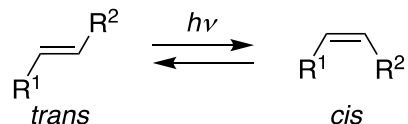


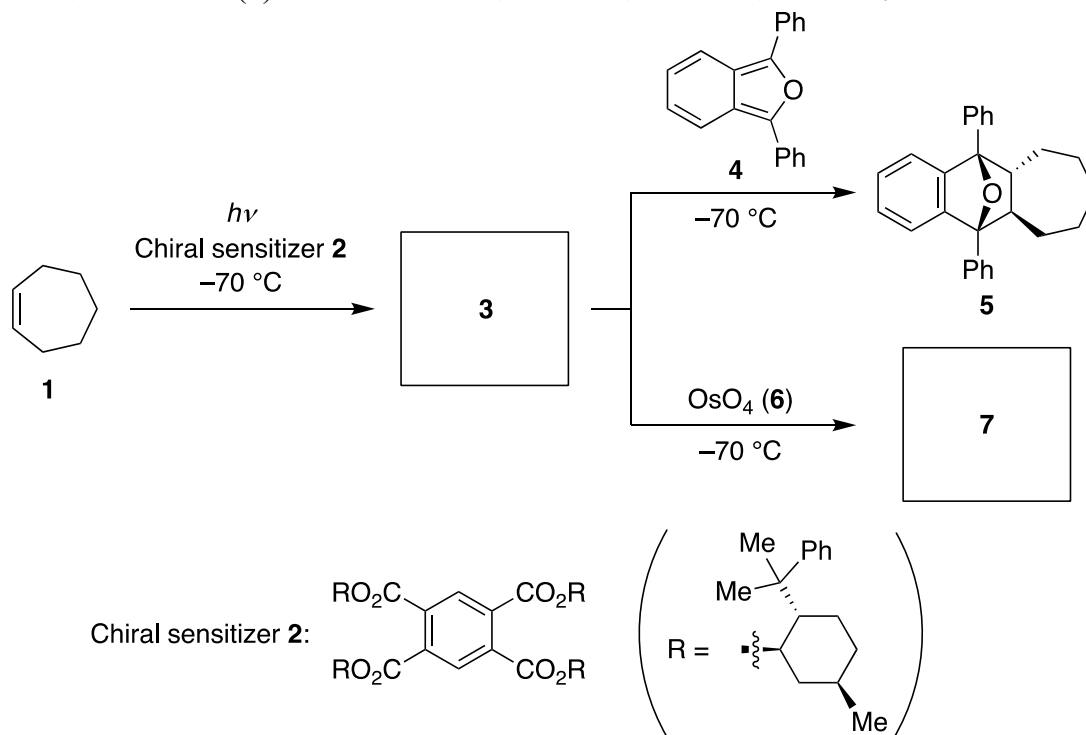
問題 24. E-Z 幾何異性

アルケンは下に示すように、光照射によって *trans/cis* 異性化が進行する。光吸収によって励起されたエネルギーをアルケンへ受け渡すはたらきをする増感剤を加えると、この異性化反応を促進させることができる。



この光励起型 *trans/cis* 異性化は一部のシクロアルケンでも起こる。シクロアルケンとは、アルケンの置換基(上図の R^1 と R^2) 同士が結合し、環構造を形成する化合物群を指す。一般に、七員環、八員環および九員環の *trans*-シクロアルケンには環ひずみが大いいために反応性が高い。このような化合物の π 平面は、一方の面とその反対の面で反応性が異なる。すなわち、一方の面は環内部に面し、炭素鎖によって他分子の接近が妨げられる一方で、反対の面は外にむき出しになるため、化学反応はこちらの面で選択的に起こる。

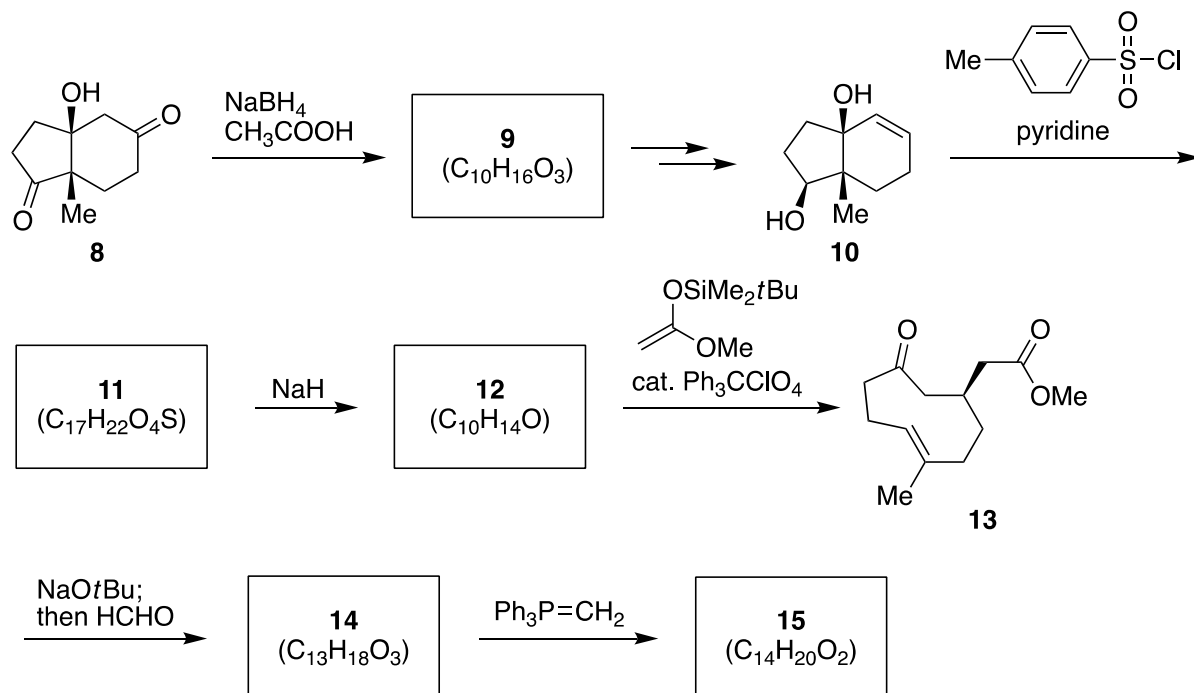
さらに、キラル増感剤の存在下シクロアルケンに光照射することで、不斉合成が可能である。例えば、下のスキームに示すように、シクロヘプテン(**1**)をキラル増感剤 **2** 存在下低温で光励起させると **3** が生成し、さらに **3** の 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(**4**)とのディールズ=アルダー反応がエナンチオ選択的に進行し、光学活性分子 **5** が得られる。同様の光照射条件下、**3** を OsO_4 (**6**)と反応させると光学活性分子 **7** が得られる。



(訳注 chiral sensitizer: キラル増感剤)

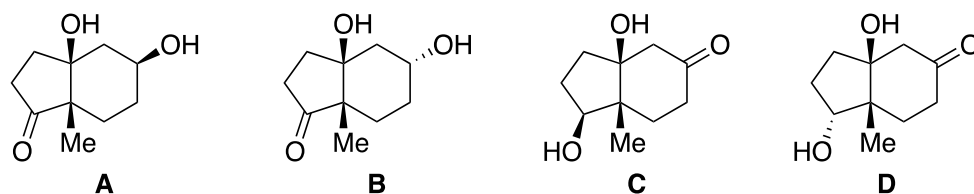
1. **3** と **7** の構造式を描きなさい。必要な立体化学を明示すること。

天然物コラクセニオライド(Coraxeniolide)は九員環と十六員環が縮環した二環性化合物である。8からシクロアルケン誘導体12を経てコラクセニオライド前駆体15を合成するルートを下に示す。



pyridine: ピリジン, cat.: 触媒, then: その後

2. 一般にカルボニル基にかさ高い置換基が結合していると求核付加反応は容易には進行しない。しかし8のように二環性構造をとり、カルボニル基の両面の反応性が異なる場合は、求核付加反応が分子の外面から選択的に進行する。この一般的な考え方に基づいて、9として最も適切な構造式をA-Dから選びなさい。



3. 一般に、アルコールのヒドロキシル基の求核性は隣接するアルキル基のサイズが小さくなるほど増大する。必要な立体化学を明示して11の構造式を描きなさい。
4. 12は不斉炭素中心を持たないにもかかわらずキラル化合物である。必要な立体化学を明示して12の構造式を描きなさい。
5. 必要な立体化学を明示して14と15の構造式を描きなさい。