

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22年度入学資格試験問題

（平成21年8月24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）

(下書き用紙)

問題 I (50点)

問1 次の反応によって生じる化合物の構造を A 欄に必要ならば立体化学がわかるように記し, その生成物が生じる理由 (反応機構) を B 欄に記せ。

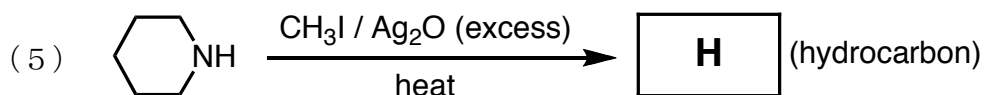
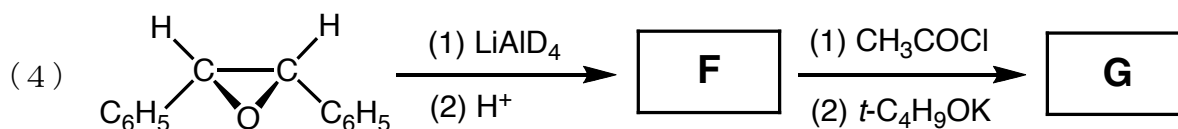
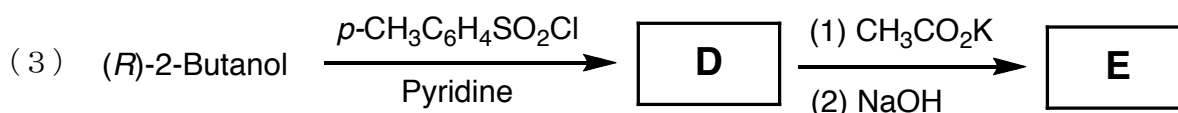
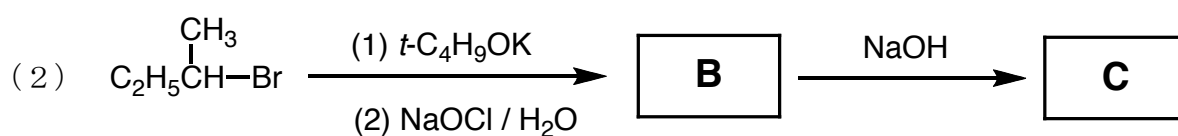
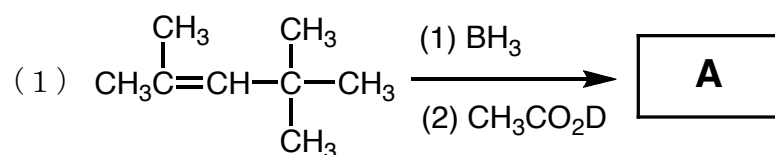
- (1) 安息香酸と $\text{CH}_3\text{-}^{18}\text{OH}$ を酸触媒とともに加熱する。
- (2) 酢酸エチルをエタノール中ナトリウムエトキシド (過剰量) とともに加熱する。
- (3) ベンズアルデヒドとアセトアルデヒドをメタノール中水酸化ナトリウムとともに加熱する。
- (4) シス-3,4-ジメチルシクロブテンを加熱する。
- (5) 2-メチルプロペンとエタノールを酸触媒とともにかき混ぜる。

問2 下記の (1) ~ (5) について, それぞれ適当な化合物の構造式を A 欄に記し, これを選んだ理由を B 欄に記せ。

- (1) ピリジンとピロールのうち, 塩基性の強いものはどちらか。
- (2) トリメチルアミンとトリエチルアミンのうち, 塩基性の強いものはどちらか。
- (3) 4-ニトロフェノールと 3-ニトロフェノールのうち, 酸性の強いものはどちらか。
- (4) シクロヘプタ-1,3-ジエンとシクロペンタ-1,3-ジエンのうち, 酸性の強いものはどちらか。
- (5) エチンとエテンのうち, 酸性の強いものはどちらか。

問題 II (50点)

下記に示す反応式 (1) ~ (5) の空欄 **A** ~ **H** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。ただし、**D**, **E**, **F** および **G** 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 (1), (2) を読んで, 問 1 ~ 問 5 に答えよ。

- (1) 硫酸酸性条件下, ベンゼンに反応剤 **A** を作用させると, 活性種 **B** による求電子置換反応が起こってニトロベンゼンが生じる。また, ニトロベンゼンに硫酸酸性条件下で同じ反応剤 **A** を作用させると, 主生成物として化合物 **C** が生成する。なお, (ア) ニトロベンゼンから化合物 **C** が生成する反応速度は, ベンゼンからニトロベンゼンが生成する反応速度の約 1 万分の 1 である。
- (2) アセトフェノン (メチルフェニルケトン) に, *m*-クロロ過安息香酸を作用させて化合物 **D** に変換したのち, これを水酸化ナトリウム水溶液, つづいて酸で処理すると, 化合物 **E** と化合物 **F** が得られた。化合物 **E** に数気圧の二酸化炭素と水酸化ナトリウムを加熱して反応させたのち, 酸で中和するとアスピリンの原料となる化合物 **G** が生成した。

問 1 活性種 **B** の名称とその生成機構を, それぞれ解答欄の (1) および (2) に記せ。なお, 生成機構には反応剤 **A** の構造式および活性種 **B** の形状もわかるように記すこと。

問 2 ベンゼンと活性種 **B** からニトロベンゼンが生成する機構を記せ。

問 3 化合物 **C** の構造式を記せ。

問 4 下線部 (ア) について, ニトロベンゼンから化合物 **C** が生成する反応のほうが遅い理由を簡潔に記せ。

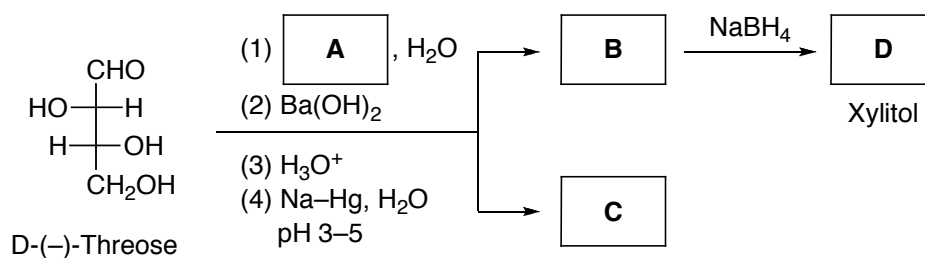
問 5 化合物 **D** および化合物 **G** の構造式を, それぞれ解答欄の (3) および (4) に記せ。

問題 IV (50点)

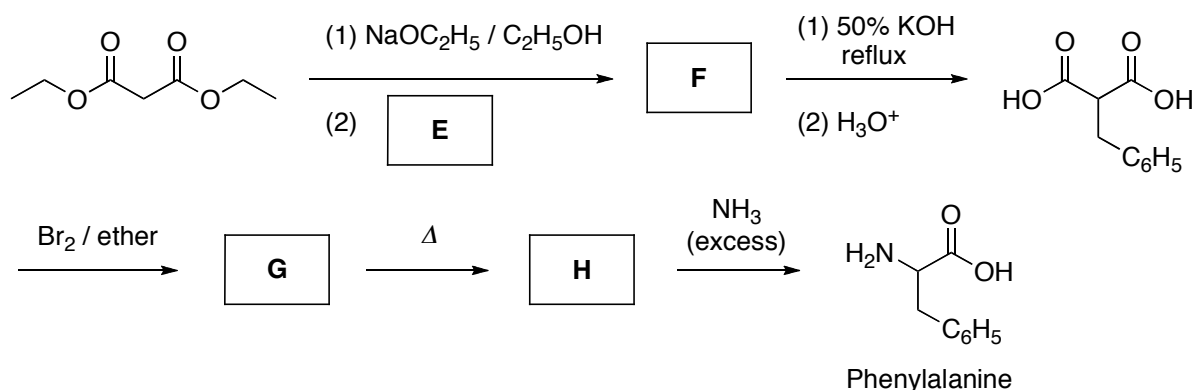
次の文章を読んで、それに続く問1～問3に答えよ。

ショ糖に代わる甘味料の一つであるキシリトールは、ショ糖と同程度の甘みを持ち、低カロリーである。一方、糖とは全く構造の異なる代替甘味料として、アスパルテームがある。アスパルテームはフェニルアラニンメチルエステルと、アスパラギン酸が縮合した構造のジペプチドである。アスパルテームの甘味はショ糖の約100倍とされている。

- 問1 キシリトールは、アルジトール $[\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_n-\text{CH}_2\text{OH}]$ の一種で $n = 3$ に該当し、D-(-)-トレオースから下式によって合成できる。BとCはジアステレオマーの関係にあるアルドペントースで、Cを硝酸酸化すると、光学活性なアルダル酸 $[\text{HO}_2\text{C}-(\text{CHOH})_3-\text{CO}_2\text{H}]$ が得られる。A～Dに当てはまる化合物の構造式を記せ。B～Dについてはフィッシャー投影式で記すこと。



- 問2 アスパルテームの構成成分の一つであるフェニルアラニンは、下に示す合成スキームによって合成できる。E～Hに当てはまる化合物の構造式を記せ。



- 問3 問2で示した合成スキームの最終段階で、フェニルアラニンの収率を上げるためには、アンモニアを過剰に用いる必要がある。この理由を説明せよ。