

京都大学大学院工学研究科

化学系（創成化学専攻群）修士課程

2020年度入学資格試験問題

（2019年8月19日）

有機化学

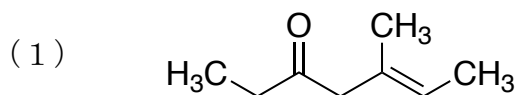
<<250点>>

注意：問題は全部で5題あり，すべて必須で選択問題はありません。
この問題冊子の本文は11ページあります。解答はすべて解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 13：45～15：45）

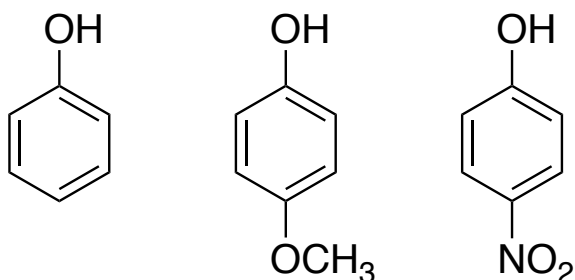
問題 I (50点)

問1 次の化合物の IUPAC 名を英語で示せ。

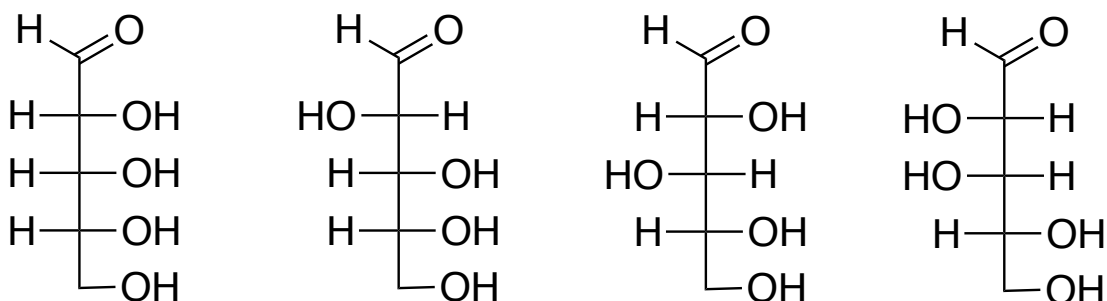


問2 2種類の塩化物, 5-chloro-1,3-cyclopentadiene と 3-chloro-1-cyclopentene に対して銀イオン存在下に S_N1 加溶媒分解を行うと, どちらの方が速く反応が進行するかを予想し, その理由を述べよ。

問3 次の3種類の化合物を酸性度の大きい順に不等号を用いて並べ, その理由を説明せよ。

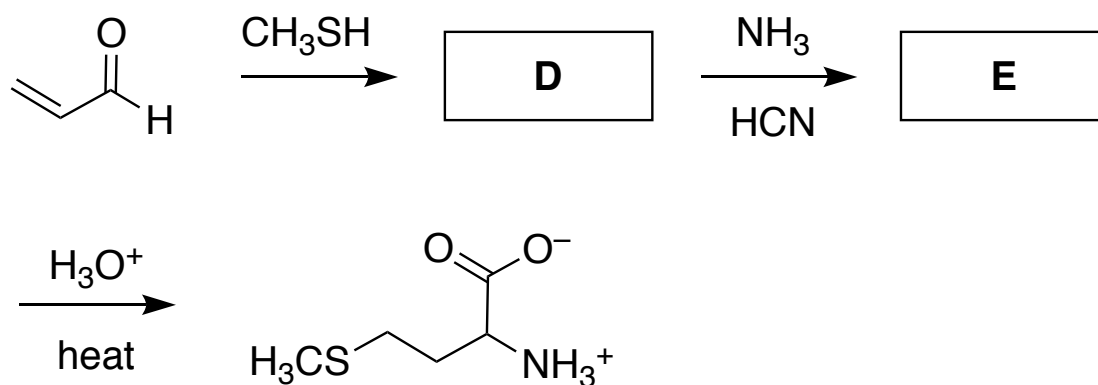


問4 化合物 **A** は以下の4種の D-aldopentose のいずれかの構造を有する。化合物 **A** を HNO_3 を用いて酸化すると, 光学不活性な化合物 **B** が得られた。また化合物 **A** を Ruff 分解したのち, $NaBH_4$ で還元すると, 光学活性な化合物 **C** が得られた。化合物 **B**, **C** の構造を Fischer 投影式で記せ。



(次頁へ続く)

問5 以下に示す経路で, methionine を合成した。空欄 **D**, **E** に当てはまる化合物の構造式を記せ。



問題 II (40点)

化合物 **A** は分子式 C_6H_{12} の炭化水素である。化合物 **A** に対して *m*-chloroperbenzoic acid を作用させて得られる化合物 **B** に、酸触媒 (H^+) を作用させると化合物 **C** が主生成物として得られた。化合物 **B**, **C** の分子式は共に $C_6H_{12}O$ である。また化合物 **A**, **B**, **C** の NMR スペクトルのシグナルの化学シフト値は以下のとおりである。また、化合物 **C** の IR 吸収スペクトルは、 1713 cm^{-1} に強い吸収が観測された。以下の問 1 ~ 4 に答えよ。

化合物 **A** :

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 131.0, 126.5, 26.5, 21.1, 18.5, 14.0 ppm

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 5.10 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 1.95 (dq, $J = 7.1, 7.1$ Hz, 2H), 1.65 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 0.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm

化合物 **B** :

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 65.1, 57.6, 24.9, 22.1, 18.5, 10.6 ppm

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 2.72 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 1.53 (dq, $J = 6.0, 7.2$ Hz, 2H), 1.32 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm

化合物 **C** :

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 215.3, 40.6, 33.4, 18.4, 7.9 ppm

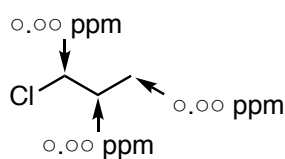
1H NMR (in $CDCl_3$) δ 2.63 (hept, $J = 7.0$ Hz, 1H), 2.49 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.10 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) ppm

問 1 化合物 **B** の構造式を記せ。

問 2 化合物 **C** の構造式を記し、 1H NMR の化学シフト値を帰属し、例 1 のように記せ。

問 3 化合物 **B** から化合物 **C** が酸触媒 (H^+) により生じる反応機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。

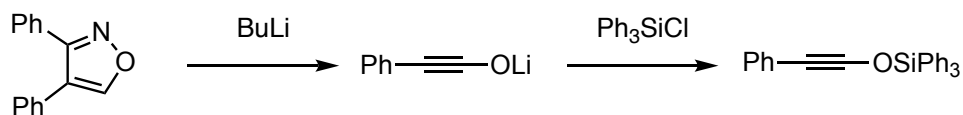
例 1



(次頁へ続く)

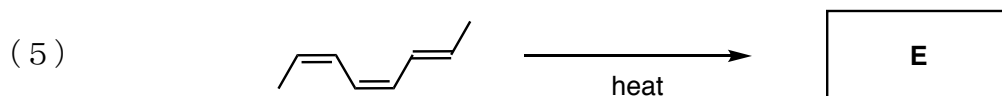
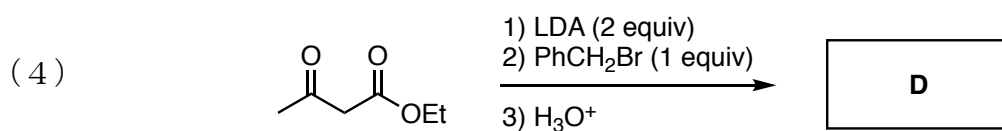
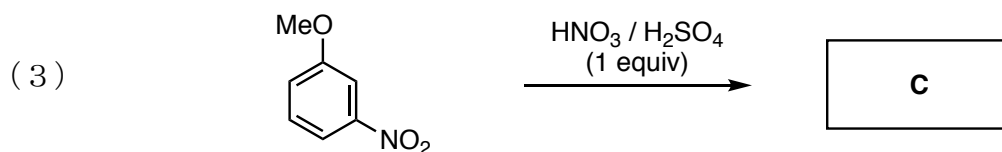
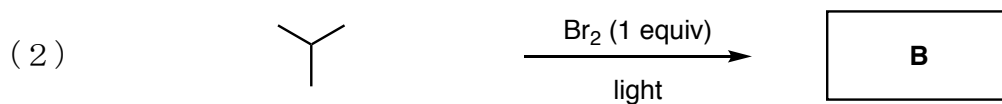
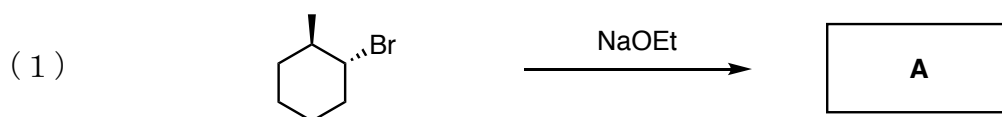
問4 化合物 **C** を炭素数3以下の有機化合物を用いて合成するスキームを例2のように記せ。例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。何種類の有機化合物を用いてもよいが、化合物 **C** の炭素原子は、全て用いた有機化合物由来のものであること。また、使用する反応剤は何を用いてもよい。

例2



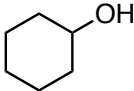
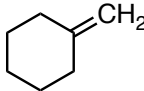
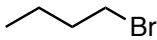
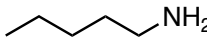
問題 III (60点)

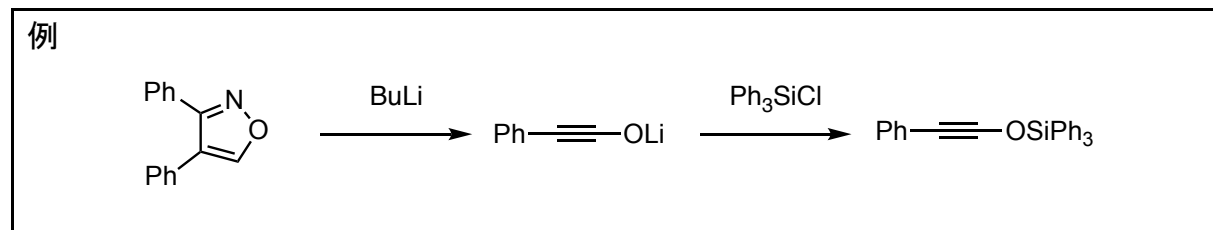
問1 下記に示すスキーム(1)～(5)に関して、空欄A～Eに当てはまる適切な有機化合物の構造式を解答欄に記せ。全て主生成物であり、A、Eに関しては、立体化学がわかるように記せ。



(次頁へ続く)

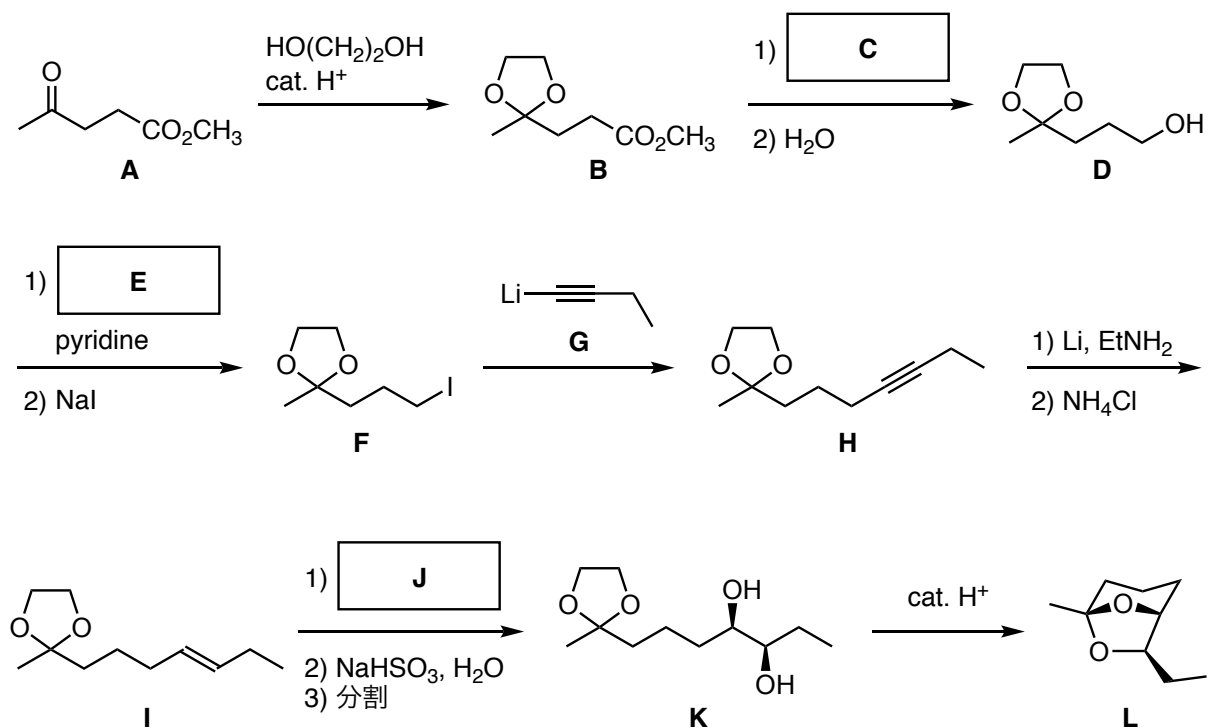
問2 下表の(1)および(2)は、出発原料と目的化合物の組み合わせを示している。それぞれの出発原料から目的化合物を主生成物として得る連続した合成経路を、例にならって答えよ。多段階の変換でもよいが、その際は中間に生じる化合物の構造式も記せ。例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

	出発原料	目的化合物
(1)		
(2)		



問題 IV (50点)

化合物 **L** は、昆虫フェロモン Brevicommin である。化合物 **L** を合成する下記の反応スキームについて、以下の問 1～問 6 に答えよ。なお、化合物 **I** から化合物 **K** を合成する過程では、ラセミ体を分割して化合物 **K** を光学活性体として得ている。



問 1 空欄 **C**, **E** および **J** に当てはまる適切な反応剤を記せ。

問 2 化合物 **A** から化合物 **B** を合成する反応の機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。

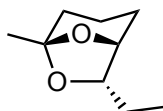
問 3 化合物 **H** から化合物 **I** を立体選択的に合成する反応の機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。

問 4 化合物 **L** がもつキラル中心の数を記せ。

問 5 化合物 **L** のエナンチオマーの構造式を立体化学がわかるように記せ。

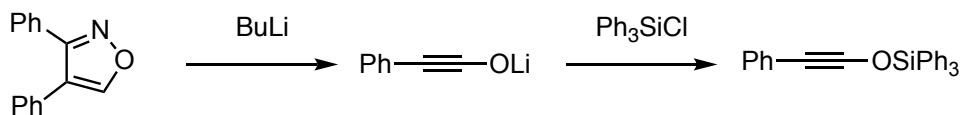
(次頁へ続く)

問6 化合物 **H** を出発物質として、下記の化合物 **M** を得る合成経路を、例のように、使用する反応剤と中間生成物を示しながら記せ。ただし、化合物 **M** をラセミ体として得る合成経路でよい。合成経路のステップ数、使用する反応剤に制限はないが、各ステップでの生成物が主生成物となること。解答にあたっては、例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。



M

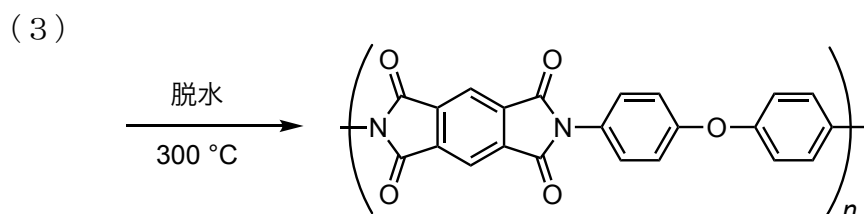
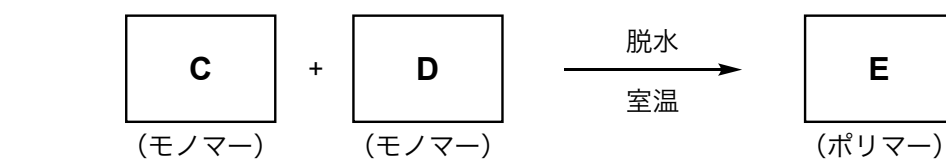
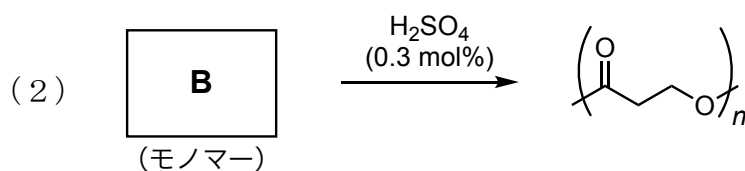
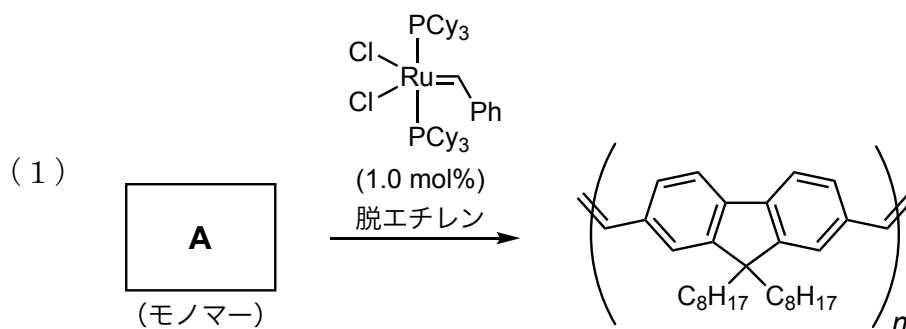
例



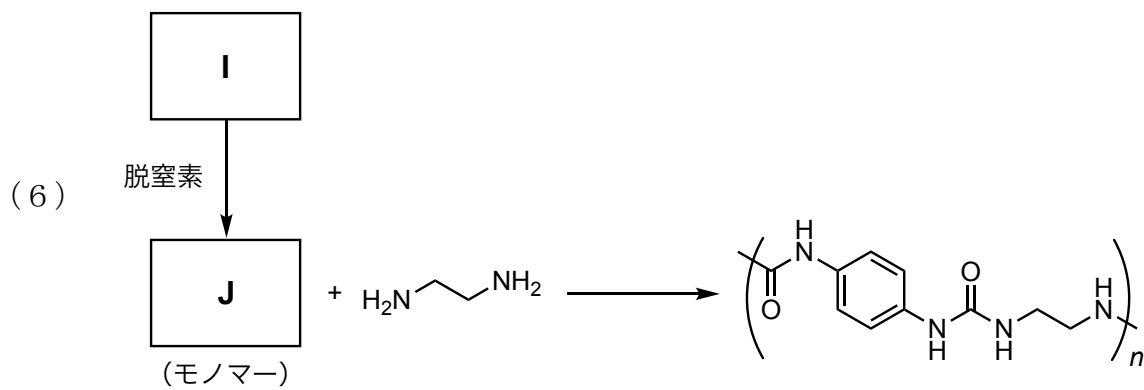
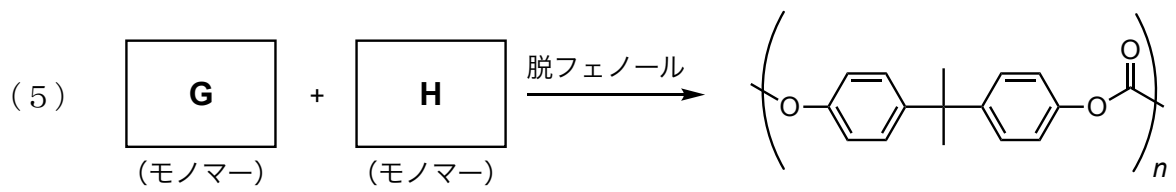
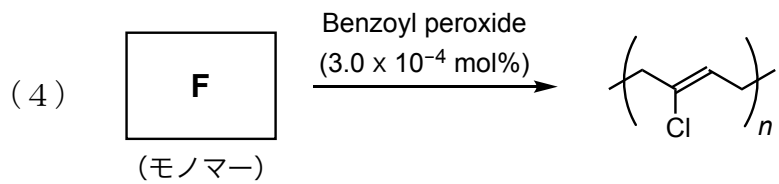
問題 V (50点)

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)～(6)に関して、空欄A～Jに当てはまる適切な構造式を記せ。なお、ポリマーについては末端構造は記さなくてもよい。



(次頁へ続く)



(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1) および (2) の問いに答えよ。

2種類の二官能性モノマーによる重縮合において、モノマーの仕込み比が生成物にもたらす影響について考える。

生成物の数平均重合度 \overline{P}_n は、

(最初に存在した分子数) / (未反応の官能基を持つ分子数)

で表せることから、反応前のモノマーの仕込み比を r ($r < 1$)、反応率 p を用いて以下の様に表せる。

$$\overline{P}_n = \boxed{\text{ア}}$$

ここで、反応が完全に進行した場合、 $p = 1$ となることから、以下の式で表せる。

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

重縮合を行う際、 r 値が $\boxed{\text{イ}}$ 以下であると \overline{P}_n が 100 未満となる。したがって、重縮合により \overline{P}_n が 100 以上の高分子量体を得るためには、モノマーの仕込み比を可能な限り等しくする必要がある。

(1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に当てはまる適切な式を r と p を用いて記せ。

(2) 空欄 $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる数値を有効数字 2 桁で記せ。