

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30年度入学資格試験問題

（平成29年8月21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9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下さい。

（試験時間 13：45～15：45）

## 問題 I (45点)

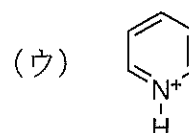
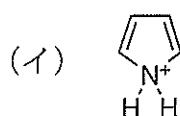
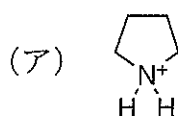
以下の問1～問4に答えよ。

問1 下記の(1)および(2)の【 】内の項目について、化合物(ア)～(ウ)を大きい順に不等号を用いて記せ。

(1) 【水素化における発熱量】

(ア) 1-Butene                      (イ) (*E*)-2-Butene                      (ウ) (*Z*)-2-Butene

(2) 【水溶液中における  $pK_a$  値】



問2 エステルからカルボン酸を得る反応について、下記の(1)および(2)に答えよ。

(1) エステルの加水分解反応を不可逆的に進行させるためには、酸性条件とアルカリ性条件のどちらが適切か、理由とともに述べよ。

(2) *tert*-Butyl acetate を Brønsted 酸存在下で加熱すると、Acetic acid が生じる。構造式と電子の動きを矢印で表現する方法でこの反応機構を示せ。

(次頁へ続く)

問3 Isopropyl methyl ether の合成について下記の (1) および (2) に答えよ。

(1) 下記の (ア) と (イ) のどちらの反応がより収率よく目的物を与えるか、理由とともに述べよ。

(ア) 2-Propanol 溶媒中, Sodium isopropoxide と Bromomethane との反応

(イ) Methanol 溶媒中, Sodium methoxide と 2-Bromopropane との反応

(2) (1) で答えた反応に Sodium iodide を添加したところ, 反応速度が増加した。その理由を述べよ。

問4 (2*R*,3*R*)-3-Bromobutan-2-ol に対して Hydrogen bromide を作用させた。構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で反応機構を示し, 得られる全ての生成物の構造を立体化学が分かるように記せ。

## 問題 II (40点)

以下の問1および問2に答えよ。

問1 化合物 **A**~**E** は、いずれもベンゼン環を有し、互いに構造異性体の関係にある。これらの各種分光測定および質量分析の結果は以下のとおりである。化合物 **A**~**E** の構造式を記せ。

化合物 **A**:

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11–6.76 (m, 4H), 4.80 (s, 1H), 2.25 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.6, 131.1, 127.1, 124.2, 120.9, 115.1, 15.7 ppm.

化合物 **B**:

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.29–7.23 (m, 5H), 4.51 (s, 2H), 3.18 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  140.9, 128.4, 127.4, 127.0, 64.7 ppm.

IR (liquid film)  $3031\text{ cm}^{-1}$  (broad).

化合物 **C**:

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03 (d, 2H), 6.73 (d, 2H), 5.10 (s, 1H), 2.27 (s, 3H) ppm.

MS (EI)  $m/z = 108$  ( $[\text{M}]^+$ ).

化合物 **D**:

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26 (dd, 2H), 6.92 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 3.75 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.7, 129.5, 120.7, 114.0, 55.1 ppm.

化合物 **E**:

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.12 (dd, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.64 (d, 1H), 5.06 (s, 1H), 2.30 (s, 3H) ppm.

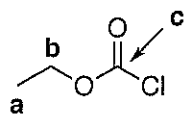
$^{13}\text{C NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.1, 139.9, 129.5, 121.9, 116.3, 112.5, 21.2 ppm.

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

(次頁へ続く)

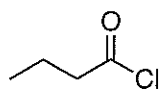
問2 カルボニル化合物 **F**~**J** について以下の (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 化合物 **F** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを Chloroform-*d* 中で測定した。炭素 **a**~**c** の化学シフトを,  $\delta$  (ppm) 値の大きい順に不等号を用いて並べよ。

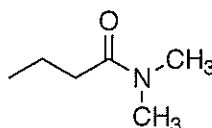


**F**

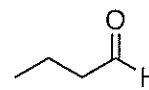
- (2) 化合物 **G**~**I** の赤外吸収スペクトルを液膜法により測定した。カルボニル基の伸縮振動ピークが最も高波数領域に現れる化合物を **G**~**I** から一つ選んで記せ。



**G**

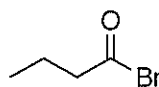


**H**



**I**

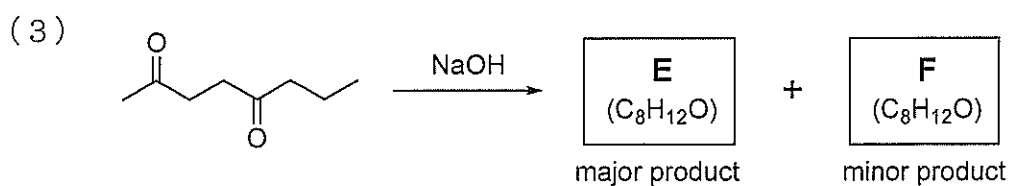
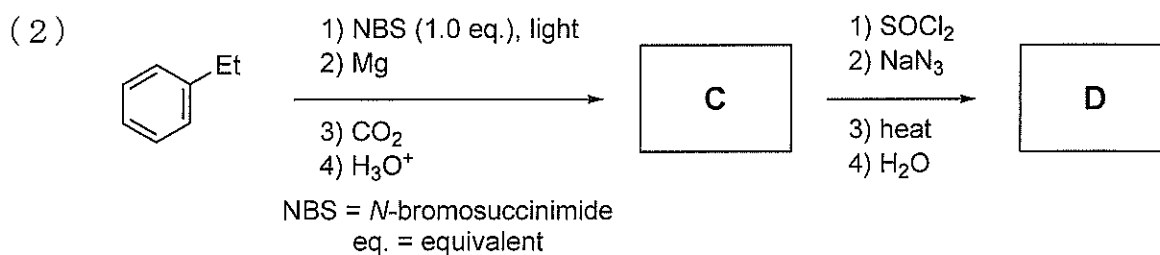
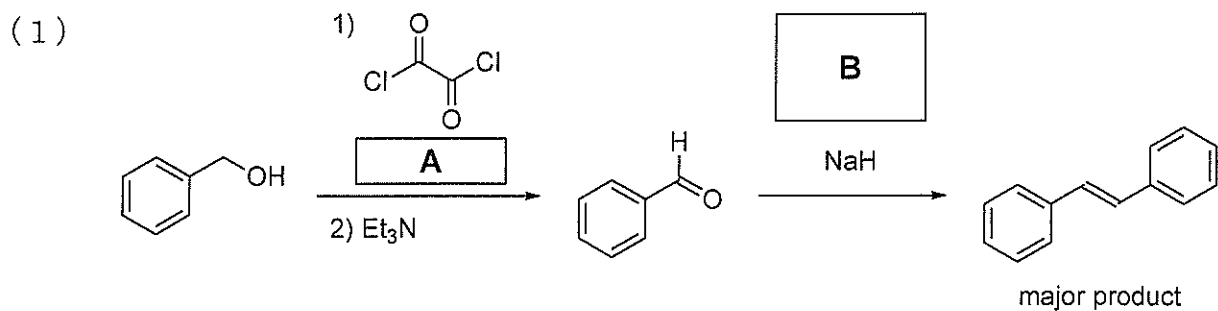
- (3) 化合物 **J** の質量分析を行った。その結果, 分子イオンピークとして  $m/z = 150$  とともに  $m/z = 152$  のピークが同程度の強度で観測された。その理由を説明せよ。



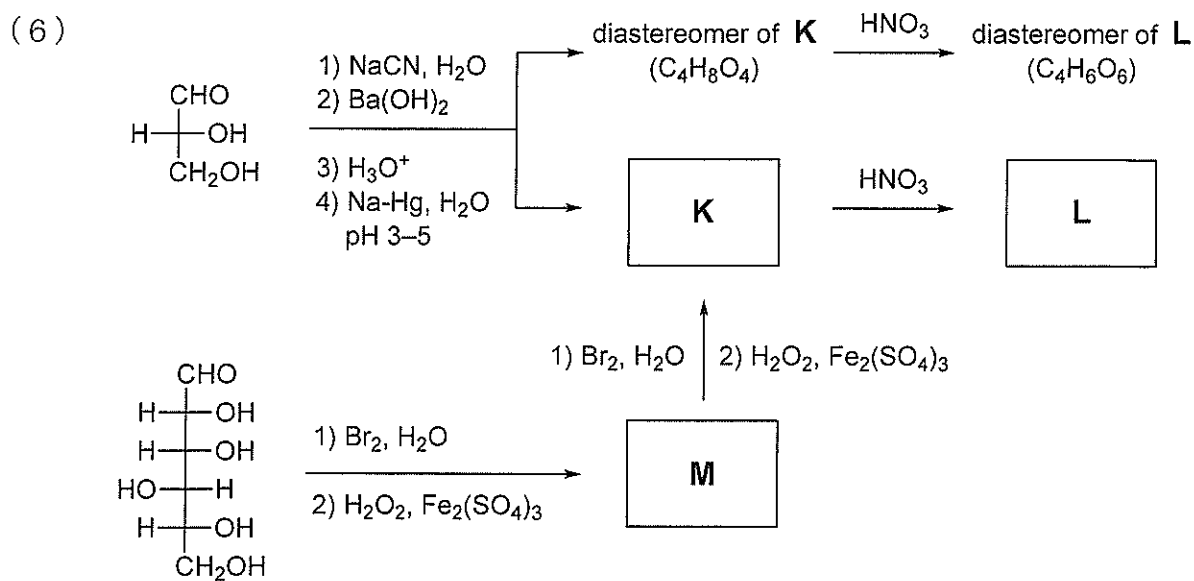
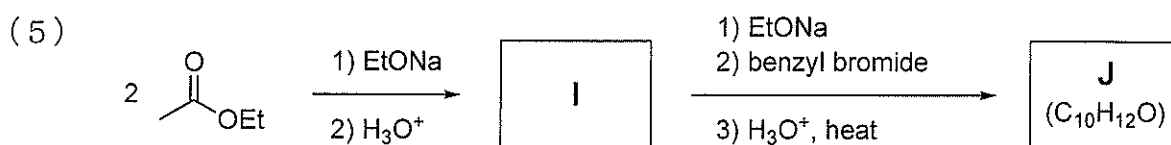
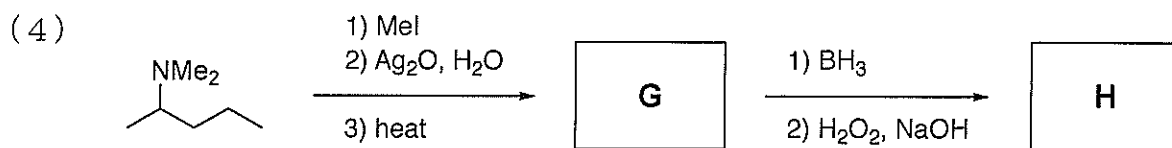
**J**

問題 III (65点)

以下に示すスキーム (1) ~ (6) に関して、空欄 **A** ~ **M** に当てはまる適切な有機化合物の構造式を記せ。なお空欄 **K** ~ **M** は、Fischer 投影式を記すこと。

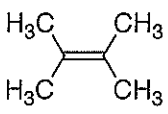
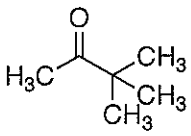
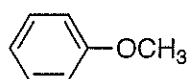
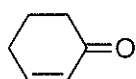
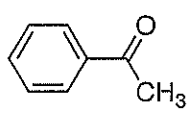
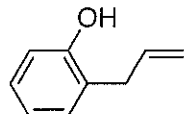

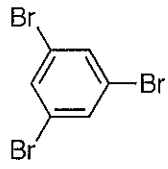
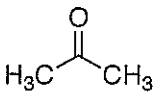
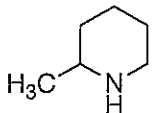


(次頁へ続く)

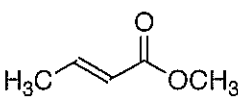
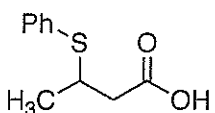
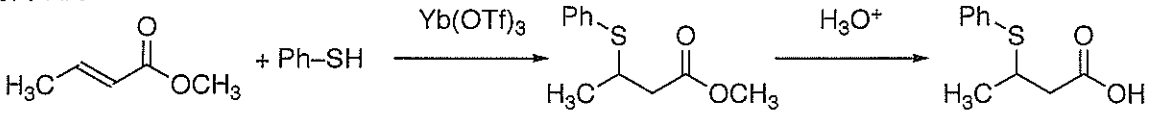


## 問題 IV (50点)

下表の(1)～(5)は、出発原料と目的化合物の組み合わせを示している。それぞれの出発原料から目的化合物を主生成物として得る連続した合成経路を、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。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。

	出発原料	目的化合物
(1)		
(2)		
(3)		
(4)		
(5)		

例

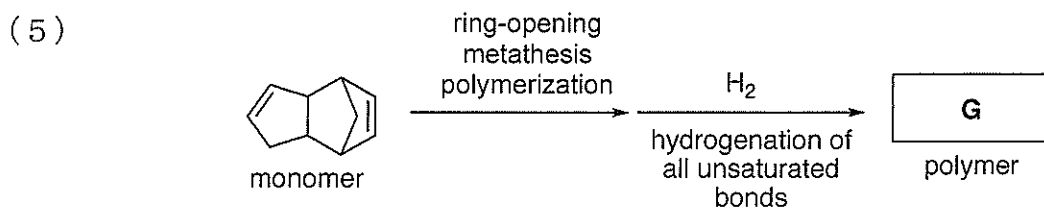
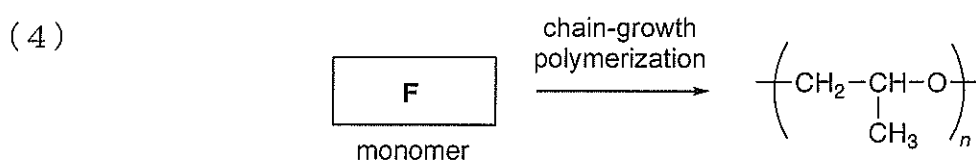
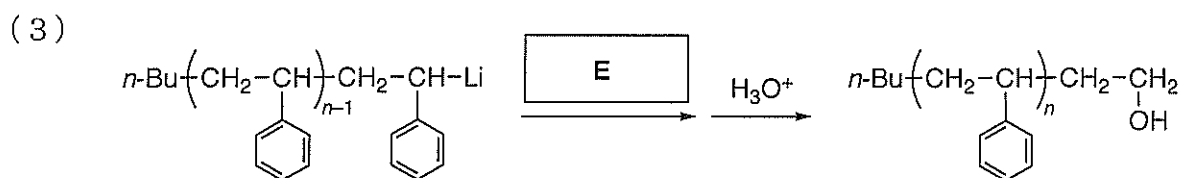
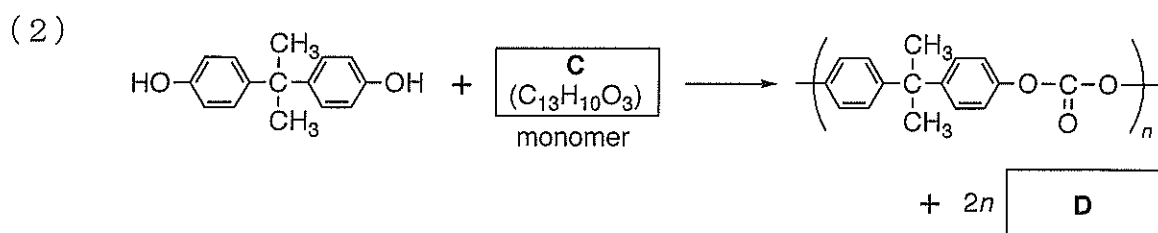
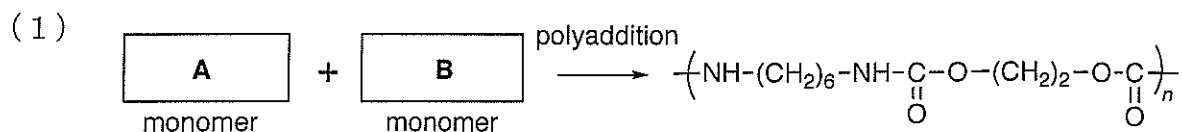
出発原料		目的化合物	
解答例			



## 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 以下に示すスキーム(1)～(5)に関して、空欄A～Gに当てはまる適切な構造式を示せ(必要当量は書かなくてよい)。



(次頁へ続く)

問2 それぞれ異なるモノマー**H**~**K**は、いずれも炭素数が4以下で、連鎖重合に用いられる炭化水素オレフィン(炭素と水素のみからなる不飽和化合物)である。下記に示すそれぞれの特徴を読んで、以下の(1)~(4)に答えよ。

モノマー**H**: 配位重合で合成されるポリマーは汎用樹脂として用いられ、立体規則性を制御することで結晶性が高くなる。ラジカル重合で高分子量のポリマーを合成するのは困難である。

モノマー**I**: 配位重合あるいはラジカル重合で重合させることができる。それぞれの重合で得られるポリマーは汎用樹脂として用いられている。

モノマー**J**: 共役モノマーであり、アニオン重合で重合させることができる。合成ゴムの原料として用いられる。

モノマー**K**: 非共役モノマーで、カチオン重合性を示す代表的なモノマーである。

(1) モノマー**H**の構造式を解答欄(a)に示し、モノマー**H**のラジカル重合で高分子量のポリマーを合成することが困難な理由を解答欄(b)に述べよ。

(2) モノマー**I**のラジカル重合ではどのような反応が起こり、どのような構造のポリマーが生成するか述べよ。

(3) モノマー**J**の構造式を解答欄(a)に、このモノマーのアニオン重合に適した開始剤を下記の(ア)~(エ)から一つ選んで解答欄(b)に示せ。

(ア)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (イ)  $n\text{-BuNH}_2$  (ウ)  $\text{Na/Naphthalene}$  (エ)  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$

(4) モノマー**K**の単独ラジカル重合は困難であるが、適当なモノマーとラジカル共重合を行うと、交互性の高い共重合体を得られる。モノマー**K**の構造式を解答欄(a)に示し、共重合に適した環状モノマーの構造式を解答欄(b)に示せ。