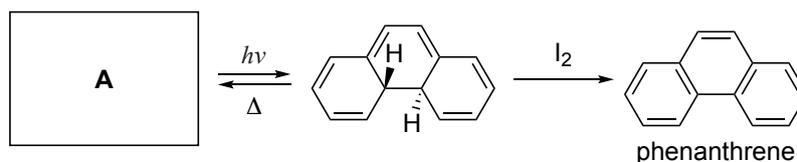


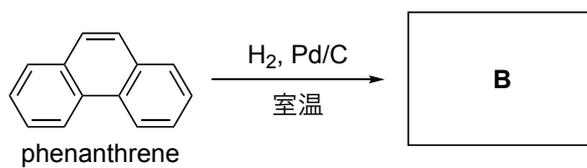
## [専門科目 (有機化学)] (全2題)

[問題1] 問A~Eに答えよ。

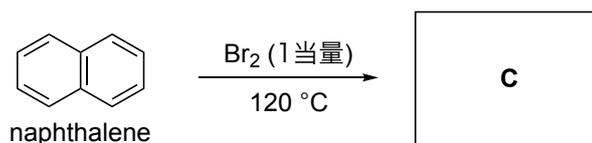
問A フェナントレンは、化合物 **A** の光反応、続く酸化剤 (ヨウ素) との反応により得られる。化合物 **A** の構造式を示せ。



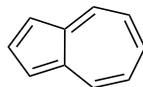
問B フェナントレンを以下の条件下で水素化した際の生成物 **B** の構造式を示せ。また、その生成物が得られる理由を説明せよ。



問C ナフタレンおよびアントラセンと臭素との反応において、得られる主生成物 **C** および **D** の構造式を示せ。

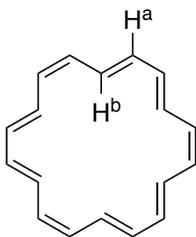


問 D アズレンは同じ炭素数をもつナフタレンに比べて大きな分極をもつ. それに寄与する分極構造を記載し, その理由を説明せよ.



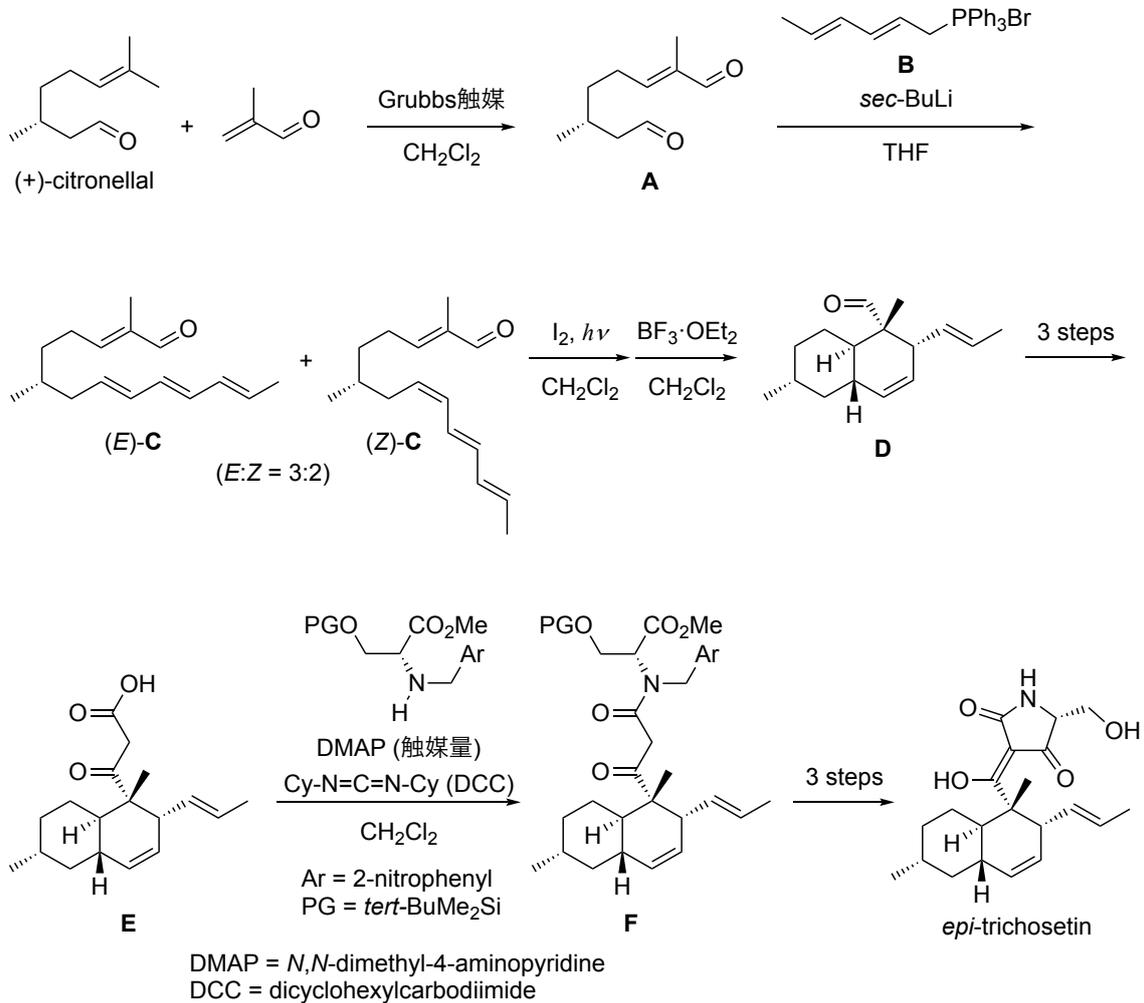
azulene

問 E 以下に示すアヌレンは  $^1\text{H NMR}$  スペクトル[溶媒: tetrahydrofuran- $d_8$  (THF- $d_8$ ), 測定温度:  $-60^\circ\text{C}$ ] において, 9.3 ppm と  $-2.9$  ppm に二つのピークを示す. それぞれのピークを帰属し, その理由を説明せよ.

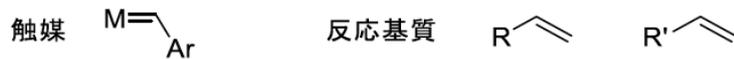


annulene

[問題 2] *epi*-Trichosetin の合成経路を以下に示した. 問 A~F に答えよ.



問 A 化合物 **A** の合成には交差メタセシス反応が利用されている. 以下の様式で交差メタセシス反応の一般的な反応機構を記せ.



問 B 化合物 **A** から化合物 **C** への変換では, 化合物 **A**, **B** および *sec*-BuLi を混合する手順が収率に大きく影響する. 高収率で化合物 **C** を得るための手順として正しいものを以下の (a)~(f) から選べ.

- (a) 化合物 **A** の溶液に化合物 **B** を加え、その混合溶液を sec-BuLi の溶液に 少しずつ加える。
- (b) 化合物 **A** の溶液に化合物 **B** を加え、その混合溶液に sec-BuLi の溶液を 少しずつ加える。
- (c) 化合物 **A** の溶液に sec-BuLi の溶液を 加え、その混合溶液を化合物 **B** の溶液に 少し ずつ加える。
- (d) 化合物 **A** の溶液に sec-BuLi の溶液を 加え、その混合溶液に化合物 **B** の溶液を 少し ずつ加える。
- (e) 化合物 **B** の溶液に sec-BuLi の溶液を 加え、その混合溶液を化合物 **A** の溶液に 少し ずつ加える。
- (f) 化合物 **B** の溶液に sec-BuLi の溶液を 加え、その混合溶液に化合物 **A** の溶液を 少し ずつ加える。

問 C 化合物 **C** から化合物 **D** への変換の際、化合物 **C** に光照射下でヨウ素を作用させる理由を説明せよ。

問 D 化合物 **D** は Diels–Alder 反応のエンド付加体として得られた。この反応で副生成物として得られる可能性のあるエキソ付加体の構造式を二つ記せ。

問 E 化合物 **E** から化合物 **F** への反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。なお、構造に変化のない部分は適宜省略してよい。

問 F 単離精製した化合物 **F** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル [溶媒:  $\text{CDCl}_3$ , 測定温度: 室温] において、14.4 ppm の低磁場にピークが観測された。また化合物 **F** は単一のジアステレオマーであるにもかかわらず、メチルエステル部位のメチル基に帰属される一重線が四本観測された。メチル基のピークが複雑化した理由を記せ。