

令和5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)

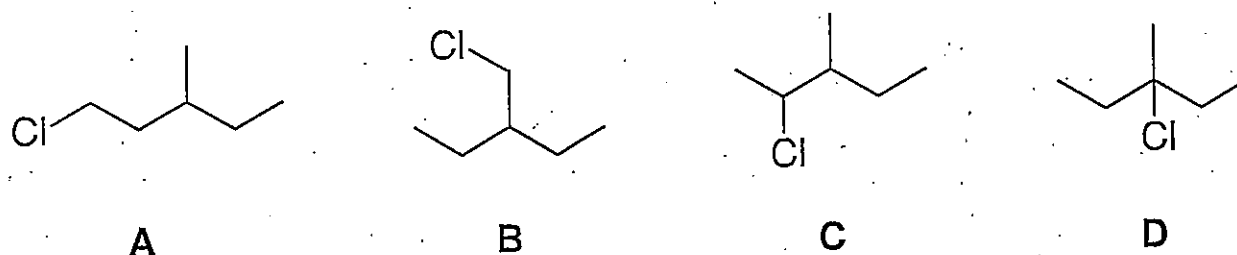
(注意事項)

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 3-メチルペンタンのラジカル塩素化反応で得られるモノ塩素化物 A~D について、以下の設問に答えよ。ただし、アルカンのラジカル塩素化反応における水素の相対反応性は、第一級：第二級：第三級 = 1.0 : 3.5 : 5.0 とする。



- (1) A および B について、IUPAC 命名法に従った化合物名をそれぞれ英語で書け。
- (2) エナンチオマーが存在する化合物をすべて記号で示せ。また、立体配置がわかるようにすべてのエナンチオマー対の構造式をかき、それぞれの立体配置を *R/S* 表記法で示せ。
- (3) A~D の生成比を予測せよ。ただし、計算の過程も示すこと。
- (4) 分子式 C_8H_{12} のアルケン E を共通の原料として用い、A および C を合成する方法をそれぞれ具体的な試薬等を用いた反応式で示せ。

[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)

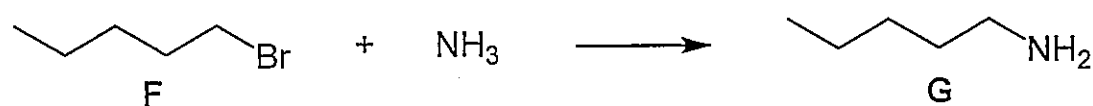
小計	点
----	---

受験番号	
------	--

有機化学 その2

第2問 第一級アミンの合成に関する以下の設問に答えよ。ただし、合成法は具体的な試薬等を用いた多段階の反応式で示すこと。

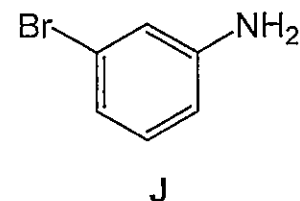
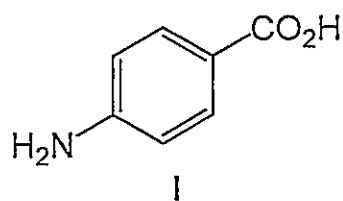
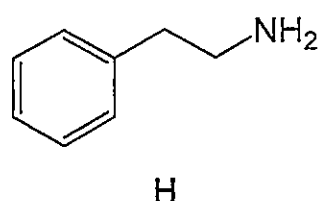
(1) 以下に示す臭素化物 **F** とアンモニアとの反応ではアミン **G** を効率よく合成できない。



(a) この反応で生成する **G** 以外の主な生成物を構造式で示せ。

(b) **F** から **G** を効率よく合成する方法を示せ。

(2) トルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) を出発原料として以下に示すアミンを効率よく合成する方法を考える。なお、各段階で副生する少量の位置異性体は分離可能とする。

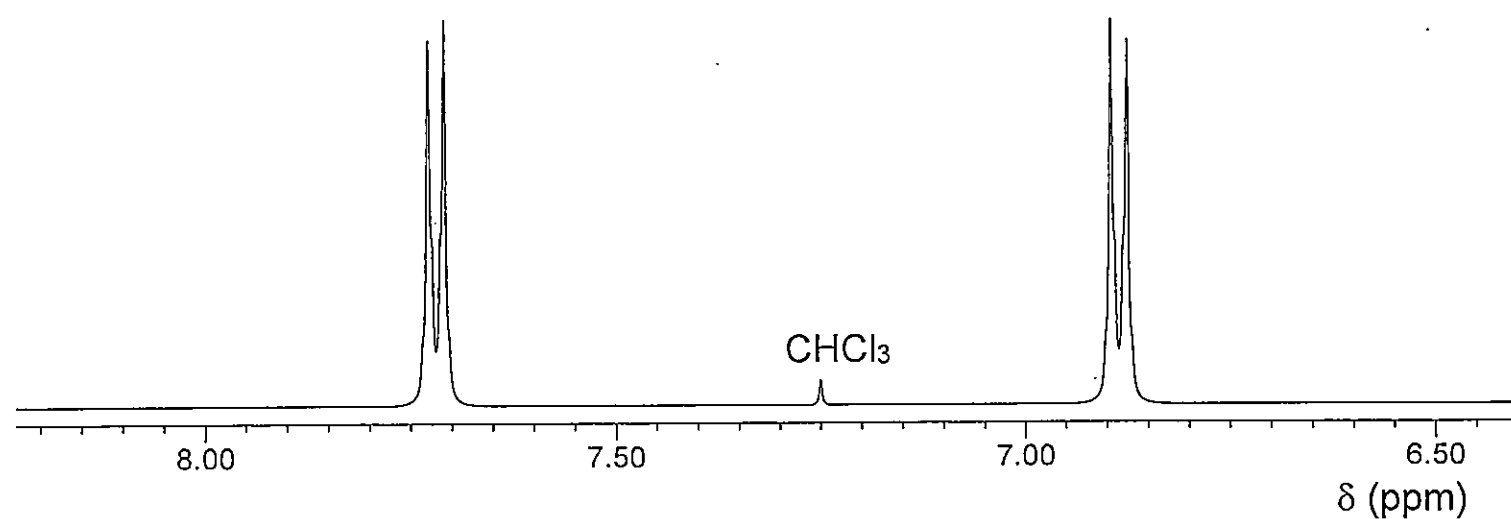


(a) **H** の合成法を示せ。

(b) **I** の合成法を示せ。

(c) **J** の合成法を示せ。

(d) 下図は ^1H NMR スペクトル (400 MHz, CDCl_3) の芳香族領域の拡大図である。**H**, **I**, **J** のいずれのスペクトルかを答えよ。また、判断の根拠を簡潔に述べよ。



【次ページに続く】

受験番号	
------	--

有機化学 その3

第 2 問 (続き)

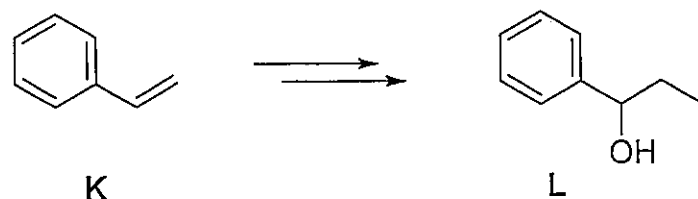
[第 2 問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

有機化学 その4

第3問 化合物Kから化合物Lを合成する方法は複数ある。このうち、効率的に合成できる二つの経路を具体的な試薬等を用いた多段階の反応式で示せ。ただし、それぞれの経路の炭素-炭素結合形成段階では互いに異なる中間体を経由すること。



[第3問の解答箇所] (裏面を使っても良いが、紙面の下半分を書くこと)

小計	点
----	---

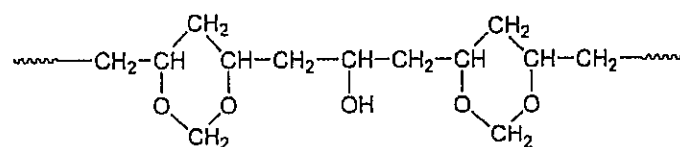
受験番号	
------	--

有機化学 その5

第4問 Kevlar® [poly(*p*-phenylene terephthalamide)] は、米国 DuPont 社によって開発された全芳香族ポリアミド（アラミド）である。以下の設問に答えよ。

- (1) Kevlar®の合成法を、具体的な試薬等を用いた反応式で示せ。
- (2) Kevlar®から高強度繊維を製造する具体的な方法を述べよ。
- (3) 上記の繊維は、同じ重さの鋼鉄の5倍の強度をもち、耐熱性にも優れるため、防弾チョッキや消防服、作業用手袋などに用いられている。このような物理的性質を示す理由を、Kevlar®の分子構造と結晶構造の両面から説明せよ。

第5問 ビニロンは、1939年に桜田一郎博士らによって開発された国産初の合成繊維である。以下の設問に答えよ。



ビニロンの化学構造

- (1) 適当なビニルモノマーを出発物質としてビニロンを合成する反応を具体的な試薬等を用いた多段階の反応式で示せ。
- (2) ビニロンの化学構造に示されるように、上記の合成法ではヒドロキシル基が30%程度残存する。この理由を説明せよ。

[第4問と第5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6問 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とするベンゼン中 60 °Cでのスチレンのラジカル重合に関する以下の設問に答えよ。ただし、連鎖移動は無視できるものとする。

(1) この重合の素反応の反応式を、化学構造がわかるように示せ。なお、各素反応で複数種類の反応が起こる場合は主なものを示せ。

(2) この重合では、ラジカル濃度が定常状態にあると近似できる。その理由を説明せよ。

第7問 ある開始剤 (I) を用いて、あるモノマー (M) のラジカル重合を 60 °Cで行ったところ、重合速度がモノマー濃度の1次と開始剤濃度の0.5次に比例することがわかった。実験1では、40分で10%のモノマーが消費されて、数平均重合度 (x_n) が1,000であるポリマーが得られた。連鎖移動は無視でき、停止反応は不均化反応だけが起こるものとして、以下の設問に答えよ。ただし、途中の考え方や計算過程を示すこと。

実験	[M] ₀ mol/L	[I] ₀ × 10 ² mol/L
1	1.00	0.25
2	0.50	1.00

(1) 実験2で10%のモノマーが消費されるのに必要な時間を求めよ。

(2) 実験2で得られるポリマーの x_n を求めよ。

[第6問と第7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
----	---