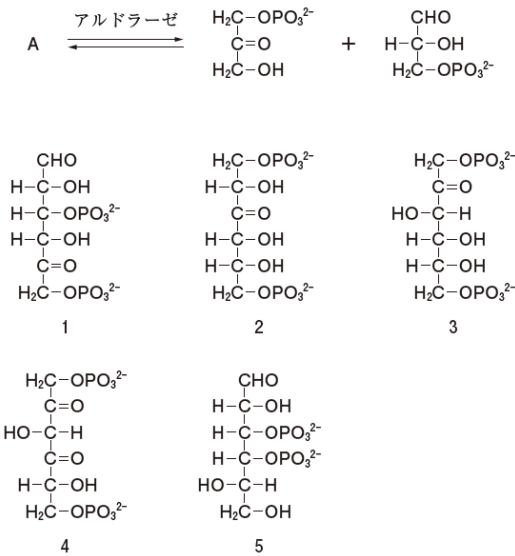


103-106

問題文

生体において解糖や糖新生は、アルドラーゼにより触媒される可逆過程(アルドール反応及び逆アルドール反応)を含む。Aの構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。ただし、構造式はすべて鎖状構造を示している。



解答

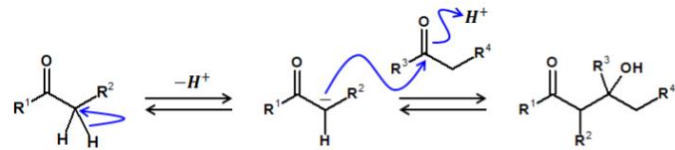
3

解説

この反応は、解糖におけるフルクトース-1,6-ビスリン酸（FBP）がグリセルアルデヒド-3-リン酸（GAP）とジヒドロキシアセトンリン酸（DHAP）になる段階です（糖新生ならその逆）。よって、FBPの構造を知っていればそれで答えが出せますが、そうでなくても問題文に書いてあるアルドール反応というヒントから解けばよいです。

これは平衡反応なので、未知の A から既知の化合物が生成する反応ではなく、この解説では、既知の化合物から A に変化する反応について考えていきます。アルドール反応とは、酸もしくは塩基の存在下、α 水素を有するアルデヒドまたはケトンが 2 分子間で起こす付加反応のことです。

まずは 1 分子目の α 水素が脱プロトン化し、それが 2 分子目のカルボニル基にアタックすることで付加反応が成立します。（下図の反応式は概略で、より具体的な反応機構は後述します。）

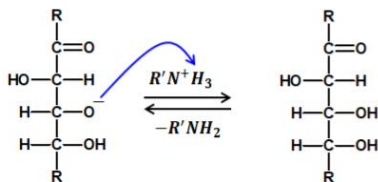
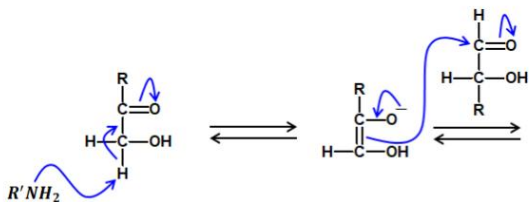


ここで問題に戻ると、一方がアルデヒド、他方がケトンであり、どちらが脱プロトン化して他方をアタックするのかを考える必要があります。選択肢はいずれも炭素が 6 つ縦に並んでいるので側鎖がありません。よっ

て、アタックされる側はアルデヒドであることがわかります（ケトンのカルボニル基にアタックすると、側鎖を生じてしまいます）。

続いて、ケトンの α 水素を引き抜くことが反応の始まりとなりますが、どの α 水素が抜けるかによって生成物が変わるため、ここも考えなくてはなりません。けれどこれは結構単純で、「 $-\text{CH}_2-\text{OPO}_3^{2-}$ 」は負電荷を持っていて電子が豊富なので、求核剤が近づきにくい状態となっています。

一方の「 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 」は酸素の電気陰性度によってメチレン基の電子が引っ張られているので求核性は高まっています。よって、反応の起点となる α 水素は、メチレン基のところですよ。以上から、このアルドール反応の反応機構は次のようになります。（「 $-\text{CH}_2-\text{OPO}_3^{2-}$ 」は R と略しています。）



よって、正解は 3 です。