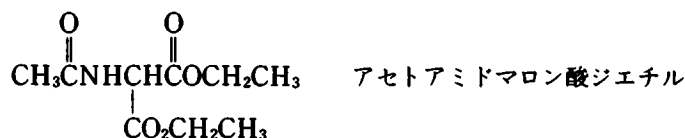


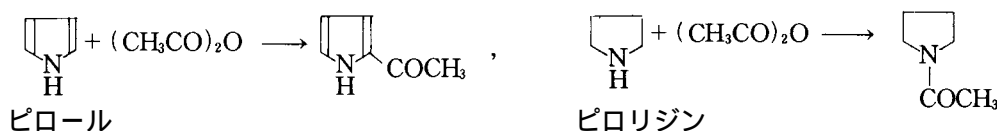
- 問 1 . 11・48 ハロゲン化アルキルをアセトアミドマロン酸ジエチルと反応させ、続いて最初のアルキル化生成物を HCl 水溶液と加熱することにより、アミノ酸が合成できる。タンパク質中に存在する 20 種のアミノ酸の一つであるアラニン、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ を合成する方法を示せ。



(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。

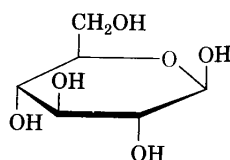
- 1) ピロールの $\text{pK}_b = 13.3$ 、ピロリジンの $\text{pK}_b = 2.7$
 ($\text{pK}_b = -\log_{10}K_b$ は塩基性の尺度であり、 K_b は、 $\text{Base} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BaseH}^+$ の平衡定数である)
- 2) 酢酸無水物との反応：



- 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 (ClCH=CH_2) に付加すると 1-ブromo-1-クロロエタンを生成する。付加速度はエチレンの付加に比べて遅い。この反応において、二重結合電子の反応性を制御しているのは、どのような置換基効果か。付加の選択性 (配向性) を制御しているのは、どのような置換基効果か。(芳香族求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 .



β -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 * を付け。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 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_3 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。

