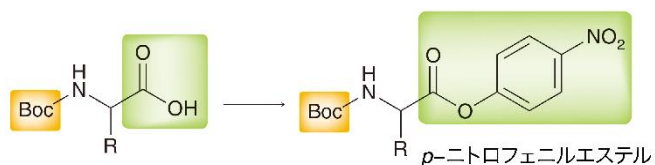


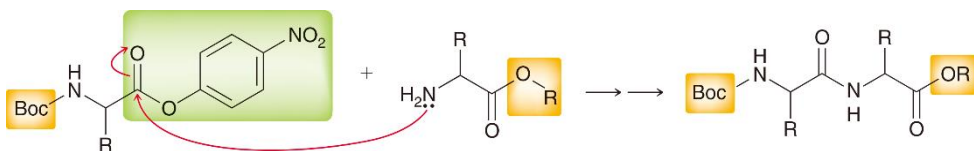
## クライン有機化学 挑戦問題 25 章

**25・88**  $^1\text{H}$  NMR 分光法により、ペプチド結合の回転が束縛されている証拠が得られる。たとえば、 $N,N$ -ジメチルホルムアミドの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、室温で三つのシグナルを示す。それらのシグナルのうちの二つは 2.9 と 3.0 ppm の高磁場に観測される。昇温すると、その二つのシグナルは合体し始める。180 °C を超えると、これらの二つのシグナルは一つになる。これらの結果がペプチド結合の回転が束縛されている証拠となる理由を述べよ。

**25・89** DCC がペプチド結合の形成に使われることを § 25・6 で説明した。この反応では、DCC が  $\text{COOH}$  基を活性化し、これにより容易に求核的アシル置換反応が起こることを述べた。もうひとつの  $\text{COOH}$  基を活性化する方法として、 $p$ -ニトロフェニルエステルなど活性エステルへ変換する方法がある。



活性エステルは適切に保護されたアミノ酸によって容易に攻撃され、ペプチド結合を生成する。



- $p$ -ニトロフェニルエステルは求核的アシル置換反応の際にどのようにカルボニル基を活性化するのか説明せよ。
- ニトロ基の役割は何か説明せよ。
- $m$ -ニトロフェニルエステルは  $p$ -ニトロフェニルエステルに比べて活性が低い。その理由を説明せよ。

**25・90** 次の化合物を濃塩酸と 100 °C で数時間反応させると加水分解が起こり、20 の天然アミノ酸のうちの一つを生成した。どのアミノ酸が生じたか。

