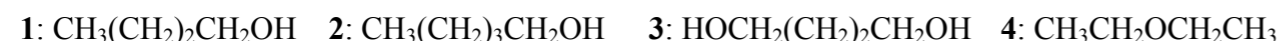


問1. 次の化合物 1-4 について、水溶性が小さなものから順に並べよ。



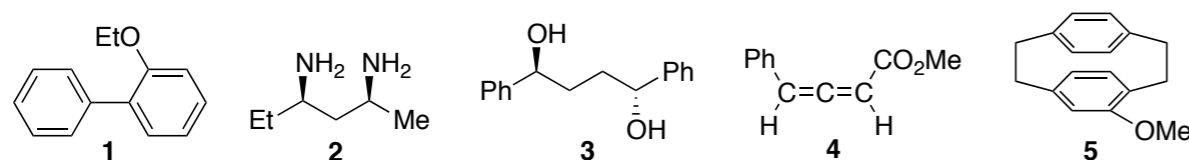
問2. 次の化合物 1-4 を 1-ブロモオクタンとメタノール中で反応させた。反応速度が大きいものから順に並べよ。



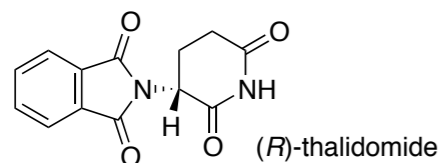
問3. 次の化合物 1-4 を基質にして分子内 Williamson 合成を行った。反応速度が大きいものから順に並べよ。



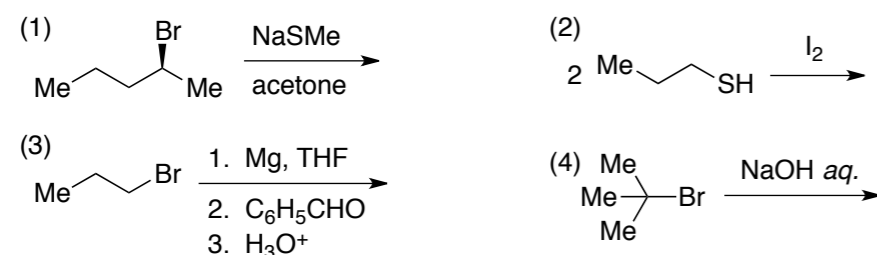
問4. 次の化合物 1-5 からキラル分子を選び、記号を記せ。ただし、Me、Et、Ph はそれぞれメチル基、エチル基、フェニル基を示す。



問5. サリドマイドはかつて睡眠薬として利用されていたキラル分子である。この R 体は優れた睡眠性を示し、無害だが、S 体は副作用の原因となる。そこで、100% ee の (R)-サリドマイド ($[\alpha]_D^{25} = +63$) を生体内に投与した。数時間後に生体内に残留していたサリドマイドを回収し、その比旋光度を求めたところ、 $[\alpha]_D^{25} = +21$ だった。生体内でサリドマイドに何が起きたのか説明せよ。



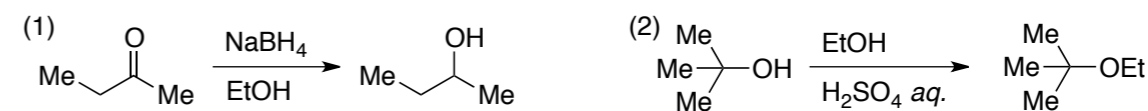
問6. 次の各反応で予想される主生成物の構造式を示せ。



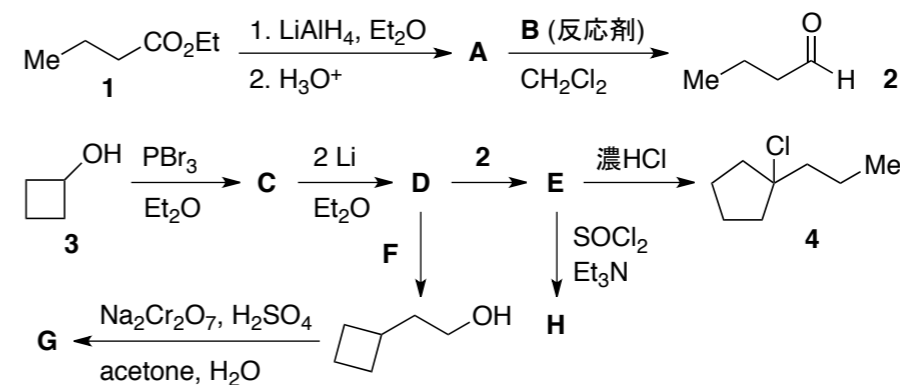
問7. 1-クロロ-4-(1-メチルエチル)シクロヘキサンには、トランス体とシス体の 2 種類のジアステレオ異性体が存在する。それぞれの異性体をエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させたところ、片方の異性体は速やかに反応して 4-(1-メチルエチル)シクロヘキセンを与えたが、もう一方の異性体の反応は非常に遅かった。この実験結果について、以下の設問に答えよ。

- (1) トランス体、シス体それぞれについて、最安定なイス形立体配座を示せ。
- (2) 速やかに 4-(1-メチルエチル)シクロヘキセンを与えたジアステレオ異性体はどちらか、示せ。
- (3) その理由を説明せよ。

問8. 問 10 の式にならって、反応(1)、(2)の反応機構を示せ。

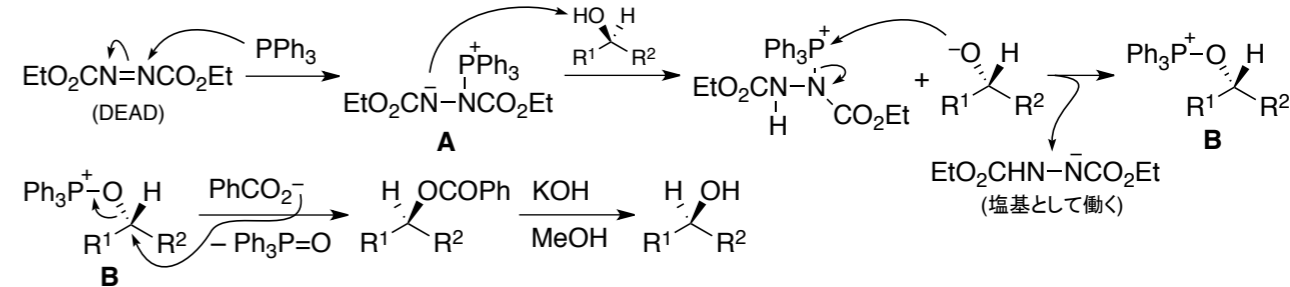


問9. 次の合成について以下の設問に答えよ。



- (1) 化合物 A-H の構造式を示せ。
- (2) 化合物 1 から A を生成する反応について、 LiAlH_4 の代わりに NaBH_4 を用いたらどのような結果になるか、簡潔に述べよ。
- (3) 問 10 の式にならって、化合物 3 から C が生成する反応の機構を示せ。
- (4) 問 10 の式にならって、化合物 E から 4 が生成する反応の機構を示せ。

問 10. 光延反応は光学活性第 2 級アルコールの立体化学を反転させるために広く利用されている。この反応では、まず、ヒドロキシル基が DEAD と Ph_3P から生じる中間体 A によって優れた脱離基に変換される。その後、中間体 B と安息香酸との求核置換、エステルの加溶媒分解によって反対の絶対配置をもつアルコールが生成する。この反応について、以下の設問に答えよ。



- (1) 中間体 B の $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-O}$ 基がヒドロキシル基よりも優れた脱離基になる理由を説明せよ。
- (2) 中間体 B の求核置換の段階で、安息香酸の代わりに KOH を使用した場合、どのような問題が予想されるか、説明せよ。

問 11. 次の化合物 1-5 の不斉炭素の絶対配置 (R or S) を示せ。

