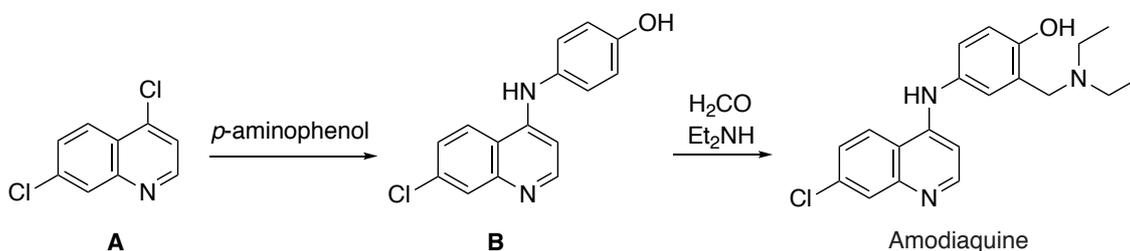


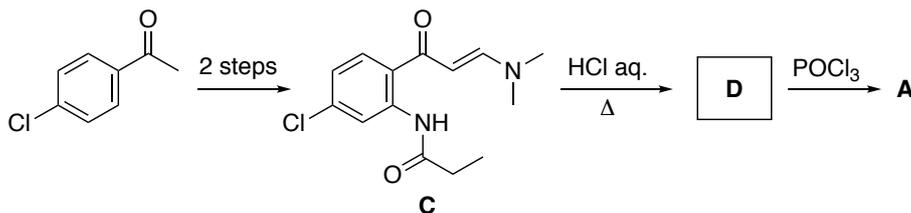
[専門科目(有機化学)](全2題)

[問題1] 問AおよびBに答えよ。

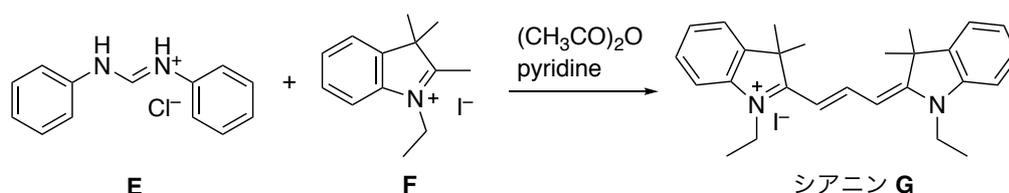
問A Amodiaquine はマラリアの治療に用いられる医薬品であり、以下に示すように4,7-dichloroquinoline (**A**) から化合物 **B** を経て合成できる。以下の(a)~(c)に答えよ。



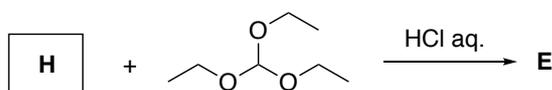
- (a) 化合物 **A** から化合物 **B** を得る置換反応がキノリン骨格の7位でなく4位で位置選択的に進行する理由を説明せよ。
- (b) 化合物 **B** は、ホルムアルデヒドとジエチルアミンの二つの化合物から生じる活性種と反応することで Amodiaquine を与える。化合物 **B** と活性種が反応して Amodiaquine を与える反応機構を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。
- (c) 化合物 **A** は、以下の手順で *p*-chloroacetophenone から合成できる。化合物 **C** から化合物 **A** を得る際に経由する化合物 **D** は、三つの互変異性体を生じうる。それら三つの構造式を記せ。



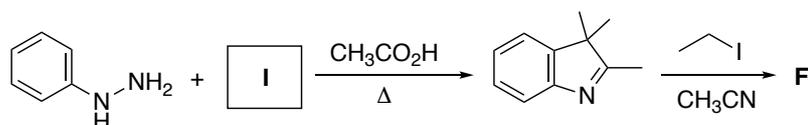
問 B シアニン色素は染料や蛍光プローブとして広く用いられている。以下のように、一般的なシアニン化合物 **G** は前駆体 **E** と前駆体 **F** を反応させることで得られる。以下の (a)~(c) に答えよ。



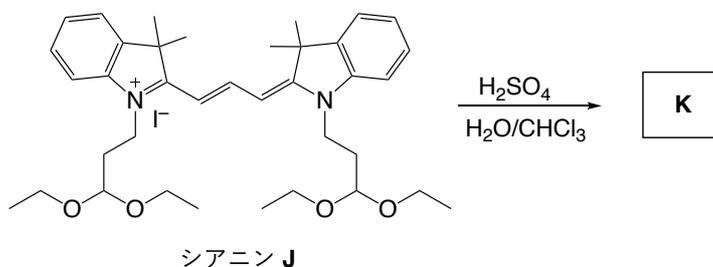
(a) 以下に示す前駆体 **E** の合成に用いる化合物 **H** の名称を記せ。



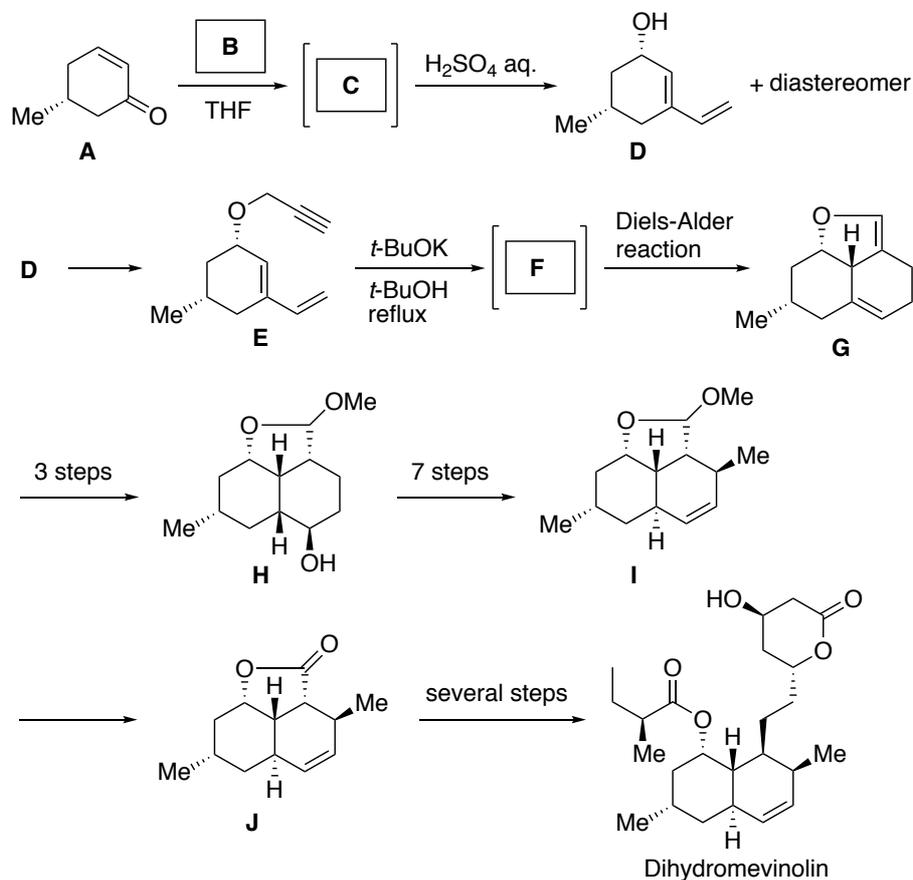
(b) 以下に示す前駆体 **F** の合成に用いるカルボニル化合物 **I** の構造式を記せ。



(c) シアニン **J** は硫酸で処理することで分子内環化反応を起こし、化合物 **K** を与える。化合物 **K** は7環式の構造をもつヨウ化イミニウムであり、シアニン **G** よりも格段に蛍光量子収率が高く、蛍光プローブとして有用である。化合物 **K** の構造式を記せ。ただし、立体化学は問わない。



[問題 2] HMG-CoA 還元酵素阻害剤 Dihydromevinolin の合成経路の一部を以下に示した. 以下の問 A~F に答えよ.



問 A 光学的に純粋な化合物 **A** の化合物名を IUPAC 名で記せ.

問 B 化合物 **A** に対して有機金属化合物 **B** を作用させると付加反応が進行し, 塩基性中間体 **C** が生じた. この中間体 **C** を含む反応混合物に対して硫酸水溶液を加えて十分に酸性にすると, 化合物 **D** とそのジアステレオマーが混合物として得られた. 有機金属化合物 **B** と塩基性中間体 **C** の構造式を記せ. なお, 塩基性中間体 **C** には二つの異性体が存在しうるが, そのうちの一つを記せばよい.

問 C 化合物 **D** から合成した化合物 **E** に対して *t*-ブチルアルコール中でカリウム *t*-ブトキシドを作用させると、化合物 **E** の異性体である中間体 **F** の Diels-Alder 反応を経て化合物 **G** が得られた。以下の (a) および (b) に答えよ。

- (a) 中間体 **F** の構造式を記せ。
- (b) 化合物 **E** から中間体 **F** が生じる異性化反応の反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

問 D 化合物 **H** の合成に関する以下の文章について、空欄 ~ に当てはまる適切な試薬を試薬リストの中からそれぞれ選んで記せ。

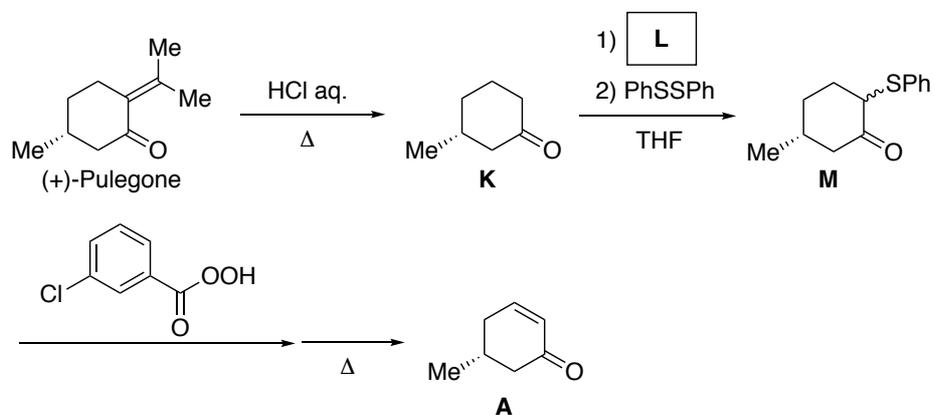
化合物 **G** をメタノールに溶かしたのち を加えた。得られた化合物に対して THF 中で を作用させ、その後水酸化ナトリウム水溶液と を加えたところ、化合物 **H** が得られた。

試薬リスト： LiAlH₄ B₂H₆ NaBH₃CN NaH Pd/C, H₂
H₂O₂ aq. Br₂ MeSO₃H MeI MeLi

問 E 化合物 **I** から化合物 **J** を合成するために必要とされる反応条件として最も適切なものを以下の (a)~(f) から一つ選べ。

- (a) アセトン中で硫酸酸性 CrO₃ 水溶液を作用させる。
- (b) ジクロロメタン中で PCC (pyridinium chlorochromate) を作用させる。
- (c) ピリジン中で CrO₃ を作用させる。
- (d) アルカリ性 NaOCl 水溶液を作用させる。
- (e) ジクロロメタン中で MnO₂ を作用させる。
- (f) 中性条件下で KMnO₄ 水溶液を作用させる。

問 F 光学活性化合物 **A** は天然由来の (+)-Pulegone から以下の工程を経て合成される。以下の (a) および (b) に答えよ。



- (a) 必要とされる試薬 **L** の構造式を記せ。
- (b) 化合物 **K** を合成する反応は、化合物 **K** と等モル量生成する副生成物を留去しながら行う必要がある。この副生成物の構造式を記せ。