

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23年度入学資格試験問題

（平成22年8月23日）

有機化学

〈〈200点〉〉

注意：問題は全部で5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）

(下書き用紙)

問題 I (30点)

問1 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレンは、その塩基性がアミンとしては著しく強く(共役酸の pK_a は 12.1)、プロトン捕捉能が高いことから「プロトンスポンジ」と呼ばれる。系中の微量の酸によって有機反応が阻害される場合、1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレンの添加により反応効率が增大する例が報告されている。

1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレンの塩基性が強い理由を以下の三つの語句を用いて説明せよ。

立体反発 ・ 共鳴安定化 ・ キレート

問2 2-ニトロフェノールと 4-ニトロフェノールの沸点と水への溶解度は下表に示す通りである。これらの差が発現する理由を説明せよ。

化合物	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	水への溶解度 (g / H_2O 100 mL)
2-ニトロフェノール	217	0.2
4-ニトロフェノール	279	1.7

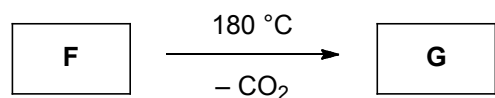
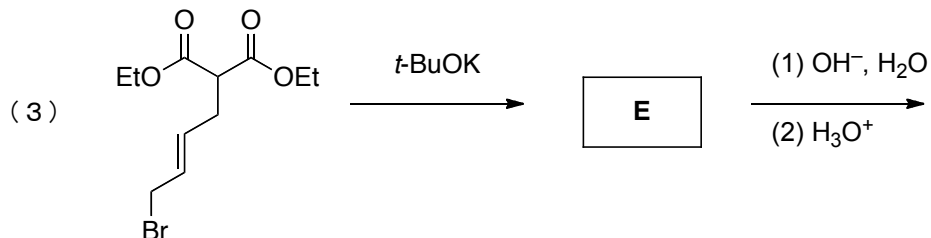
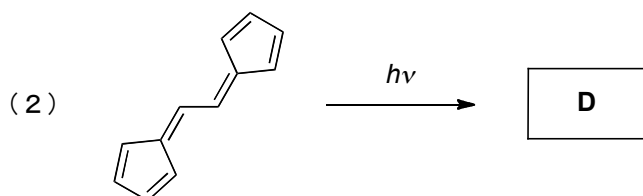
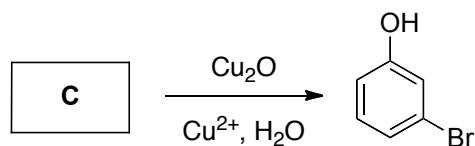
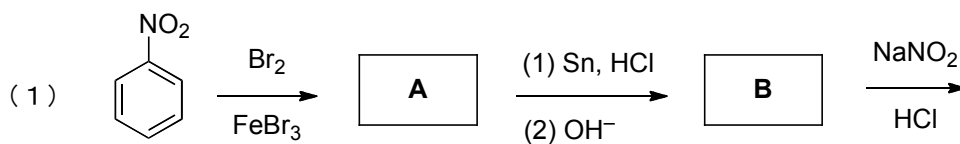
問3 次の文章を読み、それに続く問いに答えよ。

グルコピラノース誘導体であるサリシン ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$) は柳の樹皮に含まれ、抗炎症剤として有用である。サリシンのピラノース環上の置換基は全てエクアトリアル位にある。サリシンは銀鏡試験に陰性で、加水分解により D-グルコースとサリゲニンを与える。サリゲニンは性質の異なる二種類のヒドロキシ基を有する *o*-二置換ベンゼン誘導体である。サリゲニンの酸性度はサリシンのそれよりも大きい。

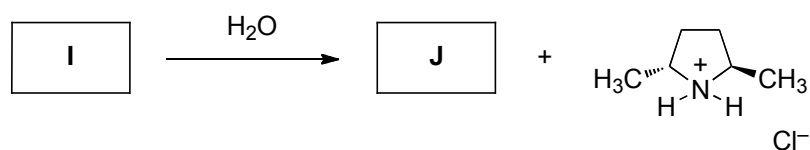
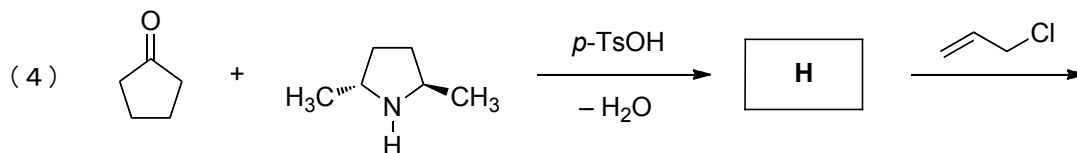
サリゲニンの構造式を記せ。

問題 II (50点)

下記に示す反応式 (1)~(4) 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, **D**, **H**, **I** および **J** に関しては, 立体配置がわかるように記すこと。



Compound containing a three-membered ring



問題 III (30点)

下記の問1および問2に答えよ。必要な場合には、立体配置がわかるように記すこと。ただし、鏡像異性体が存在する場合には、その一方のみを記せばよい。

3-ヘキシンを次の(あ)、(い)の方法でそれぞれ還元した。

(あ) Ni_2B (P-2 触媒) 存在下で水素と反応させると化合物 **A** が生成した。

(い) エチルアミン中、低温で金属 Li を反応させると化合物 **B** が生成した。

幾何異性体の関係にある化合物 **A** と化合物 **B** に対して、それぞれ別々に次の各反応を行った。

(1) Br_2 と反応させた。

(2) O_3 と反応させた後、酢酸中 Zn で処理した。

(3) 過安息香酸と反応させた。

(4) OsO_4 と反応させた後、 NaHSO_3 水溶液で処理した。

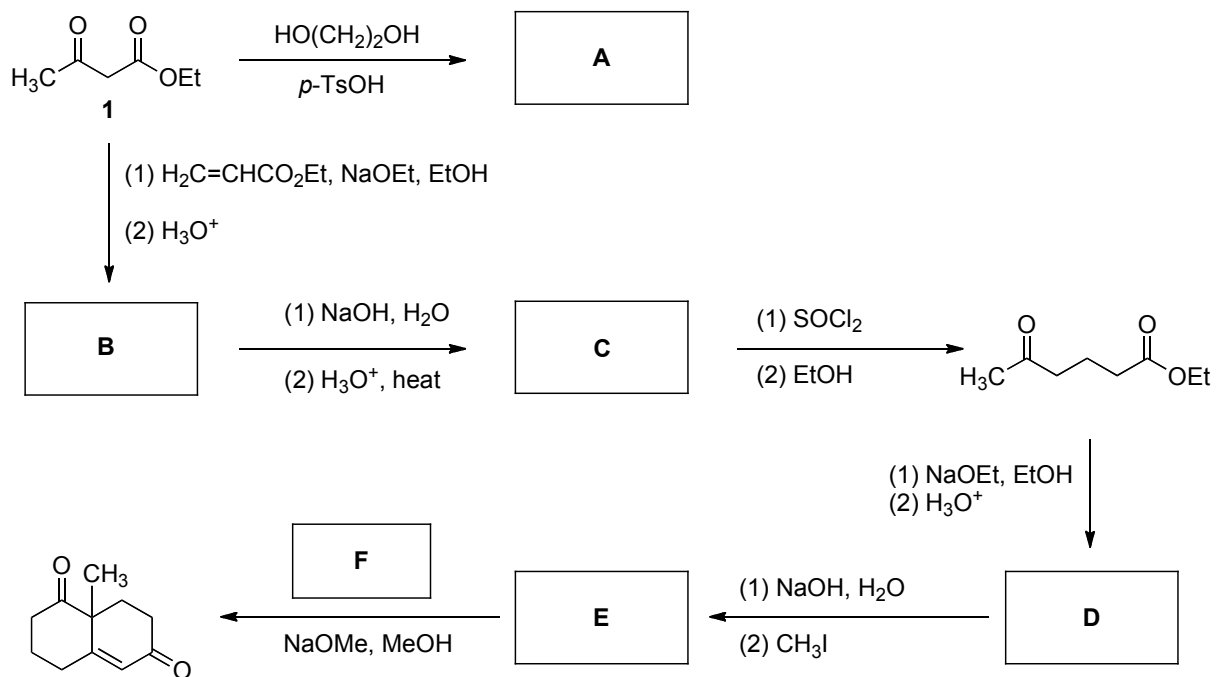
問1 (1), (2) の各反応で、化合物 **A** から得られる主生成物をそれぞれ構造式で記せ。

問2 (3) の反応で化合物 **A** から得られる生成物 **C** に、 NaOH 水溶液を反応させると、(4) の反応で化合物 **B** から得られる生成物 **D** と同じものが得られた。化合物 **C** から化合物 **D** が生成する反応機構を記せ。

問題 IV (50点)

下記の問1および問2に答えよ。

問1 空欄A~Fに当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。



問2 ケトエステル1から化合物Aが生成する反応機構を記せ。

問題 V (40 点)

シクロヘキサノンまたは 1-ブタノールのいずれかを出発化合物に用いて、下記の化合物 (1) ~ (4) を合成する経路を、必要な反応剤とともにそれぞれ記せ。ただし、炭素を含まない無機化合物は反応剤として自由に使ってよいが、有機化合物は上記二つ以外のものは使わないこととする。また、溶媒は考慮しなくてもよい。

- (1) 2-ブテン
- (2) アジピン酸
- (3) 1-ブチルシクロヘキサノール
- (4) シクロヘキシルアミン