

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31年度入学資格試験問題

（平成30年8月20日）

有機化学

<<250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10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）

(下書き用紙)

問題 I (50点)

以下の問1と問2に答えよ。

問1 下記の(1)～(4)の【 】内の事柄について、化合物(ア)、(イ)のうち高いほうを選び、理由とともに述べよ。

(1) 【酢酸中での加溶媒分解に対する反応性】

(ア) 3-Bromo-1-propene (イ) 1-Bromo-1-propene

(2) 【エタノール中における sodium ethoxide との反応性】

Chloro-4-isopropylcyclohexane の

(ア) *cis*-体 (イ) *trans*-体

(3) 【水中での酸性度】

(ア) 4-Aminophenol (イ) 4-Methoxyphenol

(4) 【化学的安定性】

(ア) Cycloheptatrienone (イ) Cyclopentadienone

(次頁へ続く)

問2 以下(1)～(3)に示す反応について、電子の動きを巻矢印で表現する方法で反応機構を示せ。なお(2)については、反応中間体の立体化学がわかるように示せ。

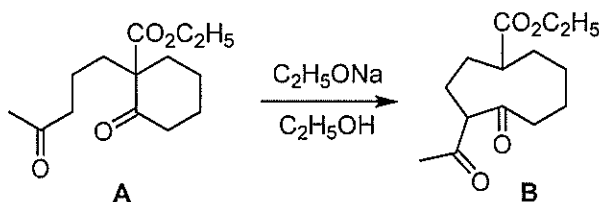
- (1) Vinylcyclohexane に HBr を作用させたところ、1-bromo-1-ethylcyclohexane が生成した。



- (2) *trans*-2-Butene oxide に $P(C_6H_5)_3$ を作用させたところ、*cis*-2-butene が生成した。



- (3) 化合物 **A** に sodium ethoxide を作用させたところ化合物 **B** が生成した。



問題 II (50点)

以下の問1と問2に答えよ。

問1 炭素, 水素, 窒素, 酸素の4つの元素のいずれかからなる化合物 **A**~**D** を, 各種分析法により測定した結果は以下のとおりである。化合物 **A**~**D** の構造式を解答欄に記せ。ただし, 元素の整数質量は $^{12}\text{C} = 12$, $^1\text{H} = 1$, $^{14}\text{N} = 14$, $^{16}\text{O} = 16$ とする。

化合物 **A**: ^1H NMR (in CDCl_3) δ 9.50 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.88 (dq, $J = 15.5, 6.8$ Hz, 1H), 6.15 (ddq, $J = 15.5, 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 2.03 (dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, 3H) ppm
 ^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 194.0, 154.3, 134.6, 18.6 ppm
IR (liquid film): 1691 cm^{-1}
MS (EI): $m/z = 70$ ($[\text{M}]^+$)

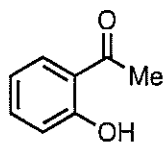
化合物 **B**: ^1H NMR (in CDCl_3) δ 5.90 (ddd, $J = 17.3, 10.1, 5.6$ Hz, 1H), 5.21 (dd, $J = 17.3, 1.3$ Hz, 1H), 5.07 (dd, $J = 10.1, 1.3$ Hz, 1H), 4.29 (dq, $J = 6.5, 5.6$ Hz, 1H), 2.06 (broad s, 1H), 1.28 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H) ppm
 ^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 142.6, 113.6, 68.8, 23.0 ppm
IR (liquid film): 3342 cm^{-1} (broad)
MS (EI): $m/z = 72$ ($[\text{M}]^+$)

化合物 **C**: ^1H NMR (in CDCl_3) δ 7.02 (broad s, 1H), 2.79 (s, 3H), 2.24 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.16 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H) ppm
 ^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 175.4, 29.5, 26.2, 10.1 ppm
IR (liquid film): 3299 (broad), $1651, 1560\text{ cm}^{-1}$
MS (EI): $m/z = 87$ ($[\text{M}]^+$)

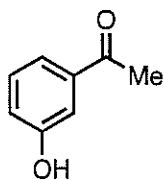
化合物 **D**: ^1H NMR (in CDCl_3) δ 3.75 (s, 3H), 2.00 (s, 3H) ppm
 ^{13}C NMR (in CDCl_3) δ 154.2, 85.7, 72.2, 52.5, 3.7 ppm
IR (liquid film): $2985, 2247, 1713, 1436, 1262, 1076\text{ cm}^{-1}$
MS (EI): $m/z = 98$ ($[\text{M}]^+$)

(次頁へ続く)

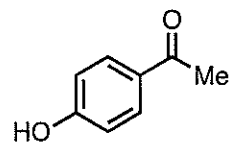
問2 化合物 **E**~**G** を無極性溶媒に溶解し，希薄溶液にして赤外吸収分光を行った。カルボニル基の伸縮振動に由来するピークが最も低波数側に現れた化合物を選び，その理由を簡潔に記せ。



E



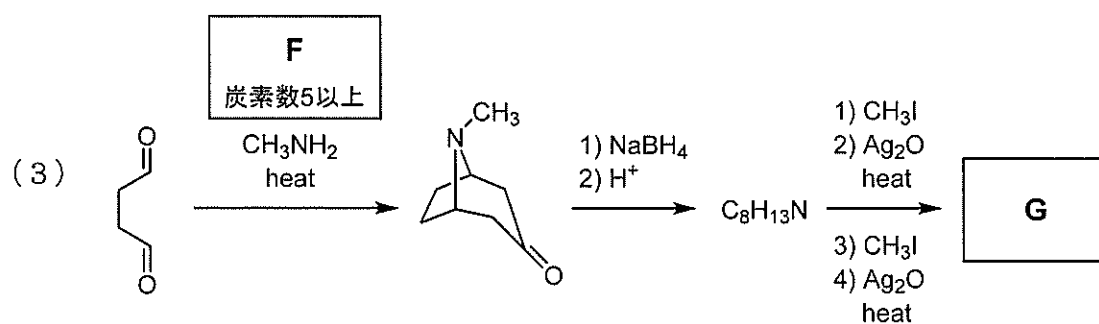
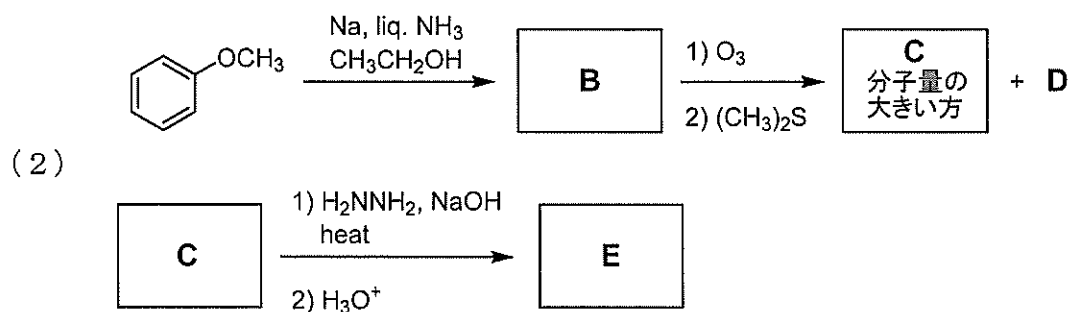
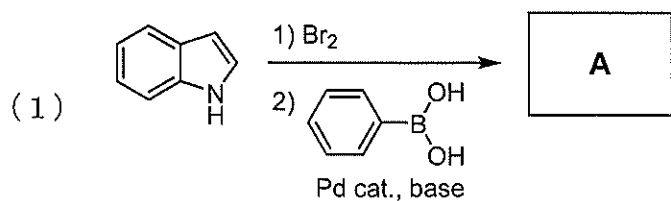
F



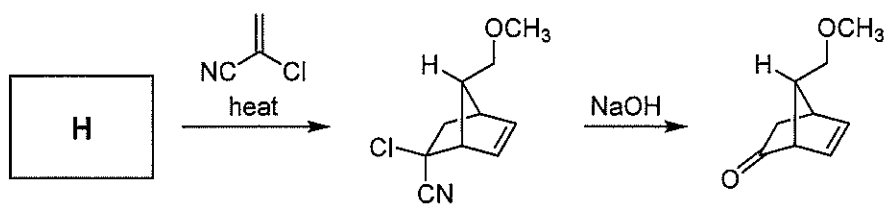
G

問題 III (50点)

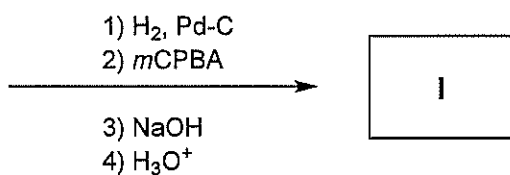
以下に示すスキーム (1) ~ (5) に関して、化合物 **A**~**C**, **E**~**J** の構造式を立体配置を明確にして記せ。また、(5) では反応により化合物の色変化が見られるが、その理由について説明せよ。なお、化合物 **C** は化合物 **D** よりも分子量大きい。また、各反応では主生成物を答えるものとする。



(次頁へ続く)

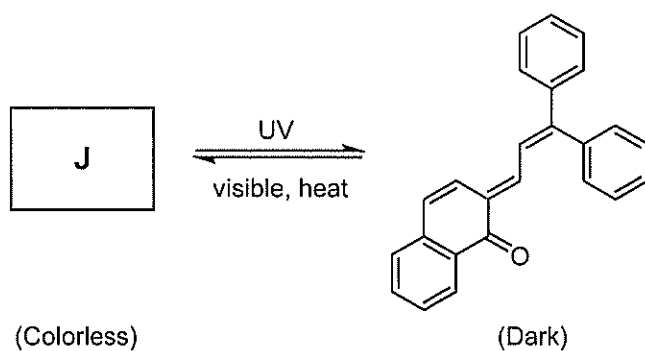


(4)



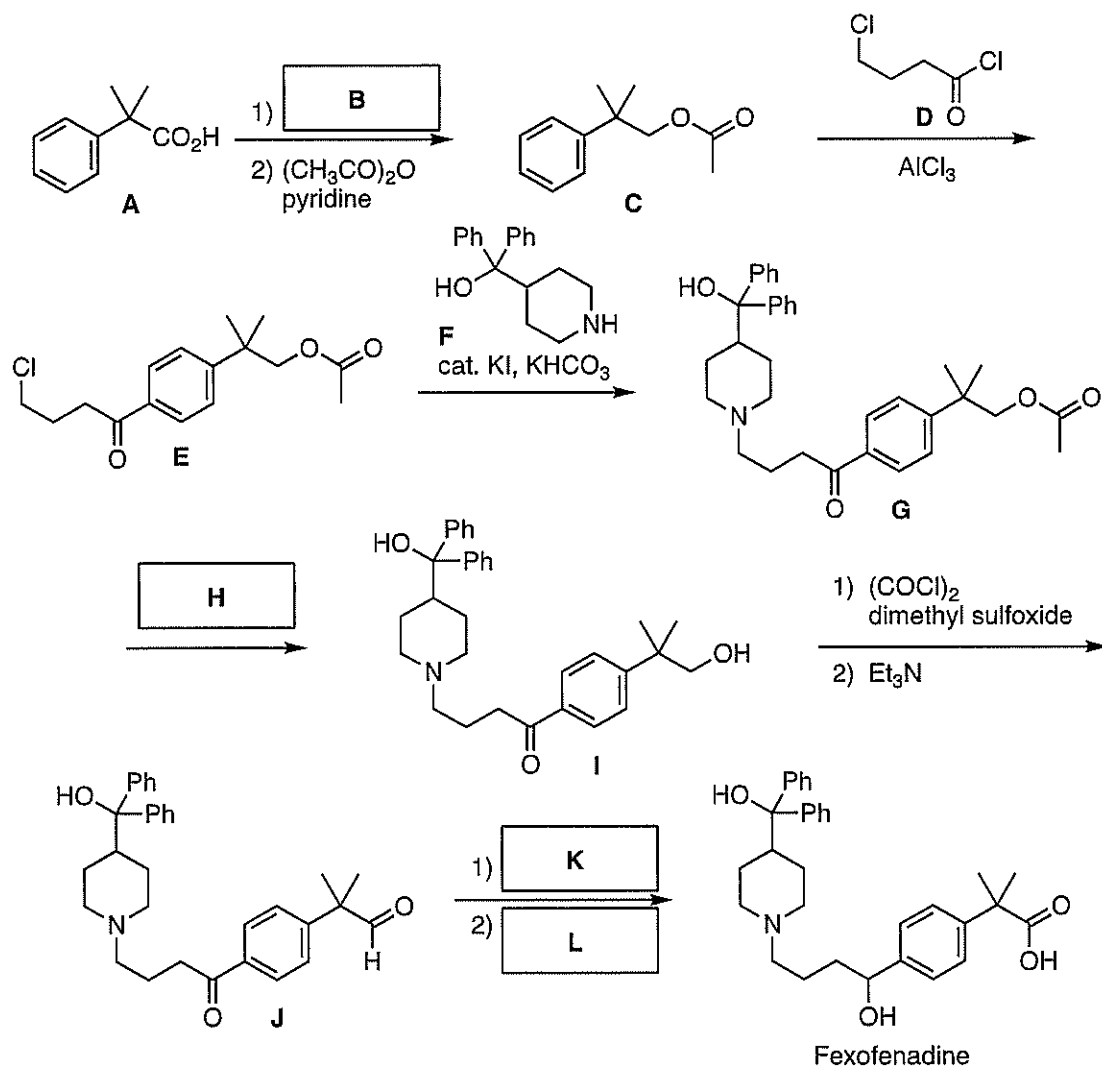
*m*CPBA = *m*-chloroperbenzoic acid

(5)



問題 IV (50点)

抗アレルギー薬アレグラ®の有効成分 Fexofenadine を合成する下記の反応スキームについて、以下の問1～問5に答えよ。



問1 空欄 **B**, **H**, **K** および **L** に当てはまる適切な反応剤を記せ。

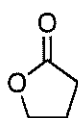
問2 化合物 **C** から化合物 **E** を合成する反応の機構を、構造式と電子の動きを巻矢印で表現する方法で示せ。また、アシル化がアルキル化に優先する理由を、それぞれの反応中間体の性質の違いに基づいて述べよ。

(次頁へ続く)

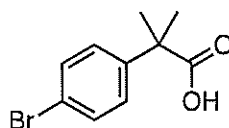
問3 化合物 I から化合物 J を合成する反応の機構を、構造式と電子の動きを巻矢印で表現する方法で示せ。なお、化合物 I を RCH_2OH のように省略して表記してよい。

問4 トルエンを出発物質として化合物 A を得る合成経路を、例のように、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、使用する反応剤に制限はないが、各ステップでの生成物が主生成物となること。解答にあたっては、例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

問5 前頁に示した反応スキームとは異なる合成経路を考案したい。反応スキーム中の化合物 F, 下記の化合物 M および N を用いても Fexofenadine を合成できる。その経路を、例のように、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、使用する反応剤に制限はないが、各ステップでの生成物が主生成物となること。解答にあたっては、例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

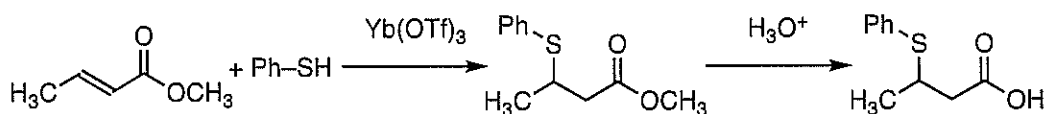


M



N

問4 および問5 に対する例



問題 V (50点)

スチレンの重合に関する以下の問1～問4に答えよ。なお、問1と問2の解答では、ポリマーの末端構造も明記すること。

問1 過酸化ベンゾイルを開始剤に用いたスチレンの重合について答えよ。

- (1) 過酸化ベンゾイルによる活性種の生成と、その活性種がモノマー1分子と反応する開始反応の過程に関して、それぞれの反応機構を化学反応式で示せ。
- (2) 2分子停止反応の機構を化学反応式で解答欄(a)に示せ。また、その名称を解答欄(b)に答えよ。
- (3) 本重合系に四塩化炭素を加えた場合に起こる連鎖移動反応の機構を化学反応式で解答欄(a)に示せ。また、この連鎖移動反応により、生成するポリマーの平均分子量がどのように変化するかを解答欄(b)に説明せよ。

問2 $sec\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ を開始剤に用いたスチレンのリビング重合について答えよ。

- (1) ベンゼン中で重合すると、溶液が赤色を呈し、メタノールを加えると、無色透明に変化した。メタノールの添加により何が起きたのか、その機構を化学反応式で示せ。
- (2) 0.500 mmol の開始剤と 150 mmol のスチレン (分子量 104) を用い、モノマー消費率 70.0%の時に停止した場合、生成ポリマーの理論分子量を答えよ。ただし、ポリマーの理論分子量には、末端基 (開始剤ユニット) は含めないものとする。
- (3) モノマーが定量的に消費された後、エチレンオキシドを加え、次いでメタクリル酸クロリドを加えた場合に得られる生成物の構造を示せ。
- (4) 熱可塑性エラストマーを得るために、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ を2官能性停止剤として用い、スチレンをベースとする ABA 型トリブロックコポリマーを合成したい。スチレンと組み合わせるべきモノマーを下記 (ア) ~ (エ) から選択し、解答欄 (a) に答えよ。また、目的とする ABA 型トリブロックコポリマーの構造を解答欄 (b) に示せ。

(ア) Norbornene, (イ) Isobutene, (ウ) 1,3-Butadiene, (エ) Ethylene

(次頁へ続く)

問3 Ziegler-Natta 触媒によりスチレンを重合すると、イソタクチック構造を持つポリスチレンが得られた。この立体構造をモノマー4連子で示せ。

問4 スチレンとメタクリル酸メチルの1:1混合物に下記(1)～(3)の開始剤を加えると、どのような組成のポリマーが得られるか、それぞれ解答欄(a)に答えよ。また、開始剤から生じる重合活性種の種類とモノマーの反応性を踏まえて、その理由を解答欄(b)に説明せよ。

(1) $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

(3) 2,2'-Azobis (isobutyronitrile)