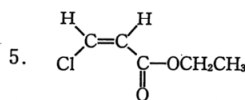
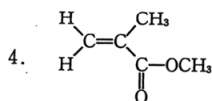
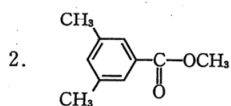
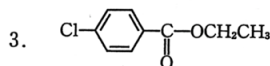
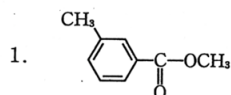
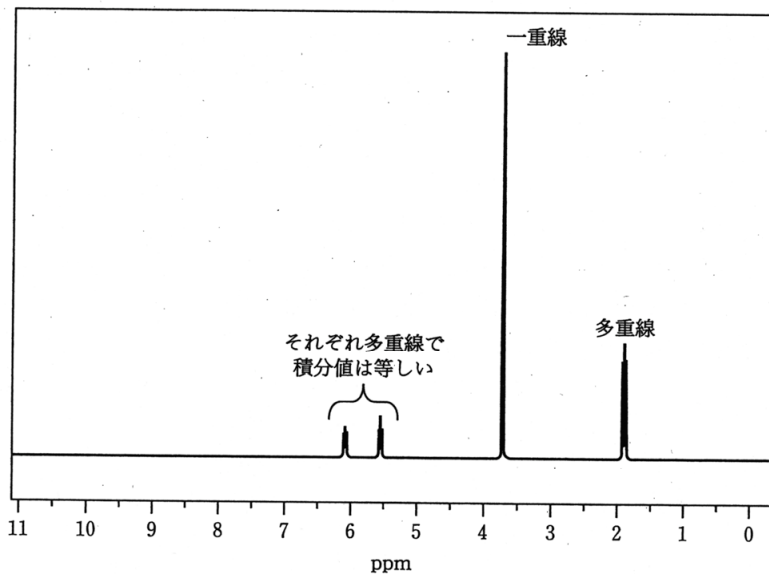


化生薬 26 のうち、有機化学

【No. 29】 図は、ある化合物の ^1H NMR スペクトルである。この化合物の構造式として最も妥当なのはどれか。



【No. 30】 有機化合物の立体構造に関する記述①, ②, ③のうちから、妥当なもののみを全て選び出しているのはどれか。

① 図 I の化合物の炭素原子間二重結合を *EZ* 表示で表すと *Z* である。

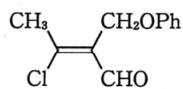


図 I

② L-セリン及びL-システインは図 II のように表され、キラル炭素原子まわりの立体配置を *RS* 表示で表すと、セリンは *R* であるが、システインは *S* である。

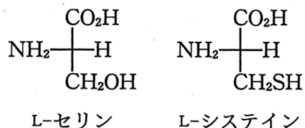
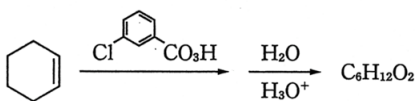


図 II

③ 次の反応の主生成物はメソ化合物となる。



1. ①
2. ①, ②
3. ②, ③
4. ①
5. ①, ③

【No. 31】ピリジンの塩基性に関する次の記述の㉞～㉠に当てはまるものの組合せとして最も妥当なのはどれか。

「脂肪族アミンの窒素原子の非共有電子対は、㉞ 軌道を占めている。一方、ピリジンの窒素原子の非共有電子対は ㉠ 軌道を占めている。一般に、軌道の ㉞ 性が強いほど電子は原子核に強く引き付けられる。そのため、ピリジンの塩基性は、脂肪族アミンに比べて ㉠ と考えられる。」

- | | ㉞ | ㉠ | ㉡ | ㉢ |
|----|--------------------|--------------------|---|----|
| 1. | sp 混成 | p _z | p | 弱い |
| 2. | sp 混成 | p _z | p | 強い |
| 3. | sp ³ 混成 | p _z | s | 弱い |
| 4. | sp ³ 混成 | sp ² 混成 | p | 強い |
| 5. | sp ³ 混成 | sp ² 混成 | s | 弱い |

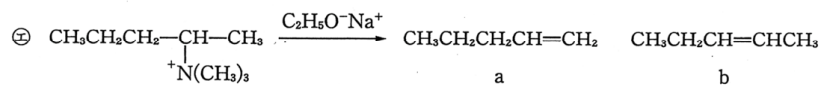
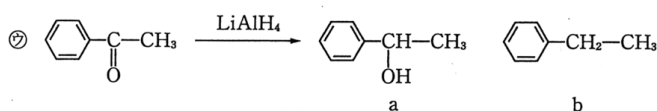
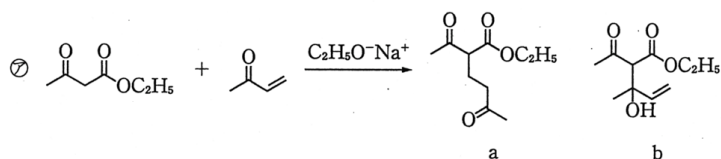
【No. 32】ナフタレンのスルホン化に関する次の記述の㉞～㉠に当てはまるものの組合せとして最も妥当なのはどれか。

「ナフタレンをスルホン化する反応では、反応温度によって主生成物が異なる。40～80℃程度の比較的低温では、㉞ が主生成物となり、160～170℃程度の比較的高温では、㉠ が主生成物となる。㉠ は、㉡ による生成物である。これにより、スルホン化が ㉢ であることが確認できる。

さらに、二つ目のスルホン化が進む場合には、二つ目のスルホ基の置換は、一つ目のスルホ基が ㉣ 方の環で起こる。」

- | | ㉞ | ㉠ | ㉡ | ㉢ | ㉣ |
|----|--------|--------|--------|--------|---------|
| 1. | 1 位置換体 | 2 位置換体 | 速度論的支配 | 不可逆的反応 | 置換している |
| 2. | 1 位置換体 | 2 位置換体 | 熱力学的支配 | 可逆的反応 | 置換していない |
| 3. | 1 位置換体 | 2 位置換体 | 熱力学的支配 | 不可逆的反応 | 置換していない |
| 4. | 2 位置換体 | 1 位置換体 | 熱力学的支配 | 可逆的反応 | 置換している |
| 5. | 2 位置換体 | 1 位置換体 | 速度論的支配 | 不可逆的反応 | 置換していない |

【No. 33】次の㉞～㉠の反応による主生成物を、それぞれの a, b から選び出したものの組合せとして最も妥当なのはどれか。



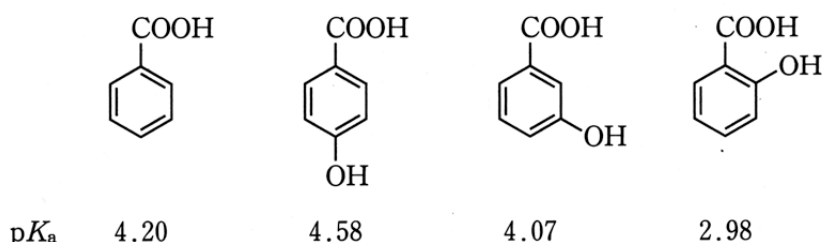
- | | ㉞ | ㉠ | ㉡ | ㉢ |
|----|---|---|---|---|
| 1. | a | a | a | b |
| 2. | a | a | b | b |
| 3. | a | b | a | a |
| 4. | b | a | a | a |
| 5. | b | b | b | a |

記述式

【No. 4】 有機化学に関する I～IV の設問に答えよ。ただし、反応機構を説明する際は、電子対の移動を矢印(\curvearrowright)で示し、中間体の構造も示すこと。

I. 芳香族化合物の置換基効果に関する以下の問いに答えよ。

(1) 図に示す安息香酸及びヒドロキシ安息香酸の pK_a に関する以下の問いに答えよ。ただし、構造式の下にそれぞれのカルボキシ基の pK_a を示してある。



- (a) *m*-ヒドロキシ安息香酸の pK_a が、安息香酸の pK_a よりも小さい理由を説明せよ。
- (b) *p*-ヒドロキシ安息香酸の pK_a が、安息香酸の pK_a よりも大きい理由を説明せよ。
- (c) *o*-ヒドロキシ安息香酸の pK_a が、図の四つの化合物の中で特に小さい理由を説明せよ。
- (2) ハメットは置換基効果を定量化し、置換基数 σ を提案した。置換基 X を有する置換安息香酸の K_{ax} と無置換安息香酸の K_{a0} の常用対数の差により、置換基 X の $\sigma(\sigma_x)$ を次式のように定義した。ただし、置換部位は、メタ位又はパラ位とする。

$$\sigma_x = \log_{10} K_{ax} - \log_{10} K_{a0}$$

この置換基数は、安息香酸以外にも適用が可能であり、無置換化合物の反応速度定数 k_0 、置換基 X を有する化合物の反応速度定数 k_x を様々な置換基についてそれぞれ求め、 k_x と k_0 の常用対数の差を σ_x に対してプロットすると、良好な直線関係が得られることがある。その傾きを ρ とすると、 ρ 、 σ_x 、 k_0 、 k_x は次式のように表される。

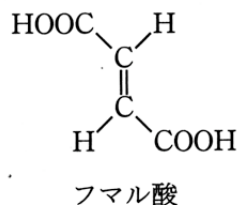
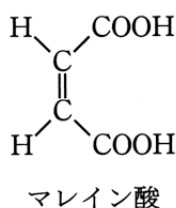
$$\rho\sigma_x = \log_{10} k_x - \log_{10} k_0$$

ρ は、反応に固有の定数となることから、反応定数と呼ばれている。次の各反応における ρ 値の符号、絶対値の大きさについて、反応機構から説明せよ。

- (a) $X-C_6H_4-NH_2$ のアミノ基のベンゾイル化速度(ベンゼン中, 25 °C) : $\rho = -2.8$
- (b) $X-C_6H_4-COCH_3$ のメチル基の臭素化速度(水中, 25 °C) : $\rho = 0.42$

II. アルケンからのジオール生成に関する以下の問いに答えよ。

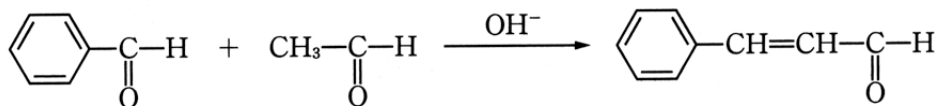
- (1) アルケンは、過酸又は室温、アルカリ性下で過マンガン酸カリウムと反応させ、続いて水と反応させると、いずれもジオールを生成する。しかし、過酸を用いた場合と、過マンガン酸カリウムを用いた場合とでは、得られる生成物の立体構造が異なる。その理由を説明せよ。
- (2) マレイン酸又はフマル酸を室温、アルカリ性下で過マンガン酸カリウムにより酸化させた後、水と反応させると、いずれも酒石酸が得られる。マレイン酸から得られる酒石酸、フマル酸から得られる酒石酸をフィッシャー投影式で示し、全ての不斉炭素の立体配置 (*R* 又は *S*) を表せ。また、得られる生成物のうちキラルなものはどれか示せ。



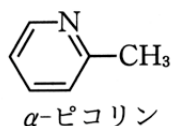
- (3) (2)で得られた酒石酸の鏡像体の混合物からそれぞれの鏡像体を分離する方法とその原理を合わせて5行程度で説明せよ。

III. 有機反応の反応機構に関する以下の問いに答えよ。

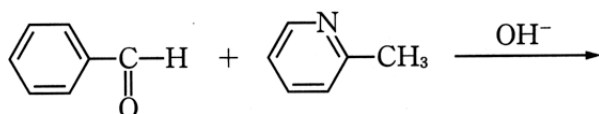
- (1) 次の反応の反応機構を説明せよ。



- (2) (1)の反応は、実際には、ベンズアルデヒドと塩基が存在する中にアセトアルデヒドを徐々に加えるという手順で行われている。このような手順で行うと目的とする生成物が高収率で得られる理由を説明せよ。
- (3) α -ピコリンに塩基を作用させると、プロトンが一つ引き抜かれた比較的安定なカルボアニオンが生じる。生成するカルボアニオンの構造と安定に存在する理由を説明せよ。



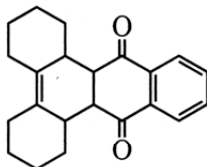
- (4) 次の反応で得られる主生成物及び反応機構を説明せよ。



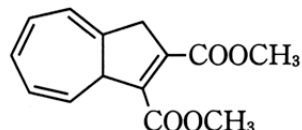
IV. 有機反応に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 二つの化合物から、協奏的環化反応で次の化合物を合成するとき、用いる化合物をそれぞれ記せ。

(a)



(b)



- (2) C_6H_6 の異性体として、図の A 及び B が知られている。これらの化合物に関する以下の問いに答えよ。



A



B

- (a) A は、ベンゼンに比べて約 250 kJ/mol 不安定であるにもかかわらず、暗所室温でベンゼンへ変換されるのが大変遅く、半減期は約 2 日である。この反応が遅い理由を次の語句を全て用いて説明せよ。ただし、用いた語句に下線を引くこと。

[語句： 熱的反応過程、対称禁制、活性化エネルギー、HOMO(最高被占軌道)]

- (b) 次の反応は、光照射により進行するが、熱反応では進行しにくい。この理由を説明せよ。ただし、*t*-ブチル基は、化合物の合成と単離のために導入されたものであり、除外して考えてよい。

