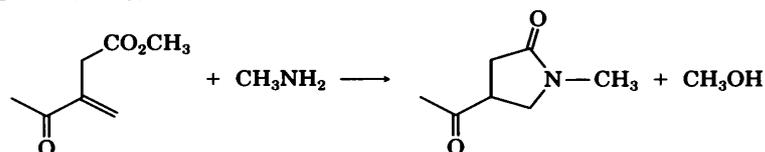
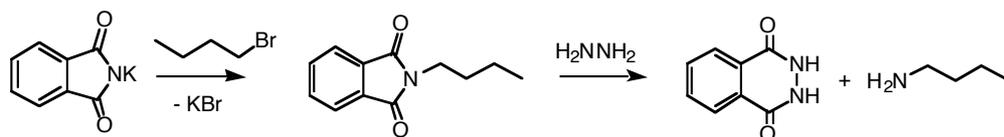


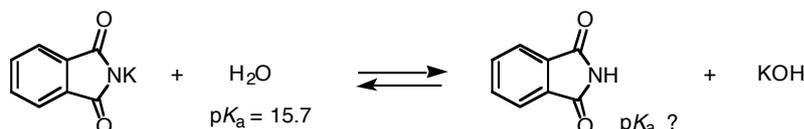
- 【1】 12・51 つぎの変換は、共役求核付加反応 (§9・10) とそれに続く分子内求核アシル置換反応 (§10・4) を含んでいる。反応機構を示せ。



- 【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、手順は長いが高収率である Gabriel 合成が用いられる (下式)。



- (i) 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。  
 (ii) フタルイミドカリウムは湿気に対して安定である (加水分解しない)。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。

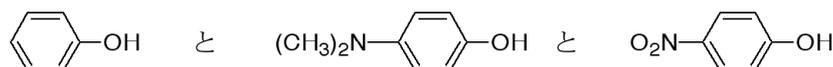


- (iii) 加水分解 (hydrolysis) ではなくヒドラジン分解 (hydrozinoysis) が用いられるのはなぜか。

- 【3】 アニリンを直接ニトロ化したら、*m*-ニトロアニリンが得られた。(1) 反応機構を書いて選択性を説明せよ。(ヒント: アニリンは塩基性である。酸性の試薬と出会うと何が起こるか) (2) *o*、*p*-配向生成物の割合を向上させるための合成経路を考案せよ。(塩基性を一旦失わせる置換基を導入し、最後に取り除く)

- 【4】 次の 3 つの化合物で、次の序列を答えよ。また、その理由も添えること。

- (1) 酸性の強い順。(2)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  との反応によるエステル化の反応速度の速い順。



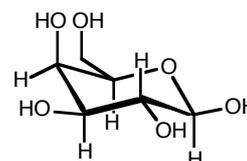
- 【5】 (1) 右の物質には可能な立体異性体はいくつあるか。この物質を除いた数で答えよ

(自然界に存在する・しないは考慮せず、理論上最大数で答えよ)。

- (2) フラノース/ピラノースとは何か、この物質を例にとって説明せよ。

- (3) 右の物質を、熱希硝酸処理した化合物を Fischer 投影式で書け。

- (4) (3) で得られた分子はキラルか。理由を添えて答えよ。



- 【6】 (1) アミノ酸の等電点  $pI$  が次式で表されることを示せ。カルボキシル基の酸解離定数を  $K_{\text{COOH}}$ 、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  $K_{\text{NH}_3}$  とする。残基の影響を無視せよ。

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

- (2) ジペプチド Ala-Pro の構造式を、分子内塩の形で記せ。

- (3) Ala-Pro の等電点を求めたい。次のデータを参考にして予想せよ。なお、ペプチド結合を生成した場合には、その反応にあずからなかった側の官能基の  $pK_a$  はあまり変化しないと仮定して考えよ。

