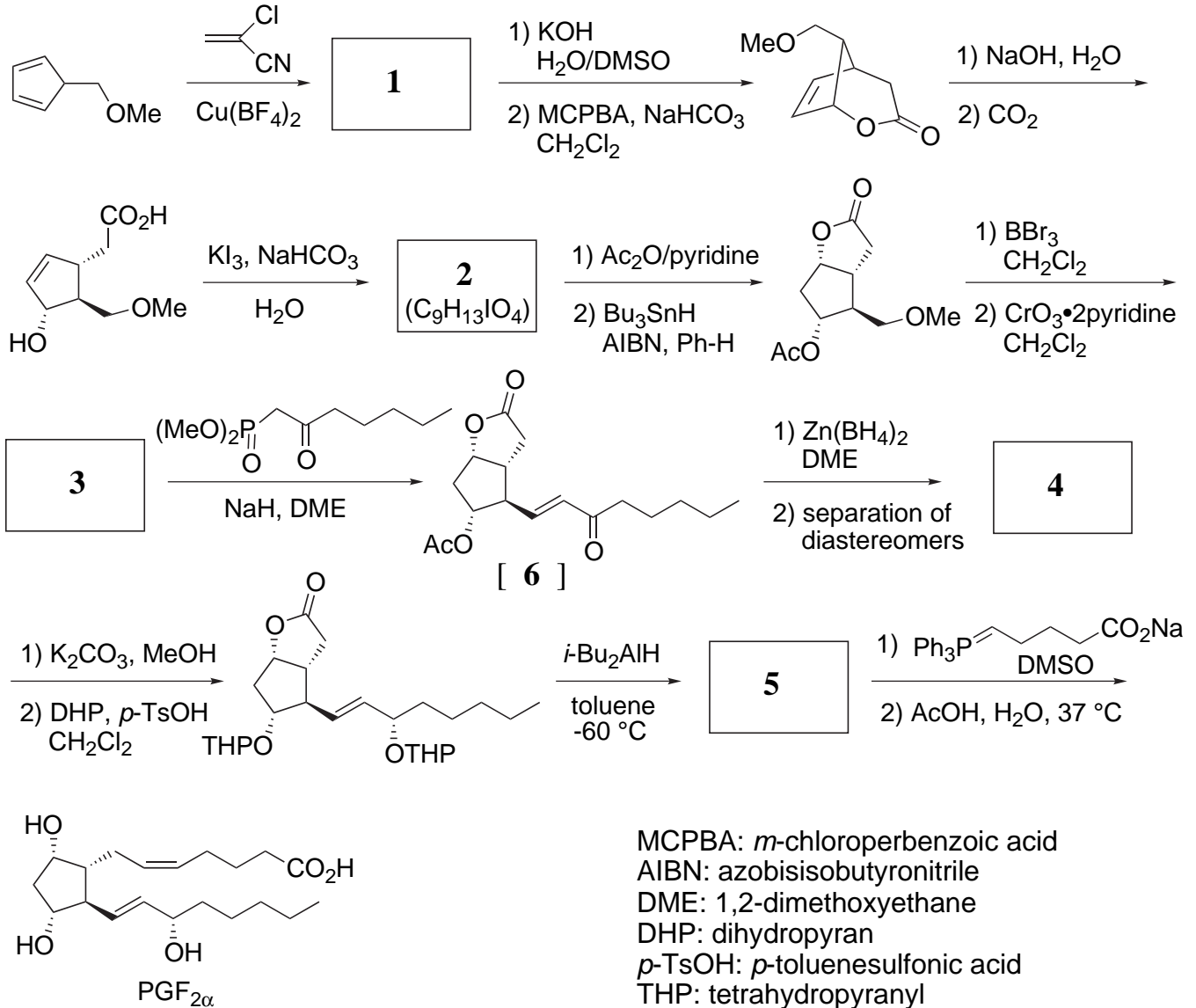


[有機化学 II (専門)] (全 2 題)

[問題 1]

プロスタグランジン $F_{2\alpha}$ (PGF $_{2\alpha}$) の合成スキームを示す。
この合成に関して以下の設問に答えよ。



問 A 中間体 1~5 の構造式を立体も含めて記せ。

問 B 合成スキームの 3 行程目では、炭酸ガス(CO_2)が使われている。その理由を述べよ。

問 C 合成スキームの 4 行程目で、中間体 2 へと導く反応の機構を電子の矢印を使って記せ。

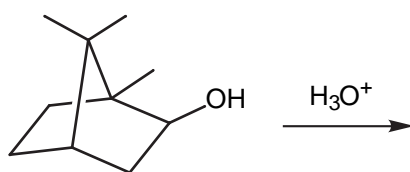
問 D 中間体 6 において、4 つの不斉炭素の絶対配置を示せ。

[問題 2]

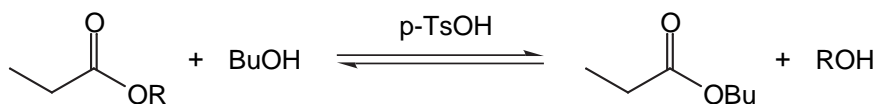
問 A 以下の現象についての問いに答えよ。

- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ に 2 モルの H_2 を付加させると 226 kJ mol^{-1} の熱が発生する。一方、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ に 2 モルの H_2 を付加させると 253 kJ mol^{-1} の熱が発生する。この二つの反応の反応熱の違いは何に基づくか答えよ。
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ は KNH_2 のような触媒を用いると $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ に変換できるが、逆に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ を $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ に変えることは困難である。その理由は何か述べよ。

問 B 次の反応の生成物を示し、その生成機構について述べよ。

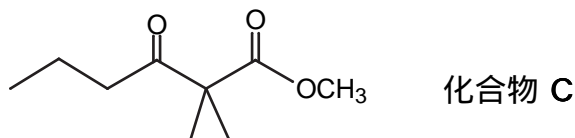


問 C トランスエステル化反応の平衡定数は通常 1 に近く、目的とする生成物の収率が低いため、反応の収率を改善する方法がいくつか知られている。次の反応で置換基 R (酸素に結合している中心元素は炭素に限定する) を工夫することで収率を改善する方法を 4 種類あげ、その理由を説明せよ。



問 D 次の説明文を読み、各問いに答えよ。

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ の組成をもつ化合物 A を酸性条件下メタノールと反応させ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ の組成をもつ化合物 B へと変換した。次いで、化合物 B にメタノール中ナトリウムメトキシドを作用させ、さらにヨウ化メチルを加えたところ、下記に示す化合物 C が生成した。化合物 C は、酸性条件下で加水分解すると化合物 D を与えた。また、化合物 D にエタノール中で NaBH_4 を作用させると、ブタナールと sec-BuMgBr との反応で得られる生成物と同じ化合物 E を与えた。



- 化合物 A および B の構造式を示せ。
- 化合物 B から化合物 C に至る変換反応は一般にどのような反応名で呼ばれるか。
- 化合物 D の構造式を示せ。また化合物 C から D への変換反応の機構を示せ。
- 化合物 E の構造式を示せ。