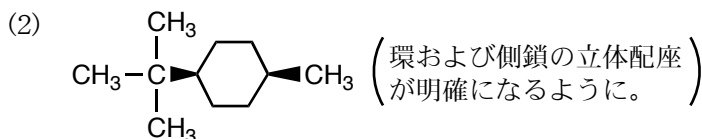


## 6. 立体化学：立体配座と立体異性体

[1] 次の各化合物のもっとも安定な配座を描きなさい。

(1) 1-クロロプロパン  
(C1-C2間のNewman投影図で)



[2] 1-chloro-2,2-difluoroethaneの1-2位の結合の回りの配座解析を行ないたい。

- (1) 1-位および2-位の炭素の置換基のうちねじれ角を定める際に注目するのはそれぞれどの基か。
- (2) 配座エネルギーが極大および極小となる配座のNewman投影図を完成しなさい。
- (3) 配座解析を行ない、結果の概略をグラフに示しなさい (グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。
- (4) 1-chloro-1,1-difluoroethaneの配座解析を行なうとどうなるか。概略をグラフに示しなさい (グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。

[3] 2-メトキシエタノール (2-methoxyethanol,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) の配座解析を行いたい。  
以下の各問に答えなさい。

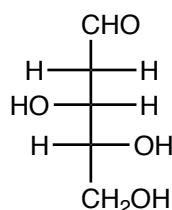
- (1) 3通りの安定配座をC-1側からC-2を見たときのNewman投影図で描きなさい。
- (2) (1)の各配座のねじれ角 ( $\phi$ ) を、各Newman投影式の右下に書き込みなさい。
- (3) この化合物のもっとも不安定な配座はねじれ角が $0^\circ$ の時であるが、もっとも安定な配座はねじれ角が $60^\circ$ と $300^\circ$ の時である。このことに基づいて、下の配座解析のグラフの概形を完成させなさい。ただし、縦軸のエネルギー値を正確に示す必要はない。
- (4) (3) について考えられる理由を答えなさい。

[4] 次の示性式で示した各化合物は次のいずれにあてはまるか、記号で答えなさい。(a)光学不活性、(b)光学異性体がありmeso体はない、(c)meso体がある。また、それぞれFischer投影式を用いて立体構造を示しなさい。ただし、(b)については絶対配置がすべてRのもののみを、(c)についてはmeso体のみを示すこと。

- (1)  $\text{CH}_3\text{CHClCHBrCH}_3$     (2)  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$     (3)  $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$   
(4)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

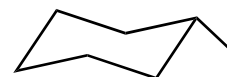
[5] 次の各問いに答えなさい。

- (1) 下の化合物に不斉炭素原子があればその位置番号と絶対配置を答えなさい。



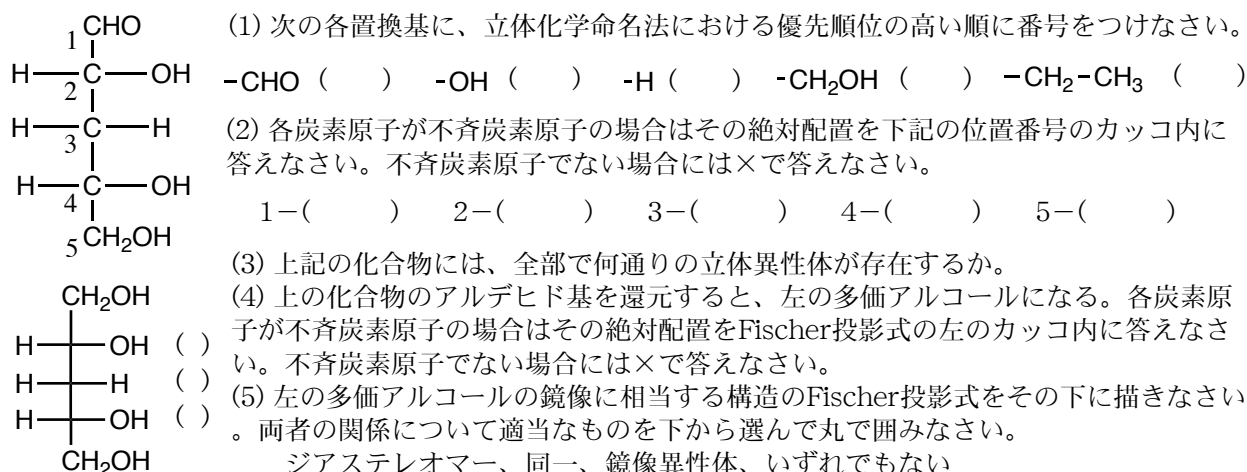
- (3) (Z)-3-methyl-2-pentenal ((Z)-3-メチル-2-ペンテナール) の構造を記しなさい。

- (4) ジメチルシクロヘキサン の異性体で六員環をもつものを右の例にならってすべて (ただし鏡像異性体は一方のみでよい) 描き、光学活性のものを○で囲みなさい。

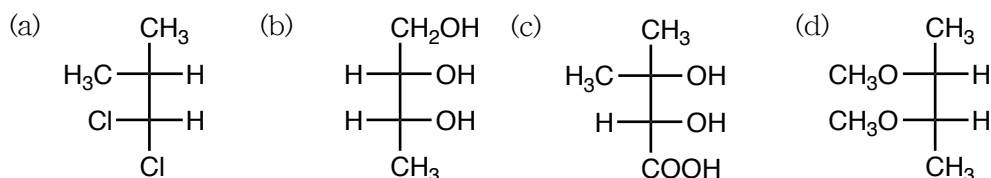


メチルシクロヘキサン

[6] 下のFischer投影式で表される化合物について次の各問に答えなさい。



[7] Fischer投影式で描かれた次の各化合物について以下の各問に答えなさい。



- (1) 不斉炭素原子をもつ場合には、その絶対配置 (RまたはS) を該当する炭素原子のそばに記入しなさい。
- (2) 光学活性の (鏡像異性体をもつ) 化合物を選び、記号で答えなさい。
- (3) ジアステレオマーをもつものの記号と、該当するジアステレオマー1つのFischer投影式を答えなさい。

[8] 2-クロロブタン (2-chlorobutane) のC2-C3結合について配座解析を行ないたい。次の各問に答えなさい。

- (1) (S)-異性体のFischer投影式を描きなさい。
- (2) H, CH<sub>3</sub>, Cl, 3つの置換基を優先順位の高い順に並べなさい。
- (3) 配座解析を行なうにあたってねじれ角を求める際に、それぞれの置換基に注目すればよいか？
- (4) C2からC3を眺めるようにして、(S)-異性体の3つの安定配座のNewman投影図を完成させ、各図の下に二面角の大きさを記しなさい。
- (5) メチル基の方が塩素原子より大きいと考えて、(S)-2-chlorobutaneの配座解析を行ない、結果の概略をグラフに示しなさい (グラフの縦軸の絶対値は必要ない)。

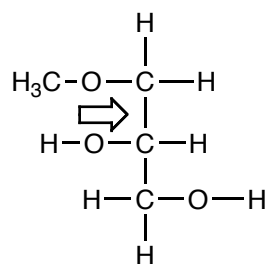
[9] 示性式がCH<sub>3</sub>CHICHICH<sub>3</sub>の化合物の立体異性体について次の各問に答えなさい。

- (1) 全ての立体異性体の構造をFischer投影式で描きなさい。
- (2) (1)で描いた各構造中の不斉炭素原子について、絶対配置 (RまたはS) を示しなさい。
- (3) 光学活性を示さないものがあれば、描いた構造を○で囲みなさい。

[10] (R)-1,2-ジクロロプロパンの立体異性体について以下の各問に答えなさい。

- (1) 炭素1から炭素2のほうを見たときの3つの安定な配座のNewman投影図を描きなさい。また、もっとも安定なものを○で囲みなさい。
- (2) ねじれ角を求めるときに注目するのは炭素1, 2それぞれの置換基か。
- (3) この化合物の炭素1-炭素2間の結合に関する配座解析のグラフの概形を描きなさい。ただし、縦軸のエネルギー値を正確に定める必要はない。

[11] Fischer投影式で表されている下の化合物について次の各問いに答えなさい。

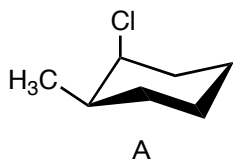


- (1) 不斉炭素原子はいくつあるか。
- (2) 何通りの立体異性体が存在し得るか。
- (3) 各不斉炭素原子の絶対配置はRかSか。
- (4) 矢印で示したC-C結合の回りの配座異性体のうち、もっとも安定と考えられるものの構造を、下側の炭素原子からみたNewman投影図で示しなさい。
- (5) 矢印で示したC-C結合の回りの配座解析の結果の概要を下のグラフに記入しなさい。縦軸の目盛りは書き込まなくてよい。

[12] 2,3-dichlorobutaneの立体異性体について次の各問いに答えなさい。

- (1) 光学活性を示すもの (a)、示さないもの (b) に分け、それぞれに該当する異性体の構造をFischer投影図で示しなさい。各異性体の不斉炭素の絶対配置も示しなさい。
- (2) 上記(1)で (a) に該当する異性体の一方について、C-2とC-3の間の単結合に注目して、ねじれ角が $60^\circ$ 、 $180^\circ$  および $300^\circ$  の配座異性体のNewman投影図を記しなさい。
- (3) 一般に、塩素原子よりもメチル基の方が、立体的に大きいとされている。このことを用いて、(2)で扱った結合について配座解析を試み、結果の概要を右のグラフに模式的に描きなさい。縦軸の目盛は記入しなくてよい。

[13] 2-クロロ-1-メチルシクロヘキサンの立体異性体について以下の各問いに答えなさい。



- (1) 左の異性体Aは不斉炭素原子をもつか？もっている場合はその位置番号と絶対配置 (R, S) を記しなさい。
- (2) Aが環反転したときに生じる構造Bを上にならって描きなさい。
- (3) AとBはどちらがより安定か？理由と共に答えなさい。

(4) Aと互いに鏡像の関係にある構造Cを描きなさい。

(5) BとCの構造の関係は次のどれか。あてはまるものを○で囲みなさい。

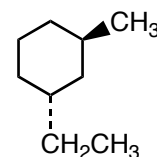
同一 鏡像体 ジアステレオマー 左以外の立体異性体 構造異性体 いずれでもない

(6) Aのジアステレオマーにあたる構造を1つ描き、その環反転の平衡を化学反応式で示しなさい。

(7) (6)で描いた構造のうちより安定な方を○で囲みなさい。

[14] 右の構造式は、1-エチル-3-メチルシクロヘキサンの (1-ethyl-3-methylcyclohexane) の異性体の一つ (*trans*-体) である。これについて次の各問いに答えなさい。

(1) 立体構造の概略図をメチル基がエカトリアル (equatorial) になるようにして、右下の例にならって描きなさい。



(2) (1)のシクロヘキサン環を反転させた構造の概略図を(1)と同様にして描きなさい。

(3) (1)の構造と(2)の構造ではどちらがより安定と考えられるか？安定な方の構造を○で囲みなさい。またその理由を簡単に説明しなさい。

(4) この化合物は旋光性を示すか？理由と共に答えなさい。

(5) *cis*-体の環の反転の平衡式を描き、より安定と考えられる方を○で囲みなさい。

(例)



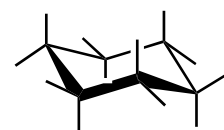
[15] *cis*-1,3-dichlorocyclohexaneの立体異性体について次の各問いに答えなさい。置換基の方向については右の例を参考にすること。

(1) 1-位の絶対配置がRである立体異性体のイス形構造を答えなさい。

(2) (1)を環反転させたイス形構造を描き、(1)の構造と比較して、より安定な方の番号を○で囲みなさい。

(3) (1)のジアステレオ異性体の安定なイス形構造をすべて描き、各不斉炭素原子の絶対配置を、炭素原子が区別できるように示しなさい。同じ構造を2つ以上描かないように注意すること。

(4) (3)で描いた構造の中に光学活性を示さないものがあれば、描いた構造を○で囲みなさい。



[16] *trans*-1,2-dichlorocyclohexaneの立体異性体について次の各問いに答えなさい。

(1) 1-位の絶対配置がRである立体異性体のイス形構造を完成させなさい。

(2) (1)を環反転させたイス形構造を描き、(1)の構造と比較して、より安定な方の番号を○で囲みなさい。

(3) (1)のジアステレオ異性体の安定なイス形構造をすべて描き、各不斉炭素原子の絶対配置を、炭素原子が区別できるように示しなさい。同じ構造を2つ以上描かないように注意すること。

(4) (3)で描いた構造の中に光学活性を示さないものがあれば、描いた構造を○で囲みなさい。

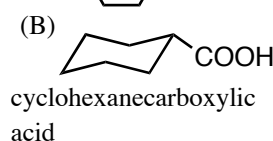
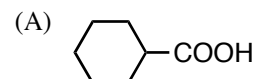
[17] 3-methylcyclohexanecarboxylic acid の立体異性体について次の各問いに答えなさい。

(1) 右の例(A)にならって、平面型の構造式を描きなさい。不斉炭素原子には\*をつけなさい。

(2) 全部で何個の立体異性体があり得るか。

(3) 右の例(B)にならって、各立体異性体の構造を描きなさい。ただし鏡像異性体はその一方のみを描くこと。

(4) (3)の各構造中の不斉炭素原子についてその絶対配置をRまたはSで答えなさい。回答は構造式中の該当する炭素原子のそばに記しなさい。



(5) (3)で描いた各構造について、シクロヘキサン環を反転させた構造を例(B)にならって描きなさい。

(6) (3)および(5)の各構造の中で、もっとも安定な立体異性体の、もっとも安定な配座を○で囲みなさい。