

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25年度入学資格試験問題

（平成24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 (50点)

下記の(1)～(8)の各グループ毎に、それぞれの化合物を【 】内の項目について高い(大きい)順に不等号を用いて、それぞれの化合物の記号を並べよ。なお、(8)については、構造式を並べよ。

(1) 【 pK_a 値】

- (a) Ethane (b) Ethyne (c) Ethene

(2) 【カルボン酸の水中での酸性度】

- (a) Dichloroacetic acid (b) Trifluoroacetic acid
(c) Acetic acid (d) Chloroacetic acid

(3) 【酸触媒脱水反応の反応性】

- (a) Cyclohexylmethanol (b) 1-Methylcyclohexanol
(c) 2-Methylcyclohexanol

(4) 【Diels–Alder 反応における Propenal との反応性】

- (a) 1,3-Butadiene (b) 2,3-Dimethyl-1,3-butadiene

(5) 【Friedel–Crafts 反応における反応性】

- (a) Nitrobenzene (b) Toluene (c) Benzene (d) Chlorobenzene

(6) 【 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおける δ 値 (in CDCl_3)】

- (a) Acetone (b) Dichloromethane (c) Benzene
(d) Cyclohexane

(7) 【IR スペクトルにおける $\nu_{\text{C=O}}$ の波数】

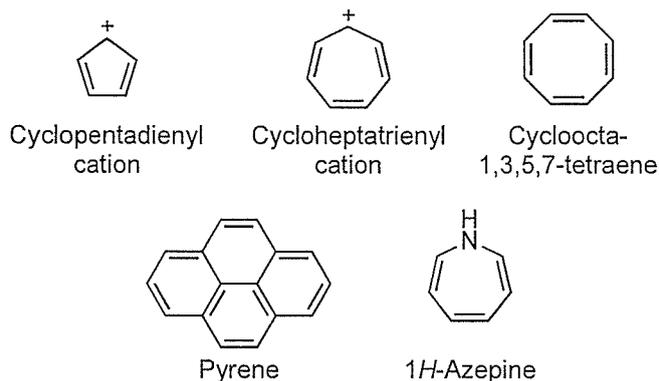
- (a) Acetone (b) Methyl acetate (c) Acetamide

(8) 【 S_N2 反応における反応性】

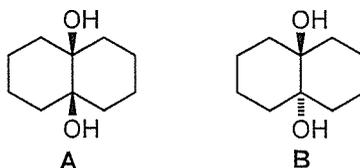
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ の化学式で表されるすべての構造異性体 (ただし光学異性体は考慮しない。)

問題Ⅱ (50点)

問1 次の化合物のうち、芳香族性を持つ化合物はどれか。すべてを示せ。さらに、芳香族性を示す理由を共鳴構造式とヒュッケル則を用いて説明せよ。

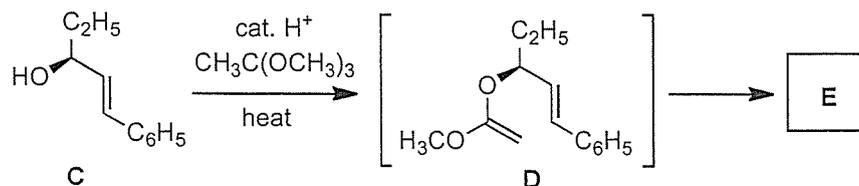


問2 (1) シスおよびトランス体のジヒドロキシデカリン **A**, **B** の最も安定な構造を、配座 (コンホメーション) がわかるように描け。
 (2) **A** と **B** を NaIO_4 と作用させると、一方の化合物のみが反応した。どちらの化合物が反応したか、生成物の構造式と共に示せ。
 (3) (2) の反応の機構を示せ。なお、機構を示す場合には、基質を単純な 1,2-ジオール (例えば、エチレングリコール) の構造で示してもよい。



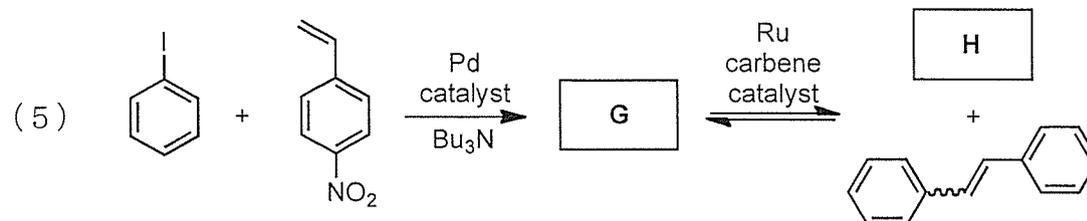
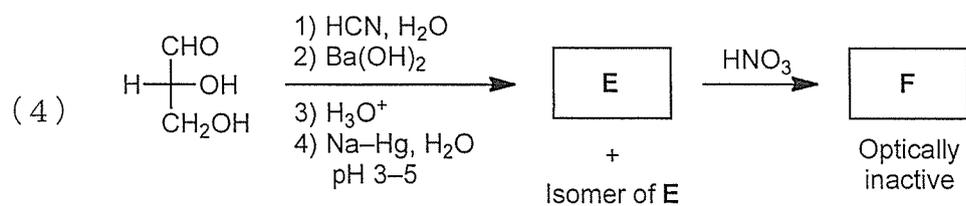
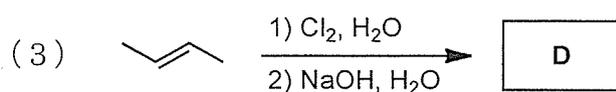
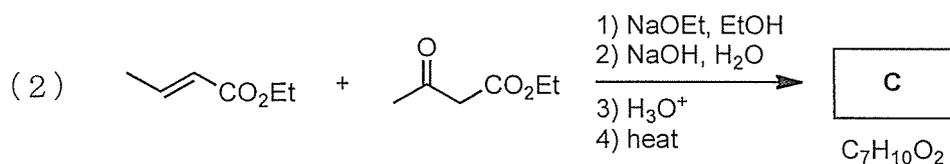
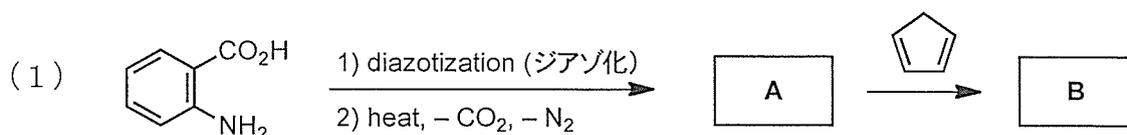
問3 化合物 **C** を酸触媒存在下、オルト酢酸メチルと加熱すると、**D** を経て **E** が生成した。

(1) **C** から **D** が生成する機構を電子の動きを示す矢印を用いて示せ。なお、化合物 **C** を ROH と略記してもよい。
 (2) 生成物 **E** の構造を立体化学がわかるように示せ。



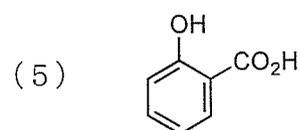
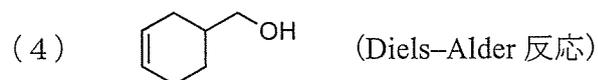
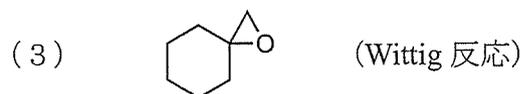
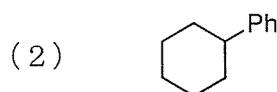
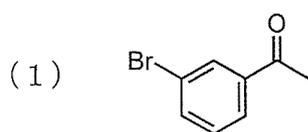
問題Ⅲ (50点)

下記に示す反応式(1)～(5)の空欄A～Hにあてはまる化合物の構造式を記せ。
 化合物Dについては立体化学がわかるように、化合物E, Fについてはフィッシャー
 投影式で記すこと。



問題IV (50点)

枠内に示された化合物のみを炭素源として用いて、(1)～(5)を合成する経路を、必要な反応剤とともに、例にならってそれぞれ記せ。ただし、(3)および(4)については、括弧内に示された反応を利用せよ。枠内の化合物は、複数用いてよい。また、目的化合物に導入されない炭素を含んだ反応剤は用いてよい。溶媒および反応条件は考慮しなくてよい。



Acetic acid, Benzene, 1,3-Butadiene, 3-Buten-2-one,
Carbon dioxide, Cyclohexanone, Iodomethane, Methyl acrylate

例

