

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

2022年度入学資格試験問題

（2021年8月23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しなさい。

（試験時間 13:45～15:45）

問題 I (50点)

以下の文章を読み、問1～問3に答えよ。

問1 下記の(1)～(4)の【 】内の項目について、提示された化合物のうち、高い、あるいは大きい順に不等号を用いて記せ。

(1) 【 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおける一置換ベンゼンのオルト位の水素の δ 値 (重クロロホルム中)】

(ア) toluene (イ) aniline (ウ) nitrobenzene

(2) 【水素化熱】

(ア) 1-butene (イ) *cis*-2-butene (ウ) *trans*-2-butene

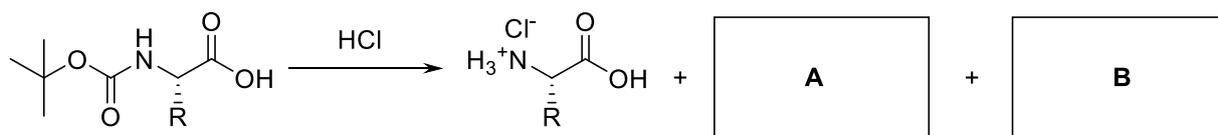
(3) 【80v/v% EtOH / 20v/v% H_2O 中における加溶媒分解の反応速度】

(ア) 2-bromo-2-methylpropane (イ) 2-bromopropane (ウ) bromomethane

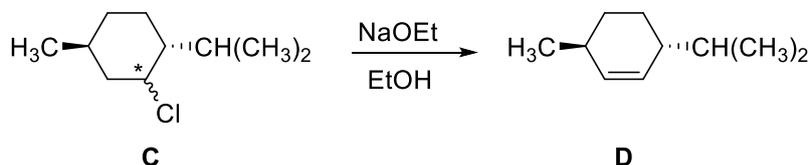
(4) 【同一条件における Diels-Alder 反応の付加体の収率】

(ア) *trans*-1,3-pentadiene (イ) *cis*-1,3-pentadiene

問2 下記に示すように、保護されたアミノ酸では塩酸を作用させると **A** と **B** を生成しながら脱保護反応が進行する。**A** と **B** の構造式とともに、この反応の機構を構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で示せ。



問3 下記の反応において化合物 **D** が選択的に生成した。この時用いた化合物 **C** におけるクロロ基の置換した炭素の絶対配置は、**S** あるいは **R** のどちらであるのが妥当かを記せ。また、その理由を立体化学が明らかとなるように構造式を用いて説明せよ。



問題 II (50点)

以下の文章を読み、問1および問2に答えよ。

化合物 **A** の分子式は $C_6H_{12}O$ である。化合物 **A** を原料とし、下記の変換反応 (ア) ~ (ウ) を行った。その結果、それぞれ化合物 **B**, **C**, **D** のいずれかを主生成物として得た。また、化合物 **A**~**D** のスペクトルの測定結果も示す。

<変換反応>

- (ア) 化合物 **A** に対して、水素ガスを Pd/C 存在下で作用させた。生成物に PCC を作用させた後、得られた化合物に対して *m*-クロロ過安息香酸を作用させ加熱した。
- (イ) 化合物 **A** に対して、*m*-クロロ過安息香酸を作用させた。得られた化合物に対して PCC を作用させた。
- (ウ) 化合物 **A** に対して、ジヨードメタンと亜鉛/銅合金とからエーテル中で調製した反応剤を作用させた。得られた化合物に対して PCC を作用させた。

<化合物 **A**~**D** のスペクトル>

化合物 **A**:

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 5.15 (d, 1H), 4.43 (dq, 1H), 3.62 (bs, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.12 (d, 3H) ppm.

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 132.6, 130.1, 64.9, 26.0, 24.0, 17.7 ppm.

IR (liquid film) 3430 cm^{-1} (broad).

化合物 **B**:

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 3.15 (s, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.15 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 207.2, 70.7, 58.0, 25.0, 22.65, 22.6 ppm.

化合物 **C**:

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 2.2 (s, 3H), 1.8 (dd, 1H), 1.24 (dd, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.82 (dd, 1H) ppm.

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 207.0, 36.0, 27.0, 26.9, 26.8, 24.0, 18.0 ppm.

化合物 **D**:

1H NMR (in $CDCl_3$) δ 3.85 (d, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 0.9 (d, 6H) ppm.

^{13}C NMR (in $CDCl_3$) δ 172.7, 72.0, 28.0, 21.0, 20.0 ppm.

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

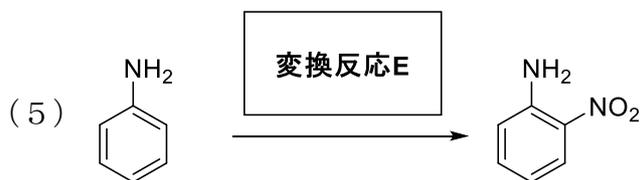
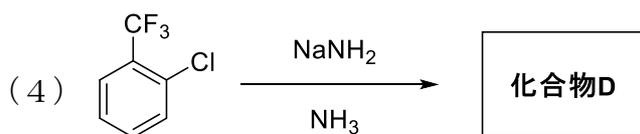
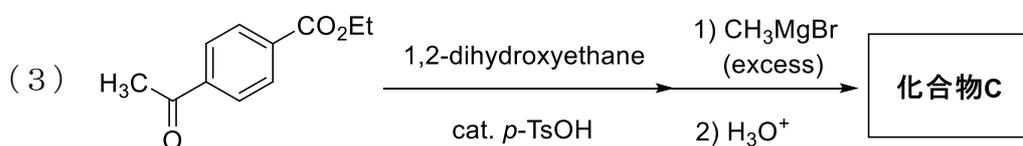
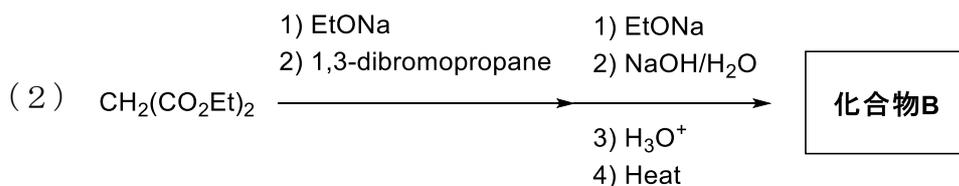
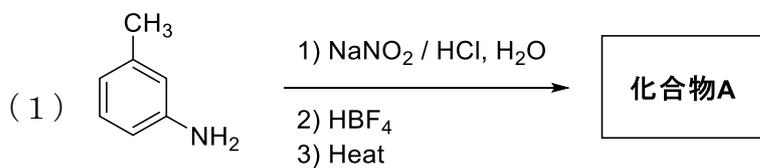
(次頁へ続く)

問1 化合物 **A**～**D** の構造式を記せ。

問2 変換反応 (ア) ～ (ウ) で生じた生成物は化合物 **B**～**D** のどれかを示せ。

問題 III (50点)

以下に示すスキーム (1) ~ (6) に関して、問1~問4に答えよ。



問1 化合物 A~D の構造式を記せ。

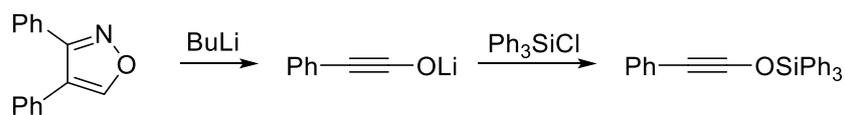
問2 化合物 D の生成する反応機構を構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で記せ。

(次頁へ続く)

問3 スキーム(5)の反応において、anilineを出発物質として、*o*-nitroanilineを得る変換反応Eに対する合成経路を、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。

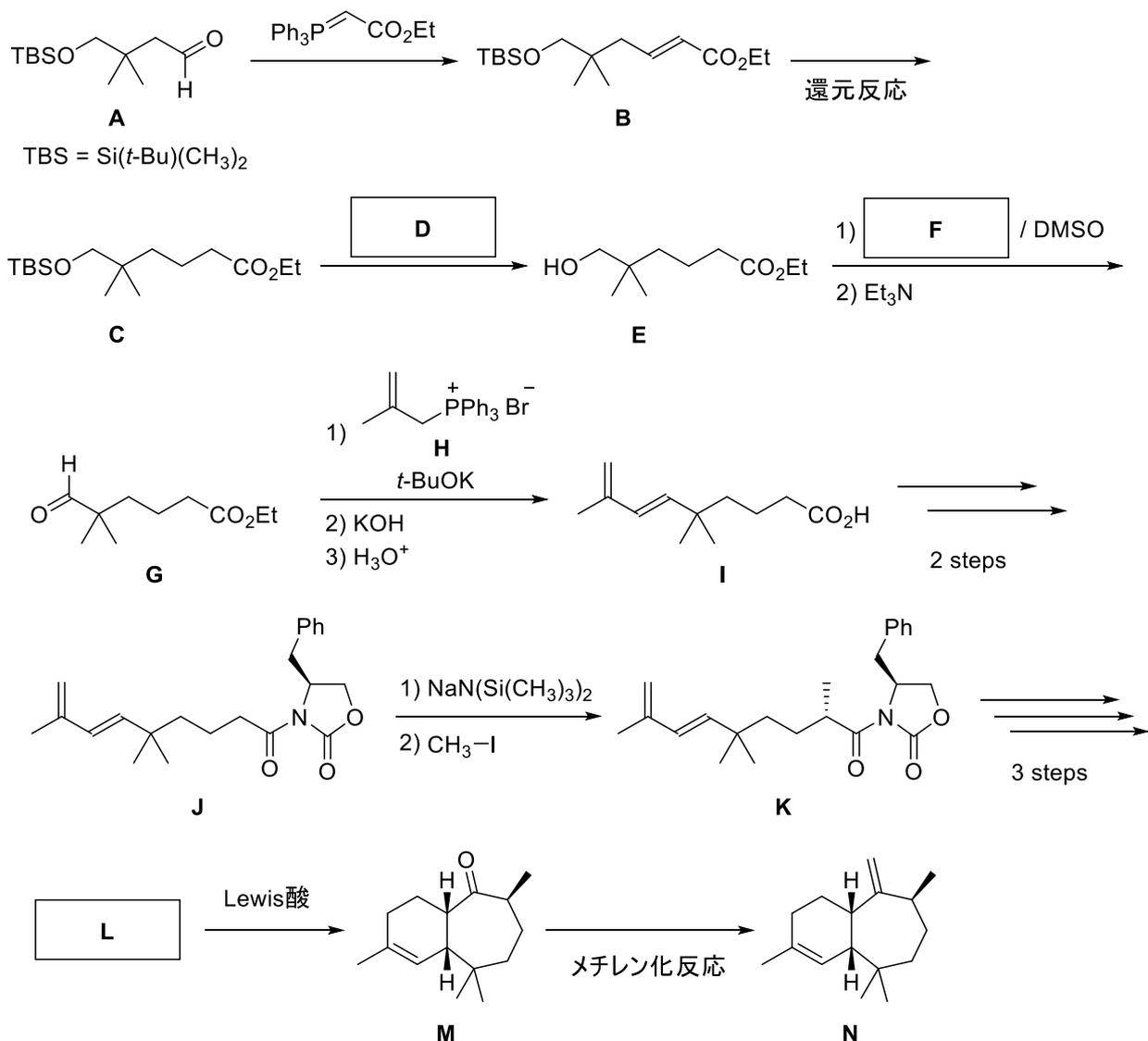
問4 スキーム(6)の反応において、4-methyl-1,1'-biphenylを得るための変換反応Fに対する合成経路を、例のように、使用する反応剤と中間生成物を示しながら記せ。合成経路のステップ数、使用する反応剤に制限はないが、各ステップでの生成物が主生成物となること。また、生成物に原料の*p*-bromotolueneの全ての炭素原子が含まれること。解答にあたっては、例と同様、溶媒および温度等の反応条件は記載しなくてよい。

例



問題 IV (50点)

化合物 **N** は、ハエの性フェロモンである。化合物 **N** 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。



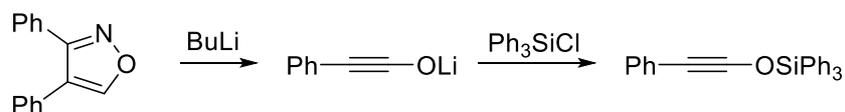
問1 反応剤として用いる化合物 **D** および **F** の構造式を記せ。

問2 化合物 **M** は、Lewis酸存在下、化合物 **L** の分子内 Diels-Alder 反応によって得られる。化合物 **L** の構造式を立体化学が明らかとなるように記せ。

(次頁へ続く)

- 問3 2,2-dimethylpropane-1,3-diol 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。
- 問4 2-methylpropane を出発物質として、化合物 **H** 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。
- 問5 化合物 **J** から化合物 **K** を合成する反応は、Z 体のナトリウムエノラート中間体を経由して進行する。化合物 **K** がジアステレオ選択的に得られる理由を、反応中間体の立体配座に基づいて述べよ。

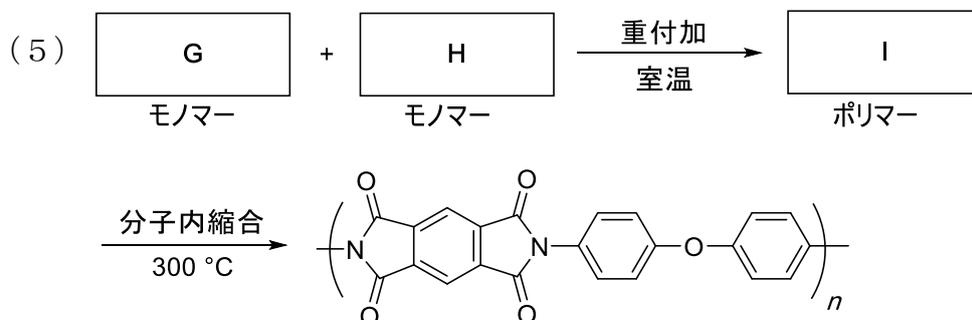
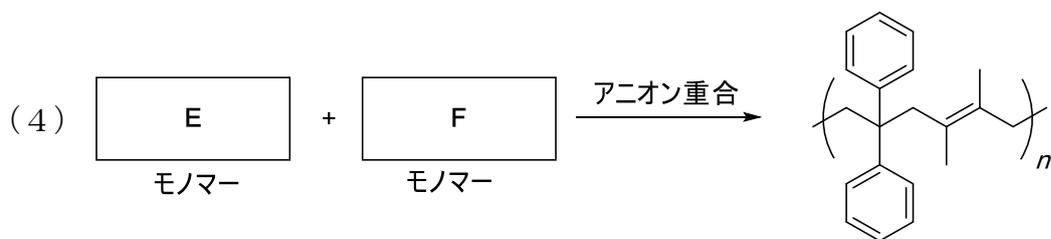
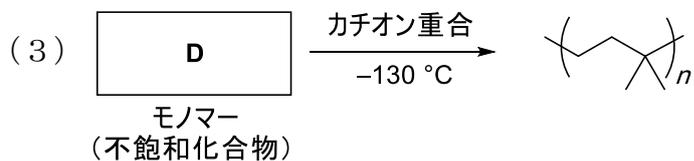
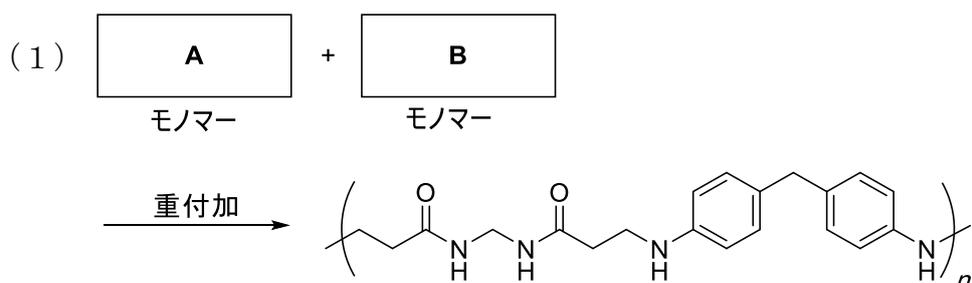
例



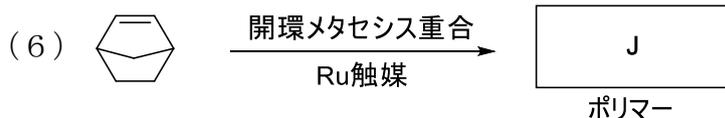
問題 V (50点)

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)～(6)に関して、空欄A～Jに当てはまる適切な構造式を示せ。



(次頁へ続く)



問2 メタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合に関する問いに答えよ。

- (1) アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として用い、MMA のラジカル重合を行った。AIBN から一次ラジカルが生成する反応と、その一次ラジカルが MMA へ付加して成長ラジカルが生成するまでの開始反応を記せ。反応式は、開始剤とモノマー、ラジカル活性種の構造、およびラジカルの不対電子 (●) を用いて示すこと。
- (2) MMA のラジカル重合で起こりうる2種類の二分子停止反応について、その名称と反応式を用いて説明せよ。また、2種類の二分子停止反応のうち、どちらが優先して起こるか述べてよ。成長ポリマー鎖は、例にならって、ポリマー鎖 (波線)、成長末端の MMA 1 ユニット、ラジカルの不対電子 (●) を用いて示すこと。



- (3) 2種類のモノマー M_1 および M_2 を等モル比で混合し、ラジカル共重合を行った。下記 (a) と (b) の共重合において、 M_1 および M_2 の消費速度の傾向と、生成するポリマーの組成について説明せよ。それぞれのモノマー反応性比 r_1 および r_2 は、(a) と (b) に示した値とする。
- (a) MMA (M_1) とスチレン (M_2) の共重合： $r_1 = 0.46$, $r_2 = 0.52$
- (b) MMA (M_1) と酢酸ビニル (M_2) の共重合： $r_1 = 20$, $r_2 = 0.015$