

有機化学(材)第三・本試験

問1. 次の問に答えよ。

- 1) ピロリジン、ピロール、およびピリジンの塩基性の強さを化学構造に基づいて比較し、説明せよ。
- 2) ピペリジンを過剰のヨウ化メチルと反応させ、さらに酸化銀と加熱したときの Hofmann 脱離プロセスを各段階の生成物を示して説明せよ。
- 3) アンフェタミンは、1-フェニル-2-プロパノンの還元的アミノ化(reductive amination)によって合成できる。この反応経路をアンフェタミンの構造を示して説明せよ。

問2. 転位反応に関する次の問に答えよ。

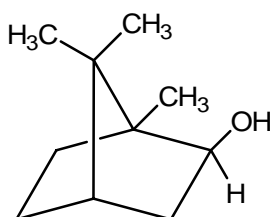
- 1) クメンは、ベンゼンと1-クロロプロパンのFriedel-Crafts反応によって合成することができる。この反応機構を説明せよ。
- 2) フェノールの工業的製法である「クメン法」のキーステップである転位反応について説明せよ。
- 3) 「クメン法」の転位反応が、協奏的または中間体を経由するプロセスのどちらで進行するかを区別する実験手法を説明せよ。

問3. 炭水化物に関する次の問に答えよ。

- 1) -D-ガラクトースのピラノース形およびフラノース形構造を立体化学(ax および eq)を明示して描け。
- 2) グルコースの変旋光のメカニズムを化学式を用いて説明せよ。
- 3) 細胞膜表面のオリゴ糖鎖の果たしている役割について、血液型の決定因子を例に説明せよ。

問4. 脂質に関する次の問に答えよ。

- 1) 球状ミセルおよび2分子膜(ベシクル)を形成する界面活性剤分子について、その形状を比較して説明せよ。
- 2) イソペンテニルニリン酸とジメチルアリルニリン酸からのイソボルネオール(下図)の生合成経路を説明せよ。



問5 . 次の英文を読んで、下の問に答えよ。

A chemist at G. D. Searle (会社名) was researching treatments for gastric ulcers (胃潰瘍) in 1965 when he accidentally spilled aspartylphenylalanine methyl ester, simply called aspartame, on his hands. When he licked his fingers to pick up some paper, he noticed they tasted sweet.

Aspartame is synthesized from aspartic acid and phenylalanine. The body breaks down aspartame into these amino acids along with a small amount of methanol. Methanol is metabolized to formaldehyde and formic acid. Formaldehyde is classified by the World Health Organization as a probable human carcinogen and is the major source of controversy over aspartame's safety. Searle petitioned FDA to commercialize aspartame as a food additive in 1973, but because of concerns about health risks, the agency demanded rigorous safety tests first. More than 100 clinical trials, including tests on infants, pregnant women, and other high-risk populations, culminated in FDA approval for aspartame in 1981. The body has mechanisms for filtering out small amounts of methanol. About 24 g of methanol is considered a lethal dose, but aspartame, which is 180 times sweeter than sugar, is used only in milligram amounts. What's more, methanol already occurs in many foods at higher levels than those delivered by products containing aspartame.

However, people with the rare genetic disorder phenylketonuria (PKU) lack an enzyme for properly metabolizing phenylalanine, so they need to regulate their aspartame intake. In the U.S., all products containing aspartame must, by law, carry a warning for PKU patients. Neotame, a new FDA-approved sweetener derived from aspartame, has a structure that prevents the peptide bond between phenylalanine and aspartic acid from breaking, making it safer for PKU patients.

- 1) 'aspartame' の化学名を示せ。また、その発見の経緯を説明せよ。
- 2) 'aspartame' は砂糖の何倍甘い合成甘味料とされているか。
- 3) 'aspartame' の安全性はどのように評価されたかを説明せよ。
- 4) 'neotame' はどのような用途に用いられる合成甘味料かを説明せよ。

補足(おまけ)

今回の講義について、感想・意見・評価などを書いてください。

有機化学(材)第三・本試験 略解

問1 .

- 1) マクマリー・有機化学(下) pp.945-949 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下) pp.964 問題 24-14 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下) pp.955-957 参照。

問2 .

- 1) マクマリー・有機化学(中) pp.568-572 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(中) pp.652-654 参照。
- 3) 上の1)および2)参照。

問3 .

- 1) マクマリー・有機化学(下) pp.1002 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下) pp.1002-1004 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下) pp.1024-1026 参照。

問4 .

- 1) マクマリー・有機化学(下) pp.1084-1087 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下) pp.1093-1096 参照。

問5 .

省略。