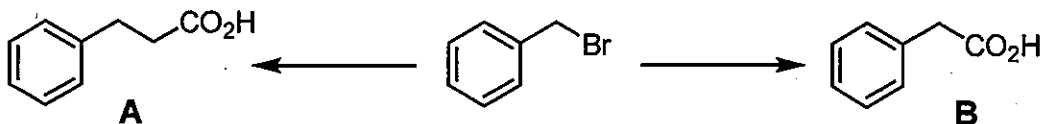
- (2) What is the major elimination product from each alkyl halide by treatment with the base?



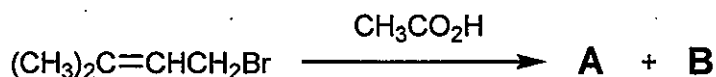
- (3) 次の反応(a)–(e)の主生成物を構造式で示せ。



- (4) 臭化ベンジルからカルボン酸 **A** および **B** を合成する方法を記せ (1段階とは限らない)。



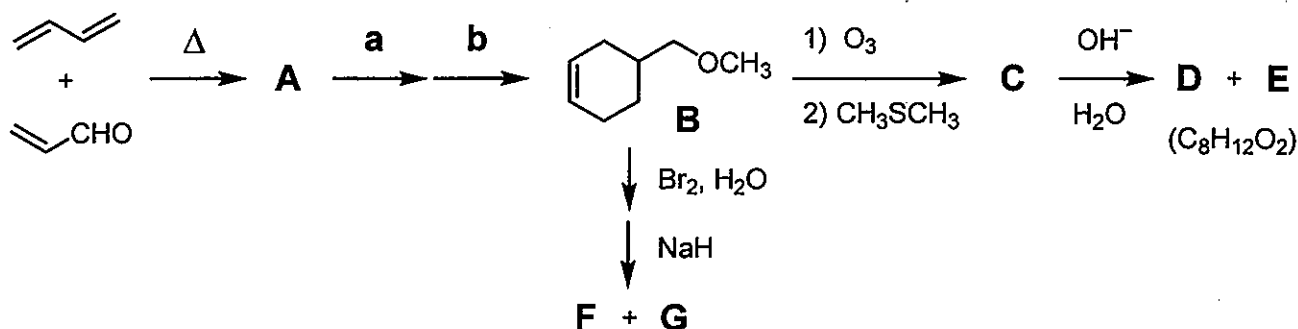
- (5) 1-ブロモ-3-メチル-2-ブテンを酢酸で処理すると加溶媒分解反応が起こり、化合物 **A** および **B** (分子式はいずれも  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) が生成した。主として生成する化合物 **A** の  $^1\text{H}$  NMR を測定したところ、以下のシグナルが観測された。化合物 **A** の構造式を記せ。



**A**:  $\delta$  6.08 (dd,  $J = 17.6, 10.8$  Hz, 1H), 5.17 (dd,  $J = 17.6, 1.0$  Hz, 1H), 5.07 (dd,  $J = 10.8, 1.0$  Hz, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.52 (s, 6H).

## 問題 3

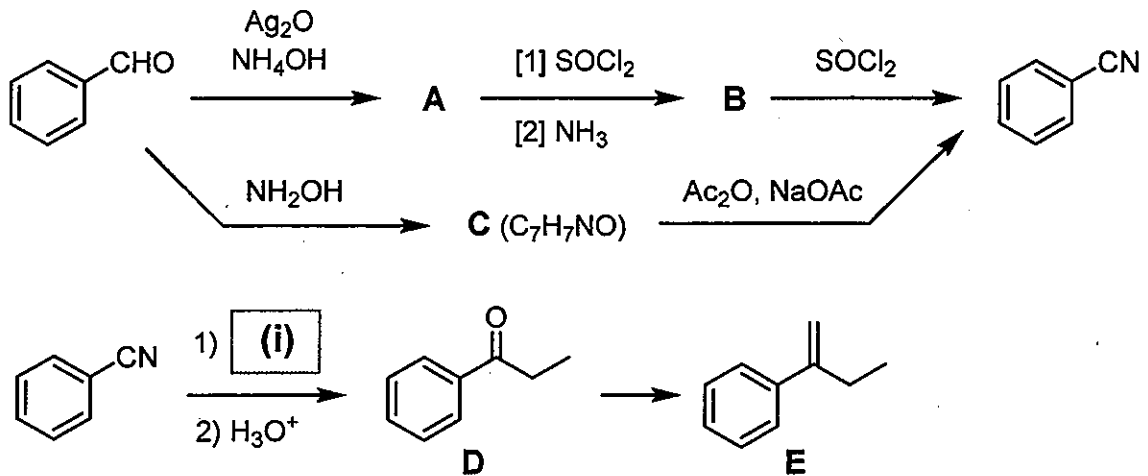
下記の合成経路について、以下の問いに答えよ。



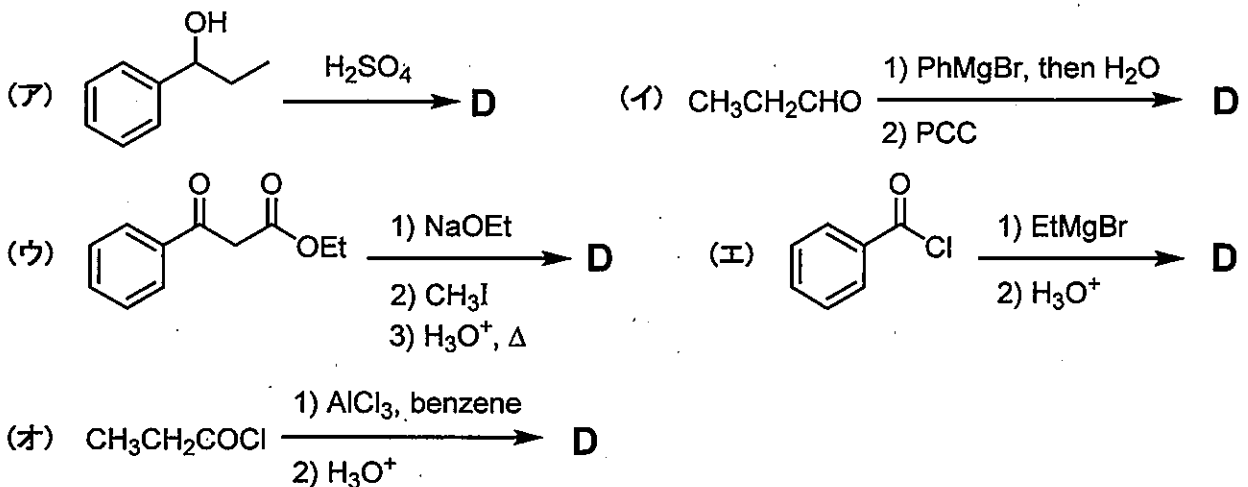
- (1) 1,3-ブタジエンとアクロレインを加熱条件下で反応させると、化合物 **A** が生成した。化合物 **A** の構造式を記せ。また、この反応の名称(人名)を英語で記せ。
- (2)  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$  の *E* 体と *Z* 体の立体異性体のそれぞれを、1,3-ブタジエンと(1)で解答した反応をおこなった。*E* 体と *Z* 体のそれぞれから得られる生成物について、最も適切なものを以下から選び、記号で答えよ。  
**ア**: racemic mixture      **イ**: mixture of diastereomers      **ウ**: meso compound
- (3) 化合物 **A** から2段階の反応によって化合物 **B** が得られた。反応 **a** および **b** において用いる反応剤、触媒、溶媒として適切なものを下の選択肢からそれぞれ二つずつ選び、**ア**~**シ**の記号で解答せよ。
- |                            |                             |                           |                             |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ア. $\text{H}_2\text{SO}_4$ | イ. $\text{NaH}$             | ウ. $\text{H}_2$           | エ. $\text{NaBH}_4$          |
| オ. $\text{CH}_3\text{I}$   | カ. $\text{CH}_3\text{MgCl}$ | キ. $\text{CH}_3\text{OH}$ | ク. $\text{CH}_3\text{COCl}$ |
| ケ. $\text{Pd-C}$           | コ. $\text{PCC}$             | サ. $\text{OsO}_4$         | シ. $\text{AlCl}_3$          |
- (4) 1,3-ブタジエンと 3-メトキシ-1-プロペンとを加熱条件下で反応させることにより、1段階で化合物 **B** を合成しようとしたが、(1)の反応は進行しなかった。その理由を簡潔に説明せよ。
- (5) 化合物 **B** をオゾン分解することによって生成した化合物 **C** を塩基性条件下で反応させたところ、化合物 **D** および **E** が得られた。化合物 **D** および **E** は分子式  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  の構造異性体である。化合物 **C**、**D** および **E** の構造式を記せ。
- (6) 化合物 **B** から2段階の反応で、互いにジアステレオマーの関係にある化合物 **F** および **G** が得られた。化合物 **F** および **G** の構造式を立体化学がわかるように記せ。(なお、ラセミ混合物の場合は一方のエナンチオマーだけを書くこと。)
- (7) 化合物 **F** と **G** は化合物 **B** から1段階で合成することもできる。そのとき用いる適切な反応剤を記せ。(構造式、名称、略号のいずれで解答してもよい。)
- (8) 反応剤  $\text{NaH}$  の英語名を書け。

## 問題 4

下記の合成経路について、以下の問いに答えよ。



- 合成中間体 **A** および **B** の構造式を記せ。
- ベンズアルデヒドを  $\text{NH}_2\text{OH}$  と反応させると、オキシムと呼ばれる化合物 **C** (分子式  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ ) が生成する。化合物 **C** を無水酢酸と酢酸ナトリウムで処理すると脱水反応が起こり、ベンズニトリルが生成する。化合物 **C** の構造式を記せ。
- (i)に入る反応剤を構造式で示せ。
- 化合物 **D** を合成する方法として不適切な (**D** が得られない) または「選択性が低い」ものを、(ア)~(オ)の中から二つ選べ。



- 化合物 **D** に対してメチルリチウムを反応させたのち、硫酸を用いて脱水反応をおこなっても、**E** を主生成物としては得ることができない。**D** から **E** を選択的に合成するスキームを書け。なお、このとき原料の一つはヨウ化メチルとすること。
- 化合物 **E** に  $\text{HCl}$  を付加させたときに生じる生成物の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルを(ア)~(エ)から、また、質量スペクトルを(オ)~(ウ)から選べ。さらに、この生成物が位置選択的に得られる法則の名称 (人名) を英語で書け。

(参考) 原子量の値 C: 12.01, H: 1.01, Cl: 35.45

