

I 次の2問題（I-1, I-2）について解答せよ。

I-1 次の6設問のうち3設問を選んで解答せよ。（設問ごとに答案用紙を替えて解答設問番号を明記し、それぞれ1枚以内にまとめよ。）

I-1-1 「液晶」とは固体（結晶）と液体の中間状態の一種で、液体の流動性と結晶の異方性とを併せ持つ状態を指す。次の問いに答えよ。

(1) 以下の3つの液晶から2つを選び、これを構成する分子の形状及び構造的特徴を簡潔に説明せよ。

① ネマチック液晶 ② スメクチック液晶 ③ コlestリック液晶

(2) 液晶ディスプレイは現在ごく一般的な表示装置となったが、これは「液晶パネル」と呼ばれる液晶を含む板状の部品と、液晶パネルに対して電気信号を供給するための駆動回路とを含んで構成されている。ここで用いられている液晶材料の多くはネマチック液晶である。ネマチック液晶がディスプレイとして応用するのに有利な理由を述べよ。

(3) ディスプレイで用いられるネマチック液晶を構成する有機化合物の例を1つ挙げ、その構造式を示せ。また、多くの液晶を構成する有機化合物の中で例として挙げた化合物が利用される理由を述べよ。ただし、(2)で述べた理由と重複しないこと。

I-1-2 化学物質が人類の生活や活動に不可欠なことは言うまでもないが、取扱いを誤ると人体、環境を脅かす有害物となることは過去の事故などで見られてきた。持続可能な開発に関する世界首脳会議（WSSD2002）では2020年までに「化学物質の製造と使用による人の健康と環境への悪影響を最小にすること」及び「化学品分類表示の国際調和（GHS）の実施」が規定され、各国で政策、法制度の制定・見直しが行われている。次の問いに答えよ。

- (1) 欧州において実施が開始された「化学物質による人への健康、環境への悪影響を最小にするため」の規制について、その名称と実施内容について概略を説明せよ。
- (2) 日本においては「化審法」の改訂により、WSSD2002での規定の具現化が進められている。2009年に改訂された化審法について、従来法からの改訂点について述べよ。
- (3) 「アセトン」を1 t以上製造している場合に、改訂化審法に基づく届出について説明せよ。なお、「アセトン」は化審法の特定化学物質あるいは監視化学物質には指定されておらず、「優先評価化学物質」にも指定されないものとする（平成23年6月3日現在）。

I-1-3 フェノールはベンゼン誘導体の中で2番目に多い化学物質であり、ベンゼンの全生産量のうち20%がフェノール用に消費されている。次の問いに答えよ。

- (1) 次の3種類の原料を基にしたフェノールの製造方法を中間生成物の構造を明記して示せ。
① ベンゼン ② トルエン ③ シクロヘキサン
- (2) フェノールは世界で、また日本、米国、西ヨーロッパで、ホルムアルデヒドとの重縮合物であるフェノール樹脂として塗料、接着剤、成形物、発泡体用等に最も多く使われているが、フェノール樹脂用途以外でフェノールを出発原料とする有機低分子化学製品について1製品を選び、その名称、化学構造式、製造方法の概要及び当該製品の用途を記述せよ。

I-1-4 特定医薬品を目的の患部まで有効に到達させ、効果的に薬効を発現させる方法をDDS（ドラッグデリバリーシステム）と言い、機能上次の①、②に分けられる。次の問いに答えよ。

① 薬剤を徐放化して作用時間を延長させる「放出制御型（Controlled Release）」

② 制癌剤の分野で特に有効な「標的指向型（Targeting）」

(1) 上記2つの型のDDS製剤それぞれについて、実用化されている治療用薬剤名を1つずつ挙げ、薬効、DDSの使用形態（例えば、マイクロカプセル）を示せ。

(2) 上記①の「放出制御型」製剤では主に高分子化合物の膜がコーティングに用いられている。そこで、コーティング用高分子を2種類挙げ、その薬効発現上の特徴を簡潔に説明せよ。

I-1-5 プロトン交換ゼオライトは、固体酸触媒として石油化学に関与する多くの反応に用いられている。その多くは炭化水素が関与する反応で、カルベニウムイオンを反応中間体として反応が進行する。例えば、ナフサの一成分であるアルカン（パラフィン）は、クラッキングや異性化反応によって有用な炭化水素に変換される。これらの反応が進行するには、まずカルベニウムイオンの生成が起こり、種々の素反応の組合せによって、目的生成物へと転化する。このとき重要な素反応は β 切断とヒドリド移行である。このほか、カルベニウムイオン内でのヒドリド移行、メチル基の移動も重要である。また、カルベニウムイオンの反応中間体の他に、シクロプロパン環にプロトンが付加した形の反応中間体（シクロプロパン中間体）を考えると、クラッキングや異性化反応の機構をうまく説明ができる。次の問いに答えよ。

(1) n -オクタンなどの長鎖アルカンのクラッキング反応を行ったとき、メタンの生成がほとんど見られない。その理由を簡潔に説明せよ。

(2) 2-メチルペンタンから3-メチルペンタンへの異性化反応と、2,3-ジメチルブタンの2-メチルペンタンへの異性化反応について、それぞれ適切な反応機構を説明せよ。反応機構をわかり易くするために、反応中間体や電子の動き等を矢印で示せ。

(3) n -ブタンの1位に導入した ^{13}C が2位に移動するときの速さは、 n -ブタンが2-メチルプロパンに異性化する速度よりも速い。その理由について反応機構を示して説明せよ。

I-1-6 有機化学製品を合成するとき、生成物の同定及び定量分析は重要である。種々の同定方法の中に、NMR測定法がある。一方、ガスクロマトグラフは、化合物の定量に優れている。次の問いに答えよ。

- (1) エタノールであることを同定するために ^1H NMR測定を行った。そのとき観測される ^1H NMRスペクトルを、ピーク強度やスピン結合を考慮しながら図示し、それぞれのピークについて説明を加えよ。ただし、正確なケミカルシフトの値を答える必要はない。
- (2) 液体状態でエタノールの定量をガスクロマトグラフで行うとき、内部標準物質を用いて内部標準法でエタノールを定量したい。内部標準物質を選定する場合、その選定理由を説明せよ。ただし、ガスクロマトグラフに試料を注入する際には、マイクロシリンジを使用する。
- (3) (2) で選定した内部標準物質を用いて、製造したエタノールの濃度を決定するには、あらかじめ絶対検量線を作成する必要がある。この検量線の作成方法を説明せよ。さらに、作成した検量線を用いて、未知のエタノールの濃度を求める手順を述べよ。

I-2 次の3設問のうち1設問を選んで解答せよ。(答案用紙を替えて**解答設問番号**を明記し、3枚以内にまとめよ。)

I-2-1 昨年度、有機化学分野で最も話題に上ったノーベル賞受賞業績であるクロスカップリング反応に関して、次の問いに答えよ。

- (1) クロスカップリング反応による炭素-炭素結合生成例を2つ挙げ、その具体的な反応式と使用する触媒を示せ。
- (2) クロスカップリング反応の中でも鈴木-宮浦反応が特に有効で応用事例が多い。鈴木-宮浦反応を触媒サイクルを示して、その反応機構を説明せよ。
- (3) 鈴木-宮浦反応の具体的な反応事例を1つ挙げ、反応条件を含めて示せ。更に工業的に応用された理由を説明せよ。反応事例は文献・特許の事例だけでなく、合理的に考え得る基質、触媒、条件を用いた事例でも良い。
- (4) クロスカップリング反応では希少元素が触媒として用いられる。この触媒の供給不安の問題を解決し、今後もクロスカップリング反応を継続的に利用するため、あなたが適切と思う技術的方策を2点述べよ。

I-2-2 食糧由来の原料から、木質原料、都市ゴミ、藻類などの非可食原料からバイオエタノールを製造するプロセスが実用化に向けて世界的に盛んに研究されている。このバイオエタノールは主にガソリンに直接添加されるか又はETBE（エチル・ターシャリブチル・エーテル）として自動車用燃料に混合されている。しかしながら、化学産業にとってはこのバイオエタノールを樹脂原料とする持続可能なエタノール・ケミストリーがターゲットになるものと見込まれている。バイオエタノールに関して、次の問いに答えよ。

(1) エタノールを直接ガソリンに添加する場合と、ETBEに変換した上で添加する場合について、自動車性能への影響、自動車部材への影響及び環境への影響を検討した上で各々の場合の利害得失を説明せよ。

(2) 以下の4つの樹脂のモノマーのうち2つを選び、エタノールを出発原料として使用できる工業的生産方法について「エチレンを経由する製法」及び「エチレンを経由しない製法」をその製造条件を示して提案せよ。

① ポリスチレン ② ポリ酢酸ビニル ③ ポリアクリロニトリル ④ ポリ塩化ビニル

I-2-3 高級アルコールの製造法の一つにオレフィンのヒドロホルミル化反応（オキシソ反応）とそれに続く水素化反応を経由する製造法がある。このときヒドロホルミル化反応にはオレフィン、一酸化炭素及び水素が原料として用いられる。生成物の中で1級の高級アルコールは、工業的に生分解性の洗剤や高温用潤滑剤、可塑剤に用いられる。オキシアルコールの製造に関して、次の問いに答えよ。

(1) プロピレンのヒドロホルミル化反応では2種類の異性体アルデヒドが得られる。これらのアルデヒドを水素化することでアルコールを得ることができる。プロピレンを出発物質としたときの反応経路を、異性体のアルデヒド及びアルコールを構造式で示して説明せよ。

(2) プロピレンのヒドロホルミル化反応から出発して、複数の反応を経ることで、2-エチル-1-ヘキサノールを合成することができる。2-エチル-1-ヘキサノールはフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）に変換され、ポリ塩化ビニルの可塑剤に用いられる。

プロピレンから2-エチル-1-ヘキサノールを合成する反応経路を示せ。反応経路を示す際にはあなたが最適と思う各反応の名称、中間生成物の構造式、反応に必要な試剤・触媒を示せ。