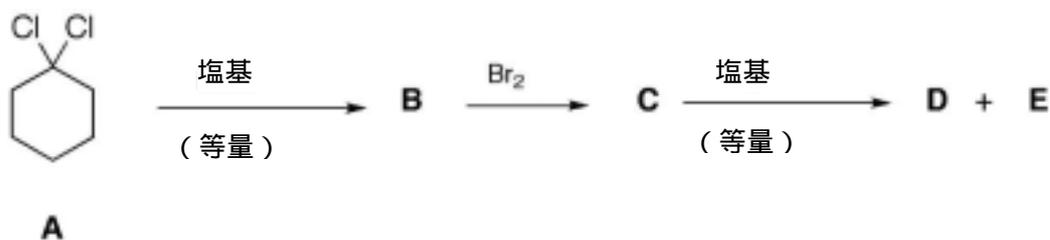


問題25 シクロヘキサン類

Bは、Aを求核性のない強塩基と反応させることにより生じる。Bは臭素分子と反応してCのラセミ体を生じる。最終生成物であるD（主生成物）とE（副生成物）は、Cを求核性のない塩基と反応させることにより生じる。



- 25.1 Aのもっとも安定な配座異性体の立体構造を描け。Bを生じる反応で失われる可能性のある原子を で囲め。
- 25.2 Bの構造式を描け。
- 25.3 Cのもっとも安定な配座異性体の立体構造を描け（鏡像異性体の一方だけを描けばいい）。DとEを生じる反応で失われる可能性のある原子を で囲め。
- 25.4 DとEの構造式を描け。

問題26 キラルな化合物

C_4H_8O の分子式をもつ化合物はたくさんあるが、そのうちの一部だけがキラルである。これについて次の各問に答えよ。

26.1 一個以上のキラル中心(不斉炭素原子)をもつものはどれか。構造式(線結合表示)を描き、すべてのキラル中心に*をつけよ。

26.2 26.1で答えた化合物について、全てのキラル中心がS配置のものを立体構造式で描け。

26.3 メソ化合物はあるか? あればその立体構造式を描け。

問題27 単糖類

単糖Aの分子量は150である。Aが NaBH_4 と反応すると、2つの立体異性体BとCが生じる。両者は共に光学不活性である。

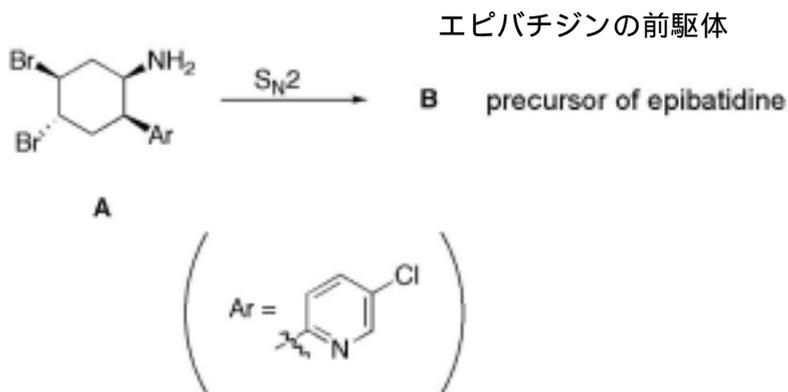
27.1 A, BおよびCの構造をフィッシャー投影式を用いて描け。

27.2 A-Cのすべての不斉中心のそばに、その絶対配置をR/S命名法で示せ。

27.3 Bとその立体異性体をすべて示し、各異性体間の立体化学的な関係を示せ。

問題28 エピバチジン

エピバチジンは熱帯地域のカエルから単離された物質であり，モルヒネより約200倍も効果的な鎮痛剤であり，しかも習慣性がない。エピバチジンを合成するには，Aを分子内 S_N2 反応でBへと変換する。



28.1 Aのすべての不斉中心に*をつけよ。

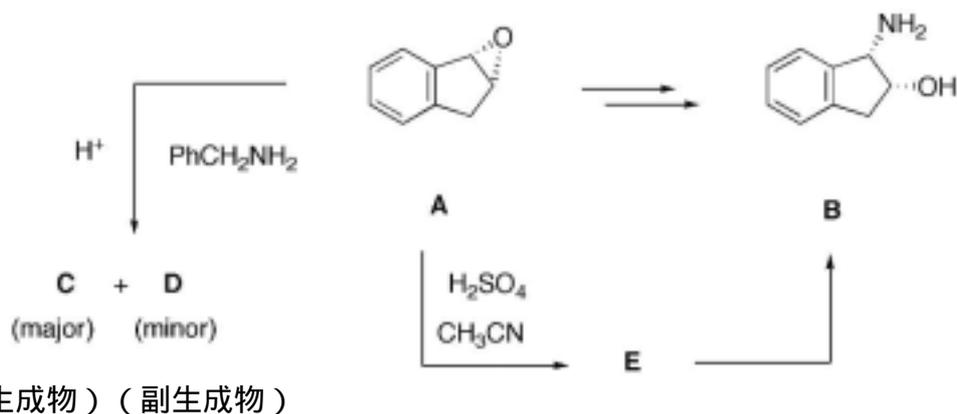
28.2 Aのすべての不斉中心のそばに，その絶対配置をR/S命名法で示せ。

28.3 Aの立体構造を描き，Bを生じる反応がどこで起こるかを示せ。反応中心の間に矢印を描いて反応経路を示せ。

28.4 Bの立体構造を描け。

問題19 クリキシバン®

アミノアルコールBは、HIVプロテアーゼの強力な阻害剤であるクリキシバン®を合成する際の重要な中間体である。Merck（メルク）社の化学者達はこの合成経路の出発物質としてエポキシドAを使おうとした。



29.1 弱酸触媒の存在下でAをベンジルアミンで処理すると、主生成物として望ましくないアミノアルコールCが、少量のDと共に得られた。DはBの前駆体として使われる望ましい生成物である。Cの構造とこれに至る反応機構を描け。立体化学と配向性の問題を考慮すること。

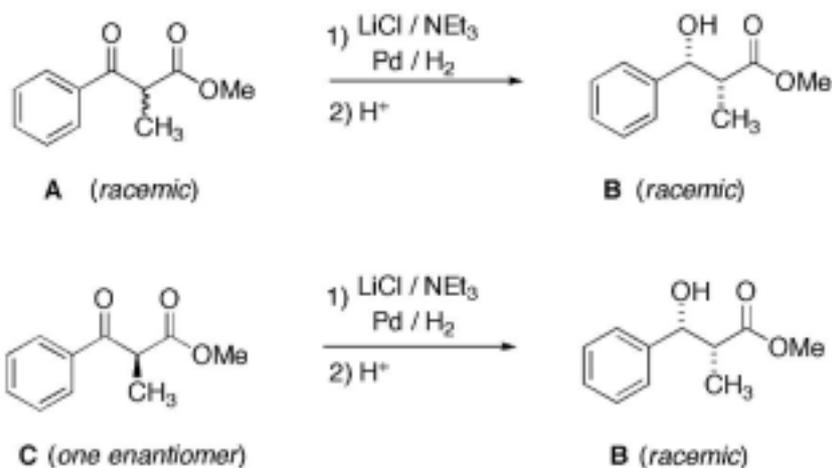
29.2 Aを濃硫酸とアセトニトリルで、熱力学支配の条件下で処理すると、Eだけが生成した。次にこれを加水分解するとBになった。Eの構造とこれに至る反応機構を描け。立体化学と配向性の問題を考慮すること。

問題 30 : 立体選択的還元反応

2001年に野依教授はC=CおよびC=O二重結合の立体選択的還元反応の開発によってノーベル化学賞を受賞した。

立体選択的な水素化反応を行うために必要な基本要素を理解するために簡単なモデル反応を考えてみよう。

例：β-ケトエステルAのラセミ混合物は，化学選択的にC=C二重結合を水素化する金属触媒を用いると，高いジアステレオ選択性をもって還元することができ，Bのラセミ体になる。また，β-ケトエステルの一方の鏡像異性体Cは，やはりジアステレオ選択的に還元されて，ラセミ体Bになる。塩化リチウムのような添加物（1当量）はこの反応のジアステレオ制御に大変重要である。



racemic ラセミ体, one enantiomer 一方の鏡像異性体

30.1 ラセミ体Bを構成している鏡像異性体の立体構造式を描け。

30.2 30.1の化合物には2つのジアステレオマーが存在し，それらはラセミ体B*を構成する。2つのジアステレオマーの立体構造式を描け。

30.3 上記のBだけ（B*でなく）が生成する反応経路を模式的に示せ。