

化生薬 26 のうち、有機化学

【No. 29】 有機化合物のスペクトルデータに関する記述㉞, ㉟, ㊱のうち妥当なもののみを全て挙げているのはどれか。

ただし、 ^1H NMR スペクトルは、重クロロホルム (CDCl_3) を溶媒として測定されたものであり、化学シフトの値は、テトラメチルシラン (TMS) のシグナル位置を基準とする。

㉞ 互変異性を示すアセト酢酸エチルの赤外吸収スペクトルを純液体で測定すると、ケト型の二つのカルボニル基に由来するピークは、いずれもエノール型のカルボニル基に由来するピークよりも低波数側に観測される。

㉟ 酢酸エチルの ^1H NMR スペクトルのシグナルは、積分強度比 $1:3:3:1$ の四重線が 1.2 ppm 付近に、一重線が 2.0 ppm 付近に、積分強度比 $1:2:1$ の三重線が 4.1 ppm 付近にそれぞれ観測される。

㊱ プロモシクロプロパンの ^1H NMR スペクトルには、3種類のシグナルが観測される。

1. ㉞
2. ㉞, ㉟
3. ㉟
4. ㉟, ㊱
5. ㊱

【No. 30】 立体異性体に関する記述㉞, ㉟, ㊱のうち妥当なもののみを全て挙げているのはどれか。

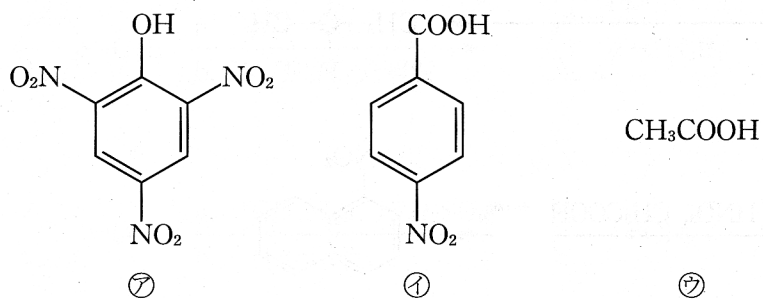
㉞ 1,2-シクロペンタンジオールの *cis* 及び *trans* 異性体の沸点を比べると、*cis* 体よりも *trans* 体の方が沸点が高い。

㉟ 1,2-ジクロロエチレンの *cis* 及び *trans* 異性体の沸点を比べると、*cis* 体よりも *trans* 体の方が沸点が高い。

㊱ 1,2-ジクロロエタンの配座異性については、気相と液相とでゴーシュ型とアンチ型の分子数比が異なっており、気相よりも液相の方がゴーシュ型の比率が高い。

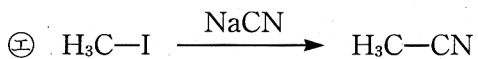
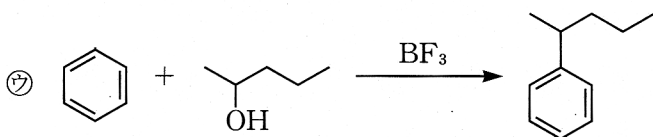
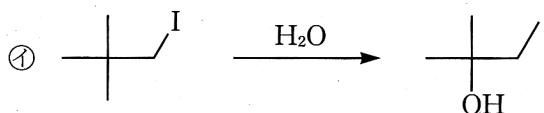
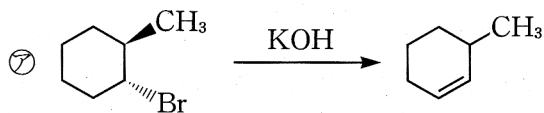
1. ㉞, ㉟
2. ㉞, ㊱
3. ㉟
4. ㉟, ㊱
5. ㊱

【No. 31】 有機化合物㉞, ㉟, ㊱を pK_a の値が大きいものから順に並べたものとして最も妥当なのはどれか。



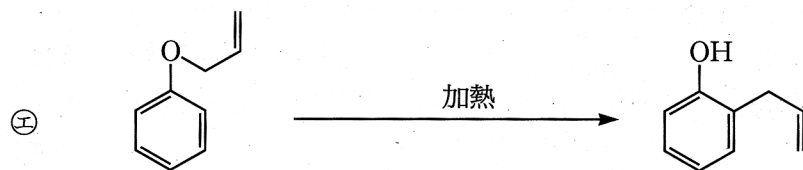
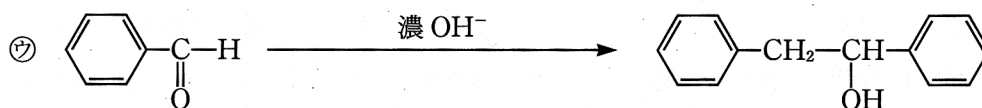
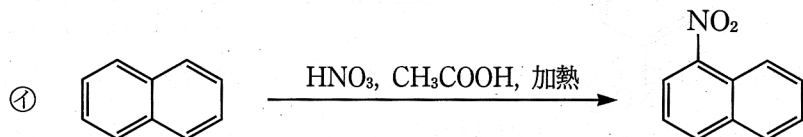
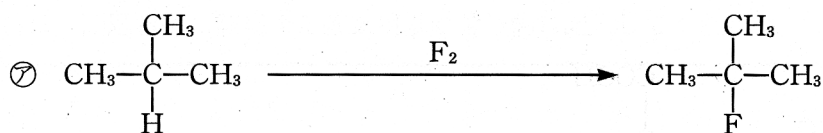
- 大 ← pK_a → 小
1. ㉞ ㉟ ㊱
 2. ㉞ ㊱ ㉟
 3. ㉟ ㊱ ㉞
 4. ㊱ ㉞ ㉟
 5. ㊱ ㉟ ㉞

【No. 32】 次の反応㉞~㉟のうち炭素原子上に正電荷をもつ反応中間体を經由すると考えられるもののみを挙げているのはどれか。



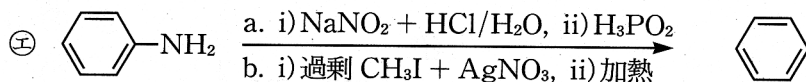
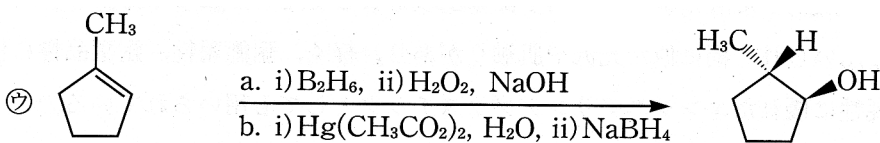
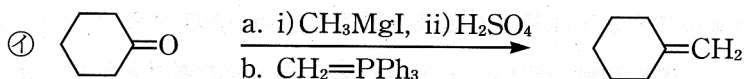
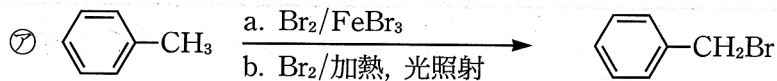
1. ㉞, ㉟
2. ㉞, ㊱
3. ㉞, ㉟
4. ㉟, ㊱
5. ㊱, ㉟

【No. 33】 次の反応①～④のうちから、主生成物が妥当なもののみを全て挙げているのはどれか。



1. ⑦, ①
2. ⑦, ①, ③
3. ⑦, ③, ④
4. ①, ④
5. ③, ④

【No. 34】 次の反応①～④を収率よく進行させるのにより適した条件を、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。



- | | ⑦ | ① | ③ | ④ |
|----|---|---|---|---|
| 1. | a | a | b | b |
| 2. | a | b | b | a |
| 3. | b | a | a | b |
| 4. | b | a | b | a |
| 5. | b | b | a | a |

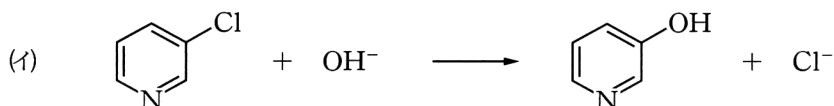
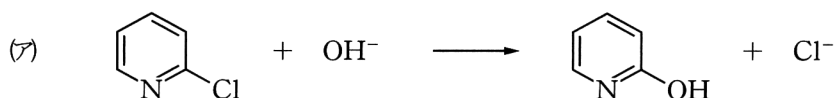
記述式 【No. 4】

I. 立体化学に関する以下の問いに答えよ。

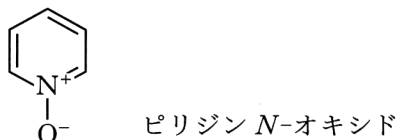
- (1) 1-ブromo-1,2-ジフェニルプロパンの全ての立体異性体の構造を、フィッシャー投影式で記し、全てのキラル炭素の立体配置 (*R* 又は *S*) を表せ。また、一つの立体異性体を例に、立体配置を決定した根拠を、置換基の優先順位を示して数行程度で説明せよ。
- (2) E2 脱離反応条件下で 1-ブromo-1,2-ジフェニルプロパンの脱ハロゲン化水素反応を行った。各立体異性体から生成する化合物の名称及びその構造式を記せ。
- (3) (2)の反応が立体選択的に進行する理由を、ニューマン投影式を用いて説明せよ。

II. ピリジンに関する反応について以下の問いに答えよ。

- (1) ピリジンの求核置換反応の配向性を考える。次の反応(ア), (イ)において、どちらの反応が速く進行するかを、適切な反応中間体を示して、理由とともに記せ。



- (2) ピリジン *N*-オキシドの求電子置換反応における配向性を、適切な反応中間体を示して説明せよ。



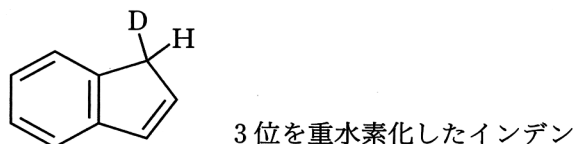
- (3) ピリジンから、3-アミノピリジン及び4-アミノピリジンを合成したい。それぞれの合成経路を記せ。

III. 3-ペンタノンのモノアルキル化に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) ピロリジンを利用した、ヨウ化メチルによる 3-ペンタノンの α 位のモノメチル化の反応式を示せ。
- (2) (1)の反応において、エナミンからの反応機構を説明せよ。

IV. シグマトロピー反応に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 熱過程による水素の [1,5]シグマトロピー転位はよく知られているが、[1,3]シグマトロピー転位はほとんど知られていない。この理由を説明せよ。
- (2) 3位を重水素化したインデンを加熱すると、ベンゼン環以外の3個の炭素全てに重水素が分散する。この機構を説明せよ。



- (3) 次の [1,3]シグマトロピー転位は高い立体選択性を示す。この機構を説明せよ。

