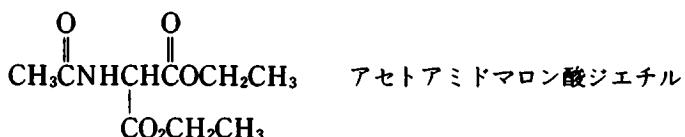


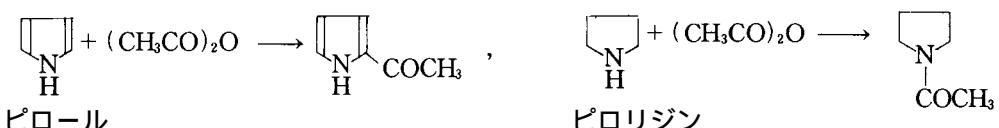
問1. 11・48 ハロゲン化アルキルをアセトアミドマロン酸ジエチルと反応させ、続いて最初のアルキル化生成物を HCl 水溶液と加熱することにより、アミノ酸が合成できる。タンパク質中に存在する 20 種のアミノ酸の一つであるアラニン、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$  を合成する方法を示せ。



(まず、最も酸性の強いプロトンを指摘せよ。この設問では光学分割は考えなくてよい。)

問2. ピロールとピロリジンについて、次の性質の違いの理由を化学式等を用いて説明せよ。

- 1) ピロールの  $pK_b = 13.3$ 、ピロリジンの  $pK_b = 2.7$   
(  $pK_b = -\log_{10}K_b$  は塩基性の尺度であり、 $K_b$  は、Base + H<sup>+</sup> → BaseH<sup>+</sup> の平衡定数である )
  - 2) 酢酸無水物との反応：



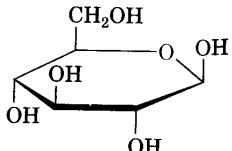
### 問3.

- 1) 次の HBr 付加反応の主生成物を記せ。反応機構を明記すること。

(a)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO}_2\text{CH}_3$       (b)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5$

2) HBr が塩化ビニル ( $\text{ClCH=CH}_2$ ) に付加すると 1-プロモ-1-クロチレンの付加に比べて遅い。この反応において、二重結合電子の置換基効果か。付加の選択性 (配向性) を制御しているのは、電子置換反応における置換基効果との類似性をヒントとせよ)

## 問4.



$\beta$ -D-グルコピラノースは八つのD-アルドヘキソースの中では最も安定である。

- 1 ) 上記は教科書の文章の一部である。椅子型配座を描いて、安定であるという主張の根拠を述べよ。
  - 2 ) キラル中心元素に\*を付せ。この化合物の鏡像異性体、ジアステレオマー、およびアノマーはそれぞれいくつあるかを答えよ（この化合物自体は勘定に入れない）。
  - 3 ) この糖を水中で  $\text{NaBH}_4$  により還元して得られる物質を、Fischer 投影式を用いて書け。

問5. 15・51 低カロリー甘味料のアスパルテームは簡単なジペプチドのメチルエステル, Asp-Phe-OCH<sub>3</sub>である。

- (a) アスパルテームの完全な構造を書け.
  - (b) アスパルテームの等電点は 5.9 である. この pH で溶液中に存在するおもな構造を書け.
  - (c) 生理的な pH 7.6 で存在するアスパルテームのおもな形を書け

アミノ酸の構造式については、以下を参考にせよ。

