

有機化学(材)第三・本試験

問1. 次の問に答えよ。

- 1) アニリン、ジフェニルアミンおよびシクロヘキシルアミ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) 1, 3 - ジメチルシクロヘキサンのシス体およびトランス体のどちらがより安定かを、それぞれの立体化学を明示して説明せよ。
- 3) 1 - クロロ - 1 - メチルシクロペンタンおよび1 - フルオロ - 1 - メチルシクロペンタンの強塩基によるE2反応の主生成物をそれぞれ予測し、遷移状態の安定性に基づいて説明せよ。

問2. 転位反応に関する次の問に答えよ。

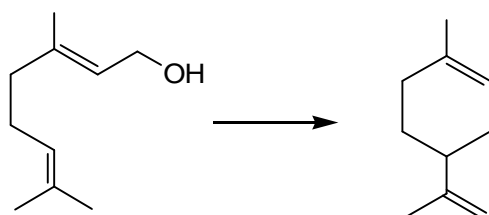
- 1) ピナコール - ピナロン転位について、化学式を用いて反応経路を説明せよ。
- 2) ピナコール - ピナロン転位がカルボカチオン中間体を經由するプロセスであることを実験的に検証する方法を説明せよ。
- 3) ヘキサナムドから、1 - アミノペンタンおよび1 - アミノヘキサンを合成する経路をそれぞれ示せ。

問3. 炭水化物に関する次の問に答えよ。

- 1) -D-ガラコース()および -D-ガラコース()の化学構造を立体化学(ax および eq)を明示して描け。
- 2) 上のガラクトース()および()はそれぞれ $+151^\circ$ および -53° の比旋光度を示すが、どちらも水中で長時間保持すると $+84^\circ$ に変化する。この現象(変旋光)の機構を説明し、平衡状態でのガラクトース()および()の比率を求めよ。
- 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) 動物性油脂と植物性油脂の構造の違いを示し、トランス型不飽和結合がマーガリンに混入する理由を説明せよ。
- 2) 球状ミセルおよび合成2分子膜(ベシクル)を形成する化合物の例を示し、その構造および形状の共通点と違いを説明せよ。
- 3) 下に示すグラニオールからリモネンへの変換反応の機構を説明せよ。



問5 . 次の英文を読んで、下の問に答えよ。

The amide is one of the most fundamental functional groups in chemistry. Amides are surprisingly robust compared with structurally related derivatives, and it is believed that this linkage gains stability from electron 'delocalization'. The amide group can be thought of in terms of two structures, one of which is apolar, and the other dipolar. These two forms — known as resonance structures — differ in the location of their double bond, and represent two theoretical possibilities of where the associated electrons could reside. For the dipolar form to contribute to the linkage, the chemical bonds around the amide have to lie in the same plane, in order to satisfy the geometrical requirements of the carbon–nitrogen double bond. In circumstances where such coplanarity cannot be achieved without distortion of the structure, stabilization of the amide bond by electron delocalization is inhibited. Such twisted amides demonstrate unusually reactive chemical behaviour compared with typical amide bonds.

In 1941, the young Harvard investigator (and eventual Nobel prizewinner) Robert B. Woodward thought deeply about the reactivity expected of this type of distorted amide. Originally, this research was largely of academic interest, but a few years later the expected chemical behaviour of twisted amides became an important issue in the determination of the structure of penicillin. There was, however, a serious difference of opinion regarding the structure among the investigators at a time when modern analytical methods were not available. The question revolved around the marked reactivity of penicillin towards decomposition with water, a process known as hydrolysis. Woodward pointed out that the geometry of his suggested β -lactam forced the bonds of the dipolar contributor out of coplanarity, inhibiting electron delocalization and leading to ready hydrolysis. In other words, his suggested structure contained a reactive twisted amide. The β -lactam structure was soon accepted, in large measure owing to the logic of Woodward's arguments.

- 1) アミドの apolar および dipolar 構造を示し、アミドの塩基性について説明せよ。
- 2) アミド結合が安定である理由をその幾何学的特徴に基づいて説明せよ。
- 3) ペニシリンに含まれるアミド結合の加水分解反応性に関する Woodward の推論を説明せよ。
- 4) ペニシリンに含まれるアミド結合(β -ラクタム構造)を幾何学的特徴を明示して描け。

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(上)第6版 pp.127-130 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(上)第6版 pp.386-391 参照。

問2 .

- 1) マクマリー・有機化学(上)第6版 pp.199 206 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(上)第6版 pp.199 206 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.947-956 参照。

問3 .

- 1) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.994-1000 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1001-1002 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.1079-1082 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1082-1086 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1099 参照。

問5 .

省略(出典は、Nature, vol. 441, p.699 (2006))。