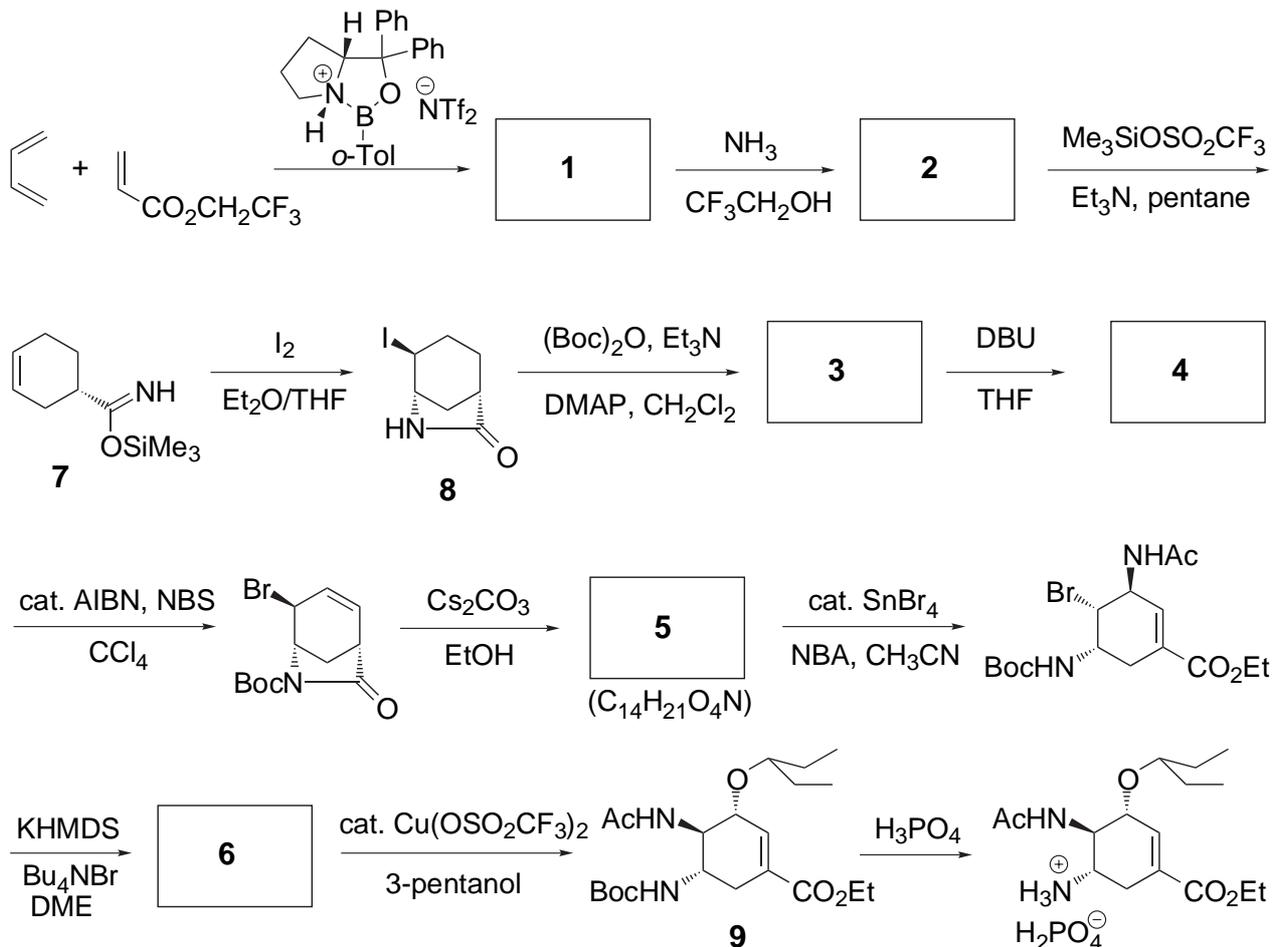


[有機化学 II (専門)] (全2題)

[問題 1]

インフルエンザ治療薬の合成スキームを示す. これに関して以下の設問に答えよ.



$(\text{Boc})_2\text{O}$: (<i>t</i> -BuOCO) $_2$ O	NBS: <i>N</i> -bromosuccinimide
DMAP: 4-dimethylaminopyridine	NBA: <i>N</i> -bromoacetamide
DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	KHMDS: potassium bis(trimethylsilyl)amide
AIBN: 2,2'-azobis(isobutyronitrile)	DME: 1,2-dimethoxyethane

問 A 中間体 **1**~**6** の構造式を立体も含めて記せ.

問 B 中間体 **1** を得るための反応名を書け.
また, 中間体 **1** において不斉炭素の絶対配置を示せ.

問 C 合成スキームの2行目で, 中間体 **7** から **8** への反応機構を電子の矢印を使って記せ.

問 D 反応剤, DBUおよびKHMDSの構造式を書け.

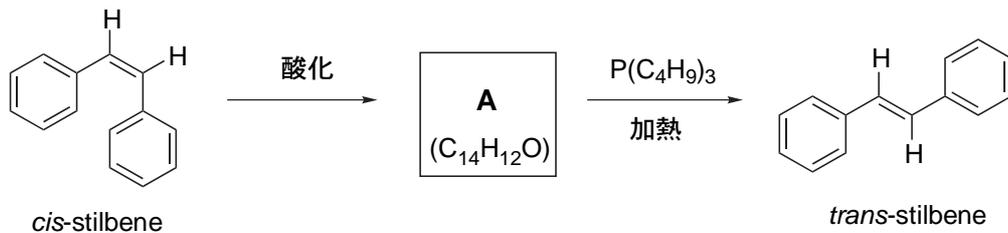
問 E 中間体 **6** からの反応においては, 中間体 **9** が選択的に得られる. その理由を述べよ.

[問題 2]

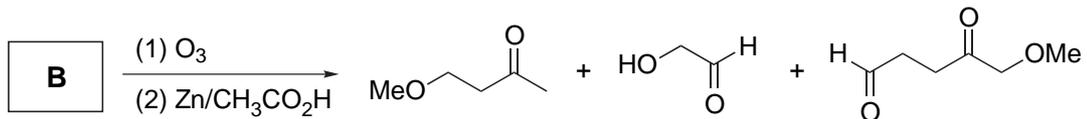
以下の設問において、反応機構を書く場合は電子の流れを矢印で示すこと。

問 A *cis*-stilbene を *trans*-stilbene に変換する反応に関して以下の設問に答えよ。

- (a) 以下の式に示した化学的手法によって変換したい。化合物 **A** を合成するための反応剤の構造および化合物 **A** の立体構造を書け。
- (b) 化合物 **A** は 2 つの立体中心を持つがアキラルである。このような化合物を一般に [(1)] と言い、これは分子内に [(2)] を持つ。(1) および (2) にあてはまる語句を書け。
- (c) 化合物 **A** の変換では、有機リン化合物を使用する有名な人名反応における中間体を経て反応が進行する。その反応名とこの化合物 **A** から *trans*-stilbene への変換反応の反応機構を書け。



問 B ある化合物 **B** ($C_{13}H_{24}O_3$) をオゾン酸化 (オゾン分解) したところ、以下に示す 3 種類の化合物が得られた。以下の設問に答えよ。



- (a) 化合物 **B** は 2 つの三置換二重結合を持ち、その立体配置は(2*Z*,6*E*)である。化合物 **B** の構造を書け。
- (b) アルケンのオゾン分解によってオゾニドという化合物が生成する。2-butene から生成するオゾニドの構造を書け。なお、立体構造は無視してよい。

問 C 1-butene への付加反応について以下の設問に答えよ。

- (a) 窒素雰囲気下での HBr の 1-butene への付加反応の主生成物を示し、それに関するマルコフニコフ(Markovnikov)則について簡潔に説明せよ。
- (b) 下式に示した 1-butene へのヒドロホウ素化-酸化反応の反応機構を書け。

