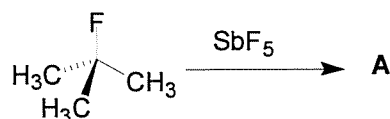


### 問題 13 カルボカチオンと芳香族性

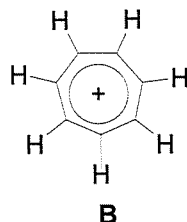
カルボカチオンは、中心炭素に+1の電荷と結合する3つの置換基をもった、反応性の高い反応中間体である。カルボカチオンの中心炭素は電子が不足していて、その炭素とそれに結合している3つの原子は全て同一平面上にある。プロトンNMR（訳者註：水素原子核を観察する核磁気共鳴スペクトル）は、カルボカチオンの構造と物性を調べるのにまず用いられる機器分析法の1つである。SbF<sub>5</sub>のような超強酸媒体中では、安定なカルボカチオンを発生させることができ、それはNMRによる直接的な観察が可能である。SbF<sub>5</sub>は強いルイス酸で、F<sup>-</sup>のような弱い塩基と結合してSbF<sub>6</sub><sup>-</sup>になる。

13-1 次の反応式の生成物Aは何か？



13-2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CFのプロトンNMRを、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CFのみ、およびSbF<sub>5</sub>溶媒中での二通りの条件で測定した。スペクトル1はδ 4.35に一重線を示したのに対し、スペクトル2はδ 1.30に結合定数J = 20 Hzの二重線を示した。どちらのスペクトルがSbF<sub>5</sub>溶液中での(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CFのものか？

13-3 トロピリウムイオンBはカルボカチオンの中で最も安定なものの一つである。トロピリウムイオンにはπ電子はいくつあるか。

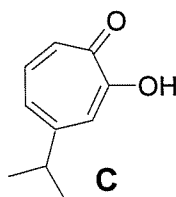


13-4 トロピリウムイオンBは芳香族性をもつか。理由をつけて答えよ。

13-5 ベンゼンの<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおける化学シフト値はδ 7.27である。化合物BのNMRスペクトルはどのように観察されるか？

- (a) δ 9.17に一重線
- (b) δ 5.37に一重線
- (c) δ 9.17に三重線
- (d) δ 5.37に三重線

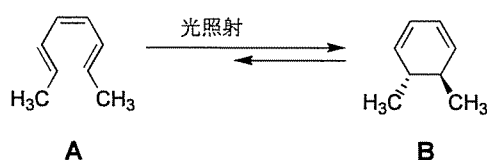
13-6 4-イソプロピルトロポロンCは、初めて発見された非ベンゼン系芳香族化合物である。これは、現台湾大学の野副（のぞえ）教授によってイトスギ類の木から1938年にはじめて単離された。化合物Cが芳香族性を示すことが分かるように、共鳴構造を描け。



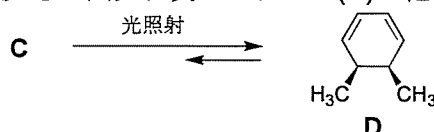
13-7 トロポロンのヒドロキシル基の水素は酸性を示す。3モルの **C** は1モルのトリス(2,4-ペンタンジオナト)鉄(III)(Fe(acac)<sub>3</sub>)と反応して、赤色の錯体 **D** を与える。**D** の構造を描け。

#### 問題 14：光化学的閉環および開環反応

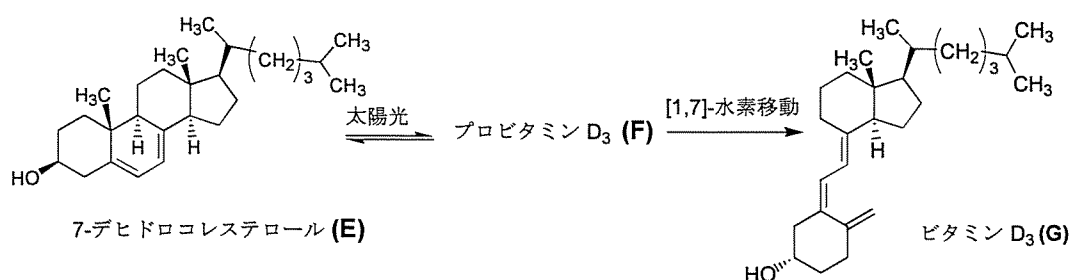
1,3,5-ヘキサトリエンは光により引き起こされる環化で1,3-シクロヘキサジエンを与えることが知られている。この光化学反応は可逆的で立体特異的である。例えば、(2*E*,4*Z*,6*E*)-オクタトリエン(**A**)に紫外光を照射するとシクロヘキサジエン(**B**)が得られる。どの波長の光を選択するかは、光を照射される化合物の極大吸収波長に依存し、その極大吸収波長は化合物の骨格の共役二重結合の数に相関している。



14-1 下に示される関連する反応の出発物質のトリエン(**C**)の化合物名は何か。



類似の反応機構が、生物活性を有する分子の合成にも含まれる。例えば、日光が当たる条件下で、7-デヒドロコレステロール(**E**)は電子環状の開環反応を起こしプロビタミンD<sub>3</sub>(**F**)を与え、それはさらに[1,7]-水素移動によりビタミンD<sub>3</sub>(**G**)に変換することができる。

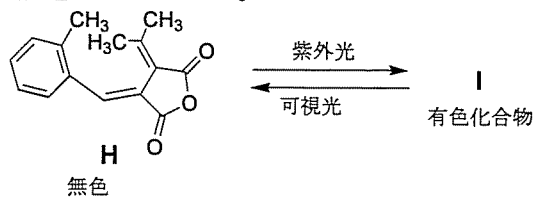


14-2 7-デヒドロコレステロール(**E**)とビタミンD<sub>3</sub>(**G**)の2つの化合物のうち、どちらが高いエネルギーの光を吸収すると予想できるか？**E**か**G**か？

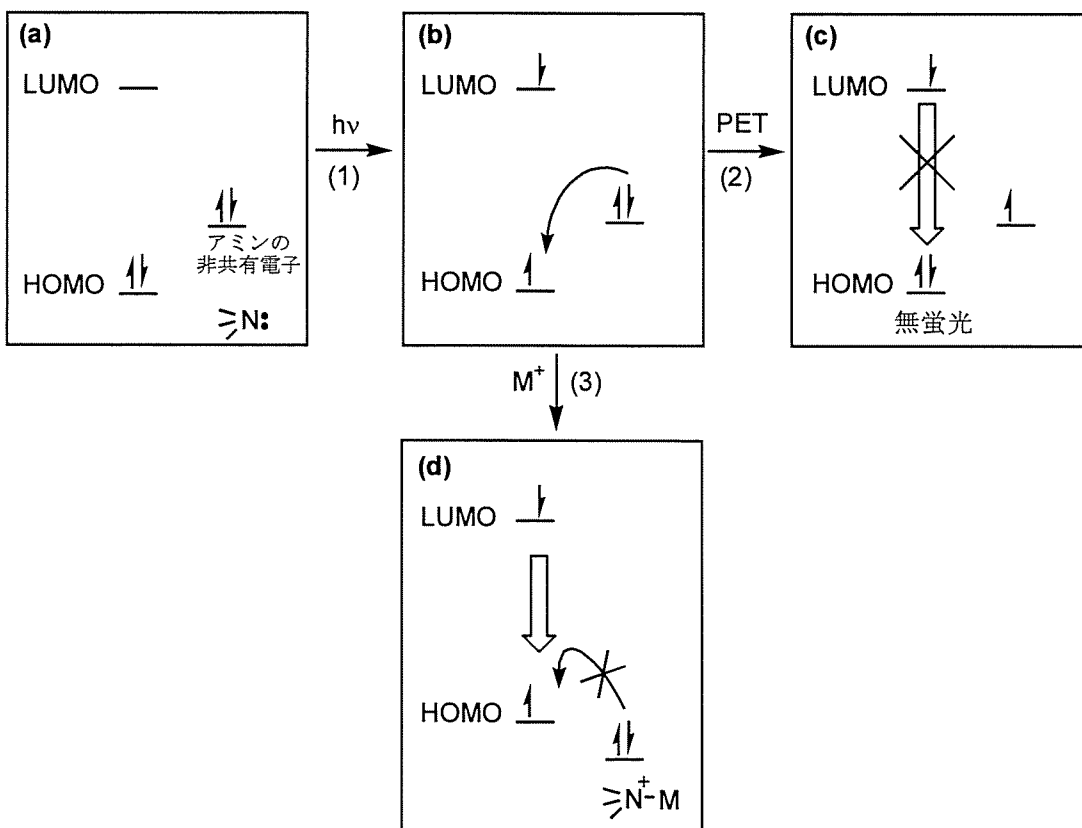
14-3 **F**の分子構造を示しなさい。

この原理はフォトクロミック材料の開発に使われてきている。例えば、無色の化合物 **H** への紫外光の照射により、着色した化合物 **I** が得られる。色の変化は可視光に曝すことで逆方向に起こる。

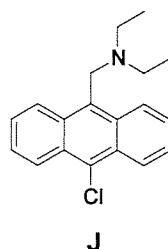
14-4 着色した化合物 I の構造を示しなさい。



芳香族炭化水素は一般に高い蛍光性を有している。しかしながら、隣接するアミノ置換基が蛍光を消すことがある。この消光の機構は光誘起電子移動(PET)によるもので、それは下に示した分子軌道図に簡潔に示されている。適切な波長の光が照射されると(段階1)、最初の状態の芳香環発色団(状態 a)が最高被占軌道(HOMO)から最低空軌道(LUMO) (状態 b)へ電子を押し上げる。隣接してアミノ基があると、窒素の孤立電子対の電子の一つが励起された発色団のHOMOに移動し(段階2)、その結果通常の蛍光発光経路を止めることになる(状態 c)。アミンの孤立電子対がプロトンや金属イオンに配位すると、PETプロセスを効果的に阻害し、芳香環発色団の蛍光を回復することになる(段階3)。



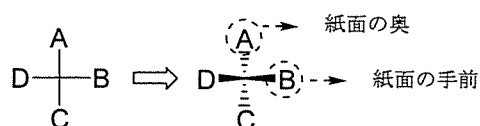
多くの興味深く、高い感度のプロトンあるいは金属の蛍光センサーが、PETプロセスを巧みに使うことで開発されている。例えば化合物 J は pH センサーとして使われている。



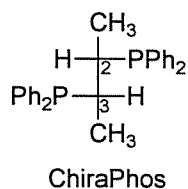
**14-5** 化合物 **J** はアルカリ性溶液中(pH = 10.0)で蛍光性を持つと思いますか？

### 問題 1 5 立体化学

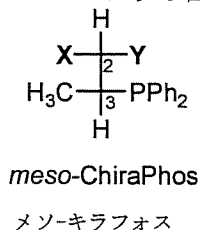
炭素を中心に結合した4つの置換基の3次元的配置を分かりやすく2次元的に表す方法はフィッシャーの投影式と呼ばれている。この分子表記法では、2本の直交した直線の交点に $sp^3$ 炭素原子がある。中心炭素原子とBとDを結ぶ水平線は、紙面の手前にある結合を表し、AとCを結ぶ垂直の線は紙面の奥へ向かう結合を表している。



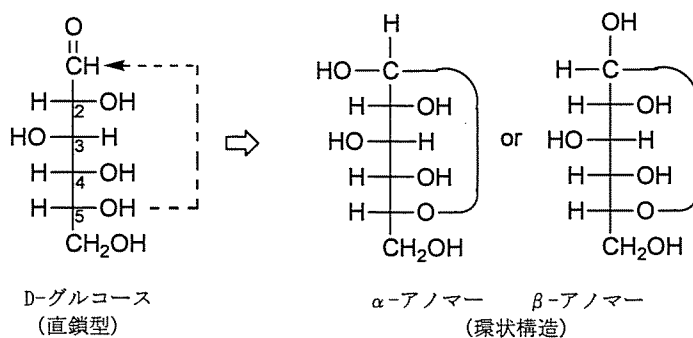
**15-1** ChiraPhos (キラフォス) は、カガン教授によって開発された不斉配位子で、不斉合成の分野で盛んに利用されている。下に示したフィッシャーの投影式を使い、ChiraPhos の不斉中心の絶対配置を Cahn-Ingold-Prelog (カーン-インゴールド-プレログ) の順位則に従って、*R/S* の表記で示しなさい。



**15-2** ChiraPhos の立体異性体の一つはメソ化合物である。メソ化合物では、下に示したフィッシャーの投影式の X と Y はどのような置換基になるか？



炭水化物(糖類)の立体化学を表すのにフィッシャーの投影式が通常よく利用されている。例えば、次のフィッシャー投影式はD-グルコースを表している。興味深いことに、直鎖状のグルコースは、C1-アルデヒド基とC5-OHとの間でヘミアセタールを形成することで環状構造をとることができる。



ヘミアセタールになると新たに2つの立体異性体が生成し、それらは“アノマー”と呼ばれる。D-グルコースの純粋なα-アノマーの比旋光度は+112.2°であり、純粋なβ-アノマーの比旋光度は+18.7°である。水溶液中では、これら二つのアノマーはいずれも平衡混合物となり、その時の比旋光度は+52.6°という値になる。

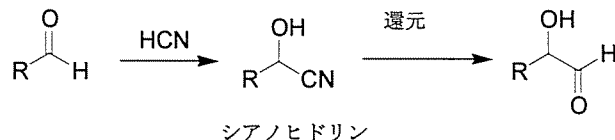
15-3 水溶液中でのD-グルコースの平衡混合物中のα-アノマーの割合(%)を計算しなさい。

15-4 水溶液中でより安定なアノマーはどちらか？(αかβか)

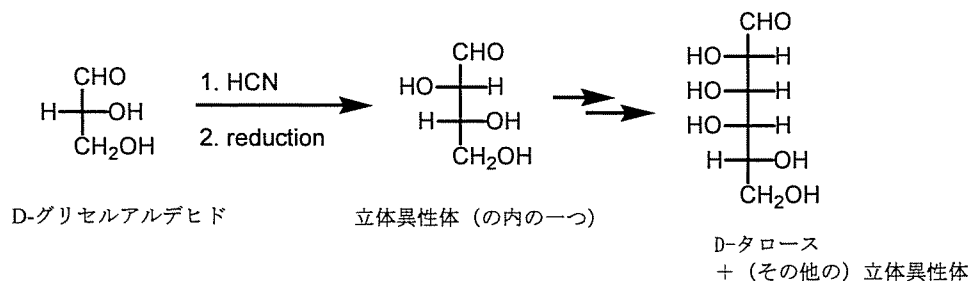
15-5 β-アノマーのいす型配座を描きなさい。

15-6 α-およびβ-アノマーの相互変換に共通の中間体は何か？

アルデヒドに対するHCNの付加反応ではシアノヒドリンが生成し、それをさらに還元するとα-ヒドロキシアルデヒドが生成する。



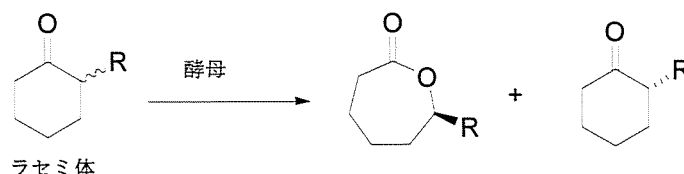
炭素数の多い炭水化物(例えば下に示したD-タロース)は、D-グリセルアルデヒドより下に示すように上記の同じ反応条件を3回繰り返すことによって合成できる。



15-7 最終的にこの生成物の異性体混合物中にはエナンチオマーのペアがいくつ存在するか？

酵素は、生体内で化学変換の様式を制御する驚くべき生体触媒である。その著しい触媒能力と特異性のために、新しい合成法の開発において急成長している分野の一つとして、有機合成に酵素を利用する方法がある。次に示すのは、バイヤー-ビリガー反応におけるラセミ体の2-置換シクロヘキサノンの酵母による速度論的光学分割のデータである(表1)。

表1. バイヤー-ビリガー反応におけるラセミ体の2-置換シクロヘキサノンの酵母による速度論的光学分割



エントリー	R	収率 (%)	ee%	収率 (%)	ee%
1	Et	79	95	69	98
2	<i>n</i> -Pr	54	97	66	92
3	Allyl	59	98	58	98

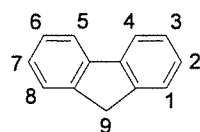
ee = エナンチオマー過剰率

15-8 エントリー3の6-アシルプロラク톤の(R)/(S)異性体比はいくらか？

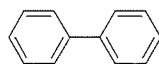
15-9 バイヤー-ビリガー反応には、通常酸化剤として MCPBA (メタ-クロロ過安息香酸) が使われる。上の反応で酵母の代わりに酸化剤として MCPBA を使うと、生成物であるプロラク톤の ee%はいくつになるか？

## 問題 16 : 有機合成

有機発光ダイオード(OLEDs)の開発にあたって基礎的な要求のひとつは、低分子であれ高分子であれ高効率の発光材料を探し出すことである。例えば、フルオレン(メチレンで架橋されたビフェニル化合物)は、ビフェニルよりも高い蛍光の量子収率を示す。

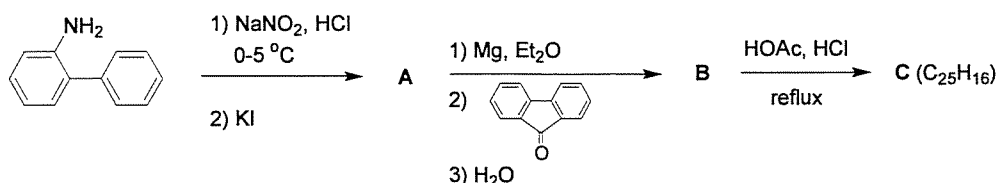


**Fluorene**  
フルオレン



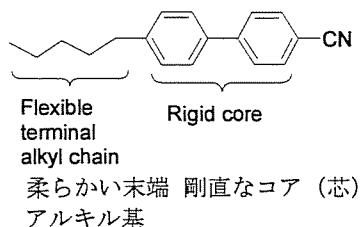
**Biphenyl**  
ビフェニル

多くのフルオレン誘導体が開発され、後にフラットパネルディスプレイ技術という将来性の高い応用分野が見いだされている。分子間の相互作用を避けるために、フルオレンのC9の位置に立体障害の大きな置換基が導入されている。その一例が化合物Cであり、高効率で青色に発光する材料の開発のための有用な部分構造となる。この化合物の合成経路を以下に示す。

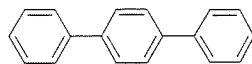


16-1 A,B,およびCの構造を描きなさい。

液晶は、腕時計やポケット電卓からフルカラーのフラットパネルディスプレイまで、我々の日常生活で利用されている。液晶分子は、以下の例に示したように、通常柔らかい末端アルキル基を有する剛直なコア（芯）部分を持っている。

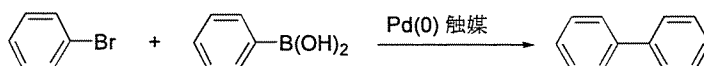


ビフェニルとターフェニルは、液晶の剛直なコア（芯）として一般的な基本骨格である。このような分子構造は、臭化アリアルあるいはヨウ化アリアルとアリアルボロン酸を、パラジウムを触媒としてカップリングさせると効率よく合成することができる。なお、この反応は鈴木カップリング反応として知られている。

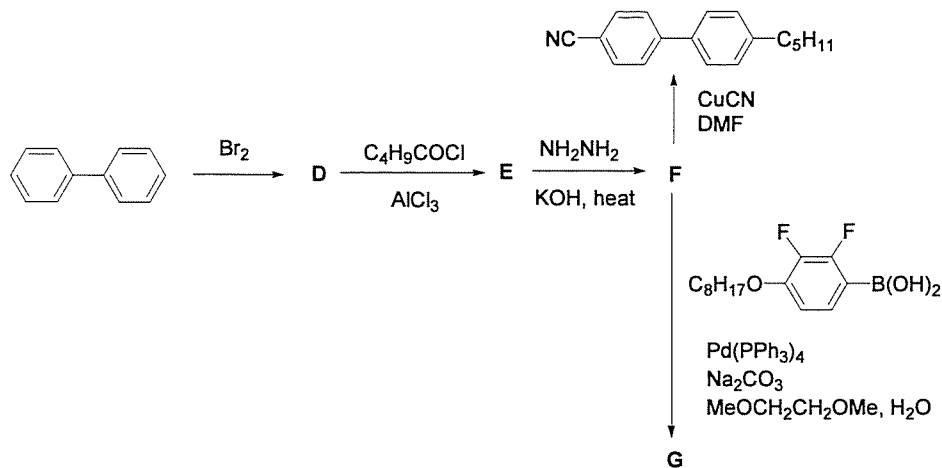


**Terphenyl**  
ターフェニル

鈴木カップリング反応の典型例を以下に示す。ブロモベンゼンは、パラジウム触媒の存在下フェニルボロン酸と反応してビフェニルを与える。



以下は、二つの液晶分子、4-シアノ-4'-ペンチルビフェニルと **G**、の合成について反応の経路を示したものである。

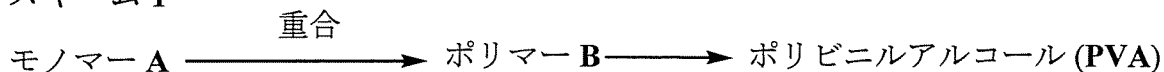


16-2 **D**, **E**, **F**, および **G** はどのような構造か？

### 問題17：分光学と高分子化学

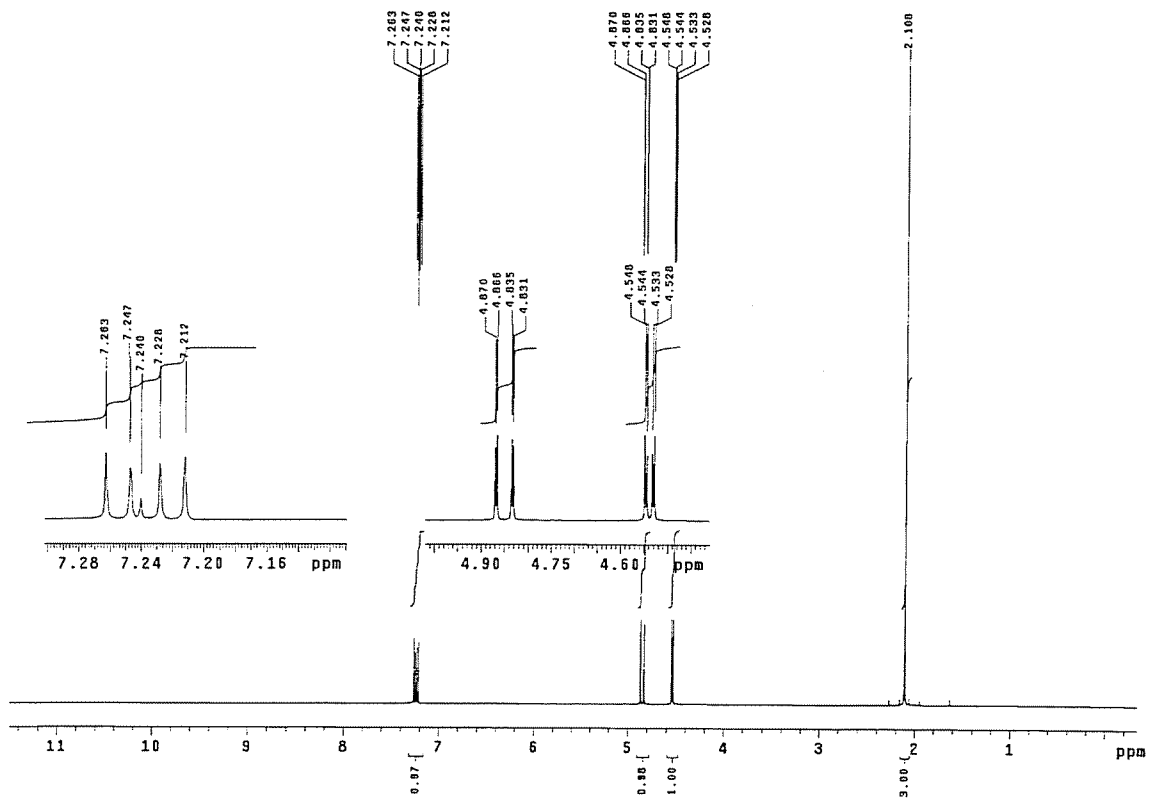
有機ポリマーは私達の日常生活に非常に大きな影響を与えてきた。何百万トンもの違う種類のポリマーが毎年生産されている。合成有機ポリマーには多様な用途があり、それは、織物からコンピュータチップや人命を救う人工心臓の弁にまでわたっている。それらはプラスチック、粘着剤、工業材料、生分解性プラスチック、そして塗料などに幅広く使われている。ポリビニルアルコール(**PVA**)はその重要な例である、水溶性ポリマーである。**PVA**の合成経路の一つをスキーム1にまとめる。

#### スキーム1

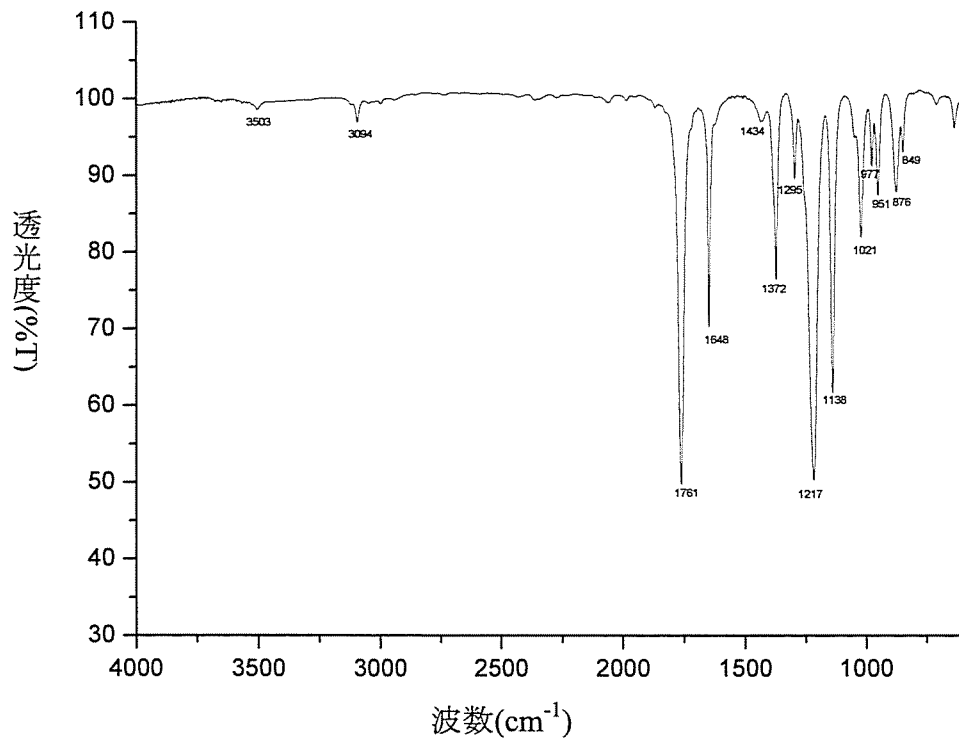


上に示されているポリマー **B** はチューイングガムの主要成分でもある。モノマー **A** の元素分析はその構成元素比が  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 56:7:37$  であることを示している。また、ポリマー **B** の元素分析はそれが(モノマー **A** と)ほぼ等しい炭素、水素、酸素の組成比であることを示している。次の赤外および  $^1\text{H}$  NMR スペクトルはモノマー **A** について測定したものである。





モノマーAの<sup>1</sup>H NMR スペクトル



モノマーAの赤外スペクトル

17-1 モノマーAの分子式を答えなさい。

17-2 1761  $\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収帯を与える官能基はどれか？

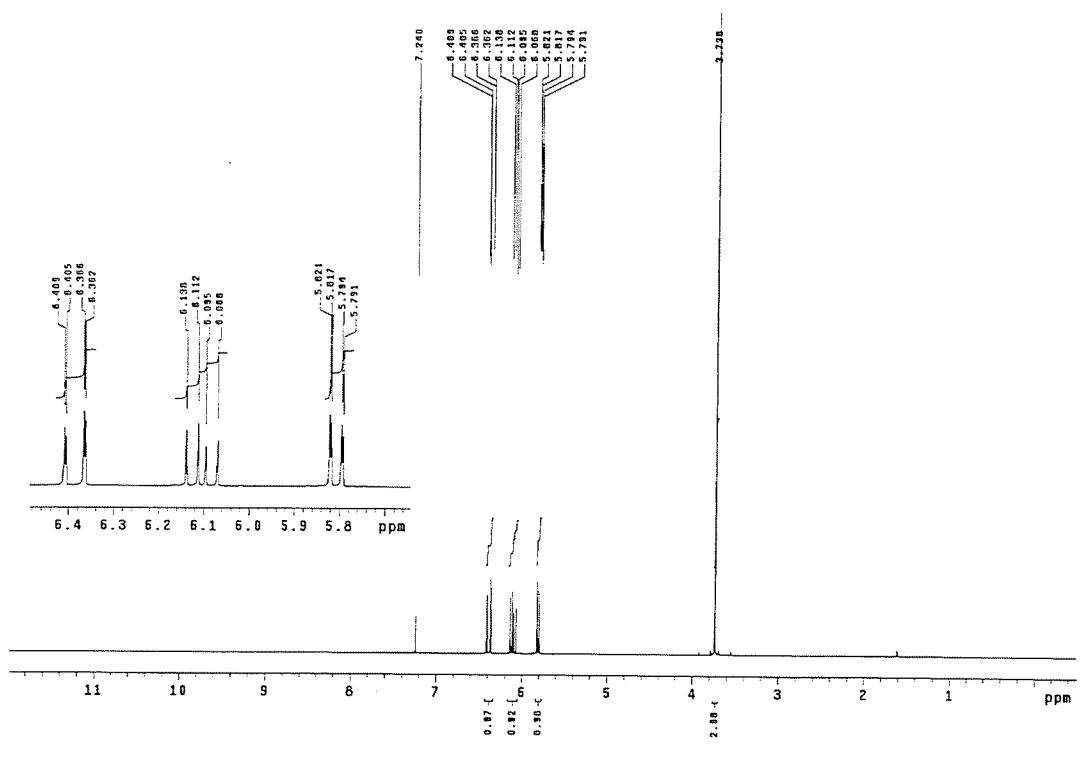
17-3 モノマーAの分子構造を答えなさい

17-4 ポリマーBの構造の一部を描きなさい。繰り返し単位を三つ以上示しなさい。

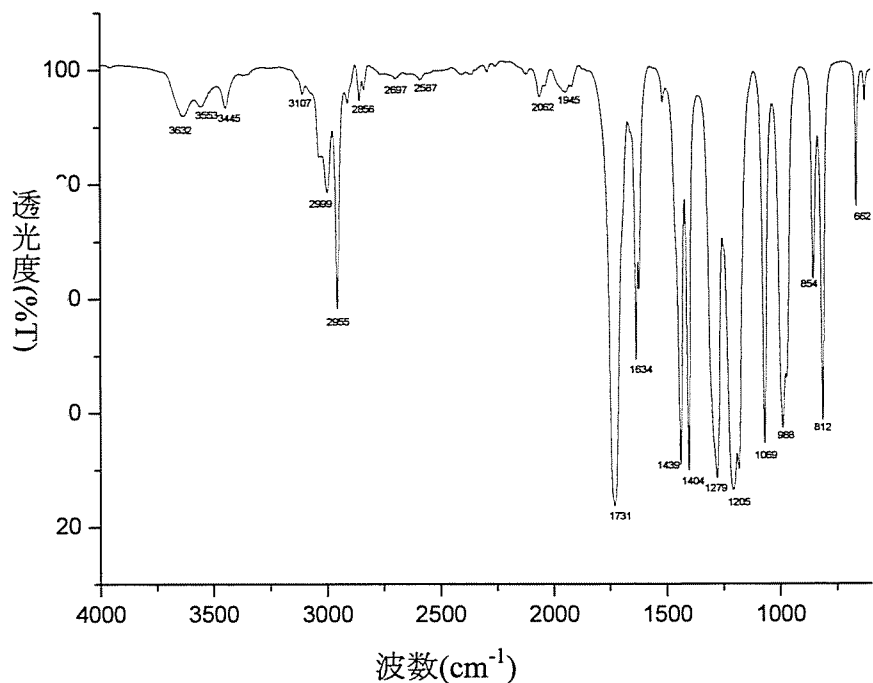
17-5 ポリマーBをPVAに変換する方法を一つ提示しなさい。

17-6 ポリマーの成長が水素引き抜きで停止し、また、末端基の質量が無視できるものと仮定して、分子量8600のポリマーBで考えるエンナンチオマー対の数を答えなさい。

17-7 モノマーAの異性体である化合物Cもまたポリマー合成の重要なモノマーの一つである。下に与えられた $^1\text{H}$  NMRとIRスペクトルを基に、化合物Cの分子構造を推定しなさい。

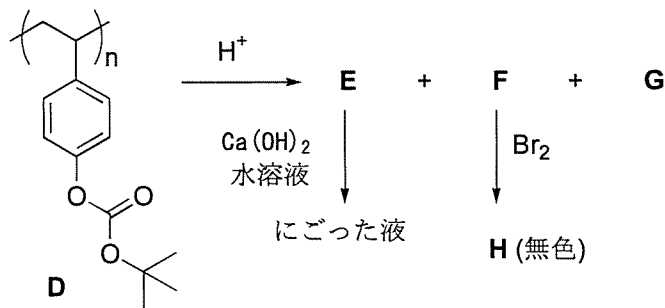


モノマーCの $^1\text{H}$  NMRスペクトル



モノマーCの赤外スペクトル

ポリマーDは酸感受性高分子である。ポリマーDにプロトン酸を作用させると、気体のEとFが放出され、新しいポリマーGが生成する。気体EはCa(OH)<sub>2</sub>水溶液を濁った液に変え、一方、気体Fは臭素と反応して無色の液体である物質Hを与える。



17-8 化合物E, F, G, Hの分子構造を描きなさい。

ポリマーDはそれを光酸発生剤(PAG)と混ぜることで光画像形成材料を作成するのに使われている。基板に塗布した後で光をあてると、PAGからプロトンが発生し、それがポリマーマトリックス(訳者注:マトリックス=一塊になっている状態の物質)内での化学反応を触媒する。加熱処理後、塩基性水溶液の現像液を用いて酸性物質を洗い流すことで画像形成された基板Iが得られる。

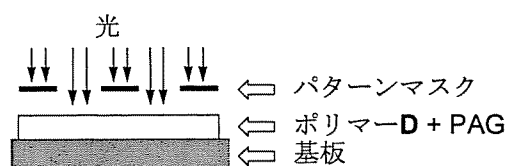


図 1

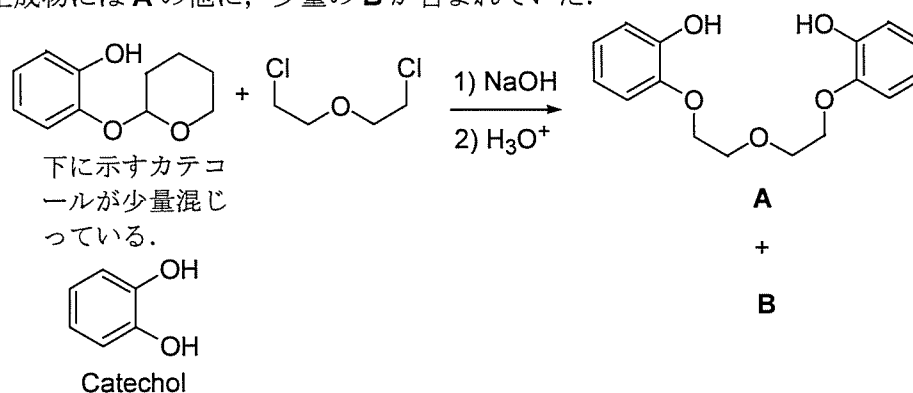
17-9 基板Iの画像形成された構造を最もよく表しているのはつぎの図のうちどれか。



(黒い部分は分子構造が元とは異なった高分子塗膜を表している。)

### 問題 18 : クラウンエーテル化合物とその分子認識

C.ペデルセンは 1967 年にクラウンエーテル化合物を発明した。その後の超分子化学の発展への貢献により、1987 年に J.M.レーンおよび D.クラムと共にノーベル化学賞を受けた。次の化学式は、鎖状ジオール **A** の合成経路である。出発物質にカテコールが混じっていたために、生成物には **A** の他に、少量の **B** が含まれていた。



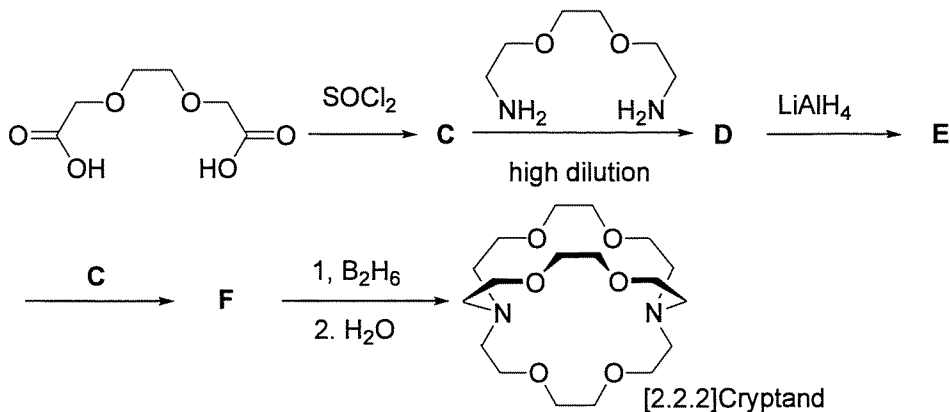
化合物 **B** の分子量は 360.1 であり、元素分析値は、C:H:O=66.5:6.7:16.6 であった。<sup>1</sup>HNMR には 4 組のプロトンシグナルが観測され、そのうち 2 組は  $\delta$  7.0-7.5 に、他の 2 組は  $\delta$  3.7-4.2 の領域に現れた。また、4 組のシグナル強度比は 1:1:2:2 であった。化合物 **B** はカリウムイオンと強く結合を作る力がある。例えば、**B** の共存下では、 $\text{KMnO}_4$  はベンゼンに溶解し、紫色の溶液となる。

18-1 化合物 **B** の構造式を書け。

18-2 上の化学式で、 $\text{H}_3\text{O}^+$  の働きは次の 4 つのうちどれか。

- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  を活性化する働き。
- $\text{NaOH}$  を中和する働き。
- テトラヒドロピラン基を除く働き。
- 反応溶液の pH を一定に保つ緩衝剤の働き。

次式は[2.2.2]クリプタンドの合成経路である。



18-3 化合物C-Fの構造式を書け。

18-4 化合物CからDを合成する際には、非常に薄い反応溶液で反応を行う必要がある。その理由を次の4つの中から選べ。

- 化合物Cとジアミンとの反応は非常に大きな発熱を伴う。したがって、非常に薄い溶液は反応で生じる熱を除くことができるから。
- オリゴマーやポリマーの生成を抑えるために、非常に薄い溶液が必要である。
- 非常に薄い溶液にすると、CとDの間の化学平衡がDを生成する方向へ偏り、Dの合成収率を大きくするから。
- 反応物（化合物Cとジアミン）は反応溶媒に溶解しにくいから。

金属カチオン[訳者註：カチオン=陽イオン]に対するクラウンエーテル化合物の親和力（馴染みやすさ）はいくつかの要因に左右される。たとえば、クラウンエーテル化合物のもつ空洞の大きさと金属カチオンの大きさの相対関係や、クラウンエーテル化合物がもつカチオンに配位できる酸素原子の数などに影響される。表1に、アルカリ金属カチオンの直径と、クラウンエーテル化合物のもつ空洞の大きさを示した。

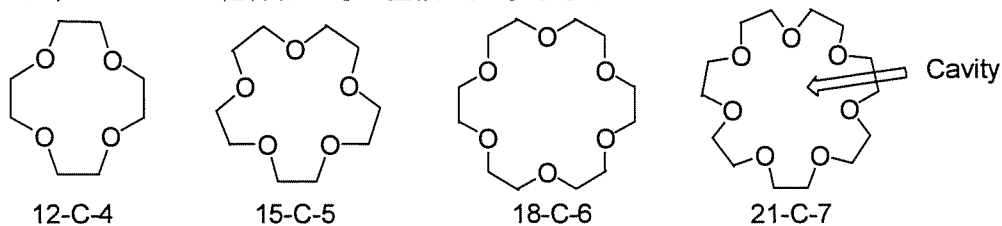


表1・アルカリ金属カチオンの直径とクラウンエーテル化合物のもつ空洞の大きさ

カチオン（半径, pm）	クラウンエーテル化合物のもつ空洞の大きさ（直径, pm）
Li <sup>+</sup> (68)	12-C-4 (120-150)
Na <sup>+</sup> (98)	15-C-5 (170-220)
K <sup>+</sup> (133)	18-C-6 (260-320)
Cs <sup>+</sup> (165)	21-C-7 (340-430)

18-5 表1のデータを使って、I-IIIのグラフがそれぞれG-Iのどのクラウンエーテル化合物の特性を示しているのかを考えよ。

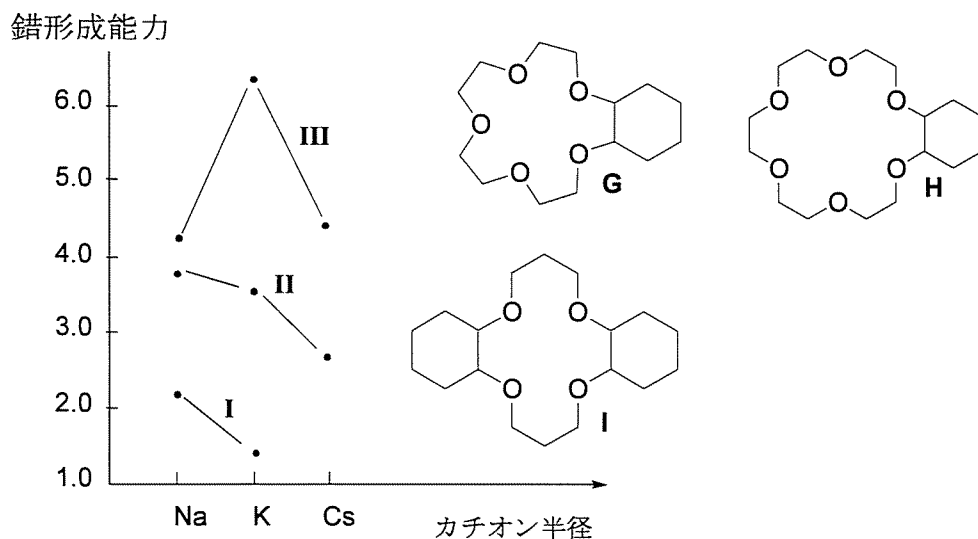
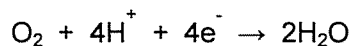


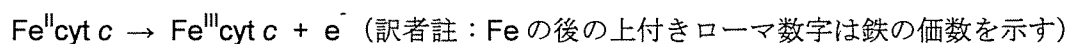
図1. メタノール中でクラウンエーテル化合物が示すアルカリ金属カチオンに対する錯形成能力

### 問題 19 酵素触媒

生体内では、オキシダーゼという酵素が次の反応を触媒する。



この反応は、生物の呼吸において重要な役割を果たしている。電子は、中心に鉄イオンをもつシトクロム c (cyt c) という酵素から供給される。その半反応式は次のとおりである。



550 nm における  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{cyt c}$  および  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{cyt c}$  のモル吸光係数はそれぞれ、27.7 および  $9.2 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。

濃度  $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  のオキシダーゼと十分な量の cyt c ならびに酸素を含む 5 mL の溶液の吸光度を光路長 1 cm の容器を用いて測ったところ、cyt c に由来する 550 nm の吸光度が 1 秒あたり 0.1 の割合で減少していくことが観察された。

19-1 1秒あたり何モルの cyt c が酸化されているか？

19-2 1秒あたり何モルの酸素が消費されているか？

19-3 オキシダーゼのターンオーバー数はいくらか？ (ターンオーバー数: 1つの触媒種が1秒あたりに消費する反応基質の分子数)

[訳者註: ターンオーバー数の正しい定義は, “1つの触媒種が触媒した反応サイクルの数” であって, 上記とは異なる。]