

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

2023年度入学資格試験問題

（2022年8月22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ください。

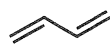
（試験時間 13:45～15:45）

問題 I (40点)

下記の(1)～(8)の【 】内の項目について、化合物(ア)、(イ)のうち、どちらが高い、あるいは大きいかを示し、その理由を簡潔に述べよ。

(1) 【2位と3位の炭素原子間距離】

(ア)

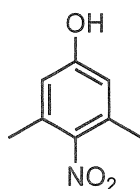


(イ)

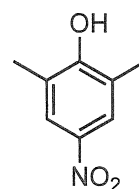


(2) 【酸性度】

(ア)

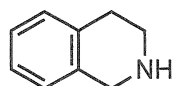


(イ)

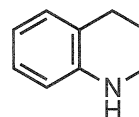


(3) 【塩基性度】

(ア)

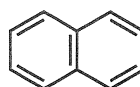


(イ)

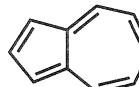


(4) 【双極子モーメント】

(ア)



(イ)



(次頁へ続く)

(5) 【IR スペクトルにおけるカルボニル基による吸収の波数】



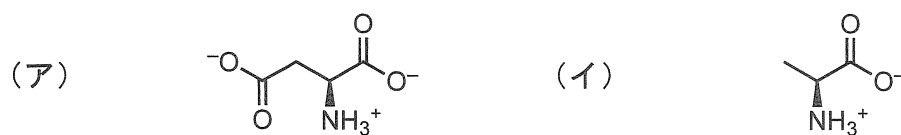
(6) 【開環メタセシス重合における反応性】



(7) 【2-メチル-2-ブタノールの酸触媒を用いた脱水反応における収率】



(8) 【等電点】



問題 II (50点)

以下の文章を読み、問1および問2に答えよ。

化合物 **A**~**D** は炭素数 4, 化合物 **E** は炭素数 5 の有機化合物である。それぞれの分子式と NMR スペクトルにおけるシグナルの化学シフト値は以下のとおりである。なお、化合物 **D** を酸触媒存在下にメタノールと反応させると化合物 **E** を定量的に得ることができた。また、化合物 **C**~**E** は環構造を有している。

化合物 **A** : $C_4H_8O_2$

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 3.7 (s, 3H), 2.3 (q, 2H), 1.2 (t, 3H) ppm

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 174.9, 51.5, 27.5, 9.2 ppm

化合物 **B** : $C_4H_8O_2$

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 4.1 (q, 2H), 2.0 (s, 3H), 1.3 (t, 3H) ppm

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 171.1, 60.4, 21.0, 14.3 ppm

化合物 **C** : $C_4H_8O_2$

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 3.7 (s, 8H) ppm

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 67.2 ppm

化合物 **D** : C_4H_6O

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 6.3 (d, 1H), 5.0 (dt, 1H), 4.3 (m, 2H), 2.6 (m, 2H) ppm

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 146.0, 99.5, 69.6, 29.3 ppm

化合物 **E** : $C_5H_{10}O_2$

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 5.1 (m, 1H), 3.9 (m, 2H), 3.4 (s, 3H),

2.1–1.6 (m, 4H) ppm


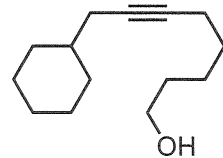

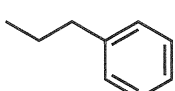
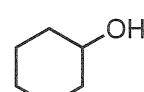


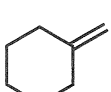

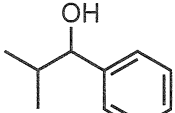
^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 105.0, 67.0, 54.5, 32.0, 23.0 ppm

問1 化合物 **A**~**E** の構造式を記せ。


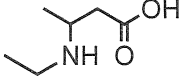
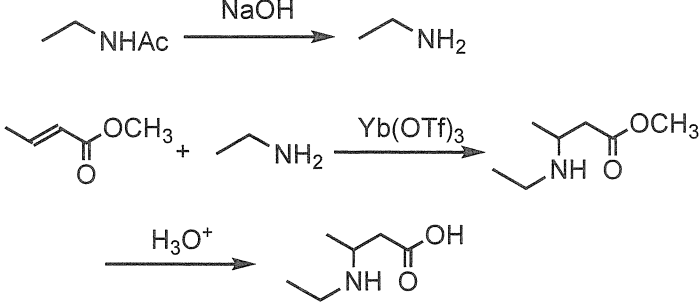
問2 酸触媒の作用により、メタノール中で化合物 **D** が化合物 **E** に変換される反応の反応機構を構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で記せ。なお、酸触媒の構造は H^+A^- とする。

問題 III (60点)

下表の(1)～(5)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、溶媒および反応温度等の反応条件は記載しなくてよい。ただし、生成物の炭素原子は、全て原料の炭素原子に由来するものであること。

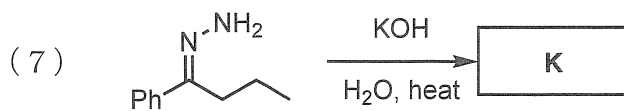
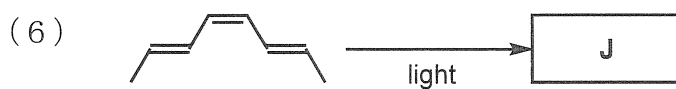
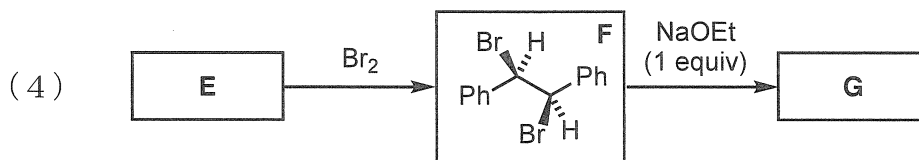
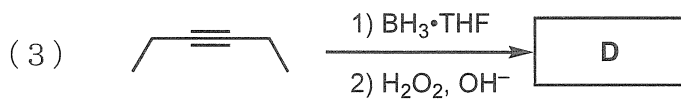
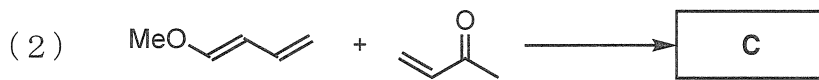
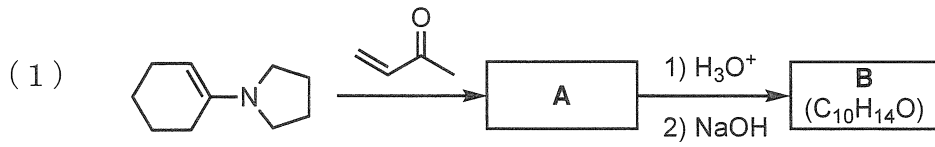
	出発原料	目的化合物
(1)		
(2)		
(3)		
(4)		
(5)		

(次頁へ続く)

	出発原料	目的化合物
問題例		
解答例		

問題 IV (50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**~**E** および **G**~**K** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を相対的な立体化学がわかるように記せ。

問 2 化合物 **A** 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。

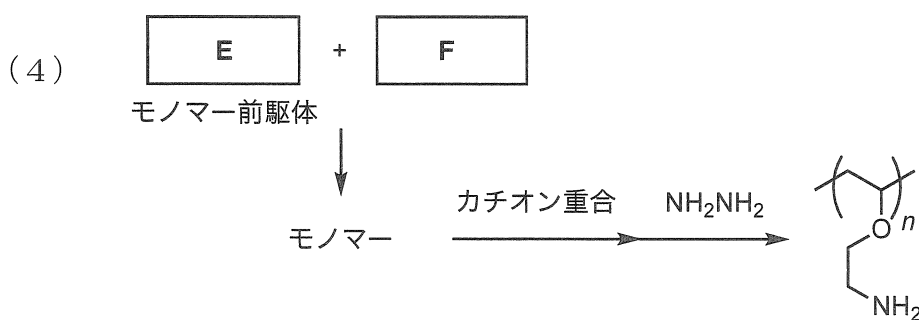
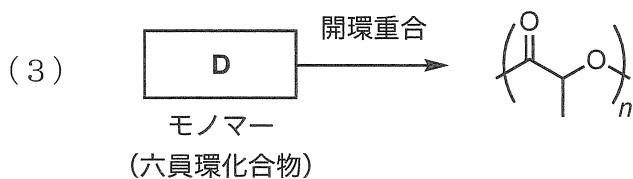
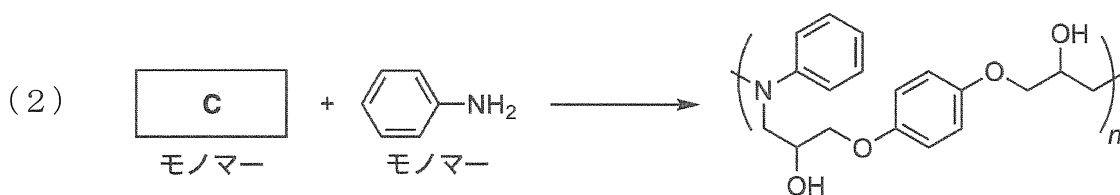
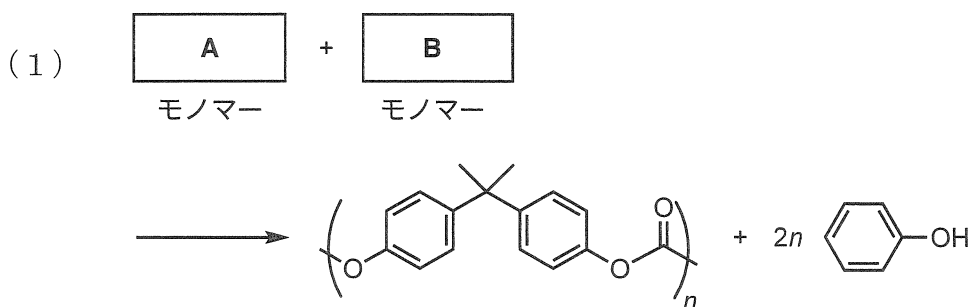
問 3 化合物 **F** の IUPAC 名を英語で記せ。

問 4 化合物 **K** 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～問3に答えよ。

問1 以下に示すスキーム(1)～(4)に関して、空欄A～Fに当てはまる適切な有機化合物の構造式を示せ。



(次頁へ続く)

問2 アニオン重合に関する以下の問いに答えよ。

- (1) *n*-ブチルリチウムを開始剤に用いてスチレンを重合し、モノマーが定量的に消費された後に重メタノール (CD₃OD) を加えて反応を停止した。生成するポリマーの構造を末端基も含めて示せ。
- (2) イソプレン、 α -シアノアクリル酸エチル、アクリル酸メチルについて、アニオン重合における反応性が高い順に左から右へ並べ、それぞれの名称を構造式とともに解答欄 (a) に示せ。また、その順になる理由を解答欄 (b) に記せ。
- (3) メタクリル酸メチルのアニオン重合により生成したポリメタクリル酸メチルの立体規則性を ¹H NMR により評価した。ポリマー主鎖のメチレン水素 (-CH₂-) が1本のピークとして観測され、立体規則性が高度に制御されていることがわかった。このポリメタクリル酸メチルの構造を、相対的な立体化学がわかるようにモノマー三連子で解答欄 (a) に示せ。また、その立体規則性の名称を解答欄 (b) に答えよ。
- (4) スチレンとメタクリル酸メチルを 1:1 のモル比で混合し、ここにフェニルマグネシウムブロミドを開始剤として加え、重合反応を行った。どのような組成の生成物が得られるかを、モノマーの反応性と生成する活性種の特徴を踏まえ、その理由とともに答えよ。

問3 カリウムメトキシドを開始剤に用いた開環重合によりマクロモノマーを合成し、そのマクロモノマーのラジカル重合により、下記のポリマーを合成したい。マクロモノマーの合成とラジカル重合に必要なモノマーや化合物、開始剤とともにその合成スキームを示せ。ただし、開始剤に対するモノマーの当量を示す必要はない。

