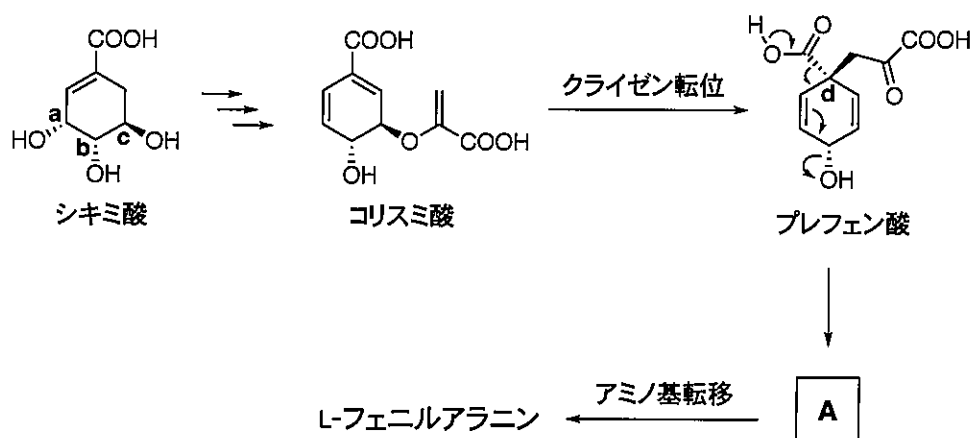


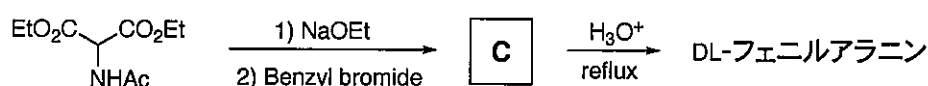
受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3)枚のうち(1)枚目
--------------	------	------------------------------

問題ごとに1枚の解答用紙を用いること（紙面が不足した場合は裏面を使用してよい）

【問1】L-フェニルアラニンは、シキミ酸を中間体とするシキミ酸経路で生合成される。次のスキームはL-フェニルアラニンの生合成経路の一部を示している。以下の設問に答えよ。



- シキミ酸の不斉炭素 a, b, c について、立体配置を *R*, *S* 表示でそれぞれ示せ。
- シキミ酸が有するカルボキシ基の酸解離定数 pK_a は 3.9 である。 pK_a が 3.9 のカルボン酸を pH 7.9 の緩衝液に溶解したとき、カルボン酸（非解離型）とカルボキシラートイオン（解離型）の存在比はどうか。[解離型]/[非解離型]の濃度比で答えよ。
- コリスミ酸からプレフェン酸への変換はクライゼン転位によって進行する。このクライゼン転位の反応機構を示せ（電子の動きを矢印で示せ）。また、プレフェン酸の不斉炭素 d が立体特異的に構築される理由を説明せよ。
- プレフェン酸の構造式に示している電子の動きを参考にして、中間体 A の構造式を示せ。
- L-フェニルアラニンの構造式を立体配置がわかるように示せ。
- L-フェニルアラニンから生合成される化合物 B（分子式： $C_{10}H_{10}O_2$ ）は、松茸の香気成分として知られるエステルである。以下に示す化合物 B の 1H -NMR および ^{13}C -NMR スペクトルを参考にして化合物 B の構造式を示せ。構造式の導出過程も記すこと。
 1H -NMR ($CDCl_3$) 7.70 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 7.54–7.49 (2H, m), 7.41–7.35 (3H, m), 6.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 3.80 (3H, s) ppm.
*3H, 2H, 1H はプロトンの数を示し, s, d, m はそれぞれ singlet, doublet, multiplet の略である。
 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) 167.5, 144.9, 134.5, 130.4, 129.0, 128.1, 117.9, 51.8 ppm.
- DL-フェニルアラニンは以下のスキームで化学合成できる。合成中間体 C の構造式を示せ。

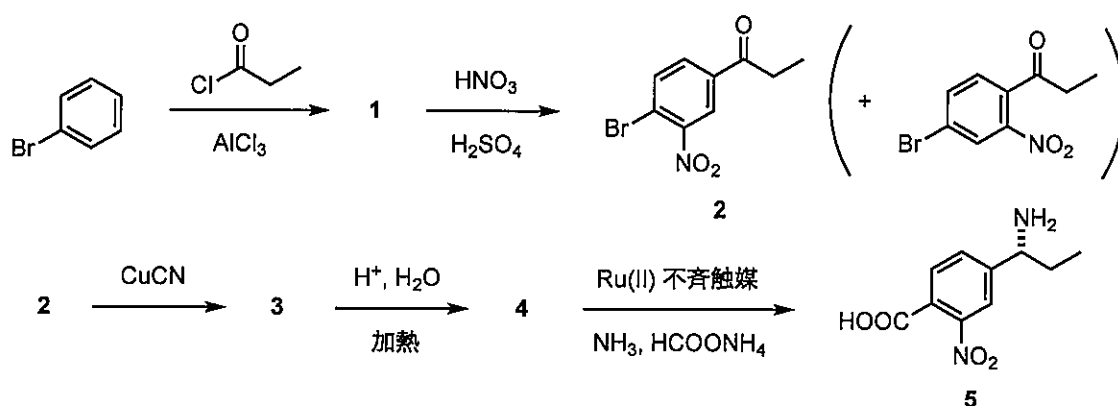


2025年度名古屋大学大学院生命農学研究科博士前期課程入学試験

受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3) 枚のうち (2) 枚目
--------------	------	---------------------------------

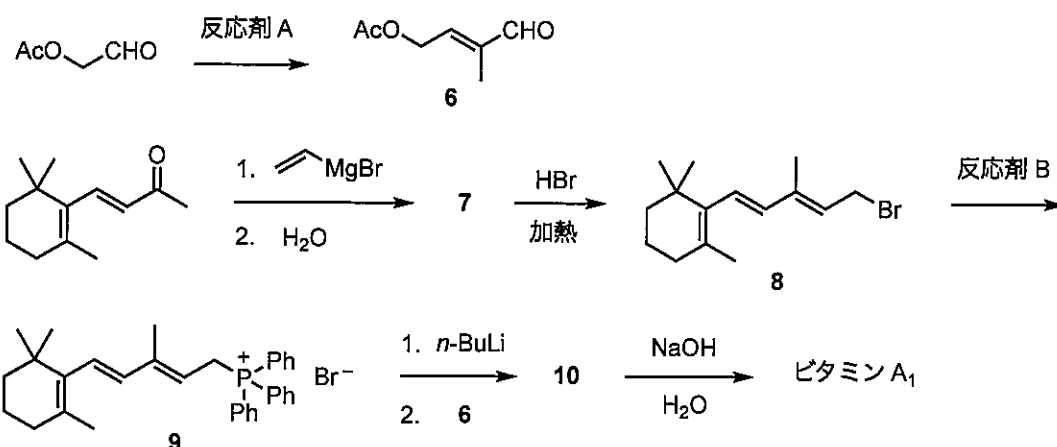
【問2】以下の設問1と2に答えよ。反応機構を書く場合は、電子の移動を矢印で示すこと。

1. 以下はキマーゼ阻害剤5の合成スキームである。(1)~(4)に答えよ。



- (1) ブロモベンゼンから1が得られる反応について、1の構造式および反応機構を示せ。また、この人名反応の名称を記せ。
- (2) 化合物1のニトロ化では2が選択的に得られる。この理由を説明せよ。
- (3) 化合物3と4の構造式を示せ。また3から4が生じる反応機構を示せ。
- (4) 得られた5の光学純度を調べる方法を一つ述べよ。

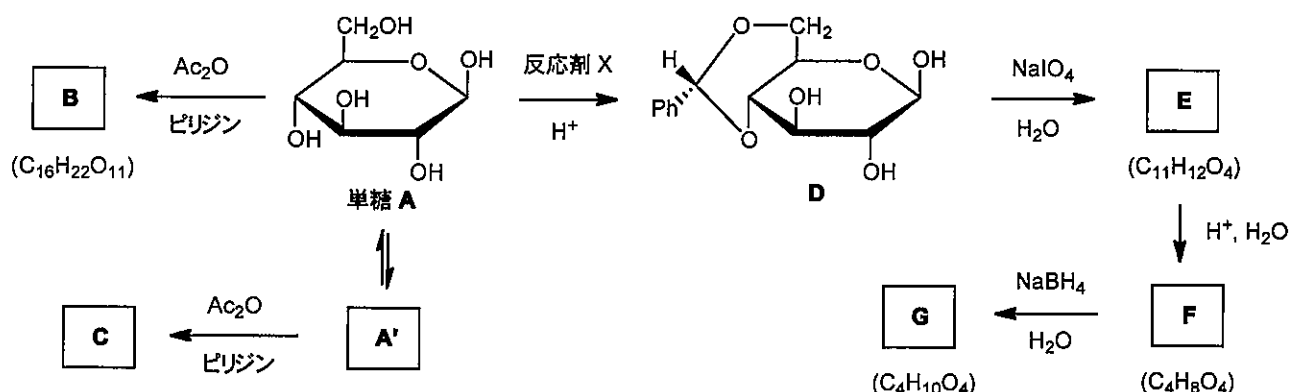
2. 以下はビタミンA₁の合成スキームである。(1)~(4)に答えよ。



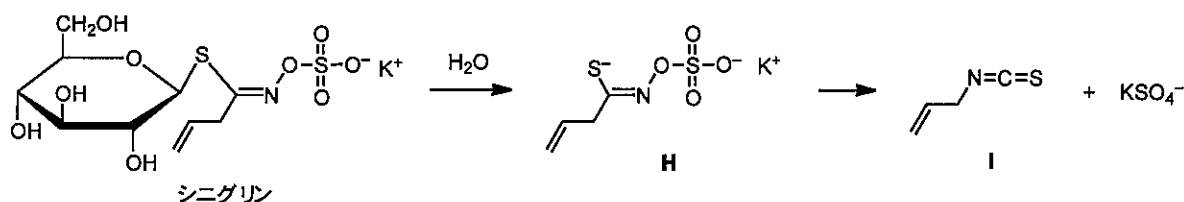
- (1) 反応剤AとBを提案せよ(2種類以上の組み合わせでもよい)。
- (2) 化合物7の構造式を示せ。また7から8が生じる反応機構を示せ。
- (3) 化合物10の構造式を示せ。また9から10が生じる反応機構を示せ(なお変化がみられない部分構造はRなどで省略してよい)。
- (4) ビタミンA₁は生体内で酸化されるとアルデヒド基をもつレチナールとなり、あるタンパク質と可逆的に共有結合することで視物質として働く。この際にレチナールが結合するアミノ酸残基の名称、および結合した際に形成される官能基の名称について、それぞれ記せ。

受 験 専門科目名	有機化学	この科目について (3) 枚のうち (3) 枚目
--------------	------	---------------------------------

【問3】 単糖 A に関する以下の設問に答えよ。



1. 単糖 A を水に溶かすと、そのアノマー A' との混合物となった。また純粋な A および A' から B および C がそれぞれ得られ、B と C はジアステレオマーの関係にあった。化合物 A', B および C の構造式について、それぞれいす形立体配座を用いて示せ。
2. 単糖 A と A' が平衡混合物となる理由を述べよ。
3. 反応剤 X を提案せよ。また化合物 D の最安定配座について、いす形立体配座を用いて示せ。
4. 反応剤 X の代わりにアセトンを反応させたところ、単糖 A の同じ位置でのアセタール化は進行しにくかった。この理由を、いす形立体配座の安定性の観点から説明せよ。
5. 化合物 E および G の構造式をそれぞれ Fischer 投影式で示せ。ただし E のアセタール構造の立体化学は示さなくてよい。
6. 化合物 G は光学活性か、光学不活性か、理由とともに答えよ。
7. 単糖 A の誘導体であるシニグリンはカラシや西洋ワサビに含まれる。シニグリンが加水分解されると、中間体 H を経由して辛味成分である化合物 I が生じる。H から I が生じる反応機構を書け（電子の動きを矢印で示せ）。



【問4】 環状アミド A と B の性質は大きく異なる。以下の設問に答えよ。

1. 化合物 A および B について、アミド結合に関する共鳴構造をそれぞれ書け。
2. IR スペクトルにおいて、アミド A のカルボニル基は一般的なアミドと同様に 1670 cm^{-1} に吸収をもつが、アミド B のカルボニル基は 1720 cm^{-1} に吸収を示す。この差異を共鳴構造に基づいて説明せよ。
3. 5%塩酸に溶解しやすいのはどちらの環状アミドか。理由とともに示せ。

