

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

2025年度入学資格試験問題

（2024年8月7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12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下さい。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

（試験時間 13：45～15：45）

(下書き用紙)

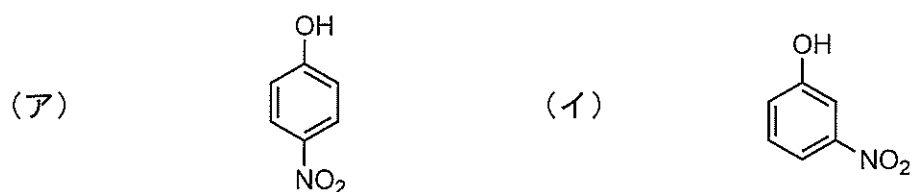
問題 I (50 点)

問 1 下記の (1) および (2) 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) 水素化反応で発生する熱量

(ア) *cis*-Cyclooctene (イ) *trans*-Cyclooctene

(2) pK_a



問 2 S_N2 反応による Cyclohexyl methyl ether の生成において,以下の (ア), (イ) のどちらの反応の反応速度がより大きいかを示し,その理由を簡潔に述べよ。



(次頁へ続く)

問3 下記の(1)～(4)の反応について、化合物(ア)、(イ)のうち、どちらが主生成物となるかを示し、その理由を簡潔に述べよ。

(1) (2E,4Z,6E)-2,4,6-Octatriene の光環化異性化反応



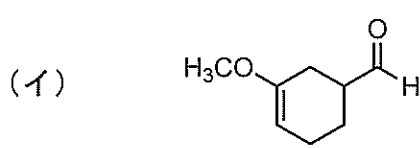
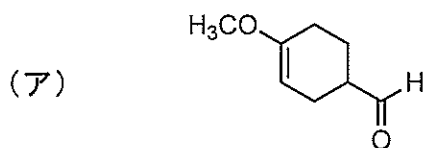
(2) (1R,2S,4S)-2-Chloro-1-isopropyl-4-methylcyclohexane と NaOEt の反応



(3) Pyrrole と Br₂ の反応

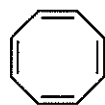


(4) 2-Methoxy-1,3-butadiene と Acrolein の反応

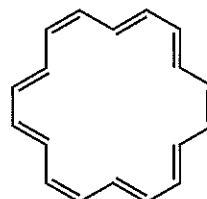


問題 II (40 点)

問 1 単環状の炭化水素で、一重結合と二重結合とが交互に並んだ構造を有する化合物は、環を形成する炭素数を n として、 $[n]$ Annulene と呼ばれる。以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。



[8]Annulene

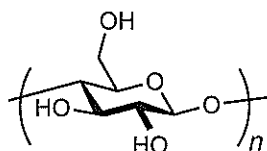


[18]Annulene

- (1) [8]Annulene を二当量のカリウムと反応させた。この反応に伴って、[8]Annulene の立体構造がどのように変化するかを理由とともに述べよ。
- (2) [18]Annulene の ^1H NMR スペクトルを $-60\text{ }^\circ\text{C}$ で測定すると、環の内側の水素原子と外側の水素原子に由来する異なる二種類のシグナルが観測された。どちらの水素原子のシグナルがより低磁場側に現れるかを理由とともに述べよ。
- (3) [18]Annulene の ^1H NMR スペクトルを $110\text{ }^\circ\text{C}$ で測定すると、一種類のシグナルのみが観測された。その理由を述べよ。

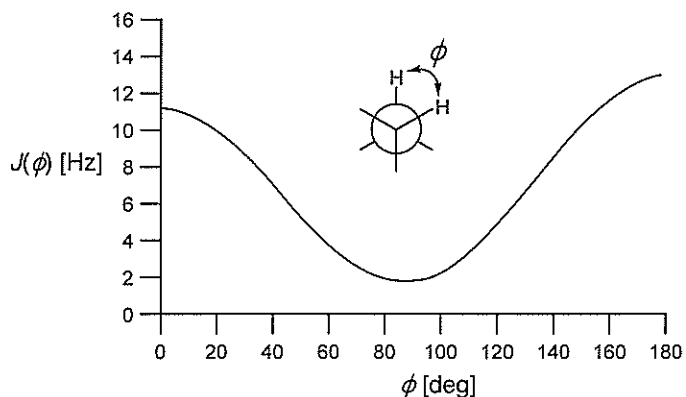
(次頁へ続く)

- 問2 Cellulose は、D-Glucopyranose が β -1,4-グリコシド結合で連結されたポリマーであり、植物細胞壁の構成要素である。D-Glucopyranose が α -1,4-グリコシド結合で連結されたものは Amylose と呼ばれ、デンプンに含まれている。以下の問い（1）～（4）に答えよ。



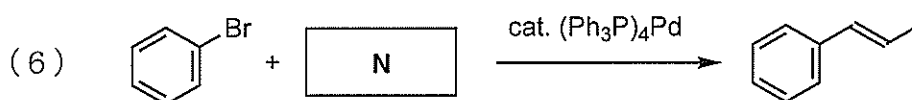
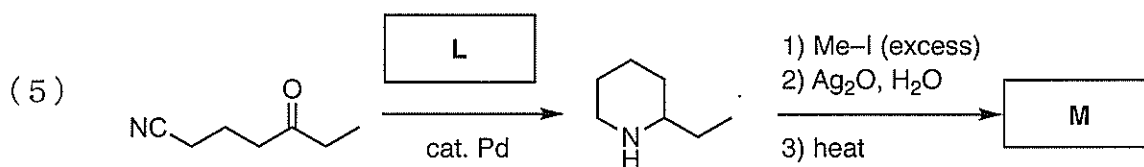
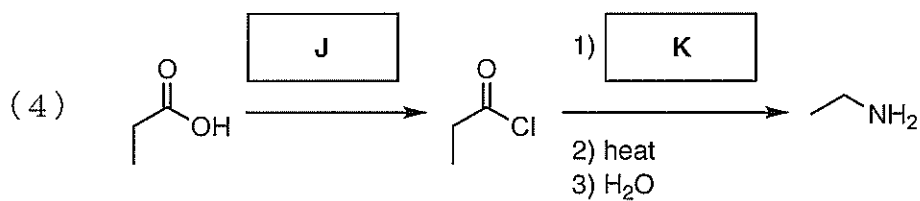
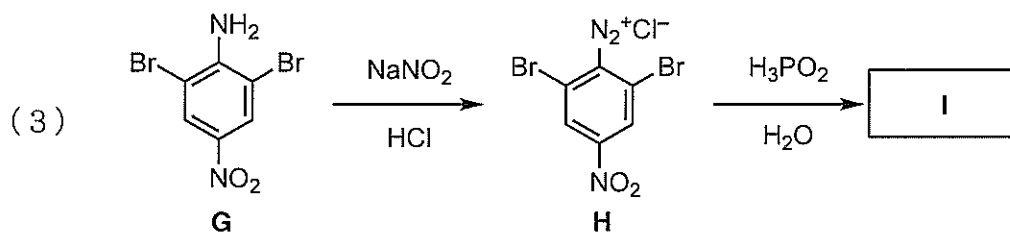
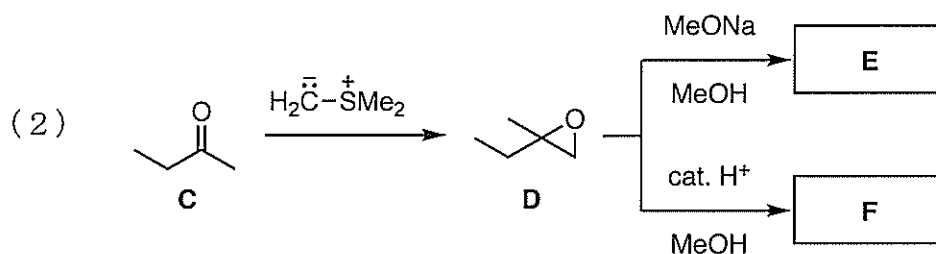
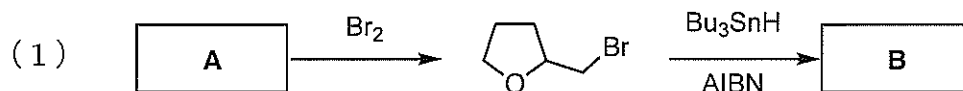
Cellulose

- （1） β -D-Glucopyranose を六員環いす型配座で表した構造式で示せ。
- （2） α -D-Glucopyranose と β -D-Glucopyranose は、アノマー位炭素の立体配置のみが異なる異性体である。Cellulose の例にならい、Amylose の構造式を示せ。
- （3） 水溶液中の平衡状態において、 α -D-Glucopyranose と β -D-Glucopyranose は相互に変換する。この相互変換の過程で生じる化合物の構造式を記せ。
- （4） ^1H NMR スペクトルにおいて、隣接した二つの炭素原子にそれぞれ結合した水素原子同士のカップリング定数 $[J(\phi)]$ は、以下の図に示すように二つの C-H 結合がなす二面角 ϕ に依存することが知られている。 α -D-Glucopyranose と β -D-Glucopyranose のアノマー位炭素に結合した水素原子に注目してこの角度依存性を利用すると、これらの異性体を区別することができる。どのように区別できるかを $J(\phi)$ 値の大小に基づいて説明せよ。



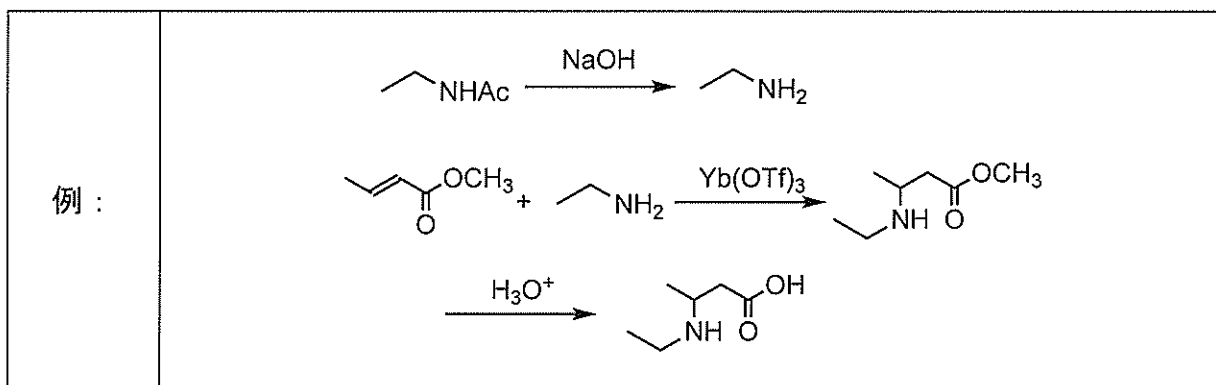
問題 III (60点)

以下に示す反応スキーム (1) ~ (6) について、問1~問5に答えよ。



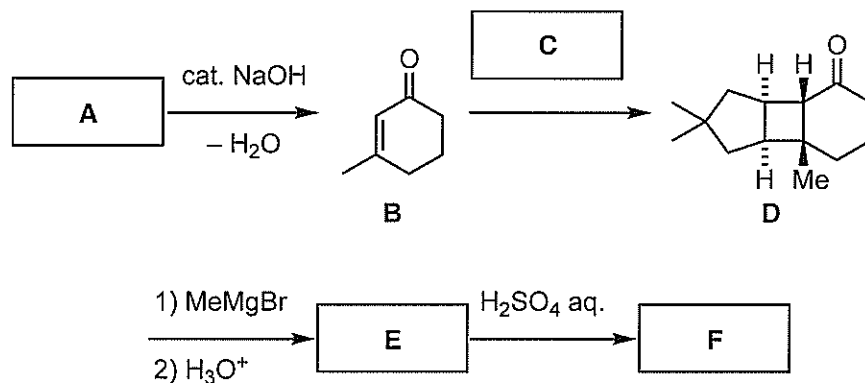
(次頁へ続く)

- 問 1 空欄 **A**, **B**, **E**, **F**, **I**, **M** および **N** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を記せ。また、空欄 **J**, **K** および **L** に当てはまる適切な反応剤を記せ。
- 問 2 化合物 **D** 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 **H** 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 **C** から化合物 **D** を合成するための合成経路について、適切な反応剤や触媒を用いて、(2) に示す反応スキームとは異な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。
- 問 5 適切な反応剤や触媒を用いて、Benzene から化合物 **G** を合成す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。



問題 IV (50 点)

問 1 以下に示す反応スキームに関する問い (1) ~ (5) に答えよ。



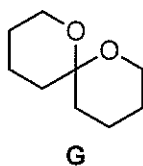
- (1) 化合物 **A** の ^1H NMR スペクトルにおけるシグナルの化学シフト値および IR 吸収スペクトルにおける特徴的な吸収の一つは以下のとおりである。化合物 **A** の構造式を示せ。

^1H NMR (in CDCl_3) δ 2.03 (quint, 2H), 2.10 (s, 6H), 2.40 (t, 4H) ppm
 IR (neat) 1714 cm^{-1}

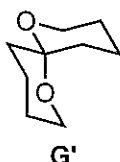
- (2) 化合物 **B** が生成する反応の機構を構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で記せ。
- (3) 化合物 **B** と化合物 **C** を光照射下で反応させることによって化合物 **D** が得られた。化合物 **C** の構造式を示せ。また、反応に光照射が必要な理由を最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) の相互作用の視点から説明せよ。
- (4) 化合物 **E** の構造式を示せ。なお、立体化学を考慮する必要はない。
- (5) 化合物 **F** は、化合物 **E** の四員環の環拡大反応によって生じた生成物で、化合物 **E** と同じ分子量を持つ。化合物 **F** の構造式を示せ。なお、立体化学を考慮する必要はない。

(次頁へ続く)

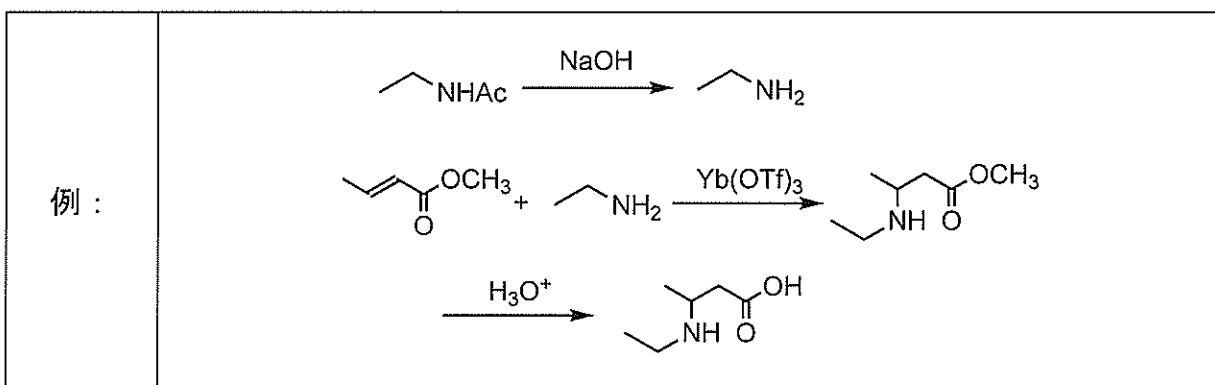
問2 化合物 **G** に関する問い (1) ~ (3) に答えよ。



- (1) 化合物 **G** には、二つの六員環いす型配座からなる立体配座が三つ考えられる。その一つが以下に示す化合物 **G'** である。他の二つの立体配座の構造式を、化合物 **G'** の構造式にならって六員環いす型配座を用いて示せ。



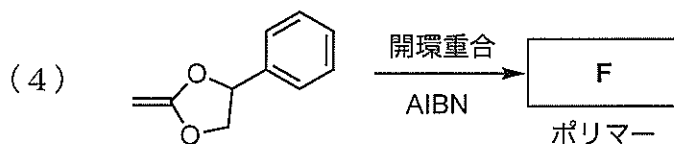
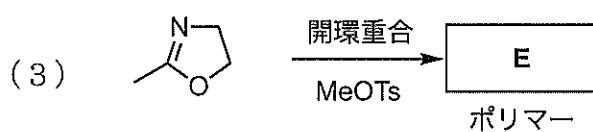
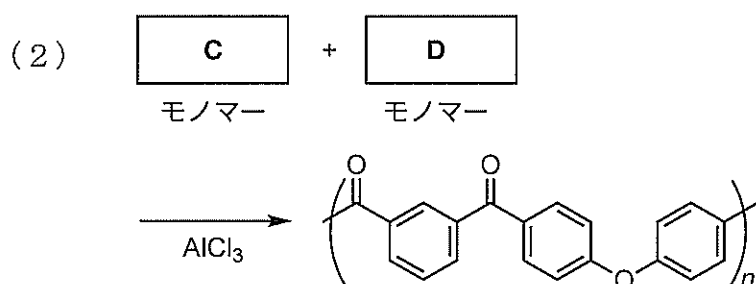
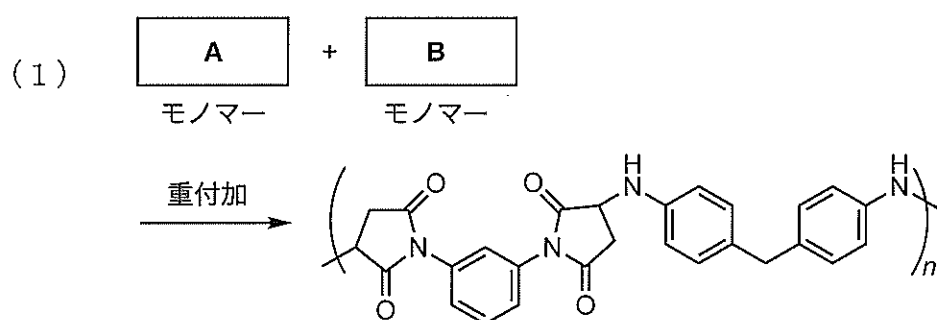
- (2) 三つの立体配座のうち、熱力学的に最も安定な立体配座の構造式を、六員環いす型配座を用いて示せ。また、その理由を簡潔に説明せよ。
- (3) 適切な反応剤や触媒を用いて、炭素数が4以下の出発原料から化合物 **G** を合成する連続した合成経路を例にならって答えよ。多段階の変換でもよいが、その際は中間に生じる化合物の構造式も記せ。なお、保護基を用いる場合、保護基に用いる化合物の炭素数は4以上であってもよい。例と同様、溶媒および反応温度等の反応条件は記載しなくてよい。



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。

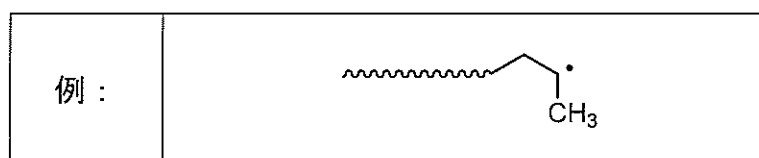
問 1 以下に示す反応スキーム (1) ~ (4) に関して、空欄 **A** ~ **F** に当てはまる適切な構造式を示せ。なお、ポリマーの末端構造は記さなくてもよい。



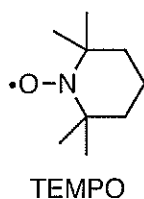
(次頁へ続く)

問2 ラジカル重合に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) 過酸化ベンゾイル(BPO)を開始剤として用い、スチレンのラジカル重合を行った。BPO から一次ラジカルが生成する反応と、その一次ラジカルがスチレンに付加して成長ラジカルが生成するまでの開始反応を記せ。反応式には、開始剤とモノマー、ラジカル活性種の構造、およびラジカルの不対電子(●)を含めて示すこと。
- (2) スチレンのラジカル重合で優先的に起こる二分子停止反応について、その名称と反応式を示せ。成長ポリマー鎖は、例にならって、ポリマー鎖(波線)、成長末端のスチレン1ユニット、ラジカル(●)を用いて示すこと。



- (3) BPO と以下に示す TEMPO を用いてスチレンを重合すると、不可逆的な停止反応や移動反応が抑制された制御ラジカル重合が進行した。



- (a) この重合過程で生成する休止種(ドーマント種)と成長活性種の構造を示し、制御重合が進行する機構について説明せよ。
- (b) この重合において、生成ポリマーの数と数平均分子量がそれぞれモノマー消費率に対してどのように変化するかを述べよ。

(次頁へ続く)

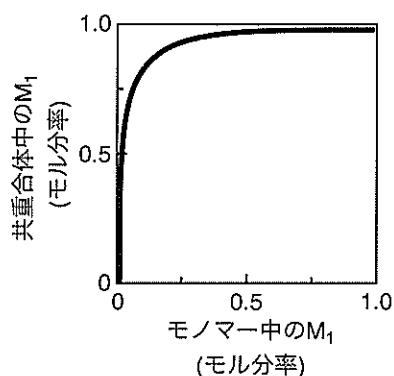
問3 スチレン (M_1) と3種類のモノマー (M_2) をそれぞれラジカル共重合すると、モノマー反応性比 (r_1 , r_2) は下記 (a) ~ (c) に示した値となった。

- (a) スチレン (M_1) とモノマー**G** (M_2) : $r_1 = 55$, $r_2 = 0.01$
- (b) スチレン (M_1) とモノマー**H** (M_2) : $r_1 = 0.52$, $r_2 = 0.46$
- (c) スチレン (M_1) と *p*-メチルスチレン (M_2) : $r_1 = 1.12$, $r_2 = 0.82$

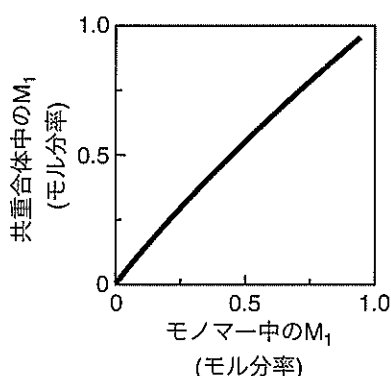
以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) (a) ~ (c) に対応する共重合組成曲線として適切なものを以下に示す(ア) ~ (カ) から選んでそれぞれ答えよ。

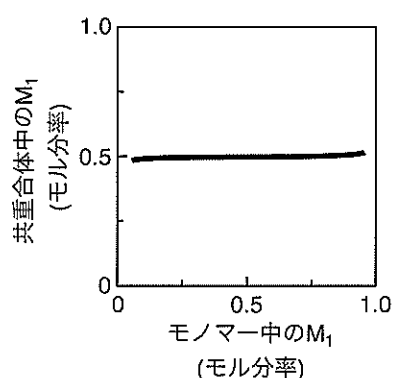
(ア)



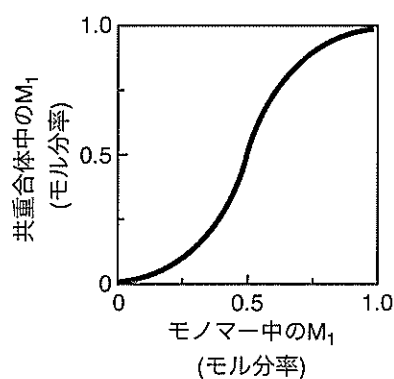
(イ)



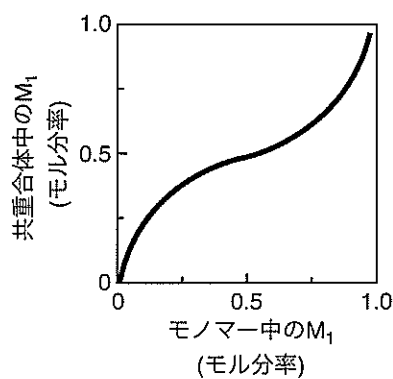
(ウ)



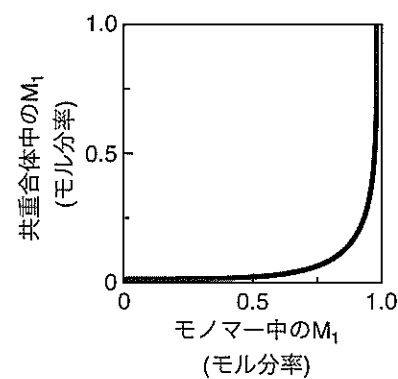
(エ)



(オ)



(カ)



(次頁へ続く)

- (2) モノマー**G**とモノマー**H**に相当する化合物を以下から選び, 構造式で答えよ。

イソプレン, メタクリル酸メチル, 無水マレイン酸, 酢酸ビニル

- (3) スチレン (M_1) と p -メチルスチレン (M_2) のアニオン共重合におけるモノマー反応性比 (r_1 , r_2) は, (c) に示したラジカル共重合におけるモノマー反応性比の値と比べ, それぞれどのように変化するか, その理由とともに答えよ。