

2021 年 度
大 学 院 入 学 試 験 問 題
化 学 3 (有機化学)
問 題 番 号 C3
解 答 時 間 40 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題文を見ないこと。
2. 解答用紙 5 枚および下書用紙 1 枚を使用すること。
3. 解答用紙および下書用紙の裏面の使用は禁止する。
4. すべての解答用紙および下書用紙の上方の指定された箇所に、受験番号を忘れずに記入すること。
5. 日本語または英語で解答すること。
6. 解答は解答用紙の実線の内側に記入すること。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 日本語の問題文は 5-9 ページ、英語の問題文は 11-15 ページに書かれている。
9. 問題文のスクロール、拡大および縮小はしてよい。キーボード操作は禁止する。

ネットワークトラブルが生じた場合でも解答を続けること。

2021

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry 3 (Organic Chemistry)

Problem Number C3

Answer Time 40 minutes

GENERAL INSTRUCTIONS

1. Do not look at the Problems until the start of the examination has been announced.
2. Use 5 Answer Sheets and 1 Draft Sheet.
3. Do not use the back faces of the Answer Sheets or the Draft Sheet.
4. Fill in your examinee number in the designated places at the top of all the Answer Sheets and the Draft Sheet.
5. Answers must be written in Japanese or English.
6. Answers must be marked within the solid frame on the Answer Sheets.
7. Any Answer Sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
8. The Problems are described in Japanese on pages 5-9 and in English on pages 11-15.
9. Scrolling, expansion and reduction of the Problems are permitted. Keyboard operation is prohibited.

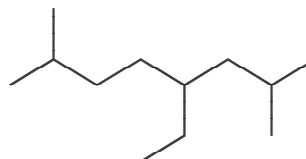
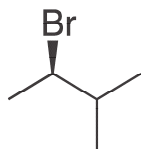
Continue the answer even if network trouble occurs.

化学 3 (有機化学)

問 I, II, III, IV のすべてに答えよ。

1. 以下の問いに答えよ。

1. 下記の化合物 **A** と **B** の名称を国際純正・応用化学連合 (IUPAC) の規則に従って与えよ。

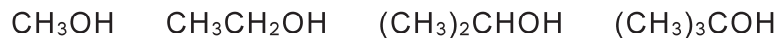


2. 下記の炭素ラジカルを安定性の高い順に並べよ。また、その順序になる理由を簡潔に説明せよ。



次のページに続く。

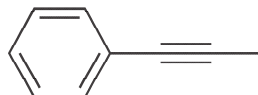
3. 下記のアルコールを水溶液中における酸性度の高い順に並べよ。また、その順序になる理由を簡潔に説明せよ。



4. 同一炭素数のヘキサン，シクロヘキサン，および 2,3-ジメチルブタンを沸点が高い順に並べよ。また，その順序になる理由を簡潔に説明せよ。
5. シクロペンタン，シクロヘキサン，シクロヘプタン，およびシクロオクタンの融点は，それぞれ $-93.9\text{ }^\circ\text{C}$ ， $6.6\text{ }^\circ\text{C}$ ， $-12.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，および $14.3\text{ }^\circ\text{C}$ であり，炭素数の増加に伴って常に増加するわけではない。この現象の理由を論ぜよ。

次のページに続く。

11. 1-フェニルプロピンと塩化水素との反応を Al_2O_3 存在下でおこなった。反応の初期段階では分子式 $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ の化合物 **C** が主な生成物であり，最終的には化合物 **C** の異性体である化合物 **D** が主生成物となった。この反応について，以下の問いに答えよ。

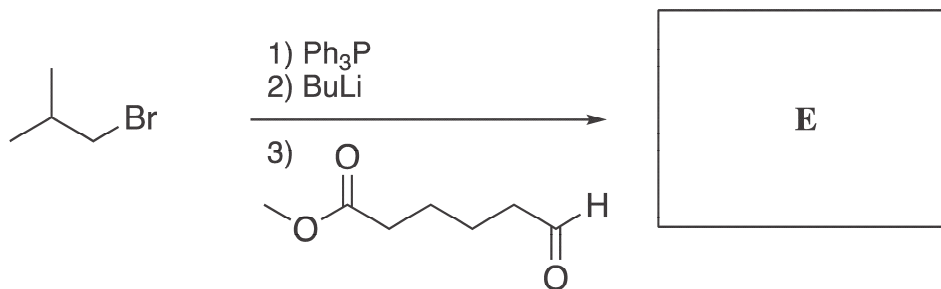


1-フェニルプロピン

1. 化合物 **C** と **D** の化学構造を描け。
2. 反応の初期段階で化合物 **C** が生じる反応機構を，電子の移動を示す矢印を用いて描け。また，化合物 **C** が主生成物となる理由を簡潔に説明せよ。
3. 化合物 **C** が **D** へと異性化する反応機構を，電子の移動を示す矢印を用いて描け。

次のページに続く。

III. ウィットイヒ反応に関する以下の問いに答えよ。



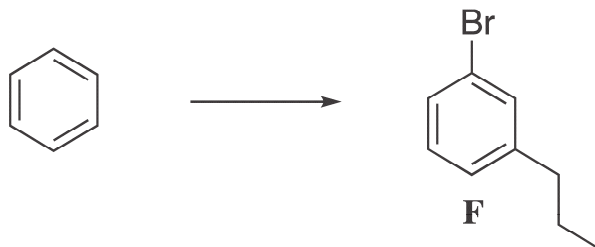
(Ph = C_6H_5 , Bu = C_4H_9)

1. 化合物 **E** の化学構造を立体配置がわかるように描け。
2. 化合物 **E** の立体配置をプロトン核磁気共鳴分光法を用いて決定する方法を論ぜよ。

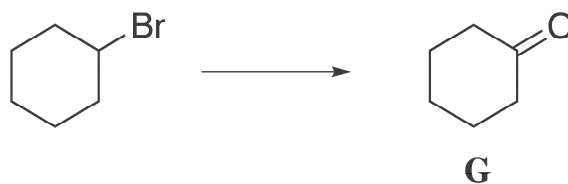
次のページに続く。

IV. 多段階合成に関する以下の問いに答えよ。

1. ベンゼンを出発物質として化合物 **F** を合成する経路を考案せよ。必要な試薬もすべて示すこと。



2. ブロモシクロヘキサンを出発物質として化合物 **G** を合成する経路を考案せよ。必要な試薬もすべて示すこと。



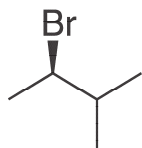
(白紙)

Chemistry 3 (Organic Chemistry)

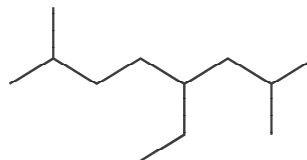
Answer all Questions I, II, III, and IV.

I. Answer the following questions.

1. Give the nomenclatures of the following compounds **A** and **B** according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definition.



A



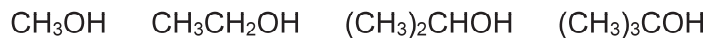
B

2. Arrange the following carbon radicals in descending order of stability. Also, explain the reason for the order briefly.



Continued on the next page.

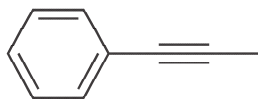
3. Arrange the following alcohols in descending order of acidity in an aqueous solution. Also, explain the reason for the order briefly.



4. Arrange hexane, cyclohexane, and 2,3-dimethylbutane containing the same number of carbon atoms in descending order of boiling point. Also, explain the reason for the order briefly.
5. The melting points of cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, and cyclooctane are $-93.9\text{ }^\circ\text{C}$, $6.6\text{ }^\circ\text{C}$, $-12.0\text{ }^\circ\text{C}$, and $14.3\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, and do not always increase with increasing the number of carbon atoms. Discuss the reason for this phenomenon.

Continued on the next page.

II. The reaction of 1-phenylpropyne and hydrogen chloride was performed in the presence of Al_2O_3 . Compound **C** with a molecular formula of $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ was the major product at the initial stage of the reaction, and then compound **D**, which is an isomer of compound **C**, was finally produced as the major product. Answer the following questions on the reaction.

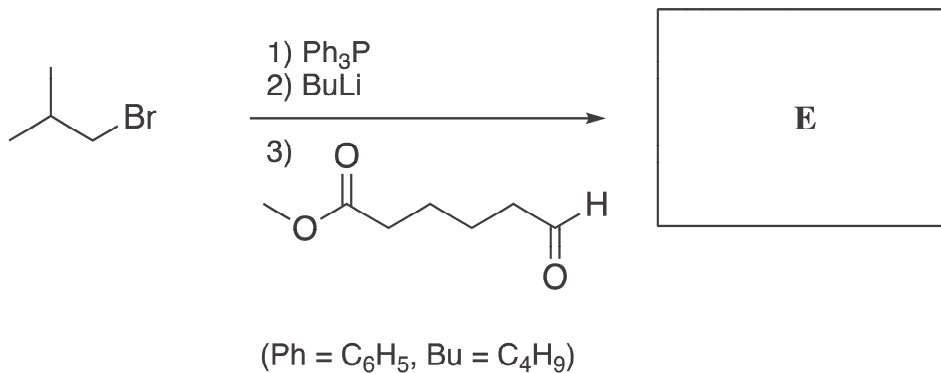


1-phenylpropyne

1. Draw the chemical structures of compounds **C** and **D**.
2. Draw the reaction mechanism of the formation of compound **C** at the initial stage of the reaction using arrows to show the movements of electrons. In addition, briefly explain the reason why compound **C** is the major product.
3. Draw the reaction mechanism of the isomerization from compound **C** to compound **D** using arrows to show the movements of electrons.

Continued on the next page.

III. Answer the following questions on Wittig reaction.

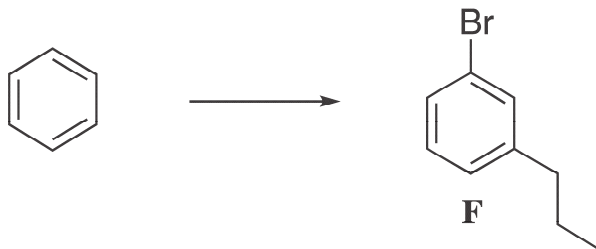


1. Draw the chemical structure of compound **E** to show the configuration.
2. Discuss a method to determine the configuration of compound **E** using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy.

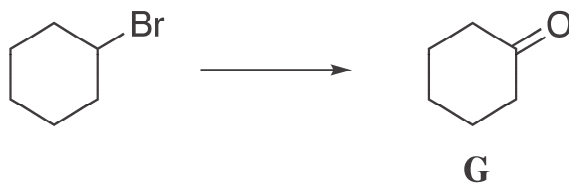
Continued on the next page.

IV. Answer the following questions on multistep synthesis.

1. Design a synthetic route to compound **F** using benzene as a starting material. In addition, indicate all required reagents.



2. Design a synthetic route to compound **G** using bromocyclohexane as a starting material. In addition, indicate all required reagents.



(Blank page)