

5-2 有機化学製品【選択科目Ⅱ】

Ⅱ 次の2問題（Ⅱ-1, Ⅱ-2）について解答せよ。（問題ごとに答案用紙を替えること。）

Ⅱ-1 次の4設問（Ⅱ-1-1～Ⅱ-1-4）のうち2設問を選び解答せよ。（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。）

Ⅱ-1-1 次の10種類の人名反応から5つを選び、それらの反応の典型例を挙げて出発物質、触媒（必要な場合）、中間体（想定される場合）、生成物を記述せよ。

- ① Cannizzarro反応
- ② Diels-Alder反応
- ③ Grignard反応
- ④ Kolbe-Schmitt反応
- ⑤ Mannich反応
- ⑥ Michael反応
- ⑦ Sandmeyer反応
- ⑧ Ullmann反応
- ⑨ Vilsmeier反応
- ⑩ Wittig反応

Ⅱ-1-2 トルエンを出発物質とする合成反応について、以下の問いに答えよ。

- (1) 1-ブロモ-2-トリクロロメチルベンゼンを合成する方法を記述せよ。
- (2) 1-ブロモ-3-トリクロロメチルベンゼンを合成する方法を記述せよ。
- (3) 無水塩化アルミニウム触媒存在下、塩化メチルとトルエンとを反応させたところ、 $0^{\circ}\text{C}$ では主に *o*-あるいは *p*-キシレンが生成し、 $80^{\circ}\text{C}$ では主に *m*-キシレンが生成する。配向性に及ぼす温度効果を説明せよ。

II-1-3 近年、炭素同素体の1つであるフラーレンが注目されている。以下の問いに答えよ。

- (1) フラーレンのうち、 $C_{60}$ が最もよく知られているが、このサッカーボール型分子構造の確認のため、 $^{13}C$  NMRスペクトルを測定すると、何種類のシグナルが観測されるか。
- (2)  $C_{60}$ は球面状に芳香環が歪められているため芳香族性が低下しており、適度な反応性を持つ。水素やハロゲンとはどんな反応をするか説明せよ。
- (3) フラーレンの特性を利用した想定用途としてどんなものがあるか、利用する特性とその用途を説明せよ。

II-1-4 アルコールについて、以下の問いに答えよ。

- (1) アルコールの工業的製法を述べよ。(発酵法は除く。)
- (2) 生成したアルコールの確認をIRスペクトルと $^1H$  NMRスペクトルで行いたい。  
アルコール性ヒドロキシ基はおよそ何 $cm^{-1}$ に吸収を示すか。また、 $^1H$  NMRスペクトルでは四塩化炭素中、TMS (テトラメチルシラン) からのケミカルシフトは何ppmか。
- (3) アルコールの沸点は対応する分子量のエーテル類や炭化水素よりずっと高い、その理由を記述せよ。
- (4) アルコールを用いた人名反応を1つ記述せよ。

Ⅱ－２ 次の２設問（Ⅱ－２－１，Ⅱ－２－２）のうち１設問を選び解答せよ。（解答設問番号を明記し，答案用紙２枚以内にまとめよ。）

Ⅱ－２－１ 有望な機能性有機材料が見出され，ベンチスケール試作が完了した。出発原料から複数工程を要する現時点の合成処方に従うとコストが目標の５割増しになると試算された。あなたが，当初のコスト目標をクリアしつつ本材料の製造化を推進する担当責任者であるとして，以下の問いに答えよ。

- (1) 出発原料からのトータル収率が低い場合に検討すべき課題を列挙，説明せよ。
- (2) (1) で挙げた以外に，コスト抑制のために検討すべき課題を列挙，説明せよ。
- (3) 本業務を実際に進める場合に想定するプロセス，及び留意すべき事項を述べよ。

Ⅱ－２－２ ベンゾイル酢酸エチルをクライゼン縮合によって合成するに当たり，以下の問いに答えよ。

- (1) クライゼン縮合をうまく進めるに当たり，どのような検討をすべきかを記せ。
- (2) ベンゾイル酢酸エチルの合成で用いたクライゼン縮合を，うまく進める手順を述べよ。
- (3) ベンゾイル酢酸エチルをクライゼン縮合で合成するのに当たり，原料あるいは安全性から留意すべき点を述べよ。
- (4) 酢酸エチルのようなエステルはナトリウムエトキシドで $\beta$ -ケトエステルを合成できない。この系において $\beta$ -ケトエステルを合成する際の技術的な留意点を述べよ。

5-2 有機化学製品【選択科目Ⅲ】

Ⅲ 次の2問題（Ⅲ-1，Ⅲ-2）のうち1問題を選び解答せよ。（解答問題番号を明記し，答案用紙3枚以内にまとめよ。）

Ⅲ-1 化学物質は3000万件以上がChemical Abstract Service (CAS) に登録されており，毎年世界中では約10万件が使われている。我が国において化学物質は6万件が市販・使用されて，毎年多数の新規化学物質が開発されている。化学物質のリスクの国際的アセスメントとして，化学物質の総合管理の考え方がうたわれ，実用化され環境汚染物質排出・移動登録（PRTR）制度として具現化されてきた。

- (1) 化学物質の管理であるPRTRを進める上で，安全データシート（SDS）制度が取り入れられている。これら制度を進める上で，検討すべき課題を2つ挙げ，説明せよ。
- (2) あなたが挙げた2つの課題から1つ選び，解決するための提案を具体的に述べよ。
- (3) (2) にて挙げた解決策を実行する上でのリスクあるいはデメリットとその対処方法を説明せよ。

Ⅲ－２ 「グリーン・サステイナブルケミストリー」(GSC)は、有機化学製品などの製造プロセスを中心に、化学工業の環境・生態系へ与えるインパクトを削減して、持続可能なものとするための考え方である。米国の化学者アナスタス、ワーナーにより下記12か条からなる取組の原則が提唱されている。

1. 廃棄物は「出してから処理」ではなく、出さない
2. 原料をなるべく無駄にしない形の合成をする
3. 人体と環境に害の少ない反応物、生成物にする
4. 機能が同じなら、毒性のなるべく小さい物質をつくる
5. 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを
6. 環境と経費への負担を考え、省エネを心がける
7. 原料は枯渇性資源ではなく再生可能な資源から得る
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける
9. できるかぎり触媒反応を目指す
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す
11. プロセス計測を導入する
12. 化学事故につながりにくい物質を使う

(1) 我が国化学工業界におけるGSCへの取組を論評し、更に広く普及させるために克服すべき課題を列挙せよ。

(2) あなたが(1)で挙げた中から最も重要と考える課題を選び、それが重要と考える理由、及びそれを克服するための提案を具体的に記述せよ。

(3) 上記提案の効果、内包するリスク、そのリスクへの対処方法について記述せよ。