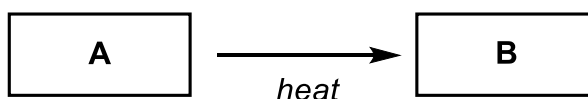


問題 I (50点)

以下の問1～問7に答えよ。

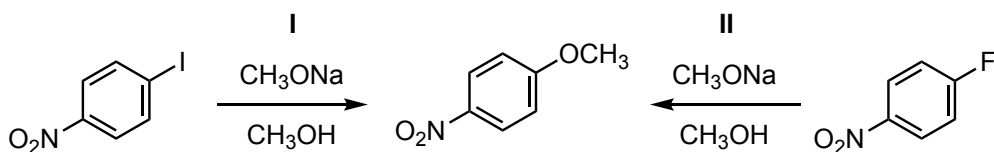
問1 シクロプロパンを等モル量の臭素と反応させた場合の主生成物の構造を記せ。

問2 以下の反応スキームについて、空欄 **A**, **B** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を立体化学が明確となるように記せ。

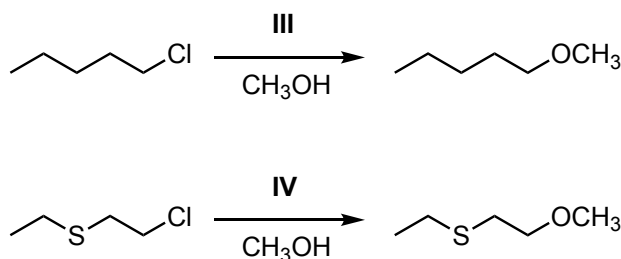


A: (3*R*,4*R*)-4-methylhexa-1,5-dien-3-ol

問3 同じ条件で以下の反応 **I**, **II** を行った場合、どちらの反応が速いと考えられるか、理由とともに述べよ。

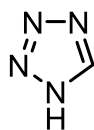


問4 同じ条件で以下の反応 **III**, **IV** を行った場合、**IV** の方が速い。構造式を用いて理由を説明せよ。

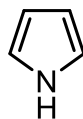


(次頁へ続く)

問5 以下の化合物 **C**, **D** において, pK_a が小さい方を選び, 構造式を用いて理由を説明せよ。

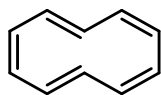


C

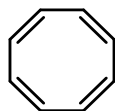


D

問6 以下の化合物 **E**~**H**, **J**, **K** のうち, 芳香族性を示すものを全て選び, 記号で答えよ。



E



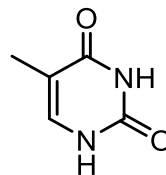
F



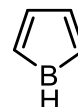
G



H



J



K

問7 以下の分子 a~g のうち, IR スペクトルで吸収を示さない結合を有する分子を全て選び, 記号とともに該当する結合を示せ。

- アセトン
- 1-ブチン
- 2-ブチン
- 二酸化炭素
- 重水
- 塩素
- エテン

問題 II (40点)

以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。

化合物 **A** は炭素数 7、化合物 **B** は炭素数 4 の有機化合物である。それぞれの分子式と NMR および IR スペクトル測定の結果を以下に示す。

化合物 **A** : C_7H_8O

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 7.00 (d, 2H), ①6.72 (d, 2H),

5.20 (brs, 1H), 2.25 (s, 3H) ppm

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 155.5, 131.0, 130.4, 115.8, 21.3 ppm

IR (liquid film) 3333 cm^{-1} (broad)

化合物 **B** : C_4H_8

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 4.70 (s, 2H), 1.75 (s, 6H) ppm

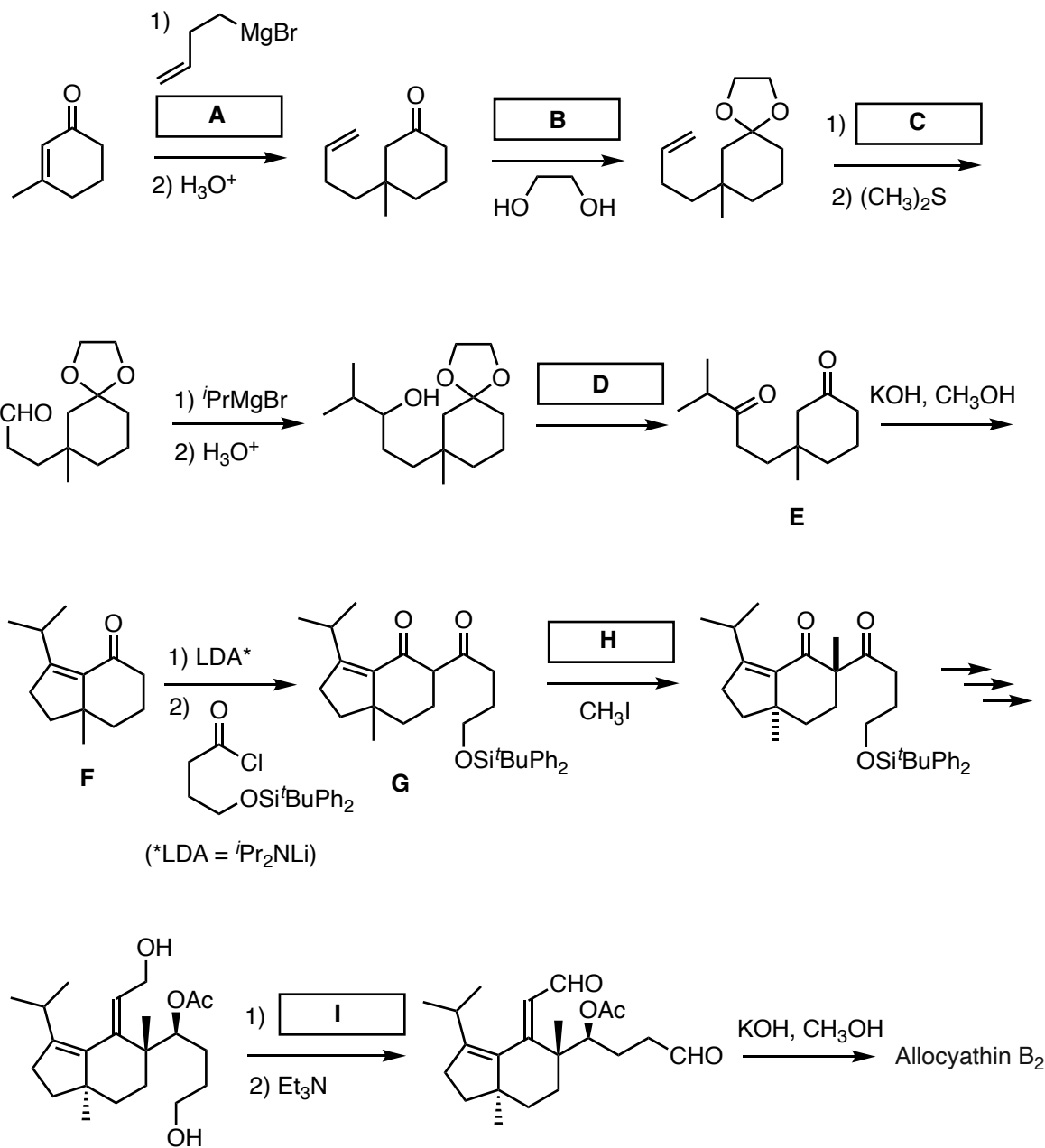
^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 141.8, 112.1, 24.2 ppm

(s: singlet, d: doublet, brs: broad singlet)

- 問1 水素核の共鳴周波数が 600 MHz の装置で化合物 **A** の 1H NMR スペクトルを測定したとき、下線部①の二重線 (doublet) はそれぞれ 6.727 および 6.713 ppm に観測された。この二重線のカップリング定数 J (Hz) を求めよ。
- 問2 化合物 **A** および **B** の構造式を記せ。
- 問3 少量の CD_3OD を加えた $CDCl_3$ を溶媒として用い、化合物 **A** の 1H NMR スペクトル測定したところ、化合物 **A** に由来したシグナルが 3 種類しか観測されなかった。 $CDCl_3$ を溶媒に用いた場合に観測された上記の 4 種類のシグナルのうち、どれが消失したかを理由とともに述べよ。
- 問4 化合物 **A** と化合物 **B** (過剰量) を酸触媒 (H^+) 存在下で反応させると、主生成物として化合物 **C** が得られた。化合物 **C** の構造式を解答欄 (a) に記せ。また、化合物 **C** が生成する反応の機構を、構造式に加えて電子の動きを巻矢印で表現し、解答欄 (b) に示せ。
- 問5 化合物 **C** は工業的に合成されている。その主な用途を答えよ。

問題 III (60点)

Allocyathin B₂ を合成する下記の反応スキームについて、以下の問 1～問 4 に答えよ。



(次頁へ続く)

問 1 空欄 **A, B, C, D, H, I** にあてはまる適切な反応剤を下記の選択肢①～⑥からそれぞれ1つ選び、数字で答えよ。ただし、選択肢は1回の使用に限る。

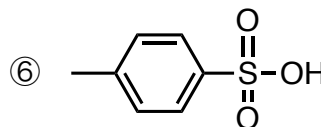
① $(\text{COCl})_2, \text{DMSO}$

② $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

③ $t\text{BuOK}$

④ O_3

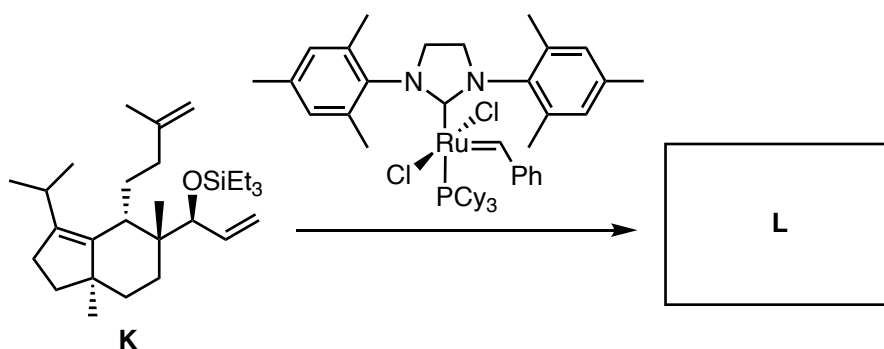
⑤ CuBr



問 2 化合物 **E** から化合物 **F** を合成する反応の機構を、構造式に加えて電子の動きを巻矢印で表現して示せ。

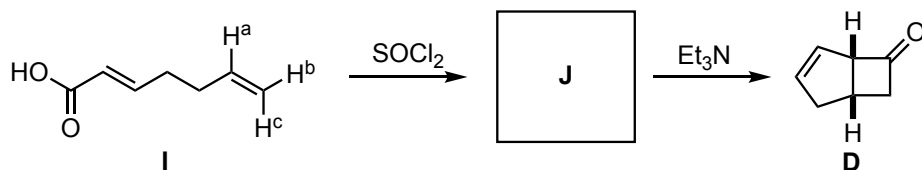
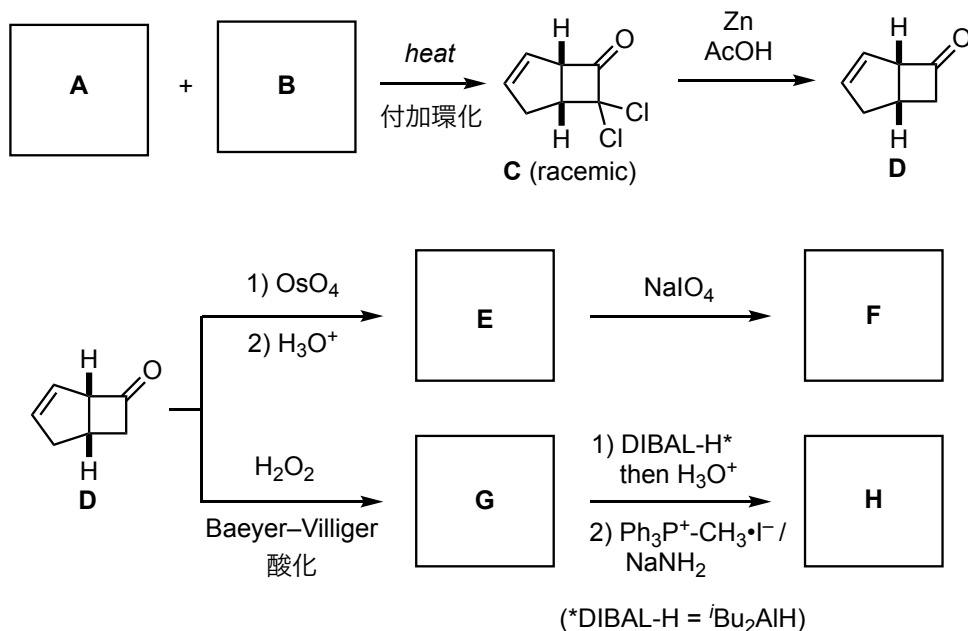
問 3 化合物 **F** から化合物 **G** を合成する際、化合物 **G** と同じ分子式をもつ化合物 **J** が副生した。得られた化合物 **J** を塩基性条件 ($\text{KOH}, \text{CH}_3\text{OH}$) で取り扱うことで、化合物 **F** を回収することができた。化合物 **J** の構造式を解答欄 (a) に記せ。また、化合物 **J** が生成する反応の機構を、構造式に加えて電子の動きを巻矢印で表現し、解答欄 (b) に示せ。

問 4 化合物 **L** は、Allocyathin **B**₂ と同様の環構成を有する三環式構造であり、化合物 **K** から触媒量の Ru カルベン錯体を用いて下記のスキームによって合成できる。化合物 **L** の構造式を記せ。立体化学がわかるように記すこと。



問題 IV (50点)

以下に示す反応スキームについて、問1～問3に答えよ。



問1 反応剤 **A**, **B**, および生成物 **E**~**H**, **J** の構造を示せ。なお, **A** と **B** に関しては, 炭素数の多い方を **A** とすること。新たに立体化学が生じる生成物については, それを明示すること。

問2 **J** から **D** が生成する過程を, 構造式に加えて電子の動きを巻矢印で表現して示せ。中間体の構造も含めること。

問3 化合物 **I** の ¹H NMR において, H^a, H^b, H^c の水素の化学シフト値 (δ), およびカップリング定数 *J* は以下に示した①~③の値のいずれかである。それぞれのシグナルを同定し, 番号で答えよ。さらに, H^b と H^c とを区別した理由を簡潔に述べよ。

① 4.88 ppm (dd, *J* = 10.0, 2.0 Hz)

② 5.13 ppm (dd, *J* = 16.8, 2.0 Hz)

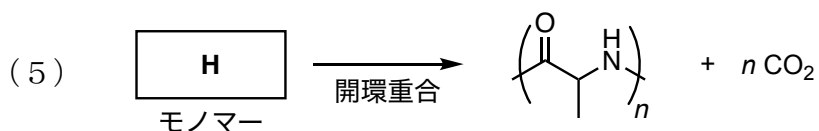
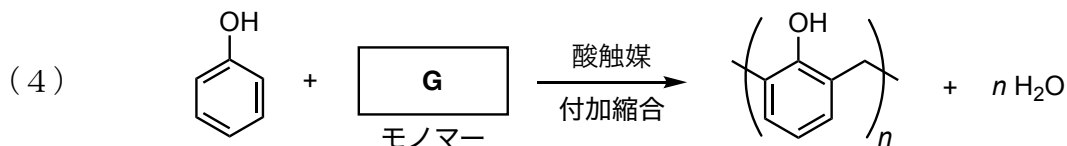
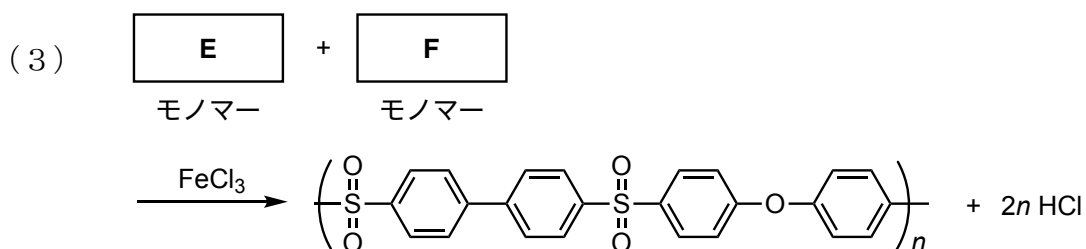
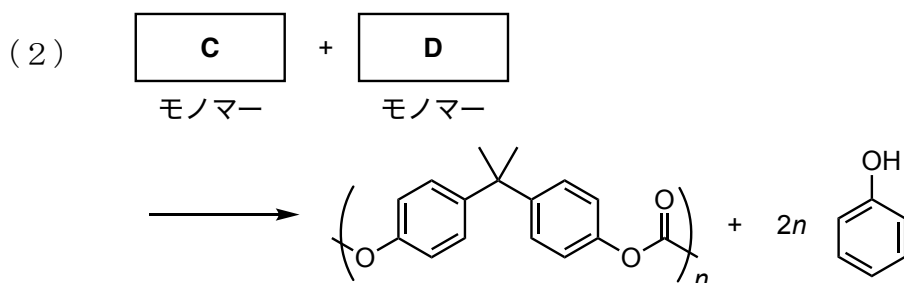
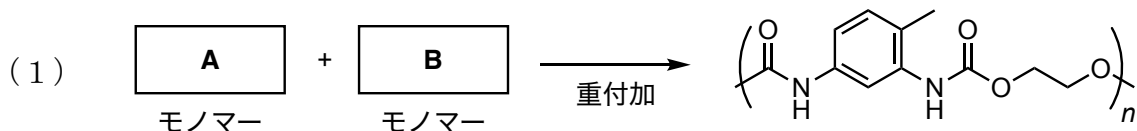
③ 5.82 ppm (ddt, *J* = 16.8, 10.0, 6.2 Hz)

(d: doublet, t: triplet)

問題 V (50点)

高分子合成に関する以下の問1および問2に答えよ。

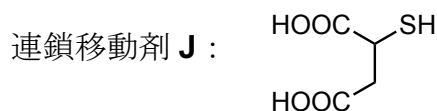
問1 以下に示すスキーム(1)～(5)に関して、空欄A～Hに当てはまる最も適切な構造式を示せ。



(次頁へ続く)

問2 連鎖重合による高分子合成に関する問いに答えよ。

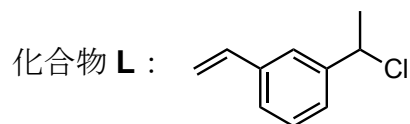
- (1) チオール系連鎖移動剤 **J** 存在下、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いてメタクリル酸メチルのラジカル重合を行ったところ、**J** に由来する官能基を末端に有するポリマーが得られた。



- (a) AIBN からラジカルが生成する反応, およびそのラジカルと **J** との反応を記せ。反応式には, AIBN と **J**, ラジカルの構造, およびラジカルの不対電子 (\cdot) を含めて示すこと。
- (b) ここで生成したポリマーの構造を末端基構造も含めて示せ。
- (2) C_4H_9Li を開始剤としてスチレンをリビングアニオン重合し, そこに 1,3-ブタジエンを加えてブロック重合を行った。重合が完結した後, 二官能性停止剤 **K** を加え, 熱可塑性エラストマーとして有効な ABA 型トリブロック共重合体を得た。この ABA 型トリブロック共重合体の構造を末端基および **K** に由来する構造も含めて示せ。1,3-ブタジエンは, 1,4-付加の結合様式で重合したものとし, その二重結合の立体配置は考慮しなくてよい。



- (3) 化合物 **L** は, 開始剤 (Initiator) とモノマー (Monomer) の両方の機能をもつことから, イニマー (Inimer) と呼ばれる。 $SnCl_4$ を触媒に用いて **L** をカチオン重合したところ, 多数の分岐点をもつハイパーブランチポリマーが生成した。



- (a) $SnCl_4$ 触媒により **L** からカルボカチオンが生成し, もう 1 分子の **L** に付加する開始反応を記せ。
- (b) この重合で生成する分岐構造の一例を **L** が 4 つ結合した構造体で示せ。

(次頁へ続く)

- (4) 2種類の開環重合 (I, II) を組み合わせ、精密な分岐構造をもつグラフトポリマー **P** を合成した。化合物 **M** は、開環重合 **I** における開始剤の機能と開環重合 **II** におけるモノマーの機能を併せもつ。モノマー **N** とマクロモノマー **O** の構造を示せ。

