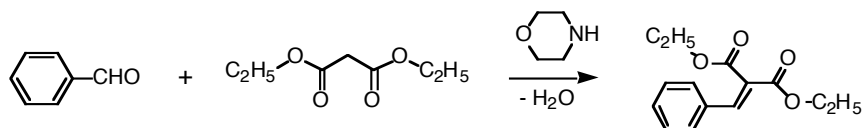
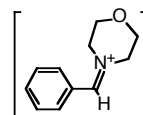
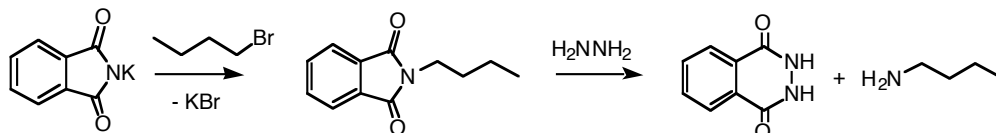


問1. カルボニル化合物と活性メチレン化合物を、2級アミンを触媒量用いて脱水縮合させることができる (Knoevenagel 反応)。この反応は右図の中間体を経由するので、塩基として2級アミンを使うのがコツである。反応機構の詳細を記せ。矢印『 $\curvearrowright$ 』を使うこと。

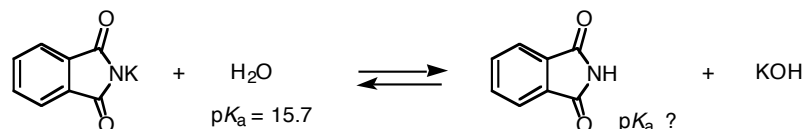


問2.

- (1) 1-ブロモブタンとアンモニアから 1-ブチルアミンを合成するのは、収率が悪い。なぜか。  
 (2) 一置換アミンを合成するために、次の手順が用いられる (Gabriel 合成)。



- (ア) この手順は (1) の問題点を解決している。どの段階のどの特性が役立っているためか。  
 (イ) フタルイミドカリウムは湿気に対して安定であり (加水分解しない)、市販されている。フタルイミドの  $pK_a$  は 15.7 より大きいかわ小さいかを予想せよ。考え方を添えて述べること。



- (ウ) 第二段階では加水分解ではなくヒドラジンが用いられる。なぜか。

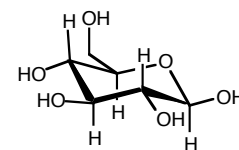
問3. 次の3つの化合物で、酸性の強い順をいえ。I 効果、M(R)効果に言及して理由も述べよ。

- (1)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  と  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  と  $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$   
 (2)  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$  と  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$  と  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$

問4. 次の HCl 付加反応について、2つの可能な配向のうち優先生成物を予想せよ。反応中間体を描いて、どちらが安定であるかを判定すればよい。



問5. (1)  $\beta$ -D-グルコピラノース (右図) には立体異性体はいくつあるか。天然に存在するかどうかは問わない。 $\beta$ -D-グルコピラノース自体を除いた数で答えよ。



(2) その中で、 $\beta$ -D-グルコピラノースに対する、アノマー、エナンチオマー (対掌体)、ジアステレオマー、はそれぞれいくつあるか。

(3) この立体異性体について、水溶液中で  $\text{NaBH}_4$  により還元すれば光学活性を失うものがある。該当するアルドヘキソースの構造式をすべて書け。Fischer 投影式を用いよ。

問6. 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。

