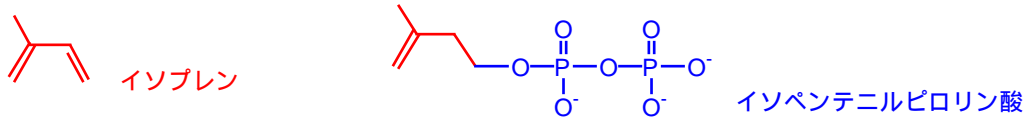


天然の化合物の中には、炭素数5のイソプレン (IUPAC 名は 2-メチル-1,3-ブタジエン) と同じ炭素原子骨格が複数結合した構造のものが多くみられ、化合物の構造決定にはよい手がかりとなる (ただし、二重結合の数と位置はさまざま)。例えば、 β -カロテンは8つのイソプレン単位からなると見なすことができる。

問1. 以下の構造式を描いて、イソプレン単位を色分けして指摘せよ。メントール、ショウノウは香料としておなじみである。絶対立体配置を含めて構造式を調べてから答えよ。

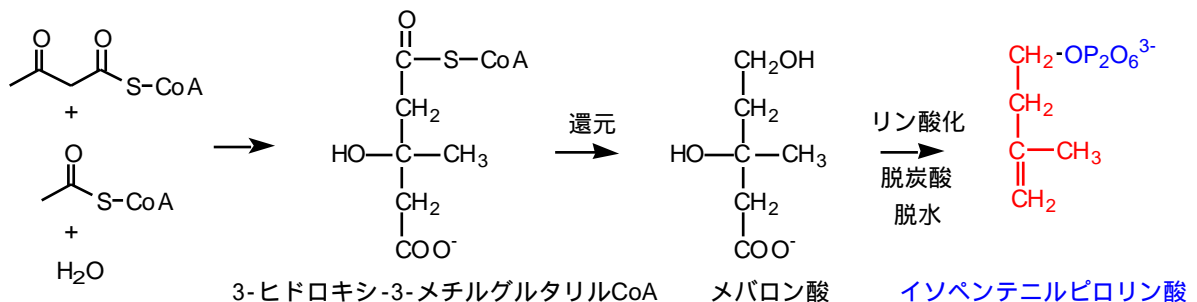
- (1) β -カロテン (2) ビタミンA (3) 11-cis-レチナール ((1)~(3) についてはマクマリー、p.97)
 (4) 天然ゴム (同、p.138) (5) メントール (6) ショウノウ



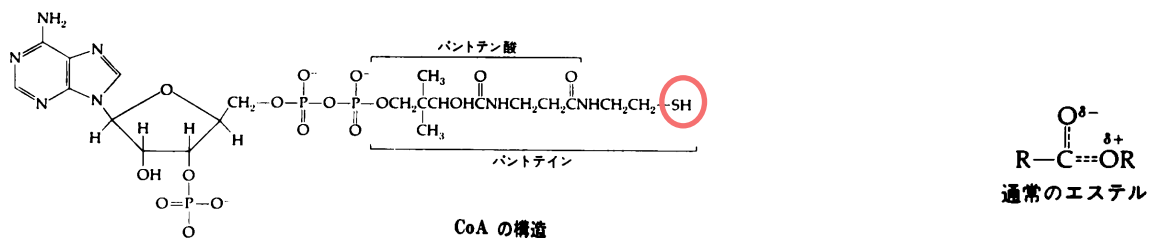
需要の高い天然ゴムが戦時中に禁輸されたことにともない、構造の近いブタジエンを用いた合成ゴムが開発された。ナトリウムを用いて重合させたので頭文字から「 Buna 」ゴムと呼ばれた。ゴムの性能を向上させる過程で、クロロプレングムやスチレンブタジエン共重合ゴム (SBR) も開発された。

問2. これらの人工ゴムのモノマーおよびポリマーの構造式を調べて記せ。

ところが自然界には天然ゴムモノマーたるイソプレンは存在しない。そのかわり「合成等価体」ともいべきイソペンテニルピロリン酸が使われる。これは、酢酸 (C2) メバロン酸 (C6) イソペンテニルピロリン酸 (C5) のように生合成されることがわかっている。



問3. 3-ヒドロキシ-3-メチルグルタリルCoA の構造のうち、どの部分がアセトアセチルCoAおよびアセチルCoA に由来するか。また、これが生成する反応機構を推定せよ。酵素の関与は略してよい。ここでCoAの構造は知らなくてもよいが、参考までに構造式を下に示した。



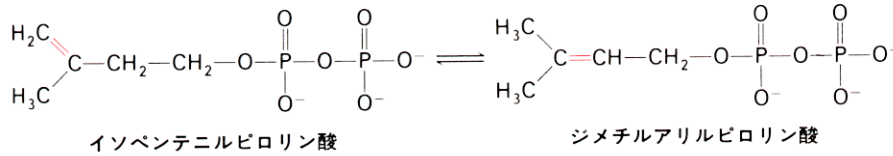
CoA は末端にチオール基 (SH) を持っており、強調して CoA-SH と書く。CoA の結合したチオールエステルでは、硫黄原子はカルボニル炭素上の部分的正電荷を、そして 位のプロトンの酸性度を高める働きがある。アセチルCoA はクエン酸回路 (マクマリー、p.552) に放り込まれる「エネルギー通貨」の一つであり、回路の第一ステップを見ればわかるように、アセチルCoAカルバニオンが重要な役割を演ずる。

問4. 上記下線部の硫黄原子の働きを通常のエステルと対比して説明せよ。エステルではエーテル結合側酸素原子が共鳴に加担する (右上図)。原子軌道半径の観点から考えると、結合を形成させるための side-by-side の軌道の重なりを獲得するには、S の 3p は O の 2p より不利であることをヒントとせよ。

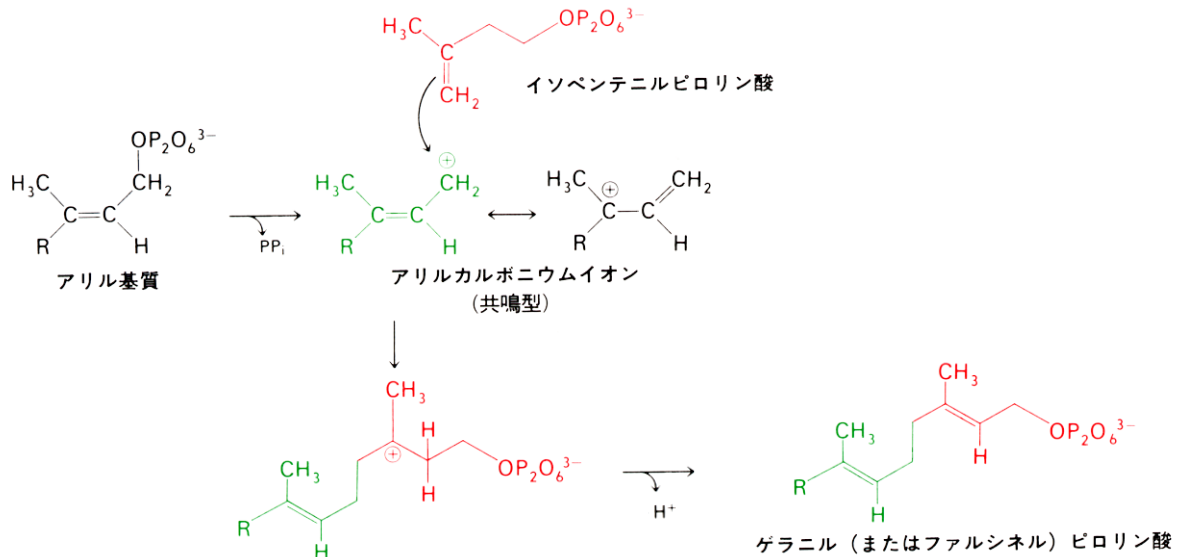
イソペンテニルピロリン酸 (C5) から、下記の反応を2回行って、ゲラニル (C10) およびファルシネル (C15) ピロリン酸に至り、還元的二量化が起こってスクワレン (C30) となる。

問5 . ファルシネルピロリン酸に至る次の生合成経路のメカニズムを説明せよ。

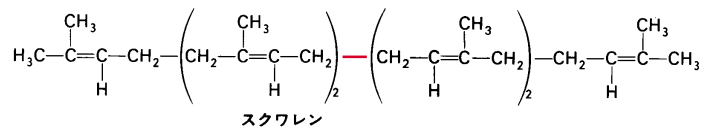
(1)



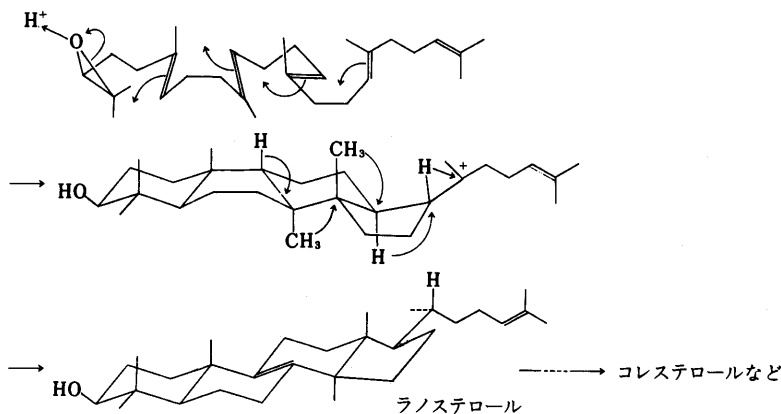
(2)



問6 . 最後に二量化してスクワレンが生成する反応になぜ還元が必要か。反応式を書いて考えよ。なお、ピロリン酸が脱離基として機能した場合、炭素骨格には当然カルボカチオンを残していく。



コレステロールに代表されるステロイド骨格は、イソプレン単位6個からなるスクワレンから、骨格転移とメチル基の移動、脱離を伴って生成する。スクワレンがある酵素のもとで酸化されてエポキシドとなり、これが酸解裂を起こす。すると、発生したカルボカチオンが近傍のオレフィンに対して求電子付加を行う。これがドミノ倒しの進行するとラノステロールに至る。



問7 . コレステロール、ビタミンD3の構造式を調べ、もとのイソプレン骨格を色分けしてみよ。