

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29年度入学資格試験問題

（平成28年8月22日）

有機化学

<<250点>>

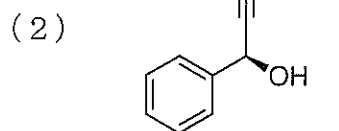
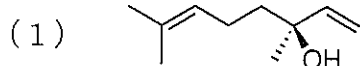
注意：問題は全部で5題あり、すべて必須で選択問題はありませぬ。
この問題冊子の本文は5ページあります。解答はすべて解答冊子の
指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 13：45～15：45）

問題 I (50点)

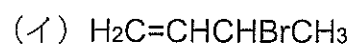
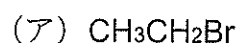
以下の問1～問3に答えよ。

問1 次の化合物の IUPAC 名を英語で記せ。

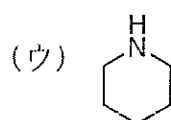
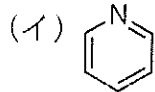
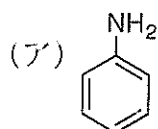


問2 次の(1)～(4)に答えよ。

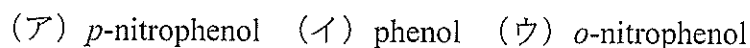
(1) 次の(ア)～(エ)の有機ハロゲン化物をメタノール中で加溶媒分解する反応において、反応速度が大きい順番に記せ。



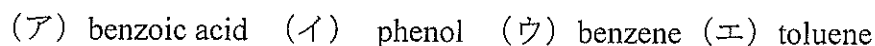
(2) 次の(ア)～(ウ)の化合物を塩基性の大きい順番に記せ。



(3) 次の(ア)～(ウ)の化合物を酸性の大きい順番に記せ。



(4) 次の(ア)～(エ)の化合物をモノニトロ化する反応において、反応速度の大きい順番に記せ。



問3 (1*R*,2*S*,6*S*)-2-bromo-1,6-dimethylbicyclo[4,4,0]decane (化合物 **A**), (1*R*,2*R*,6*S*)-2-bromo-1,6-dimethylbicyclo[4,4,0]decane (化合物 **B**) のそれぞれに NaOEt を作用させて E2 反応を行うとどちらの化合物においても反応が進行する。化合物 **A**, **B** それぞれの構造式を立体化学がわかるように記せ。また、この E2 反応において、反応速度が大きい化合物を示し、その理由を立体配座を示して説明せよ。

問題Ⅱ (50点)

以下の問1および問2に答えよ。

問1 *trans*-1,2-diphenylethene をエポキシ化し、酸性条件で処理したところ、化合物 **A** が得られた。化合物 **A** のスペクトルデータは、下記の通りであった。

(1) および (2) に答えよ。

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 10.0 (d, 1H), 7.2–7.0 (m, 10H), 4.85 (d, 1H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (in CDCl_3) δ 198.0, 136.5, 128.0, 127.0, 126.0, 64.0 ppm

IR (film) 1720 cm^{-1} , マススペクトル m/z 196 (M^+)

(1) 化合物 **A** の構造式と IUPAC 名を英語で記せ。

(2) 化合物 **A** は *trans*-1,2-diphenylethylene epoxide が酸性条件で変化して得られたものと考えられる。この反応機構を、構造式と電子の動きを矢印で表現する方法で記せ。

問2 benzyl alcohol (PhCH_2OH) から、複数の変換反応を経て化合物 **B** を得た。化合物 **B** は、炭化水素であり、その ^1H および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルは、下記の通りであった。(1) および (2) に答えよ。

$^1\text{H NMR}$ (in CDCl_3) δ 7.5–7.0 (m, 5H), 5.27 (d, 1H), 5.05 (d, 1H), 2.50 (q, 2H), 1.10 (t, 3H) ppm

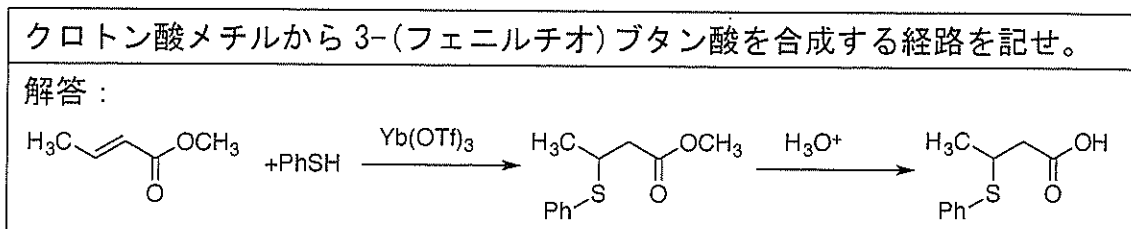
$^{13}\text{C NMR}$ (in CDCl_3) δ 150.0, 141.5, 128.2, 127.2, 126.0, 110.9, 28.0, 12.9 ppm

マススペクトル m/z 132 (M^+)

(1) 化合物 **B** の構造式と IUPAC 名を英語で記せ。

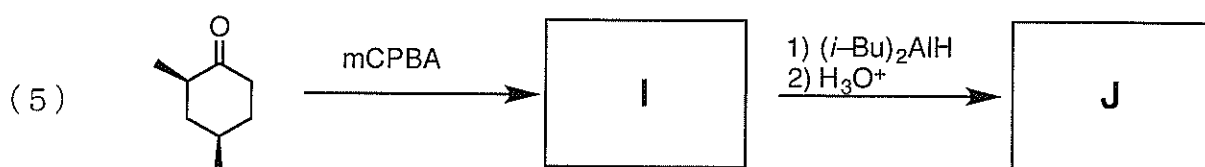
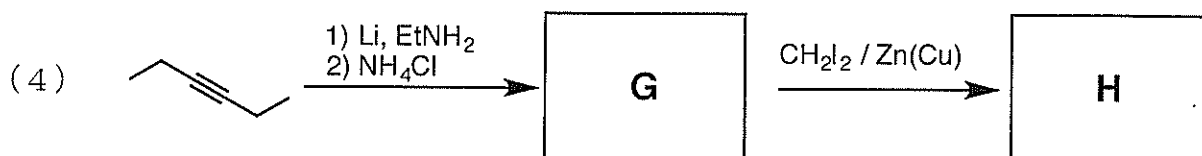
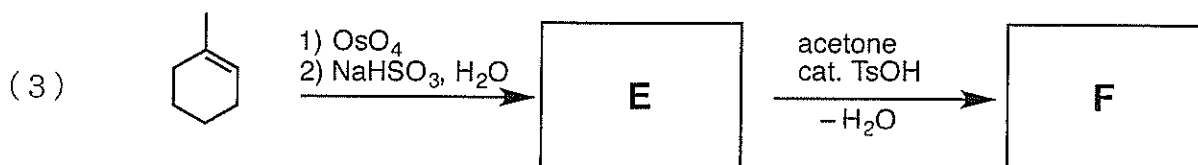
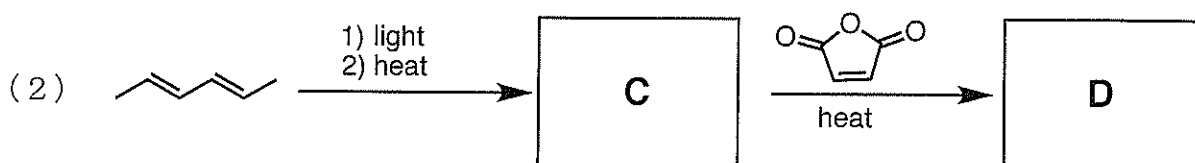
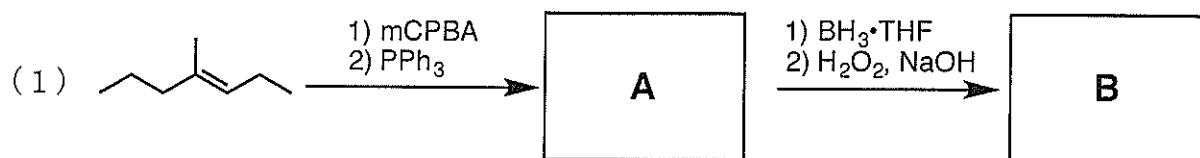
(2) benzyl alcohol から化合物 **B** に至る合成スキームを、下の例のように使用する反応剤と中間生成物を示しながら記せ。但し合成経路のステップ数、使用する有機反応剤、および無機反応剤に制限はない。

例



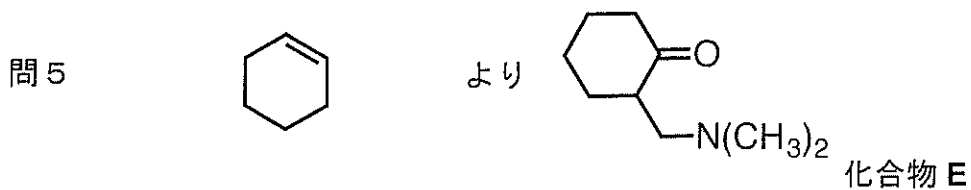
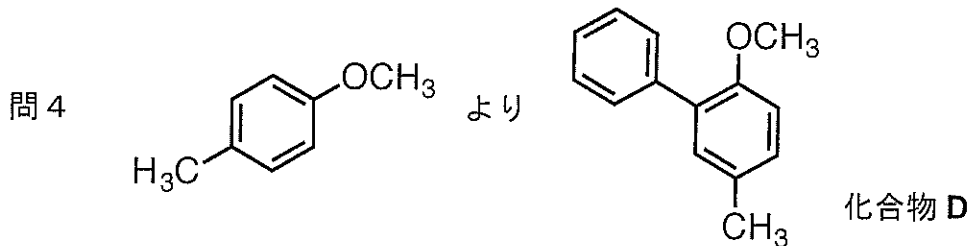
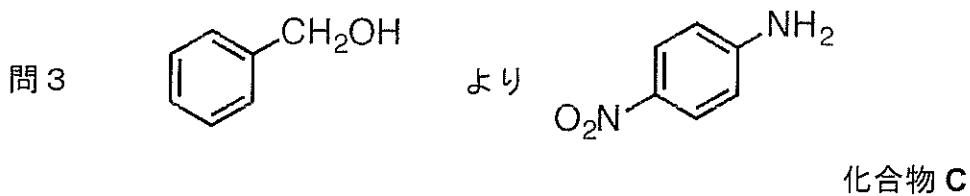
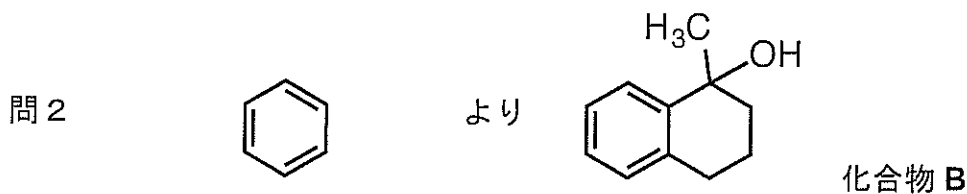
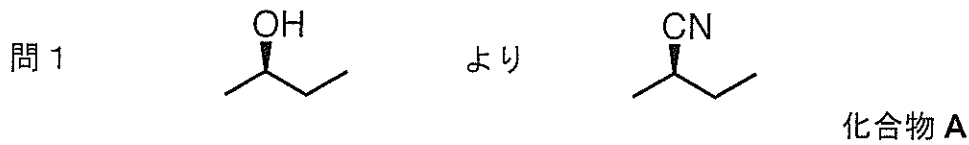
問題Ⅲ (50点)

以下に示すスキーム(1)～(5)に関して、空欄A～Jに当てはまる有機化合物の構造式を相対的な立体化学がわかるように記せ。

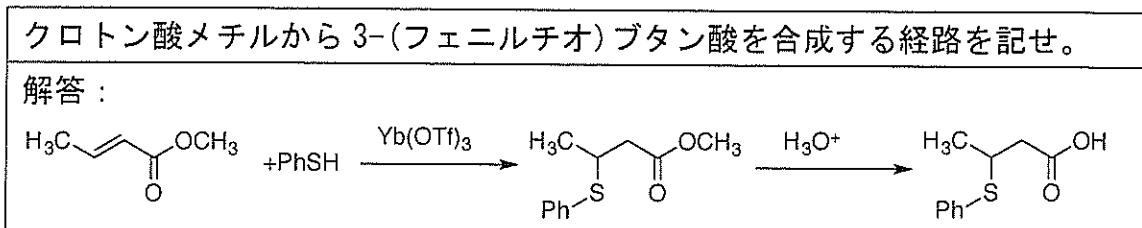


問題IV (50点)

次の問1～問5にそれぞれ示す原料から目的化合物A～Eを選択的に合成する適切な経路を、下の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、使用する有機反応剤および無機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。また立体化学に関しては問1以外では考慮しなくてよい。



例



問題 V (50点)

高分子合成に関する以下の問 1～問 3 に答えよ。

問 1 過酸化ベンゾイルを開始剤として用いるアクリル酸メチルの重合に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 開始反応, 停止反応機構を示せ。
- (2) この重合では副反応としてバックバイティングが起こる。その機構と, これが高分子構造に及ぼす影響を簡単に説明せよ。

問 2 $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ を開始剤とするビニルモノマーの重合に関する以下の問いに答えよ。

- (1) イソブテンをモノマーとして用いた場合の開始反応の機構を示せ。
- (2) イソブテンとビニルエーテルを用いた場合, どちらのモノマーの活性が高いか, 理由と共に答えよ。

問 3 下式に示した開始剤 **A** とモノマー **B** との反応により生成する高分子 **C_n** は,
① 生成ポリマーの分子量がモノマーの消費に比例すると共に分子量分布が狭い。
なお, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ は強塩基であり, 先ず全ての **B** をアミン水素の脱プロトン化によりリチウムアミド **B'** に全て変換する。次に **A** と **B'** とが一分子ずつ反応し, 電荷を帯びない分子 **C₁** を生成し, 以後 **B'** が反応を繰り返し, 重合が進行し, ポリマー **C_n** が生成する。

- (1) 開始反応である **C₁** の生成する機構を示せ。
- (2) **B'** 同士の反応と, **C_m** ($m < n$) と **B'** との反応を考慮し, 下線部①のような性質を持つポリマー **C_n** が生成する理由を簡潔に説明せよ。

