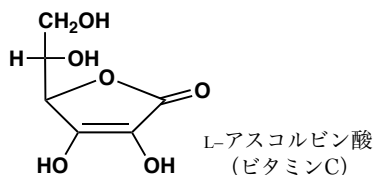


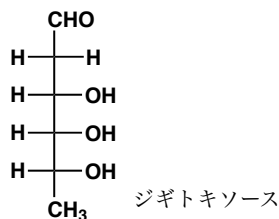
23 章 補充問題

炭水化物

- A23.01** D-ガラクトースの二つのピラノース形を書け.
- A23.02** アラビノースはペントースの一つであり, C2 の立体配置だけがリボースと異なる. D-アラビノースの鎖状構造を Fischer 投影式で示し, さらにフラノース形の構造も示せ.
- A23.03** 23.1 節の図 23.1 にあげた単糖のうち, 還元によってアキラルなポリアルコール (アルジトール) を与えるものはどれか.
- A23.04** D-フルクトースの還元によって得られる二つの立体異性アルジトールの構造を示し, その特徴を説明せよ.
- A23.05** 酵素触媒による酸化によってヘキソースの第一級アルコールを選択的にカルボン酸に変換することができ, その生成物をウロン酸という. D-グルコースからは D-グルクロン酸が得られる. D-グルクロン酸の鎖状構造を Fischer 投影式で示し, さらにピラノース形の構造も示せ.
- A23.06** D-グルコン酸 (D-グルコースのアルデヒドを酸化して得られる酸) の二つの環状構造を書け.
- A23.07** D-グルコースは血液中にも含まれ血糖とよばれ, 血糖値は酵素酸化によって決定される. この酵素は β -D-グルコピラノースだけを特異的に酸化するにもかかわらず, (α -D-グルコースも含めて) 全血糖値を決定することができる. その理由を説明せよ.
- A23.08** D-フルクトースは, 弱アルカリ性水溶液中で異性化して D-グルコースと D-マンノースになる. この異性化の機構を鎖状構造で書き, 二つのアルドースができることを示せ.
- A23.09** サリシンはヤナギの樹皮に含まれる消炎作用を示す物質であり, 系統的名称は *o*-ヒドロキシメチルフェニル β -D-グルコピラノシドである. サリシンの構造を示し, 酸触媒加水分解の機構を書け.
- A23.10** L-アスコルビン酸 (ビタミン C) は二塩基酸で, その pK_a は 4.1 と 11.8 である. ビタミン C が比較的高い酸性度を示す理由を説明せよ.



A23.11 心臓病治療薬のジゴキシンは、ジギトキソースというジデオキシ糖（酸素が2原子少ない単糖）の三糖のグリコシドである。この三糖はジギトキソースが β 結合でつながった構造をもっている。その構造を示せ。

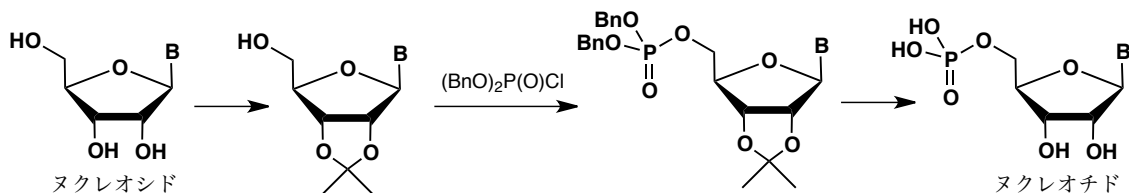


A23.12 甲殻類や昆虫の殻の成分であるキチンは $\beta(1\rightarrow4)$ グリコシド結合をもつN-アセチルグルコサミンのポリマーである。このグリコシドは、D-グルコースの2-OHがアセチルアミノ基に置き換わったものである。キチンの部分構造を示せ。

A23.13 核酸塩基は互変異性構造をもっている。アデニン、グアニン、シトシンおよびチミンの互変異性体の構造式を書け。

A23.14 ヌクレオシドは弱アルカリ性水溶液中では安定であるが、酸性水溶液中では加水分解され、核酸塩基とペントースになる。2'-デオキシアデノシンの酸触媒加水分解の機構を書け。

A23.15 リボースのヌクレオシドのリン酸化は、下に示すように、2'-と3'-OHを保護し、クロロリン酸ジベンジルを用いて行われる。この反応がどのように進むか示せ。

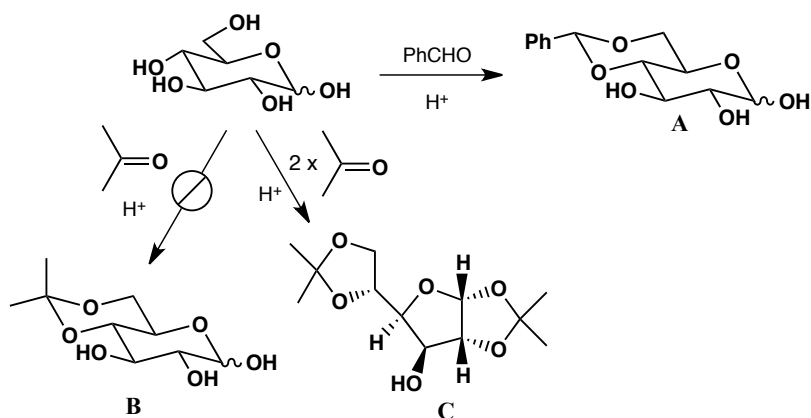


A23.16 D-グルコースを酸性条件でベンズアルデヒドと反応させると、下の反応式に示すように、二環性アセタール **A** が得られる。しかし、プロパノンと同じような反応を行うと、二環性アセタール **B** は得られないで、主生成物はジアセタール **C** になる。

(a) アセタール **A** が生成する反応の機構を書け。

(b) アセタール **B** が不安定である理由を説明せよ。

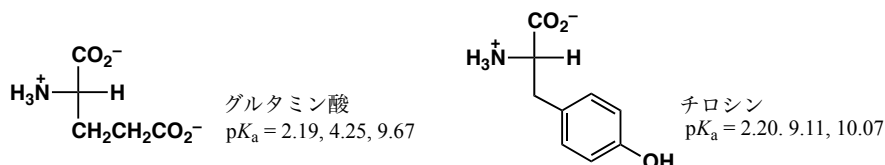
(c) ジアセタール C の生成を説明する反応式を書け.



アミノ酸とタンパク質

A23.17 イソロイシンとトレオニンそれぞれ二つ目のキラル中心をもつアミノ酸である. したがってジアステレオマーをもつが, 天然の L - α -アミノ酸は表 23.1 に示したような単一ジアステレオマーとして存在する. これらのアミノ酸のキラル中心の R,S 配置を帰属し, 主鎖をジグザグ形に示した三次元式でその構造を表せ.

A23.18 グルタミン酸とチロシンの pK_a は次に示す通りである.



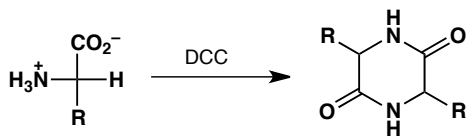
- (a) それぞれの pK_a 値がどの官能基に由来するか示せ.
 (b) これら二つのアミノ酸の等電点を計算せよ.

A23.19 ジペプチド Gly-Glu とトリペプチド Glu-Gly-His の pH 7 における解離状態を構造式で示せ.

A23.20 ペプチドを合成するためには, 一方のアミノ酸のアミノ基ともう一方のアミノ酸のカルボキシ基を前もって保護しておく必要がある. ジペプチド Ala-Gly の合成について, 次の問に答えよ.

- (a) クロロギ酸ベンジル $ClCO_2Me$ と Ala の反応を書け.
 (b) メタノール中における Gly のエステル生成反応を書け.
 (c) 上で得られた二つの保護されたアミノ酸を, DCC を用いて縮合させ, 保護された Ala-Gly を得るための段階的な反応を示せ.

A23.21 α -アミノ酸をそのまま DCC で反応させると次のような環状二量体が得られる。



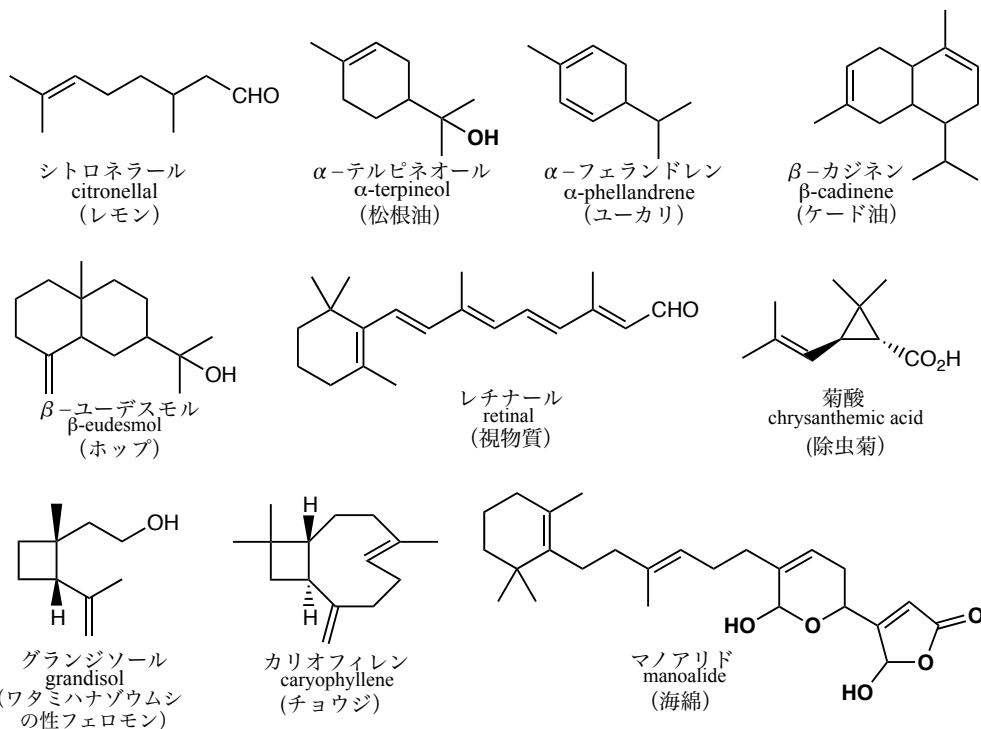
- (a) この変換反応を段階的な反応式で表せ。
 (b) α -アミノ酸が純粋なエナンチオマーでない場合にはジアステレオマーが得られる。 α -アミノ酸の *ee* が 84% のとき、二量体のジアステレオマー比の範囲とエナンチオマー比の範囲を計算せよ。

脂 質

A23.22 マーガリンは植物油の水素化によって製造されている。

- (a) 水素化によって液体の油が固体になるのはなぜか。
 (b) この製造過程で「トランス脂肪」が生じ、健康によくないといわれる。この不純物が水素化の工程でなぜ生じるのか説明せよ。

A23.23 次のテルペンとテルペノイドのイソプレン単位を示せ。



A23.24 プロスタサイクリンは体内で容易に次のような変化を起こす。この反応の機構を書け。

