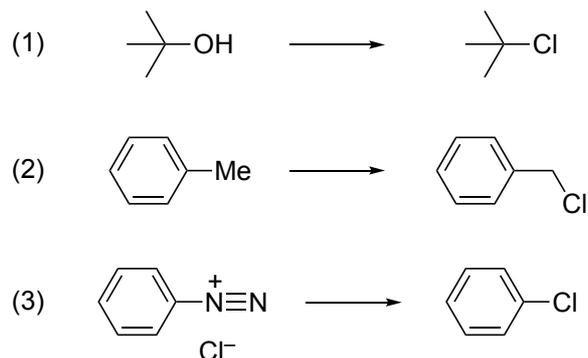


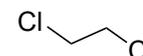
[専門科目 (有機化学)] (全2題)

[問題1] 問A ~ C に答えよ.

問A 次の反応式 (1) ~ (3) について, 以下の (a) および (b) に答えよ.

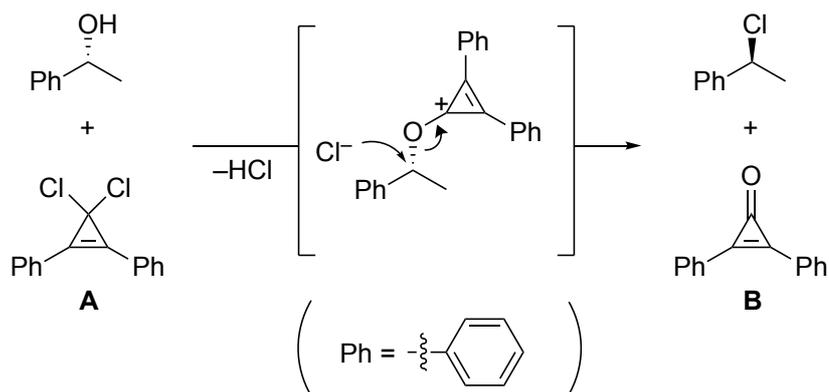


- (a) 式 (1) ~ (3) の反応に用いる最も適切な試薬または反応条件を下の一覧からそれぞれ一つ選べ.

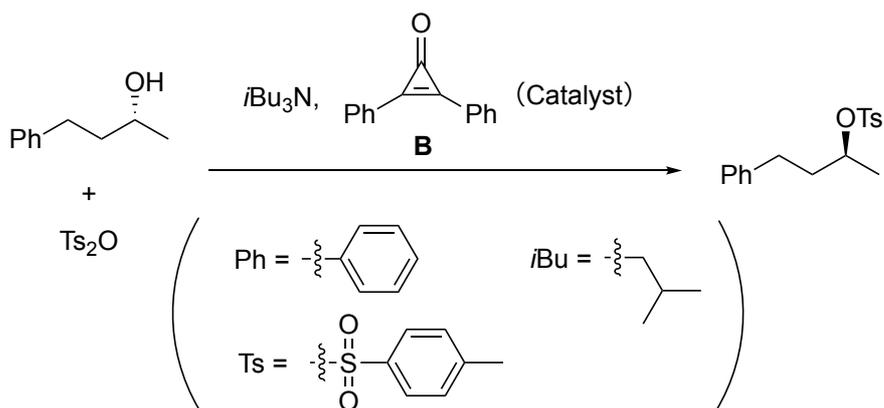
NaOCl	conc. HCl aq.	CuCl	
PPh ₃ + ZnCl ₂	Pyridine + ZnCl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
HClO ₄	Cl ₂ + FeCl ₃	Cl ₂ + hν	Cl ₂ (dark)

- (b) 式 (3) の反応において, ジアゾニウム塩の調製後に試薬を加えず加熱した場合の生成物の構造式を記せ. ただし, ジアゾニウム塩の発生には亜硝酸ナトリウムと塩酸の混合物を試薬として用いたものとする.

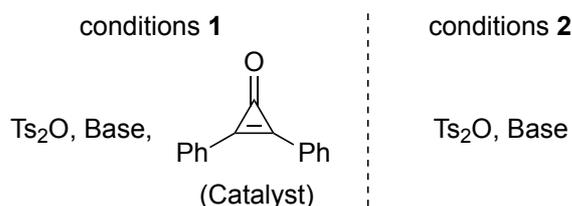
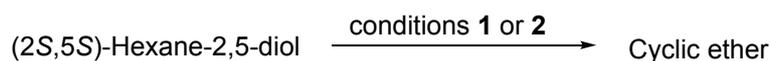
問 B 下に示すように、環状構造を有する反応剤 **A** をアルコールに作用させると、活性化されたカチオン中間体に塩化物イオンが求核攻撃することで立体反転をとまなうアルコールのクロロ化が進行する。これに基づいて以下の (a) ~ (c) に答えよ。



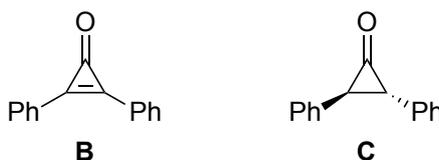
(a) 塩基存在下、*p*-トルエンスルホン酸無水物 (Ts_2O) と触媒量の化合物 **B** を用いることで、立体反転をとまなうアルコールのトシル化が進行する。下に示すトシル化の反応機構を、電子の流れを示す矢印を用いて記せ。



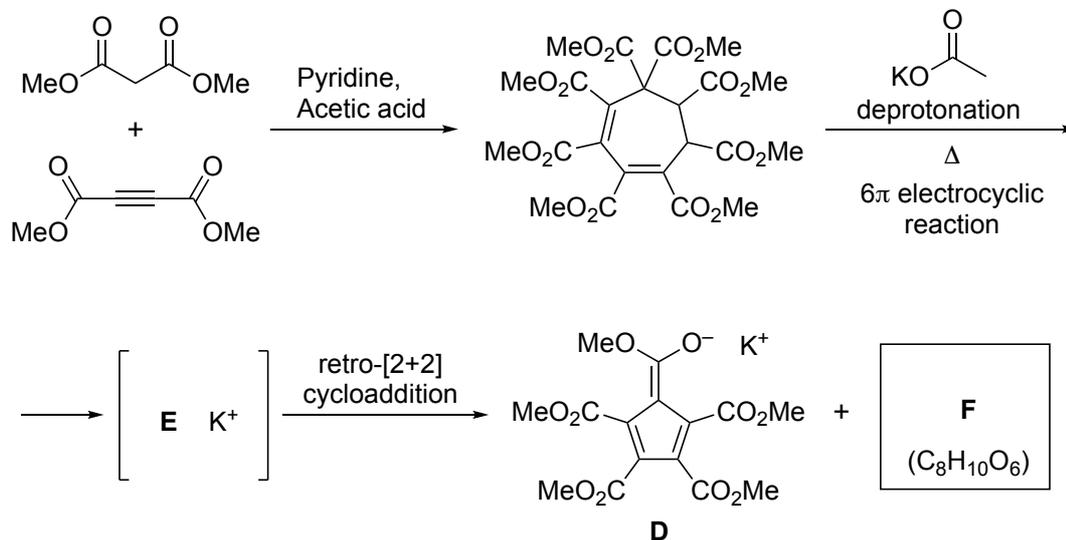
- (b) (2*S*,5*S*)-Hexane-2,5-diol に対し、二つの反応条件 (conditions 1 または conditions 2) を適用すると、いずれの場合も環状エーテルが生成した。以下の (i) および (ii) に答えよ。



- (i) (2*S*,5*S*)-Hexane-2,5-diol の構造式を、立体構造が分かるように記せ。
- (ii) それぞれの反応条件で得られる生成物の構造式を、立体構造が分かるように記せ。ただし conditions 1 においては (a) の反応が必ず起こるものとする。
- (c) 化合物 **B** とその水素化体である化合物 **C** を、順相の薄層クロマトグラフィーで分析した。固定相はシリカゲル、移動相は酢酸エチルを用いた。この同一条件におけるシリカゲル上での R_f 値 (試料の移動距離を移動相の移動距離で除したもの) は化合物 **B** と化合物 **C** でどちらが小さいか、理由とともに答えよ。必要であれば構造式を用いてよい。



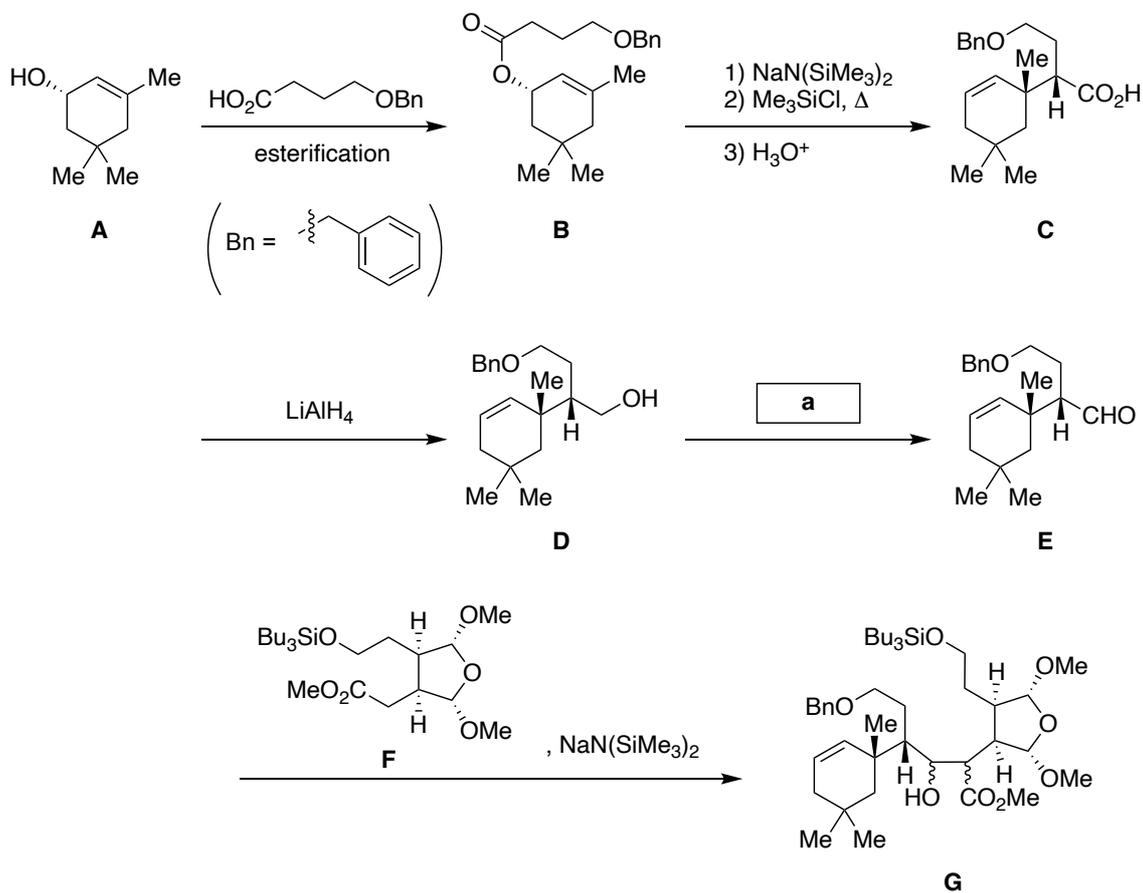
問C イオン性の環状化合物 **D** は, 次のスキームで合成される. 以下の (a) および (b) に答えよ.



- (a) アニオン中間体 **E** のカリウム塩は, 逆[2+2]付加環化 (retro-[2+2] cycloaddition) によって化合物 **D** と副生成物 **F** を与える. アニオン中間体 **E** と化合物 **F** の構造式を記せ. ただし, 立体化学は考えなくてよい.
- (b) 化合物 **D** の 1H NMR スペクトル (DMSO- d_6 中, 室温) において, メチル基に由来するシグナルは何種類観測されるか, 理由とともに答えよ.

(次につづく)

[問題 2] (+)-Darwinolide の合成経路の一部を次に示す. 以下の問 A ~ D に答えよ.



問 A 光学的に純粋な化合物 **A** の化合物名を, IUPAC の規則に従って記せ.

問 B 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. この際, 各化合物の立体配置は考えなくてよい.

(次につづく)

問 C 化合物 **D** から化合物 **E** への変換に必要な試薬 **a** として最も適切なものを、以下の試薬リストから選べ.

NaBH_3CN	KMnO_4	B_2H_6	$(\text{COCl})_2 + \text{Me}_2\text{SO}$
O_3	$\text{H}_2 + \text{Pd/C}$	NaBH_4	aq. H_2O_2
$\text{Li} + \text{liq. NH}_3$	LiAlH_4	NaIO_4	OsO_4

問 D 高収率で化合物 **G** を得るために、以下に示す実験操作で試薬を加えた.

「 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ の溶液に化合物 **F** の溶液を少しずつ加え、その混合溶液に化合物 **E** の溶液を少しずつ加えた。」

この操作で反応を行った理由を、副反応の抑制の観点から説明せよ.