

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21年度入学資格試験問題

（平成20年8月25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4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 (15点)

次の化合物のうち、IUPAC 名が適切なものはその構造式を、命名が不適切なものには×印を、それぞれについて解答欄に示せ。

- (1) 5-Bromo-6-chlorocyclohexene
- (2) 2-Methyl-2-cyclohexen-1-ol
- (3) (Z)-1-Cyclopropyl-1-pentene
- (4) 1,1-Dimethylethene
- (5) (R)-4-Chloro-2-pentyne

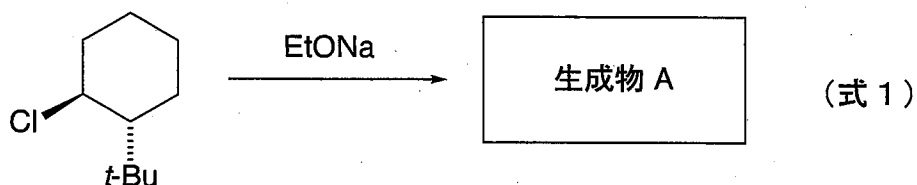
### 問題 II (60点)

以下の 問 1 ~ 問 5 に答えよ。理由を記す時には構造式を用いてもよい。

問 1 分子式  $C_4H_9Br$  の化合物を全て考え、 $S_N2$  反応の基質として反応性の高い順に左から構造式を示せ。なお、エナンチオマーが存在する場合は *R* 体のみを記すものとする。

問 2 式 1 の反応で E2 反応が進行した。

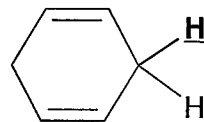
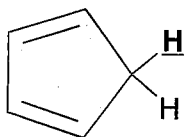
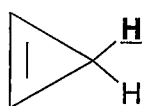
- (1) 生成物 **A** を示すとともに、(2) その理由を簡単に記せ。



(次頁へ続く)

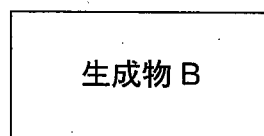
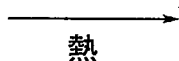
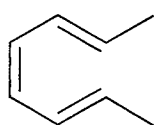
問 3 次の三つの化合物の下線を引いたプロトンについて下記に答えよ。

(1)  $pK_a$  値が大きい順に構造式を左から記し, (2) その理由を簡単に述べよ。



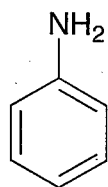
問 4 (1) 式 2 の生成物 B の構造を立体化学がわかるように記せ。

(2) また, その立体化学が発現する理由を反応に関与する分子軌道を図示し, 簡単に説明せよ。

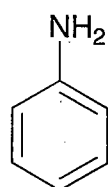
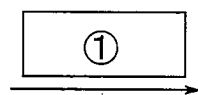


(式 2)

問 5 式 3 における変換法 ① では, アニリンを出発原料として 4-ブロモアニリンを位置選択的に合成した。変換法 ① のスキームを例にならって, 必要ならば中間体とともに記せ。変換法は多段階でも構わない。



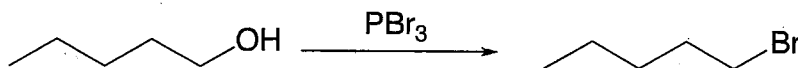
aniline



Br 4-bromoaniline

(式 3)

例:



### 問題 III (60点)

1-メチルシクロペンテンに、下記の(1)～(6)のいずれかの試薬を作用させたところ、**a**～**d**の化合物が得られた。それぞれの化合物は(あ)～(え)に示した特徴を持つ。以下の**問1**～**問3**に答えよ。

- (1) i)  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OOH}$ , ii)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (加熱)
- (2)  $\text{H}_2/\text{Pt}$  触媒
- (3)  $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$  (加熱)
- (4) i)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}$ , ii)  $\text{NaBH}_4/\text{OH}^-$
- (5) i)  $\text{BH}_3$ , ii)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$
- (6) i)  $\text{OsO}_4$ , ii)  $\text{NaHSO}_3/\text{H}_2\text{O}$

- (あ)  $^1\text{H}$  NMR を測定したところ、メチル基に由来する 3H 分のシグナルが **d** では二重線 (ダブルット) で観測されたが、その他の化合物はいずれも一重線 (シングレット) で観測された。
- (い)  $^{13}\text{C}$  NMR を  $^1\text{H}$  デカップル条件下で測定したところ、**b** は 4 本のシグナルを与えたが、その他の化合物はいずれも 6 本のシグナルを与えた。
- (う) **a**～**d** にパラトルエンスルホン酸を触媒としてアセトンを作用させたところ、**c** だけが 1 : 1 で反応した主生成物を与えた。
- (え) **a**～**d** にクロム酸 ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) を室温で反応させたところ、**b** だけは反応せずに回収された。また、**a** と **c** からは同じ生成物が得られた。

**問1** (1)～(6)の試薬との反応で主として得られる化合物の構造式を立体配置がわかるように示せ。なお、ラセミ体として生成する場合は一方のエナンチオマーを示すこと。

**問2** 化合物 **a**～**d** はどの試薬を作用させて得られたものか、数字で答えよ。

**問3** (あ)～(え)は化合物の構造のどのような特徴を表すのか、化合物の構造の同定に至った理由とともに簡潔に示せ。

### 問題 IV (65点)

下記に示す反応式 (1) ~ (4) の空欄 **A~J** について、式中に示す反応条件において生じる主生成物の構造式を記せ。なお、(2) は生成物の立体化学は考慮しなくてよい。また、反応式 (4) および (5) について、空欄 **ア~ウ** に当てはまる反応剤を記せ。

