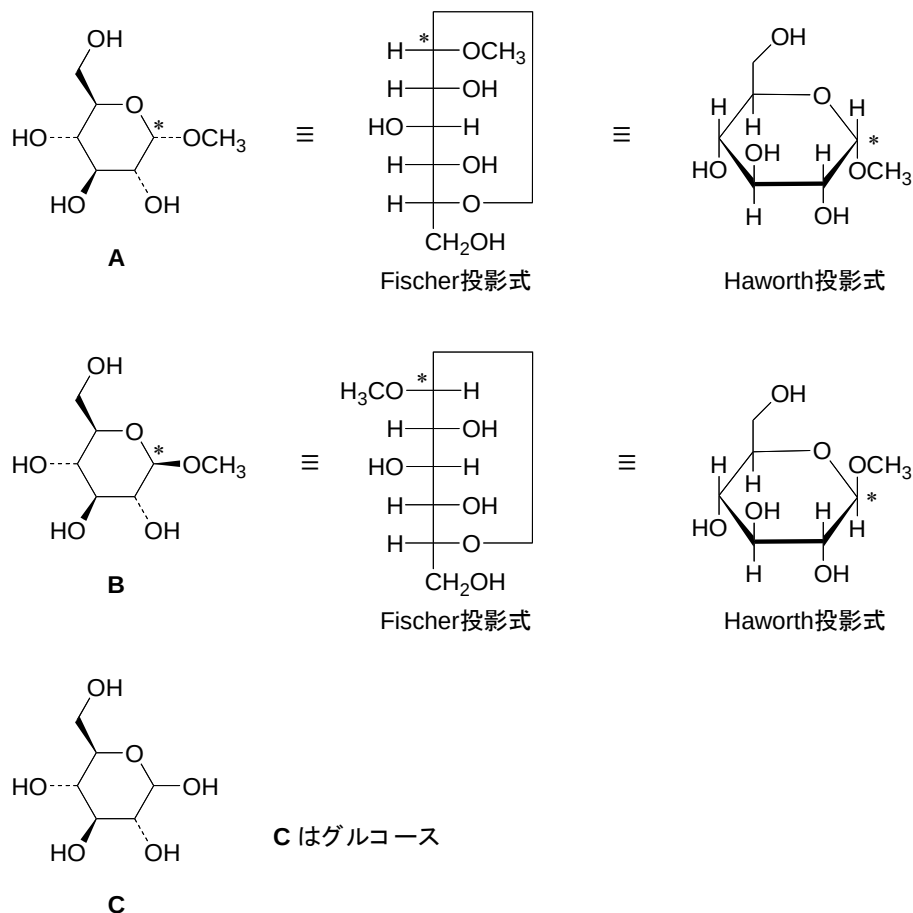


『有機化学』章末問題解答 15 章

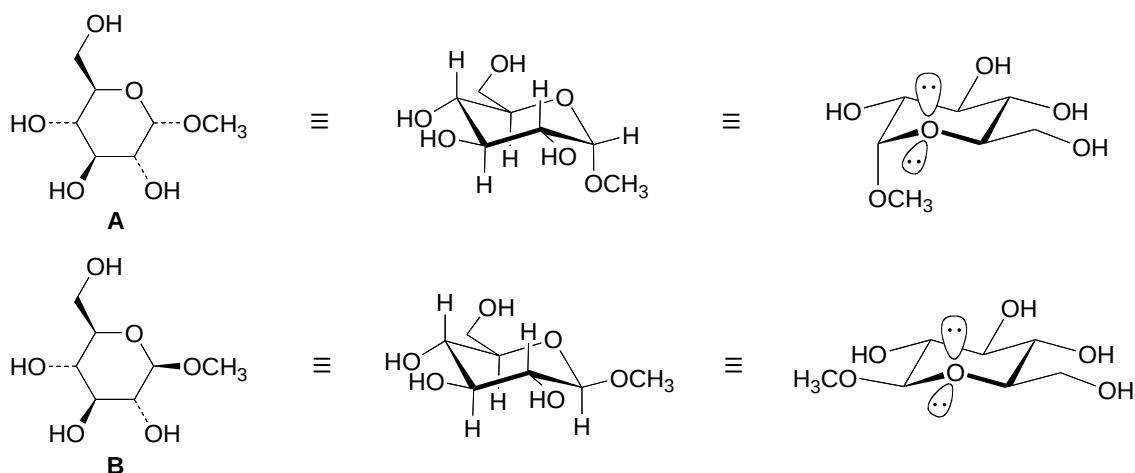
1. 化合物 **A** および **B** を Fischer 投影式および Haworth 投影式で示せ. **A** や **B** を加水分解して生じる糖 **C** の名称は何か.

【解答】以下の通り. p.328 を参照せよ.



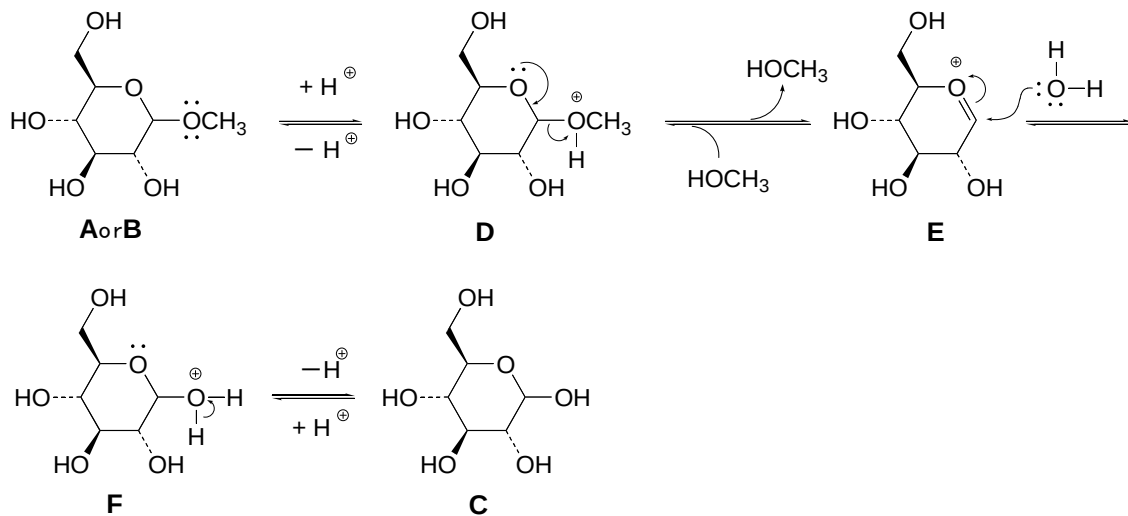
2. 問題 1 の化合物 **A** および **B** のそれぞれをいす形構造式で書け. 環内酸素の混成軌道が sp^3 であるとして, 非共有電子対のローブが広がっている方向を示せ.

【解答】以下の通り. 再び p.328 を参照せよ. **A** のいす形構造式を環内酸素が手前になるようにまわすと **A** の一番右の構造式となる. 酸素の混成を sp^3 と考えれば, 二つの非共有電子対の一方はアキシアルを, もう一方はエクアトリアルを占めることになる. **B** についても同様である.

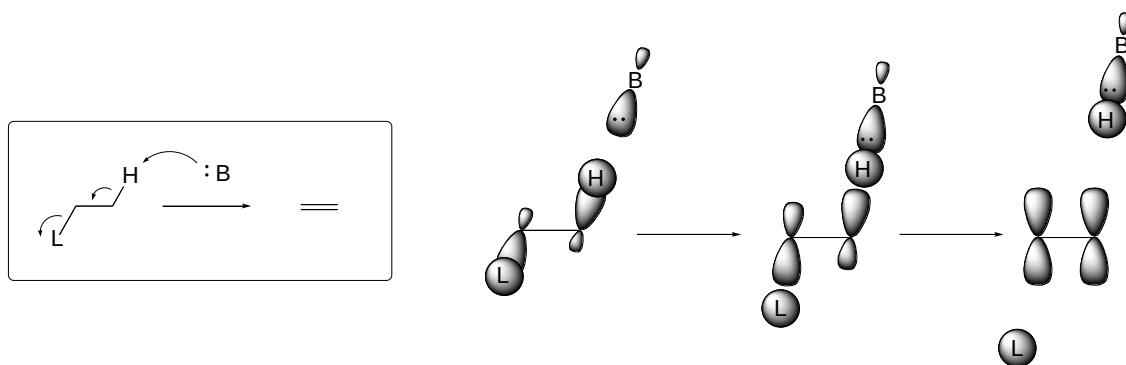


3. 問題 1 の化合物 **A** および **B** の酸加水分解による **C** の生成は **D** および **E** を経て進行する. **A** からの反応と **B** からの反応のどちらが速いか考察せよ. **A** や **B** から **D** への過程は速い平衡である. したがって, **D** から **E** への過程の進行しやすさを考えよ. そのためには **E2** 脱離反応に重要なアンチペリプラナーの関係を意識せよ.

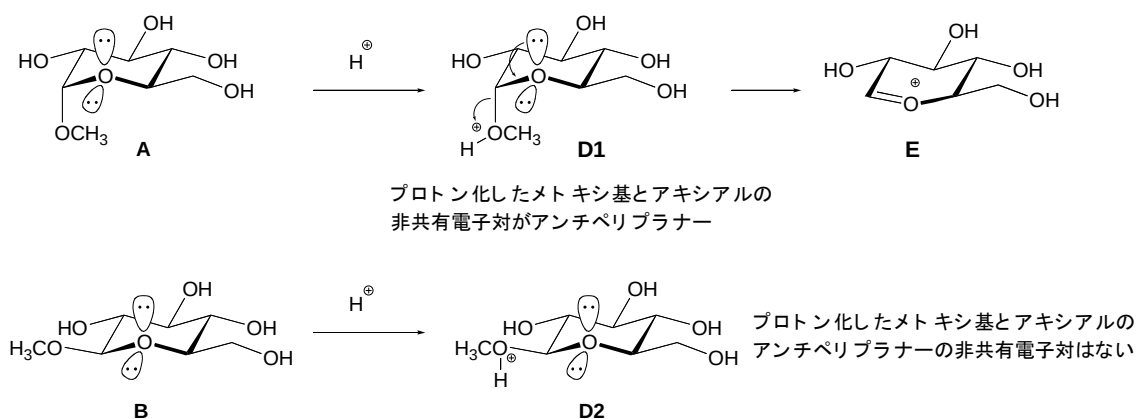
【解答】平面形の構造式で, **A** や **B** の加水分解の反応機構を示した. まず, **A** または **B** のメトキシ基の酸素がプロトン化 (水素イオンがつくこと) される. その結果, プロトン化されたメトキシ基が正に荷電し, 脱離基として活性化された **D** となる. **D** からのメタノールの脱離は, 環内酸素の非共有電子対の「押し出し」により助けられ, オキソニウムイオン **E** を与える. オキソニウムイオン **E** に水が付加し, **F** を与え, **F** からプロトンが抜けてグルコース **C** を与える.



さて、下に E2 型の β 脱離反応 (p. 188~191) の模式図を示した (L: 脱離基, B: 塩基). 抜けていく水素と脱離基がアンチペリプラナー (反対同一平面) に位置すると、軌道がうまく重なり、二重結合に移行する.



上のことを考慮して、先の反応を考えてみよう. **A** から生じる **D1** では、脱離基である $-\text{O}^+(\text{H})\text{CH}_3$ とアキシアルの非共有電子対がアンチペリプラナーになっているためオキソニウム中間体 **E** にスムーズに移行する. 一方, **B** から生じる **D2** では、脱離基である $-\text{O}^+(\text{H})\text{CH}_3$ とアンチペリプラナーになる非共有電子対が存在しないため, **E** に移行しにくい. その結果として, **A** のほうが **B** よりも酸による加水分解を受けやすい.



4. タンパク質の形状や機能は、タンパク質を構成するアミノ酸の側鎖の性質が合わさって決まる. したがって、どの残基がどういう性質をもつかを把握することは重要である. 以下のアミノ酸の名称, 構造的な特徴, アミノ酸の性質を結びつけよ. 性質は重複するものがある.

【解答】表 15.1 (p. 317) も併せて見て、構造をよく確認しておくこと.

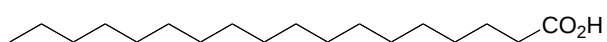
- | | | |
|---------------|------------------|---------------|
| ① f, (10) | ⑧ e, (9) | ⑮ b, (14) |
| ② e, (9) | ⑨ k (チオール基), (7) | ⑯ b, (4) |
| ③ 該当なし, (2) | ⑩ c, (8), (10) | ⑰ i, (15) |
| ④ h, (13) | ⑪ b, d, (5) | ⑱ l, (16) |
| ⑤ a, (3), (4) | ⑫ b, (6) | ⑲ g, (12) |
| ⑥ j, (1) | ⑬ c, (10) | ⑳ a, (3), (4) |
| ⑦ f, (11) | ⑭ a, (3), (4) | |

解答について、以下に補足しておく。

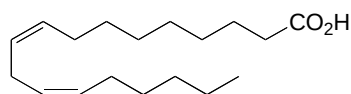
- ③のアラニンについては、[側鎖の構造的な特徴]に該当するものがない。
- [側鎖の構造的な特徴]のうち、i の環状構造をもつ、はアミノ基の窒素が環状構造をなすことを意図しており、⑰のプロリンが該当する。そのほか、⑪チロシン、⑫トリプトファン、⑮ヒスチジン、⑯フェニルアラニンなども別の意味で環状構造（それぞれ、ベンゼン環、インドール環、イミダゾール環、ベンゼン環）をもつといえる。
- 教科書の本文には記載しなかったが、[側鎖の性質]のうち、(2) のタンパク質における平均含量が最も高いアミノ酸は、アラニンである。
- 教科書の本文には記載しなかったが、[側鎖の性質]のうち、(6) のタンパク質における平均含量が最も少ないアミノ酸は、トリプトファンである。
なお、ナイアシン（ニコチン酸誘導体）は腸内細菌によりトリプトファンから生合成される。トウモロコシはトリプトファン含量が少ないため、トウモロコシを主食にする地方で、ナイアシン欠乏症（ペラグラ）が発生することがある。
- [側鎖の性質]のうち、(7), (8), (9) の触媒活性が高い、という意味は、酵素（タンパク質）を構成するアミノ酸残基のうち、触媒活性部位をもつアミノ酸のことを意味している。(7) はシステインプロテアーゼ、(8) はセリンプロテアーゼ、(9) はアスパルティックプロテアーゼを意識した設問となっている。

5. 生体膜を構成する脂質の側鎖がすべて飽和しているとしたら、どのような不都合が生じるだろうか。ファンデルワールス力の特徴と併せて考察せよ。

【解答】飽和の炭化水素は折れ曲がり少なく，互いに密にパッキングできるためファンデルワールス相互作用が効きやすい．たとえば，p. 335 と表 15.2 (p. 336) に記述されているように，ステアリン酸とリノール酸は C18 のカルボン酸であるが，飽和のステアリン酸の融点は 70 °C であるのに対して *cis*-二重結合を二つもつため，折れ曲がるリノール酸の融点は -5 °C である．脂質二重膜を形成する脂質に二重結合があるために，膜は「固まらない」で流動性をもっている．もし，すべて飽和されていれば，膜の流動性は失われてしまうだろう．膜の流動性の重要性に関しては p. 341 を読むこと．



ステアリン酸 (m.p. 70 °C)



リノール酸 (m.p. -5 °C)