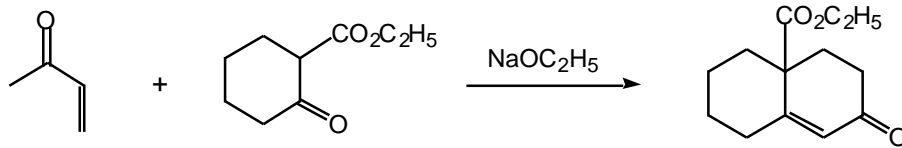


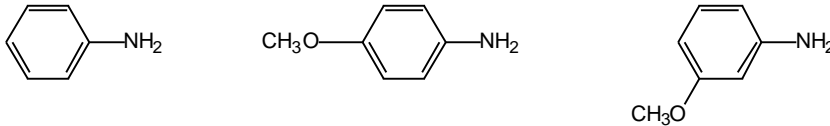
有機物質工学第二試験 (6問のうち5問を選択せよ。問5(1)は予告問題) 石田 Feb.17,2005

問1. 次の変換は複雑な有機化合物の合成にしばしば用いられるもので、Micheal 反応と分子内 aldol 縮合を含んでいる。各段階で起こる反応の機構を示して、変換の経路を詳しく説明せよ。



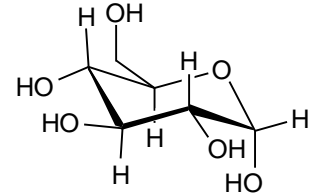
問2. 天然に産するコニイン,  $C_8H_{17}N$  は Hofmann 脱離を行うと、5-(N,N-ジメチルアミノ)-1-オクテンとなる。コニインが第二級アミンであるとしたら、その構造はなにか。

問3. 次の3つの化合物の塩基性の序列を答えよ。I 効果、R(M) 効果という概念に基づいて簡潔に理由を述べよ。



問4.

- (1) 右の物質を Tollens 試薬で反応させて得られる物質の構造式を Fischer 投影式で書け。
- (2) 上記 (1) で得られた物質に対して、可能なジアステレオマーの数を書け (天然に存在するかどうかは問わない)。

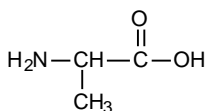


問5.

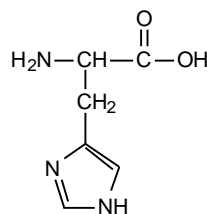
- (1) アミノ酸の等電点での pH が次式で表されることを示せ。ただし、カルボキシル基の酸解離定数を  $K_{COOH}$ 、アミノ基の共役酸の解離定数を  $K_{NH3}$  とする。

$$pH = (pK_{COOH} + pK_{NH3}) / 2$$

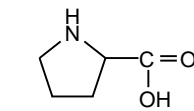
- (2) 2つのジペプチド Ala-His と Trp-Pro がある。
  - (2.1) Trp-Pro の構造式を書け。
  - (2.2) 2つのジペプチドのほぼ等量の混合物を溶かした水溶液を用いて電気泳動にかけた。それぞれのジペプチドは高電位側、低電位側のどちらの極の方へ移動しやすいか。理由を添えて答えよ。



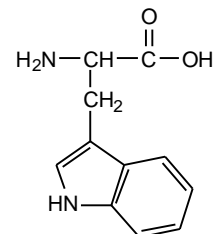
アラニン (Ala)



ヒスチジン (His)



プロリン (Pro)



トリプトファン (Trp)

問6.  $S_N2$  反応では、反応中心の炭素原子の立体が必ず反転する。しかし、これに伴って化合物命名が (R) から (S) に [あるいは (S) から (R) に] いつも転ずるわけではない。実例を挙げて説明せよ。実例としては  $S_N2$  反応が起こりそうな基質であれば仮想的な化合物でよい。置換基には R や X と書かずに具体的な元素記号を記入して、キラル中心に (R), (S) を付して答えること。