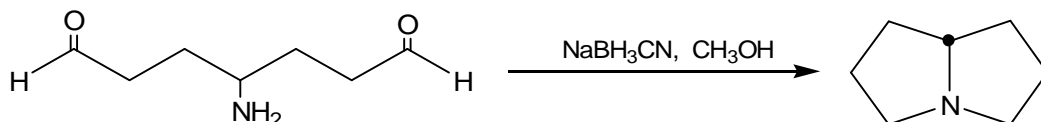


有機化学(材)第三・本試験

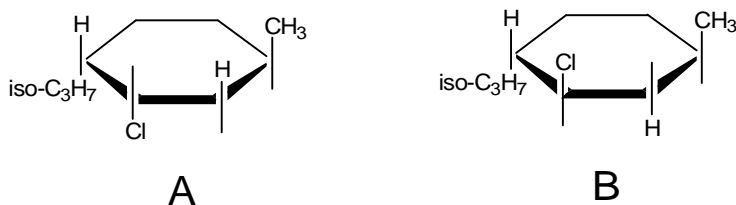
問1. 次の問に答えよ。

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比較し、化学構造に基づいて説明せよ。

2) 下の反応は、どのような経路で進行するか、中間生成物の構造を示して説明せよ。



3) 塩化ネオメンチル(A)および塩化メンチル(B)のE2脱離反応における主要な生成物をそれぞれ示し、その反応経路の立体化学を比較し説明せよ。



問2. 転位反応に関する次の問に答えよ。

1) シクロヘキサンを出発物質としてシクロヘキサノン合成する反応経路を説明せよ。

2) シクロヘキサノンから ϵ -カプロラクタムを合成する反応経路を示し、キーステップである転位反応について説明せよ。

3) この転位反応が、協奏的または中間体を經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) α -D-マンノ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) セルロースおよびアミロースの化学構造を立体化学(ax および eq)を明示して示し、ヨウ素呈色反応に対する挙動の違いを説明せよ。

3) グルコースの代謝経路の中で、6炭素化合物が3炭素化合物に変換される反応の機構を説明せよ。

問4. 脂質に関する次の問に答えよ。

1) 細胞膜および合成2分子膜(ベシクル)を形成する界面活性剤分子の例を示しその形状の共通点を説明せよ。

2) 天然せっけん、合成洗剤(せっけん)、非イオン性せっけんの例を化学構造を明示して示せ。

問5 . 次の英文を読んで、下の問に答えよ。

This year's Nobel prize in chemistry was awarded for the development of stable and reliable catalysts for alkene metathesis by Richard Schrock and Robert Grubbs, following key mechanistic work by Yves Chauvin — but it had its origins in the petrochemicals industry and was at first the province of chemists concerned with making polymers.

It was at the research laboratories of DuPont that metathesis first emerged. This class of reactions involves the exchange of substituents between two molecules that both contain carbon–carbon double bonds. For propylene, this means swapping a methyl group on one molecule for a hydrogen atom on another, yielding ethylene and butene. That process was reported in 1956, using a catalyst of a molybdenum compound supported on alumina. This rearrangement of hydrocarbons resulted in the creation of a propylene–ethylene copolymer.

Chauvin's work in the early 1970s revealed the role of the metal-atom catalyst in the exchange of molecular partners. Schrock made the first stable version of the organometallic compound that Chauvin proposed as the crucial reaction intermediate. Schrock later made a whole series of such compounds, and found that those of molybdenum and tungsten were particularly effective at catalysing metathesis. Grubbs' key contribution came 20 years later when he found that ruthenium-based catalysts were stable in air and were less apt to attack vulnerable side groups on the reactants. One of the additional boons of Grubbs' catalyst is that it tolerates the complex formulations often used in industrial polymer synthesis: fillers, stabilizers and other additives.

Perhaps the most telling message of this year's Nobel award is that it emerged from unambiguously applied science — from a time when industrial laboratories were free to explore and pursue interesting science without any clear indication of an application. Metathesis went from industry to academia, and then back again in a more useful form. One might wonder whether industrial research has sufficient freedom for such a thing to happen today.

- 1) 今年度 (2005 年度) の Nobel 化学賞の受賞者名を示せ。
- 2) 'metathesis' 反応について、プロピレンを例に説明せよ。
- 3) Nobel 化学賞の受賞者それぞれの業績を簡潔に説明せよ。
- 4) 今年の Nobel 化学賞は、企業での開発研究と大学での基礎研究との関係について、どのようなメッセージとなっているか。

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)第6版 pp.941-947 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.950-952 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(上)第6版 pp.389-391 参照。

問2 .

- 1) マクマリー・有機化学(中)第6版 p.627 および p.719 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.953-955 参照。
- 3) 省略。

問3 .

- 1) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.999-1000 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1018-1019 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1163-1169 参照。

問4 .

- 1) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1084-1086 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1082-1084 参照。

問5 .

省略。