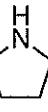


[有機化学 II (専門)] (全3題)

[問題 1] 分子内環化反応により環状化合物を合成する場合、相対的な反応速度は形成される環の大きさに依存することが知られている。下に、室温における aminobromoalkane の分子内環化反応の相対速度を示す。以下の問 A～D に答えよ。

substrate	product	relative rate
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		0.07
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		0.001
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		100
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		1
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		0.002

問 A 3員環 amine の生成速度が 4員環 amine の生成速度よりも大きい理由を述べよ。

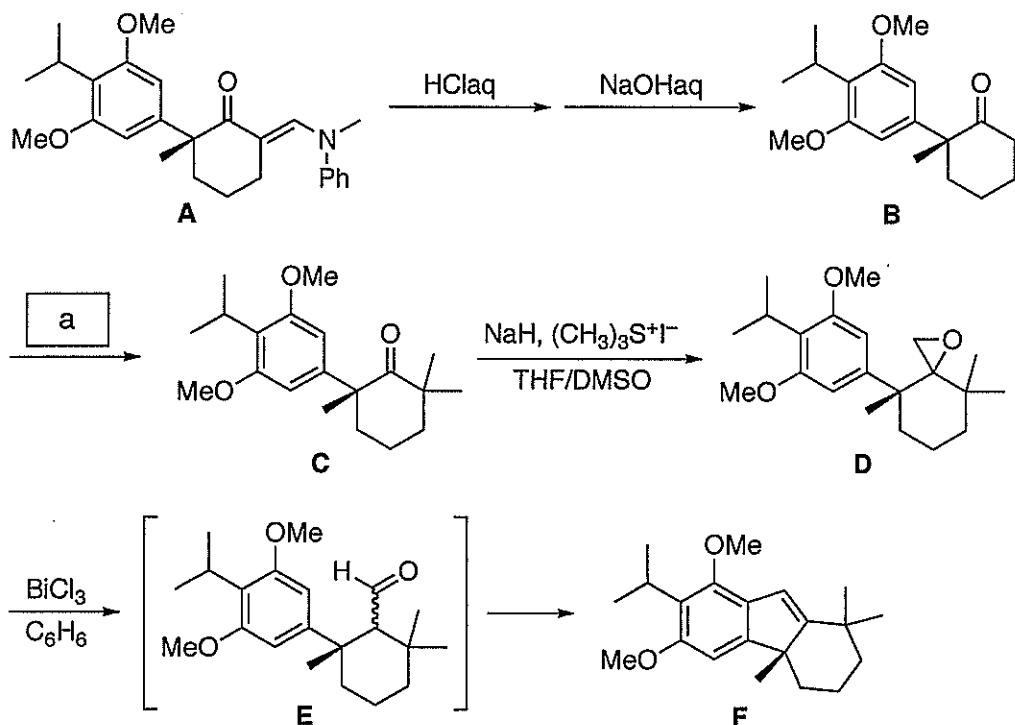
問 B 5員環 amine, 6員環 amine, 7員環 amine の順に生成速度が小さくなる理由を述べよ。

問 C 6員環 amine を与える以下の dimethyl 置換体を用いた場合の環化反応の速度は、無置換体の場合と比較して大きくなる。その理由を述べよ。



問 D 反応温度を上げた場合に、環化反応の速度が室温の場合と比較して最も大きくなるのはどの基質か。理由とともに記せ。

[問題2] 以下に示す合成 scheme について問A～Dに答えよ。



問A 化合物**A**から**B**に至る反応機構を、電子の動きを示す矢印を用いて記せ。

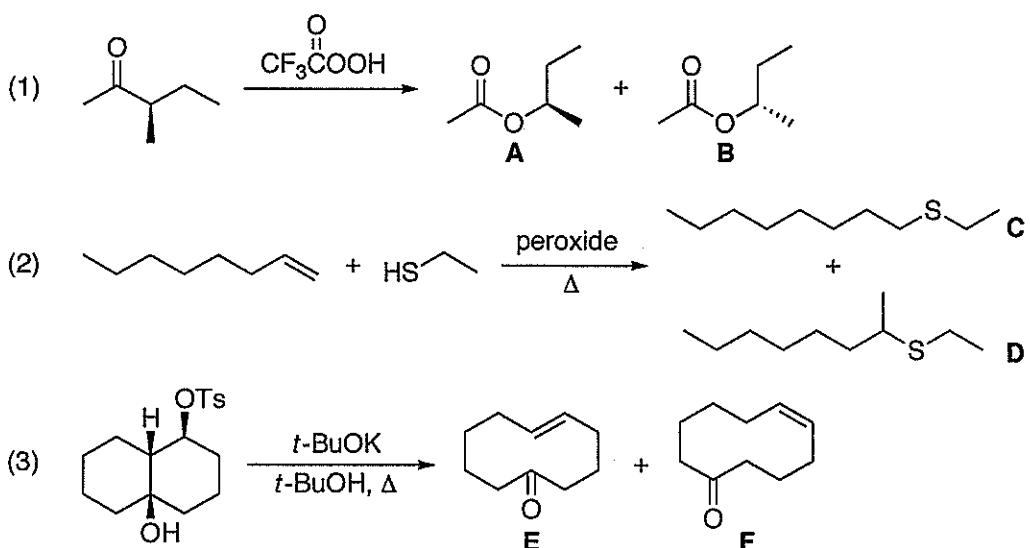
問B 化合物**B**から**C**を合成する際の反応条件 **a** を示せ。

問C 化合物**C**から**D**に至る反応機構を、電子の動きを示す矢印を用いて記せ。

問D 化合物**D**から**F**を合成する反応において、 BiCl_3 が Lewis 酸として作用し、化合物**D**は中間体**E**を経由して**F**に至る。この**D**から**E**を経由して**F**に至る反応の機構を、電子の動きを示す矢印を用いて記せ。

[問題3] 問A, Bに答えよ.

問A 以下に示す各反応では、2つの生成物のうちいずれか一方が優先して得られる。どちらが主生成物となるか、理由とともに記せ。



問B 以下に示す各反応において、矢印左側の化合物を出発物として、矢印右側の化合物を合成する方法を考えよ。ただし、ステップ数に制限はない。

