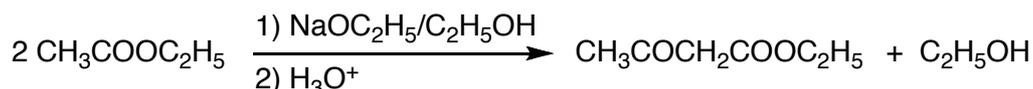


[有機化学 II (専門)] (全2題)

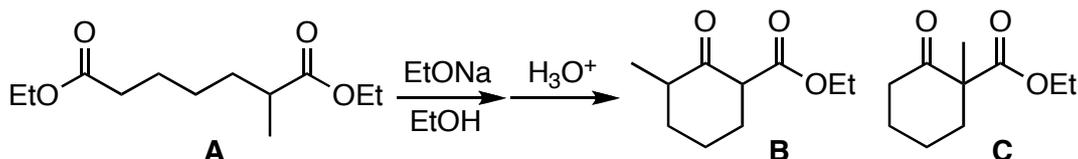
[問題1] 問A, Bに答えよ.

問A Claisen縮合について下記の設問(a)~(c)に答えよ.

- (a) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の Claisen 縮合は, 下記のように β -ケトエステルを与える. 加水分解 (H_3O^+) 前の生成物の構造を記せ.

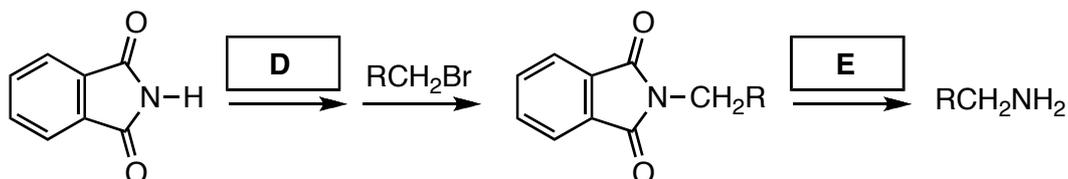


- (b) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, HOC_2H_5 , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ の下線の水素の pK_a 値はそれぞれ 25, 16, 11 である. これらの pK_a 値を用いて上記 Claisen 縮合の反応機構を丁寧に記せ.
- (c) 直鎖状のジエステル **A** の Dieckmann 縮合 (分子内の Claisen 縮合) では, **B** または **C** のどちらか一方のみが生成物となる. どちらが生成するか, またその理由を記せ.



問B 以下に示すアミノ化反応について設問(d)~(f)に答えよ.

- (d) 下記の Gabriel 合成について, **D**, **E** に用いる適切な反応剤を記せ.



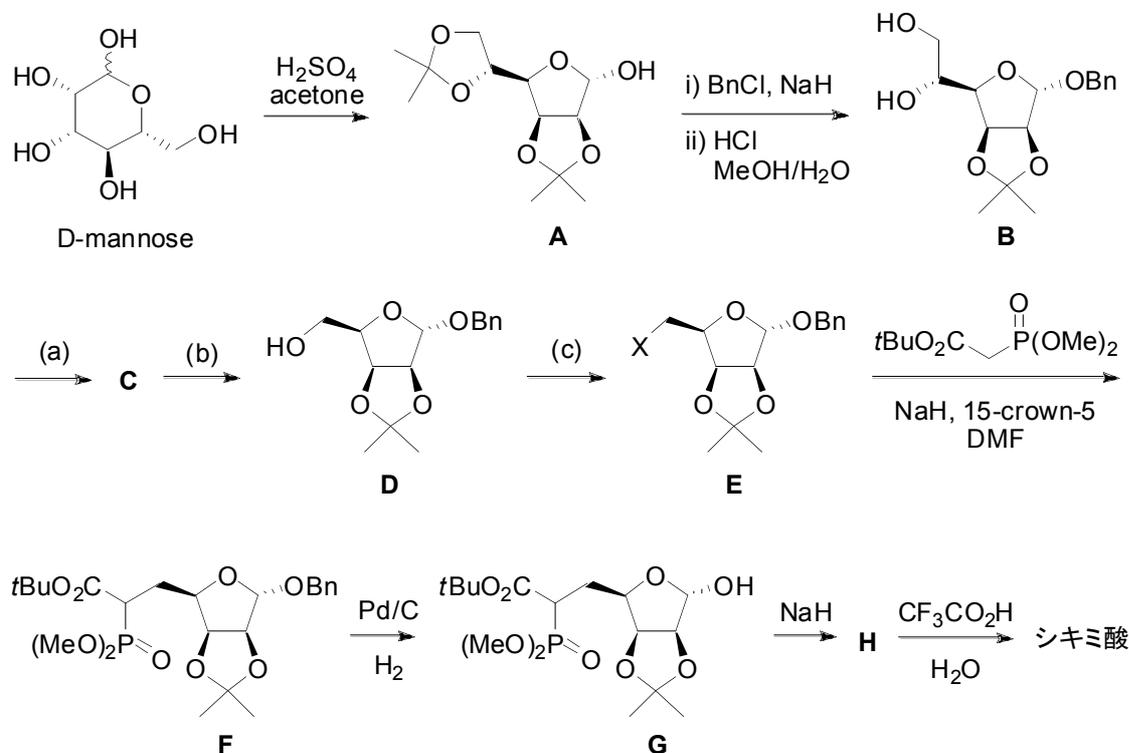
- (e) 下記のような NH_3 を用いるアミノ化は一般に選択的には進行しない. 何故か, Gabriel 合成と対比して説明せよ.



- (f) RCH_2NH_2 を選択的に下記目的物へ変換する方法を二通り記せ. 一段階の反応である必要はない.



〔問題2〕以下のスキームはフェニルアラニン，チロシン，トリプトファンなどの生合成の鍵中間体であるシキミ酸の，糖を出発原料とした化学合成を示したものである．問A～Eに答えよ．



問A D-mannose から化合物 A への反応では多数の構造異性体が生じる可能性が考えられるが，実際の合成では目的物以外ほとんど得られない．その理由を反応の可逆性に着目して論じよ．

問B 化合物 B から D への変換反応は(a)および(b)の二段階の反応からなる．それぞれ必要とされる試薬および分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ からなる中間体 C の構造を示せ．

問C 化合物 D から E への段階(c)は，アルコール部位の脱離基 X への変換である．同反応に用いられる試薬および生成する脱離基 X を二種類挙げよ．

問D 化合物 E から F への合成においては15-クラウン-5の添加が反応促進に効果的である．このクラウンエーテルの構造を示すとともにその触媒作用を明らかにせよ．

問E 化合物 F から化合物 G を経由したシキミ酸合成について，それぞれ化合物 H およびシキミ酸の構造を示すとともにその反応機構を電子の矢印を用いて示せ．