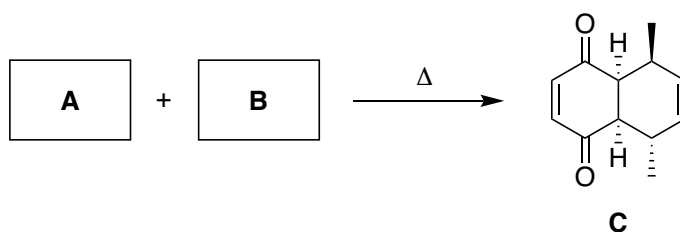


[専門科目 (有機化学)] (全 2 題)

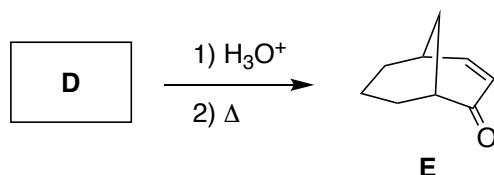
[問題 1] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A 以下の (a) ~ (d) に答えよ.

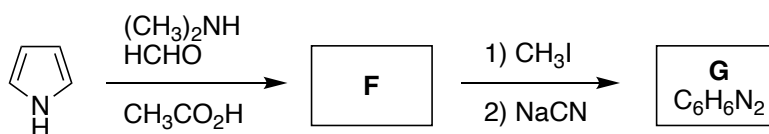
- (a) 化合物 **C** は炭素数 6 の 2 種の化合物 **A** および化合物 **B** の Diels-Alder 反応によって合成される. これら 2 種の化合物の構造式を示せ.



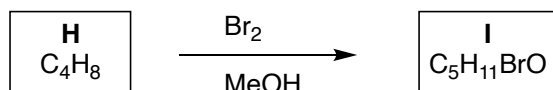
- (b) 化合物 **E** はジカルボニル化合物 **D** から合成される. 化合物 **D** の構造式を示せ.



- (c) Pyrrole は, 以下に示す反応により, 分子式 $C_6H_6N_2$ で表される化合物 **G** に誘導できる. この反応における中間体 **F** および生成物 **G** の構造式を示せ.



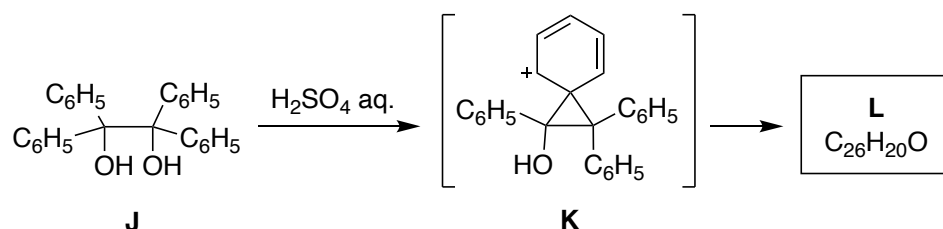
- (d) アルケン **H** (C_4H_8) をメタノール中で臭素と反応させると、主生成物として化合物 **I** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrO}$) が得られる。この反応について、以下の (i) および (ii) に答えよ。



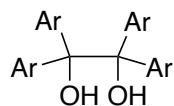
- (i) 組成式 C_4H_8 で表されるアルケンとして考えられる化合物の構造式を、立体異性体を含めすべて記せ。
- (ii) 化合物 **I** の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、一重線が 3 本観測された。化合物 **I** の構造式を示せ。

問 B 以下の (a) および (b) に答えよ。

- (a) ジオール **J** に強酸を作用させると、カルボカチオン **K** を経由する転位反応により、分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$ で表される化合物 **L** が得られる。化合物 **L** の構造式を示せ。また、化合物 **J** から化合物 **L** 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。

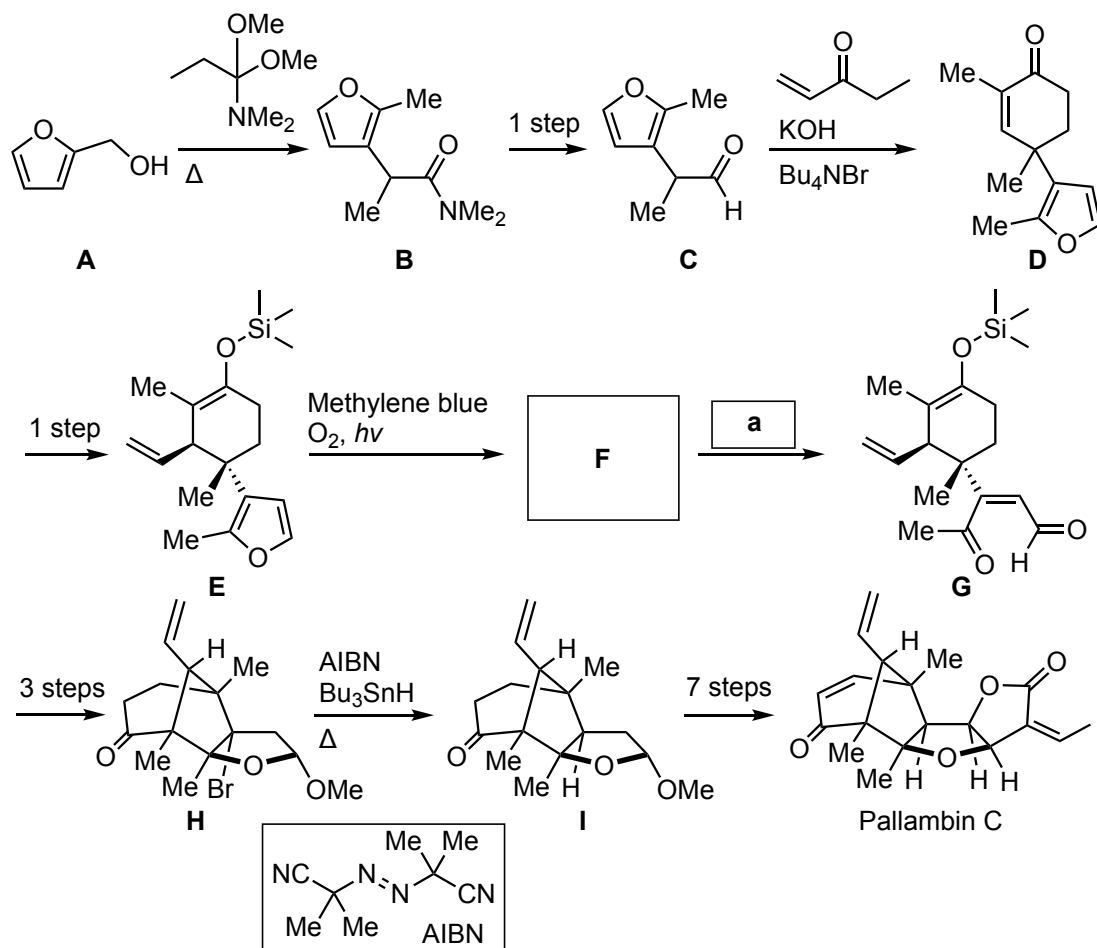


- (b) 化合物 **J** と、フェニル基上の置換基を変えた化合物 **M**, **N** について、転位が起こりやすい順に並べよ。また、その理由を置換基の電子効果に基づいて説明せよ。



- J** : $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$
M : $\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
N : $\text{Ar} = p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$

[問題 2] コケ植物 *Pallavicinia ambigua* より単離された天然物 Pallambin C の全合成経路を以下に示す. 問 A ~ D に答えよ.



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

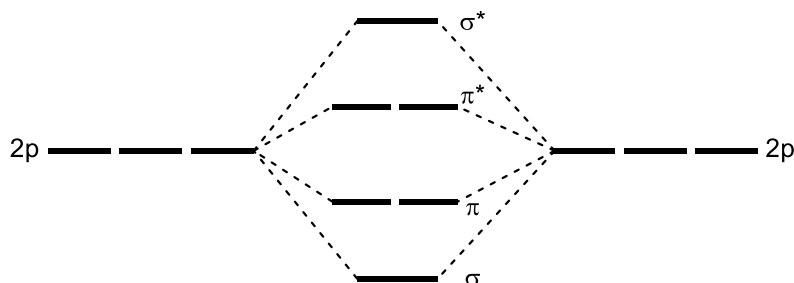
問 B 化合物 **C** から化合物 **D** に至る反応に関して, 以下の (a) および (b) に答えよ.

(a) 本反応は Toluene と水を溶媒として使用する反応であり, 触媒量の Tetrabutylammonium Bromide (Bu_4NBr) を添加することで効率的に反応が進行する. 本反応における Tetrabutylammonium Bromide の役割を説明せよ.

- (b) 化合物 **C** から化合物 **D** 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 C 化合物 **E** から化合物 **F** に至る反応において Methylene blue は光増感剤として機能することが知られている。Methylene blue 存在下光照射を行うことで、励起された Methylene blue から酸素分子へのエネルギー移動により一重項酸素が発生する。この一重項酸素は求電子性を示し Diels-Alder 反応において求電子的なアルケンと同様の挙動を示すことが知られている。以上を踏まえて、以下の (a) ～ (c) に答えよ。

- (a) 下に示す図に電子を示す矢印を書き加え、本反応で生じる一重項酸素の分子軌道エネルギー準位図を完成させよ。また、なぜ一重項酸素が求電子性を示すかを説明せよ。



- (b) 化合物 **E** と一重項酸素の反応により生成する化合物 **F** の構造を示せ。ただし、化合物 **F** の立体配置に関しては考慮しなくてよい。
- (c) 化合物 **F** から化合物 **G** を得るために用いる試薬 **a** として、適切なものを下記の試薬リストの中から一つ答えよ。

試薬リスト

NaIO ₄	H ₂ O ₂ , NaOH	Na in liq. NH ₃
H ₂ SO ₄ aq.	NaOEt	(COCl) ₂ + (CH ₃) ₂ SO
NaBH ₄	BBr ₃	SMe ₂

問 D 化合物 **H** から化合物 **I** 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。