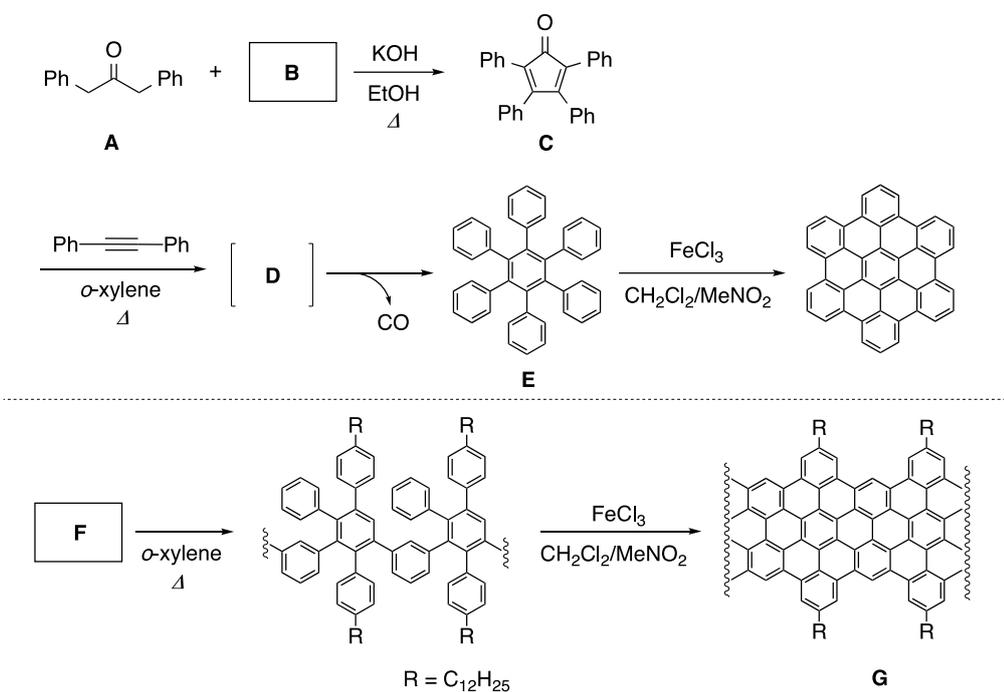


[専門科目 (有機化学)]

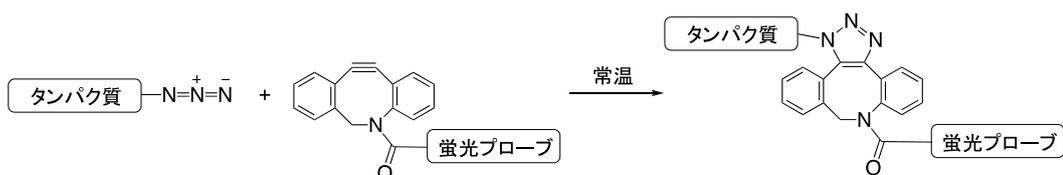
[問題1] 問AおよびBに答えよ.

問A グラフェンナノリボンは、次世代の有機エレクトロニクス材料として近年注目されている。構造の制御されたグラフェンナノリボンの合成に関する以下の問(1)～(3)に答えよ。

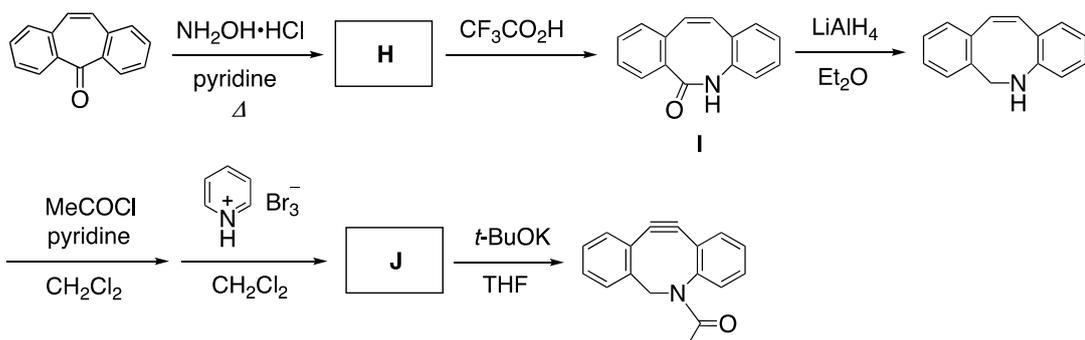


- (1) 化合物 **C** は化合物 **A** と化合物 **B** の連続的アルドール縮合によって合成される。化合物 **B** の構造式を記せ。
- (2) 化合物 **E** を得る過程における中間体 **D** の構造式を示せ。
- (3) 化合物 **F** は化合物 **C** の炭素骨格を含み、加熱することによって自らと反応して重合体を与え、続く脱水素化反応を経てグラフェンナノリボン **G** を与える。化合物 **F** の構造式を示せ。ただし、置換基 **R** ($= \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) については **R** として記載せよ。

問 B アザジベンゾシクロオクチン (ADIBO) 骨格は、生体関連分子を共有結合で連結させる際に利用されている。たとえば以下に示すように、ADIBO 骨格とアジド基の反応を利用すると、生きた細胞の中でタンパク質を蛍光プローブで標識することができる。

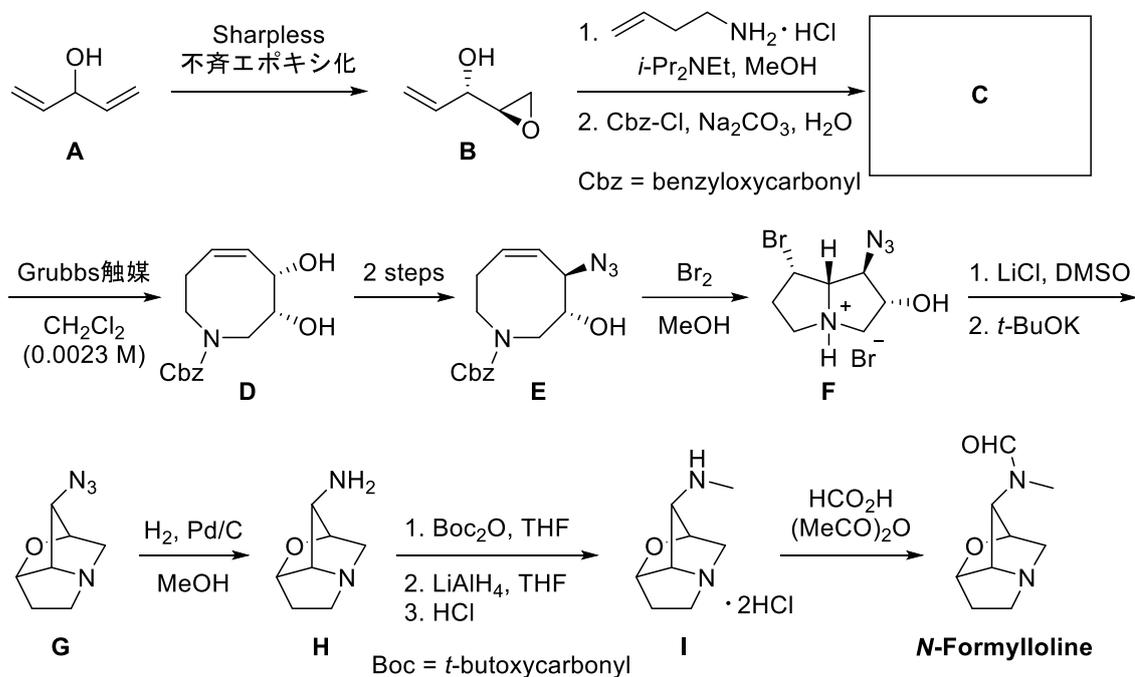


ADIBO 骨格の合成と利用に関する以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。



- (1) 化合物 **H** の構造式を示せ。また、化合物 **H** から化合物 **I** に至る反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。
- (2) 化合物 **J** の構造式を示せ。ただし、立体異性体の区別は問わない。
- (3) アジド基とアルキンとの反応は、通常、銅触媒や加熱を必要とするため、生きた細胞の中では用いにくい。一方、例に示したアジド基と ADIBO 骨格の反応は常温、無触媒で速やかに進行する。その理由を述べよ。

[問題2] *N*-Formylloline の合成経路を以下に示した。問A~Gに答えよ。



問A 化合物 **A** の片側のビニル基をエポキシ化して得られるモノエポキシ化体のうち、化合物 **B** 以外の立体異性体の構造式を全て記せ。

問B 化合物 **A** から化合物 **B** への不斉エポキシ化で過剰量の酸化剤を用いた際、反応時間をのばすと収率の低下と光学純度の向上が観測された。この現象が起こる理由を説明せよ。

問C 化合物 **C** の構造式を記せ。

問D 化合物 **C** から化合物 **D** への閉環メタセシス反応では低濃度で反応を行う必要がある。その理由を記せ。

- 問 E 化合物 **F** から化合物 **G** への環化は、DMSO 溶媒中で LiCl を加えてしばらく攪拌したのちに、*t*-BuOK を加えることで進行する。この反応の機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。
- 問 F 化合物 **H** から化合物 **I** へのメチル化において、ヨウ化メチルやジメチル硫酸を用いない理由を記せ。
- 問 G 化合物 **I** から *N*-Formylloline への反応において、無水酢酸を用いているにも関わらず、アセチル化でなくホルミル化が進行する理由を記せ。