

問1 化合物 **A** について以下の問に答えよ。

- (1) **A** には3種のねじれ型の立体配座がある。それぞれの立体配座を Newman 投影図で示せ。
- (2) (1)で書いた立体配座のうち、もっとも安定であると期待できる立体配座を丸で囲め。

問2 置換基がエカトリアル位にあるシクロヘキサンの配座異性体がアキシャル位にあるものに反転した時の標準自由エネルギー変化 (ΔG°) は表1のようである。表1を見ながら、化合物 **B** について以下の問いに答えよ。

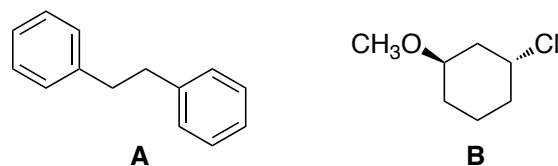
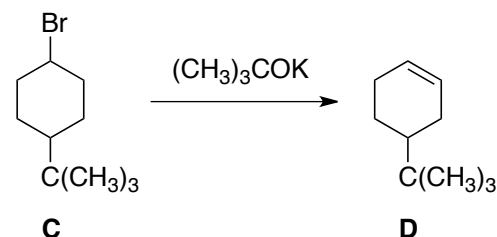


表1

置換基	ΔG° (kcal/mol)
-H	0
-Cl	0.52
-OCH ₃	0.75

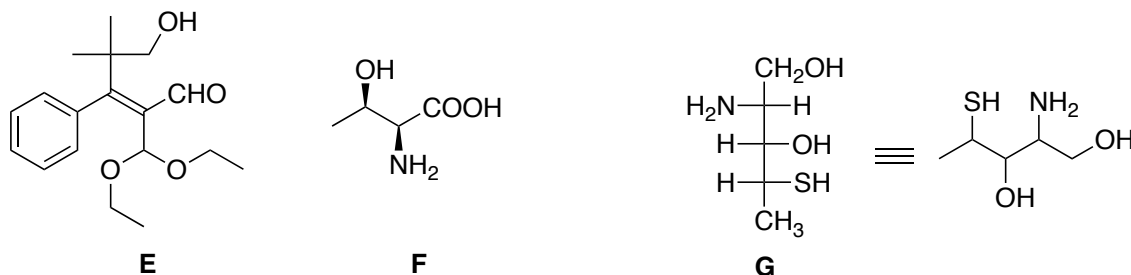
- (3) **B** の最も安定な立体配座と、そのシクロヘキサン環が反転した立体配座をそれぞれ書き、2つの立体配座の間のエネルギー差を推測して求めよ。
- (4) **B** の全ての不斉中心について、RS 表記法を用いて絶対立体配置を表わせ。
- (5) **B** のエナンチオマーについて、その最も安定な立体配座を書け。
- (6) **B** のジアステレオマーのうちの1つについて、最も安定な立体配座と、そのシクロヘキサン環が反転した立体配座をそれぞれ書き、2つの立体配座の間のエネルギー差を推測して求めよ。
- (7) **B** と CH₃ONa との S_N2 反応を行ない、-Cl を -OCH₃ に置換した。反応生成物の構造を立体がわかるように書け。
- (8) (7)で書いた反応生成物の、最も安定な立体配座と、そのシクロヘキサン環が反転した立体配座をそれぞれ書き、2つの立体配座の間のエネルギー差を推測して求めよ。
- (9) (7)で書いた反応生成物の旋光度は予測可能か。予測できるなら、その旋光度を記せ。

問3 **C** と (CH₃)₃COK との反応を行ない、E2 反応によって **D** を得ようとした。この時、シス体の **C** からは容易に **D** が得られたが、トランス体の **C** では E2 反応がほとんど起こらなかった。tert-ブチル基 (-C(CH₃)₃ 基) は極めてかさ高く、アキシャル位を占めることができない(常にエカトリアル位にある)ことを念頭に置き、**C** のシス体とトランス体の反応性の違いを説明せよ。



問4 以下の問いに答えよ。ただし、絶対立体配置は置換基の優先順位を明示して答えること。

- (10) **E** の二重結合の絶対立体配置を EZ 表示法で表わせ。
- (11) **F** を Fischer 投影法で表わし、2つの立体中心の絶対立体配置を RS 表示法で表わせ。**F** は D 体か L 体か。
- (12) **G** の3つの立体中心の絶対立体配置を RS 表示法で表わせ。**G** は D 体か L 体か。
- (13) Fischer 投影法で書かれた **G** を、その右のように直線的な構造式に書き直す時、それぞれの不斉中心の立体が明確にわかるように、置換基の立体配置をくさびと点線を使って書き表わせ。



問5 純粋な R 体の比旋光度が $+75^\circ$ の化合物がある。この化合物の R 体と S 体との混合物が得られたので、比旋光度を測定したところ、 -45° であった。e.e.を求めよ。また、この混合物中の R 体と S 体の比を求めよ。