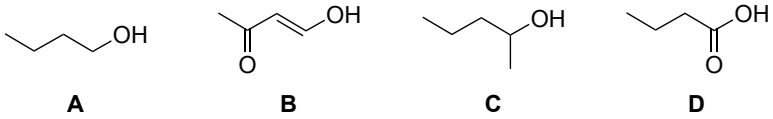
有　機　化　学　I

Organic Chemistry I

【全 3 ページ】
【Total 3 pages】

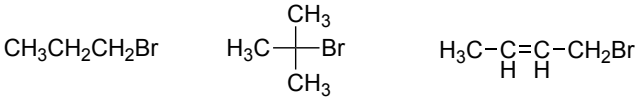
Ⅰ－a

（1）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 order of decreasing acidity using inequality symbols.



A　　**B**　　**C**　　**D**

（2）次の分子(**A**~**C**)を、S_N1 反応における反応性の高い順に不等号を用いて並べなさい。
Sort the following molecules (**A**–**C**) in order of decreasing reactivity for the S_N1 reaction using inequality symbols.

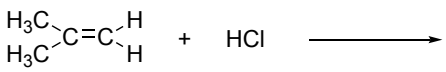


A　　**B**　　**C**

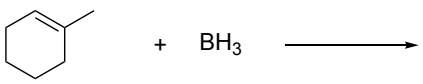
Ⅰ－b

次の反応において、主生成物の化学構造式を描きなさい。（2）、（3）および（4）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 in the following reaction. For (2), (3), and (4), consider stereoselectivity. If the reaction produces a racemate, draw both isomers.

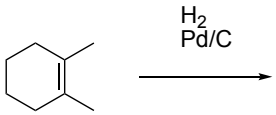
（1）



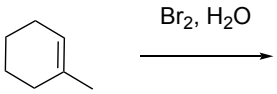
（2）



（3）



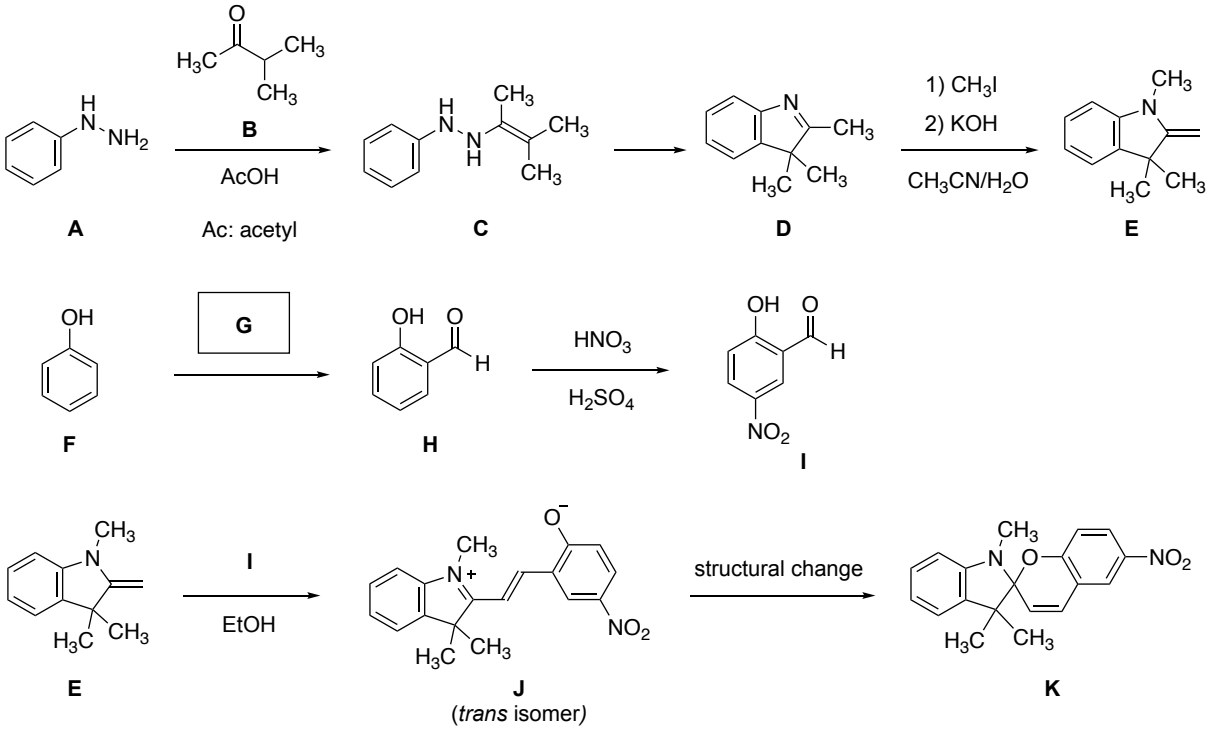
（4）



Ⅰ－c

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 **B** を命名しなさい。

Give the name of compound **B** according to the IUPAC nomenclature.

（２）化合物 **D** は、化合物 **C** のプロトン化と、続く[3,3]-シグマトロピー転位を経由して得られる。化合物 **C** から化合物 **D** の反応機構を描きなさい。

Compound **D** is obtained through the protonation of compound **C**, followed by a [3,3]-sigmatropic rearrangement. Draw the reaction mechanism from compound **C** to compound **D**.

（３）試薬 **G** の組み合わせとして適切なものを(a)~(d)の中から 1 つ選びなさい。

Select the most appropriate reagents **G** from (a)–(d).

(a) $HCOOCH_3$, H_2O, KOH　　(b) KOH, $CHCl_3$, H_2O

(c) CO_2, H_2SO_4　　(d) H_2SO_4, $CHCl_3$

（４）化合物 **H** から化合物 **I** の反応機構を描きなさい。

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

（5）化合物 **J** は、トランス体からシス体に異性化して化合物 **K** を与える。この過程において、炭素–炭素の二重結合は結合軸の周りで回転できない。化合物 **J** から化合物 **K** の反応機構を描きなさい。

Compound **J** is isomerized from the *trans* form to the *cis* form to yield compound **K**. During this process, the carbon-carbon double bond cannot rotate around the bond axis. Draw the reaction mechanism from compound **J** to compound **K**.

（6）化合物 **J** から化合物 **K** への反応では、反応溶液の色調が劇的に変化する。アセトニトリル中の吸収スペクトルにおいて、吸収帯がより長波長側に観測されるのは、化合物 **J** と化合物 **K** のどちらか答えなさい。その理由を説明しなさい。

In the reaction from compound **J** to compound **K**, the color of the reaction solution changes drastically. In the absorption spectrum in acetonitrile, which compound, **J** or **K**, exhibits an absorption band at a longer wavelength? Explain the reason for your answer.

有　機　化　学　Ⅱ

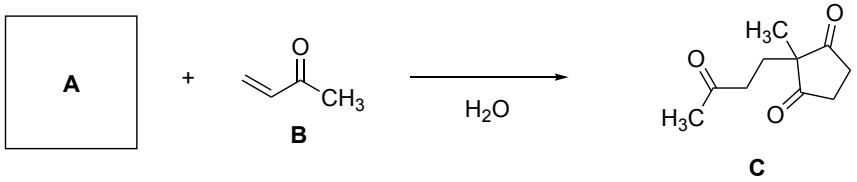
Organic Chemistry II

【全 2 ページ】
【Total 2 pages】

Ⅱ－a

次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



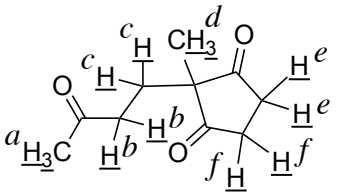
（１）化合物 **A** の分子式は $C_6H_8O_2$ である。
化合物 **A** とその互変異性体の化学構造式を描きなさい。
The molecular formula of compound **A** is $C_6H_8O_2$.
Draw the chemical structural formulas of compound **A** and its tautomer.

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

（３）化合物 **C** の ^{1}H NMR の化学シフト（ppm）は、以下の通りである。
The chemical shifts (ppm) of compound **C** are as follows.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ = 2.89–2.73 (m, 4H), 2.47 (t, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.91 (t, 2H), 1.12 (s, 3H)

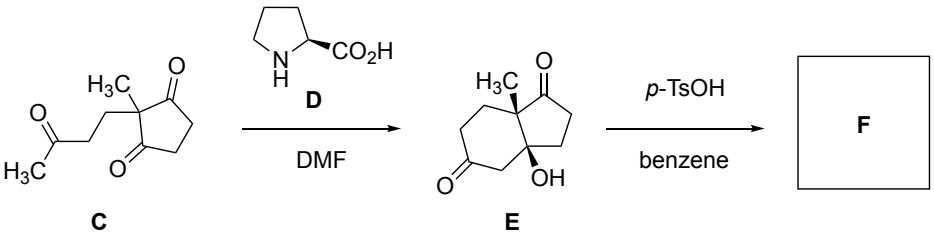
各プロトンの化学シフトを同定しなさい。
Assign the chemical shifts of each proton.



Ⅱ－b

次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



DMF: *N*,*N*-dimethylformamide　　*p*-Ts: *para*-toluenesulfonyl

（1）天然アミノ酸 **D** の化合物名を答えなさい。

Answer the compound name of natural amino acid **D**.

（2）化合物 **E** の炭素中心の絶対立体配置をそれぞれ決定しなさい。

Determine the absolute configuration of the carbon centers in compound **E**, respectively.

（3）天然アミノ酸 **D** は、化合物 **C** から化合物 **E** への反応の触媒である。
化合物 **C** から化合物 **E** の反応機構を描きなさい。

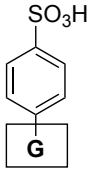
Amino acid **D** is the catalyst for the reaction from compound **C** to compound **E**.
Draw the reaction mechanism from compound **C** to compound **E**.

（4）化合物 **F** の化学構造式を描きなさい。

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

（5）化合物 **E** は純粋なエナンチオマーである。化合物 **F** も純粋なエナンチオマーになるかどうか、反応機構を示して説明しなさい。

Compound **E** is enantiomerically pure. Explain whether compound **F** is also enantiomerically pure by indicating the reaction mechanism from compound **E** to compound **F**.

（6）下記の化合物の酸性度を *p*-TsOH より上げるために、適切な置換基 **G** を
CH_3、CF_3、CN、OCH_3、NO_2、$N(CH_3)_2$、C_6H_5 の中から全て選びなさい。

Select all the appropriate substituents **G** from CH_3, CF_3, CN, OCH_3, NO_2, $N(CH_3)_2$, and C_6H_5 that will increase the acidity of the compound below compared to *p*-TsOH.