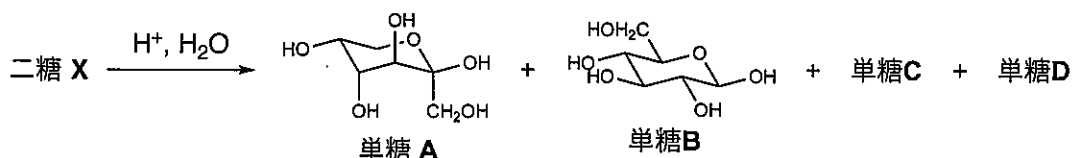


受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3)枚のうち(1)枚目
--------------	------	------------------------------

問題ごとに1枚の解答用紙を用いること（紙面が不足した場合は裏面を使用してよい）

【問1】次の設問1と2に答えよ。

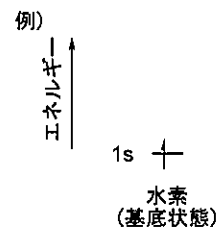
1. 天然に存在する二糖Xを加水分解したところ、4種類の単糖のみを得た。それぞれの単糖の物質比は、 $A:B:C:D = 34:32:18:16$ であった。下の(1)~(4)に答えよ。ただし加水分解条件下、カルボニルのエノール化による異性化は起きないものとする。



- (1) 単糖Cは単糖Bのエピマーであった。単糖Cの構造をHaworth投影式で記せ。
- (2) 単糖Dは単糖Aの互変異性体であり、 β -フラノース構造を有していた。単糖Dの構造をHaworth投影式で記せ。
- (3) 加水分解して生成した4種類の単糖の混合物に NaBH_4 を反応させた。生成する全ての化合物の構造をFischer投影式で記せ。
- (4) 二糖XにTollens試薬を作用させても反応しなかった。また二糖Xは、単糖Cと単糖Dのすべての炭素の立体化学を保持して脱水縮合した化合物であった。Haworth投影式で二糖Xの構造を記せ。

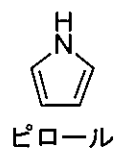
2. 分子の構造および配座等に関する(1)~(4)に答えよ。

- (1) 窒素原子を含むアンモニア(NH_3)分子は三角錐形の分子である。右の基底状態の水素原子の例にならって、次の(a)と(b)の電子配置を示すエネルギー図を記せ。



- (a) 基底状態の窒素原子
- (b) アンモニア分子の窒素原子

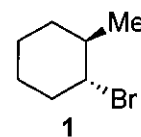
- (2) ピロールの窒素原子は、三角錐形構造をとらない。窒素原子がどのような構造をとるか記し、その理由を述べよ。



- (3) アレン($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$)分子の中心にある太字で示した炭素原子の混成軌道名を記せ。また、2種類の置換基(XとY)を有する二置換アレンの全ての異性体の構造を記せ。

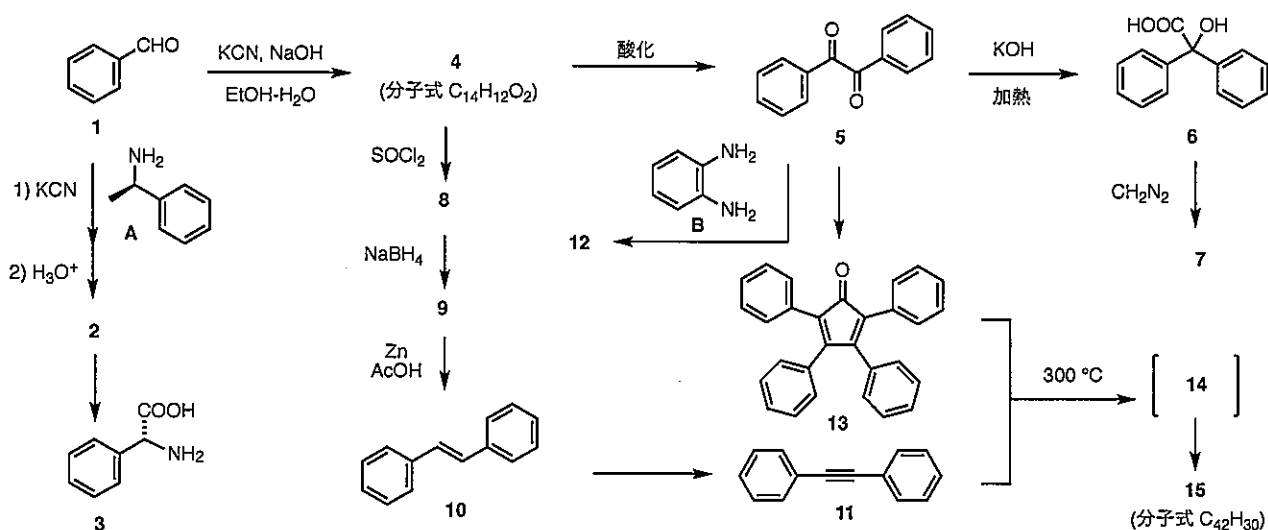
- (4) 右の光学活性化合物1について、(a)~(c)の問いに答えよ。

- (a) 絶対立体配置を含め、IUPAC命名法に従って命名せよ。
- (b) いす形立体配座の平衡式を記し、より安定な配座の構造を丸で囲め。
- (c) エタノール中、ナトリウムエトキシド($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$)を反応させた。E2反応による生成物の構造を記せ。複数の生成物がある場合はすべて記せ。



受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3)枚のうち(2)枚目
--------------	------	------------------------------

【問2】以下のベンズアルデヒド(1)を使った一連の反応について以下の設問に答えよ。反応機構を書く場合は、電子の移動を矢印で示すこと。



- ベンズアルデヒド(1)と光学的に純粋な(*R*)-1-フェニルエチルアミン A を使った Strecker 法によって、アミノ酸誘導体 2 をジアステレオマー比 95:5 の混合物として得た。次いで 2 の加水素分解によって (*R*)-フェニルグリシン 3 を主生成物として得た。(a) 化合物 2 の主生成物の構造を立体配置を明記して書け。(b) 2 の生成機構を書け。ただし、立体選択性を考えなくて良い。(c) 3 の光学純度を鏡像体過剰率 (% ee) で示せ。なお、2 から 3 への変換で不斉中心の異性化は起きていないものとする。
- ベンズアルデヒド(1)を水酸化ナトリウム水溶液中、触媒量のシアン化カリウムを加えて攪拌すると 4 が得られる。この反応機構と生成物 4 の構造を記せ。
- 4 の酸化で得られるジケトン 5 を水酸化カリウム水溶液中で加熱するとヒドロキシカルボン酸 6 が得られた。(a) この反応機構を記せ。また、(b) 6 をジアゾメタン (CH_2N_2) と反応させて生成する化合物 7 の構造を記せ。
- 5 は *o*-フェニレンジアミン B と加熱するとヘテロ環を有する 12 を与える。(a) 12 の構造を書け。(b) このヘテロ環が芳香族性を示すか、その根拠とともに述べよ。
- 4 はスキームに示す 3 段階の反応で *trans*-スチルベン(10)へと変換された。8 と 9 の構造を記せ。立体配置は示さなくて良い。
- スチルベン(10)からジフェニルアセチレン(11)への変換法を中間体を示して提案せよ。
- ジケトン 5 から 13 への変換に必要な反応剤を構造式で記せ。
- 13 と 11 を高温で加熱すると 15 が生成する。この反応は付加環化反応によって生成する中間体 14 を経由すると推定されている。(a) 中間体 14 の構造と、これが生成する反応名を記せ。(b) 生成物 15 の構造を記せ。

2026年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3)枚のうち(3)枚目
--------------	------	------------------------------

【問3】化合物A(分子式: $C_{18}H_{27}NO_3$)を加水分解したところ化合物B(分子式: $C_{10}H_{18}O_2$)と化合物C(分子式: $C_8H_{11}O_2N$)が生じた。化合物B, Cの $CDCl_3$ 中での 1H NMRスペクトルデータを下に記す。なお、表中の小文字記号(a~p)はそれぞれの水素の番号付けを示している。化合物Aの構造決定に関する以下の設問に答えよ。なお多重度の略を以下に示す(singlet = s, doublet = d, triplet = t, quartet = q, quintet = quint., sextet = sext., septet = sept., multiplet = m)。

化合物B

記号	δ_H (ppm)	多重度, 結合定数(Hz)	積分比
a	0.93	d (6.9)	6
b~e	1.2~2.1	m	8
f	2.21	d sept. (6.3, 6.9)	1
g	5.31	図1を参照	1
h	5.37	図1を参照	1
i	11.0	br s	1

化合物C

記号	δ_H (ppm)	多重度, 結合定数(Hz)	積分比
j	3.77	s	3
k	3.88	t (5.7)	2
l	6.82	dd (8.0, 1.7)	1
m	6.87	d (8.0)	1
n	7.22	d (1.7)	1
o	8.51	br s	2
p	9.26	s	1

- (1) 1H および ^{13}C NMRでのケミカルシフト値の大小は、電子密度の高低、遮蔽の強弱とどう相関するか、選択肢の中から正しいものを選び。

選択肢	ケミカルシフト値	電子密度	遮蔽
(ア)	大きい	高い	強い
(イ)	大きい	高い	弱い
(ウ)	大きい	低い	強い
(エ)	大きい	低い	弱い

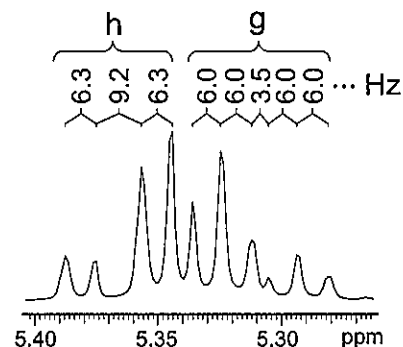
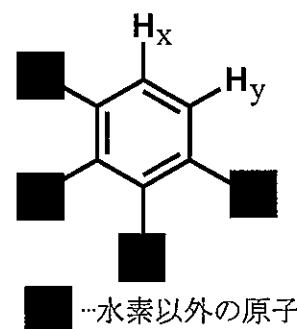


図1.

- (2) 化合物A, B, Cの不飽和度を求めよ。
 (3) 化合物Bの g と h に該当する領域のシグナルを図1に示す。g と h の多重度および結合定数を例にならって記せ。
 (例)水素aの場合: d ($J = 6.9$ Hz)

- (4) 化合物Bにオゾンガスを反応させ、 H_2O_2 で処理したところアジピン酸(分子式: $C_6H_{10}O_4$)が生じた。本情報とスペクトルデータ、設問(2)~(3)をもとに、化合物Bの構造を立体配置がわかるように記せ。なお、立体配置決定の根拠を記せ。

- (5) 化合物Cにおけるl, m, nのシグナルはベンゼン環上の水素に帰属される。化合物Cのベンゼン環の置換様式について、図2にならって記せ。なお、各水素l, m, nのシグナルを H_l, H_m, H_n のように区別して記し、水素以外の置換基を■として記載すること。また、そのように決定した根拠を記せ。



■...水素以外の原子

図2.

- (6) 化合物Cに重水を添加した後に 1H NMRを測定したところ o, p のシグナルが消失し、j のシグナルは変化しなかった。なぜこのような現象が認められるか、o, p, jの各水素の化学的性質にもとづき説明せよ。
 (7) 化合物Cにおいて以下の①, ②のNOE相関が観測された。

[① $j \rightarrow n$ ② $k \rightarrow n, l$] また、水素 k が直接結合した炭素のケミカルシフト値は 42.1 ppmであった。以上の情報より化合物Cの構造を記せ。

- (8) 化合物Aについて、紫外可視吸光スペクトルを測定したところ、中性溶液では280 nmに、塩基性溶液(pH 12)においては295 nmにそれぞれ極大吸収を示した。化合物Aの構造を記せ。また塩基性条件にて、より長波長側の吸収を示す理由を答えよ。なお、以上の条件にて化合物Aは分解されていないものとする。

2026年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験
解答例及び出題意図

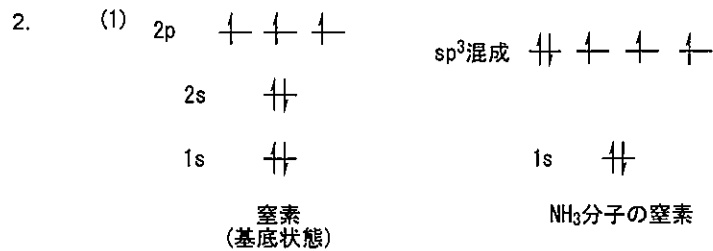
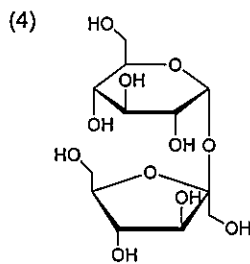
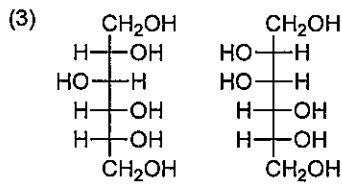
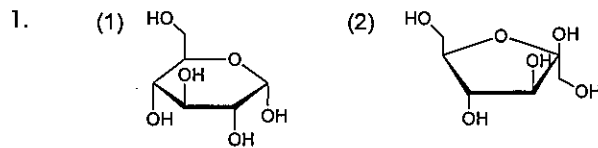
専門科目名	有機化学
-------	------

【問1】

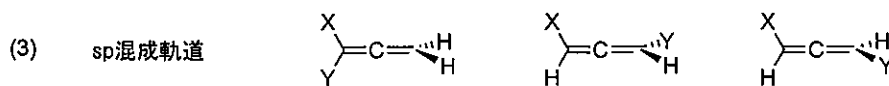
[出題意図]

- 糖の特徴的な構造と異性化，および反応性を問う。
- 原子の電子配置と分子の立体構造の他，有機化学の基本的知識を問う。

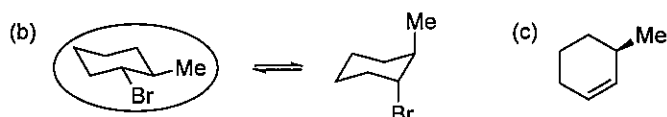
[解答例]



- (2) 窒素は平面三角形。
窒素はsp²混成軌道の電子配置をとり，非共有電子対が共鳴に関与してピロールが芳香族性を示すため



- (4) (a) (1*R*,2*R*)-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサン



2026年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験
解答例及び出題意図

専門科目名	有機化学
-------	------

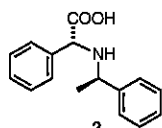
[問2]

出題意図

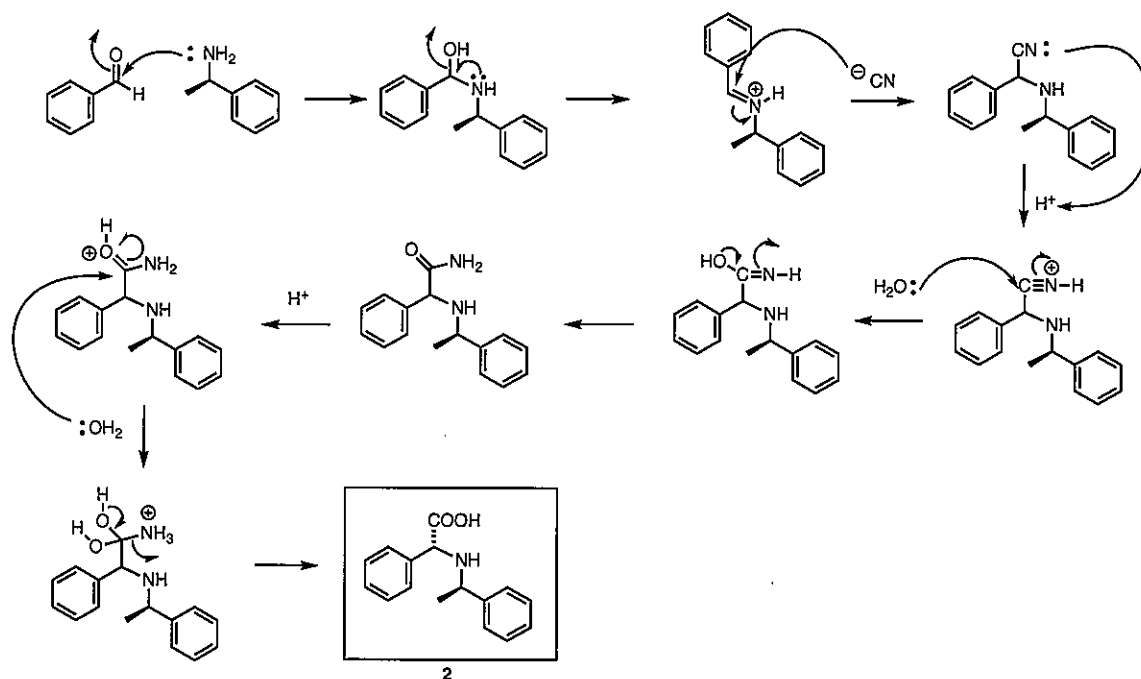
有機化合物に含まれる重要な官能基であるカルボニル，アミンの反応性，それを使った合成反応，反応機構，生成物の性質などを問う。

解答例

1. (a)



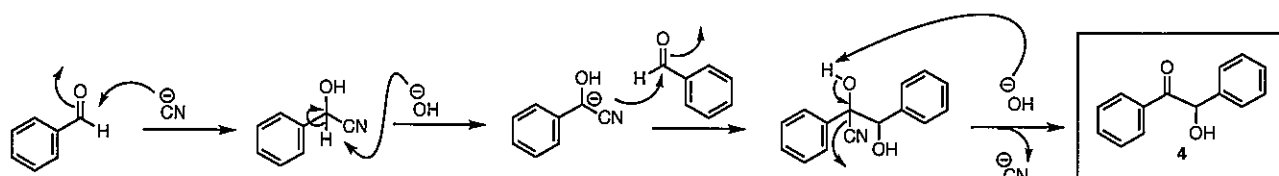
(b) 細かなプロトン移動は省略してある。



(b) 90% ee

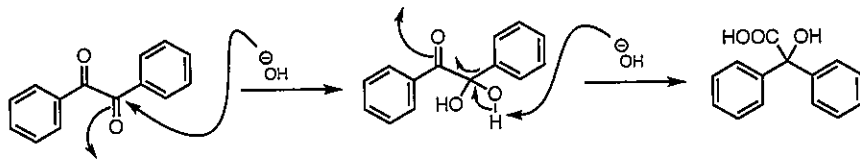
2.

・ 反応機構：細かなプロトン移動は省略してある。

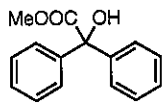


3.

(a)

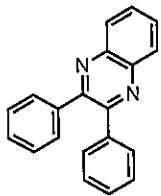


(b)



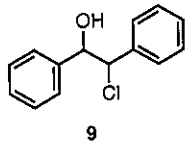
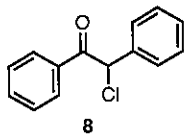
4.

(a)

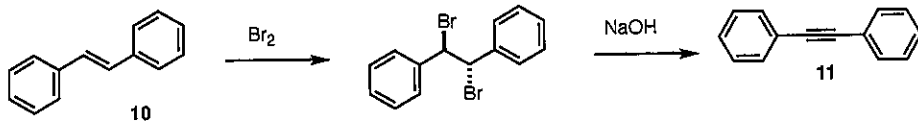


(b) 芳香族性を示す。全て連続する平面性の10 π 電子系であり、Hückel則に合致する ($4n+2, n = 2$)。

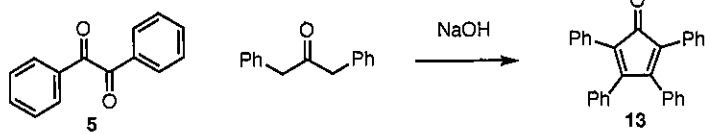
5.



6.

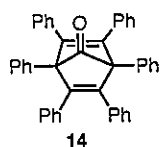


7.

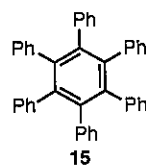


8.

(a)



(b)



反応名：Diels-Alder反応

2026年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験
解答例及び出題意図

専門科目名	有機化学
-------	------

【問3】

[出題意図] NMRをはじめ各種分光法の知識と理解力，データをもとに構造決定を行う力，化学的性質に基づく論理的思考力を総合的に評価する。

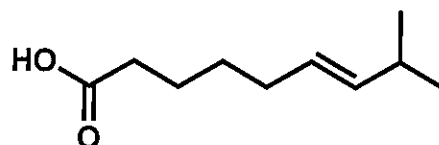
(1) エ

(2) A: 6, B: 2, C: 4

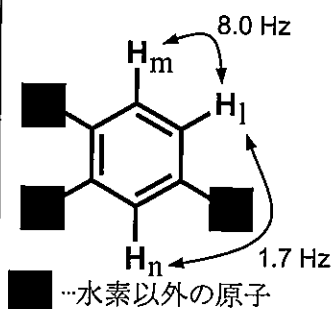
(3) g: dt ($J = 15.5 \text{ Hz}, 6.0 \text{ Hz}$), h: dd ($J = 15.5 \text{ Hz}, 6.3 \text{ Hz}$)

(4) 化合物Bの構造は右図となる。

立体配置についてはオレフィン水素間の結合定数(15.5 Hz)より，E体である。

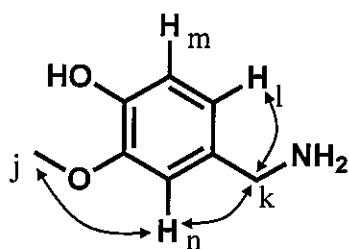


(5) 多重度と結合定数から下図の3置換様式となる。



(6) o, pのシグナルは， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ に由来し，酸性度が高いため重水の添加によってそれぞれ $-\text{ND}_2$ ， $-\text{OD}$ への交換が起こる．そのため ^1H NMRではシグナルが観測されなくなる．一方でjはメトキシ基由来のシグナルであり，酸性度が低いため，上記のような交換反応は起こらずシグナルに変化は生じない。

(7) 化合物Cの構造は下記となる．NOE相関を矢印で示す。



(8) 化合物A(カプサイシン)の構造は下図となる．長波長シフトの理由：化合物Aに含まれるフェノール基が塩基性条件にてフェノキシドアニオンを生じ，ベンゼン環の π 電子と共役することで共役系が拡張するため。

