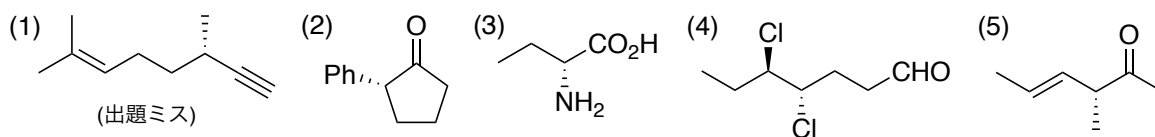


問 1.



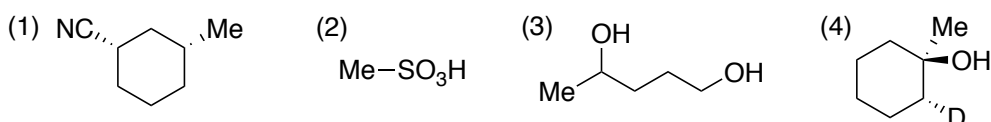
問 2. 3 > 1 > 2 > 4

理由: この反応は  $S_N2$  反応であり、求核剤は炭素原子に C-Br 結合の背面から接近する。第 1 級、第 2 級、第 3 級アルキルになるにしたがって、C-Br 結合の背面の立体障害が大きくなり、ヨウ化物イオンの求核攻撃が困難になるため、反応性は 1 or 3 > 2 > 4 となる。 1 や 3 の場合、再安定な配座では  $\gamma$  炭素上の水素原子がヨウ化物イオンの求核攻撃の立体障害となる。この反応が円滑に進行するためには、 $\beta$  水素が臭素原子に対してアンチになくなくてはならない。 そのような配座になるためには、1 では二つのメチル基が、3 では一つのメチル基がゴーシュにくる。したがって、3 の方が 1 よりも求核攻撃を受ける配座の存在比が大きくなるので、反応性が高い。

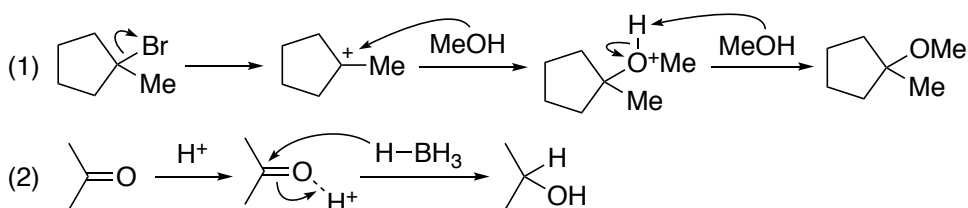
問 3. 2 > 1 > 4 > 3

理由: 電子求引性が大きな官能基 (or 電気陰性度の大きな原子) がヒドロキシ基の近くに存在するほど、共役塩基であるアルコキシドの負電荷が安定になり、 $pK_a$  が小さくなる。 1 は電気陰性度の大きな塩素原子を  $\beta$  炭素上にもつので、2 よりも  $pK_a$  が小さい。4 はさらに電気陰性度の大きなフッ素原子を  $\beta$  炭素上に 3 個もつので、1 よりも  $pK_a$  が小さい。3 は  $\alpha$  炭素上に電子求引性の大きなトリフルオロメチル基を 2 個もつので、4 よりも  $pK_a$  が小さい。

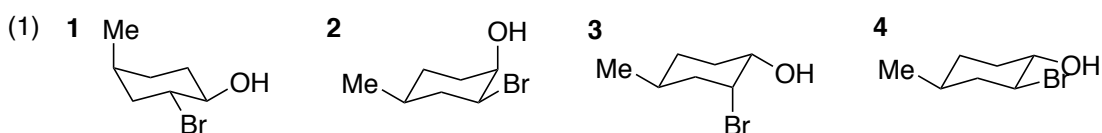
問 4.



問 5.



問 6.

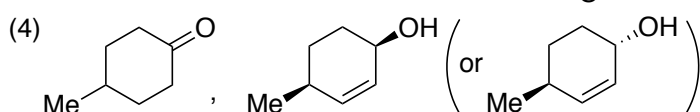
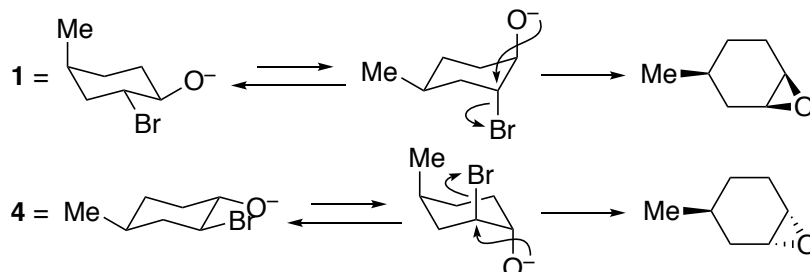


(2) 1, 4

解説: 1-4 の分子内 Williamson エーテル合成によってエポキシドの生成するためには、臭素原子とヒドロキシ基が互いにアンチにある必要がある。そのような立体配座が可能なのは、1 と 4 のみである。

(3) 4

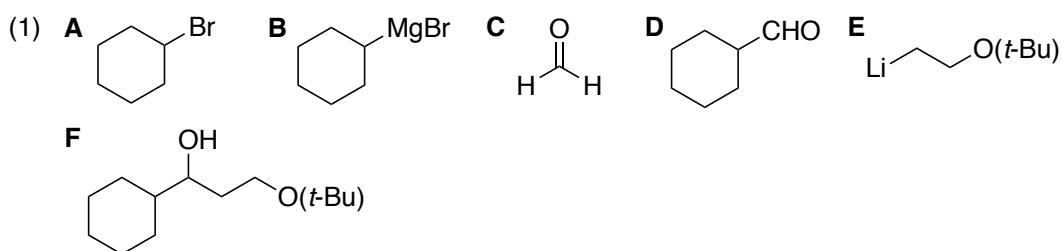
理由: どちらの場合も、エポキシドの形成に至る立体配座は熱力学的に不利である。**1** の場合、最安定配座からそのような立体配座への反転に伴って、メチル基がアキシアルからエクソリアル位になる。一方、**4** の場合、立体配座の反転に伴って、メチル基がエクソリアルからアキシアル位になる。したがって、エポキシドの形成に至る立体配座になるためには、**4**のほうが**1**よりも大きなエネルギーを必要とするため、反応が遅くなる。



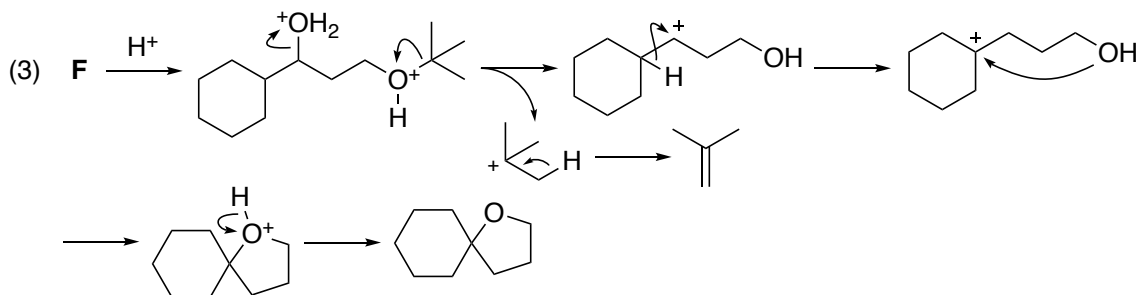
問 7.

- (1) CCCCCl + NaI >> CCCCCI + NaCl  $S_N2$
- (2) ヨウ化リチウム、塩化リチウム、どちらもアセトンに可溶である。共役酸の酸性度がより大きなヨウ化物イオンのほうが、塩化物イオンよりも熱力学的に安定である。したがって、不安定な塩化物イオンが伴う 1-ヨードブタンの生成はほとんどおこらない。
- (3) 塩化ナトリウムはアセトンに不溶である。そのため、1-ヨードブタンの生成に伴って生じる塩化ナトリウムは沈殿し、反応溶液中の塩化物イオンの濃度は低いままになるので、平衡が 1-ヨードブタンが生成する方向に傾く。

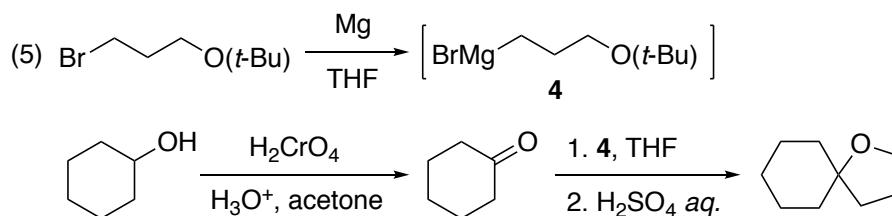
問 8.



(2) 保護基



(4)  $S_N1$  反応によってクロロアルカンが生成する可能性があるから。



- 問 9. (1)  $+64.2/0.97 = +66.2$     100% ee の **1** の比旋光度は、 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +66.2$
- (2) 生成物もエナンチオマーになるので、97% ee の (R)-1 が生成する。
- (3) ラセミ体の化合物 **1** と等モル量の **3** を混合し、カルボン酸のアンモニウム塩 (S)-**1**•**3** と (R)-**1**•**3** を得る。(S)-**1**•**3** に対して溶解性が低く、(R)-**1**•**3** に対して溶解性が高い適切な溶媒を選択し、それを用いて (S)-**1**•**3** と (R)-**1**•**3** の混合物を慎重に再結晶することによって、純粋な (S)-**1**•**3** の結晶を得る。この結晶に希塩酸を加えて、アンモニウム塩を分解したのち、遊離した (S)-**1** を酢酸エチルかジエチルエーテルで抽出し、溶媒を留去することによって、純粋な (S)-**1** が得られる。