

- 【1】 一置換ベンゼンでは、オルト-, メタ-, パラ異性体を、ベンゼンからは一置換ベンゼンを生ずる。

いま、次のように各位置の反応速度定数をとる。



ベンゼンの6個の位置は同等であり、一置換ベンゼンでは、パラ位が一つ、オルトおよびメタ位はそれぞれ二つあるので

$$k_0 = 6k' \quad k = 2k'_o + 2k'_m + k'_p$$

一置換ベンゼンからのオルト-, メタ-, パラ異性体の生成比を $o\%$, $m\%$, $p\%$ とすると、これらの生成も競争反応なので

$$\frac{o}{2k'_o} = \frac{m}{2k'_m} = \frac{p}{k'_p} = \frac{100}{2k'_o + 2k'_m + k'_p} = \frac{100}{k}$$

これを適当に組み合わせると

$$f_o = \frac{k'_o}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{o\%}{2 \times 100}$$

$$f_m = \frac{k'_m}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{m\%}{2 \times 100}$$

$$f_p = \frac{k'_p}{k'} = \frac{k}{(k_0/6)} \cdot \frac{p\%}{100}$$

ここで、 f_o, f_m, f_p は、ベンゼンの各位置の反応性を1としたときの、一置換ベンゼンのオルト-, メタ-, パラ位の反応性となり、これらの値を部分速度係数 (partial rate factor) という。以下の表の?を埋めよ。

表 一置換ベンゼンのニトロ化

置換基	異性体比 (%)			k/k_0	f_o	f_m	f_p
	o	m	p				
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	12.0	8.5	79.5	15.7	?	?	?

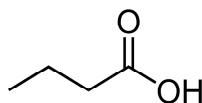
(追加の問1) 表の中で、 o -の異性体比は、 p -の値に比べてかなり低い。なぜか。

(問2) 表で、もし置換基が Cl であれば、 k/k_0 は1より大きいか、小さいか。

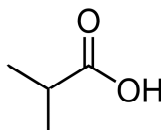
(問3) 表で、もし置換基が Cl であれば、異性体比は、 m -と p -のどちらが大きいか。

- 【2】 次の化合物をマロン酸エステル合成で合成するには、どんなハロゲン化アルキルを用いたらよいか。反応機構とともに示せ。

(a)



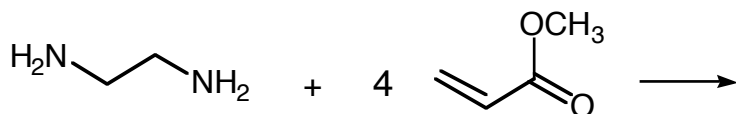
(b)



(裏に続く)

【3】 デンドリマーは枝分かれした樹形状ポリマーである。最も広く研究されているデンドリマーは、ポリ（アミドアミン）に基づいた PAMAM デンドリマーである。その合成はエチレンジアミンのようなジアミン中心から始まる。

- (1) エチレンジアミンとアクリル酸メチルの間で、4回の共役付加（マイケル付加）が起こる（次式）。この反応の共役付加生成物、テトラエステルの構造を書け。



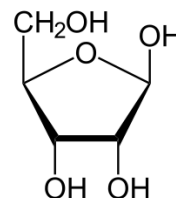
- (2) この反応において、1,2-付加と1,4-付加の相対反応速度はどちらが速いか。
 (3) 第二世代デンドリマー合成のために、得られたテトラエステルを過剰のエチレンジアミンと求核アシル置換反応をさせてテトラアミンにする。この反応の生成物を書け。
 (4) テトラアミンを過剰のアクリル酸メチルと反応させたとしたら、その生成物は何個のエステルを持つか。
 (5) 第三世代デンドリマーを合成するには、(3)と(4)の手順を再度行なう。その生成物は何個のエステルを持つか。

【4】 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。「*m*-配向性」を持つ官能基に変化していないかどうか）
 (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。（ヒント：塩基性を一旦失わせる置換基を導入し、最後に取り除く。）
 (3) *m*-ニトロアニリンから *m*-ニトロ安息香酸を得る合成手順を記せ。

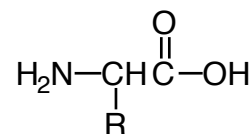
【5】 D-リボースは RNA に含まれる重要な五炭糖である。右に構造式を示した。

- (1) D-リボースを水中 NaBH_4 で還元して得られる物質を Fischer 投影式で書け。
 (2) (1) で得られた物質は光学活性かどうか。理由を添えて答えよ。
 (3) D-リボースを酸性中メタノールと反応させて得られる物質を書け。
 (4) アノマーとは何か、右の構造式を例にとり説明せよ。
 (5) DNA に含まれる D-2-デオキシリボースを Haworth 投影式で書け。「デオキシ」は「酸素原子を取り除いた」の意味である。



【6】 アセトアルデヒドから化学的に合成されたアラニン（右図）は、D,L-が 50/50% のラセミ体である。

- (1) このようなラセミアミノ酸を用いて、Ala-Ala-Gly を合成したら、可能な立体異性体はいくつあるか。
 (2) Ala-Ala-Gly の構造式を、分子内塩の形で記せ。立体化学は無視してよい。
 (3) Ala-Ala-Gly の合成経路を示せ。通常の教科書等で使用される試薬等と、その略記号を用いてよい。立体化学は無視してよい。解法は何通りもあるが、合理的であれば正答とする。



Ala: R = CH₃
 Gly: R = H