

2025年度(10月入学)・2026年度(4月入学)

広島大学大学院医系科学研究科博士課程前期

総合健康科学専攻 薬科学プログラム

入 学 試 験 問 題 紙

専 門 科 目

- 1 問題紙の枚数は、下表のとおり。

問題記号	試験科目	問題紙枚数
有	有機化学	4

- 2 試験開始後に問題紙の枚数を確認し、解答すること。

問題記号

有-I

有機化学

バイカルハナウド (*Heracleum sosnowskyi*) は、東ヨーロッパから西アジアにかけて見られるセリ科の有毒植物で、近年、外来植物として日本でも問題となっている。化合物 X は本植物に含まれる毒性成分 psoralen の生合成中間体である。化合物 X の EI-MS を測定したところ $m/z = 162$ に分子イオンピークを示し、IR 測定では 3396 および 1684 cm^{-1} に強い吸収が見られた。また、NMR はよく乾燥した重水素化 DMSO で測定した。

- 1) IR 吸収より推定される官能基を答えよ。
- 2) 下記の NMR スペクトルデータおよび MS の結果を考慮し分子式および不飽和度を推定せよ。ただし ^1H NMR スペクトルの 1H の記号は水素数、記号 br, s, d はそれぞれ broad, singlet, doublet を示す。また、 ^{13}C NMR の C, CH の記号はそれぞれ四級炭素、メチン炭素を示す。
- 3) 構造式を推定せよ。ただし、NOE が 7.91 と 7.50 ppm のシグナル間で観測された。
- 4) ^1H NMR のシグナルを 3) で示した構造式に帰属せよ。

^1H NMR

10.52 (1H, br s)*
 7.91 (1H, d, $J = 9 \text{ Hz}$)
 7.50 (1H, d, $J = 8 \text{ Hz}$)
 6.77 (1H, dd, $J = 8, 2 \text{ Hz}$)
 6.69 (1H, d, $J = 2 \text{ Hz}$)
 6.18 (1H, d, $J = 9 \text{ Hz}$)

*10.52 ppm の ^1H シグナルは重水添加で消失した。

^{13}C NMR

161.4 C
 160.6 C
 155.7 C
 144.6 CH
 129.8 CH
 113.3 CH
 111.5 CH
 111.4 C
 102.3 CH

問題記号

有-Ⅱ

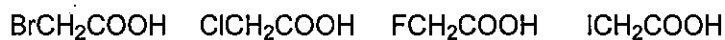
有機化学

以下の問い 1) ~ 4) に答えよ。

1) 以下の化合物の共役酸と共役塩基の構造を示せ。

(a) NH_2CN (b) 4-アミノ安息香酸 (c) 2-アミノフェノール (d) 2-ヒドロキシピリジン

2) 以下の化合物を酸性の強い順に並べ替え、記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。



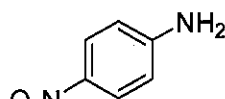
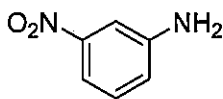
A

B

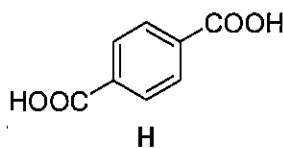
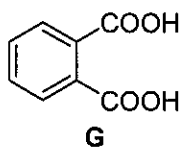
C

D

3) 以下の化合物のうち、塩基性の弱いのはどちらか、記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。



4) 以下の化合物のうち、 $\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$ について大きいのはどちらか、記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。



問題記号

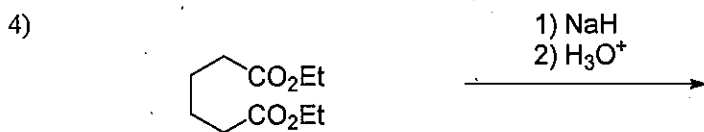
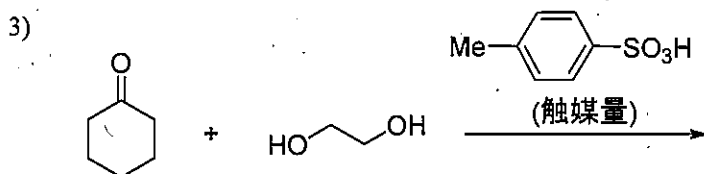
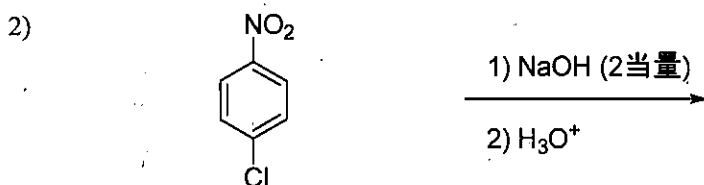
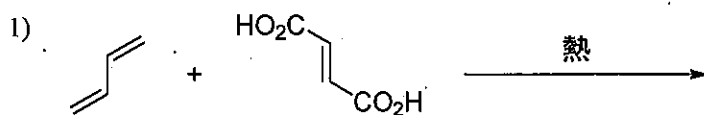
有-III

有機化学

以下の合成反応 1) ~ 5) について反応機構を示し、主生成物の化学構造式を示せ。

1) については生成物の構造の立体化学を明示して示せ。

4) と 5) の各過程 (1 段階目および 2 段階目) ごとの生成物を特定せよ。

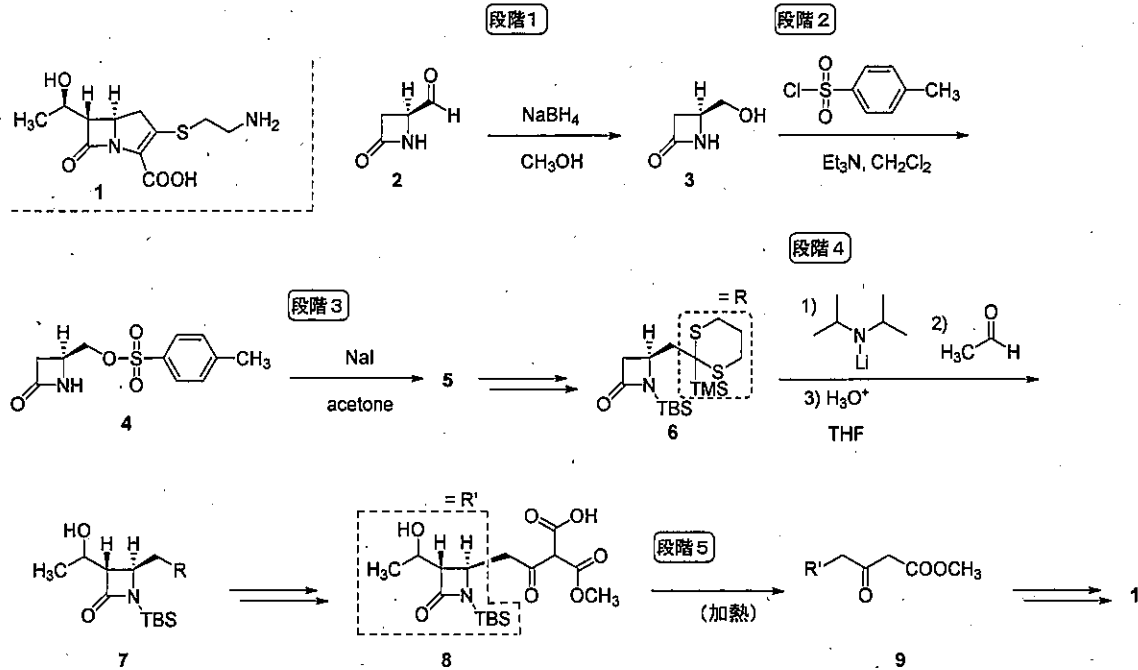


問題記号

有-IV

有機化学

以下に抗生物質 チェナマイシン (1) の合成経路を示す。以下の問い 1) ~ 5) に答えよ。



- 1) 段階1の反応機構を示せ。
- 2) 段階2の反応の目的を、30文字以内で説明せよ。
- 3) 段階3は試薬にヨウ化ナトリウム (NaI) を用いた反応である。生成物 5 の構造を示せ。
- 4) 段階4の反応機構を示せ。この問題では立体化学は考慮しなくてもよい。
- 5) 段階5の反応機構を示せ。