

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

令和3年度入学資格試験問題

（令和2年8月20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9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 下記の(1)～(4)の【 】内の項目について、化合物(ア)、(イ)のうち、高い、あるいは大きいほうを選び、理由とともに述べよ。

- (1) 【炭素－水素結合の結合距離】
(ア) Acetylene (イ) Ethylene
- (2) 【水中での pKa 値】
(ア) Diethyl malonate (イ) Acetone
- (3) 【非プロトン性極性溶媒中における iodomethane との反応性】
(ア) Methanol (イ) Methanethiol
- (4) 【Diels–Alder 反応における maleic anhydride との反応性】
(ア) 1,3-Butadiene (イ) Cyclopentadiene

問2 (*S*)-3-chloro-2-methylbutan-2-ol に対して、エタノール中で水酸化ナトリウムを作用させたところ、(*S*)-2-methylbutane-2,3-diol が生じた。この反応の機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。

問3 溶媒メタノール中で 4-hydroxybutanal に対して酸を作用させたところ、2-methoxytetrahydrofuran が生じた。この反応の機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。

問題Ⅱ (50点)

化合物 **A** に対して PBr_3 を作用させて、化合物 **B** を収率よく合成した。化合物 **B** に対して NaOEt を作用させると、三種類の化合物が得られたが、そのうち化合物 **C** と化合物 **D** を単離した。また、化合物 **A** を PCC 酸化した後、 $m\text{CPBA}$ を作用させると、化合物 **E** が得られた。化合物 **A**, **C**, **D**, **E** の各種分光測定および質量分析の結果は以下のとおりである。化合物 **C** および化合物 **D** の ^1H NMR スペクトルには、カップリング定数 (J 値) も記してある。以下の問 1 および問 2 に答えよ。

化合物 **A** :

^1H NMR (in CDCl_3) δ 3.26 (dt, 1H), 2.03 (bs, 1H), 1.66 (m, 1H), 1.50 (dq, 2H), 0.96 (t, 3H), 0.91 (d, 6H) ppm

^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 78.2, 33.2, 27.1, 19.0, 18.9, 10.3 ppm

IR (liquid film) 3367 cm^{-1} (broad)

MS (EI): $m/z = 102$ ($[\text{M}^+]$)

化合物 **C** :

^1H NMR (in CDCl_3) δ 5.11 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 1.97 (dt, $J = 7.5, 7.3$ Hz, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 0.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H) ppm

^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 130.7, 126.8, 25.7, 21.5, 17.5, 14.4 ppm

化合物 **D** :

^1H NMR (in CDCl_3) δ 5.72 (dd, $J = 14.5, 6.0$ Hz, 1H), 5.34 (dq, $J = 14.5, 5.8$ Hz, 1H), 2.18 (m, 1H), 1.56 (d, $J = 5.8$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H) ppm

^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 139.7, 122.5, 32.2, 23.5, 18.7 ppm

化合物 **E** :

^1H NMR (in CDCl_3) δ 4.99 (hept, 1H), 2.28 (q, 2H), 1.22 (d, 6H), 1.11 (t, 3H) ppm

^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 170.9, 67.4, 27.9, 21.8, 9.7 ppm

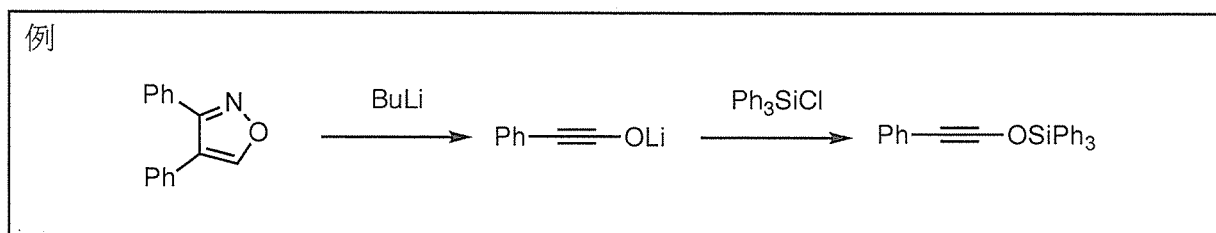
IR (liquid film) 1730 cm^{-1}

MS (EI): $m/z = 116$ ($[\text{M}^+]$)

問 1 化合物 **A**~**E** の構造式を記せ。

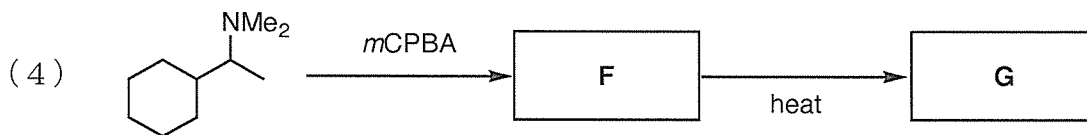
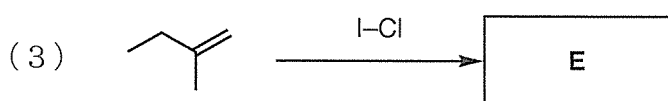
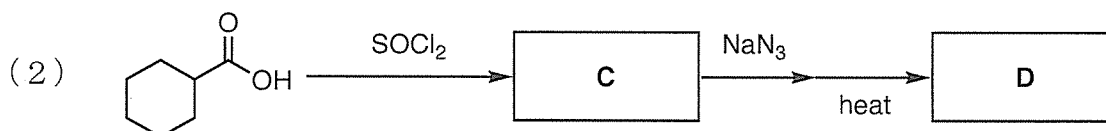
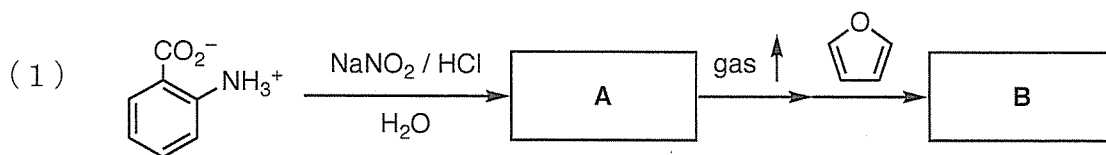
(次頁へ続く)

問2 化合物 **E** を原料として化合物 **C** を合成するスキームを記せ。下記の例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。使用する反応剤は何を用いてもよいが、化合物 **C** の炭素原子は、全て化合物 **E** から得られるものであること。



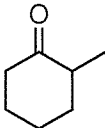
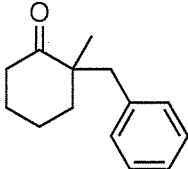
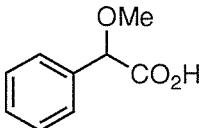
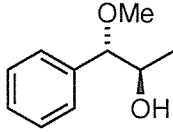
問題Ⅲ (50点)

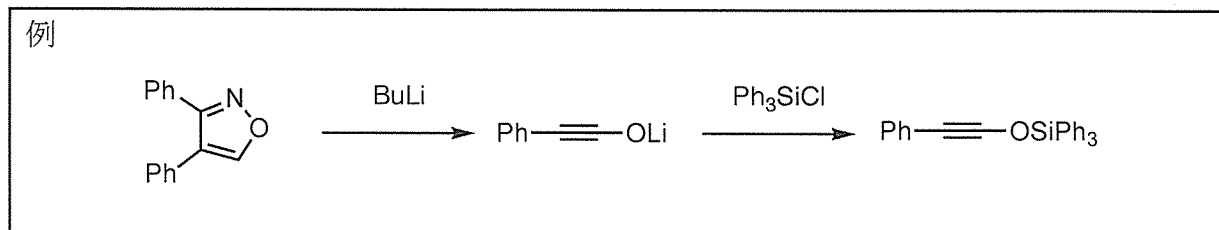
問1 下記に示すスキーム(1)～(5)に関して、空欄A～Iに当てはまる適切な有機化合物の構造式を解答欄に記せ。



(次頁へ続く)

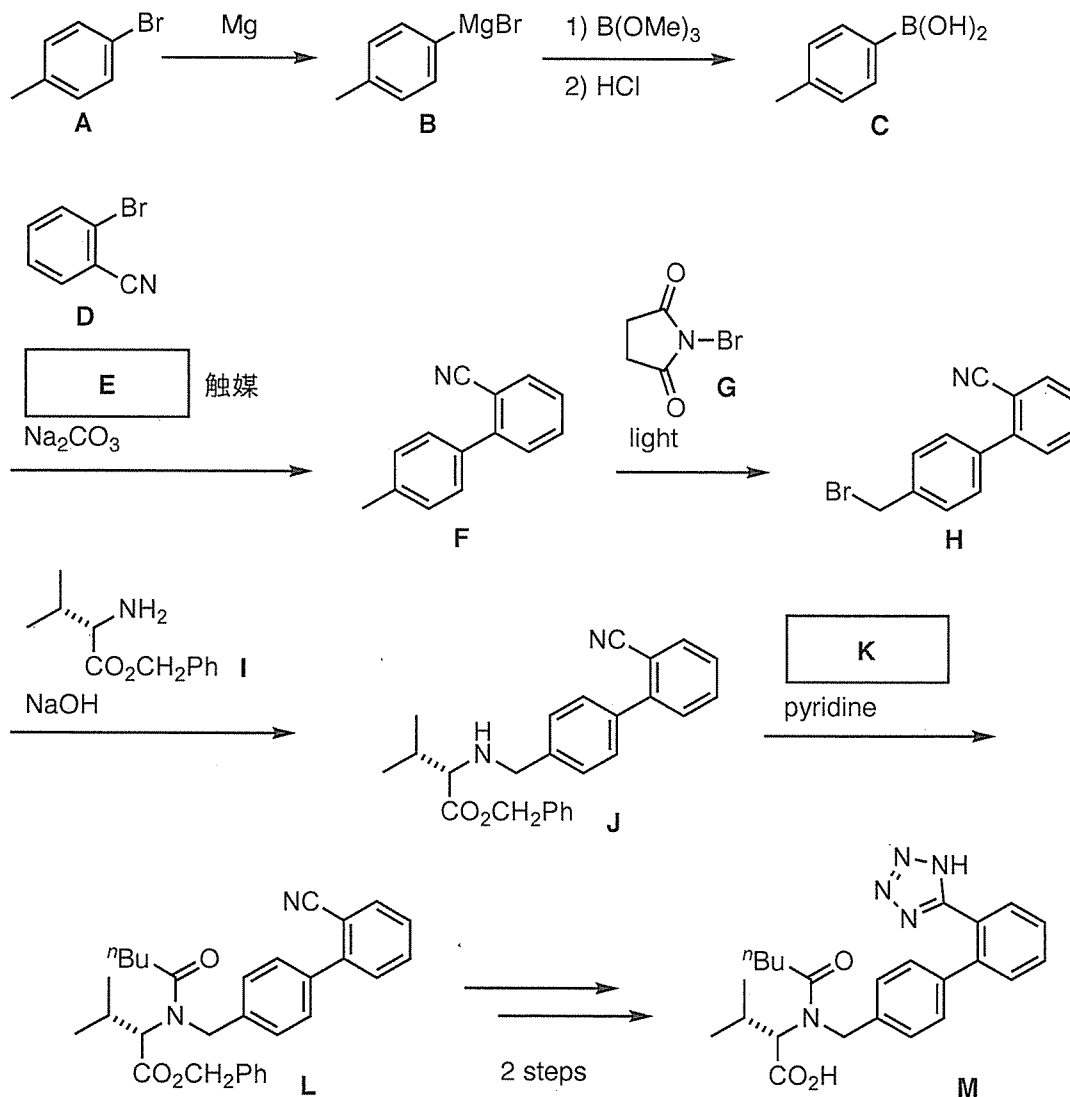
問2 下表の(1)および(2)は、出発原料と目的化合物の組み合わせを示している。それぞれの出発原料から目的化合物を主生成物として得る連続した合成経路を、例にならって答えよ。多段階の変換でもよいが、その際は中間に生じる化合物の構造式も記せ。例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

	出発原料	目的化合物
(1)		
(2)		 (ラセミ体)



問題IV (50点)

化合物 **M** は、高血圧症治療薬 Valsartan である。化合物 **M** を合成する下記の反応スキームについて、以下の問1～問5に答えよ。

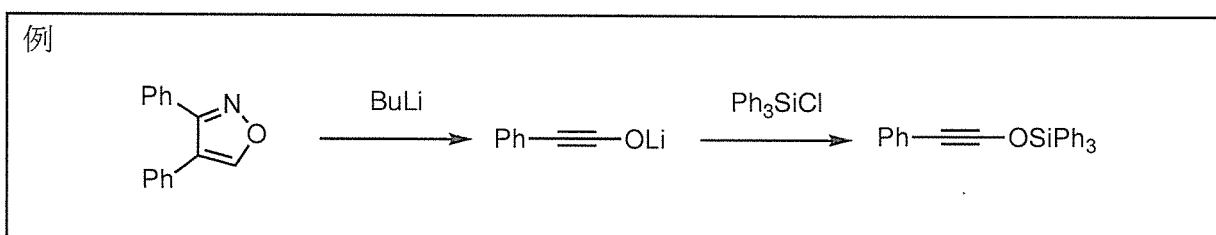


問1 空欄 **E** に当てはまる適切な元素、および **K** に当てはまる適切な反応剤を記せ。

問2 触媒 **E** の存在下、化合物 **B** を bromobenzene と反応させると 4-methylbiphenyl を収率よく与える。しかしながら、同様に触媒 **E** の存在下、化合物 **B** を化合物 **D** と反応させると、化合物 **C** を化合物 **D** と反応させる場合に比べて、化合物 **F** の収率は低くなる。この理由を述べよ。

(次頁へ続く)

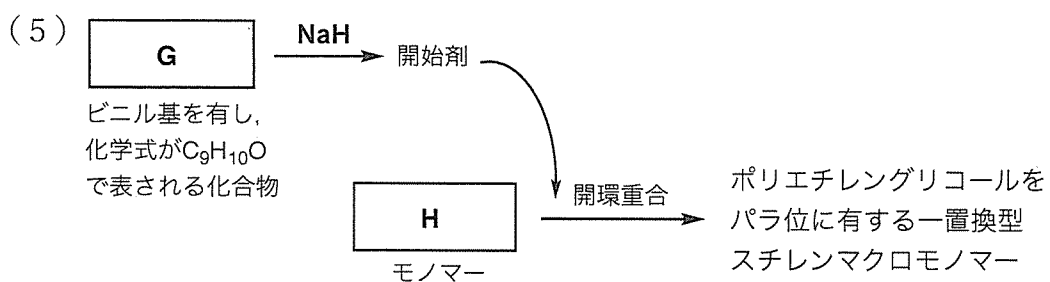
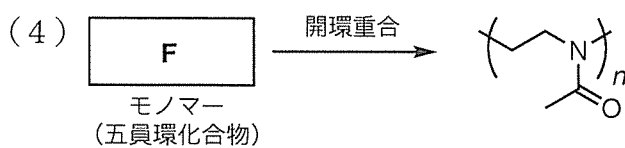
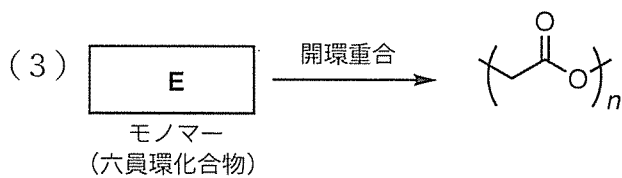
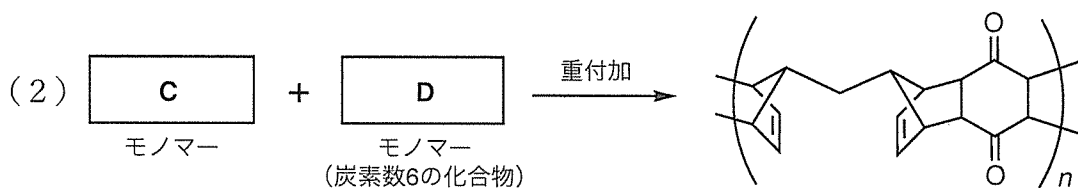
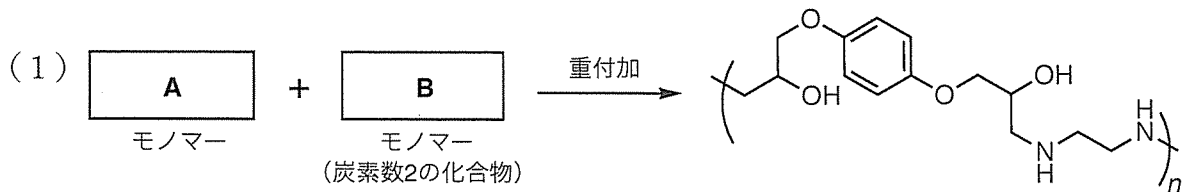
- 問3 化合物 **F** から化合物 **H** を合成する反応の機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。なお、化合物 **F** を RCH_3 のように省略して表記してよい。
- 問4 Nitrobenzene を出発物質として、化合物 **D** を得る合成経路を、例のように、使用する反応剤と中間生成物を示しながら記せ。合成経路のステップ数、使用する反応剤に制限はないが、各ステップでの生成物が主生成物となること。解答にあたっては、例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。
- 問5 2-Methylpropanal を出発物質として、化合物 **I** を得る合成経路を、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 **I** 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。



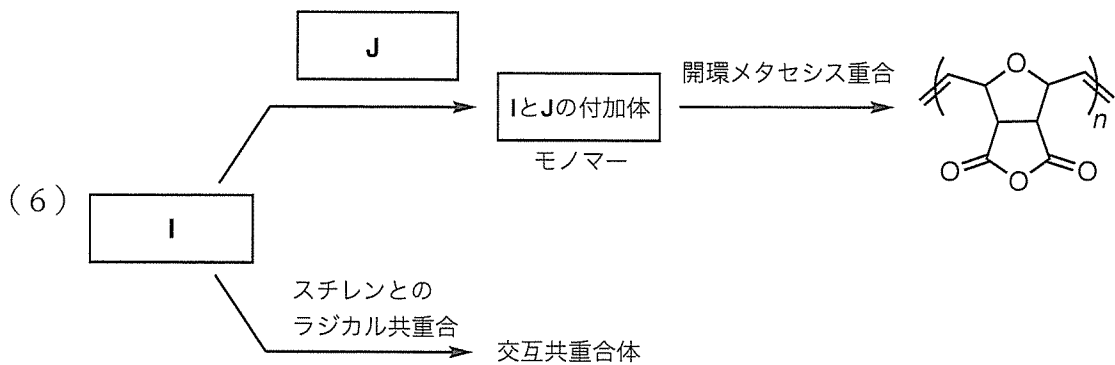
問題V (50点)

高分子合成に関する以下の問1～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示せ。なお、必要当量は書かなくてよい。

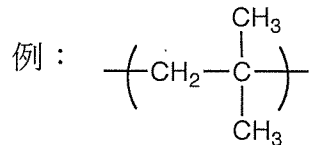


(次頁へ続く)



問2 以下の問いに答えよ。

- (1) イソプレンを付加重合した時に生成すると考えられる4種類の繰り返し構造を例にならって示せ。幾何異性体を考慮すること。



- (2) Zirconocene dichloride (Cp_2ZrCl_2) のみを触媒として用いてもオレフィンの配位重合は進行しないが、ここにメチルアルミノキサンを助触媒として組み合わせると Cp_2ZrCl_2 の構造が変化して重合が進行する。メチルアルミノキサンがどのように作用するかを述べよ。
- (3) n -ブチルリチウムを開始剤としてメタクリル酸メチルのアニオン重合を行うと、開始反応で副反応が起こる可能性がある。ここに化学式 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ の化合物を組み合わせると、副反応が抑制され、リビング重合が進行する。この化合物の構造式を示し、副反応を抑制できる理由を示せ。

問題は以上である