

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26年度入学資格試験問題

（平成25年8月26日）

有機化学

<<250点>>

注意：問題は全部で6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6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。

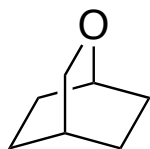
（試験時間 13：45～15：45）

問題 I (40点)

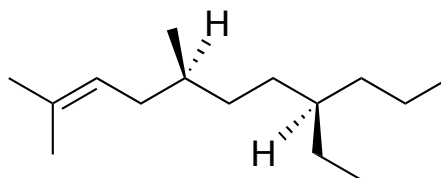
以下の問1～問3に答えよ。

問1 次の化合物の IUPAC 名を英語で記せ。

(1)



(2)



問2 下記の(1)～(3)の各グループ毎に、化合物(a)、(b)を【 】内項目について、どちらが高い(大きい)かを示し、その理由を簡潔に記せ。

(1) 【水溶液中での塩基性】

(a) dimethylamine (b) trimethylamine

(2) 【モノニトロ化に対する反応性】

(a) benzaldehyde (b) fluorobenzene

(3) 【求核剤との S_N2 反応における反応速度】

(a) $(CH_3)_2CHBr$ (b) $(CH_3)_3CCH_2Br$

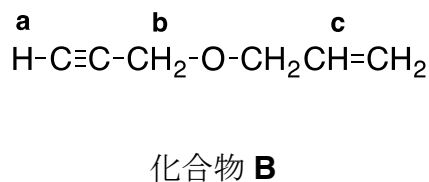
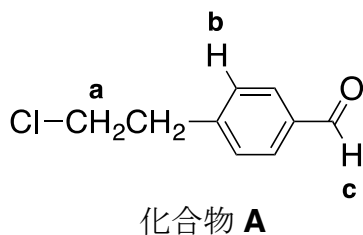
問3 (1*R*,2*S*)-1-bromo-1,2-diphenylpropane に sodium ethoxide を作用させて E2 脱離反応を行うと、一種類の生成物が得られた。その生成物の構造式および生成機構を立体化学が分かるように記せ。

問題Ⅱ (30点)

以下の問1および問2に答えよ。

問1 NMR について以下の(1), (2)に答えよ。

- (1) 化合物 **A** と **B** に示した水素 (**a~c**) の重クロロホルム中での化学シフトを, それぞれの化合物について, **a~c** を δ (ppm) 値の大きい順に並べよ。



- (2) xylene の三種類の異性体化合物 **C~E** の ^{13}C NMR スペクトルデータは以下の様になった。化合物 **C~E** の構造式を記せ。

(化合物 **C**) δ 134.7, 129.0, 20.9 ppm

(化合物 **D**) δ 137.7, 130.0, 128.2, 126.1, 21.3 ppm

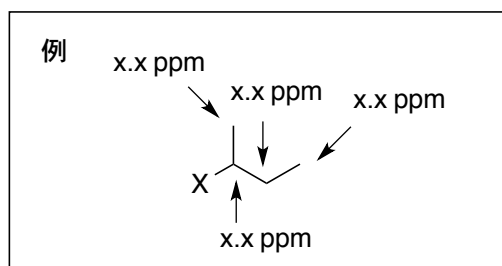
(化合物 **E**) δ 136.4, 129.6, 125.9, 19.7 ppm

問2 以下のスペクトルデータから, 組成式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ で表される未知化合物の構造を決定し, 例のように構造式と共に ^1H NMR のシグナルを帰属し記せ。

^1H NMR (in CDCl_3): δ 3.6 (triplet, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.3 (singlet, 3H), 2.7 (triplet, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.2 (singlet, 3H) ppm.

^{13}C NMR (in CDCl_3): δ 206.8, 67.7, 58.7, 43.7, 30.3 ppm.

IR: 1716 cm^{-1}



問題Ⅲ (35点)

以下の問1および問2に答えよ。

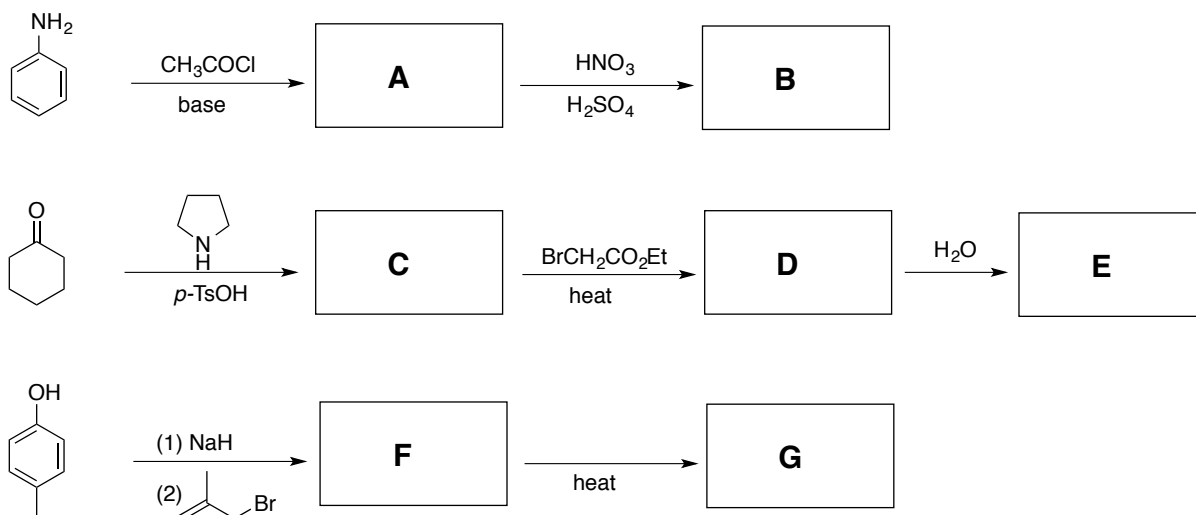
問1 組成式 C_4H_8 で表されるアルケンである化合物 **1**, **2**, **3** に、それぞれ四酸化オスミウムを反応させたのち亜硫酸水素ナトリウムで処理した。いずれの反応においてもジオールが得られたが、化合物 **1** および **2** からそれぞれ得られた主生成物 **4** および **5** は、キラルであった。また、化合物 **1**, **2**, **3** にオゾンを反応させたのち、亜鉛で処理したところ、化合物 **1** からは二種類の生成物が、化合物 **2** および **3** からは一種類の生成物が得られその生成物は同一化合物であった。化合物 **1**~**5** の構造式を立体化学がわかるように記せ。ただし、キラルな化合物の場合には、その一方の鏡像体のみを記せばよい。

問2 3-ブテン-2-オンにシアン化水素を反応させた。低温条件下の反応では化合物 **6** が、高温条件下、長時間の反応では化合物 **7** がそれぞれ主生成物として得られた。化合物 **6** および **7** の赤外吸収スペクトルを測定したところ、化合物 **6** には 3600 cm^{-1} 付近、化合物 **7** には 1700 cm^{-1} 付近にそれぞれ特徴的な吸収が観測された。化合物 **6** および **7** の構造式を記せ。

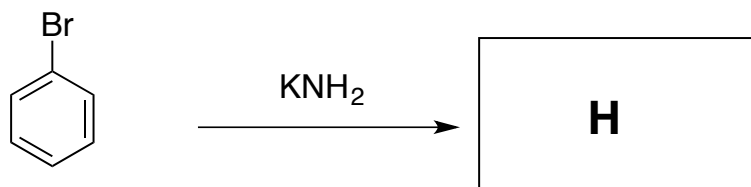
問題IV (55点)

以下の問1～問3に答えよ。

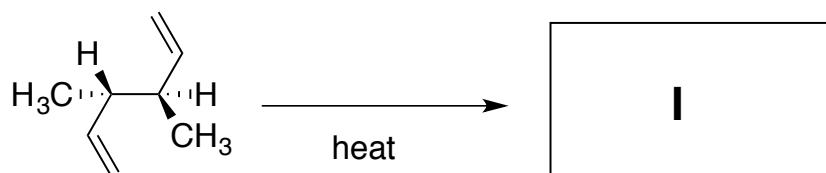
問1 下式に示された合成反応スキームにおいて、**A**～**G**に適切な有機化合物の構造式を記せ。



問2 bromobenzene に KNH_2 を作用させると安定な化合物 **H** が生成した。化合物 **H** の構造式と化合物 **H** が bromobenzene から生成する反応機構を記せ。



問3 化合物 **I** は、メソ体の 3,4-dimethylhexa-1,5-diene を加熱すると 6 員環遷移状態を経て、立体特異的に生成する。化合物 **I** の構造を立体化学がわかるように示し、化合物 **I** の立体化学が発現する機構を反応中間体の構造を記して説明せよ。



問題V (40点)

高分子合成に関する以下の問1～問3に答えよ。

問1 次の文を読み、空欄にあてはまる適切な語句を記せ。

1953年、Zieglerは TiCl_4 と AlEt_3 を組み合わせた触媒を用いると、常温・常圧でエチレンの重合が可能であることを見出した。この重合では、 AlEt_3 により還元されたチタンが活性種となり、エチレンモノマーがチタンへの[ア]と、チタン—アルキル結合間への[イ]を繰り返すことで重合が進行する。この重合で得られるポリエチレンは、ラジカル重合で得られるポリエチレンに比べて密度が[ウ]という特徴がある。続いて、Nattaは同様の触媒を用いてプロピレンの重合を行うと、[エ]性が[オ]チックに制御された結晶性ポリプロピレンが合成できることを見いだした。

問2 塩酸を開始剤とし、*n*-ブチルビニルエーテルの付加重合を行った。

(1) この重合に組み合わせる触媒として適当なものを下から一つ選び、記号で示せ。

(a) AIBN (b) SnCl_4 (c) *t*-BuMgBr (d) TEMPO

(2) 同様の重合系で重合可能なモノマーを下から一つ選び、記号で示せ。

(a) 4-vinylbenzoic acid (b) acrylonitrile (c) butyl acrylate (d) *N*-vinylcarbazole

(3) この*n*-ブチルビニルエーテルの付加重合をある条件で行うと、モノマーは円滑に消費されるにも関わらず、モノマーの消費とともに得られるポリマーの数平均分子量が低下した。重合中に起こっていると考えられる副反応をスキームで示し、数平均分子量が低下した理由を説明せよ。なお、系中の水は除かれており、開始剤に対して充分過剰のモノマーを用いているとする。

問3 2種モノマー (M_1, M_2) のラジカル共重合に関して、以下の問いに答えよ。

(1) 4つの共重合成長モデル反応式を書き、それぞれの速度定数を用いてモノマー反応性比 r_1, r_2 を示せ。

(2) M_1 をスチレンとするラジカル共重合で、 M_2 がメタクリル酸メチルの場合、モノマー反応性比は $r_1 = 0.52, r_2 = 0.46$ となり、両モノマーが等モル比の条件で共重合を行うと、両者がランダムに配列した構造の共重合体得られる。一方、 M_2 として無水マレイン酸を用いると、モノマー反応性比は $r_1 = 0.04, r_2 = 0$ となり、また M_2 として酢酸ビニルを用いると、 $r_1 = 55, r_2 = 0.01$ となる。これら2通りの組み合わせについて、等モル比でラジカル共重合を行ったときに得られるポリマー構造の特徴を説明せよ。

問題VI (50点)

下表に示された出発原料の炭素原子を目的化合物に全て導入し、主生成物として得る連続した合成経路を、使用する反応剤と中間生成物を示しながら、それぞれ記せ。ただし、合成経路のステップ数、用いる反応剤に制限はないが、反応剤・触媒として用いる化合物は構造式または化合物名を記すこと。解答にあたっては、例のように溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

	原料	目的化合物
(1)	<chem>Ph-CH2-CH2-CH2-OH</chem>	<chem>Ph-CH2-CH2-CH=CH2</chem> (cis)
(2)	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C</chem>
(3)	<chem>CH3-C(=O)-CH=CH2</chem>	<chem>CCOC(=O)C1CCCC1=O</chem>
(4)	<chem>CH2=CH-CH2-CH2-CH2-OH</chem>	<chem>C1CCOC1C2CCOC2</chem>
(5)	<chem>C1CCCC1-CH2-CH2-OH</chem>	<chem>COC(=O)NC1CCCC1</chem>

例

(原料)	<chem>CC(O)C</chem>	(目的化合物)	<chem>CCC(C)(O)CC</chem>
解答例			
<chem>CC(O)C</chem>	$\xrightarrow{\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4}$	<chem>CC(=O)C</chem>	$\xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}}$ <chem>CCC(C)(O)CC</chem>