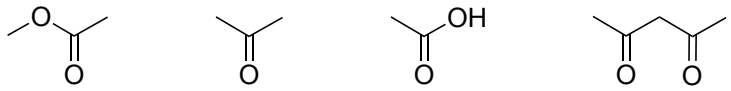
有 機 化 学 I / Organic Chemistry I

I-a

次の分子(**A**–**D**)を、酸性度の高い順に不等号を用いて並べなさい。

Sort the following molecules (**A**–**D**) in the order of increasing acidity using inequality symbol.



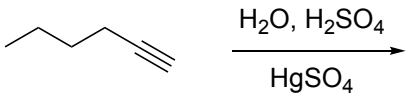
A **B** **C** **D**

I-b

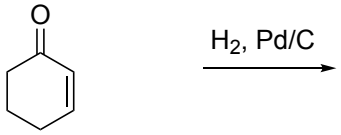
次の反応において、主生成物の化学構造式を描きなさい。(3), (4)については立体選択性を考慮しなさい。ラセミ体が生成する場合は両方の異性体を描きなさい。

Draw the chemical structural formula of the main product of the following reaction. For (3) and (4), consider stereoselectivity. If the reaction produces a racemic mixture, draw both isomers.

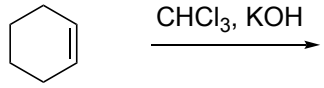
(1)



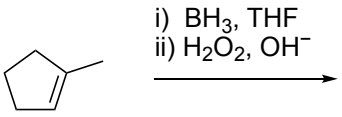
(2)



(3)



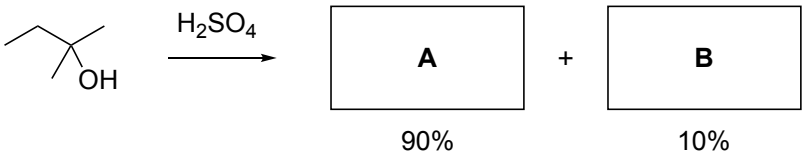
(4)



I-c

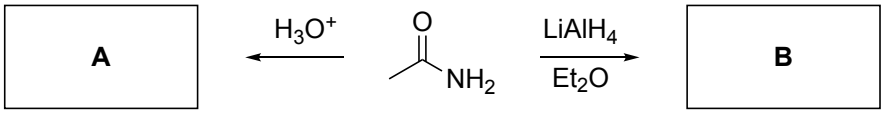
(1) 次の反応は、構造異性体 **A**, **B** をそれぞれ 90%, 10%の収率で与える。生成物 **A**, **B** の化学構造を描きなさい。

The following reaction provides structural isomers **A** and **B** in 90% and 10% yields, respectively. Draw the chemical structural formulas of **A** and **B**.



(2) 次の反応の生成物 **A**, **B** をそれぞれ描きなさい。

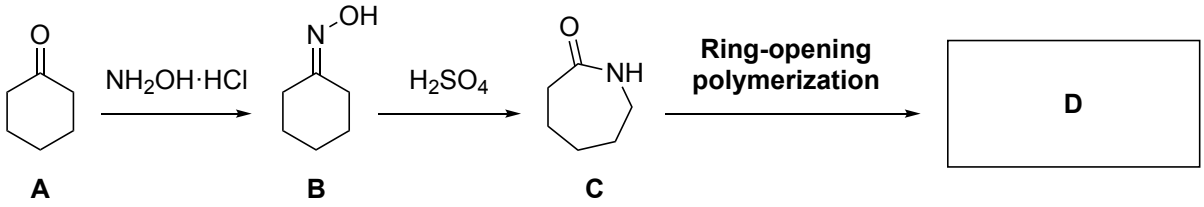
Draw the chemical structural formulas **A** and **B** of the following reaction.



I-d

次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



(1) 化合物 **A** から中間体 **B** への反応機構を描きなさい。

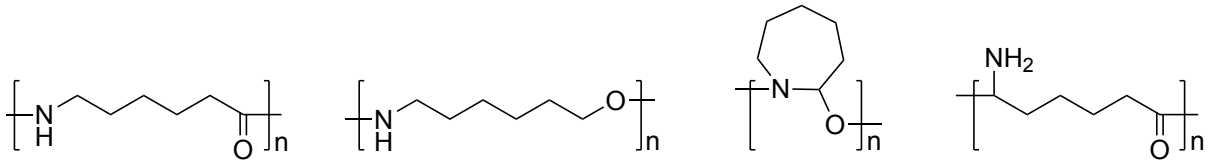
Draw the reaction mechanism from compound **A** to intermediate **B**.

(2) 中間体 **B** から化合物 **C** への反応機構を描きなさい。

Draw the reaction mechanism from intermediate **B** to compound **C**.

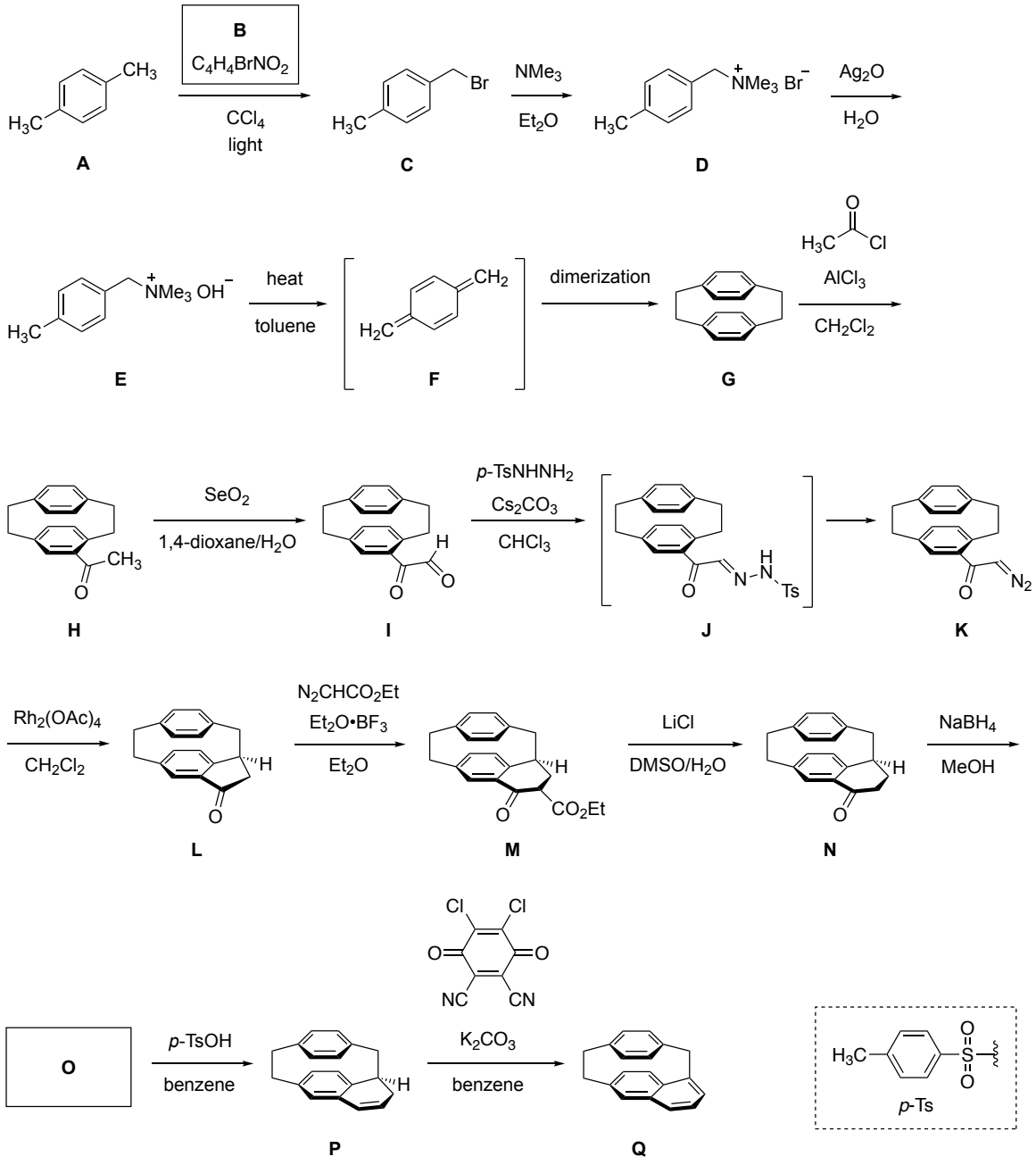
(3) 化合物 **D** の構造として適切なものを次の(a)~(d)の中から 1 つ選びなさい。

Select the most appropriate chemical structural formula **D** from (a)–(d).



(a) (b) (c) (d)

I-e 次の問いに答えなさい。
Answer the following questions.



(1) IUPAC 命名法にしたがって化合物 **A** を命名しなさい。
Give the name of compound **A** according to the IUPAC nomenclature.

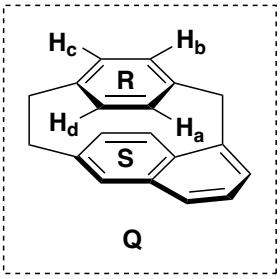
(2) 化合物 **B** の化学構造式を描きなさい。
Draw the chemical structural formula of compound **B**.

(3) 化合物 **E** から化合物 **F** の反応機構を描きなさい。
Draw the reaction mechanism from compound **E** to compound **F**.

(4) 化合物 **G** から化合物 **H** の反応機構を描きなさい。
Draw the reaction mechanism from compound **G** to compound **H**.

(5) 化合物 **O** は、単一のジアステレオマーとして得られる。化合物 **O** に当てはまる化学構造式を立体化学が分かるように描きなさい。また、そのような立体選択性が生じる理由を説明しなさい。
Compound **O** is obtained as a single diastereomer. Draw the chemical structural formula of **O** so that the stereochemistry can be understood, and explain the reason why the stereoselectivity occurs.

(6) シクロファン **Q** の二つの六員環 **R** と **S** は、ほとんど平行に向かい合う。六員環 **R** 上の四つのプロトン $\mathbf{H_a}$~$\mathbf{H_d}$ のうち、重クロロホルム中での ^{1}H NMR 化学シフトが最も高磁場側に観測されるものを選びなさい。また、その理由を説明しなさい。
The two six-membered rings **R** and **S** of cyclophane **Q** are nearly oriented parallel to each other. Among the four protons $\mathbf{H_a}$ ~ $\mathbf{H_d}$ on the six-membered ring **R**, choose the one whose ^{1}H NMR chemical shift in $CDCl_3$ is observed at the highest magnetic field, and explain the reason.



Q

(7) シクロファン **G** を臭素化すると、ブロモ基が芳香環上に 2 つ導入された位置異性体が合計 7 種類生成する。
Bromination of cyclophane **G** produces a total of seven positional isomers in which two bromo groups are introduced on the aromatic rings.

(7-1) 7 種類の位置異性体の化学構造式を全て描きなさい。
Draw the chemical structural formulas of all seven positional isomers.

(7-2) 互いに実像と鏡像の関係にあり、重ね合わせることができない立体異性体をエナンチオマーという。(7-1)の 7 種類の位置異性体のうち、エナンチオマーを有するものを全て描きなさい。
Enantiomers are a pair of molecules that are non-superimposable mirror images of each other. Among the seven positional isomers answered in (7-1), draw all those that have enantiomers.

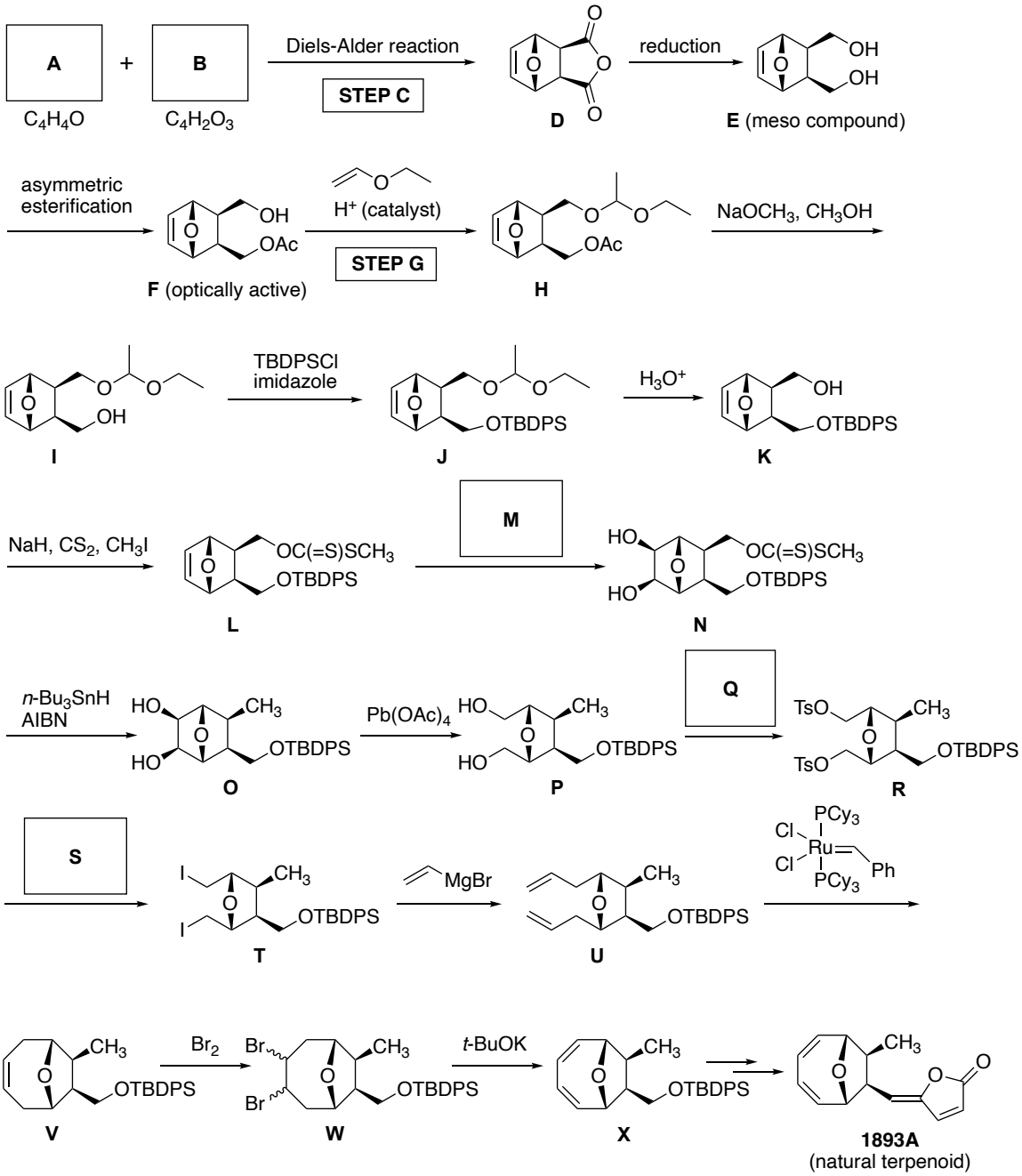
（終わり）
(The end)

有　機　化　学　Ⅱ

Organic Chemistry II

【全 2 ページ】
【Total 2 pages】

Ⅱ　天然テルペノイド 1893A の合成について、次の問いに答えなさい。
Answer the following questions for the synthesis of a natural terpenoid 1893A.



[Ac: $C(=O)CH_3$, TBDPS: *t*-$BuPh_2Si$, Ts: $SO_2C_6H_4CH_3$, Cy: C_6H_{11}]

（1）出発化合物 **A** および **B** の化学構造式を描きなさい。
Draw the chemical structural formulas of starting compounds **A** and **B**.

（2）**STEP C** の反応機構を描きなさい。
Draw the reaction mechanism of **STEP C**.

（3）**STEP G** の反応機構を描きなさい。
Draw the reaction mechanism of **STEP G**.

（4）試薬 **M**、**Q**、**S** を答えなさい。
Answer the reagents **M**, **Q**, and **S**.

（5）化合物 **E**、**O**、**W** に含まれる不斉炭素の数を答えなさい。
Answer the numbers of chiral carbons in compounds **E**, **O**, and **W**.

（6）化合物 **W** は 2 つの立体異性体の混合物として得られる。
2 つの立体異性体の化学構造式を描きなさい。
The compound **W** is obtained as a mixture of two stereoisomers.
Draw the chemical structural formulas of the two stereoisomers.

解答例

Example answers

2025年　冬入試 (解答) /2nd, 2025 (Sample answer)

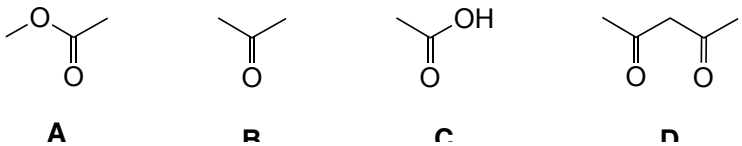
有　機　化　学　I　/　Organic Chemistry I

解答例を赤で示す。 Example answeres are shown in red.

I-a

次の分子(**A**–**D**)を、酸性度の高い順に不等号を用いて並べなさい。

Sort the following molecules (**A**–**D**) in the order of increasing acidity using inequality symbol.

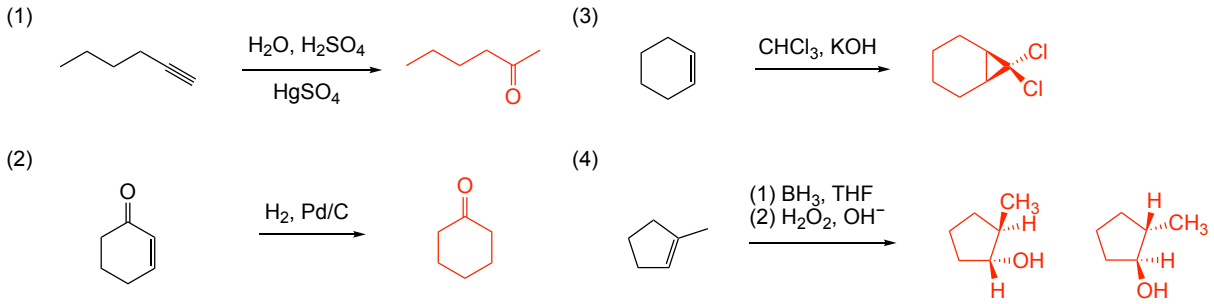


C > D > B > A

I-b

次の反応において、主生成物の化学構造式を描きなさい。(3), (4)については立体選択性についても考慮しなさい。ラセミ体が生成する場合は両方の異性体を描きなさい。

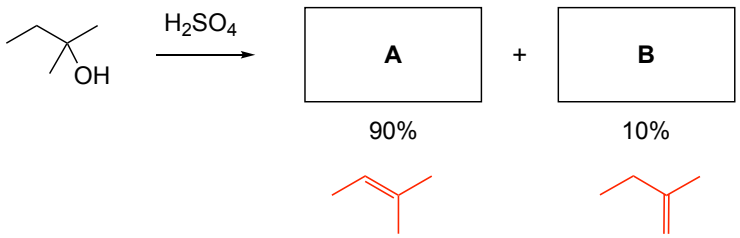
Draw the chemical structural formula of the main product of the following reaction. For (3) and (4), consider stereoselectivity. If the reaction produces a racemic mixture, draw both isomers.



I-c

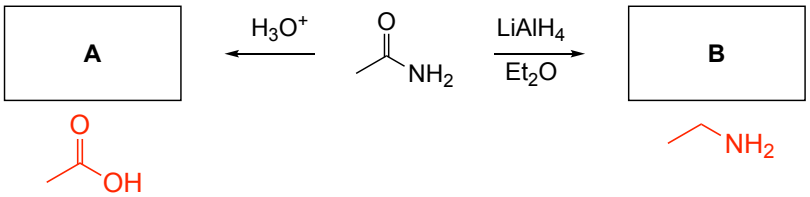
(1) 次の反応において、構造異性体 **A**, **B** がそれぞれ 90%, 10%の収率で生成する。生成物 **A**, **B** の化学構造を描きなさい。

The following reaction produces structural isomers **A** and **B** in 90% and 10% yields, respectively. Draw the chemical structural formulas of **A** and **B**.



(2) 次の反応の生成物 **A**, **B** をそれぞれ描きなさい。

Draw the chemical structural formulas **A** and **B** of the following reaction.

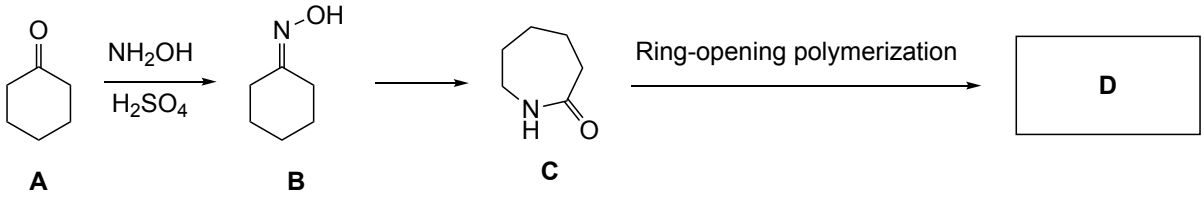


有　機　化　学　Ⅰ　/　Organic Chemistry I

I-d

次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



(1) 化合物 **A** から中間体 **B** への反応機構を描きなさい。

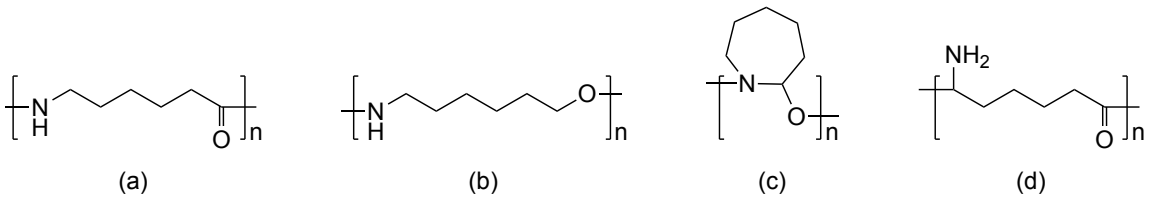
Draw the reaction mechanism from compound **A** to intermediate **B**.

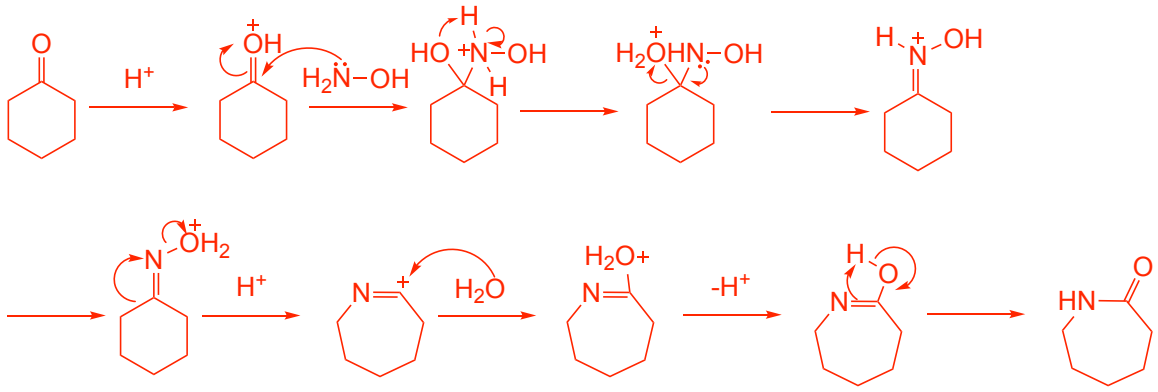
(2) 中間体 **B** から化合物 **C** への反応機構を描きなさい。

Draw the reaction mechanism from intermediate **B** to compound **C**.

(3) 化合物 **D** の構造として適切なものを次の(a)~(d)の中から 1 つ選びなさい。

Select the most appropriate chemical structural formula **D** from (a)–(d).



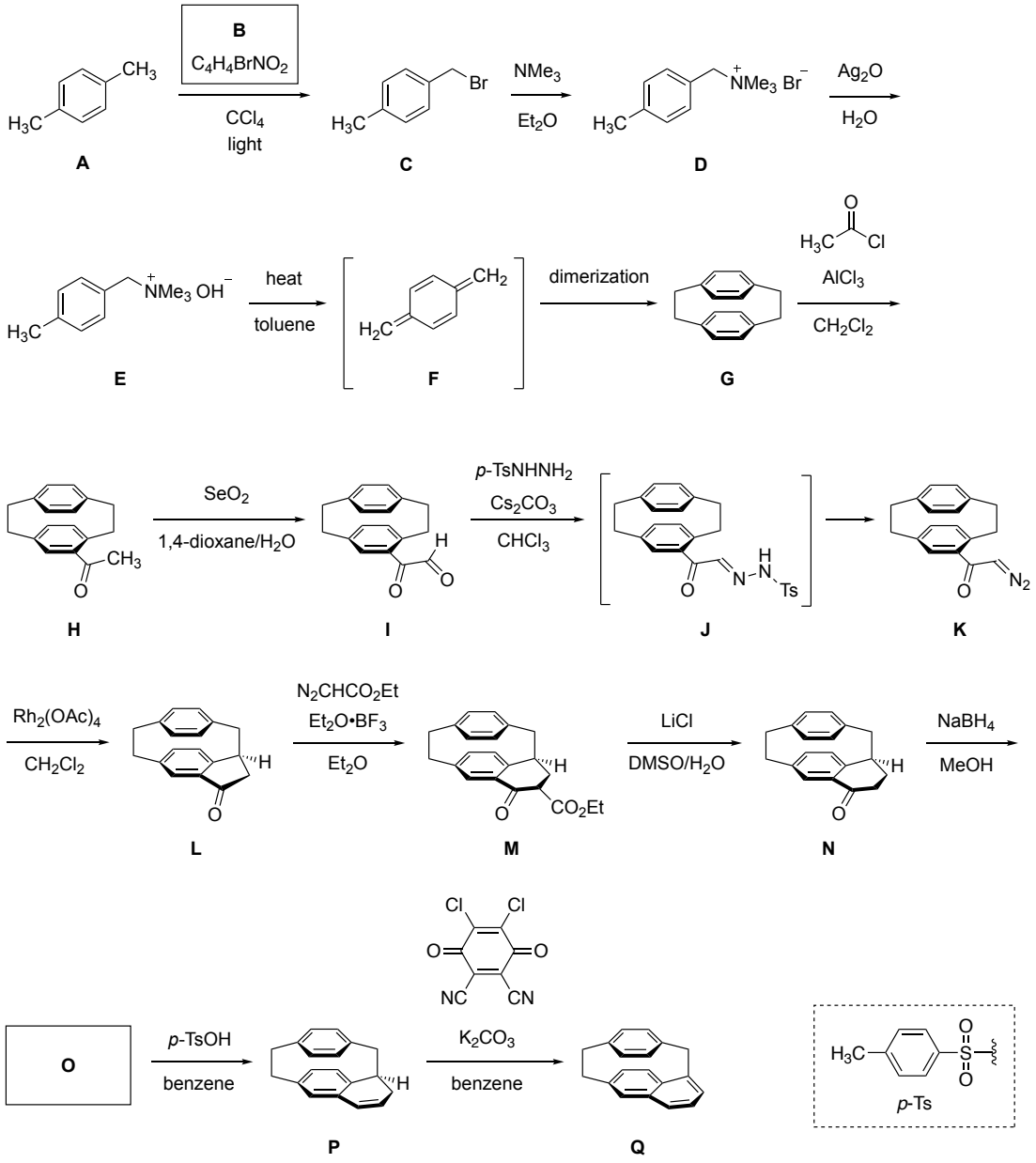


(3)　(a)

有　機　化　学　I　/　Organic Chemistry I

I-e　　次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



(1) IUPAC 命名法にしたがって化合物 **A** を命名しなさい。

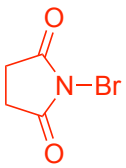
(2) Give the name of compound **A** according to the IUPAC nomenclature.

p-キシレン(許容寛容名)、1,4-ジメチルベンゼン(系統名)

p-xylene or 1,4-dimethylbenzene

(3) 化合物 **B** の化学構造式を描きなさい。

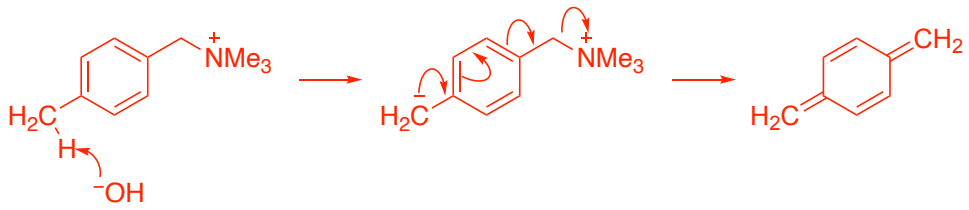
Draw the chemical structural formula of compound **B**.



有　機　化　学　Ⅰ　/　Organic Chemistry I

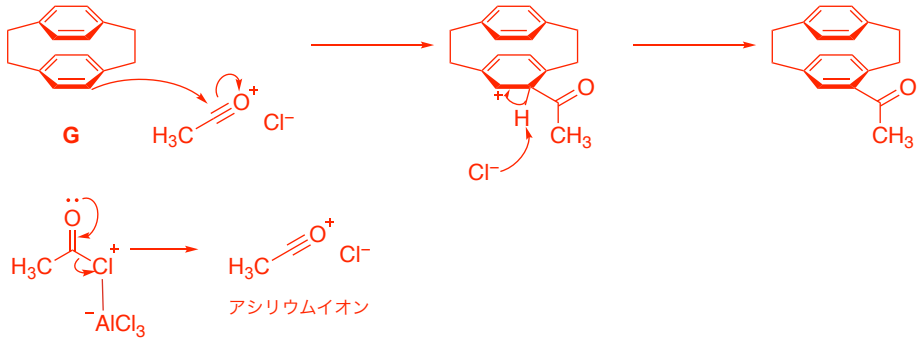
(3) 化合物 **E** から化合物 **F** の反応機構を描きなさい。

Draw the reaction mechanism from compound **E** to compound **F**.



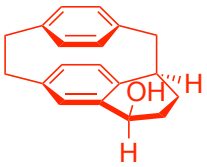
(4) 化合物 **G** から化合物 **H** の反応機構を描きなさい。

Draw the reaction mechanism from compound **G** to compound **H**.



(5) 化合物 **O** は、単一のジアステレオマーとして得られる。化合物 **O** に当てはまる化学構造式を立体化学が分かるように描きなさい。また、そのような立体選択性が生じる理由を説明しなさい。

Compound **O** is obtained as a single diastereomer. Draw the chemical structural formula of **O** so that the stereochemistry can be understood, and explain the reason why the stereoselectivity occurs.

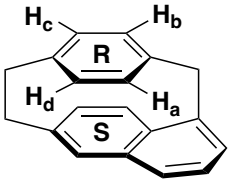


立体障害の少ない底面からヒドリド還元が進行するため。

Because the reagent approached from the less hindered bottom face to give the isomer shown.

有　機　化　学　Ⅰ　/　Organic Chemistry I

(6) シクロファン **Q** の二つの六員環 **R** と **S** は、ほとんど平行に向かい合う構造をとる。六員環 **R** 上の四つのプロトン $\mathbf{H_a}$ ~ $\mathbf{H_d}$ のうち、重クロロホルム中での ^{1}H NMR 化学シフトが最も高磁場側に観測されるものを選びなさい。また、その理由を説明しなさい。



Q

The two six-membered rings **R** and **S** of cyclophane **Q** are nearly oriented parallel to each other. Among the four protons $\mathbf{H_a}$ ~ $\mathbf{H_d}$ on the six-membered ring **R**, choose the one whose ^{1}H NMR chemical shift in $CDCl_3$ is observed at the highest magnetic field, and explain the reason.

H_a

（理由；reason）

プロトン比は、S 環に隣接した芳香環の環電流から強い遮蔽効果を受けるため。

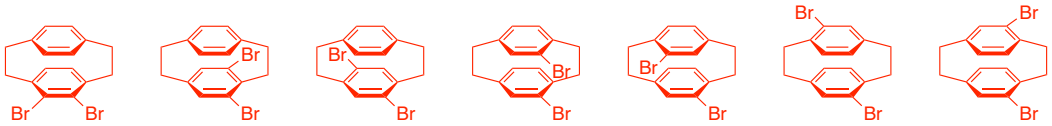
Because the proton Ha is strongly shielded by the ring current of the aromatic ring adjacent to the S ring.

(7) シクロファン **G** を臭素化すると、ブロモ基が芳香環上に 2 つ導入された位置異性体が合計 7 種類生成する。

Bromination of cyclophane **G** produces a total of seven positional isomers in which two bromo groups are introduced on the aromatic rings.

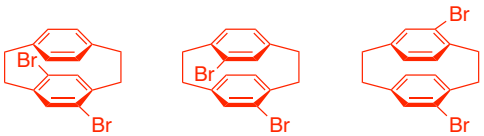
(7-1) 7 種類の位置異性体の化学構造式を全て描きなさい。

Draw the chemical structural formulas for all seven positional isomers.



(7-2) 互いに実像と鏡像の関係にあり、重ね合わせることができない立体異性体をエナンチオマーという。(7-1)の 7 種類の位置異性体のうち、エナンチオマーが存在するものを全て描きなさい。

Enantiomers are a pair of molecules that exist in two forms that are mirror images of one another but cannot be superimposed one upon the other. Among the positional isomers answered in (7-1), draw all those in which the enantiomers are present.



（終わり）

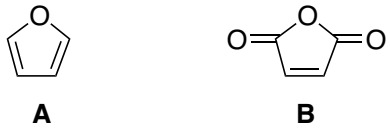
(The end)

有　機　化　学ＩＩ

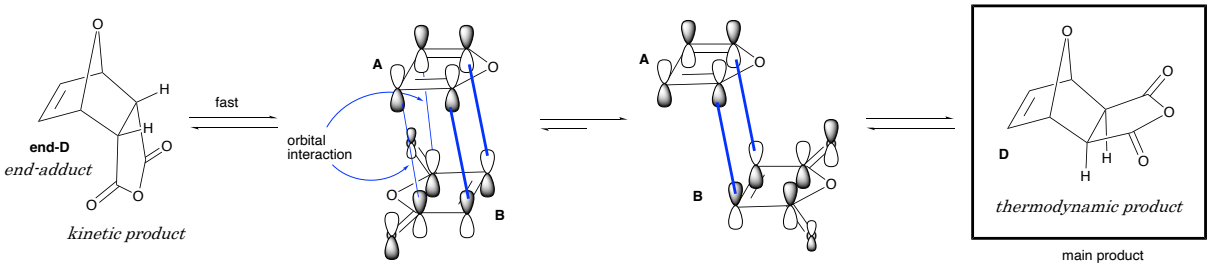
赤い枠線の中に解答例を示す。The answer examples are shown within the red border.

図は天然テルペノイド 1893A の合成経路である。次の設問について答えなさい。
A synthetic route of a natural terpenoid 1893A is shown in the scheme. Answer the following questions.

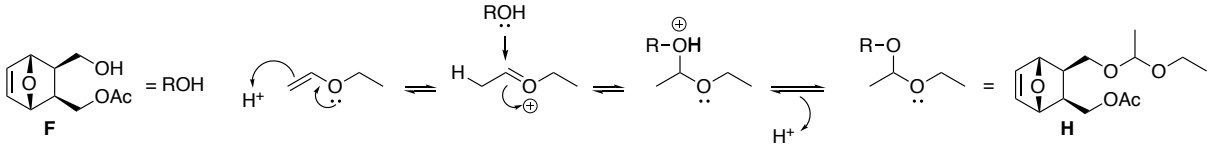
Ｉ 出発化合物 A および B の構造式を描け。
Draw the chemical structures of starting compounds A and B.



ＩＩ STEP C の反応機構を示せ。
Indicate the reaction mechanism of STEP C.



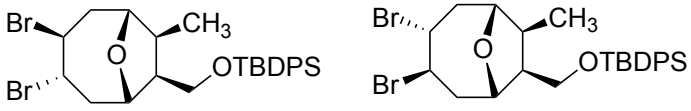
ＩＩＩ STEP G の反応機構を示せ。
Indicate the reaction mechanism of STEP G.



ＩＶ 反応試薬 M, Q, S を答えよ。
Answer the reagents M, Q, and S.

M: OsO_4,　　Q: p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, base,　　S: NaI

V 化合物 E, O, W には各々幾つの不斉炭素が含まれるか答えよ。
Answer the numbers of chiral carbons in compounds E, O, and W.

E: 4,　　O: 4,　　W: 6

ＶＩ 化合物 W は２つの立体異性体の混合物として得られた。その構造を描け。
The compound W was obtained as a mixture of two stereoisomers. Draw chemical structures of each of the two isomers.