

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

平成27年度入学資格試験問題

（平成26年8月25日）

有機化学

<<250点>>

注意：問題は全部で6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7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）

(下書き用紙)

問題 I (40点)

以下の問1および問2に答えよ。

問1 下記の(1)～(4)の【 】内の項目について、化合物(a)、(b)のどちらが高い(大きい)かを示し、その理由を簡潔に示せ。

(1) 【炭素-水素結合の結合エネルギー】

(a) Ethane (b) Ethene

(2) 【双極子モーメント】

(a) CH₃OH (b) CH₃SH

(3) 【Br₂の付加に対する反応性】

(a) Ethyne (b) Ethene

(4) 【安定性】

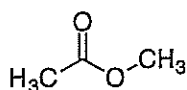
(a) Cyclopentadienyl cation (b) Cyclopentadienyl anion

問2 (1*R*,2*S*,4*S*)-2-Chloro-1-isopropyl-4-methylcyclohexane (化合物 **A**) , および (1*R*,2*R*,4*S*)-2-Chloro-1-isopropyl-4-methylcyclohexane (化合物 **B**) のそれぞれに, Sodium ethoxide を作用させて E2 脱離反応を行った。生成機構を立体配座が分かるように記し, 主生成物の構造式を立体化学が分かるように記せ。

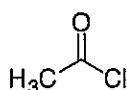
問題 II (30点)

以下の問1および問2に答えよ。

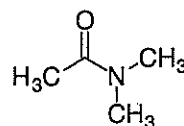
問1 カルボニル化合物 A~C について以下の (1) および (2) に答えよ。



A



B



C

- (1) IR スペクトルにおいて、カルボニル基の伸縮振動ピークが高波数から低波数になるように不等号を用いて化合物 A~C を並べよ。
- (2) 重クロロホルムを溶媒として室温で ^{13}C NMR 測定を行った。化合物 C のスペクトルには、非等価な 2 種類の窒素上のメチル炭素のシグナルが観測された。この理由を説明せよ。

問2 $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ で示される化合物にはいくつかの構造異性体が存在する。このうち、ベンゼン環を有する化合物 D~F において、以下の ^1H NMR スペクトルデータから推察される構造式を示せ。

化合物 D (in CDCl_3): δ 1.19 (triplet, 3H), 2.56 (quartet, 2H), 7.03 (doublet, 2H), 7.36 (doublet, 2H).

化合物 E (in CDCl_3): δ 2.00 (doublet, 3H), 5.17 (quartet, 1H), 7.25-7.38 (multiplet, 5H).

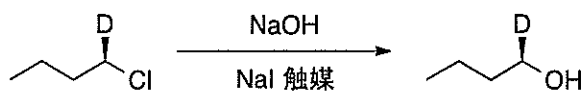
化合物 F (in CDCl_3): δ 2.25 (singlet, 6H), 6.86 (singlet, 1H), 7.10 (singlet, 2H).

問題 III (55点)

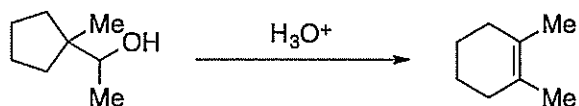
以下の問1および問2に答えよ。

問1 次の(1)～(3)の反応の機構を示せ。

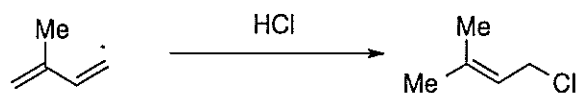
(1)



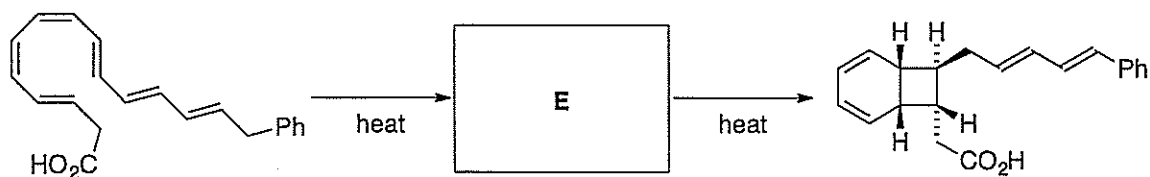
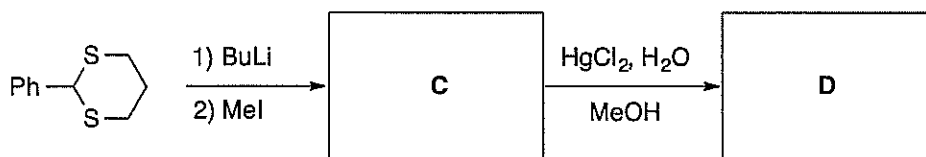
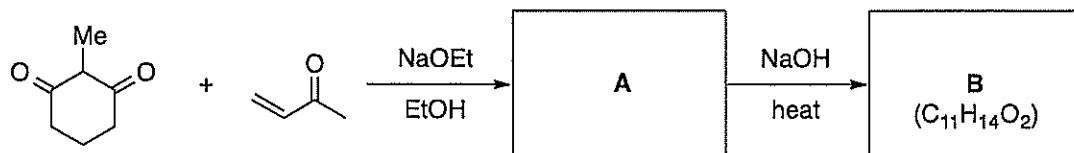
(2)



(3)

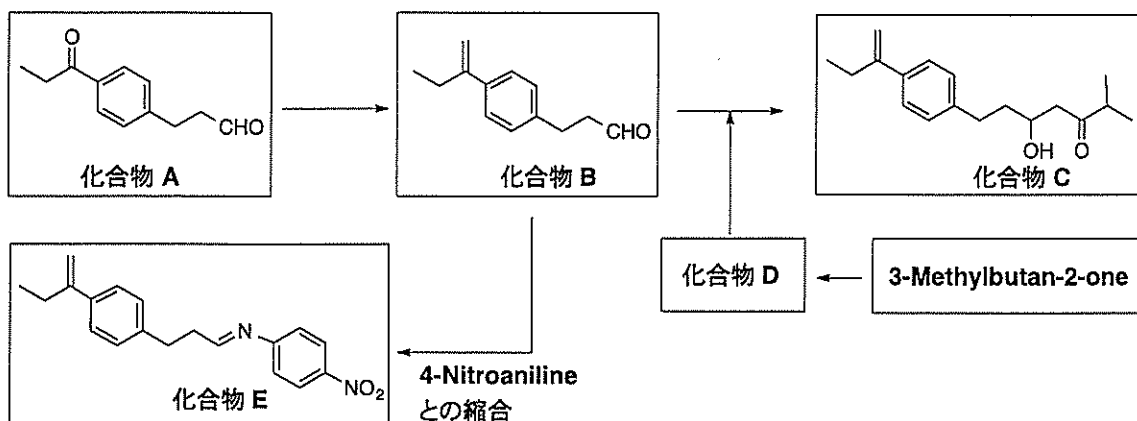


問2 下式に示された合成反応スキームにおいて、A～Eに適切な有機化合物の構造式を示せ。

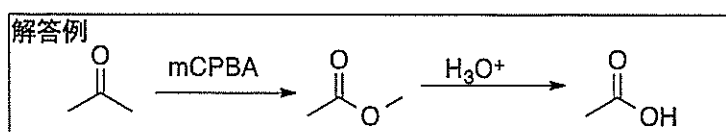


問題 IV (35点)

以下のスキームに関する問1～問4に答えよ。

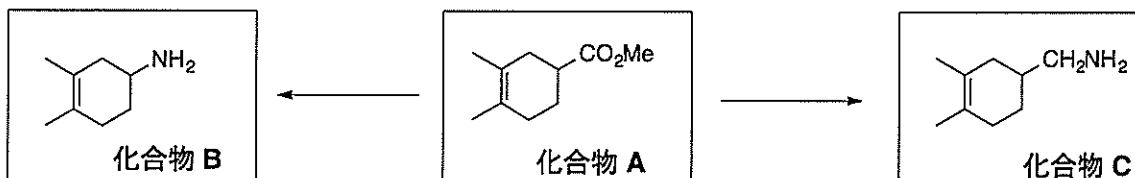


- 問1 化合物 A を選択的に化合物 B に変換する合成経路を、中間生成物、使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は、構造式または化合物名で記すこと。解答例のように溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。
- 問2 化合物 B から化合物 C に変換するには、高い求核力を有する化合物 D を作用させた後、酸性水溶液で処理する。化合物 D は、3-Methylbutan-2-one から得られるが、この変換の際に作用させる反応剤の構造式を記せ。
- 問3 化合物 E は、4-Nitroaniline と化合物 B の縮合反応で合成する。4-Nitroaniline を Aniline から主生成物として選択的に合成する経路を、中間生成物、使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は、構造式または化合物名で記すこと。解答例のように溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。
- 問4 Benzene を原料として、化合物 A を選択的に合成する経路を、中間生成物、使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は、構造式または化合物名で記すこと。ただし、Benzene 以外の炭素源としては、炭素数3以下のもののみを用いることとする。解答例のように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 (40点)

以下のスキームに関する問1および問2に答えよ。



- 問1 化合物 A を化合物 B に変換する合成経路を，中間生成物，使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は，構造式または化合物名で記すこと。前ページに示す解答例のように，溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。
- 問2 化合物 A を化合物 C に変換する合成経路を，中間生成物，使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は，構造式または化合物名で記すこと。前ページに示す解答例のように，溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

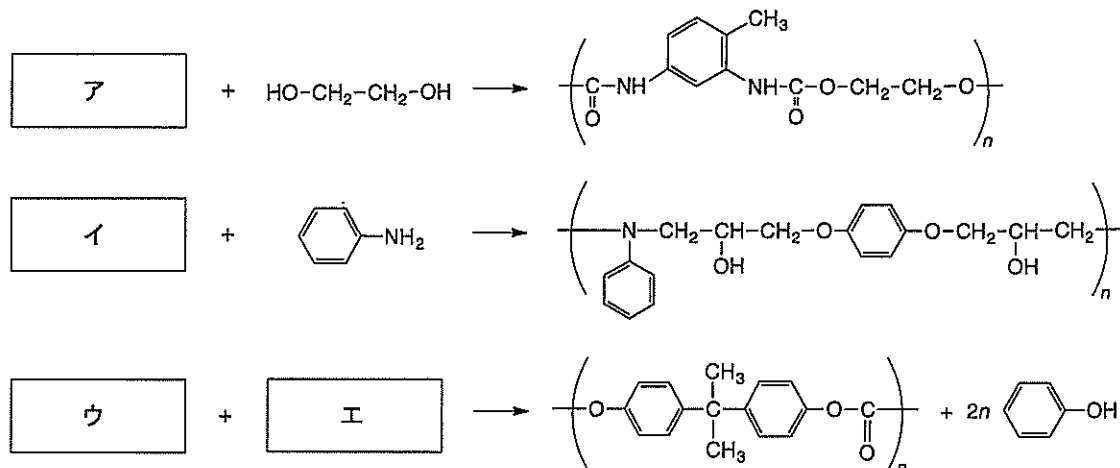
以下の化合物の合成に関する問3および問4に答えよ。

- 問3 炭素源として 2-Methyl-1-propanol のみを用いて，2,5-Dimethylhexan-3-one を合成するスキームを，中間生成物，使用する反応剤と必要ならば触媒を示しながら記せ。反応剤・触媒として用いる化合物は，構造式または化合物名で記すこと。前ページに示す解答例のように，溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。
- 問4 Cyclopentanone に Dimethylamine を酸触媒 (H^+) と共に作用させると $C_7H_{13}N$ の分子式を有する化合物が得られた。この化合物の構造式と生成する反応機構を電子の動きを示す矢印を用いて図示せよ。

問題 VI (50点)

高分子合成に関する以下の問1～問3に答えよ。

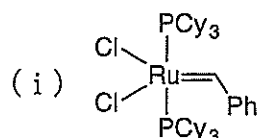
問1 以下の重合スキームに対し、ア～エのモノマーの構造式を示せ。



問2 (1)～(5)のポリマーを合成したい。高分子量体を得るために最も適した重合試薬(開始剤, 触媒)を(a)～(i)から選び, その重合に用いるモノマーの構造式を示せ。なお, 重合試薬は(a)～(i)から一種類のみを選ぶものとし, 一度選んだ重合試薬は他の重合には用いることができないものとする。また, 重合後に高分子反応を行って合成する場合は, 重合に関して解答すること。

- (1) Polybutadiene
 (2) Poly(vinyl alcohol)
 (3) Polynorbomene
 (4) Poly(lactic acid)
 (5) Polyisobutylene

- (a) Ethylmagnesium chloride (b) 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN)
 (c) *n*-Butyllithium (d) Tin(II) 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)₂]
 (e) *tert*-Butyl chloride/BCl₃ (f) Sodium hydroxide
 (g) Copper(I) chloride (CuCl) (h) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)



(次頁へ続く)

問3 以下の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) Poly(methyl methacrylate) の立体規則性は、NMR 測定によって求まる3連子の比率で評価される。3種類の3連子を立体配置がわかるように図で示し、メソ (*m*) とラセモ (*r*) を使って示せ。
- (2) Polyethylene は高温高圧下の Ethylene (Ethene) のラジカル重合によって合成可能である。一方、同様の条件で Propylene (Propene) のラジカル重合を行っても高分子量のポリマーを合成するのは困難である。その理由を40字以内で説明せよ。
- (3) Poly(ϵ -caprolactam) (ポリマーA) と Poly(ϵ -caprolactone) (ポリマーB) の構造式を下の例にならって示せ。また、ポリマーA はポリマーB に比べて強度や耐熱性が高い。その理由を40字以内で説明せよ。

