

平成28年4月入学

大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

試験問題 <一般入試>

専 門 科 目
化 学 II

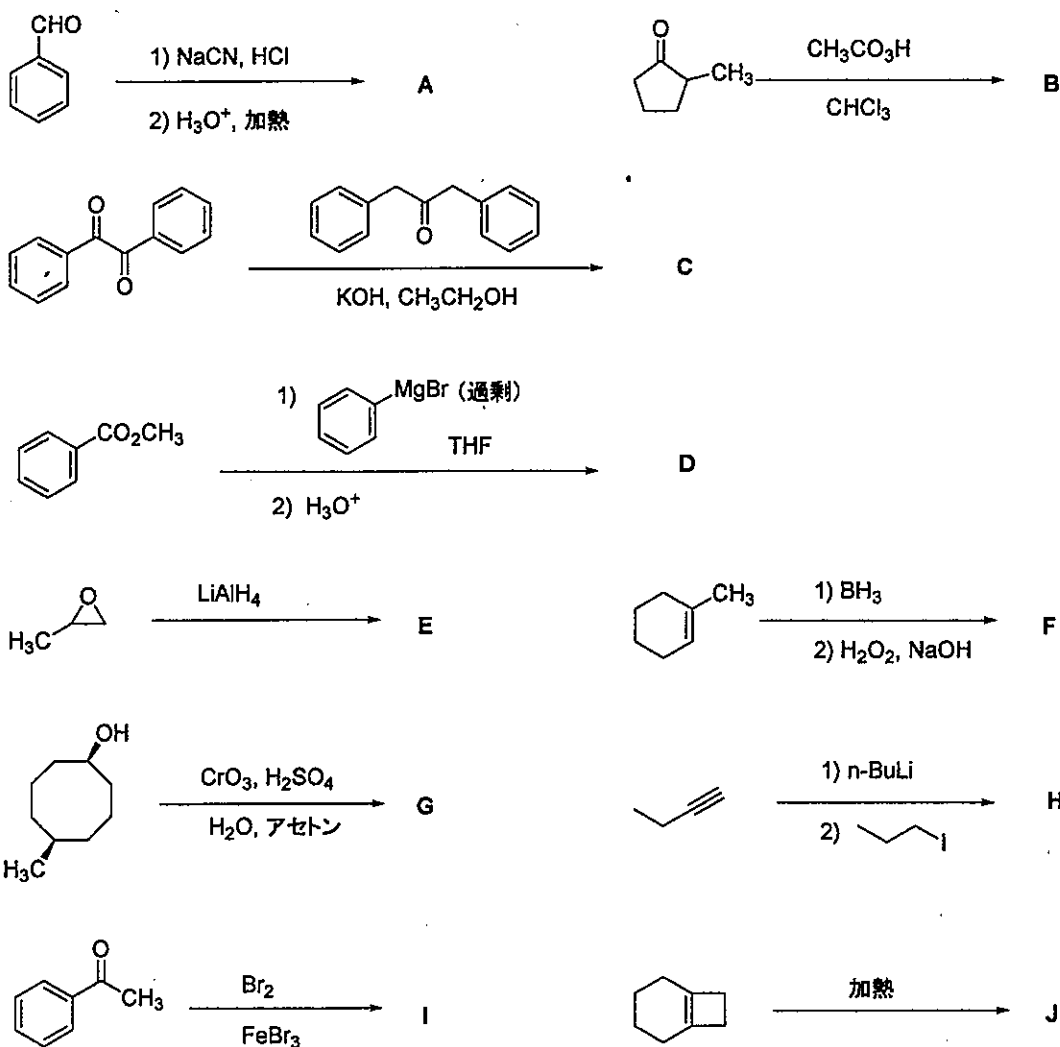
注意事項

- 1 解答はじめの合図があるまでは、注意事項を読むだけで、問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊、解答用紙は4枚、下書き用紙は2枚です。
- 3 すべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は、それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 解答用紙のホッチキスは、外さないでください。
- 6 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

平成28年4月入学
 大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻
 試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（化学Ⅱ）】

第1問 以下の反応の主生成物 **A**~**J** の構造を書け。必要な場合は立体化学も示せ。



第2問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 1-クロロプロパンは、エタノール中で加熱しても反応しないが、3-クロロプロペンはエタノール中で加熱すると加溶媒分解する。反応機構を示して理由を説明せよ。

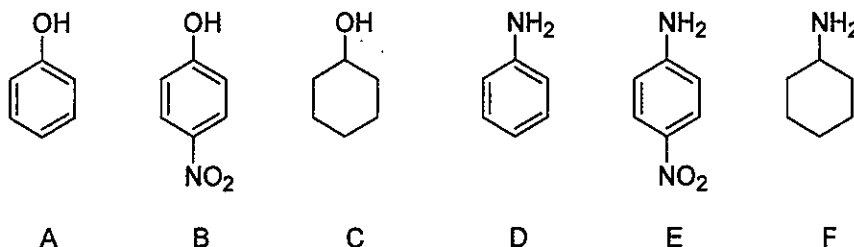
問題2 2-メチルブタンと塩素ガスを25℃で紫外線照射したときのモノクロロ化反応について問1～3に答えよ。

問1 予想される全ての生成物の構造を書け。

問2 出発物質中の水素の種類と個数を考慮して、各々の生成物の生成比を答えよ。但し、25℃での塩素化における第一級、第二級、第三級C-H結合の相対的反応性は1:4:5であるものとする。

問3 第三級C-H結合の相対的反応性が最も高いのは、発生するラジカルの安定性による。第三級アルキルラジカルが第一級、第二級アルキルラジカルよりも安定な理由を書け。

問題3 A～Fの化合物について、問1～4に答えよ。



問1 化合物A～Cを酸性の強い順に記号を並べよ。

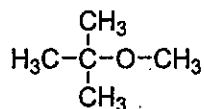
問2 化合物Bの共役塩基の共鳴式を書いて電荷の分布を示せ。電子移動の矢印も示せ。

問3 化合物D～Fを塩基性の強い順に記号を並べよ。

問4 化合物Dをニトロ化するとトリニトロアニリンが得られる。Dから効率よくEを得るにはどのような方法を用いればよいか、合成経路で示せ。

第3問 次の問題1～3に答えよ。必要なら立体化学も示せ。

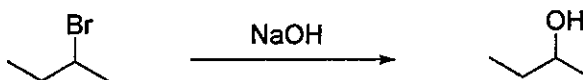
問題1 次の非対称エーテルを合成したい。以下の問1～2に答えよ。



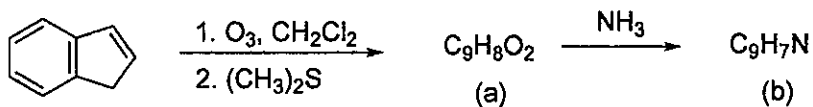
問1 このエーテルは、対応するアルコキシドとハロアルカンの反応により合成できる。この人名反応の名称を書け。

問2 このエーテルを合成する際に気をつけなくてはならないことを説明せよ。その際に反応機構を構造式や電子の動きを示す矢印を用いて示せ。

問題2 下記の反応は、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応により、ある程度進行すると考えられるが、実際には上手くいかないことが多い。そこで、反応が上手くいかない理由、および同一の出発物質から目的生成物を選択性良く得る方法を述べよ。

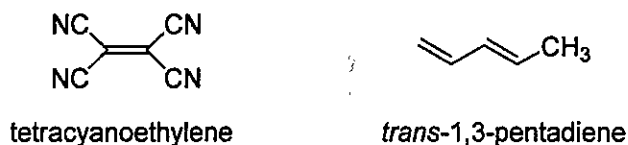


問題3 次の反応における中間体 (a) および最終生成物 (b) の構造を書け。



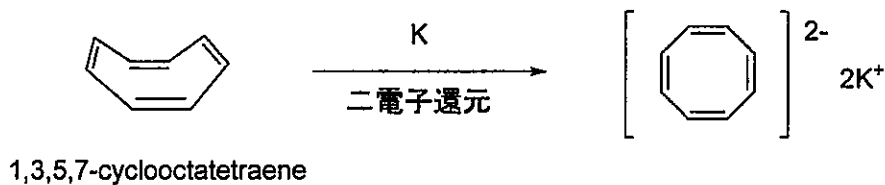
第4問 次の問題1～2に答えよ。

問題1 テトラシアノエチレンとトランス-1,3-ペンタジエンとの[4+2]環化付加反応について、以下の問1～3に答えよ。



- 問1 予想される生成物の構造を書け。
- 問2 この反応は人名反応として知られている。その反応名を書け。
- 問3 この反応をシス-1,3-ペンタジエンを用いて行うと遅くなる。その理由を説明せよ。

問題2 1,3,5,7-シクロオクタテトラエンが折れ曲がった立体配座をとっているのに対し、その二電子還元によって生成したジアニオンは平面的な立体配座をとっている。このことについて、以下の問1～2に答えよ。



- 問1 この議論に必要な、環状共役ポリエン化合物の安定性に関する法則を何というか。
- 問2 二つの化学種が異なる立体配座をとる理由を説明せよ。