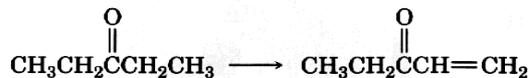
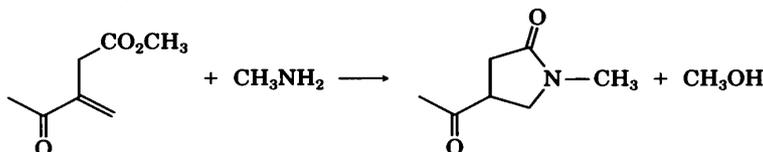


問1. (1) 問題11・5 3-ペンタノンから1-ペンテン-3-オンを合成するにはどうしたらよいか。

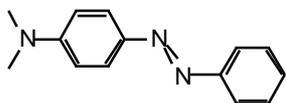


(2) 12・51 つぎの変換は、共役求核付加反応 (§9・10) とそれに続く分子内求核アシル置換反応 (§10・4) を含んでいる。反応機構を示せ。

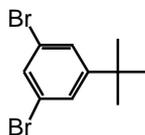


問2. ジアゾニウム塩の性質を利用して次の合成経路を考えよ。原料としてベンゼン、ハロゲン化アルキル、および無機の試薬を使ってよい。(2)のヒント：方向付けを与える置換基を導入して反応後に取り除く。

(1)

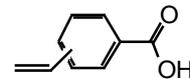


(2)

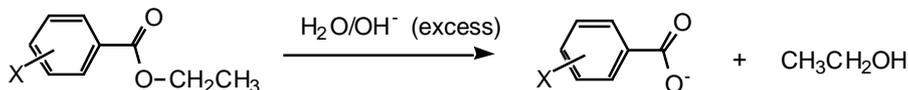


問3. ハメットにより定められた置換基定数は、正の値が電子求引性を表す。一例として、ビニル基 (-CH=CH<sub>2</sub>) に関する定数は、(m-CH=CH<sub>2</sub>) = +0.08、(p-CH=CH<sub>2</sub>) = -0.08 である。

- (1) 安息香酸、m-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸の酸性の強弱を判定せよ。
- (2) I効果、M(またはR)効果という概念から、(1)の原因を考察せよ。
- (3) 次の反応の機構を記せ。



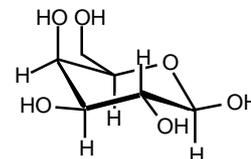
mまたは p-ビニル安息香酸



- (4) (3)の反応で、置換基が m-ビニルの場合と p-ビニルの場合とでは、同一反応条件ではどちらが速いと予想されるか。理由を添えて答えよ。

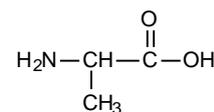
問4.

- (1) 右の物質のもう一つのアノマーを書け。
- (2) 右の物質から NaBH<sub>4</sub> 試薬との反応により得られる物質(アルジトール)の構造式を Fischer 投影式で書け。
- (3) (2)で得られた物質の構造式中に、キラル中心があれば\*印を付せ。
- (4) (2)で得られた分子はキラルか。理由を添えて答えよ。



問5.

- (1) アラニンからテトラペプチド Ala-Ala-Ala-Ala を合成したい。合成計画を記せ。その際、合成段数はなるべく少ない方が好ましいことに留意せよ。教科書にならぬ、置換基、試薬等については一般的な略号を用いてよい。
- (2) アミノ酸の等電点 pI 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<sub>COOH</sub>、アミノ基の共役酸であるアンモニウム基の酸解離定数を K<sub>NH3</sub> とする。



アラニン (Ala)

$$pI = (pK_{\text{COOH}} + pK_{\text{NH}_3})/2$$