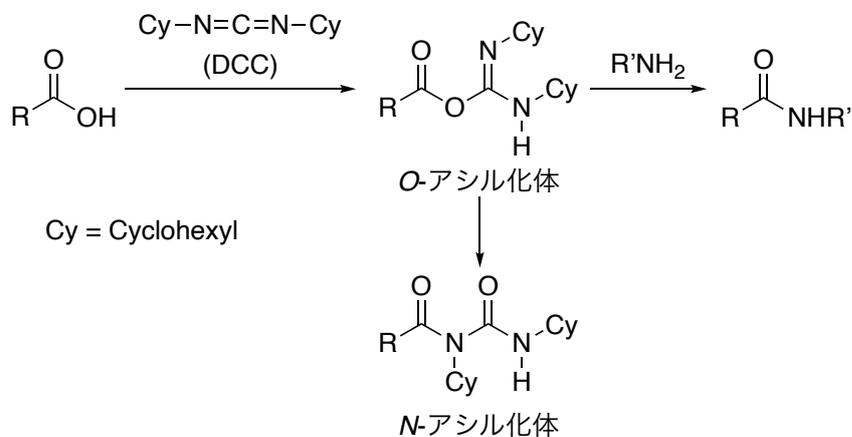


## [専門科目(有機化学)](全2題)

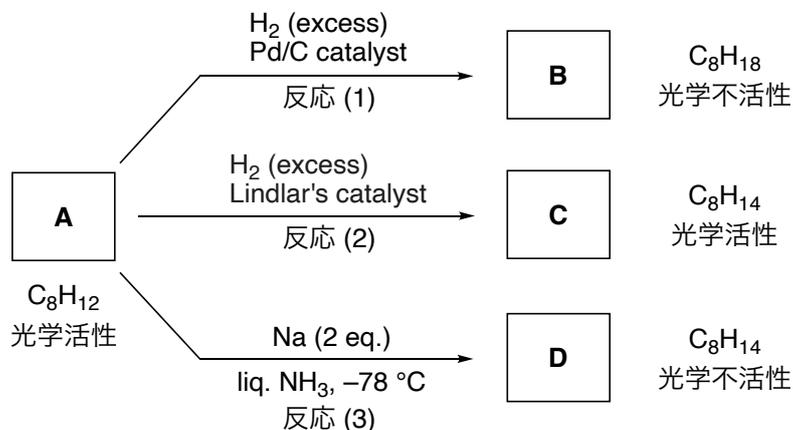
[問題1] 以下の問 A および B に答えよ。

問 A 以下の (a) ~ (c) に答えよ。

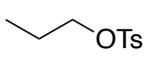
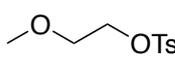
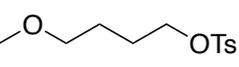
- (a) Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) を用いたアミドの合成において、中間体である *O*-アシル化体の *N*-アシル化体への転位が副反応として問題になる。*O*-アシル化体から *N*-アシル化体に至る反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて記せ。

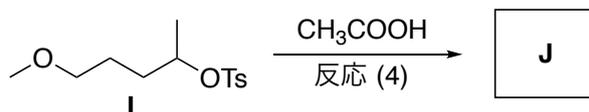


- (b) 光学活性である分子式  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  の化合物 **A** に対して、以下の反応 (1) ~ (3) を行ったところ、図に示した分子式および光学的性質を有する化合物 **B** ~ **D** が得られた。化合物 **A** の構造式を示せ。ただし絶対立体配置は問わない。



(c) 以下の表は、化合物 **E** ~ **H** の酢酸を用いた加溶媒分解（アセトリシス）の相対速度を示している。化合物 **H** の分解速度が他に比べ著しく速い理由をふまえ、化合物 **I** のアセトリシス反応 (4) の生成物 **J** の構造式を示せ。ただし生成物 **J** はアセチル基をもつものとし、一つとは限らない。

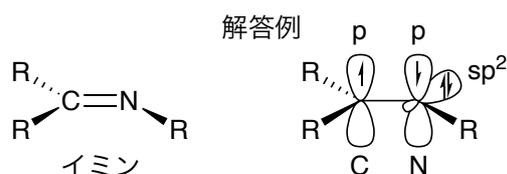
化合物				
	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>
相対速度	1	0.3	0.7	$7 \times 10^2$

Ts:  $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me}$ 

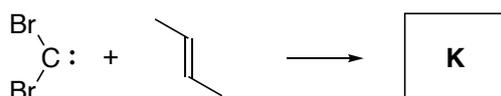
問 B 以下の文章を読み, (a) ~ (c) に答えよ.

カルベンは, 価電子を 6 個持ち, 電荷を持たない二配位の炭素を有する化合物の総称であり, 極めて高い反応性を示す. カルベンの電子構造には, 炭素原子が  $sp^2$  混成をとる一重項状態と,  $sp$  混成もしくは  $sp^2$  混成をとる三重項状態がある. 一重項カルベンは, 求電子性および求核性の両方を示し, オレフィンに対し立体特異的に反応する.

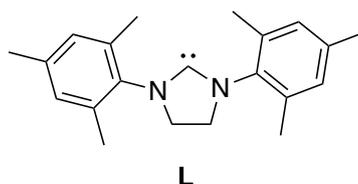
- (a) 一重項および  $sp$  混成からなる三重項カルベン ( $R_2C:$ ) の軌道および最も安定な電子配置を, それぞれ以下の解答例に示したイミンのものにならって示せ. ただし原子名と  $\sigma$  結合に由来する軌道および電子は示さなくてよい.



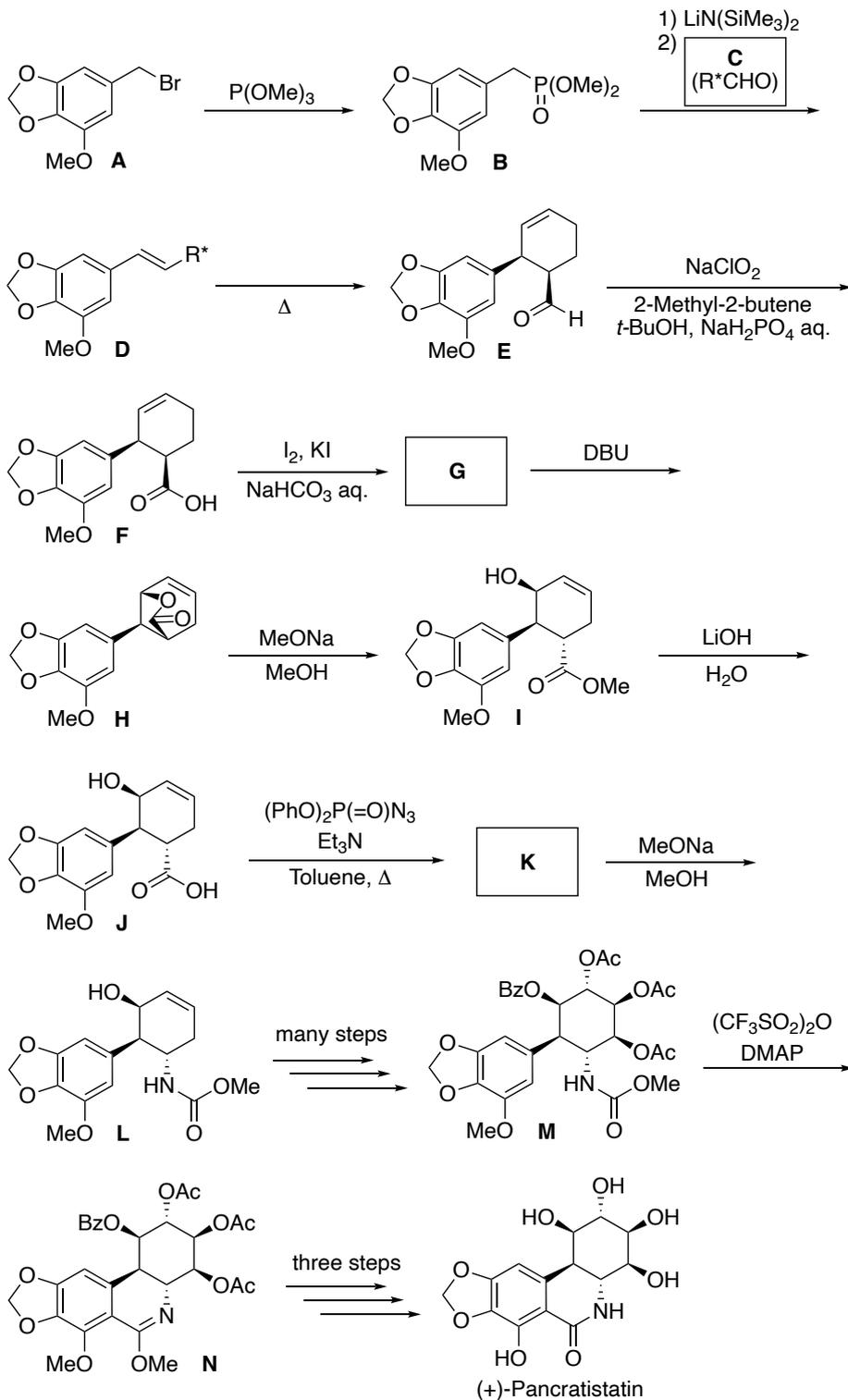
- (b) ジブロモカルベンは一重項カルベンとして反応する. 以下の反応における生成物 **K** の構造式を立体構造が分かるように記せ.



- (c) 以下の化合物 **L** は一重項カルベンであり, 極めて高い熱的安定性を有する. その高い安定性の要因を, 窒素原子による共鳴効果および誘起効果の観点から説明せよ.



[問題2] 抗がん活性を有する天然アルカロイドである (+)-Pancratistatin の合成経路の一部を以下に示す. 問 A ~ E に答えよ.



Ac:  $-\text{COMe}$ , Bz:  $-\text{COPh}$ , DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DMAP: 4-Dimethylaminopyridine

- 問 A 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.
- 問 B 化合物 **G** および **K** の構造式を立体構造が分かるようにそれぞれ記せ.  
なお, 化合物 **J** から化合物 **L** に至る二つの反応においては, シクロヘキセン環に直結した水酸基は不活性とみなしてよい.
- 問 C 化合物 **D** から化合物 **E** に至る反応が協奏的な転位反応であることを考慮して, 光学活性アルデヒド **C** ( $R^*CHO$ ) の構造式を立体構造が分かるように記せ.
- 問 D 化合物 **H** を十分量の水酸化リチウム水溶液で処理した後に中和しても化合物 **J** を得ることはできず, 別の化合物 **O** が生じる. 化合物 **I** を経由する 2 段階の工程でなければ化合物 **J** が得られない理由を記せ.
- 問 E 化合物 **M** から化合物 **N** に至る脱水反応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.