

## 有機化学(材)第三・本試験

問1. 次の問に答えよ。

- 1) ピリジン、ピロリジンおよびピロール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) フェニル-2-プロパノンから還元的アミノ化によってアンフェタミンを合成する経路を反応機構と共に説明せよ
- 3) 2-ブロモヘプタンおよび2-フロロヘプタンのE2反応による生成物を示し、Zaitsev配向とHofmann配向との遷移状態の違いを説明せよ。

問2. 転位反応に関する次の問に答えよ。

- 1) ベンゼンとプロピレンからクメンを合成する経路について、触媒を示して反応機構を説明せよ。
- 2) クメンからフェノール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. 糖および多糖に関する次の問に答えよ。

- 1) セルロースおよびアミロースのモノマー単位の連結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。
- 2) セルロースの誘導体である酢酸セルロースのグルコース単位の構造は何種類あるか、すべての構造単位を示せ。
- 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) 植物油の一般的な化学構造式を示し、せっけんの合成法および洗浄のメカニズムを説明せよ。
- 2) 脂肪酸の代謝経路を説明し、分岐状炭素鎖をもつ合成洗剤の生分解が困難であることの理由を述べよ。
- 3) クラウンエーテルの化学構造を示し、その機能を説明せよ。

問5. 次の英文を読んで、下の問に答えよ。

In aqueous solution, the reactive aldehyde groups of reducing aldose sugars cyclize to produce five- and six-membered rings which are more stable than their open chain forms. Closing the chain into a ring converts the C1 carbon atom into an asymmetric center. This results in two possible stereochemical species, called anomers. The reversible cyclization reaction is acid and base catalyzed and leads to an equilibrium mixture of the various possible forms, collectively called tautomers, with the proportions of the different species at equilibrium being determined by their relative free energies. The equilibrium concentrations have been measured for all of the commonly occurring sugars, and in general, the so-called "pyranoid" six-membered rings predominate. For D-glucose in water, the equilibrium concentrations are approximately 64% for the  $\beta$ -pyranoid ring and 36% for the  $\alpha$ -pyranoid ring, with negligible amounts of the open chain and "furanoid" (five-membered) ring forms. Other sugars have different ratios; D-mannose, for example, has almost exactly the opposite distribution, with 67% of the  $\alpha$ -pyranoid form and 33% of the  $\beta$ -pyranoid tautomer.

- 1) D-mannose について、 $\alpha$ -pyranoid および  $\beta$ -pyranoid form の化学構造を立体化学(ax および eq)を明示して描け。
- 2) D-glucose について、the open chain and "furanoid" (five-membered) ring forms それぞれの化学構造を、立体化学を明示して描け。
- 3) D-glucose の純粋な  $\alpha$ -pyranoid および  $\beta$ -pyranoid form はそれぞれ  $+112^\circ$  および  $+19^\circ$  の比旋光度を示すが、どちらも水中では変旋光を示す。最終的な比旋光度を求め、この現象の機構を説明せよ。
- 4) D-glucose の代謝(解糖)の最初の段階で生じる、D-fructose への異性化について説明せよ。

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)第6版 pp.941-947 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.950-953 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.956-959 参照。

### 問2 .

- 1) マクマリー・有機化学(中)第6版 pp.563-567 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(中)第6版 pp.647-649 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(中)第6版 pp.647-649 参照。

### 問3 .

- 1) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1018-1019 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.1022-1024 参照。

### 問4 .

- 1) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1079-1084 参照。
- 2) マクマリー・有機化学(下)第6版 pp.1057-1063 参照。
- 3) マクマリー・有機化学(中)第6版 pp.687-689 参照。

### 問5 .

省略(出典は、JACS, vol.118, p.541 (1996))。