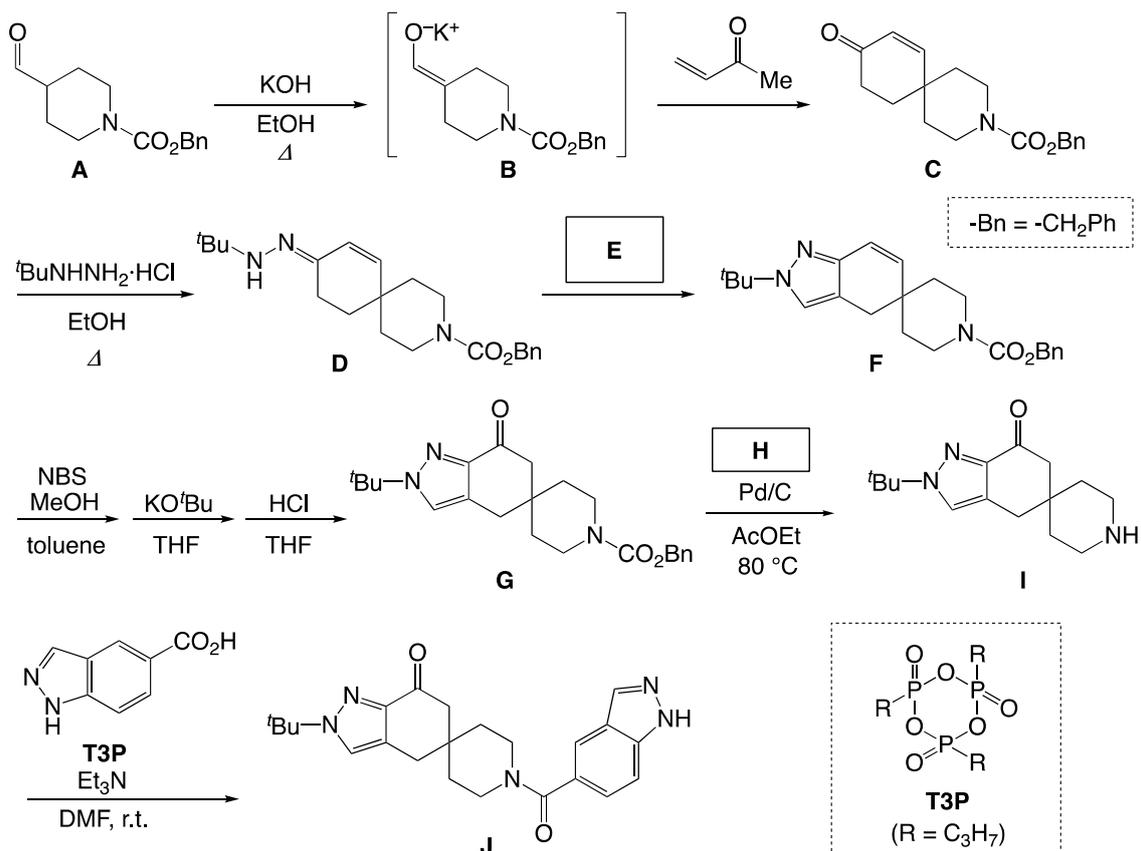


[専門科目(有機化学)](全2題)

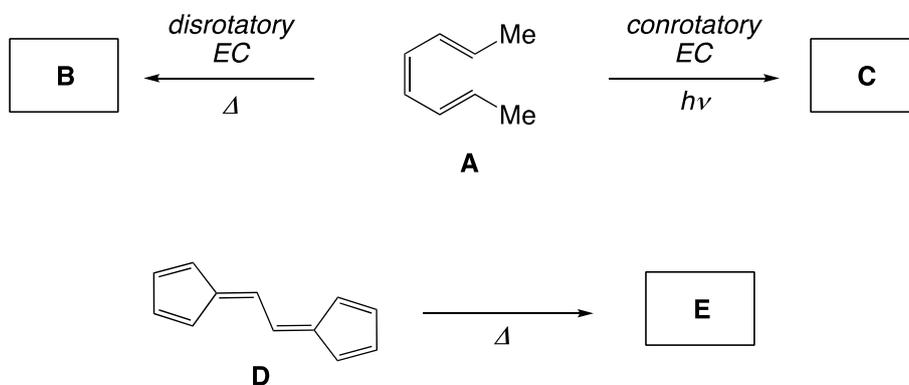
[問題1] 問AおよびBに答えよ。

問A 以下の問(1)~(4)に答えよ。



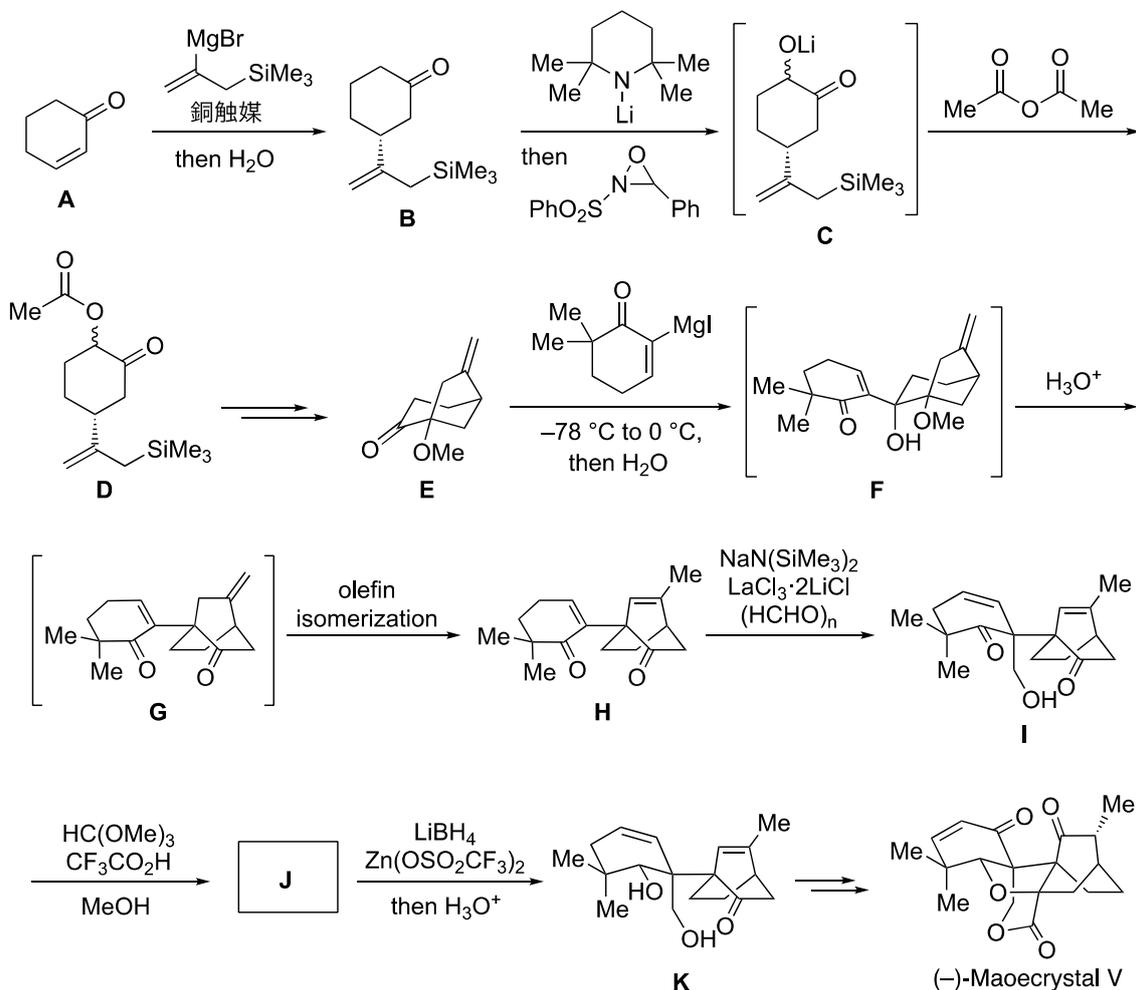
- (1) 化合物 **A** から化合物 **C** への変換において、化合物 **B** から化合物 **C** に至る反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。
- (2) 試薬 **E** は *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とオキシ三塩化リンから調製される。試薬 **E** の構造式を記せ。
- (3) 試薬 **H** は組成式 C₇H₁₀ で表され、トルエンの Birch 還元 (Na/liq. NH₃) により合成される。試薬 **H** の構造式を記せ。
- (4) 化合物 **I** から化合物 **J** に至る反応に **T3P** が必要な理由を述べよ。

問 B Woodward-Hoffmann (WH) 則に関する以下の問 (1) ~ (2) に答えよ.



- (1) (2*E*,4*Z*,6*E*)-2,4,6-オクタトリエン (**A**) の電子環状反応 (electrocyclization: EC) では, WH 則に従って環化が進行するため, 熱的な反応と光照射下ではそれぞれ化合物 **B** および **C** を主生成物として与える. 化合物 **B** および **C** の構造式を立体構造がわかるように記せ.
- (2) フルバジエンと呼ばれる化合物 **D** は WH 則に従って熱的な電子環状反応が進行する. その生成物 **E** の構造式を立体構造がわかるように記し, その立体異性体が得られる理由を述べよ.

[問題2] 抗腫瘍性化合物 (-)-Maoecrystal V の合成経路を以下に示した。問 A ~F に答えよ。ただし構造式で答える場合は立体構造がわかるように記せ。



問 A 化合物 **A** の化合物名を IUPAC 名で記せ。

問 B 化合物 **A** から化合物 **B** への反応において、銅触媒を用いずに反応を行い、その後中性条件でプロトン化した場合に生じると考えられる主生成物の構造式を示せ。

問 C 化合物 **B** から化合物 **C** への反応において、リチウム 2,2,6,6-テトラメチルピペリジドを塩基として用いる理由を説明せよ。

問 D 化合物 **E** から化合物 **F** への反応において、化合物 **F** の異性体 **F'** が副生成物として生じうる。化合物 **F'** の構造式を示せ。

問 E 化合物 **F** から化合物 **G** への反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

問 F 化合物 **J** の構造式を示せ。化合物 **I** から化合物 **K** を得るためになぜ化合物 **J** を経由するのか、その理由を説明せよ。