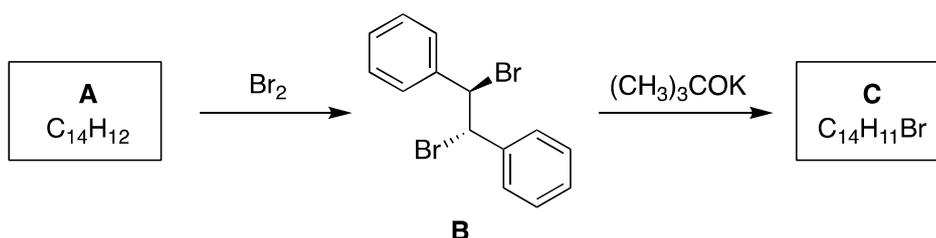


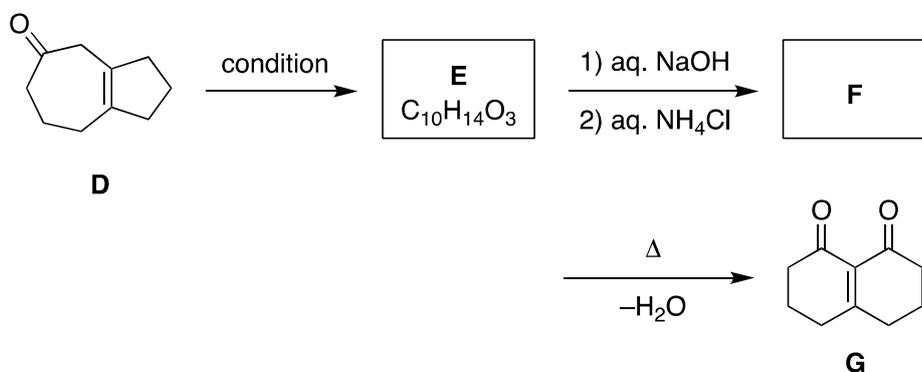
[専門科目 (有機化学)] (全2題)

[問題1] 以下の問 A ~ E に答えよ.

問 A 分子式 $C_{14}H_{12}$ で表される化合物 **A** に臭素を作用させると二臭化物 **B** が生じ、さらに塩基 ($(CH_3)_3COK$) を作用させると化合物 **C** が生じた。化合物 **A** および化合物 **C** の構造式を、立体配置がわかるように示せ。



問 B 化合物 **D** からジカルボニル化合物 **G** を得る反応に関して、以下の (a) および (b) に答えよ。

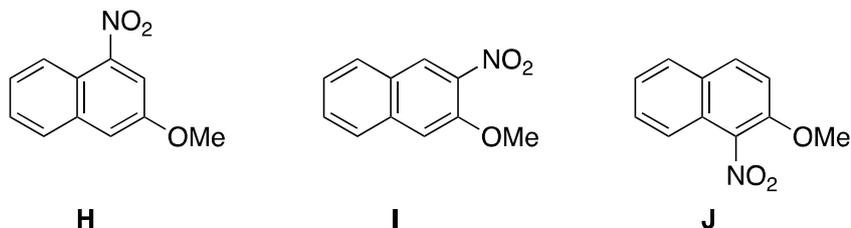


(a) 化合物 **D** から分子式 $C_{10}H_{14}O_3$ で表される化合物 **E** への変換に用いる最も適切な反応条件を (i) ~ (vi) から一つ選べ。

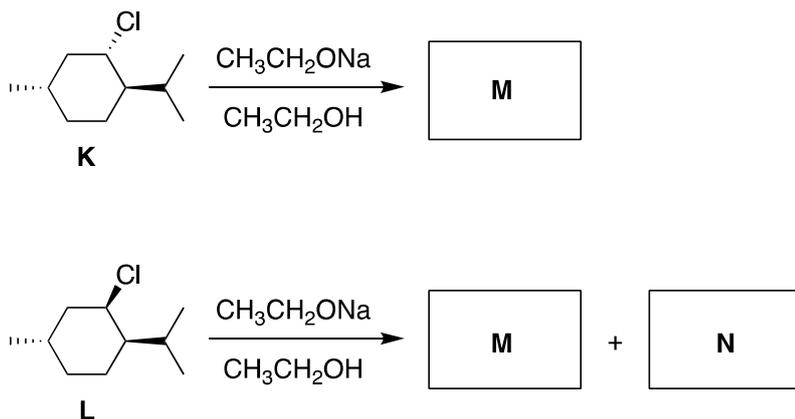
- (i) $Hg(OCOCH_3)_2$ then $NaBH_4$ (ii) BH_3 then H_2O_2 (iii) Br_2
 (iv) OsO_4 (v) O_3 then $(CH_3)_2S$ (vi) CH_3CO_3H

(b) 化合物 **E** および **F** の構造式を示せ。

問 C 2-Methoxynaphthalene を濃 HNO_3 と H_2SO_4 の混合物で処理したとき、主生成物として得られるのは 3 種類の異性体 **H** ~ **J** のうちどれか. 理由とともに答えよ. 理由については、異性体 **H** ~ **J** を与えるアレニウムイオン中間体の共鳴構造を図示し説明すること.



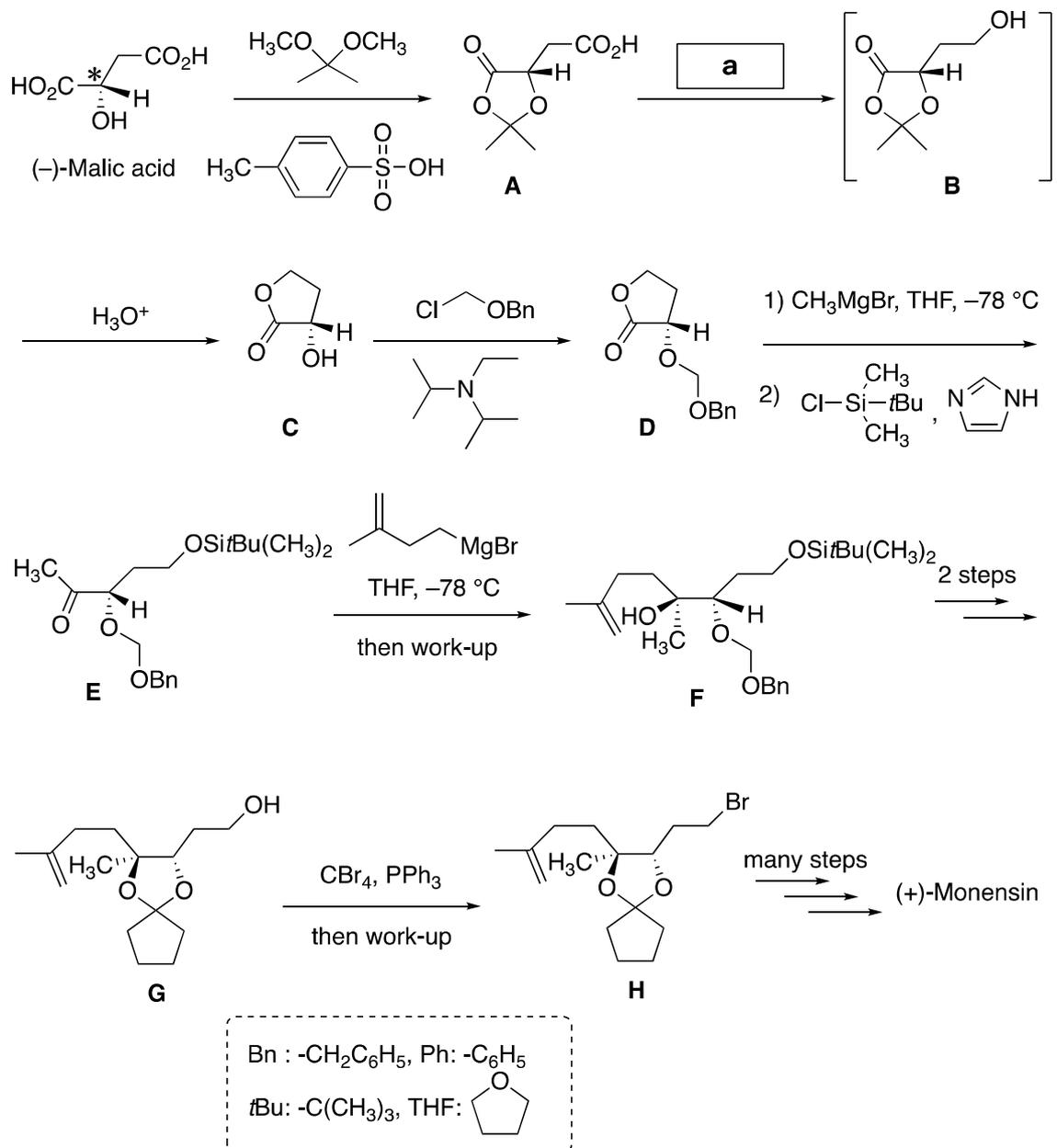
問 D 二つの立体異性体 **K** および **L** に対して、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ を用いた脱離反応を行うと、化合物 **K** からは化合物 **M** が、化合物 **L** からは化合物 **N** と化合物 **M** の混合物が得られた. 以下の (a) および (b) に答えよ.



- (a) 化合物 **M** および **N** の構造式を、立体配置がわかるように示せ.
- (b) 化合物 **K** と **L** の反応速度はどちらが大きいのか. 理由とともに答えよ.

問 E C, H, O からなる化合物 **O** は、元素分析値は C が 46.15%, H が 7.75% であり、質量スペクトルにおいて $m/z = 104$ にその分子イオンピークが観測された. 赤外吸収スペクトルにおいては、 $3000\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ に幅広の吸収を示す他に、 1715 cm^{-1} に強い吸収を示した. CDCl_3 中の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいては、 $\delta 1.27\text{ ppm}$ (triplet, 3H), 3.66 ppm (quartet, 2H), 4.13 ppm (singlet, 2H), 10.95 ppm (singlet, 1H) の 4 種類のピークが観測された. 化合物 **O** の構造式を示せ.

[問題 2] ポリエーテル系抗生物質である (+)-Monensin の全合成経路 (一部改変) を以下に示す. 問 A ~ E に答えよ.



問 A (-)-Malic acid の*印をつけた炭素の絶対立体配置を *R,S* 表記法で記せ. 解答用紙に (-)-Malic acid の構造式を転記し, *印をつけた炭素についている各置換基の優先順位についても記すこと.

問 B 化合物 **A** から化合物 **B** に至る反応に用いる試薬 **a** として, 最も適切なものを以下の試薬リストから一つ選べ。

<試薬リスト>

NaBH_4	LiAlH_4	OsO_4	Cs_2CO_3
$\text{BH}_3\cdot\text{THF}$	$\text{Pd/C} + \text{H}_2$	$\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$	$\text{LiBH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
NaIO_4	O_3	BBr_3	$(\text{COCl})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

問 C 化合物 **B** から化合物 **C** に至る反応の反応機構を, 電子の流れを示す巻矢印を用いて記せ。

問 D 化合物 **G** から化合物 **H** に至る反応の反応機構を, 電子の流れを示す巻矢印を用いて記せ。なお, 構造に変化のない部分は適宜省略してよい。

問 E 化合物 **E** への Grignard 試薬の付加反応は立体選択的に進行し, 50:1 のジアステレオ選択性にて化合物 **F** が得られる。化合物 **F** が高い立体選択性で得られる理由に関して, 以下の (a) および (b) に答えよ。

(a) 化合物 **E** に Mg イオンが配位した構造の中で, Grignard 試薬の付加反応における立体選択性発現の観点から特に考慮すべき配座について, Newman 投影式で記せ。

(b) 化合物 **F** が高い立体選択性で得られる理由について, 下記の語句リストの中から三つ以上の語句を使用した上で記せ。必要ならば (a) で解答した図を説明に利用してもよい。

<語句リスト>

Felkin-Anh モデル, キレーション, Bürgi-Dunitz 攻撃角度, 異性化, 平衡状態, 立体障害, 置換基, 可逆性, 求電子性
--