

# 令和6年度創成科学研究科理工学専攻博士前期課程入学試験問題

## 有機化学

(一般入試)

(理工学専攻 応用化学システムコース)

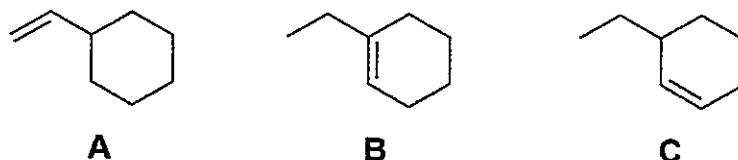
### (注意事項)

1. 問題冊子は、係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は、この表紙を除いて 6 枚である。
3. 問題冊子に、印刷不鮮明やページの落丁及び汚れ等に気づいた場合は、手を上げて試験監督者に申し出ること。
4. 解答は、用紙の指定された番号の解答欄に書くこと。指定された解答欄以外に書いたものは採点しない。
5. 解答開始後、用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
6. 配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	
------	--

## 有機化学 その1

第1問 分子式  $C_8H_{14}$  で表されるアルケン **A**~**C** について、以下の設問に答えよ。



(1) **A**~**C** のうち、アルケンとして最も安定な化合物と最も不安定な化合物をそれぞれ記号で示せ。また、それらを IUPAC 命名法に従って英語で命名せよ。

(2) **A**~**C** のうち、キラルな化合物を記号で示せ。また、立体配置がわかるようにエナンチオマー対の構造式を示し、それぞれの立体配置を *R/S* 表記法で示せ。

(3) **A**~**C** のうち、水和により第一級アルコールへと変換できる化合物を記号で示せ。また、この反応を効率よく行う方法を具体的な試薬等を用いた反応式で示せ。

(4) **B** と *m*-クロロ過安息香酸との反応ではキラル化合物 **D** が得られた。さらに、**D** を塩基性水溶液で処理することでキラル化合物 **E** が得られた。**D** の一方のエナンチオマーから **E** が生成する反応について、電子の動きを表す曲がった矢印を用いて反応機構を示せ。ただし、反応物や生成物の立体化学がわかるように示すこと。

(5) **A**~**C** は二重結合の位置が互いに異なるが、臭化水素 (HBr) と反応させるといずれも同じ化合物 **F** を与える。その理由を説明し、**F** の構造式を示せ。

---

[第1問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分に書くこと)

小計	
----	--

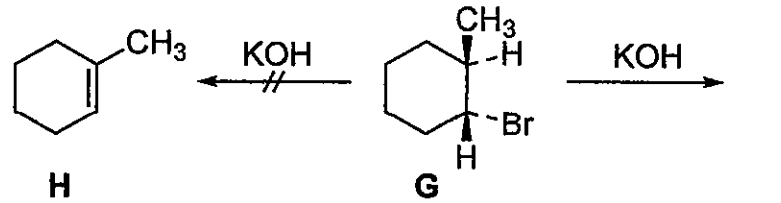
点	
---	--

受験番号	
------	--

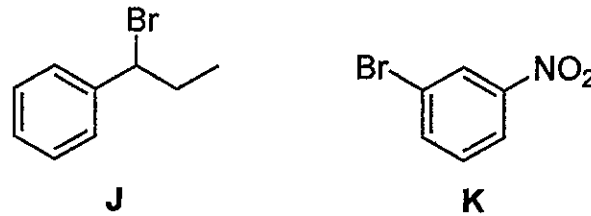
## 有機化学 その2

第2問 臭化アルキルおよび臭化アリールに関する以下の設問に答えよ。

(1) 化合物 **G** と KOH との反応では、Zaitsev 型脱離生成物であるアルケン **H** ではなくアルケン **I** が得られる。その理由を説明し、**I** が生成する機構を示せ。



(2) ベンゼンを出発原料として化合物 **J** および **K** を効率よく合成する方法を、具体的な試薬等を用いた反応式でそれぞれ示せ。ただし、合成法は一段階とは限らない。



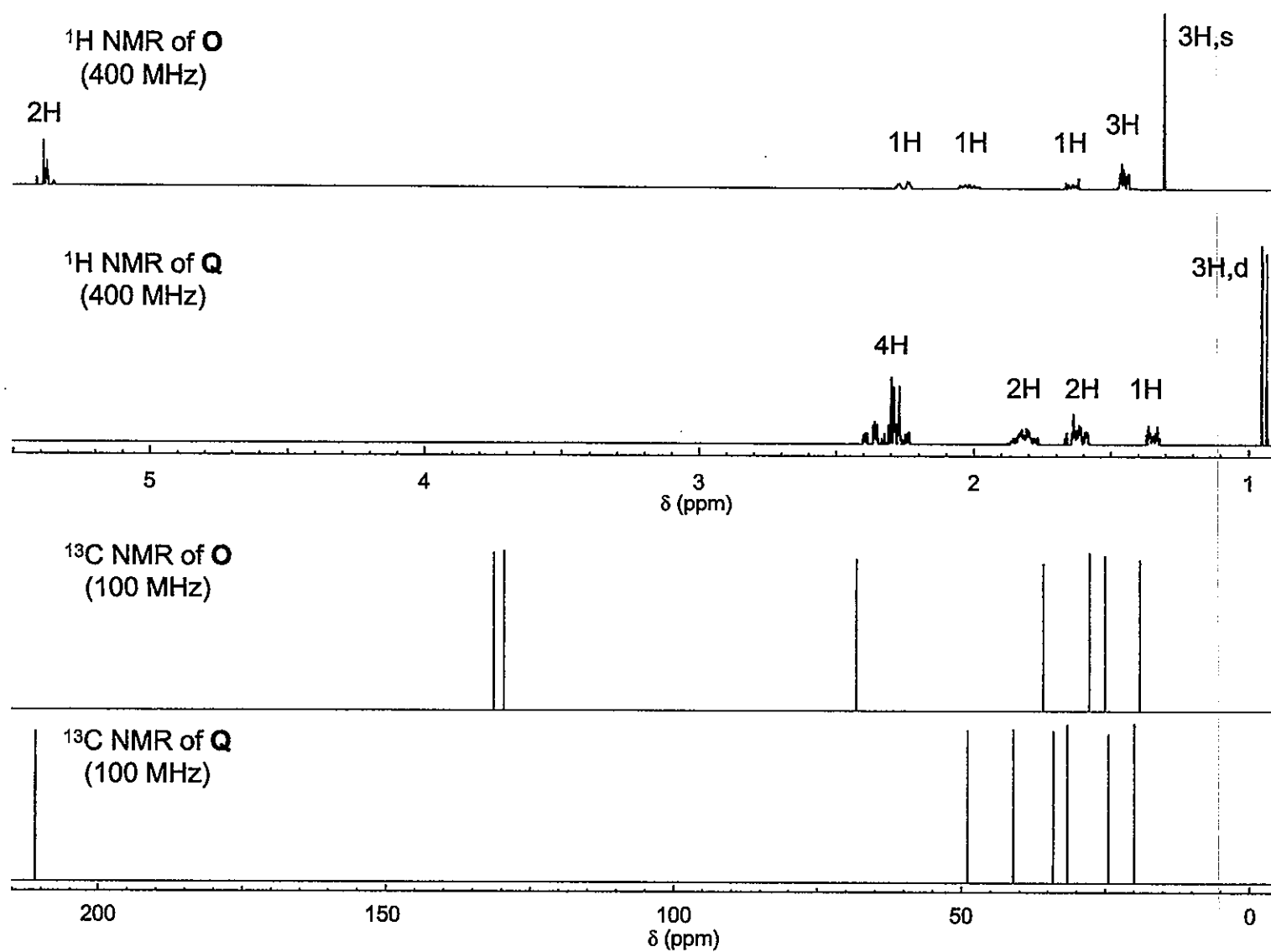
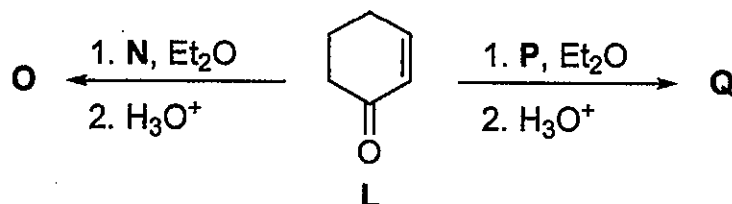
[第2問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

## 有機化学 その3

第3問 化合物Lに臭化アルキルMから調製した試薬Nを反応させると、化合物Oが選択的に得られた。一方、Mから調製した試薬PをLに反応させると、Oの構造異性体である化合物Qが選択的に得られた。<sup>1</sup>Hおよび<sup>13</sup>C NMRスペクトルを参考にして、OおよびQの構造式をそれぞれ示せ。ただし、交換性<sup>1</sup>H核のシグナルは観測されないものとする。また、MからNおよびPを調製する反応式をそれぞれ示せ。



[第3問の解答は用紙その4に書くこと]

受験番号	
------	--

## 有機化学 その4

---

[第3問の解答箇所]

化合物 **O** の構造式 :

化合物 **Q** の構造式 :

臭化アルキル **M** から試薬 **N** を調製する反応式 :

臭化アルキル **M** から試薬 **P** を調製する反応式 :

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

## 有機化学 その5

第4問 官能基 A を2つもつモノマー ( $M_A$ ) と官能基 B を2つもつモノマー ( $M_B$ ) とを用いた重縮合を考える。縮合反応は官能基 A と B との間でのみ1対1のモル比で進行し、環化反応は無視できるものとする。反応開始前の  $M_A$  と  $M_B$  の分子数をそれぞれ  $N_A$  および  $N_B$ , 官能基 A と B の個数をそれぞれ  $c_A$  および  $c_B$ , そのモル比 ( $c_A/c_B$ ) を  $r$  ( $0 < r \leq 1$ ), 反応度を  $p$  として、以下の設問に答えよ。なお、式を書くだけでなく考え方を文章で説明すること。

- (1) 反応開始前に系中に存在した分子数を  $c_A$  と  $r$  を用いて表せ。
- (2)  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ) の定義を説明せよ。
- (3)  $p$  のときに未反応のまま残っている官能基 A の数を  $c_A$  および  $p$  を用いて表せ。
- (4)  $p$  のときに未反応のまま残っている官能基 B の数を  $c_A$ ,  $p$  および  $r$  を用いて表せ。
- (5)  $p$  のときの数平均重合度  $x_n$  を  $p$  と  $r$  を用いて表せ。なお、 $M_A$  と  $M_B$  を等モルで用いたときには、 $x_n = 1/(1-p)$  となることに留意すること。

---

[第4問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

## 有機化学 その6

第5問 ラジカル重合の開始剤に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 代表的な開始剤である 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) の開始剤効率は約 0.6 である。開始剤効率が 1.0 より低い理由について、反応式を用いて説明せよ。
- (2) 過硫酸カリウムの 10 時間半減期温度は 69°C である。この温度における分解速度定数  $k_d$  を有効数字 2 桁で求めよ。単位と計算の過程も示すこと。ただし、 $\ln 2$  は 0.69 とする。
- (3) ある水溶性ビニルモノマーのラジカル重合を水溶液中、過硫酸カリウムを開始剤に用いて室温で行いたい。どうすればそれが可能になるか、具体的な試薬等を用いた反応式を示して説明せよ。

第6問 アニオン重合に関する以下の設問に答えよ。

- (1) ブチルリチウムを開始剤に用いたメタクリル酸メチルの重合はリビング重合にならない。この原因となる開始過程および成長過程の副反応をそれぞれ反応式で示せ。
- (2) 1,3-ブタジエン (A) とスチレン (B) の A-B-A 型トリブロック共重合体の合成法を、具体的な試薬等を用いた反応式で示せ。

---

[第5問と第6問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---