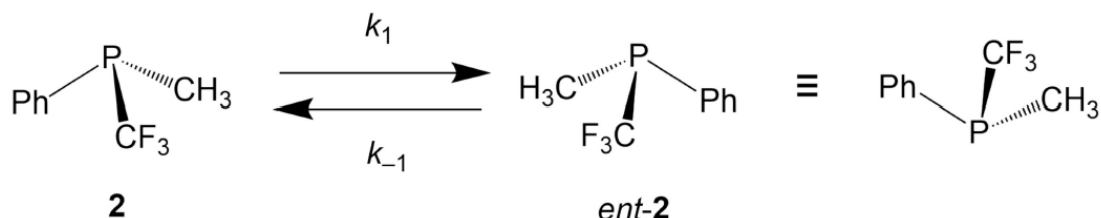


問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

PhP(CH₃)CF₃;化合物**2**はキラルである。鏡像異性体同士の転換反応における活性化エネルギーは反転障壁や鏡像異性化障壁と呼ばれ、 ΔG_{en} で表される。化合物**2**の気体状態においては $\Delta G_{en} = 37.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ という計算値が得られた。



k_1 および k_{-1} はそれぞれの一次速度論過程に対応する速度定数であり、次のように定義される。

$$k_1 = k_{-1} = k_{en}$$

また、ラセミ化の速度定数 k_{rac} は次の式で表される。

$$k_{rac} = k_1 + k_{-1} = 2k_{en}$$

11.1 化合物**2**およびその鏡像異性体である **ent-2**の絶対配置を答えよ。

11.2 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ における k_{en} の値を下に示されたEyringの式を用いて求めよ。

$$\Delta G_{en} = R \cdot T \cdot \ln \ln \left(\frac{k_B \cdot T}{k_{en} \cdot h} \right)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数を指す。

11.3 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるラセミ化の半減期($t_{1/2}$)を求めよ。

11.4 鏡像異性体的に純粋な化合物**2**のサンプルを所有していると仮定する。 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、気体条件において鏡像異性体過剰率が90 %eeとなるまでに経過する時間を求めよ。

下に示された積分型反応速度式の一般型を用いよ。

$$\ln \ln \frac{[A]_t - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = -2 \cdot k_{en} \cdot t$$

$[A]$ は2つの鏡像異性体(**2**および **ent-2**)の濃度を表しており、添字の t , 0 , ∞ はそれぞれの時点における濃度を示す。

問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

アピコフィリシティーとは非常に電気陰性度の大きな置換基がアピカル位を取ろうとする傾向のことであり、三方両錐形分子構造において典型的である。この傾向を持たない異性体は反アピコフィリックであると表現される。

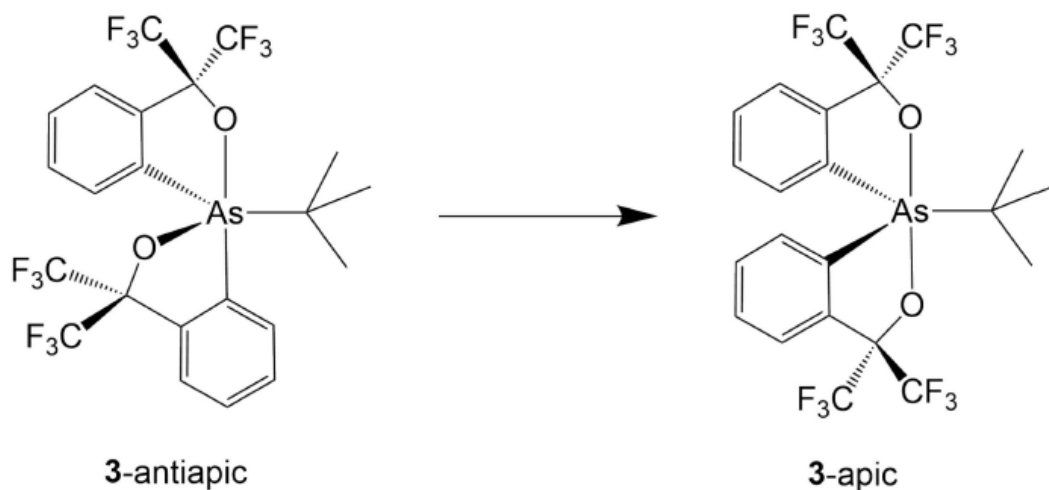
11.5 HPF_4 が取りうる2つの構造(異性体)を描き、より存在比が多い構造を選べ。

11.6 これらの化合物から観測される ^{19}F NMRシグナルの数を述べよ。

11.7 副異性体が主異性体から形成されるという2つの異性体の平衡について考える。

ΔG° の計算値は $4.24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。この異性化反応の標準状態における平衡組成を求めよ。

下図に示されたアルソランの反アピコフィリック異性体(**3-antiapic**)は安定性が低い一方で、速度支配による生成物として生成する。最も安定な異性体(**3-apic**)への熱異性化反応(立体変異とも呼ばれる)の速度定数は333 Kおよび363 Kにおいて、それぞれ $1.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ および $5.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。



11.8 この過程の活性化エネルギー E_a をアレニウスの式を用いて求めよ。

問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

11.9 次の選択肢から化合物3-antiapicおよび3-apicの立体化学的關係として最も適切な關係を選べ。

- 鏡像異性体
- 回轉異性体
- ジアステレオマー
- cis-trans*異性体
- 構造異性体