

第一志望研究分野	受験番号	氏名

問題 1 以下の化合物の命名・性質に関する問いに答えよ。

問 1 化合物 (1) ~ (6) の構造式を示せ。立体異性体が存在する場合は、化合物の立体化学が明確になるように記せ。

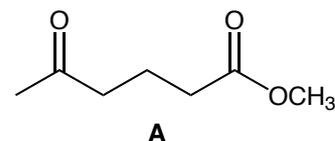
- | | |
|----------------------------------|---|
| (1) 2-ethyl-1,4-pentadiene | (2) allyl 3,5-dinitrobenzoate |
| (3) (<i>R</i>)-3-butyn-2-amine | (4) <i>trans</i> -3-chlorocyclobutanecarbaldehyde |
| (5) <i>N</i> -phenylacetamide | (6) <i>N</i> -bromosuccinimide |

問 2 アミンは塩基であるとともに求核剤としても作用する。そのため、実際の反応では、しばしば両方の性質が競合することがある。求核剤としての能力を抑えて、塩基として利用するためには、どのような構造のアミンを利用するとよいか、具体的な例をあげて説明せよ。

問 3 以下の化合物の H_a と H_b のうち酸性度の高いプロトンを選び、理由を述べよ。



問 4 化合物 **A** の LiAlH₄ による還元反応を行う目的で、以下の実験を行った。Dean-Stark 装置を取り付けたフラスコを用いて、*p*-トルエンスルホン酸存在下、化合物 **A** とエチレングリコールをトルエン中加熱還流下反応させて、化合物 **B** を得た。化合物 **B** に LiAlH₄ を作用させた後、水で反応停止して、化合物 **C** を得た。最後に、化合物 **C** に酸水溶液を作用させて、化合物 **D** を得た。

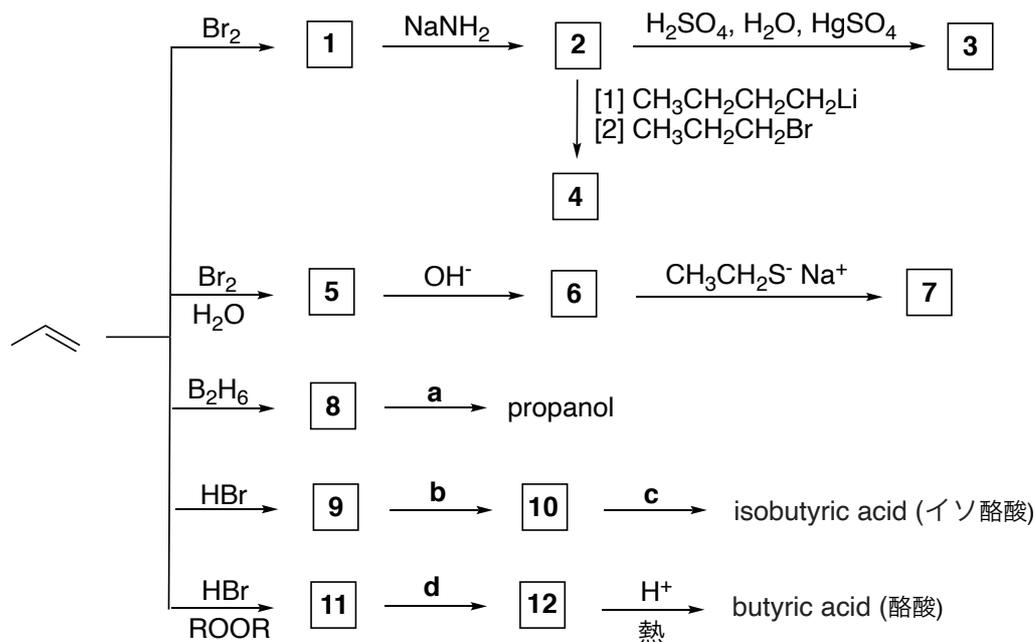


- 化合物 **B** ~ **D** の構造を書け。
- Dean-Stark 装置を簡単に図示し、その原理を説明せよ。
- 化合物 **A** から化合物 **D** を合成する際に、上記のような多段階合成法を用いる理由を説明せよ。ここでは、化合物 **A** を LiAlH₄ で直接還元した場合に得られる化合物 **E** の構造を書いて説明すること。

第一志望研究分野	受験番号	氏名

問題2 以下のアルケンの反応および逆合成に関する問いに答えよ。

問1 propene (propylene) を出発原料とする以下の合成反応について、生成物 **1**~**12** および用いる試薬 **a**~**d** を答えよ。

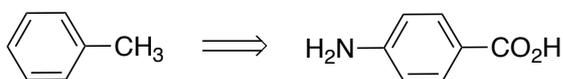


問2 以下の語句について説明せよ。

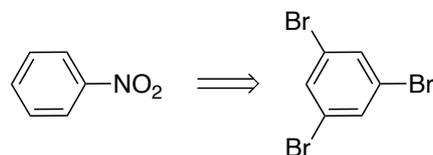
- (1) Markovnikov 則
- (2) 芳香族性分子 (または芳香族性)

問3 左の化合物から右の化合物を合成する経路を示せ。必要な試薬や反応条件も示すこと。

(1)



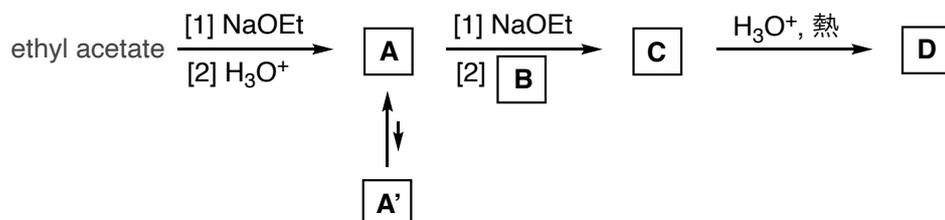
(2)



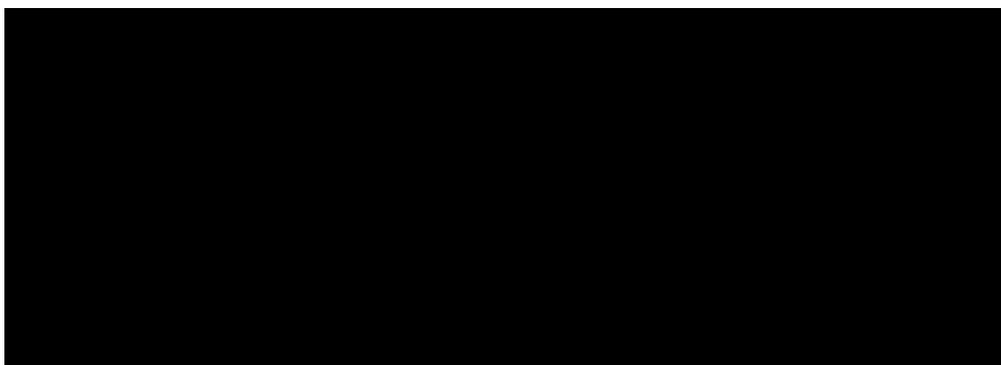
第一志望研究分野	受験番号	氏名

問題3 以下の化合物同定に関する問いに答えよ。

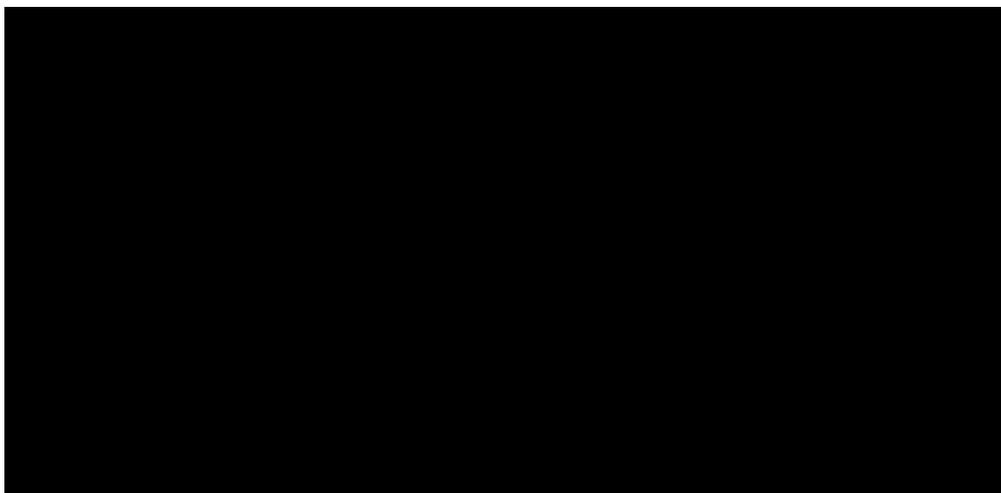
問1 以下の反応式に当てはまる化合物 **A** ~ **D** について答えよ。



- (1) 精製した化合物 **A** は常温で液体であり、化合物 **A** の元素分析および質量分析の結果から、分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ と決定された。純品の化合物 **A** の赤外吸収スペクトル IR (neat) と $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを以下に示す。 $^1\text{H-NMR}$ における各シグナルの強度 (積分値) は、括弧内に数値で示してある。なお、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから、化合物 **A** には、約 1 割程度互変異性体 **A'** が含まれることが分かった。化合物 **A** と互変異性体 **A'** の構造式を書け。一般的なケトンと比較して、化合物 **A'** の割合が高く $^1\text{H-NMR}$ で検出された理由を述べよ。また、これらのスペクトルをもとに、化合物 **A** と化合物 **A'** の生成について、構造を決定した根拠を記せ。
- 赤外吸収スペクトル (著作権のため図を削除)



$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (著作権のため図を削除)



(2) 化合物 **B** は、分子式 C_4H_9Br であり、以下の 1H -NMR スペクトルを示す。化合物 **B** の構造式を示し、化合物名を IUPAC 命名法に従って命名せよ。

化合物 **B**: 1H -NMR (60 MHz, CCl_4) δ 3.35 (2H, d, $J = 6.0$ Hz), 1.85 (1H, m), 1.00 (6H, d, $J = 6.5$ Hz).

(3) 化合物 **C** の構造式を示せ。

(4) 化合物 **D** の構造式を示せ。

問 2 以下の問いに答えよ。

(1) 1-オクチンと 2-オクチンを、プロトン核磁気共鳴スペクトルと赤外分光スペクトルを利用してそれぞれ識別する方法を説明せよ。

(2) 酸誘導体の識別には赤外吸収スペクトルが有効である。酸塩化物とアミドのカルボニル基 $C=O$ の伸縮振動は、アセトンのカルボニル基 $C=O$ の伸縮振動 1715 cm^{-1} と比較して、高波数領域および低波数領域のいずれで観測されるか予測せよ。また、そのように判断した理由を述べよ。

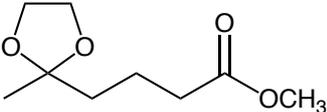
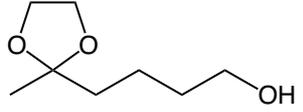
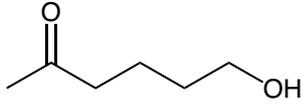
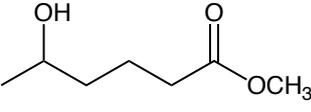
解答例

問題 1 解答例

問 1	1	2	3
	4	5	6

問 2	<p>解答例</p> <p>N 原子の近傍に嵩高い置換基があると、小さなプロトン H^+ には接近できてもより大きな親電子中心には接近しにくく、求核性が低下する。求核性の乏しい塩基としては、2,6-ルチジンや 2,4,6-トリメチルピリジン、LDA や $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$ が用いられることも多い。共役酸が共鳴によって強く安定化される理由で、DBN や DBU を例にとした場合も正解。</p>
-----	--

問 3	酸性度の高いプロトン	解答例
	(1) H_a	理由： H_a が脱離したシクロペンタジエニルアニオンは 6π 電子系で芳香族化合物であるが、 H_b が脱離した場合、不安定な 8π 電子系反芳香族化合物を与えることになるから。
(2)	酸性度の高いプロトン	解答例
	H_b	理由：フェノラートアニオンは p 位のニトロ基によって強い共鳴安定化を受ける。ニトロ基が σ 位にある場合、分子内水素結合によって水酸基の解離が強く抑えられる。

<p>問 4 (1)</p>	<p>B</p> 	<p>C</p> 	<p>D</p> 
<p>(2)</p>	<p>Dean-Stark 装置 省略</p>		<p>説明 解答例 Dean-Stark 装置は反応混合物から水を取り除くための器具である。一般にアセタール化反応は平衡反応であるため、ベンゼンまたはトルエン中で反応を行い、溶媒と水は反応混合物から共沸蒸留される。蒸気はリービッヒで例曲され液化してガラス管に集積する。水の方が密度が大きいので、活栓を通して除去できる。反応混合物から水を除去して平衡を生成系に移動させる。</p>
<p>(3)</p>	<p>E</p> 	<p>理由 解答例 エステルカルボニルよりもケトンカルボニルの反応性が高いために、エステルのみを還元する際にはアセタール保護が必要。</p>	

問題 2 解答例

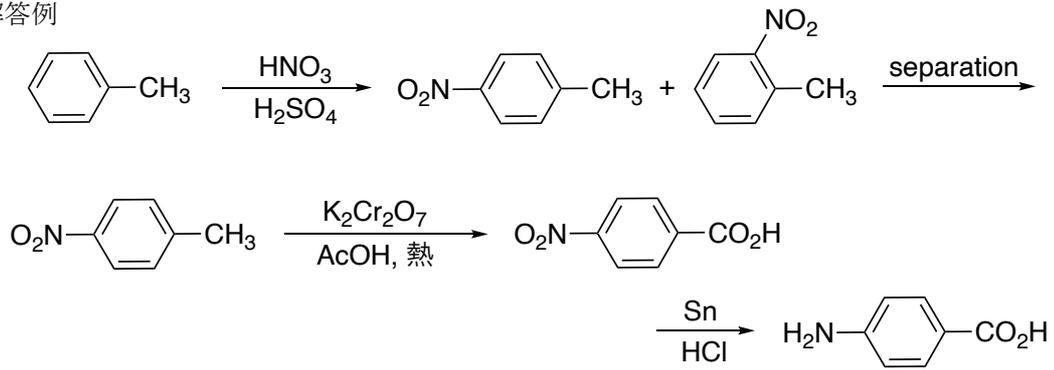
問 1	1		2		3		4	
	5		6		7		8	
	9		10		11		12	
	a	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^\cdot$	b	Mg in Et_2O	c	CO_2	d	KCN

問 2	解答例
(1)	炭素間の二重結合にハロゲン化水素 HX が付加するとき、その水素原子は、二重結合を構成する二つの炭素原子のうち、より多くの水素原子の結合している炭素に付加することを示す（カルボカチオンの安定性ととも記述した解答も正解とする）。
(2)	解答例 共役系化合物で平面で、 $4n+2$ 個 ($n=0$ または自然数) の π 電子をもつ環状化合物

問 3

(1)

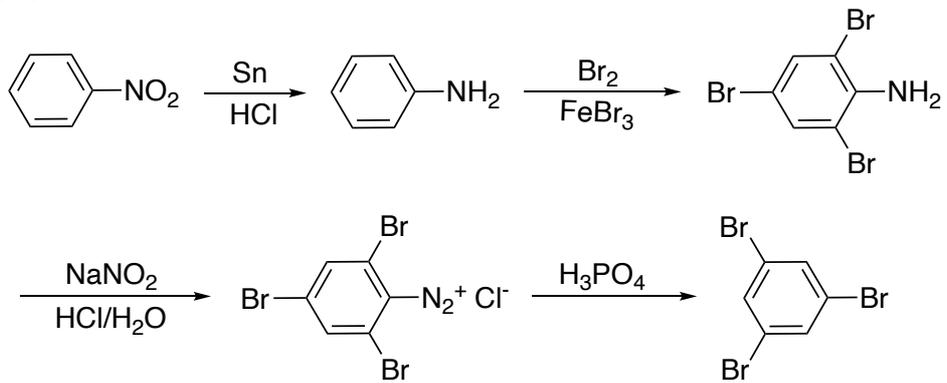
解答例



など

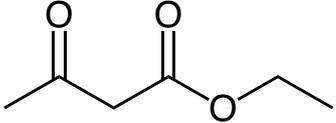
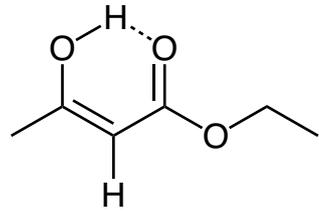
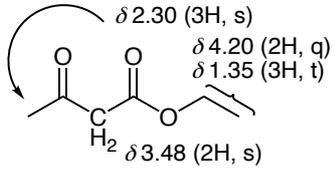
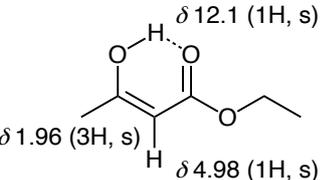
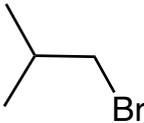
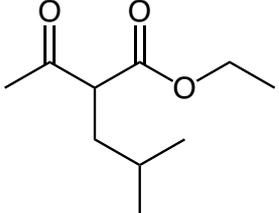
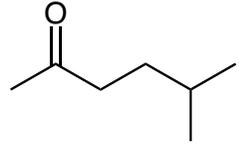
(2)

解答例



など

問題3 解答例

<p>問1 (1)</p>	<p>A</p> 	<p>A'</p> 
<p>化合物 A' が検出された理由</p> <p>解答例</p> <p>1,3-ケトエステル構造で間のメチレンの酸性度が高く、エノラート構造においても、エノラート水素がエステルカルボニル酸素と水素結合して6員環構造をとれるため。</p>		
<p>化合物 A の構造検定における根拠</p> <p>解答例</p> <p>IR: 2850-3000 cm^{-1} $sp^3\text{C-H}$ 結合がある, 1740, 1720 cm^{-1} が観測されることから、エステル・ケトンの C=O が存在する</p> <p>$^1\text{H-NMR}$:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="343 1108 678 1288">  </div> <div data-bbox="678 1108 869 1288"> <p>Et基の他に、アセチル由来の $\delta 2.30$ 3H と大きく低磁場シフトした $\delta 3.48$ 2H が観測されたことからアセト酢酸エチルであると決まる。</p> </div> <div data-bbox="869 1108 1189 1288">  </div> <div data-bbox="1189 1108 1412 1288"> <p>Et基はmajor体と重なるが、左の3ピークが確認できたこと、特に水素結合由来の $\delta 12.1$ が観測されたことから、minor体はエノラート構造であると決定される。</p> </div> </div>		
<p>問1 (2)</p>	<p>B の構造</p> 	<p>B の化合物名</p> <p>1-bromo-2-methylpropane</p>
<p>問1 (3)</p>	<p>C の構造</p> 	<p>問1 (4)</p> <p>D の構造</p> 

<p>問 2 (1)</p>	<p>解答例</p> <p>$^1\text{H-NMR}$ による識別</p> <p>末端アルキン：末端 $\text{C}_{sp}\text{-H}$ 結合 1H, s が観測される</p> <p>内部アルキン：上記のシグナルが観測されない。Me 基に相当する 3H s が観測される。</p> <p>赤外吸収スペクトルによる識別</p> <p>末端アルキン：末端 $\text{C}_{sp}\text{-H}$ 伸縮 3300cm^{-1}, CC 三重結合伸縮 2150cm^{-1}</p> <p>内部アルキン（非対称）：CC 三重結合伸縮 2150cm^{-1} のみ</p>	
<p>問 2 (2)</p> <p>酸塩化物</p>	<p>観測域</p> <p>高波数領域 (ca. 1815cm^{-1})</p>	<p>理由</p> <p>解答例</p> <p>塩素の誘起効果が支配的に作用するため、C=O が強くなり振動数が大きくなるから。</p>
<p>問 2 (2)</p> <p>アミド</p>	<p>観測域</p> <p>低波数領域 (ca 1650cm^{-1})</p>	<p>理由</p> <p>解答例</p> <p>アミドのアミノ基の共鳴効果が支配的に作用するため、C=O が弱くなり振動数が小さくなるから。</p>

出題意図

農業薬剤化学分野の修士研究を行うに必要な知識を問うため。