

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24年度入学資格試験問題

（平成23年8月22日）

有機化学

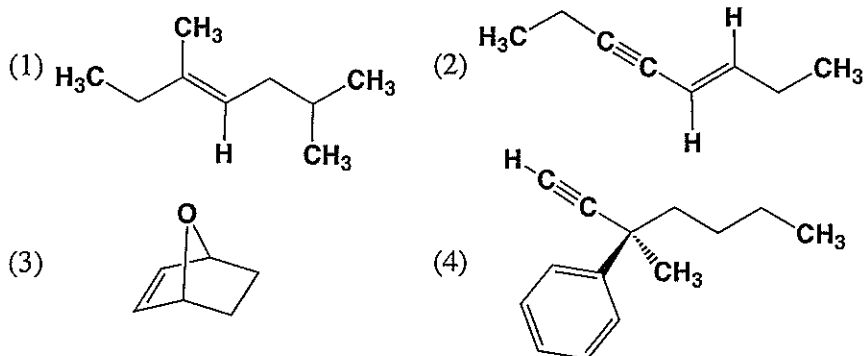
〈〈200点〉〉

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。

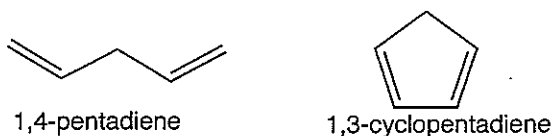
（試験時間 14:00～15:30）

問題 I (60点)

問1 次の化合物の IUPAC 名を英語で記せ。(1), (2), (4)に関しては, 立体化学を含め命名すること。



問2 1,4-pentadiene と 1,3-cyclopentadiene の pK_a はどちらの方が大きいと考えられるか, 理由と共に記せ。

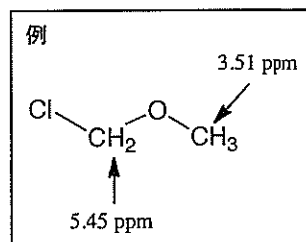


問3 piperidine と pyridine の塩基性は, どちらの方が大きいと考えられるか, 理由と共に記せ。



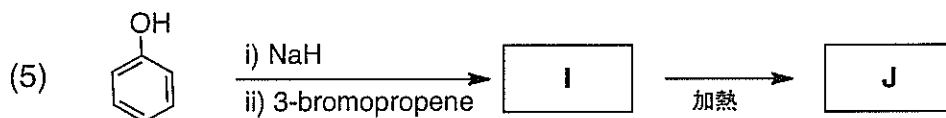
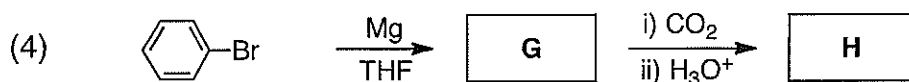
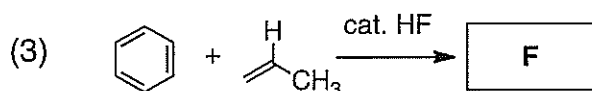
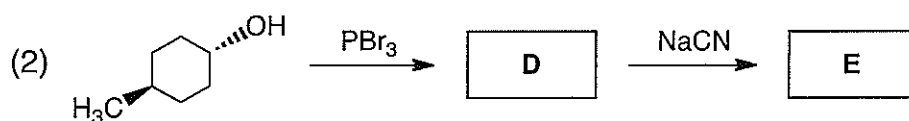
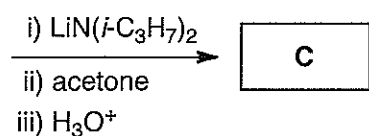
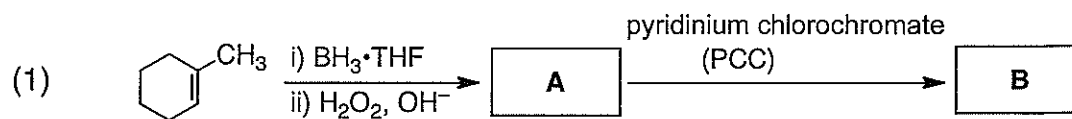
問4 (*1R,2R*)-1-chloro-2-methylcyclohexane にナトリウムエトキシドを作用させ, 脱離反応を行った。生成物の構造式と化合物名 (IUPAC 名, 英語) を記せ。また, それが生成する理由を反応時の基質のコンホメーションを示し, 述べよ。

問5 分子式が $C_4H_8O_2$ である化合物の 1H NMR を重水素化クロロホルム中で測定すると, 4.02 ppm, 3.42 ppm, 2.14 ppm に強度比(2:3:3)で, 全て singlet のシグナルとして観測された。また, この化合物の IR スペクトルを測定すると, 1730 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} に強い吸収が見られた。この化合物の構造式を記し, 1H NMR のシグナルがどの水素に対応するかを例にならい記せ。



問題 II (50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。ただし, A, D および E 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)

次の問1～問3に答えよ。

問1 トルエンに硫酸と硝酸の混合物を作用させて得られた反応生成物の混合物に、塩基性条件で過マンガン酸カリウムを作用させた後、酸性条件にした。この一連の操作で得られた生成物は化合物A (収率 50%) および B (収率 30%) であり、どちらも分子式は $C_7H_5NO_4$ であった。化合物A の ^{13}C NMR スペクトルを図1に、化合物B の ^{13}C NMR スペクトルを図2に示す。化合物A およびB の構造式を記せ。

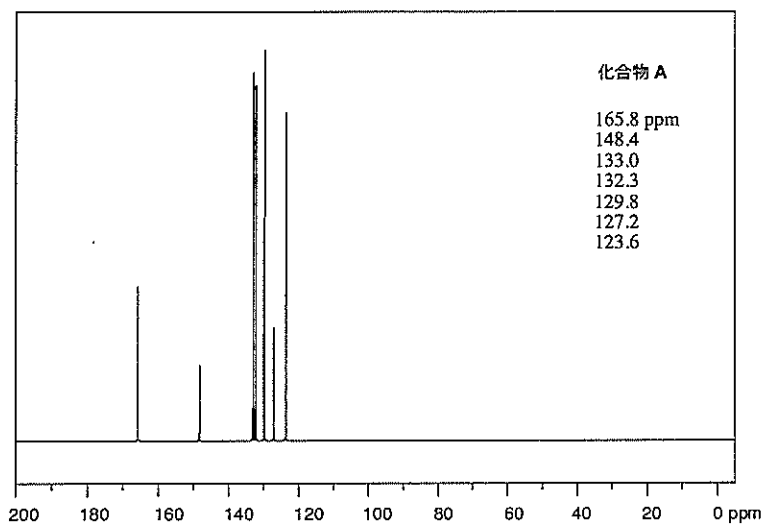


図1: 化合物A の ^{13}C NMR (in DMSO- d_6)

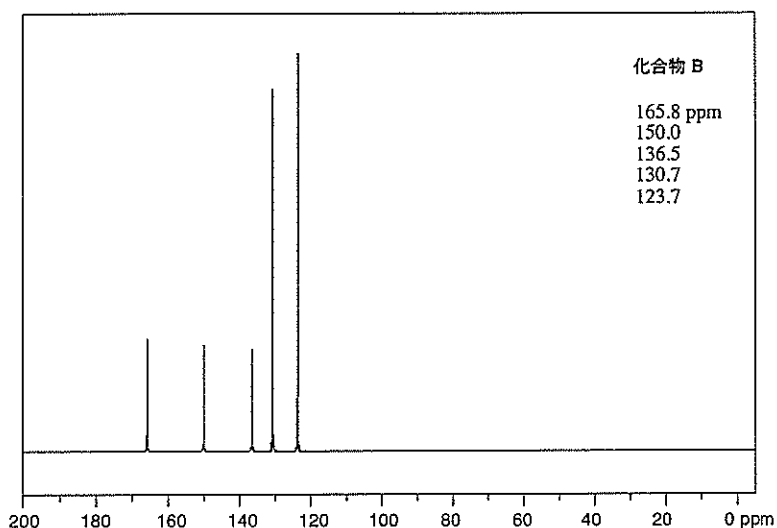
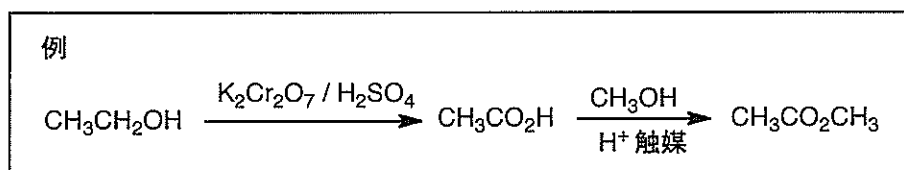
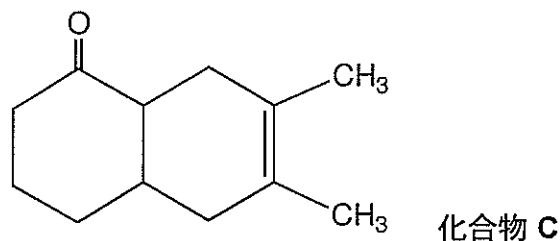


図2: 化合物B の ^{13}C NMR (in DMSO- d_6)

- 問2 純粋な有機化合物 9 種類, 1,9-decadiyne, ethanol, iodomethane, 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, phenol, benzene, cyclohexane, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene が手元にある。これらの内のいくつかを有機化合物の原料として用い化合物 **C** を合成したい。原料, 反応剤を明示した合成スキームを例にならって記せ。反応は何段階に及んでもよいが, その場合は, 各段階で生成する中間体も記すこと。



- 問3 有機化合物の水素を重水素で置換すると, C-H 結合より C-D 結合が強いので, それらの結合の切断を含む反応においては, 反応速度に差が生じることがある。重水素化ベンゼン (C_6D_6) とベンゼン (C_6H_6) を, それぞれ鉄触媒存在下で臭素(Br_2)を作用させてモノブロモ化した場合, 反応速度はどちらの方が大きいか, あるいは差がないかを予想して記し, そのように予想をした理由を反応機構の見地から述べよ。

問題IV (40点)

次の文章(1)～(4)を読んで、問1～問2に答えよ。

- (1) 臭化ベンジルに亜リン酸トリエチル $P(OC_2H_5)_3$ を作用させて、化合物1を合成した。なお化合物1は、ホスホン酸エステルであった。
- (2) 化合物1に水素化ナトリウムを加えた。ここにベンズアルデヒドを加えたところ、*E*体の化合物2が高収率で得られ、リンを含む化合物3が化合物2と等モル量副生した。
- (3) 化合物2を *m*-クロロ過安息香酸と反応させ化合物4に変換した。
- (4) 化合物4をトリフェニルホスフィンと反応させたところ化合物5が生成し、リンを含む化合物6が化合物5と等モル量副生した。

問1 化合物1～6の構造式を記せ。なお、化合物2、化合物4、および化合物5については、立体化学がわかるように記すこと。

問2 化合物4から化合物5および化合物6が生成する反応における反応機構を、立体化学がわかるように記せ。