

(No. 1)

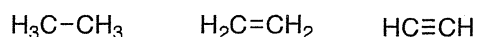
令和 8 年度入学 大学院入学試験問題 (有機化学) (令和 7 年 7 月実施)

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 と問題 7 は, どちらかを 1 問選択し, 解答すること。2 問とも解答した場合は採点しない。選択しない問題の解答用紙には大きく「×」を書いて提出すること。

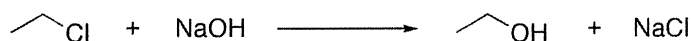
問題 1 (必修問題) 以下の問 1 から問 3 に答えよ。

問 1 次の化合物群について, 以下の (1) から (3) に答えよ。



- (1) 炭素原子間の結合長が最も短いものはどれか, 答えよ。
- (2)  $\text{p}K_{\text{a}}$  が最も小さいものはどれか, 答えよ。
- (3) 炭素-水素結合の結合解離エネルギーが最も小さいものはどれか, 答えよ。

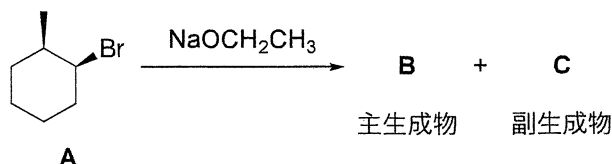
問 2 次の置換反応について, 以下の (1) から (3) に答えよ。



(1) 反応のギブズエネルギー変化  $\Delta G$  は正, 負, ほとんど 0 のいずれか, 理由とともに答えよ。なお, 結合解離エネルギー  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) は次の通りとする。  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Cl} = 339$ ,  $\text{Na}-\text{OH} = 381$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} = 381$ ,  $\text{Na}-\text{Cl} = 410$

- (2) 反応速度定数を  $k$  として, 反応速度式を書け。
- (3) 反応機構を描け。遷移状態や中間体を經由する場合は, その構造も合わせて記載すること。

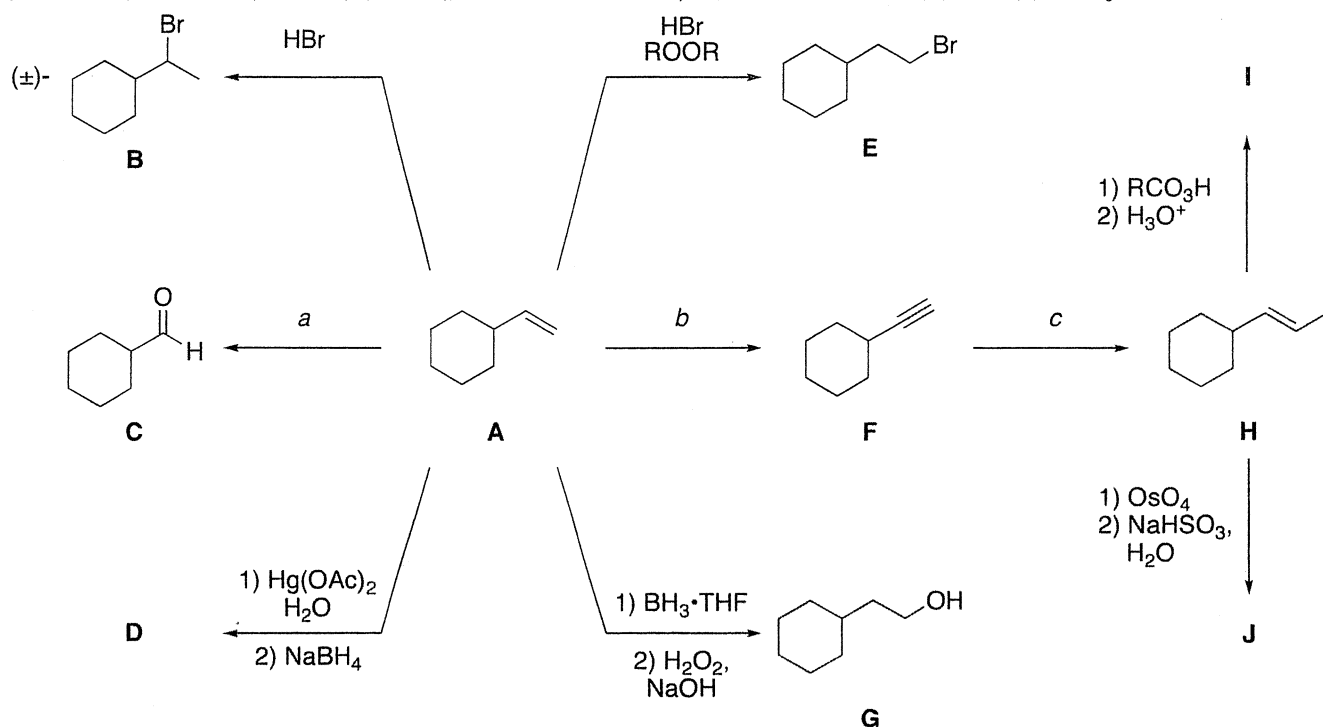
問 3 次の脱離反応について, 以下の (1) から (4) に答えよ。



- (1) 出発物 **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。
- (2) 脱離反応の主生成物 **B** および副生成物 **C** の構造式を答えよ。
- (3)  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  を塩基とした場合の主生成物は **B** または **C** のどちらか, 理由とともに答えよ。
- (4) **A** のジアステレオマーである **D** を出発物として同様の脱離反応を行ったところ, **C** しか生成しなかった。この理由を, **D** の構造式といす形配座を描いて説明せよ。

(No. 2)

問題 2 (必修問題) 下図に記載の反応について、以下の問 1 から問 4 に答えよ。



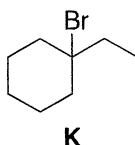
問 1 次の反応 (1) から (3) の反応機構を、構造式と電子の流れを示す巻矢印を用いて描け。ただし、1 電子移動の過程については、片羽矢印 (→) を用いて電子の流れを示すこと。なお、(±) はラセミ体であることを表す。

(1) **A** → **B**, (2) **A** → **E**, (3) **A** → **G**

問 2 生成物 **D**, **I**, **J** 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 a から 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) xxxx, 2) yyyy, 3) zzzz, ... と反応剤を記載すること。各反応の中間体や反応機構を描く必要はない。

問 4 **A** から **B** を合成する際に、次の副生成物 **K** が得られた。この **K** が生成する反応機構を、構造式と電子の流れを示す巻矢印を用いて描け。

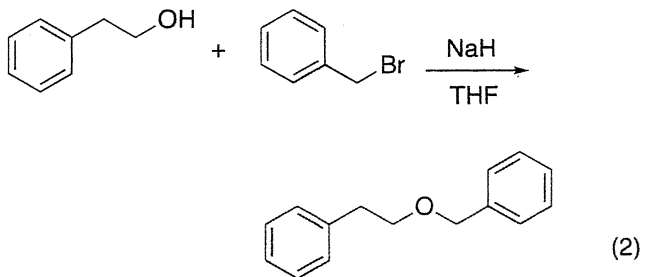
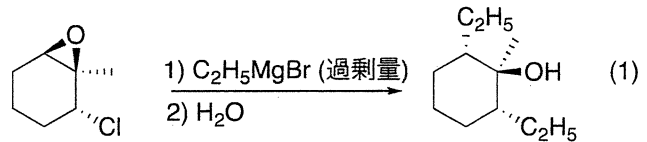
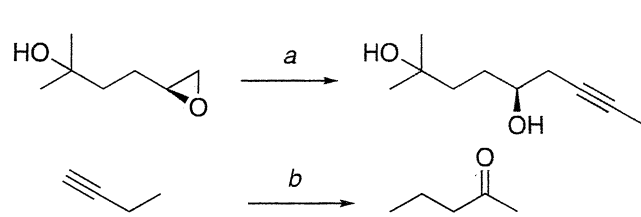
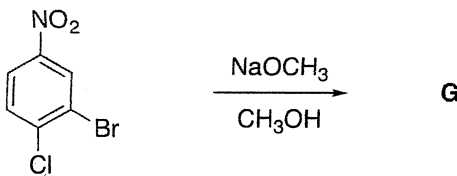
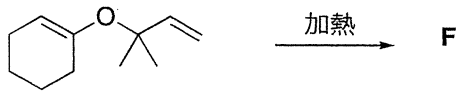
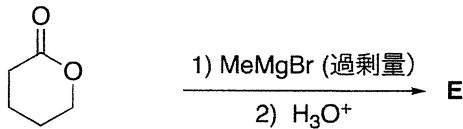
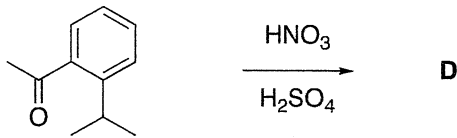
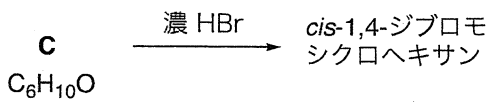
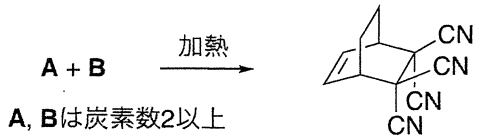


(No. 3)

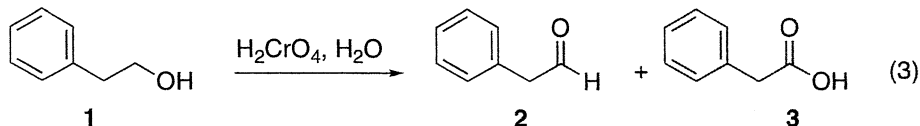
問題3 (必修問題) 以下の問1から問3に答えよ。

問1 以下の問いに答えよ。

- 以下の反応の出発物 **A~C**, 主生成物 **D~G** として最も適当な化合物の構造を書け。
- a, b** 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), (2) 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)。



問2 式3に示すように, アルコール **1** を酸化してアルデヒド **2** を得ようとしたが, カルボン酸 **3** が生成した。カルボン酸 **3** が得られた理由を, **2** から **3** を生成する反応の反応機構を示し, それを用いて説明せよ。



問3 **4** と **5** は一見似ているが,  $\text{pK}_a$  が大きく異なる。その理由を説明せよ。

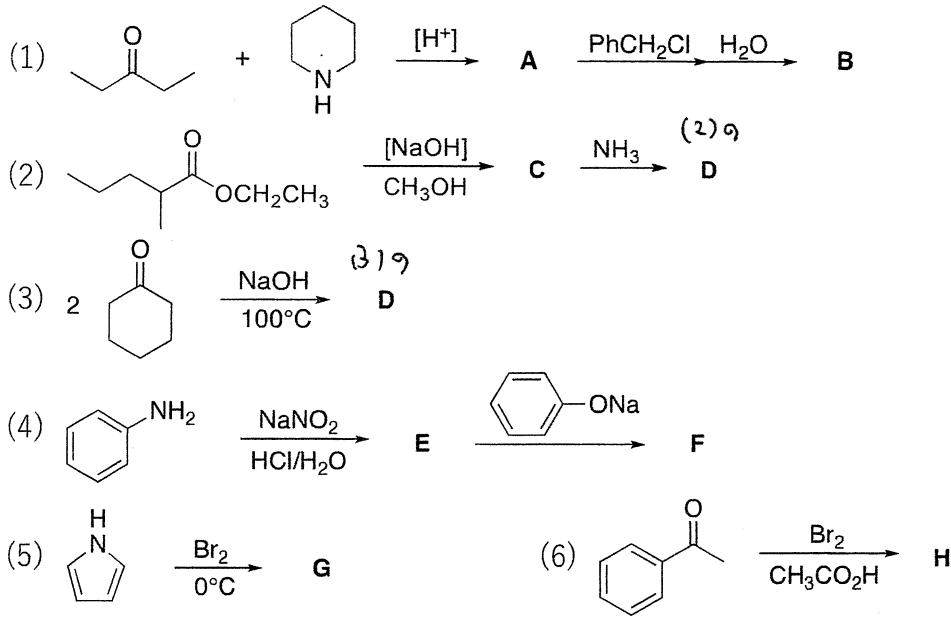


(No. 4)

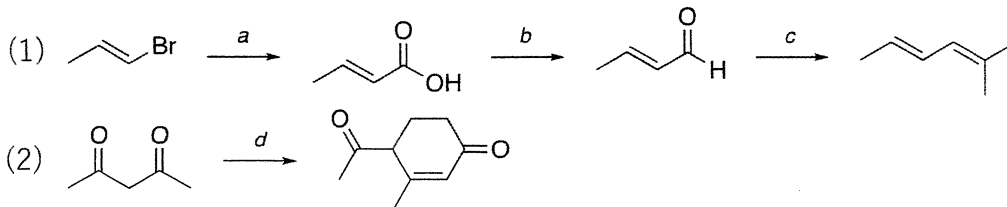
3

問題 4 (必修問題) 以下の問 1 から問 4 に答えよ。

問 1 以下の反応の反応メカニズムを示した上で、生成物 A~H として最も適切な有機化合物の構造を書け。[]内に示した試薬は触媒量用いたことを示す。



問 2 以下の変換を効率良く行うのに適切な試薬・反応条件 a~d 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) @@..と記載し, 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)。

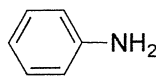


問 3 アジピン酸ジエチルを出発原料に用いて, 以下の化合物を合成する方法を示せ。



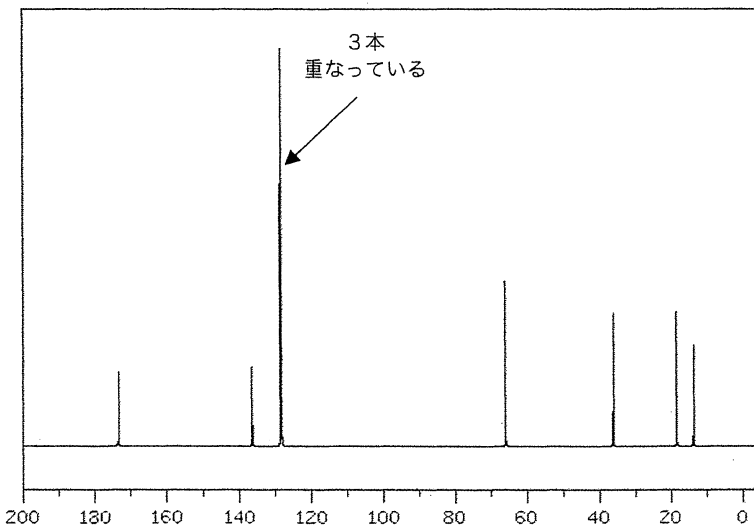
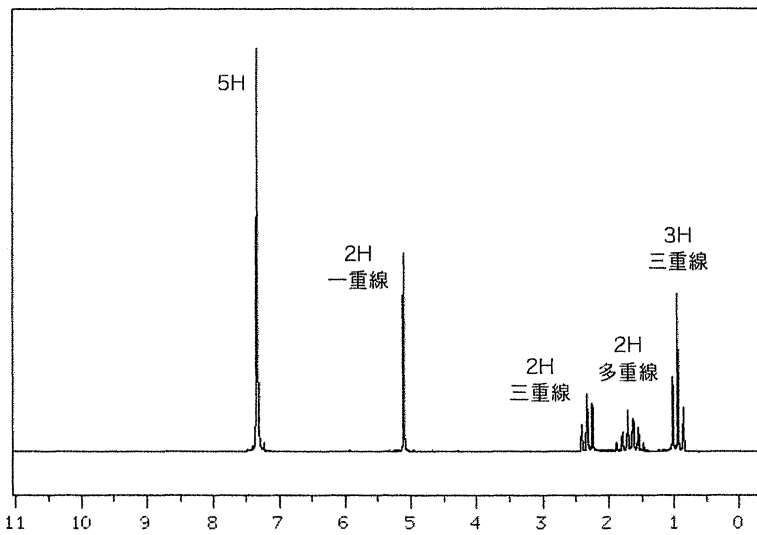
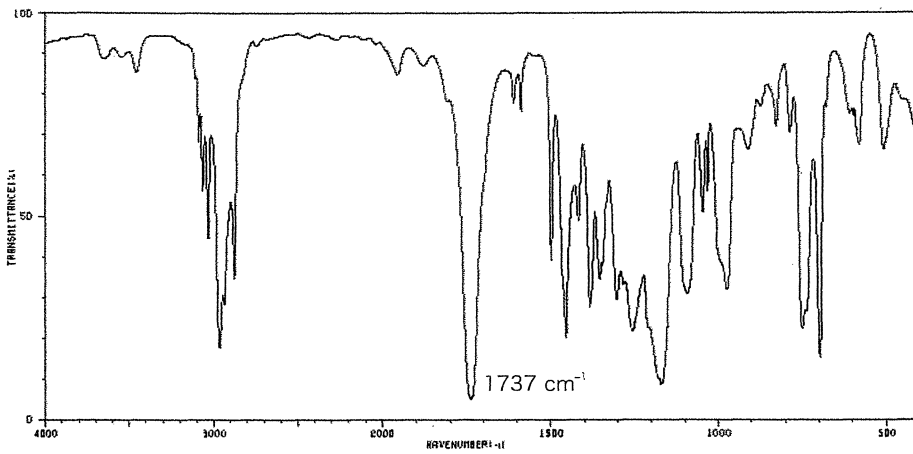
問題 5 (必修問題) 以下の問 1 から問 2 に答えよ。

問 1 アニリンの紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果, 中性条件下では, 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が 230 nm であったのに対し, 酸性条件下では,  $\lambda_{max}$  が 203 nm であった。酸性条件下で,  $\lambda_{max}$  が短波長側にずれる理由を説明せよ。



(No. 5)

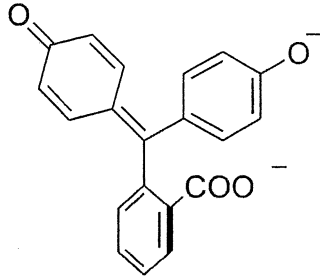
問2 以下に、 $C_{11}H_{14}O_2$ の分子式を持つ化合物のIRスペクトル、 $^1H$  NMRスペクトル、 $^{13}C$  NMRスペクトルを示した。その化合物の構造を決定せよ。必ず根拠を示すこと。



(No. 6)

**問題 6 (選択問題)** 以下の問 1 から 2 に答えよ。

問 1 フェノールフタレン (PP) は水溶性であり、塩基性条件下での構造式は以下のとおりである。この化合物は指示薬として用いられる色素であるが、中性～酸性条件では無色に変化する。フェノールフタレンの酸性条件下での構造式を描け。また、この色の変化を 40 文字以内で電子的に説明せよ。



塩基性条件下でのフェノールフタレンの構造

問 2 殺虫剤として用いられているものの 1 つに有機塩素化合物の DDT がある、また、同じく有機塩素化合物のうち、人体に毒性の高いものとして TCDD が挙げられる。DDT 及び TCDD の構造式をそれぞれ描け。

**問題 7 (選択問題)**

ポリイミドの合成について、下記の化合物群から適切なモノマーを選択し、以下の問に答えよ。ただし、触媒や溶媒、反応温度などの合成条件は記さなくてよい。また、多段階の反応が起こる場合は、それらの反応を全て示せ。

- (1) 重縮合による合成の反応式を示せ。
- (2) 重付加による合成の反応式を示せ。

化合物群
