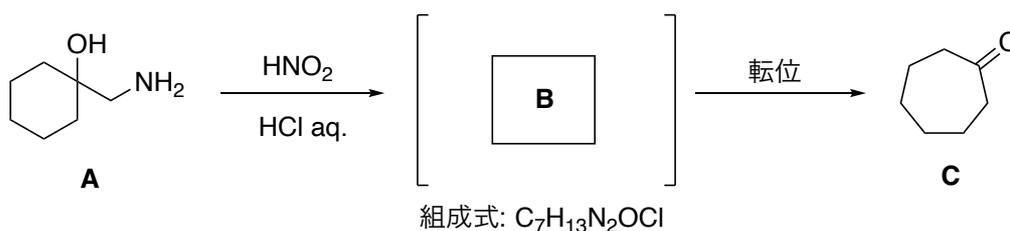


[専門科目(有機化学)](全2題)

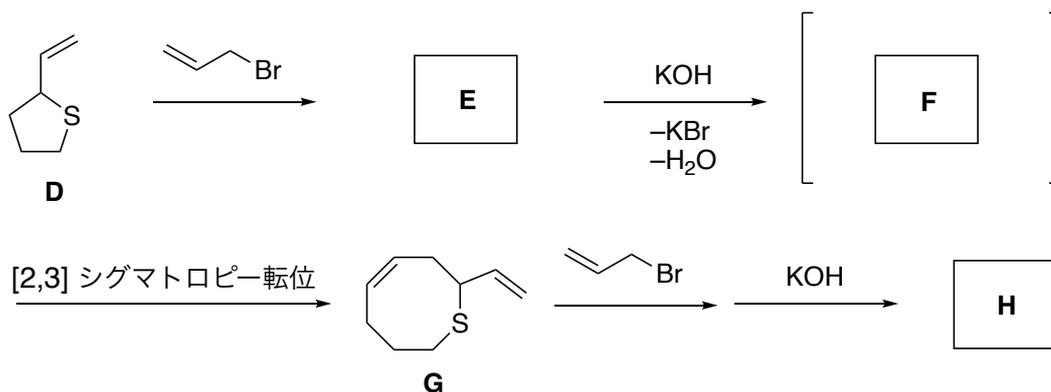
[問題1] 以下の問A~Cに答えよ.

問A 以下の(a)および(b)に答えよ.



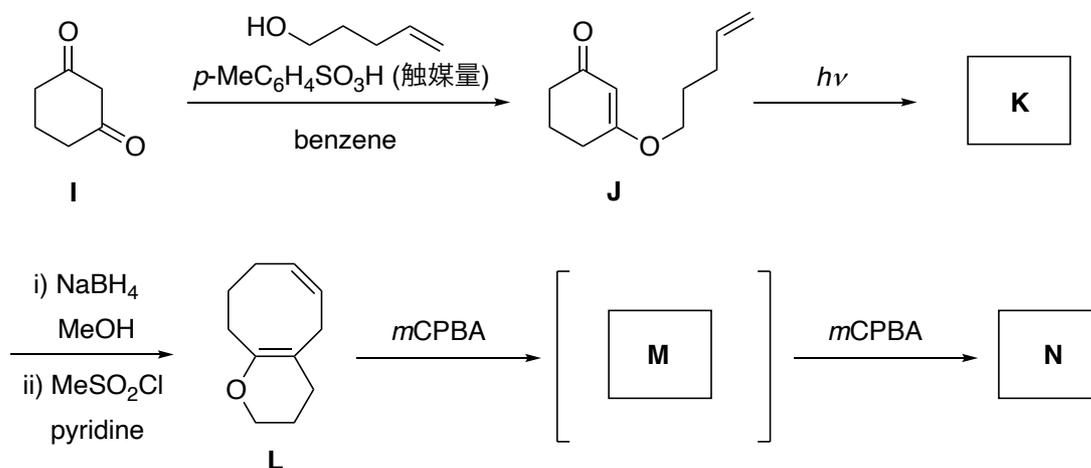
- (a) イオン性中間体 **B** の構造式を記せ.
- (b) 中間体 **B** から化合物 **C** が得られる反応機構を, 電子の流れを示す矢印を用いて記せ.

問B 以下の(a)および(b)に答えよ.



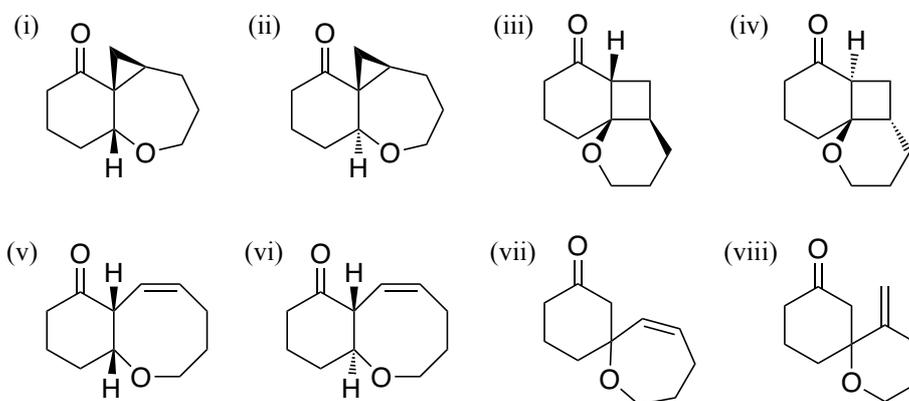
- (a) イオン性化合物 **E** および中間体 **F** の構造式を記せ.
- (b) 化合物 **H** は化合物 **G** がさらに環拡大した化合物である. 化合物 **H** の構造式を記せ. ただし, アルケンの立体異性は問わない.

問 C 以下の (a)~(c) に答えよ.



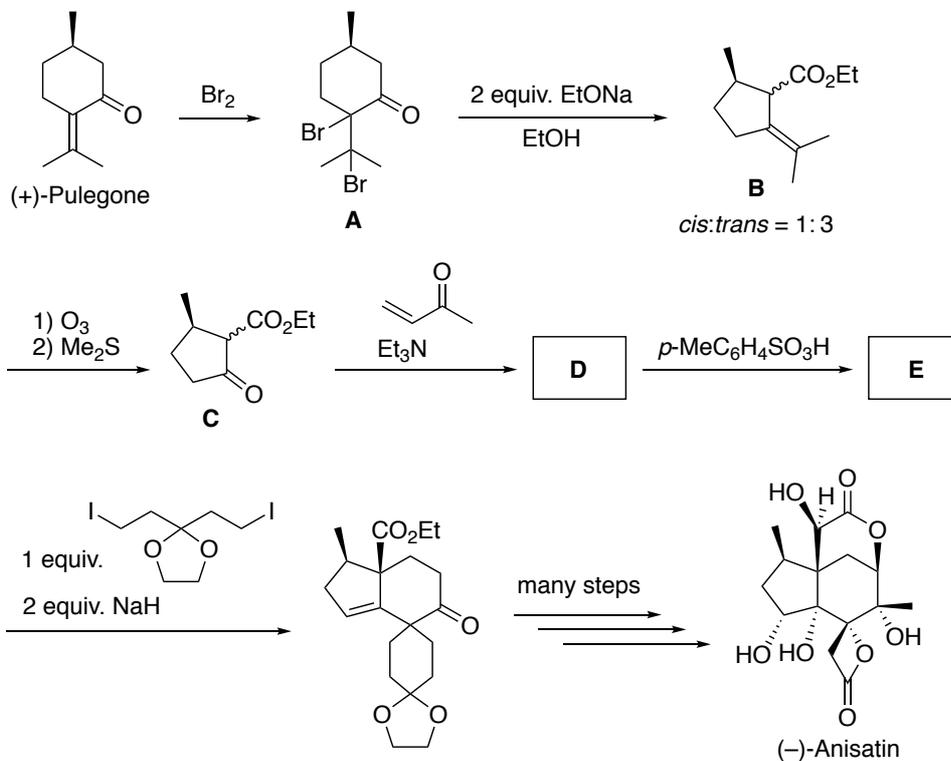
(a) 化合物 **I** から化合物 **J** が得られる反応機構を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ.

(b) 化合物 **K** は化合物 **J** に紫外光照射することで得られる. 化合物 **K** の構造として最も適切なものを以下の (i)~(viii) から選べ.



(c) 化合物 **L** に対して *m*-クロロ過安息香酸 (*m*CPBA) を加えると、片方のアルケン部分において反応が進行しエポキシド中間体 **M** が生成する. その後、エポキシド部分においてさらに *m*CPBA が反応することで結合の開裂を伴う環拡大反応が進行し、十二員環化合物 **N** を与える. **M** および **N** の構造式を記せ.

[問題 2] 常緑樹シキミの神経毒成分である (-)-Anisatin の合成経路の一部を以下に示す. 問 A~E に答えよ.



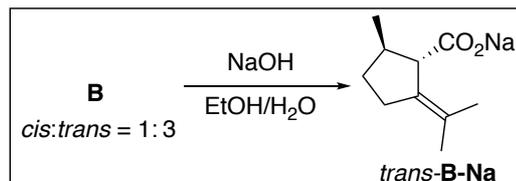
問 A 光学的に純粋な (+)-Pulegone から, 化合物 **A** は二つのジアステレオマーの混合物として得られる. 得られるジアステレオマーの絶対立体配置の組み合わせとして正しいものを以下の (i)~(vi) から選べ.

- (i) (1*R*, 4*R*), (1*S*, 4*R*) (ii) (1*R*, 4*S*), (1*S*, 4*S*) (iii) (2*R*, 5*R*), (2*S*, 5*R*)
 (iv) (2*R*, 5*S*), (2*S*, 5*S*) (v) (3*R*, 6*R*), (3*R*, 6*S*) (vi) (3*S*, 6*R*), (3*S*, 6*S*)

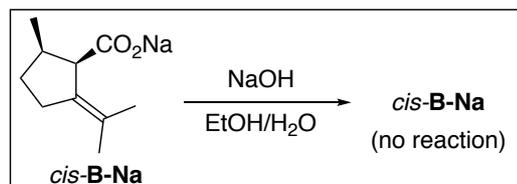
問 B 化合物 **A** から化合物 **B** に至る反応の反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ. この際, 各化合物の立体配置は考慮しなくて良い.

問 C 化合物 **B** に関する以下の実験 (a)~(c) を行った. これらの実験結果から導かれる結論を (i)~(iv) から全て選んで記せ. 該当する結論が存在しない場合には「該当なし」と記せ.

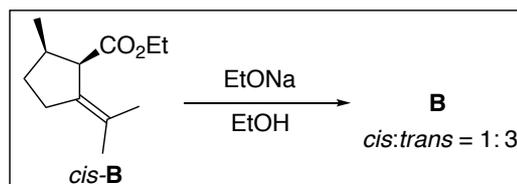
実験 (a) 化合物 **B** のジアステレオマー混合物 (1.0 mol, *cis:trans* = 1:3) を含水エタノール中で水酸化ナトリウムを用いて加水分解したところ, *trans* 体のナトリウム塩 *trans-B-Na* のみが 1.0 mol 生じ, *cis* 体のナトリウム塩 *cis-B-Na* は生じなかった.



実験 (b) 別途合成したナトリウム塩 *cis-B-Na* に対して水酸化ナトリウムを含水エタノール中で作用させても, 出発物である *cis-B-Na* が定量的に回収された.



実験 (c) 化合物 **B** の *cis* 体のみを単離し, これに対してナトリウムエトキシドをエタノール中で作用させると異性化が進行し, 最終的にジアステレオマー比 *cis:trans* = 1:3 の化合物 **B** が得られた.



- (i) 化合物 *trans-B* は, そのジアステレオマー *cis-B* よりも熱力学的に安定である.
- (ii) ナトリウム塩 *trans-B-Na* は *cis-B-Na* よりも熱力学的に安定である.
- (iii) 化合物 *cis-B* から *trans-B* への異性化は不可逆である.
- (iv) 実験 (a) の反応条件において, 化合物 *cis-B* が *trans-B* に異性化する反応の反応速度は, 化合物 *cis-B* が *cis-B-Na* に加水分解される反応の反応速度よりも大きい.

問 D 主生成物として得られる化合物 **D** の構造式を立体構造が分かるように記せ。なお、化合物 **D** の ^{13}C NMR スペクトルを完全デカップル条件で測定したところ、以下のシグナルが観測された。

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 12.3, 15.8, 26.4, 28.2, 30.0, 38.6, 38.7, 42.0, 61.0, 61.6, 170.2, 208.2, 216.6 ppm

問 E 化合物 **E** の構造式を立体構造が分かるように記せ。なお、化合物 **E** の赤外吸収スペクトル (無溶媒) には 1726 cm^{-1} と 1671 cm^{-1} にカルボニル基に由来する強い吸収が見られた。