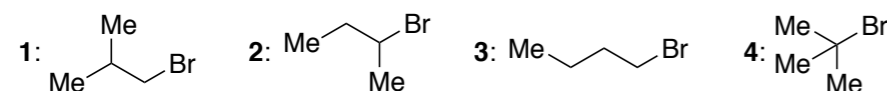


問1. 次の化合物の構造式を立体化学が明確になるように示せ。

- (1) (*S*)-3,7-dimethyl-6-octen-1-yne (2) (*R*)-2-phenylcyclopentanone
 (3) (*R*)-2-aminobutanoic acid (4) (4*S*,5*R*)-4,5-dichloroheptanal
 (5) (*R,E*)-3-methyl-4-hexen-2-one

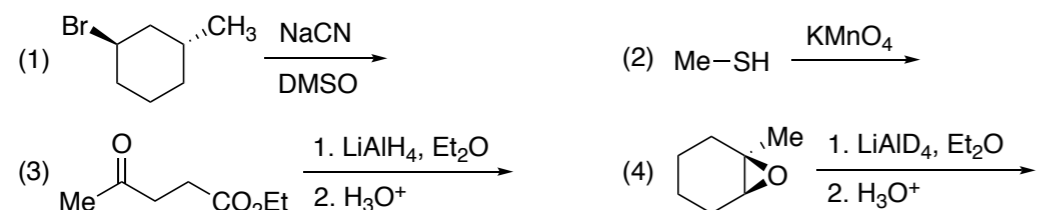
問2. アセトン中で化合物 1-4 と NaI を反応させた。反応性が高いものから順に 1-4 を並べよ。その理由を簡潔に説明せよ。



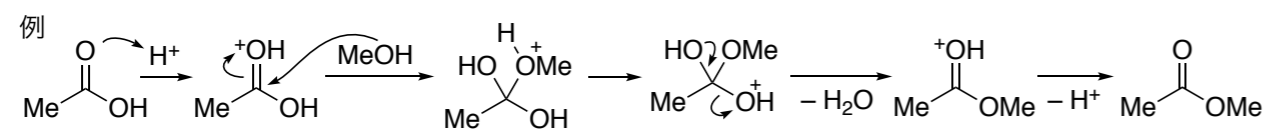
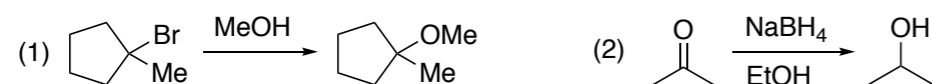
問3. 化合物 1-4 について、 pK_a が大きなものから順に並べよ。その理由を簡潔に説明せよ。

- 1: $ClCH_2CH_2OH$ 2: CH_3CH_2OH 3: $(CF_3)_2CHOH$ 4: CF_3CH_2OH

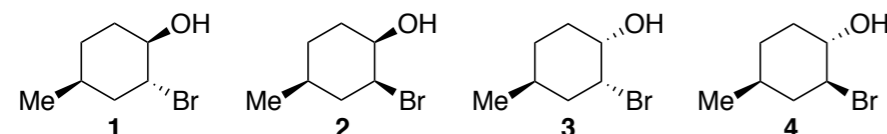
問4. 次の反応(1)-(4)について主生成物の構造式を示せ。必要に応じて、立体化学を明示すること。



問5. 例にならって、次の反応(1)-(3)の反応機構を示せ。



問6. 2-Bromo-4-methylcyclohexanol 1-4 の反応について、以下の設問に答えよ。



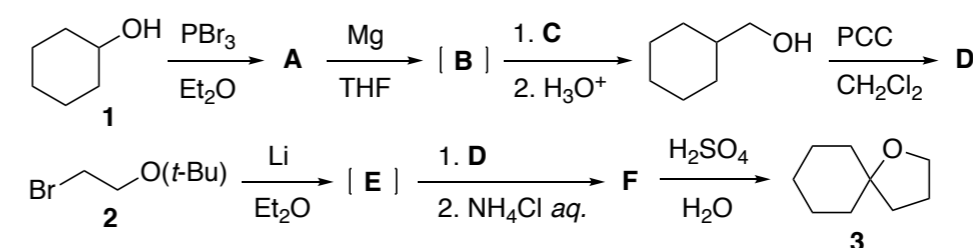
- (1) 1-4 の最安定なイス型立体配座をそれぞれ示せ。
 (2) 1-4 のうち、水酸化ナトリウムと反応させるとエポキシドを与えるものを示せ。
 (3) (2)で示した化合物のうち、エポキシドの形成が遅いものを示せ。また、その理由を説明せよ。
 (4) (2)でエポキシドを与えない化合物を水酸化ナトリウムと反応させた場合、予想される生成物の構造式を示せ。ただし、複数になる可能性もある。

問7. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

①1-クロロブタンとヨウ化リチウムをアセトン中で混合すると、期待される 1-ヨードブタンはほとんど生成しない。しかし、アセトン中でヨウ化リチウムのかわりに②ヨウ化ナトリウムを 1-クロロブタンと反応させると、1-ヨードブタンが高収率で生成する。

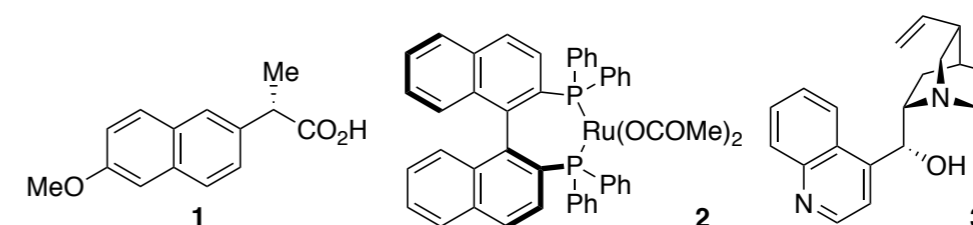
- (1) 下線部②の反応式を示し、この反応の名称(略称でよい)を記せ。
 (2) 下線部①の反応がうまく進行しない理由を説明せよ。
 (3) 下線部②の反応によって、1-ヨードブタンが高収率で得られる理由を説明せよ。

問8. 次の合成経路について、設問に答えよ。



- (1) 化合物あるいは反応剤 A-F の構造式を記せ。
 (2) この合成における化合物 2 の *tert*-ブチル基の役割を説明せよ。
 (3) 問 5 の例にならって、化合物 F から 3 が生成する機構を示せ。
 (4) 2 から F の反応を処理するために、希塩酸ではなく塩化アンモニウム水溶液を使用している理由を説明せよ。
 (5) 化合物 1 から 3 の合成法としてこの経路は反応数が多く、適切でない。より優れた化合物 1 から 3 の合成経路を考え、上図にならって示せ。

問9. 鎮痛剤、抗炎症剤として用いられる (*S*)-ナプロキセン 1 について、以下の設問に答えよ。



- (1) 適切なアルケンをキラルな触媒 2 を用いて水素化すると、97% ee の 1 が生成する。この生成物の比旋光度は $[\alpha]_D^{25} +64.2$ (c 1.03, $CHCl_3$) だった。純粋な 1 の比旋光度を示せ。
 (2) 2 のエナンチオマーを触媒として用いると、(1)の水素化はどのような生成物を与えるか。簡潔に説明せよ。
 (3) 1 は、シンコニジン 3 を使ってそのラセミ体を光学分割し、製造されていた。この光学分割の方法を考え、説明せよ。