

問1 2級アミンが、イモニウム中間体を經由させるのに有効と指摘した人は宿題の時にはいなかったが、実際にはベンズアルデヒドのような反応性の高いカルボニルだとイミノ化が起こる。当然のことながら、2級アミンは塩基でもあるから、活性メチレン化合物からカルボアニオン中間体を発生させる。カチオン種とアニオン種から C-C 結合を作る。

問2 (1) アルキル基が窒素原子の反応性を増すために、ポリ置換反応を防げない。

(2)ア 電子欠乏的窒素原子となるので、4置換目が起こらない。最終生成物は1置換。

イ 小さい。この平衡反応が左辺へ偏るのは、水よりも酸性が強いから。

ウ 水よりもアンモニアよりも求核性が高い。従ってヒドラジノリシスは速く進行する。

問3 (1) 強酸から順に、ニトロ (強い+I)、メトキシ (弱い+I)、メチル (-I)。

(2) 強酸から順に、ニトロ (強い+M)、メチル (弱い-M)、メトキシ (強い-M)。

問4 (1) p-メチル側が電子供与であるためにベンジルカチオンが安定化される。中間体を安定化する要因は、それに至る遷移状態も安定化する。したがって、 $\text{H}_3\text{C} \phi \text{CHCl}-\text{CH}_2 \phi \text{CN}$ が優先。

問5 (1) キラル中心が5個あるので、立体異性体総数は32個。題意より、31個。

(2) アノマー、1個； エナンチオマー、1個；

ジアステレオマーはアノマーを含めて30個

(3) 開環体が還元されて、末端アルデヒドが1級アルコールとなる。その最終的な構造がメソ構造となればよい (分子内に鏡面对称が置ける構造)。

問6 (a) N端が左側である。C端はメチルエステルとなっている。

(b) 分子内に $-\text{CO}_2\text{H}$ と $-\text{NH}_2$ があるので、等電点で分子内塩型になる (分子内中和反応が塩側に偏っている)。この構造式の電荷の総和は零である。

(c) pH 7.6 はアスパルテームにとっては塩基性を感じられる。陰イオン型へ平衡が偏る。

この構造式の電荷の総和は-1である。