

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

2024年度入学資格試験問題

（2023年8月21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8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 (40点)

下記の(1)～(8)の【 】内の項目について、(ア)および(イ)のうち適切と考えられるものを選択し、その理由を簡潔に述べよ。必要なら構造式を用いよ。

(1) 【IR スペクトルにおいて ethanol の OH 伸縮振動の吸収が高波数となる状態】

(ア) 気体 (イ) 液体

(2) 【水素化熱の大きい化合物】

(ア) 1,3-pentadiene (イ) 1,4-pentadiene

(3) 【 pK_a が高い化合物】

(ア) 3-methoxybenzoic acid (イ) 4-methoxybenzoic acid

(4) 【maleic anhydride をジエンフィルとした Diels-Alder 反応において同一条件下で反応速度が大きい化合物】

(ア) (2Z,4Z)-hexa-2,4-diene (イ) (2E,4E)-hexa-2,4-diene

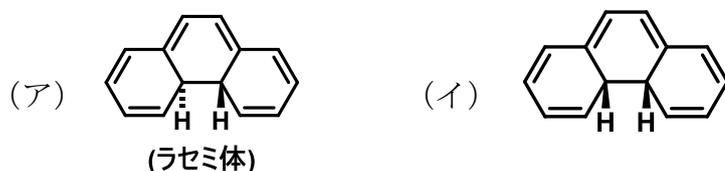
(5) 【過酸化水素存在下における propene の HBr との反応における主生成物】

(ア) 1-bromopropane (イ) 2-bromopropane

(6) 【1-chloro-1-methylcyclohexane の *tert*-BuOK との反応における主生成物】



(7) 【(Z)-1,2-diphenylethene の光反応における主生成物】



(8) 【等電点が高い化合物】



問題 II (50点)

化合物 **A** を「分子変換 1」により化合物 **B** とした。化合物 **B** に対して「分子変換 2」を行うと、立体選択的に化合物 **C** を収率よく得た。また、化合物 **B** に対して「分子変換 3」を行うと、立体選択的に化合物 **D** を収率よく得た。以下に化合物 **A, B, C** および **D** のスペクトルデータを示す。但し、化合物 **A, C** および **D** の三つは炭化水素である。以下の問 1 および問 2 に答えよ。

化合物 **A**:

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 7.70–7.16 (m, 10H), 7.15 (s, 2H) ppm.

なお、分子量は 180 である。立体化学は **E** 体である。

化合物 **B**:

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 10.0 (s, 1H), 7.9–7.7 (m, 2H), 7.7–7.3 (m, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (in CDCl_3) δ 192.3, 136.5, 134.4, 129.7, 129.0 ppm.

なお、分子量は 106 である。

化合物 **C**:

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 7.43–7.22 (m, 5H), 6.47 (d, $J = 11.6$ Hz, 1H),

5.82 (dq, $J = 11.6, 7.2$ Hz, 1H), 1.93 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

なお、分子量は 118 である。

化合物 **D**:

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 7.43–7.00 (m, 5H), 6.29 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H),

6.03 (dq, $J = 15.7, 6.6$ Hz, 1H), 1.65 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H) ppm.

なお、分子量は 118 である。

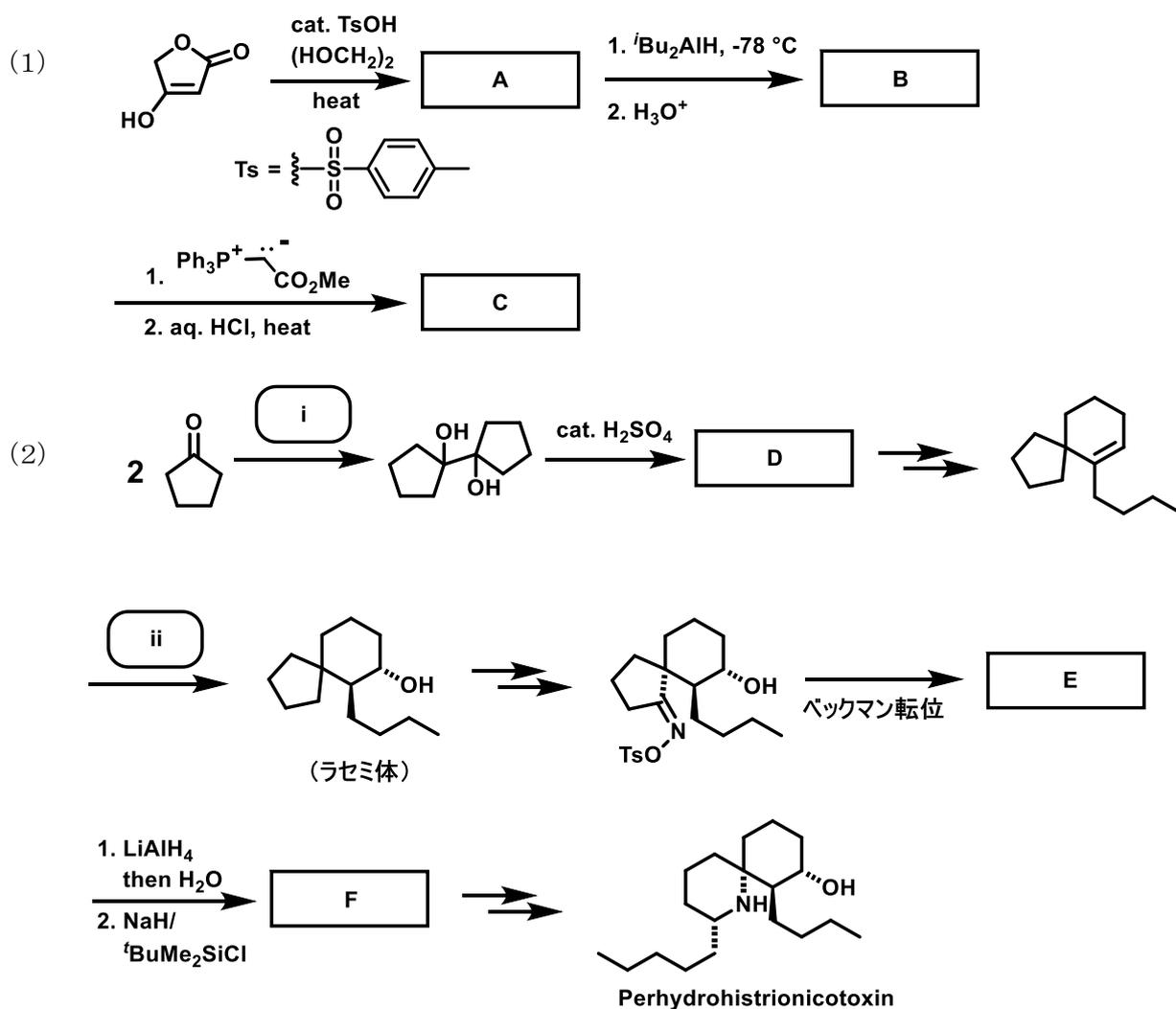
問 1 化合物 **A, B, C** および **D** の構造式を立体化学がわかるように記せ。

問 2 分子変換 1, 分子変換 2, および分子変換 3 を、用いた反応剤と共に記せ。
但し、多段階反応でもよい。

問題 III (50点)

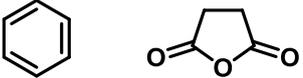
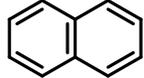
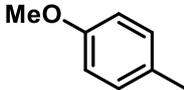
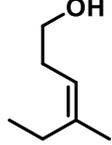
以下の問1および問2に答えよ。

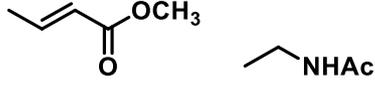
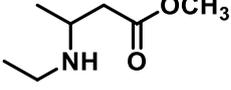
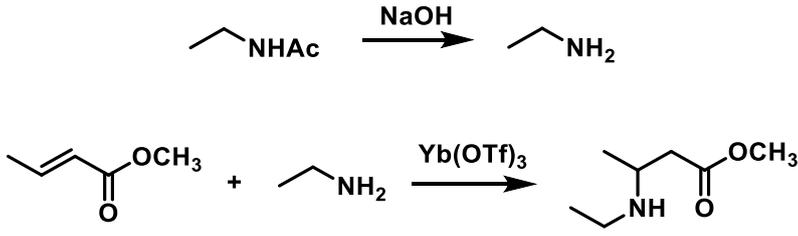
問1 以下の反応スキーム (1) および (2) において、空欄 **A**~**F** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を記せ。化合物 **E** および **F** は、立体化学がわかるように記すこと。なお、化合物 **E** を生成する反応はベックマン転位と呼ばれ、ナイロン6の原料であるε-カプロラクタムをシクロヘキサノンから工業的に合成する際に用いられている。また、空欄 **i** および **ii** には適切な反応剤を記せ。反応剤を複数用いる必要がある場合には、その用いる順番を明確に記すこと。



(次頁へ続く)

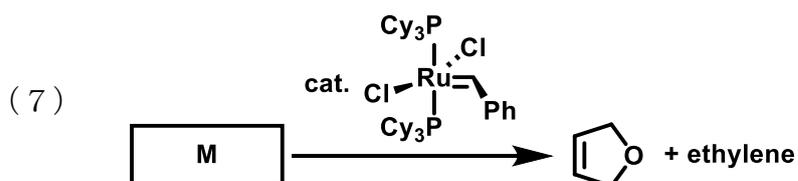
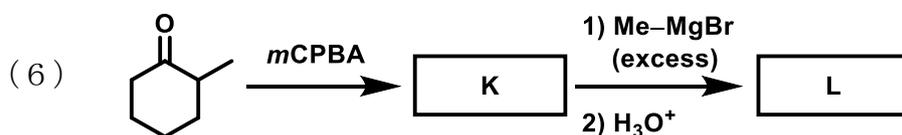
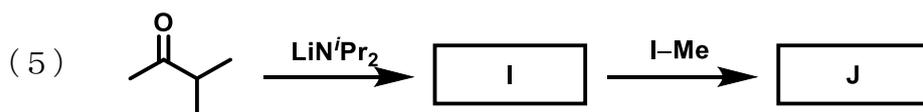
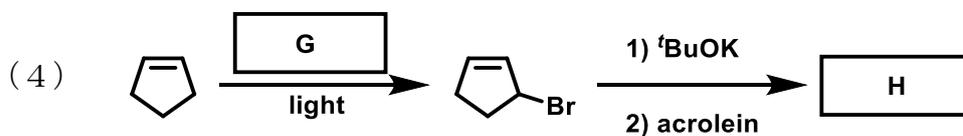
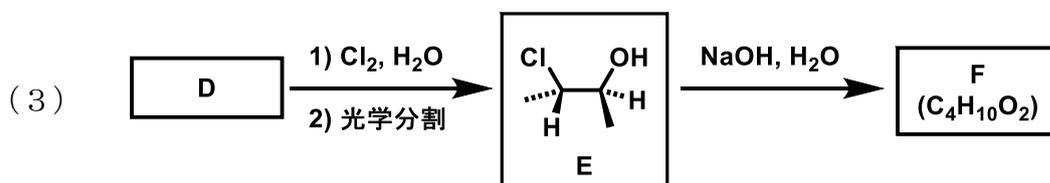
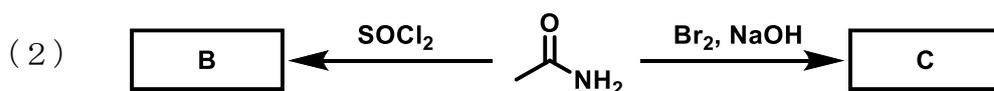
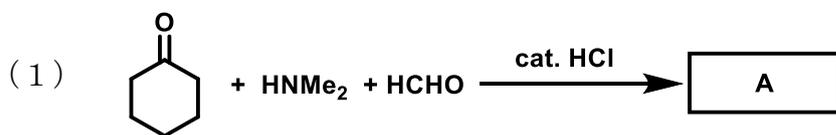
問2 下表の(1)および(2)は、出発原料と目的化合物の組み合わせを示している。それぞれの出発原料から適切な反応剤や触媒を用いて、目的化合物を主生成物として得たい。この目的に適した合成経路を、例にならって答えよ。多段階の反応の場合は、中間に生じる化合物の構造式も示せ。生成物の炭素原子はすべて出発原料に由来するものであること。なお、例と同様に、溶媒および反応温度などの反応条件は記載しなくてもよい。

| | 出発原料 | 目的化合物 |
|-----|---|---|
| (1) |  |  |
| (2) |  |  |

| | 出発原料 | 目的化合物 |
|-----|--|--|
| 問題例 |  |  |
| 解答例 |  | |

問題 IV (60点)

以下に示す反応スキーム (1) ~ (7) について, 問1~問4に答えよ。



(次頁へ続く)

問 1 空欄 **A**~**D** および **F**~**M** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を記せ。化合物 **F** および **H** は、立体化学がわかるように記すこと。

問 2 化合物 **E** の IUPAC 名を英語で記せ。

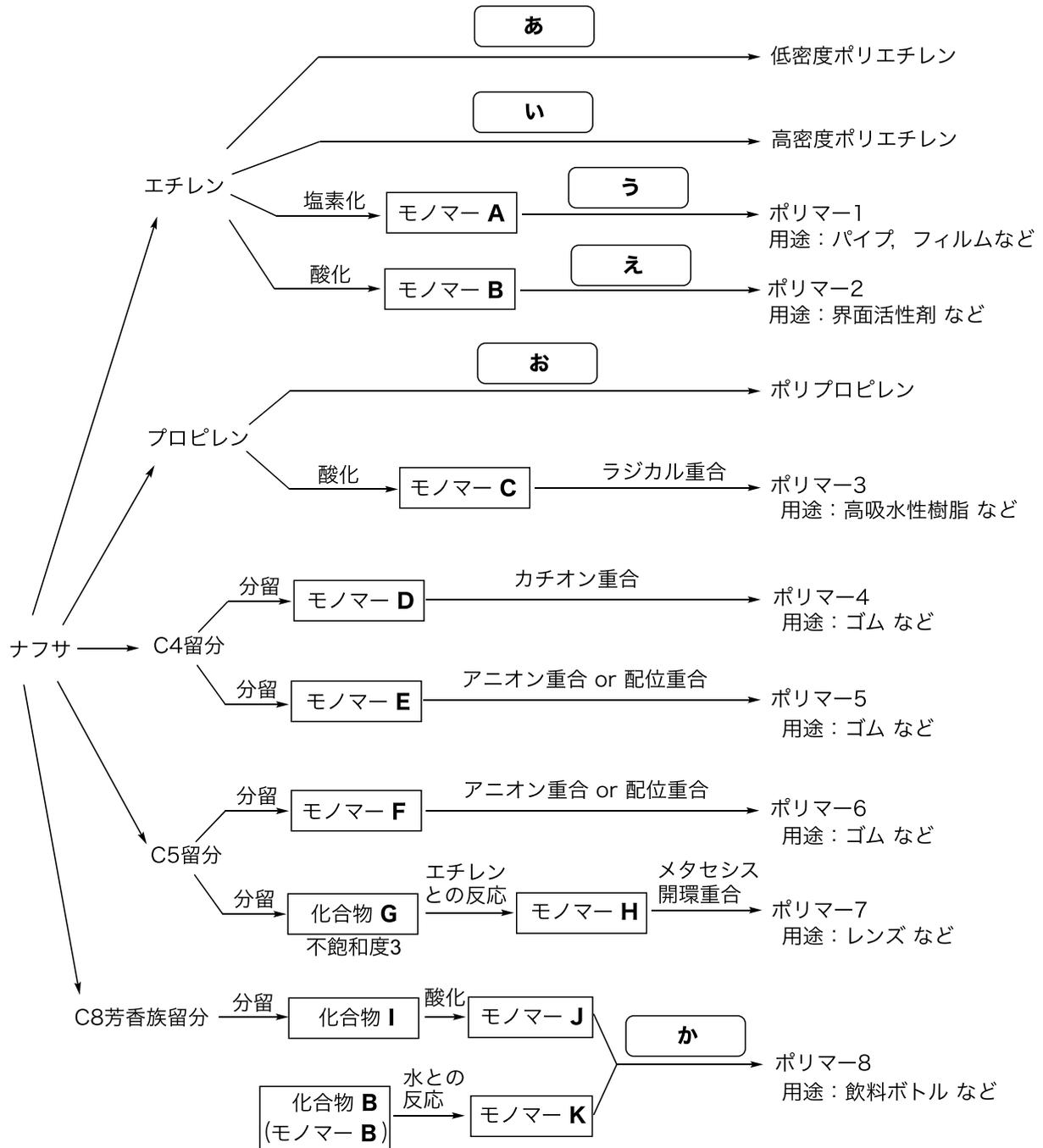
問 3 化合物 **B** が生成する反応の機構を構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で記せ。

問 4 化合物 **F** が生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記せ。

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 以下はナフサから得られる化合物を分離して、反応や重合を経てポリマーを製造するプロセスとポリマーの用途を示している。(1) および(2)の問いに答えよ。



(次頁へ続く)

