

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20年度入学資格試験問題

（平成19年8月27日）

有機化学

<<200点>>

注意：問題は全部で4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5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 14：00～15：30）

問題 I (65点)

有機化合物の分子構造, 反応性, および物性に関する以下の問 1 ~ 問 5 に答えよ。

問 1 下記の (1) ~ (5) について, それぞれ適切なものの記号を選び, それに最も適した理由を下欄①~⑯から選べ。

- (1) (ア)トリクロロ酢酸と(イ)トリフルオロ酢酸のうち, どちらのほうがより酸性が強い。
- (2) 1-ブロモ-3-メチルシクロヘキサンの(ウ)トランス異性体と(エ)シス異性体のうち, 熱力学的により安定な異性体はどちらか。
- (3) (オ)ヘキサンと(カ)2,2-ジメチルブタンのうち, 沸点がより低い化合物はどちらか。
- (4) (キ)クロロシクロヘキサンと(ク)1-クロロ-1-メチルシクロヘキサンのうち, メタノールによる加溶媒分解に対する反応性がより高い化合物はどちらか。
- (5) (ケ)ベンゼン 1 モルと(コ)シクロヘキセン 3 モルのうち, 完全に水素化する際の発熱量が小さいのはどちらか。

- ① 分子の形が直線状である。② 分子の形が丸い。③ 分子が環状構造をしている。
④ 炭素数に偶奇効果がみられる。⑤ 塩素の原子半径がフッ素より大きい。
⑥ 電気陰性度はフッ素のほうが塩素より大きい。⑦ 塩素のほうがフッ素より求核置換を受けやすい。⑧ 安定な椅子型配座において置換基がアキシアル方向とエクアトリアル方向に位置している。⑨ 安定なねじれ舟型配座をとっている。⑩ 安定な椅子型配座において置換基がすべてエクアトリアル方向に位置している。⑪ ベンゼンは共鳴安定化エネルギーをもつ。⑫ 環状アルケン 1 モルは水素を 1 モルだけ吸収する。
⑬ ベンゼンは水素 3 モルと反応する。⑭ カルボカチオンの安定性は第三級アルキル > 第二級アルキル > 第一級アルキルの順である。⑮ 立体障害の大きさは第三級アルキル > 第二級アルキル > 第一級アルキルの順である。⑯ 塩化第二級アルキルでは S_N2 反応も S_N1 反応も起こりうる。

(次頁へ続く)

問2 (♯)安息香酸メチル, (シ)アセトフェノン, (ス)N,N-ジメチル安息香酸アミドの三つの化合物に対して臭化メチルマグネシウムを作用させた。

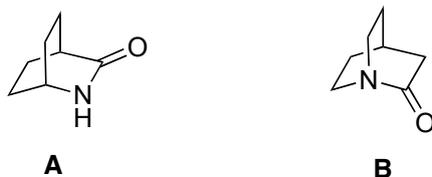
- (1) (サ) ~ (ス) の三つの化合物について、反応性が高い順に解答例にならって不等号を用いて記すとともに、その理由を簡潔に説明せよ。

解答例： $\alpha > \beta > \gamma$

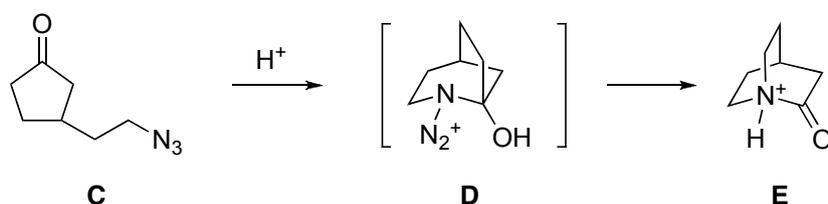
- (2) (♯)安息香酸メチルとの反応混合物を希硫酸で後処理して得られる生成物の構造を示せ。なお、臭化メチルマグネシウムは(♯)安息香酸メチルと反応するのに十分な量だけ存在するものとする。

問3 (セ)ピロール, (ソ)ジエチルアミン, (タ)N-エチルアニリンの三つの化合物について、塩基性の強い順に解答例にならって不等号を用いて記すとともに、その理由を簡潔に説明せよ。

問4 下記に示す化合物 **A** と **B** は互いに構造異性体である。ところが、化合物 **A** は安定に存在するのに対し、化合物 **B** は不安定であり、ようやく最近になり気相中で合成されてその塩基性が測定された。化合物 **A** と **B** のうち、塩基性がより強い化合物はどちらか。記号で記すとともに、その理由を簡潔に説明せよ。

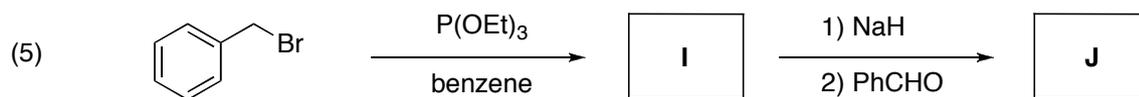
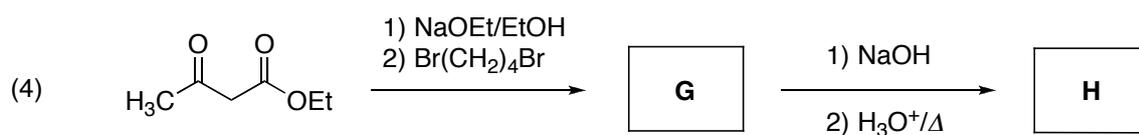
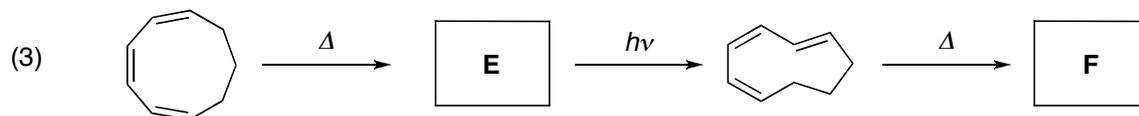
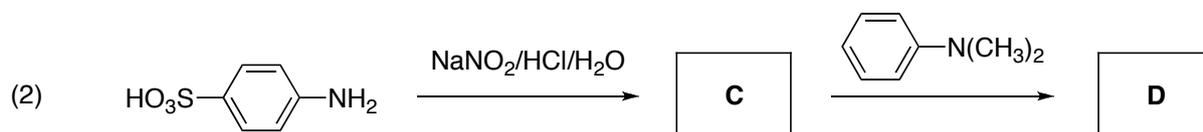
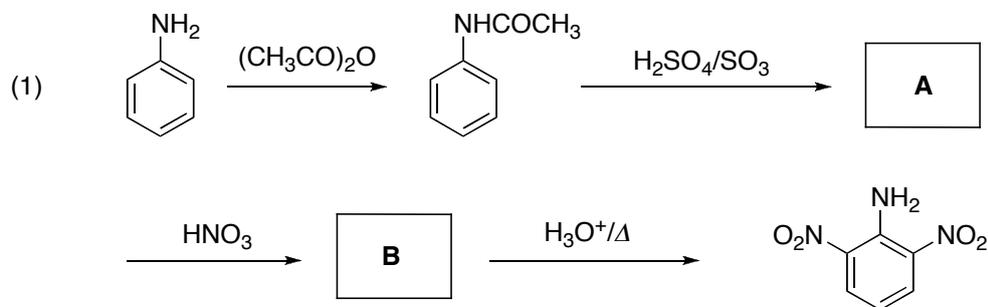


問5 下記に示す反応により、化合物 **C** から化合物 **B** のプロトン化体 **E** が合成された。この反応は中間体 **D** を経て進行していると考えられる。化合物 **C** から中間体 **D** が生成する反応の機構（機構1）、および中間体 **D** から化合物 **E** が生成する反応の機構（機構2）を電子の動きがわかるように示せ。



問題 II (55点)

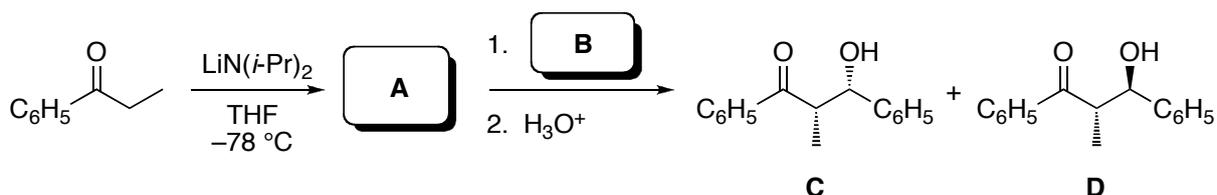
下記に示す反応式 (1) ~ (5) の空欄 **A** ~ **J** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。**E** と **F** と **J** に関しては立体配置がわかるように記すこと。



問題 III (50点)

次の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

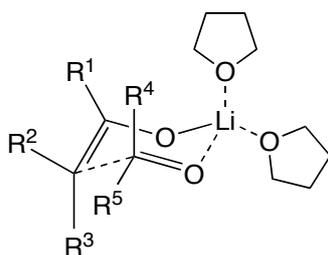
テトラヒドロフラン溶媒中、低温でエチルフェニルケトンに $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ を作用させると、(Z)体のリチウムエノラート **A** が単一の立体異性体として生成した。この **A** にカルボニル化合物 **B** を反応させたところ、ヒドロキシケトン **C** と **D** が 88:12 の比で得られた。生成物はラセミ体であるが、一方の鏡像体のみ下図に示してある。



問1 この反応の一般的名称を記せ。

問2 カルボニル化合物 **B** の構造式を記せ。

問3 リチウムエノラート **A** とカルボニル化合物 **B** との反応の立体化学は、反応が下記6員環椅子型遷移状態を経ると考えれば、合理的に説明できる。このモデルにしたがって、ヒドロキシケトン **C** が生成する遷移状態について置換基 R^1 ～ R^5 に当てはまる適切なものをそれぞれ記せ。

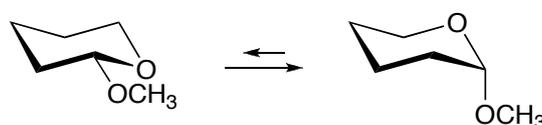


問4 ヒドロキシケトン **C** が **D** に優先して生成する理由を、6員環椅子型遷移状態モデルを使って説明せよ。

問題 IV (30点)

次の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

置換基をエクアトリアル位に有するシクロヘキサンの配座異性体はアキシアル位に有するものより安定であり、例えばメトキシシクロヘキサンのエクアトリアル配座異性体とアキシアル配座異性体の存在比は室温で73:27である。しかしながら2-メトキシテトラヒドロピランの場合、下式に示すようにメトキシ基をアキシアル位に有する配座異性体のほうがエクアトリアル位に有するものより安定である。これは [ア] 効果により説明されている。



α -D-(+)-グルコピラノース ($[\alpha]_D = +112^\circ$) と β -D-(+)-グルコピラノース ($[\alpha]_D = +19^\circ$) をそれぞれ水溶液にして 25°C で放置すると、比旋光度が徐々に変化し、いずれの場合にも $[\alpha]_D = +53^\circ$ となって一定となる。この現象は mutarotation (変旋光) と呼ばれ、両化合物間の異性化により引き起こされる。異性化が平衡に達した時点での α -D-(+)-グルコピラノースと β -D-(+)-グルコピラノースの存在比は [イ] : [ウ] であり、メトキシシクロヘキサンのエクアトリアル、アキシアル配座異性体の存在比から類推される値に比べ、 α -D-(+)-グルコピラノースの割合が大きい。これも [ア] 効果によるものである。

問1 [ア]～[ウ]に当てはまる適切な語句または数字を記せ。

問2 2-メトキシテトラヒドロピランを例にとって、[ア]効果を説明せよ。必要ならば図示してよい。

問3 α -D-(+)-グルコピラノースと β -D-(+)-グルコピラノース間の異性化の際に生じる開環中間体の構造式をフィッシャー投影式で示せ。なお D-(+)-グルコピラノースの構造は下記のとおりである。

