

[ 有機化学 II ( 専門 ) ](全2題)

[問題 1]

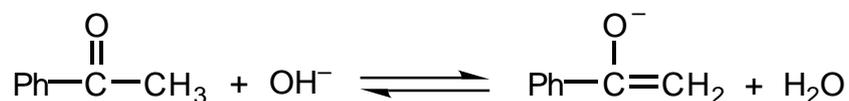
問 A アルコール R-OH の R-Br への変換を  $S_N1$  型の置換反応で行った。この  $S_N1$  反応について設問 (a), (b), (c), (d) に答えよ。

- (a) 具体的な R-OH の構造と反応条件を含む代表的な反応例を示せ。
- (b) 反応座標図(reaction coordinate diagram)を描け。
- (c) 「遷移状態」、「中間体」、「律速段階」の三つの用語を使ってこの  $S_N1$  反応の反応機構を説明せよ。
- (d)  $S_N1$  反応における溶媒効果について説明せよ。

問 B 以下に示す反応について設問 (e), (f), (g) に答えよ。

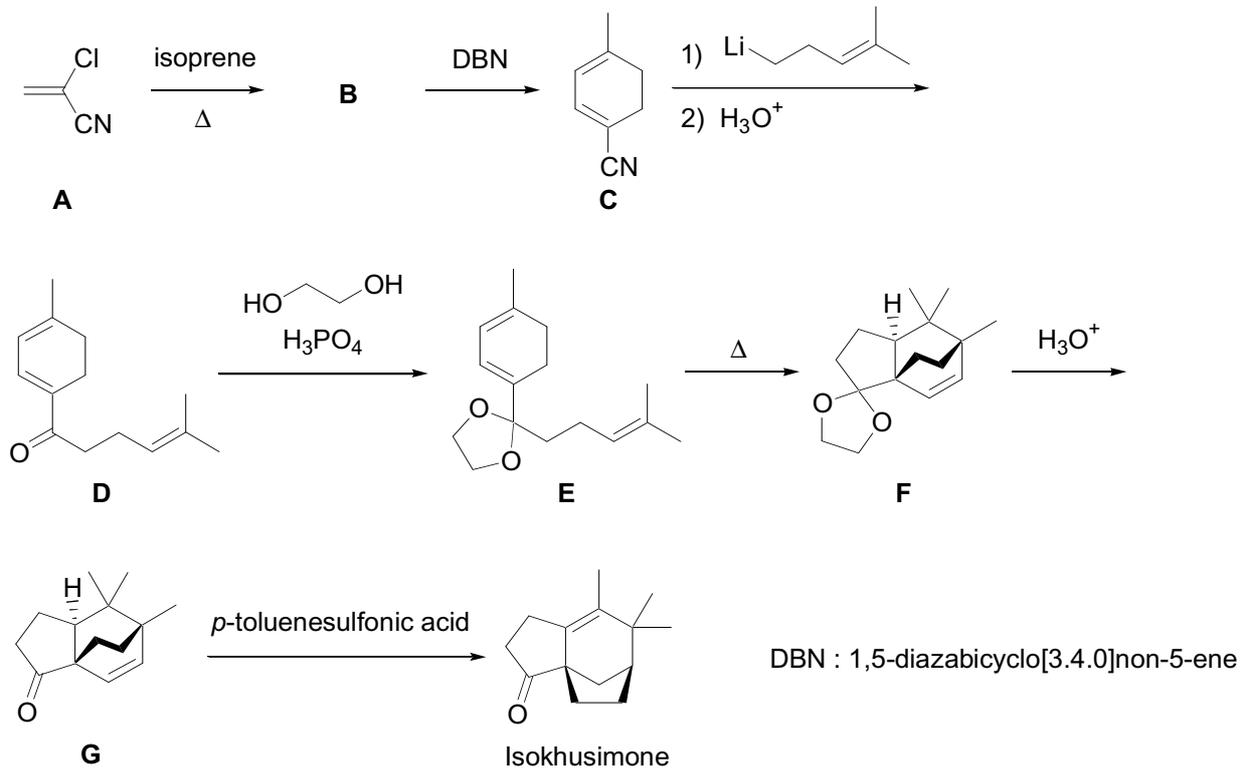


- (e) 最終生成物に至る反応機構を丁寧に記せ。
- (f) このような炭素 - 炭素結合の開裂反応はメチルケトンでは進行するがエチルケトンでは進行しない。何故か説明せよ。
- (g)  $\text{PhCOCH}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の  $pK_a$  値はそれぞれ 20 と 16 である。エノラート発生の平衡(下式)は左右どちらに偏っているか  $pK_a$  値を用いて説明せよ。



[問題 2]

三環性ノルセスキテルペン Isokhusimone のラセミ体の合成スキームを以下に示した。これについて以下の設問に答えなさい。



問 A B にあてはまる構造を示せ。

問 B C から D への反応機構を示せ。

問 C D から E への反応は可逆である。電子の動きを矢印で表すことにより、反応機構を丁寧に示せ。また、E の収率を向上させる方法を述べよ。

問 D E から F への反応において得られるもう一つの立体異性体を示せ。また、その際に経る遷移状態を示せ。ただし鏡像異性体は含めない。

問 E G から Isokhusimone への反応機構を示せ。