

2022 年度 理学系研究科博士前期課程 入学試験問題

(分子科学専攻)

専門科目

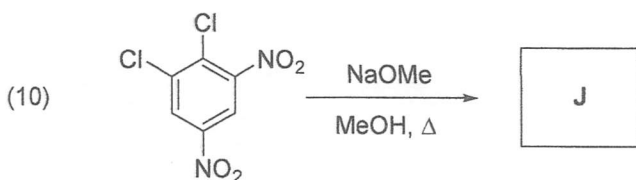
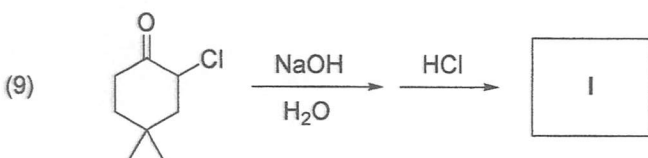
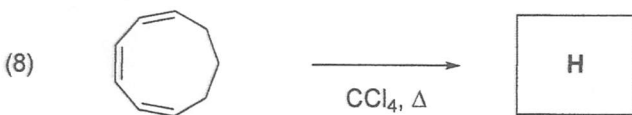
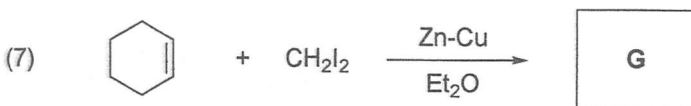
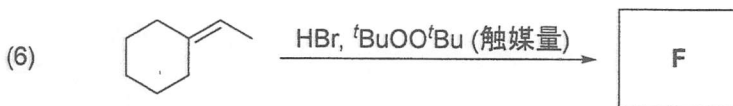
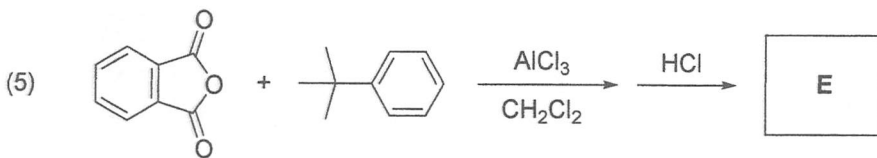
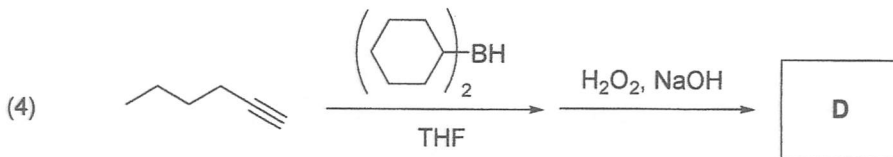
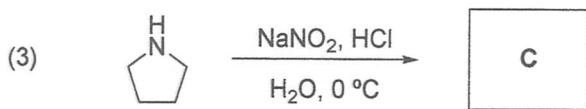
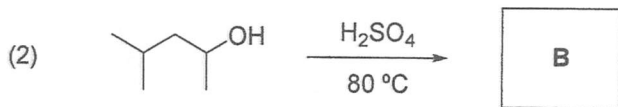
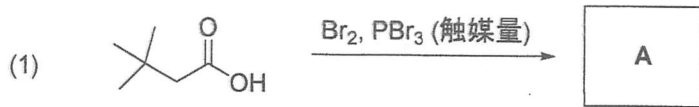
試験時間 : 13:00 ~ 16:30

配点 : 350 点

【注意】

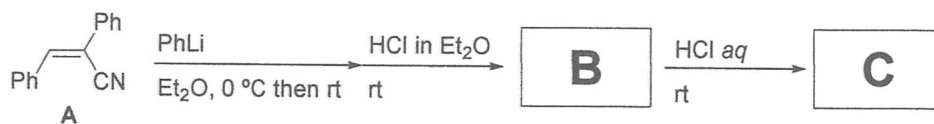
- (1) 問題冊子（1部）、解答用紙（8枚）を配付する。
設問 8 題から 7 題を選び、解答を指定された解答用紙に記入すること。
各解答用紙には、解答すべき問題番号があらかじめ記されている。
手元に上記のすべてが所定枚数配付されていることを確認すること。
過不足がある場合には静かに手をあげてください。
- (2) すべての解答用紙の所定の場所に、受験番号と氏名とを必ず記入すること。
- (3) 問題番号 4, 5, 6, 7, 8 については、解答用紙の裏面を使用してもよい。
- (4) 選択しない設問の解答用紙の表の面に、大きく×印を書くこと。

1 次の (1)~(10) における主生成物 **A**~**J** を構造式で示せ。立体化学が問題になる場合には、立体化学を明確に示せ。解答は所定の解答欄に記入すること。

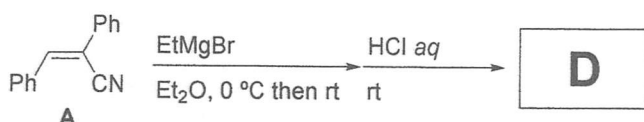


2 *trans*- α -phenylcinnamitrile (**A**) と 2 種類の有機金属試薬との反応をスキーム i, ii に示す。以下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。解答は所定の解答欄に記入すること。

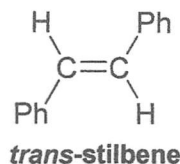
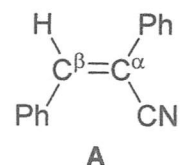
スキーム i



スキーム ii



- (1) 化合物 **A** の ^{13}C NMR スペクトル上に現れるシグナルのうち、最も高磁場側 (δ_{c} 111.8 ppm)、および、最も低磁場側 (δ_{c} 142.4 ppm) のシグナルは、それぞれ化学的に非等価な 2 つのアルケン炭素 C^α 、および、 C^β に帰属される。これらの ^{13}C 化学シフトは *trans*-stilbene のアルケン炭素のそれ (δ_{c} 128.7 ppm) と比較すると大きくシフトしている。さて、化合物 **A** の α 炭素 (C^α) の ^{13}C 化学シフトが高磁場シフトする理由、および、化合物 **A** の β 炭素 (C^β) の ^{13}C 化学シフトが低磁場シフトする理由をそれぞれ簡潔に説明せよ。



- (2) 化合物 **A** に対して PhLi を作用させたところ、原料 **A** の速やかな消費が確認された。この溶液に塩化水素ジエチルエーテル溶液 (HCl in Et₂O) を加えたところ、ジエチルエーテルに不溶性の有機化合物 **B** が析出した。濾別した化合物 **B** を酸性水溶液で処理したところ、定量的に生成物 **C** を与えた (スキーム i)。生成物 **C** の赤外吸収スペクトル上には 1665 cm^{-1} に特徴的な吸収が観測された。また、原料 **A** と生成物 **C** のノミナル質量 (整数質量) の差は 79 であった。

スキーム i に関する以下の (a) ~ (d) の問いに答えよ。

- 生成物 **B** の構造を記せ。
- 生成物 **C** の構造を記せ。
- 生成物 **C** の赤外吸収スペクトルに現れた 1665 cm^{-1} の吸収は、どのような官能基の伸縮振動に帰属されるものか答えよ。
- 生成物 **C** の CDCl_3 溶液を用いて ^{13}C NMR を十分な S/N 比となるまで測定・積算した。この ^{13}C NMR スペクトル上に現れるシグナルのうち、 δ_{c} 100 ppm よりも低磁場側に現れるシグナルの本数を記せ。

