

受験番号

令和 2 年 1 2 月 1 9 日

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研 究 員（有機合成化学分野）
採 用 選 考 専 門 試 験 問 題

（注意）

専門問題は 8 問 8 ページまであります。解答用紙は 6 ページまであります。

解答前に、ページが不足していないか、順序が正しくそろっているかを確かめてください。

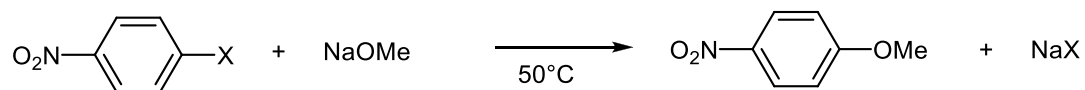
解答は、別紙の解答用紙に記入してください。

問 1 次の 3 つの組み合わせのうち、大きなもの、または、高いものより順（または指示した順）に記号で示しなさい。 [例：(A) > (B) > (C)]

1) (A) ピロリジン、 (B) ピリジン、 (C) ピロール、
の塩基性の高い順。

2) (A) 無水酢酸、 (B) N, N-ジメチルアセトアミド、 (C) アセトン、
の求核剤に対する反応性の高い順。

3) (A) X = F、 (B) X = Br、 (C) X = I、
を脱離基とする下式の芳香族求核置換反応の反応性の高い順。



4) (A) n-ブチルアルコール、(B) sec-ブチルアルコール、(C) tert-ブチルアルコール、
の水への溶解度の大きい順。

問 2 次の機器分析に関する記述の空欄【あ】～【し】にあてはまる適切な語句、数字、または、アルファベットを記せ。空欄【す】～【た】は下の枠内から記号で選べ。

1) 核磁気共鳴分光法 (NMR) では、陽子または中性子の数のいずれかが【あ】である原子核が核磁気共鳴現象を示す。¹H-NMR において、最も一般的に用いる横軸の尺度は、基準物質として【い】を 0 ppm とする【う】表示である。次のカッコ内に示す化合物[(A) アセチレン、(B) ベンゼン、(C) エチレン、(D) エタン] の場合、¹H-NMR における化学シフトは低磁場側から【え (アルファベットの並び替え)】の順となる。

酢酸エチルを 300MHz (プロトン共鳴周波数) の機器で測定した際、枠内に示したシグナルが観測された。

観測されたシグナル

4.158、4.134、4.110、4.086、2.042、1.283、1.259、1.235 ppm

メチレン基のシグナルは、【お】重線で観測され、積分強度比は、低磁場側から【か】である。このシグナルの化学シフトは、【き】ppm、カップリング定数は、【く】Hz である。

2) 赤外分光分析において、スペクトルの横軸は一般に波数 (cm⁻¹) で表される。1300cm⁻¹～900 cm⁻¹の領域を【け】といい、分子の同定や類似構造の判別ができる。一方、4000cm⁻¹～1300 cm⁻¹の領域は官能基領域と呼ばれ、重要な官能基に対応する吸収がある。次のカッコ内に示す官能基[(A) N-H、(B) 芳香族 C-H、(C) 脂肪族 C-H、(D) C=O、(E) C≡N] の伸縮振動において、波数は高い順に【こ (アルファベットの並び替え)】である。

3) 質量分析では、分子をイオン化し、その m/z を測定することによりイオンや分子の質量を測定する分析法である。イオンのうち、分子の結合が開裂することなく、観測されたピークを【さ】という。また、開裂して生じたイオンのピークを【し】という。

イオン化法には、I). 大気圧下で高電圧を印加することにより試料溶液を噴霧してイオン化する【す】法、II). 電子衝撃などにより生じた試薬ガスイオンと試料分子との反応によりイオン化する【せ】法、III). フィラメントから発生する熱電子を試料にあててイオン化する【そ】、IV). ターゲット上に塗布した試料とマトリックスを混合物に Xe 等の高速中性原子を衝突させイオン化する【た】などがある。

A : 電子イオン化法 (EI 法 : electron ionization)

B : 電界脱イオン化法 (FD 法 : field desorption)

C : 化学イオン化法 (CI 法 : chemical ionization)

D : 高速原子衝撃法 (FAB 法 : fast atom bombardment)

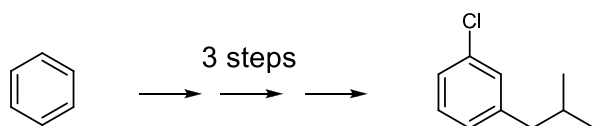
E : マトリックス支援レーザー脱離イオン化法

(MALDI 法 : matrix-assisted laser desorption ionization)

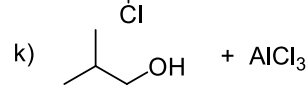
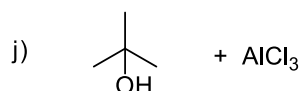
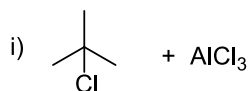
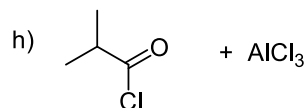
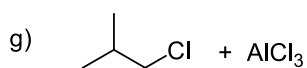
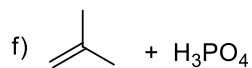
F : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法 : electrospray ionization)

問 3 次の出発原料から目的物を与えられた反応段階で合成する経路について、下記の枠内にある物質または物質の組み合わせを用いて最も適切な合成経路を記号で記しなさい。なお、目的物の合成経路の記述方法は、下記に示した解答例を参考に記しなさい。枠内の物質は複数回使用してもよい。また、枠内の物質をすべて使用しなくてもよい。

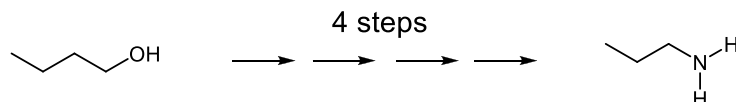
1)



a) $\text{Cl}_2 + \text{Fe}$, b) CuCl , c) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, d) $\text{Zn(Hg)} + \text{HCl}$, e) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$,

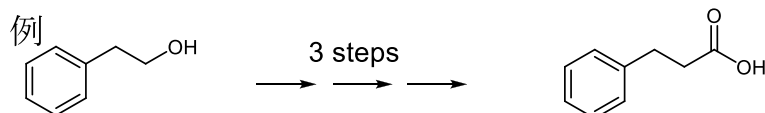


2)



a) H_2O_2 , b) $\text{CrO}_3 + 2 \text{ pyridine}$, c) SOCl_2 d) $\text{Pd/C} + \text{H}_2$, e) KMnO_4 , f) NH_3 ,

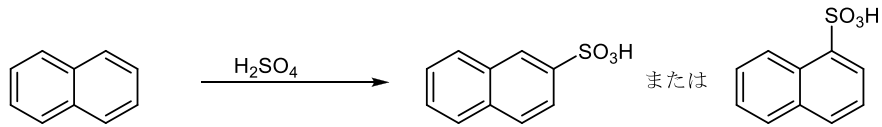
g) $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$, h) $\text{Cl}_2 + \text{Fe}$, i) NaBH_3CN , j) NaCN , k) $\text{dil. H}_2\text{SO}_4$



a) PBr_3 , b) Mg , c) CO_2 , d) 1) NaH , 2) MeI ,

解答例（使用する順）： a) b) c)

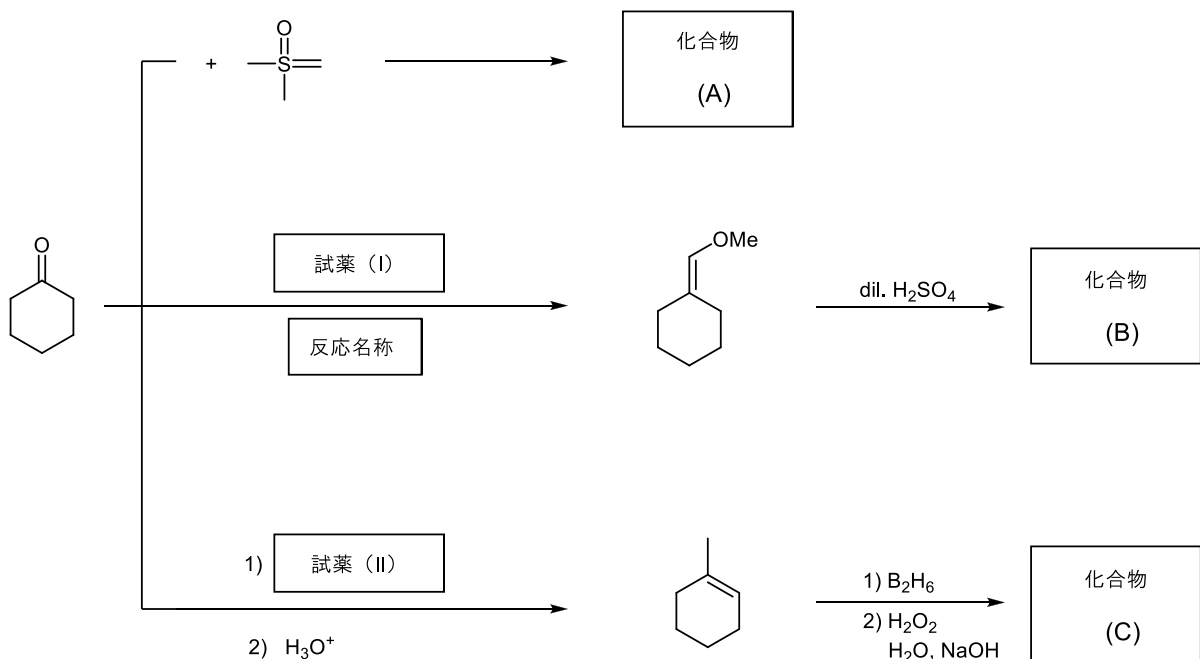
問 4 下記に示すナフタレンのスルホン化反応に関して次の各問に解答せよ。



80°Cで濃硫酸と反応させると、【 A 】-ナフタレンスルホン酸が【 あ 】支配生成物として生じる。一方、160°Cで反応させると【 B 】-ナフタレンスルホン酸が【 い 】支配生成物として生じる。この反応性はカルボカチオン中間体の共鳴構造により説明される。

- 1) 空欄の【A】～【B】に数字、および、【あ】～【い】に語句を入れよ。
- 2) 下線の反応性について、スルホン化中間体のうち、芳香環を維持しているカルボカチオン中間体の共鳴構造を書き、反応性を説明せよ。
- 3) 関係する反応のポテンシャルエネルギー曲線を書け。

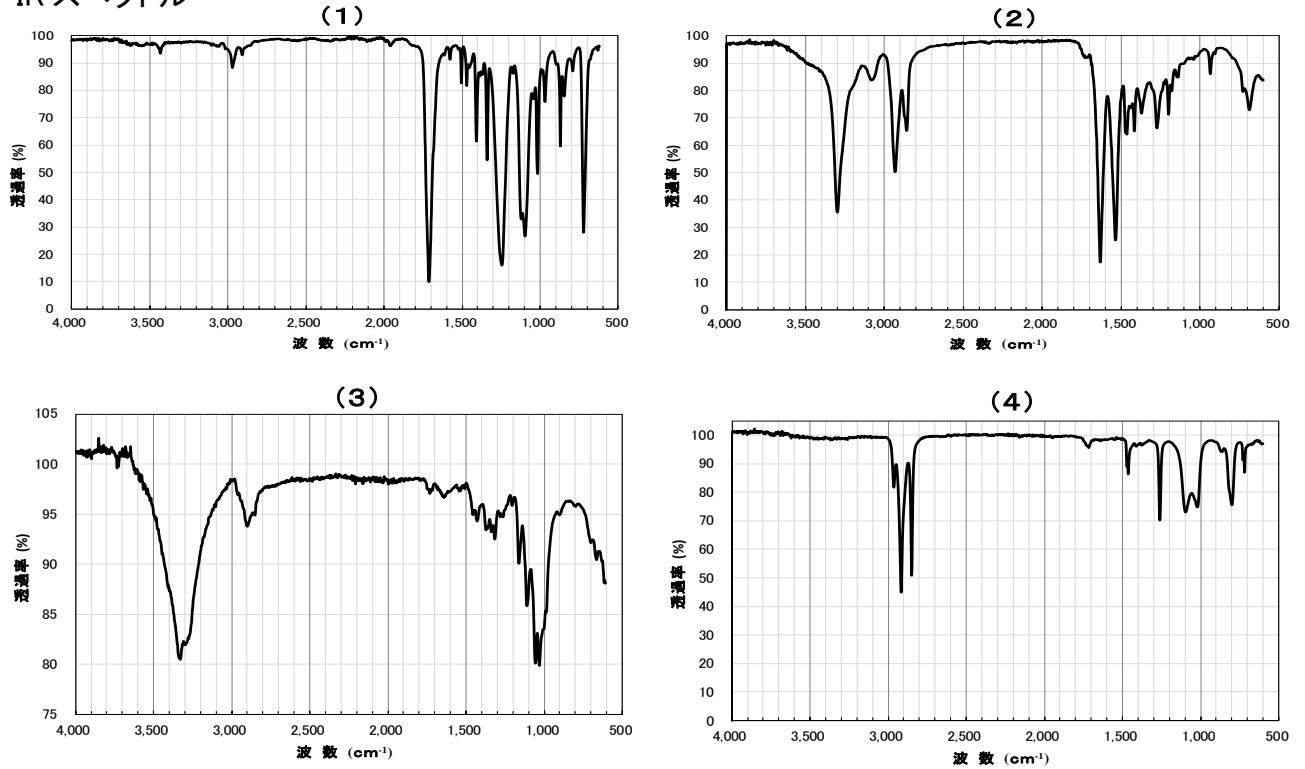
問 5 各反応で生成する化合物 (A) ～ (C)、および、試薬 (I)、(II) の構造式を示せ。また、試薬 (I) を用いる反応の名称を答えよ。化合物 (C) については立体化学がわかるように記せ。



問6 赤外吸収（IR）スペクトルについて、以下の問いに答えよ。

1) IR スペクトル (1) ~ (4)は、下の枠内に示した化合物 (A)~(D)を測定したものである。スペクトル (1) ~ (4)に対応する化合物について、化合物群の中から記号で選べ。

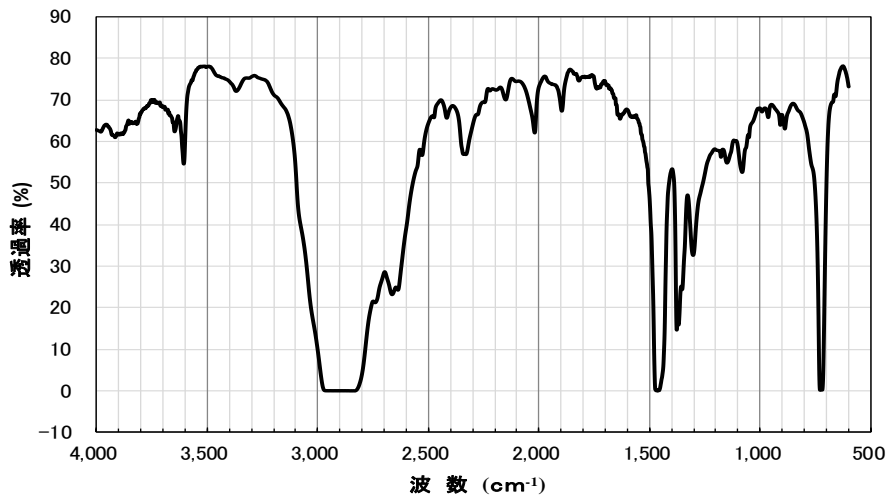
IR スペクトル



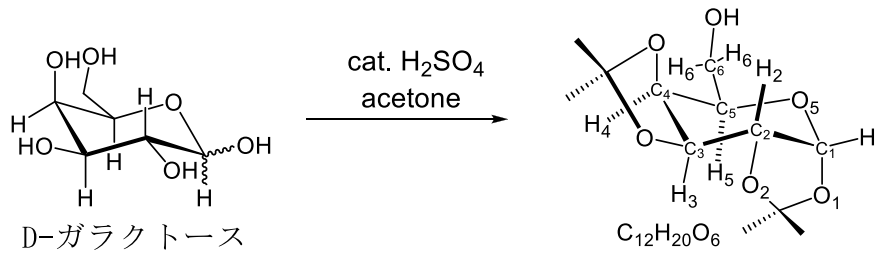
化合物群

(A) ナイロン6	(B) シリコン	(C) ポリエチレンテレフタレート	(D) 天然セルロース

2) 下の IR スペクトル（透過法）について、スペクトル測定上の問題点を挙げ、その改善方法を簡潔に述べよ。



問7 下の反応式で生成する化合物の構造解析を、NMR を用いて行った。以下の問いに答えよ。



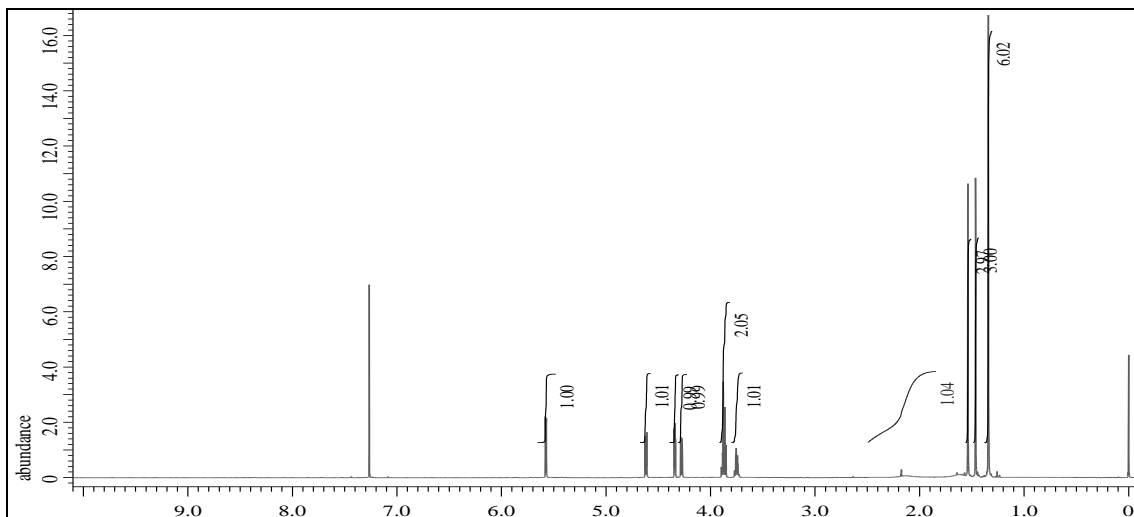
- 1) 下に示す ¹H-NMR スペクトル測定で用いられている溶媒は何か答えよ。
- 2) ピラノース環部位の7つ (H₁~H₆) のプロトンを ¹H-NMR および COSY をもとに帰属せよ。なお、各プロトンの位置は上記の構造式の番号にしたがうこと。

化学シフト/ppm (カップリングパターン, 積分値) :

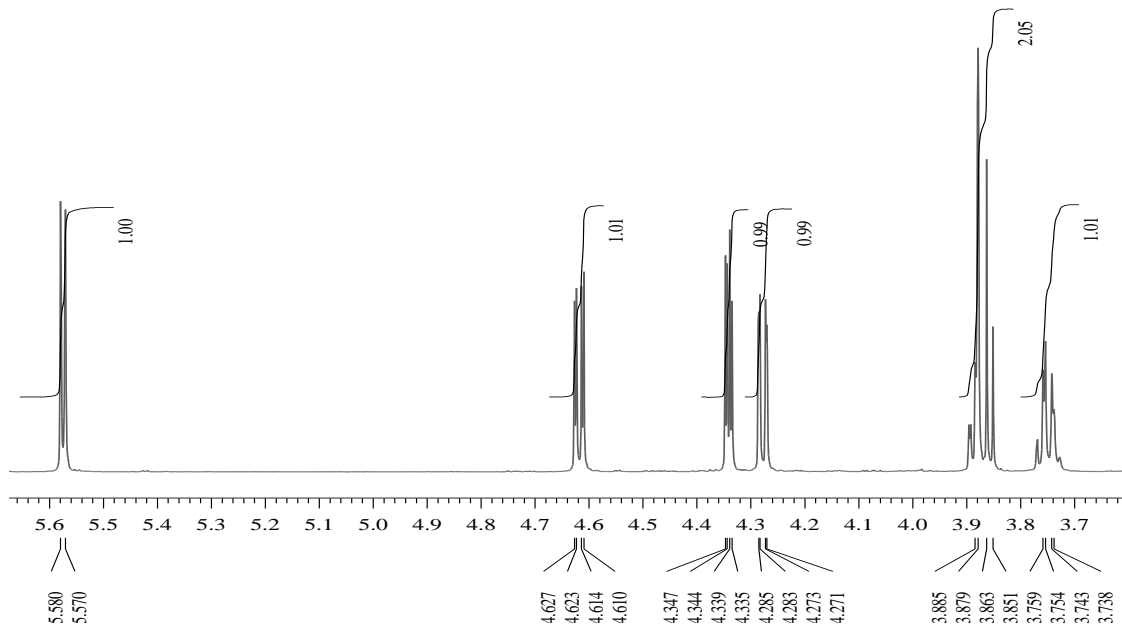
5.58 (d, 1H), 4.62 (dd, 1H), 4.34 (dd, 1H), 4.28 (dd, 1H), 3.87 (m, 2H), 3.75 (m, 3H),
2.21 (br, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.34 (s, 6H).

ただし、3.87 は2つのシグナルが重なっている。

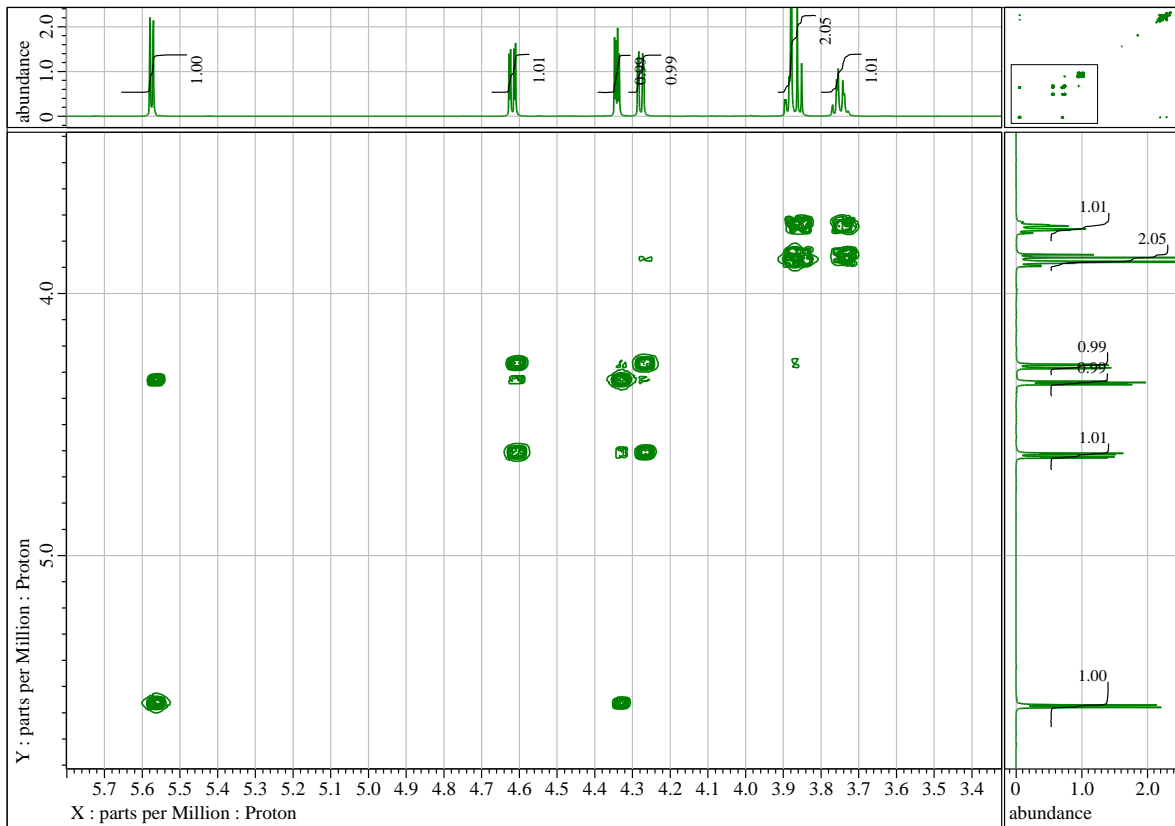
¹H-NMR (600 MHz)



$^1\text{H-NMR}$ 拡大図



COSY



問 8

閉じた 1 L の容器の中にある 28 g の窒素が 27°C において示す圧力(atm)を、理想気体の状態方程式を用いて計算しなさい。

0°C = 273K で窒素(N₂)の分子量は 28、 $R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ として、圧力単位 atm で小数点 1 桁まで答えなさい。

以下余白