

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28年度入学資格試験問題

（平成27年8月24日）

有機化学

<<250点>>

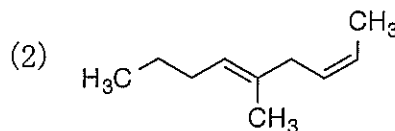
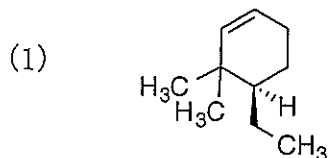
注意：問題は全部で5題あり、すべて必須で選択問題はありません。
この問題冊子の本文は7ページあります。解答はすべて解答冊子の
指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 13：45～15：45）

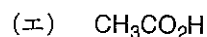
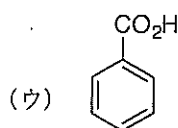
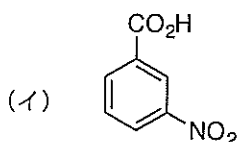
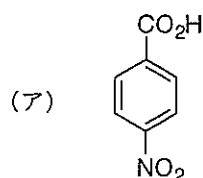
問題 I (50点)

以下の問1～問4に答えよ。

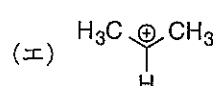
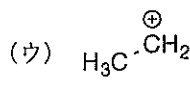
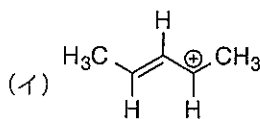
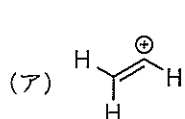
問1 次の化合物の IUPAC 名を英語で記せ。



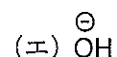
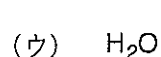
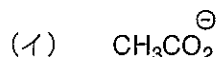
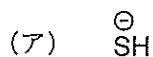
問2 (1) 次の化合物 (ア)～(エ) を水中での酸性度の高い順番に不等号を用いて並べよ。



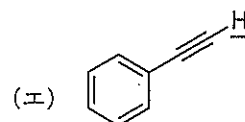
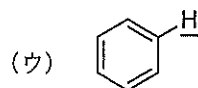
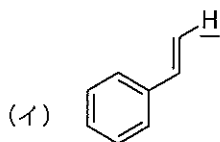
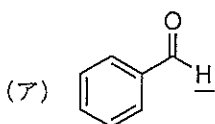
(2) 次の炭素陽イオン (ア)～(エ) を安定性の高い順番に不等号を用いて並べよ。



(3) プロトン性溶媒中で、次の (ア)～(エ) を求核性が高い順番に不等号を用いて並べよ。



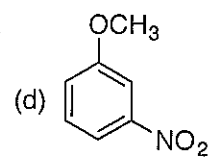
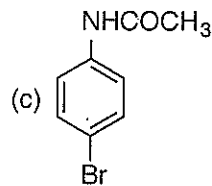
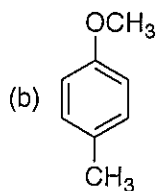
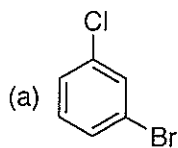
(4) 重クロロホルム中で ^1H NMR を測定した場合、化合物 (ア)～(エ) の下線部のプロトンの化学シフト δ 値が大きな順に不等号を用いて並べよ。



(次頁へ続く)

問3 3,3-Dimethyl-1-butene に対し水中で酸触媒 (H^+) を作用させると、主生成物として生成したのは 2,3-Dimethyl-2-butanol であった。この反応機構を記せ。

問4 次の化合物を濃硫酸/硝酸混合物でモノニトロ化を行った。主生成物の構造式をそれぞれ記せ。



問題Ⅱ (50点)

分子式が C_6H_{12} である三種の化合物 **A**, **B**, **C** がある。このうち、化合物 **A** は *Z* 体であり、化合物 **B**, **C** には、幾何異性体が存在しない。化合物 **A**, **B**, **C** に対して Pd/C 触媒存在下、水素添加を行うと、どの化合物からも化合物 **D** のみを得られ、その分子式は、 C_6H_{14} であった。化合物 **A**, **B**, **C**, **D** のスペクトルは以下のとおりである。問1および問2に答えよ。

化合物 **A**: 1H NMR (in $CDCl_3$) δ 5.31 (dq, 1H), 5.21 (dd, 1H), 2.62 (m, 1H), 1.61 (d, 3H), 0.94 (d, 6H) ppm

化合物 **B**: 1H NMR (in $CDCl_3$) δ 4.70 (d, 1H), 4.66 (d, 1H), 1.99 (t, 2H), 1.71 (s, 3H), 1.45 (tq, 2H), 0.90 (t, 3H) ppm

化合物 **C**: 1H NMR (in $CDCl_3$) δ 5.13 (t, 1H), 1.97 (dq, 2H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 0.93 (t, 3H) ppm

化合物 **D**: ^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 41.5, 27.9, 22.7, 20.6, 14.4 ppm

(s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet)

問1 化合物 **A**, **B**, **C**, **D** の構造式を記し、それぞれの IUPAC 名 (英語) も記せ。

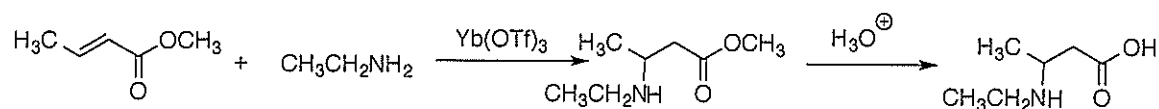
問2 化合物 **C** を化合物 **B** に変換したい。例のように、その変換経路を使用する反応剤と経由する生成物の構造式と共に記せ。

例

問題:

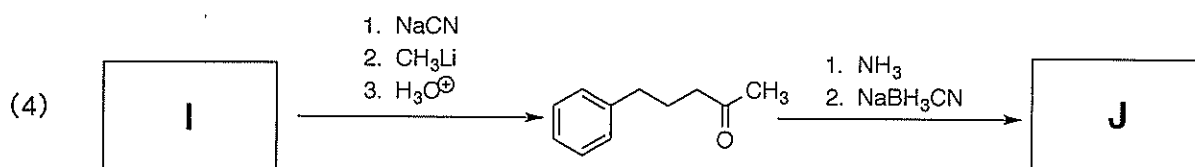
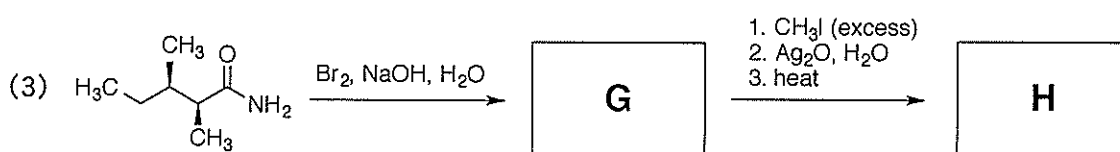
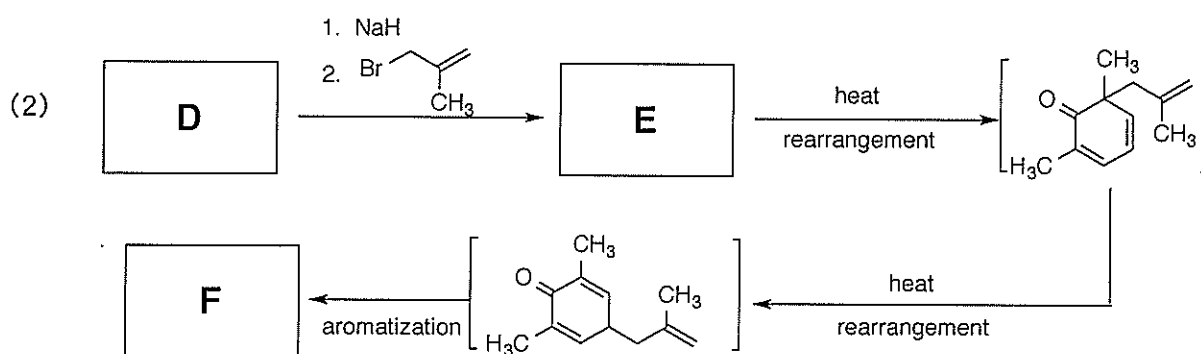
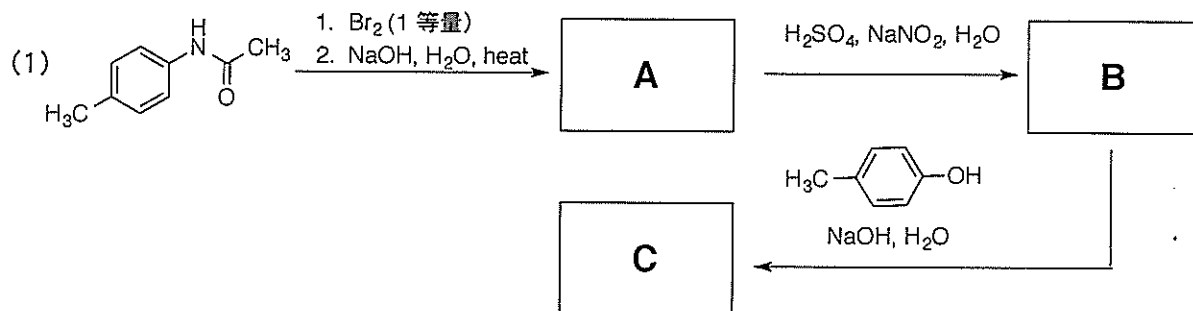
クロトン酸メチルから 3-(エチルアミノ)ブタン酸を合成する経路を記せ。

解答:



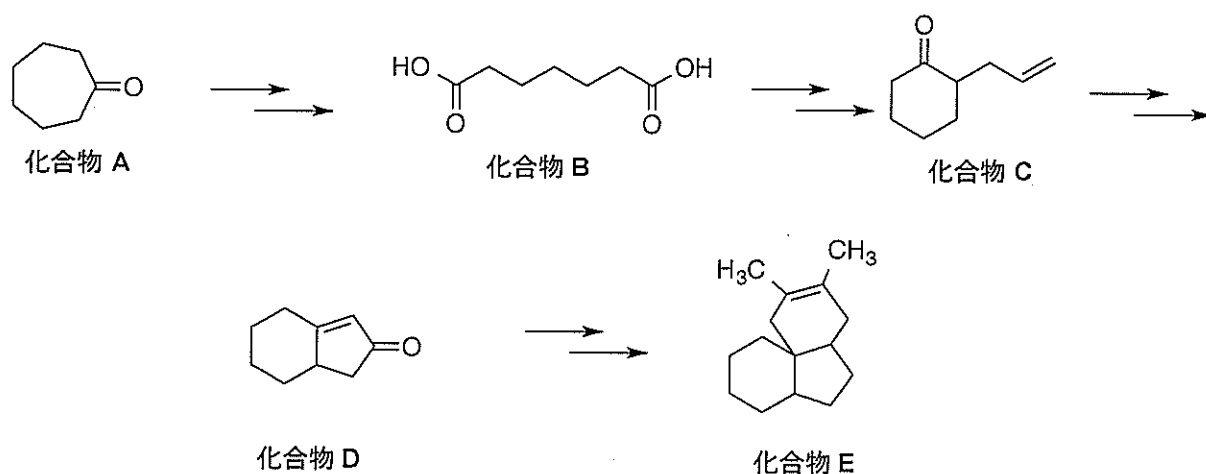
問題Ⅲ (50点)

下記に示す変換式(1)～(4)に関して、空欄A～Jに当てはまる適切な有機化合物の構造式を解答欄に記せ。ただし、G、Hは立体化学をわかるように示せ。



問題IV (50点)

化合物 E の合成を化合物 A から出発して行うこととする。化合物 E には化合物 A の炭素原子が 6 個以上含まれているものとする。合成は、化合物 B, C, D を経て行う。化合物 A から化合物 B, 化合物 B から化合物 C, 化合物 C から化合物 D, 化合物 D から化合物 E へのそれぞれの合成に適切な経路を、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、用いる有機反応剤、無機反応剤に制限はない。また立体化学は考慮しなくてよい。

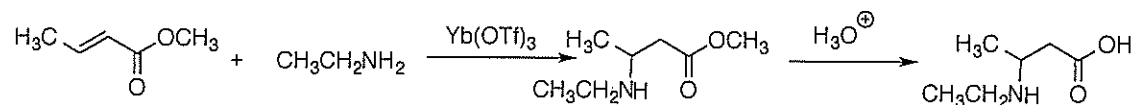


例

問題：

クロトン酸メチルから 3-(エチルアミノ)ブタン酸を合成する経路を記せ。

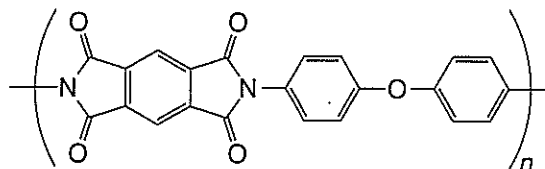
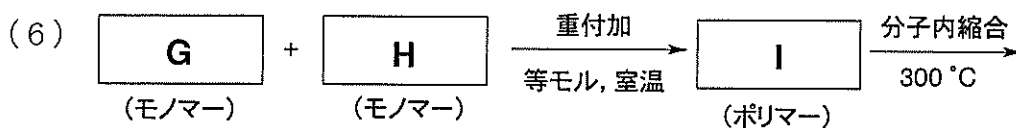
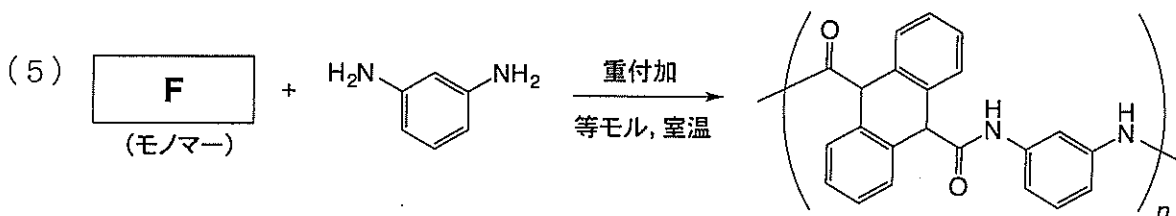
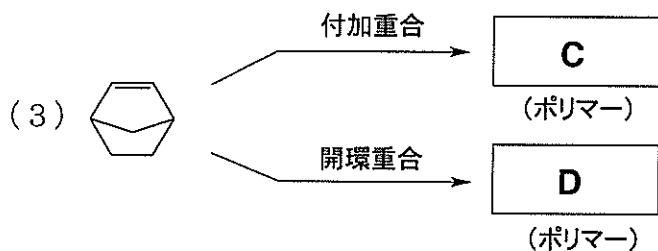
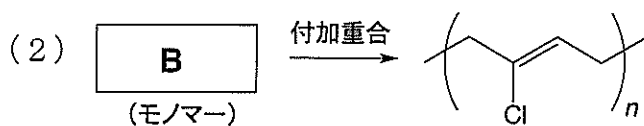
解答：



問題V (50点)

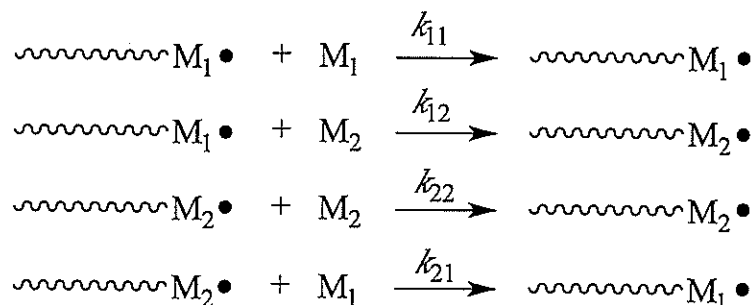
高分子合成に関する以下の問1および問2に答えよ。

問1 以下の(1)～(6)のスキーム中A～Iに該当する構造式を示せ。



(次頁へ続く)

問2 二種類のモノマー M_1 および M_2 のラジカル共重合に対し、成長ラジカルの反応性が末端のモノマー単位のみで決まるとすると、次の四つの成長様式が考えられる。ここで、 $\sim M_1 \bullet$ は末端が M_1 の高分子鎖を、 $\sim M_2 \bullet$ は末端が M_2 の高分子鎖を表し、 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} 、 k_{21} はそれぞれの反応式における反応速度定数を表す。



ここでラジカル濃度の定常状態を仮定すると、モノマーの組成比が変化しないとみなせる重合初期において、共重合体組成 $d[M_1]/d[M_2]$ は M_1 と M_2 それぞれのモル濃度 $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 、モノマー反応性比 r_1 、 r_2 を用いて以下のMayo-Lewisの式で表される。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]}$$

- (1) モノマー反応性比 r_1 、 r_2 をそれぞれ k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} 、 k_{21} を用いて示せ。
- (2) 重合初期に共重合体組成が1:1になる共重合体を合成したい。
 - (a) モノマーの仕込み比によらず共重合体組成を1:1にするには、どのようなモノマー反応性比のモノマーを用いればよいか。Mayo-Lewisの式を用い、算出の過程とあわせて示せ。また、具体的なモノマーの組み合わせの一つを構造式で示せ。
 - (b) Mayo-Lewisの式を用いて、共重合体組成を1:1にするためのモノマーの仕込み条件を示せ。解答欄には算出の過程も示すこと。
- (3) $r_1 = 6.0$ 、 $r_2 = 0.50$ となる M_1 と M_2 の組み合わせに対し、 M_1 と M_2 を1:2のモル比で仕込んでラジカル共重合を行った。Mayo-Lewisの式を用いて、重合初期に得られる共重合体中の M_1 のモル分率を求めよ。解答欄には算出の過程も示すこと。