

## 有機化学 I

## Organic Chemistry I

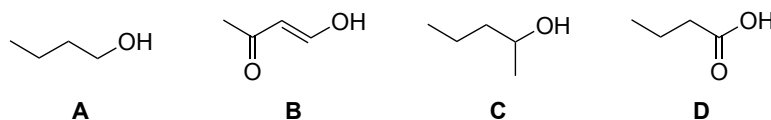
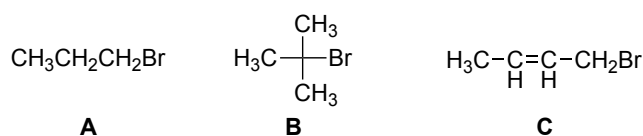
【全 3 ページ】

【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.

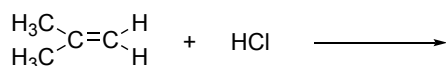
(2) 次の分子(A~C)を、S<sub>N</sub>1 反応における反応性の高い順に不等号を用いて並べなさい。Sort the following molecules (A~C) in order of decreasing reactivity for the S<sub>N</sub>1 reaction using inequality symbols.

I – b

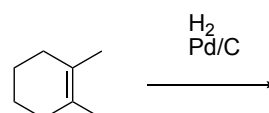
次の反応において、主生成物の化学構造式を描きなさい。(2)、(3) および (4) は立体選択性を考慮しなさい。ラセミ体が生成する場合は両方の異性体を描きなさい。

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.

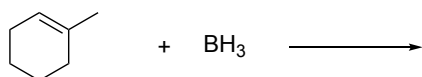
(1)



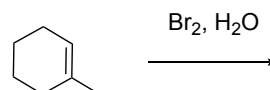
(3)



(2)



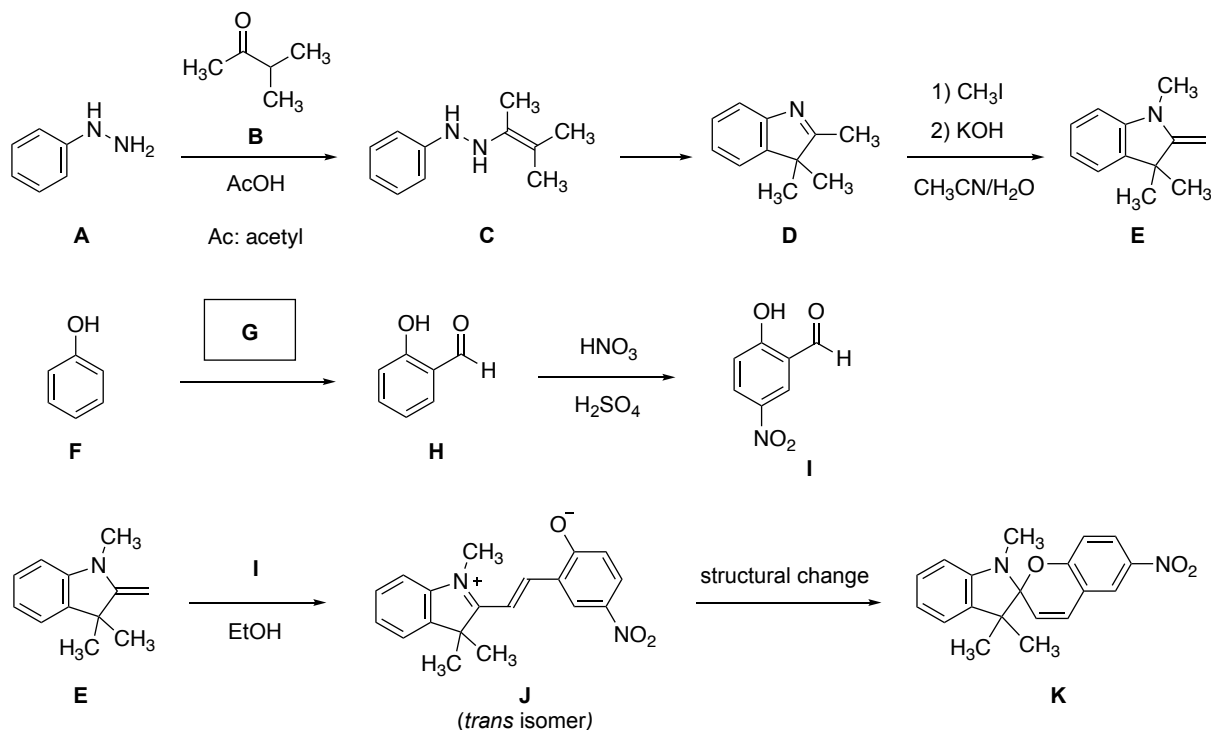
(4)



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)  $\text{HCOOCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$

(b)  $\text{KOH}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

(c)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$

(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

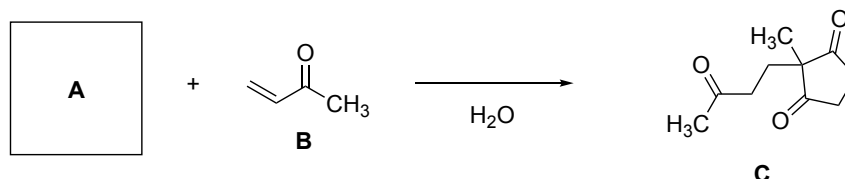
【全 2 ページ】

【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  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  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  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ .

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.

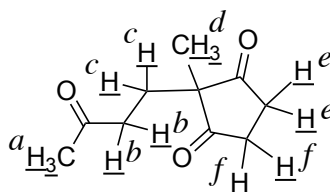
(3) 化合物 **C** の  $^1\text{H}$  NMR の化学シフト (ppm) は、以下の通りである。

The chemical shifts (ppm) of compound **C** are as follows.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.89\text{--}2.73$  (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。

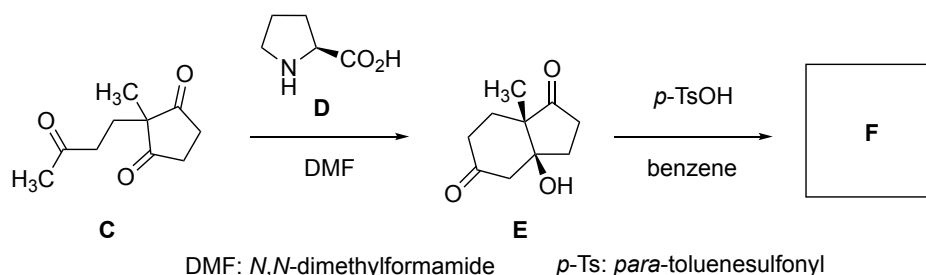
Assign the chemical shifts of each proton.



II -b

次の問いに答えなさい。

Answer the following questions.



- (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  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$  の中から全て選びなさい。

Select all the appropriate substituents **G** from  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , and  $\text{C}_6\text{H}_5$  that will increase the acidity of the compound below compared to *p*-TsOH.

