

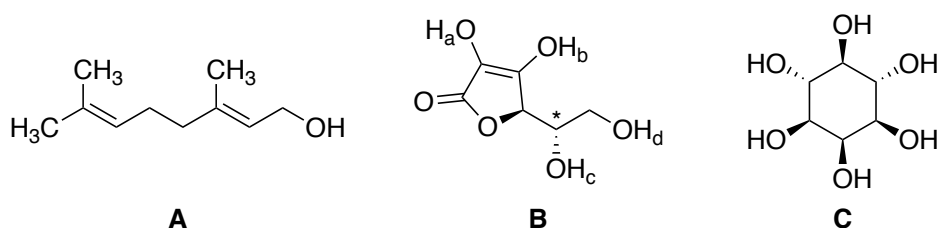
(No. 1)

令和 7 年度入学 大学院入学試験問題（有機化学） （令和 6 年 7 月実施）

注意

1. 問題用紙は 3 枚、解答用紙は 7 枚ある。
2. 解答は、対応する問題番号の解答用紙に解答すること。
3. 問題 6～7 は選択問題です。どちらかを 1 問選択し、解答して下さい。2 問とも解答した場合は採点しません。選択しない問題の解答用紙には大きく×を書いて提出してください。

問題 1（必修問題） 下記の化合物 **A**～**C** について、以下の問 1 から問 6 に答えよ。

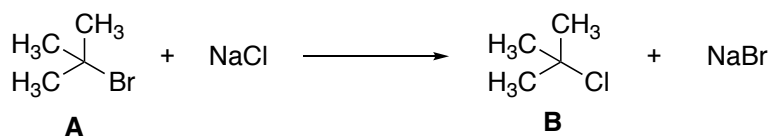


- 問 1 化合物 **A** を IUPAC 命名法に従って命名せよ。立体化学に注意すること。
- 問 2 化合物 **A** を触媒存在下で不斉水素化したところ、*R* 体の生成物と *S* 体の生成物が 49 : 1 の比率で得られた。このとき、生成物のエナンチオマー過剰率 (ee) (%) を整数で求めよ。
- 問 3 化合物 **B** で * 印をつけた不斉炭素原子の立体配置は、*R* または *S* のどちらか答えよ。
- 問 4 化合物 **B** の H_a から H_d の中で、最も酸性度が高い水素を 1 つ選んで答えよ。また、その理由を構造式を用いて説明せよ。
- 問 5 化合物 **C** の 2 つのいす形配座を立体化学がわかるように図示して、平衡がどちらに偏っているかを答えよ。
- 問 6 化合物 **C** のエナンチオマーおよびジアステレオマーは存在するか、それぞれについて構造式を用いて、理由とともに答えよ。

(No. 2)

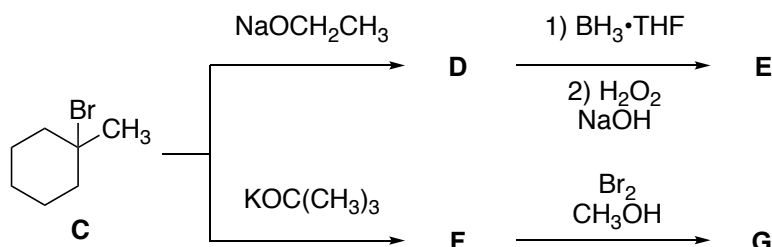
問題 2 (必修問題) 以下の問 1 から問 3 に答えよ。

問 1 下記の置換反応について、次の問いに答えよ。



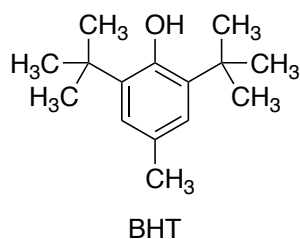
- (1) 出発物 **A** から生成物 **B** への置換反応の反応機構を、構造式と電子の流れを示す巻矢印を用いて示せ。
- (2) **A** から **B** への置換反応のエンタルピー変化 ΔH° (kJ/mol) の値を整数で求めよ。各結合の結合解離エネルギー ΔH° (kJ/mol) は、以下の値を用いよ。
(CH_3)₃C–Br = 272, (CH_3)₃C–Cl = 331, Na–Br = 370, Na–Cl = 410
- (3) (1) および (2) を踏まえて、**A** から **B** への置換反応における、ギブズエネルギー ΔG の変化を示すエネルギー図を示せ。反応中間体を経由する場合は、反応中間体がエネルギー図のどの部分に対応するかも明示すること。

問 2 下記の化合物 **C** を出発原料とし、以下の反応条件で得られる主生成物 **D** から **G** の構造式を示せ。異性体が生じる場合は、どの異性体が得られるかがわかるように図示すること。



問 3 自動酸化について、次の問いに答えよ。

- (1) ジエチルエーテルは、空気中の酸素と反応して過酸化物を生じることが知られている。この反応の開始段階と成長段階の反応機構を、**ROOR** を開始剤として構造式を用いて答えよ。
- (2) (1) の反応は、少量の **BHT** (下図) を用いることで抑制できる。この理由を、構造式を用いて説明せよ。

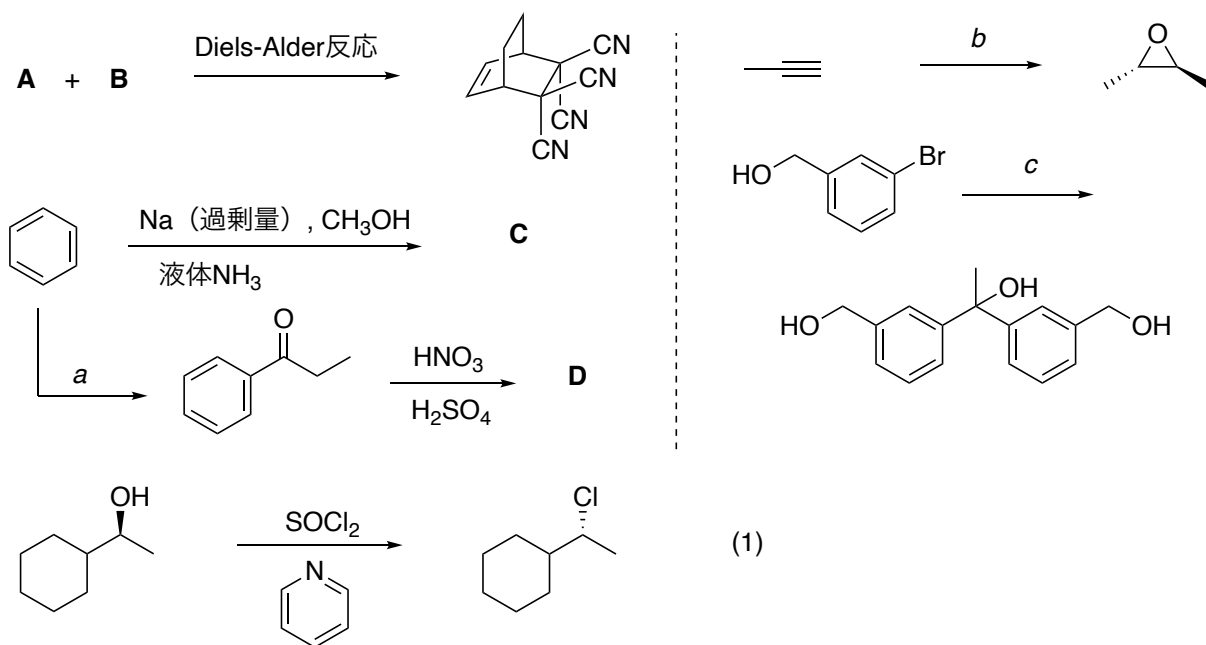


(No. 3)

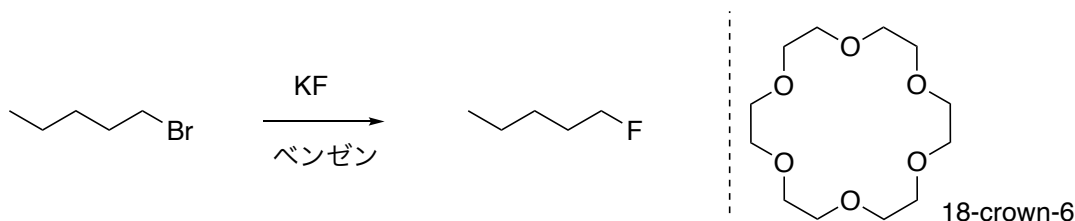
問題3 (必修問題) 以下の問1から問3に答えよ。

問1 以下の問いに答えよ。

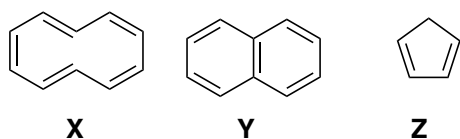
- 以下の反応の生成物 **A~D** として最も適当な化合物の構造を書け。
- a, b, c** に適切な反応条件を書け (反応は一段階に限らない)。反応が複数段階ある場合は, 1) ○○○, 2) ▲▲▲, 3) □□□.. と反応剤を記載し, 反応毎の生成物を記載すること。反応機構を書く必要はない。
- 式 (1) の反応の反応機構を書け (電子の動きを, 巻矢印を用いて記載すること)。また, 本反応がなぜ立体反転で進行するのか説明せよ。



問2 以下の置換反応は, ほとんど進行しない。一方, この反応溶液に添加剤として, 18-crown-6 を加えると置換反応が進行した。18-crown-6 の添加により反応が進行した理由を説明せよ。



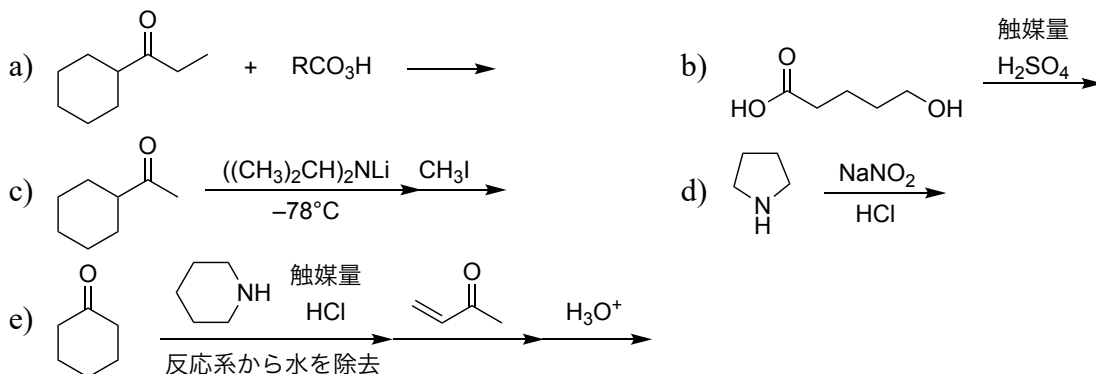
問3 次の化合物 **X~Z** のうち, 最も小さい pK_a を示すものはどれか記号で答えよ。また, 選んだ化合物がどうして, 最も小さい pK_a を示すのか説明せよ。



(No. 4)

問題4 (必修問題) 以下の問1～3に答えよ。

問1 以下の反応の生成物を記せ。ただし、反応しない場合は、「反応しない」と記せ。



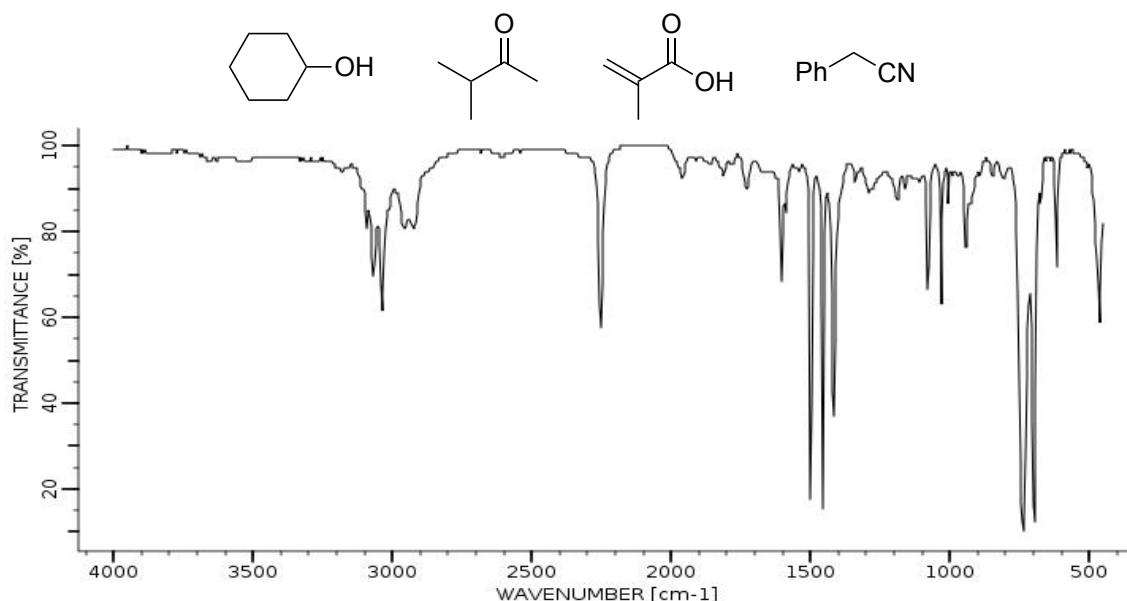
問2 1級アルコールを酸化して、アルデヒドを合成する際には、二クロム酸塩を用いる含水系での反応 (Na2Cr2O7, H2SO4, H2O) よりも PCC を用いる無水系での反応 (c1ccccc1[NH+]([O-])C([O-])[O-], CH2Cl2) を用いた方がうまくいく。その理由を説明せよ。

問3 以下のエステル **A**, **B** を用いて、クライゼン縮合を試みた。エステル **A** を用いた場合には、収率よく生成物が得られたが、エステル **B** を用いた場合には、ほとんど縮合生成物が得られなかった。その理由を反応機構をもとに説明せよ。



問題5 (必修問題) 以下の問1～3に答えよ。

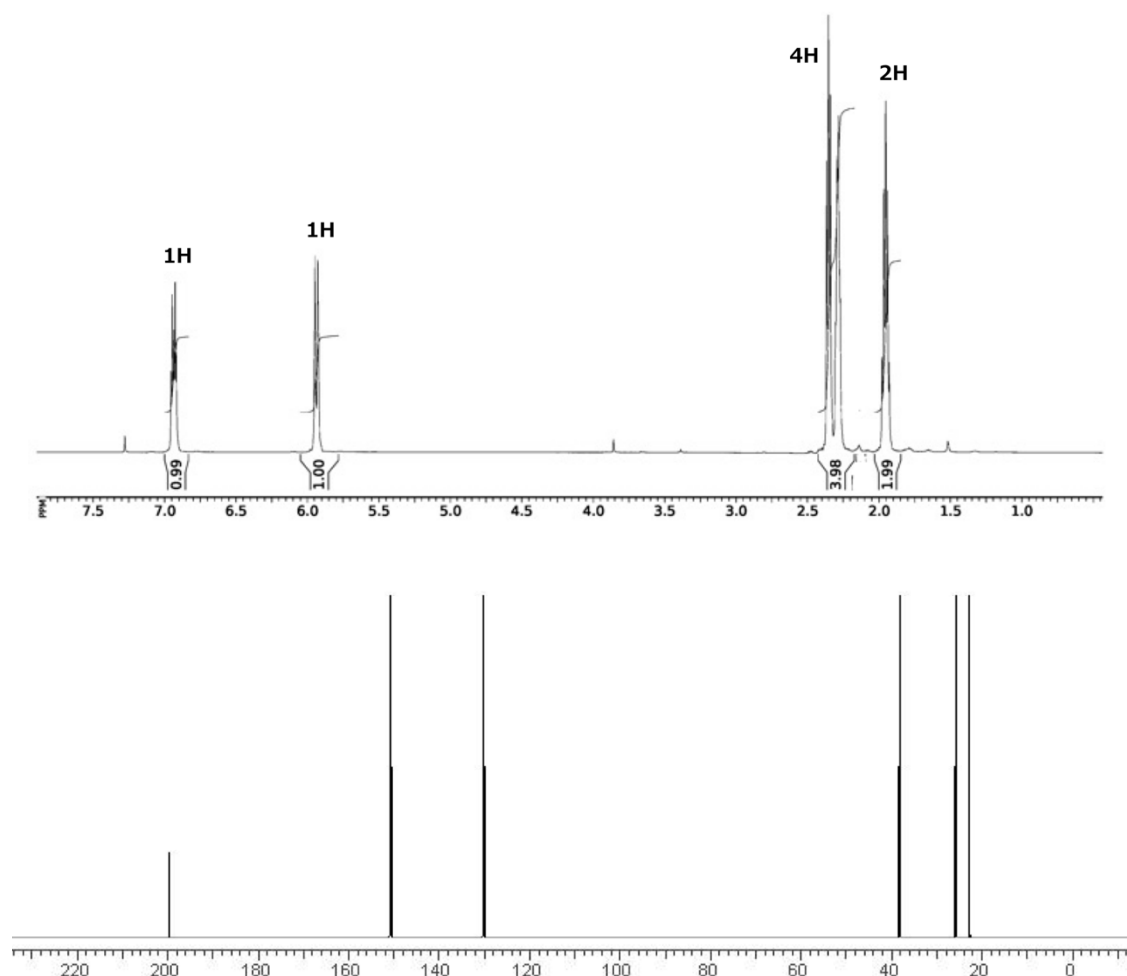
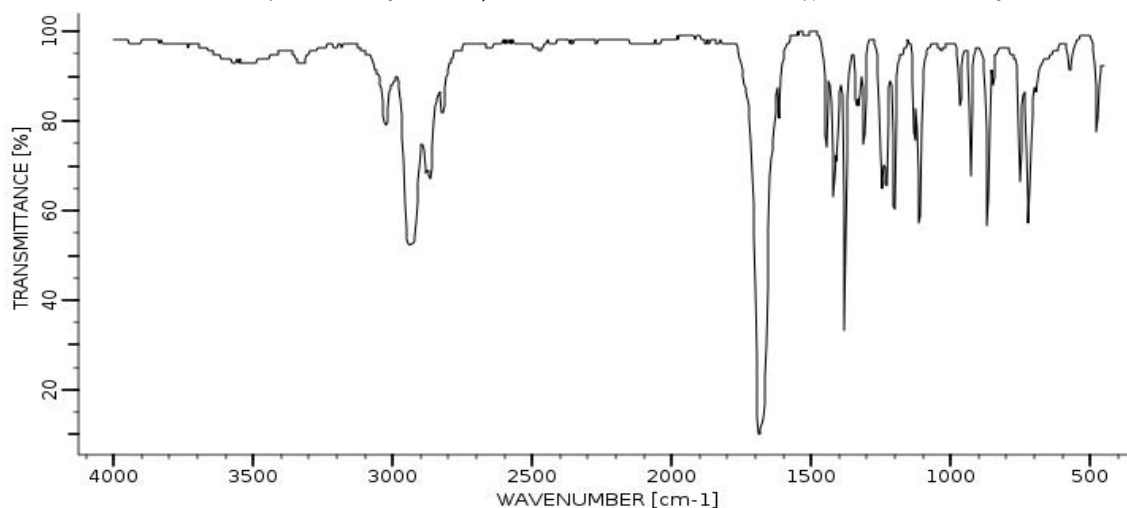
問1 以下のチャートは下記の化合物のどれかに相当する赤外スペクトルである。どの化合物のものであるかを決定し、その理由を説明せよ。



(No. 5)

問2 溶液 **A, B, C** には、それぞれ 1-ペンテン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエンのいずれか 1 つが溶けている。溶液 **A, B, C** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、溶液 **A** では $\lambda_{\text{max}}=176 \text{ nm}$ 、溶液 **B** では $\lambda_{\text{max}}=178 \text{ nm}$ 、溶液 **C** では $\lambda_{\text{max}}=223 \text{ nm}$ 、であった。この時、1,3-ペンタジエンが溶けている溶液は **A, B, C** のうちどれか。理由とともに答えよ。

問3 以下のスペクトルは、**C, H, O** のみからなる化合物のスペクトルである。また、この化合物の質量スペクトルを測定した場合の分子イオンピークは $m/z = 96$ であった。これらをもとにその構造を推定せよ。また、その根拠についても説明すること。



(No. 6)

問題 6（選択問題） 以下の問 1～2 に答えよ。

- 問 1 以前のゴムはポリイソプレンであったが，自動車用タイヤとしては弱い。そこで製造時に（ア）と反応させて強度を上げている。この方法を（イ）という。アとイの文言を答えて，ポリイソプレンの高分子構造式を幾何異性がわかるように書け。
- 問 2 界面活性剤には，イオン性と非イオン性があり，イオン性の界面活性剤は 3 種類に大別される。これら 3 種類のイオン性界面活性剤の一般名称を答え，それらの代表的な化合物の構造式をあげよ。また，非イオン性界面活性剤の構造式を 1 つ書け。 注：アルキル置換基は **R** とせよ。

問題 7（選択問題） 以下の問いに答えよ。

下記の開始剤を用いたエチレンオキシドの重合について，開始反応の反応機構を示せ。

- (a) トリフルオロメタンスルホン酸 (**TfOH**)
- (b) *n*-ブチルリチウム (***n*-BuLi**)
- (c) エチル亜鉛メトキシド (**EtZnOMe**)