



# 高3 化学総合 S

2024 年度 後期

氏名

私立中高一貫校対象英語数学個別指導 スタディ・コラボ

### ㊦1 学習方法について

難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。まず基本事項と暗記事項をたたき込んでください。その上で“なぜその解き方なのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

### ㊦2 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

連絡の上欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。

### ㊦3 毎回実施する小テストに関して

高3 化学総合 S の授業では、毎回授業のはじめに小テスト（暗記テスト）を行います。試験範囲は以下の通りです。化学の学習は必要事項を暗記しないことには始まりません。必ず毎回準備した上で挑んでください。

	実施日	試験範囲
第1回	9月7日	化学小テスト① 高分子化合物（糖）
第2回	9月14日	化学小テスト 電離平衡
第3回	9月21日	化学小テスト② 高分子化合物（アミノ酸）
第4回	9月28日	化学小テスト③ 高分子化合物（核酸・代謝・油脂）
第5回	10月5日	化学小テスト④ 高分子化合物（合成高分子）
第6回	10月12日	化学小テスト 無機（沈殿）
第7回	10月19日	化学小テスト⑧ 無機（16族金属元素）
第8回	11月2日	化学小テスト⑨ 無機（15族金属元素）
第9回	11月9日	化学小テスト⑩ 無機（14族金属元素）
第10回	11月23日	化学小テスト⑪ 無機（アルカリ金属元素・アルカリ土類金属元素）
第11回	11月30日	化学小テスト⑫ 無機（12・13・14族金属元素）
第12回	12月7日	化学小テスト⑬ 無機（遷移元素）

## 重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、やや難～難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 10～20 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第1段階 \*授業後3日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第2段階 \*授業後1週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第3段階 \*授業後1カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第4段階 \*直前期

## 学習内容

◆第1回 高分子化合物(糖類①) ◆	7
<予習問題>	14
<演習問題>	18
◆第2回 高分子化合物(糖類②) ◆	20
<予習問題>	20
<演習問題>	24
◆第3回 高分子化合物③(アミノ酸) ◆	26
<予習問題>	36
<演習問題>	39
◆第4回 高分子化合物④(タンパク質) ◆	41
<予習問題>	41
<演習問題>	44
◆第5回 高分子化合物⑤(合成高分子) ◆	50
<予習問題>	58
<演習問題>	62
◆第6回 高分子化合物⑥(合成高分子②) ◆	65
<予習問題>	65
<演習問題>	69
◆第7回 総合演習①◆	71
<予習問題>	71
<演習問題>	76
◆第8回 総合演習②◆	80
<予習問題>	80
<演習問題>	87

◆第9回 総合演習③◆	90
<予習問題>	90
<演習問題>	96
◆第10回 総合演習④◆	98
<予習問題>	98
<演習問題>	104
◆第11回 総合演習⑤◆	107
<予習問題>	107
<演習問題>	114
◆第12回 総合演習⑥◆	117
<予習問題>	117
<演習問題>	123

#### ㊦4 学習方法について

最難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。“なぜそうなるのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

#### ㊦5 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

連絡の上欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。必ず事前に事務局まで連絡の上、視聴の予約を入れてください。

\*個別指導と異なり、振替授業はありません。

## 重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、難問～超難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 25～40 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第 1 段階 \*授業後 3 日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 2 段階 \*授業後 1 週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 3 段階 \*授業後 1 カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 4 段階 \*直前期

#### ■使用してよい原子量など■

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<NOTE>

## ◆第1回 高分子化合物(糖類①)◆

### 【天然高分子化合物】

#### ■高分子化合物の分類と特徴■

##### ●高分子化合物の分類

高分子化合物：分子量が10000を超えるような物質

- 有機高分子化合物：炭素原子が中心になって多数結びついてできた高分子化合物
- 無機高分子化合物：ケイ素原子と酸素原子などが多数結びついてできた高分子化合物
- 天然高分子化合物：自然界から得られたもの。
- 合成高分子化合物：人工的に合成されたもの。

		天然高分子化合物	合成高分子化合物
有機高分子化合物	付加重合	天然ゴム	ポリエチレン, ポリ塩化ビニル, 合成ゴム
	縮合重合	デンプン, セルロース, タンパク質, 核酸	ナイロン, ポリエステル, フェノール樹脂
無機高分子化合物		石英, 雲母, アスベスト, 長石	シリコーン樹脂, ケイ素, ガラス

##### ○高分子化合物の構成

単量体 (モノマー)：高分子化合物の構成単位となる小分子

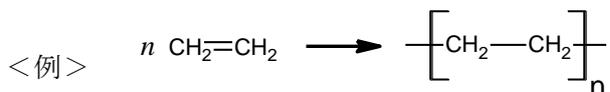
重合体 (ポリマー)：単量体が重合してできた高分子

重合：単量体から重合体が生成する反応

- 付加重合：二重結合をもつ単量体どうしが二重結合を開いて次々と隣の分子との単結合に変えて高分子となる。
- 縮合重合：分子間で簡単な分子がとれて縮合する反応が次々と起こって高分子となる。

重合度：重合体を構成する単量体のくり返し数

共重合：2種以上の単量体を混合したものを重合させること



##### ●高分子化合物の構造と性質

分子量の小さな化合物は、固体状態で規則的な配列をとった結晶となる。一方、高分子化合物の固体は、分子が規則的に配列する結晶部分と、無秩序に配列する無定形部分が混ざっている。

純物質の固体は、粒子が規則正しく並んだ結晶であり、融点が一定である。ところが高分子化合物は、純物質であっても一般に結晶の形が一定でない。そこで、加熱しても一定の融点を示さず、少しずつやわらかくなっていく。

また、高分子化合物は何個結合しているかは決まっていない。そこで高分子化合物では、同一の名称を持つ物質でも分子量は一定ではなく、ある範囲の分子量を持つ分子の混合物である。よって、高分子化合物は平均分子量で表すことになる。

## ■糖類■

### ●炭水化物（糖類）：一般式 $C_m(H_2O)_n$

グルコース（ブドウ糖）  $C_6H_{12}O_6$ ，マルトース（麦芽糖）  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，  
デンプン  $(C_6H_{10}O_5)_n$  など

### ●糖類の種類

単糖類  $C_6H_{12}O_6$ ：加水分解によってそれ以上簡単な糖を生じない。（それ以上加水分解されない）すべて還元性がある。

[例]グルコース（ブドウ糖），フルクトース（果糖），ガラクトース

二糖類  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ：単糖類が2個縮合した糖。加水分解すると2つの単糖類になる。

還元性があるが，スクロースのみ還元性がない。

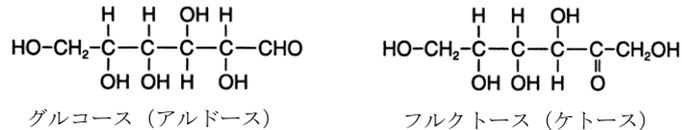
[例]マルトース（麦芽糖）（グルコース+グルコース），  
スクロース（ショ糖）（グルコース+フルクトース），  
ラクトース（乳糖）（グルコース+ガラクトース）

多糖類  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ：多数の単糖類が縮合重合した糖。還元性がない。

[例]デンプン（ $\alpha$ -グルコースが縮合重合），グリコーゲン，  
セルロース（ $\beta$ -グルコースが縮合重合）

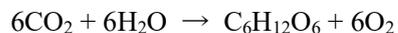
### ●単糖類

その分子を構成する炭素原子の数が3~6のさまざまなものがあり，その数によって三炭糖（トリオース），四炭糖（テトロース），五炭糖（ペントース），六炭糖（ヘキソース）と呼ばれる。また，炭素骨格にアルデヒド基が結合しているものをアルドース，ケトン基を含むものをケトースという。



単糖類は分子内にヒドロキシ基を多くもっているので，分子間で水素結合を形成し，融点が高い。また，いずれも水によく溶ける。

光合成：グルコース（六炭糖）は光合成により合成される。

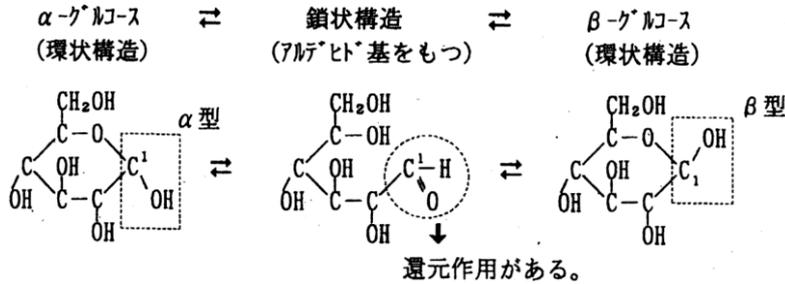


アルコール発酵：単糖類（六炭糖に限る）の水溶液に酵母菌を加えると，チマーゼとよばれる酵素群の働きにより，エタノールと二酸化炭素を生成する。



○グルコース  $C_6H_{12}O_6$

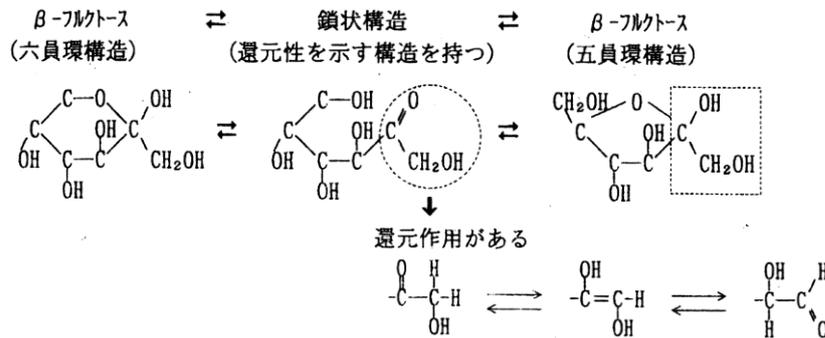
デンプンやセルロースの構成成分として多量に存在している。グルコースが結合する場合、1番目の炭素原子に注目すると、 $\alpha$ -グルコースと $\beta$ -グルコースは1番目の炭素原子に結合している-OHの位置が立体的に異なるだけである。(立体異性体)  
 $\alpha$ -グルコースの結晶を水に溶かすと、その一部の環構造が開いて鎖式構造となり、ふたたび環が閉じて $\beta$ -グルコースになる(平衡状態となる)。鎖式構造にはアルデヒド基があり、還元性を示し、銀鏡反応やフェーリング液の還元に陽性である。



ヘミアセタール構造：同一炭素にヒドロキシ基とエーテル結合を1個ずつ含んだ構造  
 (上図の1位の炭素原子)

○フルクトース  $C_6H_{12}O_6$

フルクトースは代表的なケトースで、アルデヒド基をもたないが、通常のケトンと異なり、還元性を示す。なぜならば、 $C=O$ 結合に結合しているC原子がヒドロキシ基-OHをもっていて、全体で $-CO-CH_2OH$ の部分構造が還元性を示すためである。



●二糖類…2分子の単糖類が分子間で脱水して縮合した構造の糖類

<オリゴ糖>数分子の単糖類が縮合した構造の糖類(二糖類, 三糖類, 四糖類など)

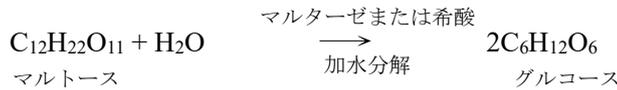
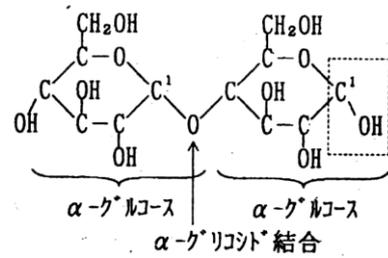
単糖2分子が、互いのヒドロキシ基どうしで縮合してできたエーテル結合をもつ。  
 グリコシド結合：糖類のヒドロキシ基のうち、少なくとも1個がヘミアセタール構造のヒドロキシ基が関与してできたエーテル結合。

<還元性>

二糖類でも、その構成単位的一方がヘミアセタール構造となっていれば、その部分が環を開いて鎖状構造となり、アルデヒド基や $-CO-CH_2OH$ の構造に変化できるので還元性を示す。したがって、マルトース, セロビオース, ラクトースは還元性を示す。しかし、スクロースは、 $\alpha$ -グルコースの1位のヒドロキシ基と $\beta$ -フルクトースの2位のヒドロキシ基、すなわちヘミアセタール構造のヒドロキシ基どうしで縮合が起きているので、構成単糖は両方とも環を開くことができないため、還元性を示さない。

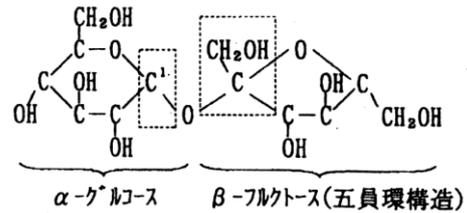
○マルトース (麦芽糖)  $C_{12}H_{22}O_{11}$

$\alpha$ -グルコース 2 分子が互いに 1 位と 4 位のヒドロキシ基の間で縮合した構造をもつ。このとき生じた結合を  $\alpha$ -グリコシド結合という。逆に、加水分解するとグルコース 2 分子が生じる。マルトースには  $\alpha$ -グルコースの 1 番目の炭素原子が残っており、この炭素原子がアルデヒド基となるので、マルトースは還元性を示す。



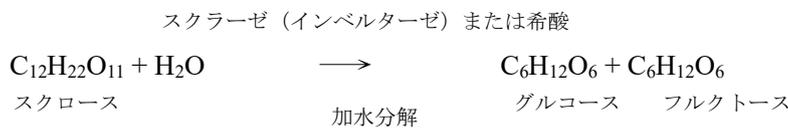
○スクロース (ショ糖)  $C_{12}H_{22}O_{11}$

スクロースは  $\alpha$ -グルコースと  $\beta$ -フルクトース (五員環構造) が縮合した構造をしている。このとき、 $\alpha$ -グルコースの 1 位のヒドロキシ基と、 $\beta$ -フルクトースの 2 位のヒドロキシ基というともに還元性を示すヘミアセタール構造の部分どうしを使って縮合しているため、これらの炭素原子がアルデヒド基になることができず、スクロースは還元性を示さない。



還元作用を示す部分が結合に使用されているため、スクロースは還元作用がない。

しかし、スクロースを加水分解すると (転化)、グルコースとフルクトースの混合物 (転化糖という) になり、還元性がでてくる。スクロースは砂糖の主成分である。

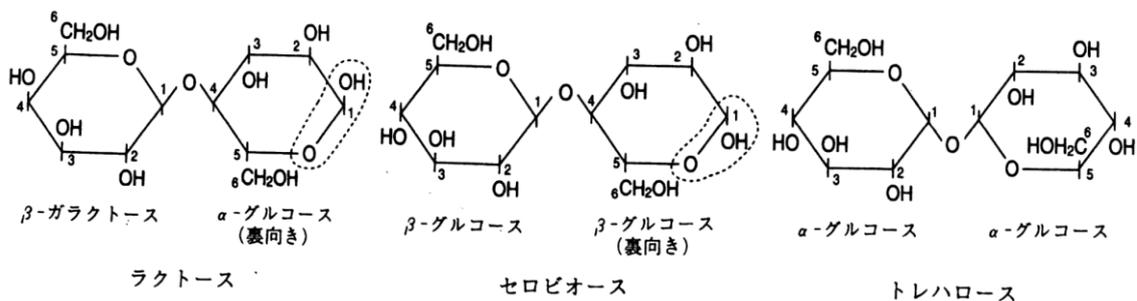


○他の二糖類

ラクトース (乳糖) :  $\beta$ -ガラクトースの 1 位と  $\alpha$ -グルコースの 4 位で縮合してできた二糖類。右側の環に、ヘミアセタール構造が残っているため、水溶液は還元性を示す。希酸または酵素ラクターゼで加水分解され、ガラクトースとグルコースを生じる。

セロビオース :  $\beta$ -グルコース 2 分子が 1, 4 位で縮合してできた二糖類。右側の環にヘミアセタール構造が残っているため、水溶液は還元性を示す。

トレハロース :  $\alpha$ -グルコース 2 分子が 1, 1 位で縮合してできた二糖類。ともに、ヘミアセタール構造がつぶれており、水溶液中でも還元性を示さない。



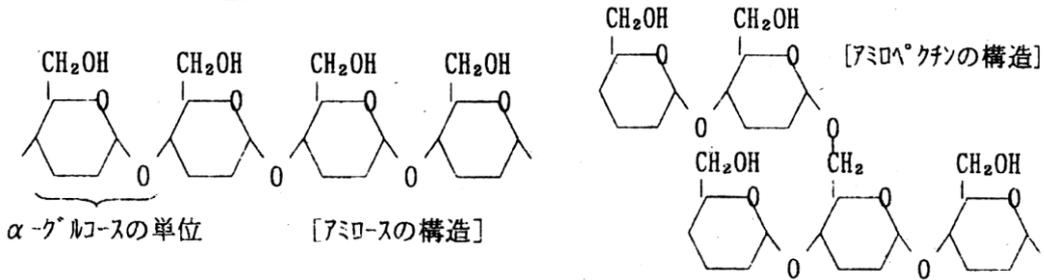
●多糖類(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

○デンプン(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

デンプン：アミロースとアミロペクチンの混合物である。

アミロース： $\alpha$ -グルコースの縮合重合体であり、グルコース単位の1位と4位のヒドロキシ基の間で水がとれて縮合した構造、すなわち $\alpha$ -1, 4-グリコシド結合が繰り返された鎖状の構造。

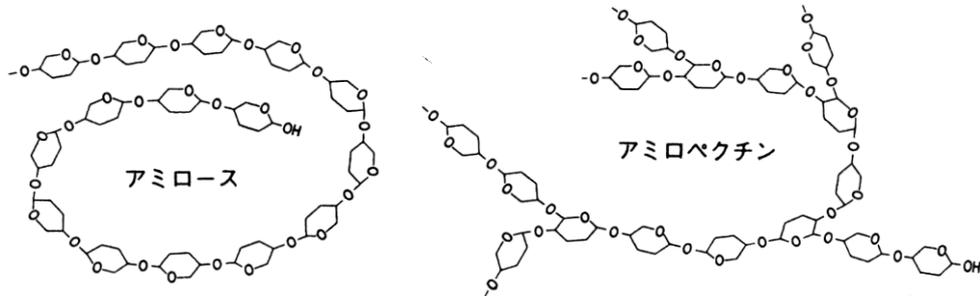
アミロペクチン：1位と6位で縮合した $\alpha$ -1, 6-グリコシド結合でアミロースの鎖に枝分かれした構造。



らせん構造：デンプンの分子は、グルコース6個で1回転するような左巻きの

らせん構造をとっており、その形は分子内水素結合によって保持されている。

ヨウ素デンプン反応：アミロースのらせん構造の内部にヨウ素分子がとりこまれると、青紫色に呈色する。アミロペクチンでは赤色に呈色する。

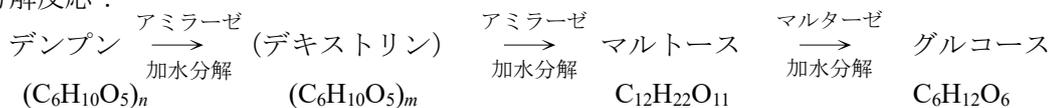


還元性の有無：アミロースの両端の一方は、環を開いてアルデヒド構造に変化できるが、他方は1位が隣のグルコース単位と縮合しているため環を開けない。よってアミロースの両端は、一方は還元性末端またはアルデヒド末端とよび、他方は非還元性末端または非アルデヒド末端とよばれる。

アミロペクチンの末端は、1か所のアルデヒド末端と枝分かれの数より1つ多い非アルデヒド末端である。したがって、デンプンは分子内に還元性を示すアルデヒド末端が1個あるのみなので、実質的には還元性を示さない。

親水性の有無：デンプンは冷水には溶けにくいですが、温水に溶けてのり状のコロイド溶液となる。(∵アミロースは、温水に対して親水コロイドとなるが、アミロペクチンは枝分かれにより水分子が接近しにくいいため溶けにくい。)

加水分解反応：

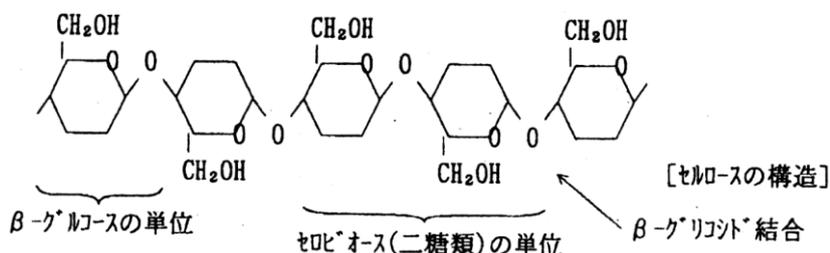


○グリコーゲン

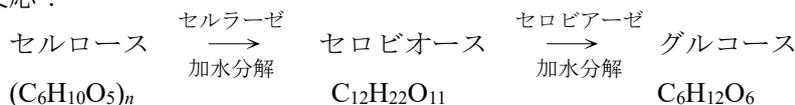
グリコーゲンは動物の肝臓や筋肉中に含まれる。アミロペクチンと構造はよく似ているが、さらに枝分かれが多い。また、分子量が大きいにも関わらず冷水に溶け、ヨウ素デンプン反応は赤褐色を示す。グリコーゲンは、動物体内で必要に応じて速やかにグルコースに分解され、エネルギー源として使われる。

○セルロース(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

セルロースは植物の細胞壁の主成分で、植物体の30~50%を占めており、β-グルコースが縮合重合してできた高分子化合物である。構成するβ-グルコース単位が、表裏表裏と交互にその向きを逆転させながら縮合している(β-グリコシド結合)。直鎖状の構造であり、平行に並んだ直鎖状分子間には水素結合で結びつき、水その他の溶媒に溶けにくく、ヨウ素デンプン反応もしない。また、実質的に還元性はない。

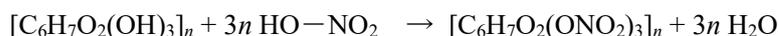


加水分解反応：



○ニトロセルロース

純粋なセルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合溶液を作用させると、グルコース1単位あたり、3個のOH基の全部または一部がエステル化されたニトロセルロースが得られる。セルロース中のOH基がすべて硝酸でエステル化されたものを、トリニトロセルロースといい、無煙火薬の原料に用いる。



○アセチルセルロース

セルロースを無水酢酸、氷酢酸および少量の濃硫酸と反応させると、分子中のOH基の-Hが-COCH<sub>3</sub>で置換され(アセチル化)、トリアセチルセルロースが生成する。



○植物繊維（綿・麻）

木綿（綿）や麻の主成分はセルロースである。セルロースは $\beta$ -グルコース1分子あたり3個のヒドロキシ基を持つため、吸湿性がよい。

○化学繊維

(I)再生繊維…セルロースを一度溶解した後、化学的に処理して繊維状にしたもの。

セルロースが変化していないので、再生繊維になる。

(i)銅アンモニアレーヨン（キュプラ）…

セルロースをシュバイツァー試薬（テトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液）で処理して繊維にしたもの。

(ii)ビスコースレーヨン（レーヨン）…

セルロースをNaOH水溶液や二硫化炭素 $\text{CS}_2$ で化学処理して繊維にしたもの。

(II)半合成繊維（アセテート）…セルロースのヒドロキシ基の一部を酢酸エステルにしたものをアセテートという。セルロースのヒドロキシ基が一部変化しているので半合成繊維になる。

(i)アセテート繊維

セルロースに無水酢酸を加えてトリアセチルセルロースにした後、一部を加水分解してジアセチルセルロースにし、繊維にする。これをアセテート繊維という。

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，  
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，  
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

環状構造のグルコース分子とフルクトース分子の骨格を構成する炭素原子は、図1および図2に示すようにそれぞれ番号をつけて区別される。例えば、⑥で示されたCを、6位の炭素と呼ぶことにしよう。

水溶液中ではグルコースとフルクトースは、それぞれ1つの鎖状構造と2つの環状構造の間で平衡状態にある。鎖状構造の中の炭素原子は、環状構造の対応する炭素原子と同じ番号をもつ。水溶液中の鎖状グルコース分子は、位の炭素が基として存在するため性を示す。一方、フルクトースの水溶液も性を示す。これは、鎖状フルクトース分子の位の炭素が基として存在するために、位の炭素がされやすくなっているからである。

二糖類であるスクロース（ショ糖）は図1の $\alpha$ -グルコースの位の炭素が、図2の $\beta$ -フルクトースの位の炭素とグリコシド結合で結びついた構造をもつ。このために、グルコース部分の位の炭素が基として存在できず、また、フルクトース部分の位の炭素も基として存在できなくなるので、スクロースは性を示さない。

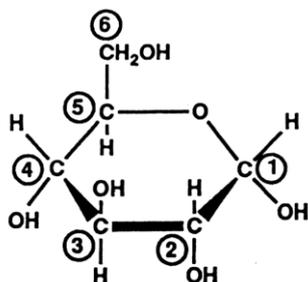


図1  $\alpha$ -グルコースの構造

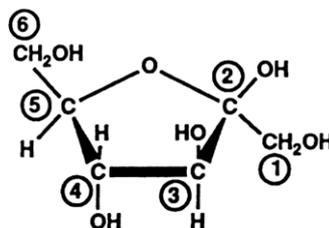


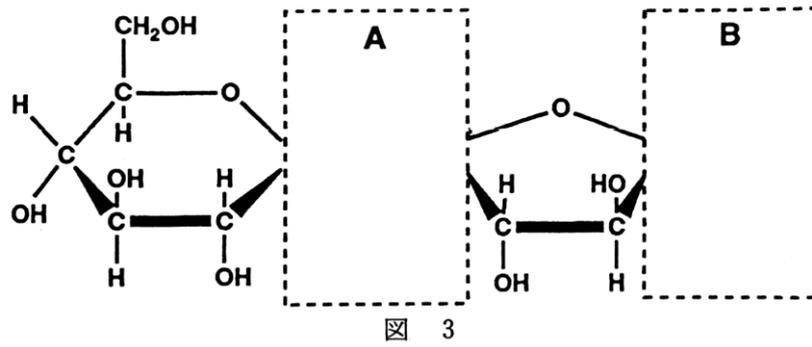
図2  $\beta$ -フルクトースの構造

問1 ～にあてはまる適切な語句を下から選んで、その記号を記せ。

- |          |       |         |         |
|----------|-------|---------|---------|
| A カルボキシル | B ケトン | C ヒドロキシ |         |
| D アルデヒド  | E アミノ | F メチル   | G エステル化 |
| H ペプチド   | I アミド | J 酸化    | K 還元    |
| L 脱水     | M 酸   | N 塩基    | O 塩     |

問2 ～に適切な数字を記入せよ。

問3 図3の点線で囲まれた2つの空白部分AとBを補ってスクロースの構造式を完成せよ。

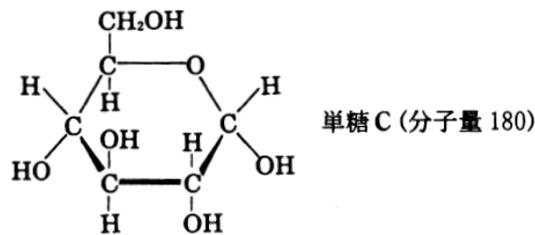


(1993年 京都大)

【2】次の文章は、グルコース、スクロース、セルロース、デンプン、フルクトース、マルトースについて記述したものである。これを読んで、問1～5に答えよ。

多数の単糖類が  結合でつながった化合物を多糖類とよび、A、Bが代表的である。Aはらせん構造であるが、Bは鎖状にまっすぐに伸びた構造をしている。

(1) Bに酢酸、無水酢酸および少量の濃硫酸の混合物を加え、すべてのヒドロキシル基を反応させると、写真のフィルムの材料として用いられる化合物を得られる。Bは希硫酸などの酸と長時間加熱すると単糖Cに変化する。この単糖Cの $\alpha$ 体は下図に示す構造をしている。Cが酵素チマーゼの働きで、 と呼ばれる過程を経て分解する。この反応は古くから酒造りに利用されてきた。D、Eは二糖であり、酸はまた酵素を加えて加水分解したものにはCが含まれる。Dは還元性を示さないが、酵素で加水分解すると、還元性を示すCとFが生じる。一方、Eは還元性を示し、Aを酵素で加水分解すると生じる。



問1 化合物 A、B、C、D、E、F の名称を書け。

問2 空欄 ,  にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問3 A と B を見分けるための代表的な反応の名称を記しなさい。また、その反応が A と B のどちらで起こるか答えよ。

問4 B を部分的に加水分解して得られた重合度の低い鎖状化合物は、下線部(1)の反応によって、平均分子量 2262 の化合物 G に変化した。化合物 G の平均重合度を計算し、四捨五入して有効数字 2 けたで求めよ。ただし、鎖状構造の両末端のヒドロキシ基も反応しているものとする。

問5  の過程の反応式を書け。

(2002年 神戸大)

【3】次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

A, B, C, D, Eの5種類の二糖があり、分子式はいずれも $C_{12}H_{22}O_{11}$ である。

二糖A, B, Cは二つの同じ単糖Xが脱水縮合したもので、二糖D, Eは2種類の単糖が脱水縮合したものである。二糖Aはアミロースをアミラーゼで、二糖Bはセルロースをセルラーゼで加水分解したときに生じる。

$\alpha$ 型の単糖Xの構造を図1に示す。図1で「\*」をつけた炭素原子を1位として、その隣の炭素原子から順に2位, 3位, 4位, 5位, 6位と呼ぶ。二糖Cは、環状構造となった二つの $\alpha$ 型の単糖Xの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基どうしが脱水縮合したものであり、トレハロースと呼ばれる。

単糖Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向のみが逆になった異性体は、ガラクトースと呼ばれる。二糖Dは、 $\beta$ 型のガラクトースの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基と、単糖Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基が脱水縮合したものであり、ラクトース(乳糖)と呼ばれ乳中に含まれている。二糖Eは砂糖の主成分であり、 $\alpha$ 型の単糖Xとフルクトース(果糖)が図2のように脱水縮合したものである。

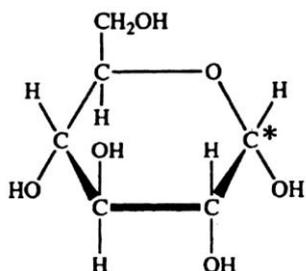


図1  $\alpha$ 型の単糖X

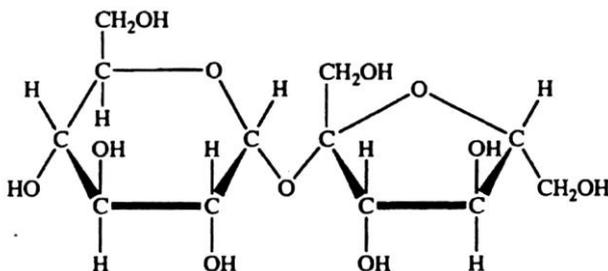


図2 二糖E

単糖Xを酵母によりアルコール発酵させると、(1)式に示すように1molの単糖Xからエチルアルコールと二酸化炭素がそれぞれ2molずつ生成する。



①単糖Xが数百個縮合したアミロース162gを、酵素反応により単糖Xまで完全に加水分解させた。得られた単糖Xをアルコール発酵させたところ、反応液全体の重量として66gの減少が見られた。

問1  $\beta$ 型のガラクトースの構造式を、図1にならって記せ。

問2 二糖の性質について、以下の問いに答えよ。

- (1) 二糖A, B, C, D, Eの中から、フェーリング液を還元するものをすべて選び、その記号を記せ。
- (2) (1)で選んだ二糖が還元性を示す理由を簡潔に記せ。

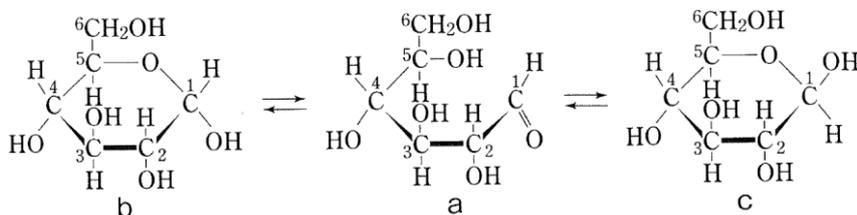
問3 下線部①について、アルコール発酵の過程で単糖Xの何%が消費されたか、

有効数字2けたで答えよ。ただし、アルコール発酵では、(1)式の反応のみが進行するものとする。また、生成した二酸化炭素はすべて空気中に放出され、反応液の重量の減少は、この放出された二酸化炭素のみに起因していると仮定する。

(2007年 京都大)

<演習問題>

【1】以下の文章を読み、各問いに答えよ。ただし、H=1, C=12, O=16, Cu=64とする。



グルコース（ブドウ糖）は、水溶液中では1つの鎖状構造と2つの環状構造との平衡状態で存在する。鎖状構造のグルコース(a)の炭素原子-5に結合するヒドロキシ基の酸素原子が、炭素原子-1に結合し、炭素原子-1の下方あるいは上方にヒドロキシ基をもつ環状構造の $\alpha$ -グルコース(b)と $\beta$ -グルコース(c)が生じる。鎖状構造での不斉炭素原子の数は  個であるが、環状構造では  個となる。 $\alpha$ -グルコースを水に溶かすと b が 36.4%, c が 63.6%の平衡となり、a はわずか 0.003%しか存在しない。

この水溶液にフェーリング試薬を滴下すると  が反応し酸化銅(I)の赤色沈殿が生じる。10.0 g のグルコースに対して十分な量のフェーリング試薬を用いると、水溶液から最終的には  g の酸化銅(I)の沈殿が生成する。

問1 ,  にあてはまる最も適当な数値を答えよ。

問2 文章中の  について、最も適当な構造を下の選択肢の中から選べ。

- ① a と b      ② a      ③ b と c      ④ a, b, c すべて

問3 文章中の  について数値を有効数字2桁で求めよ。

(立命館大)

<memo>

## ◆第 2 回 高分子化合物(糖類②)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，  
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，  
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の文章を読み，問 1～問 6 に答えよ。

グルコースは，ブドウ糖とも呼ばれる代表的な単糖類である。①純粋な  $\alpha$ -グルコース(1)を水に溶解すると，異性体である  $\beta$ -グルコース(2)と約 36 : 64 の比率で平衡混合物となる。この水溶液には還元性があり，アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると，銀鏡が生じる。この際に生成するグルコン酸は，脱水して六員環の環状エステルである②グルコノデルタラクトンへ変化する。グルコノデルタラク톤は食品添加物として使用されており，水溶液中において加水分解によってグルコン酸と平衡状態で存在する。

フルクトースは，果糖とも呼ばれるグルコースの異性体である。水溶液中では六員環構造をもつ  $\beta$ -フルクトース(3)を含む複数の構造の平衡混合物として存在し，この水溶液にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えた場合 ア。フルクトースの水溶液は，低温において甘さの強い五員環構造をもつ  $\beta$ -フルクトースの割合が高くなるため，冷製飲料の甘味成分として高い効果を生む。③グルコースやフルクトースは，酵母菌がもつチマーゼによってエタノールと二酸化炭素に分解される。この原理はエタノールや酒類の生産などに用いられる。

グルコースとフルクトースからなる二糖類であるスクロースは，天然に多く存在する。④グルコースとは異なりこのスクロースには還元性がなく，アンモニア性硝酸銀水溶液による銀鏡反応は起こらない。⑤スクロースを酵素インベルターゼを用いてグルコースとフルクトースの混合物に変換したものを転化糖という。これはスクロースよりも甘さが強く，菓子等の食品に広く用いられている。

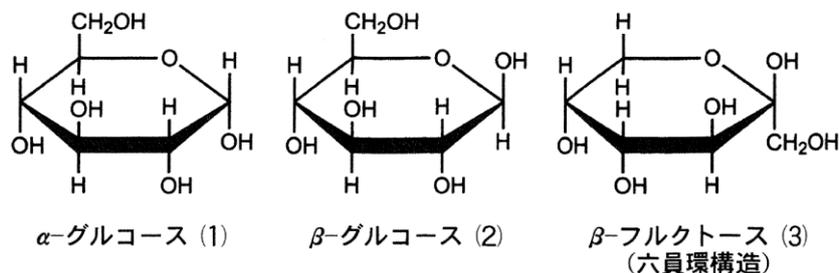


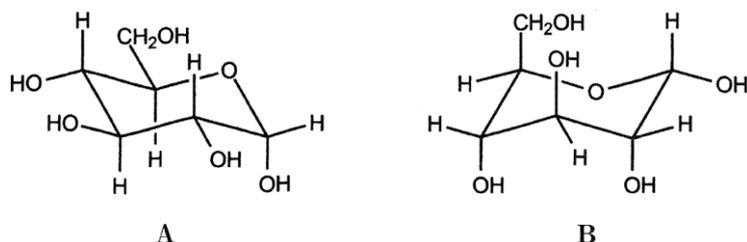
図 1 化合物 1，2，3 のハースの構造式

問1 アに予想される結果を書け。

問2 下線部①について、以下の設問に答えよ。

$\alpha$ -グルコース(1)を立体的に描いた構造式をAに示す。 $\alpha$ -グルコースには、3つのヒドロキシ基とCH<sub>2</sub>OH部分が垂直方向を向いた構造Bも考えられるが、この構造は、分子の混み合いが大きいため水中では安定に存在しない。

構造式AおよびBにならって、 $\beta$ -グルコース(2)のうち、水中でより安定に存在するものを立体的に表現した構造式で書け。また、 $\beta$ -グルコースが水中で $\alpha$ -グルコースより高い比率で存在する理由を70字以内で記せ。



問3 下線部②について、グルコノデルタラク톤の構造式を、図1のハースの構造式にならって書け。

問4 下線部③について、360gのフルクトースのアルコール発酵が20%進行する場合、生成するエタノールは何gか。有効数字2桁で答えよ。また、計算過程も示せ。

ただし、消費されたフルクトースはすべてエタノールと二酸化炭素に変換されたものとする。

問5 下線部④について、この理由を60字以内で記せ。

問6 下線部⑤について、以下の設問に答えよ。

ここで、単位モル濃度あたりのスクロースの甘さを100とした際の、グルコースおよびフルクトースの甘さをそれぞれ40、90とする。いま、スクロース水溶液をインベルターゼによってグルコースとフルクトースに変換する過程で、混合物の甘さが元のスクロース水溶液より24%上昇した。このとき、変換されたスクロースは何%か。有効数字2桁で答えよ。ただし、混合物の甘さは、各成分の甘さの和として表されるものとする。

(2014年 大阪大)

【2】次の文を読み、あとの各問いに答えよ。

植物中に貯蔵されている多糖には① $\alpha$ -グルコースが **ア** 重合したデンプンがある。デンプンは直鎖状構造をもつ **イ** と②枝分かれの多い構造をもつアミロペクチンの2種類を含む。ヒトの体内に摂取されたデンプンは、**ウ** とマルターゼによって消化されて  $\alpha$ -グルコースを生成し、それは細胞中に取り込まれてエネルギー源として使われる。

同じくグルコースが構成単位でありながら、平面的な繊維状構造をもつセルロースは、植物細胞の **エ** の主成分として広く存在し、細胞の構造の維持に重要な役割を果たしている。③セルロースはヒトの消化酵素では加水分解されにくい<sup>③</sup>ため、コンニャクイモに含まれるグルコマンナンなどの多糖と併せて **オ** ともよばれている。また、工業的には④セルロースは再生繊維など生活に必要な繊維をつくる原料として利用される。

問1 文中の空欄 **ア** ~ **オ** に適当な語句をそれぞれ記せ。

問2 下線部①について、硫酸銅(II)と酒石酸ナトリウムカリウムを溶解した

アルカリ性水溶液(深青色)に  $\alpha$ -グルコース水溶液を添加して温めると赤色沈殿を生じる。 $\alpha$ -グルコースを検出する方法を一般に何というか。

問3 下線部②について、アミロペクチンの分枝(枝分かれ)の度合いを調べるために次の実験を行った。実験の結果をもとに、以下の(1)と(2)に該当する数値を答えよ。

[実験]

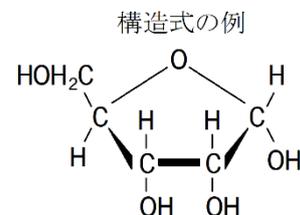
あるアミロペクチン X (分子量  $3.0 \times 10^6$ ) 1.08 g のすべてのヒドロキシ基を  $\text{CH}_3\text{O}$  基に変換した後、酸を用いて単糖にまで加水分解したところ、主な生成物として3種の単糖 A~C を得た。ただし、この加水分解では  $\text{CH}_3\text{O}$  基は反応しない。それらの質量を測定した結果、生成物 A は 1.332 g、生成物 B は 0.069 g、生成物 C は 0.079 g であった。なお、生成物 B と生成物 C の物質量の比は、ほぼ 1 : 1 であった。

(1) 生成物 B にはいくつの  $\text{CH}_3\text{O}$  基が結合しているか。

(2) アミロペクチン X にはグルコース何分子あたりで1個の枝分かれがあると考えられるか。

問4 下線部③について、セルロースは細菌や植物に

存在する酵素セルラーゼによって分解されて二糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) のセロビオースを生成する。セロビオースの構造を右の構造式の例にならい、立体構造がわかるように記せ。



問5 セルロースとデンプンはそれぞれ繊維状および球状構造をとっている。両者の立体構造の違いを、「グリコシド結合」、「水素結合」および「らせん」の三つの用語を用いて簡潔に説明せよ。

問6 下線部④について、セルロースを主成分とする材料を用いて(1)と(2)の実験を行った。これらの実験で示した方法により得られる繊維の名称をそれぞれ記せ。

- (1) ろ紙を細かくきざみ、水酸化ナトリウムおよび二硫化炭素と反応させた後、この反応液を注射器でとり、希硫酸中に押し出す。
- (2) 木材から得られたパルプを粉末にし、無水酢酸、氷酢酸および少量の濃硫酸と反応させた後、その反応液を穏やかに加水分解し、細孔から温かい空気中に噴出して余分な反応液を蒸発させる。

(2010年 岐阜薬科大)

【3】次の文を読み、各問いに答えよ。

セルロース( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>に酢酸と無水酢酸および少量の濃硫酸の混合液を作用させると、セルロースのヒドロキシ基はエステル化されて、トリアセチルセルロースになる。  
トリアセチルセルロースのエステル結合を部分的に加水分解して繊維にしたものを  という。また、セルロースを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、二硫化炭素と反応させると、アルカリ水溶液に溶けるようになり、 とよばれる粘性の高い溶液が得られる。これを細孔から希硫酸中に押し出して、繊維を再生したものが  である。

セルロースを銅アンモニア溶液に溶かし、これを希硫酸中に押し出して、繊維を再生したものが  であり、 とよばれる。

問1  ~  に適切な語句を記せ。

問2 下線部の反応でトリアセチルセルロースを28.8 g 得るためには、セルロースは何 g 必要か。有効数字3桁で示せ。

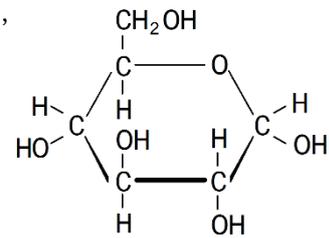
問3 セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、ヒドロキシ基の一部がエステル化されたニトロセルロースを生じる。いま、セルロース9.0 g からニトロセルロース14.0 g が得られた。このとき、セルロース分子中のヒドロキシ基でエステル化されなかったものは、ヒドロキシ基全体の何%にあたるかを計算せよ。ただし、小数点以下を切り捨てよ。

(2000年 立命館大)

## <演習問題>

### 【1】

デンプンは多数の  $\alpha$ -グルコースが結合した高分子化合物で、枝分かれのない直鎖状デンプンをアミロースという。右図に  $\alpha$ -グルコースの構造を示す。アミロースを使った実験に関する次の文章を読み、問に答えよ。ただし、有効数字は3桁として計算せよ。



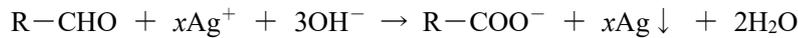
$\alpha$ -グルコースの構造式

#### [実験]

ビーカーにアミロースを入れ、ガラス棒で攪拌しながら熱水を加えて溶かし、200 mL の溶液とした。このアミロース溶液の浸透圧を 27.0 °C で測定すると  $1.80 \times 10^3$  Pa であった。また、このアミロース溶液に (ア) 希硫酸を加えて煮沸し、冷却後に炭酸ナトリウムの粉末を泡が出なくなるまで加えた。 その後に (イ) アンモニア性硝酸銀溶液を加えると、銀が 12.5 g 析出した。

問1 水溶液中でグルコースは環状構造だけでなく、一部が鎖状構造になるため下線 (イ) の反応が進行する。グルコースの鎖状構造を書け。また、溶液中には鎖状構造のグルコースは微量しか存在しないが、最終的には溶液中のすべてのグルコースについて下線 (イ) の反応が進行する。それはなぜか。理由を述べよ。

問2 下線 (イ) の反応は、一般に次の式で示すことができる。



グルコース 1 mol から  $x$  [mol] の銀が析出する。 $x$  にあてはまる数字はいくつか。

また、下線 (ア) の操作により生成したグルコースは何 g であったか。

問3 この実験で使ったアミロースの平均重合度と平均分子量を求めよ。

(2003年 お茶の水女子大)

<memo>

## ◆第3回 高分子化合物③(アミノ酸)◆

### ■アミノ酸とタンパク質■

#### ●アミノ酸

タンパク質を加水分解すると多数のアミノ酸が得られる。

#### ○ $\alpha$ -アミノ酸

アミノ酸：分子中にアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) とカルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) をもつ化合物。

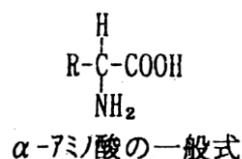
$\alpha$ -アミノ酸：アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素原子に結合しているもの。

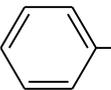
タンパク質を加水分解すると  $\alpha$ -アミノ酸が得られ、 $\alpha$ -アミノ酸は約 20 種が知られている。グリシン以外の  $\alpha$ -アミノ酸には光学異性体が存在する。

中性アミノ酸：アミノ基とカルボキシル基を 1 個ずつもつもの。

酸性アミノ酸：側鎖 R の部分にカルボキシル基をもつもの。

塩基性アミノ酸：側鎖 R の部分にアミノ基をもつもの。



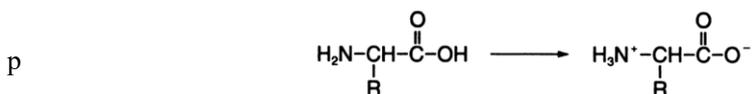
分類	名称	略号	構造式		特徴
			側鎖	共通部分	
中性 アミノ酸	グリシン	Gly	H	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	最も簡単なアミノ酸 光学異性体なし
	アラニン	Ala	CH <sub>3</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	タンパク質に広く分布する。
	フェニルアラニン (必須アミノ酸)	Phe	 —CH <sub>2</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	タンパク質に広く分布。ベンゼン環をもつ。
	チロシン	Tyr	 —CH <sub>2</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	牛乳のタンパク質に多い。フェノール性—OH あり。
	システイン	Cys	HS—CH <sub>2</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	毛, 羊毛, 爪のタンパク質 (ケラチン) に多い。システイン同士でジスルフィド結合 (S—S) を形成することで, タンパク質の三次構造に寄与。
酸性 アミノ酸	グルタミン酸	Glu	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	小麦のタンパク質に多い。
塩基性 アミノ酸	リシン (必須アミノ酸)	Lys	H <sub>2</sub> N—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	—CH(NH <sub>2</sub> )COOH	肉のタンパク質に多い。

### ○アミノ酸の性質

アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）は塩基性を示し、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）は酸性を示すので、アミノ酸は酸と塩基の両方の性質を持っている。

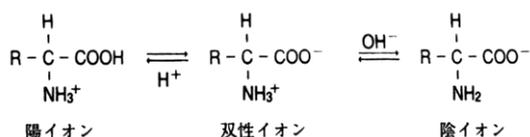
双性イオン：アミノ酸の結晶や水溶液中では、分子中で $-\text{COOH}$  から $-\text{NH}_2$  の非共有電子対へと $\text{H}^+$ が移動（=中和）して分子内塩の構造をとっている。

このとき生じた $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ のように、同一の分子内に正電荷と負電荷が共存したイオンを双性イオンという。アミノ酸の結晶ではアミノ酸分子が双性イオンになっているので、分子結晶にもかかわらずイオン結晶のような性質を示し、融点が比較的高く、水に溶けやすい。



### ○アミノ酸の電離平衡

アミノ酸の水溶液では、陽イオン、双性イオン、陰イオンが右で示すような平衡状態にあり、水溶液のpHによって



それらの比率は変化する。中性付近では、ふつう双性イオンが最も多く存在し、陽イオンと陰イオンは少ししか存在しない。

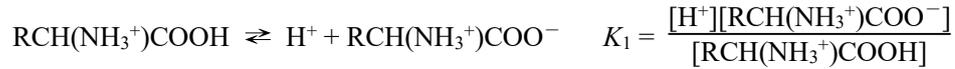
しかし、アミノ酸の水溶液を酸性にすると液中には陽イオンが多くなり、一方、塩基性になると陰イオンが多くなる。（※電気泳動で確認できる）

等電点：pHがある値に達したとき、アミノ酸の陽イオン、双性イオン、陰イオンの

共存する平衡混合物の電荷が全体として0になる。このときのpHをそのアミノ酸の等電点という。等電点では、ほとんどのアミノ酸は電氣的に中性な双性イオンの状態になっているが、溶液中にわずかに残っている陽イオンと陰イオンの濃度も必ず等しくなっている。

<等電点の求め方>

中性アミノ酸の陽イオン  $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$  を2価の酸とみると、次式のように2段階に電離し、電離平衡が成立する。



等電点ではアミノ酸全体で電荷の総和が0なので、中性アミノ酸では陽イオンの濃度  $[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]$  と陰イオンの濃度  $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]$  が互いに等しい。

$K_1$  と  $K_2$  の積をとると、

$$\begin{aligned} K_1 \times K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]} \end{aligned}$$

これに陽イオンと陰イオンの濃度が等しいという条件を入れると、中性アミノ酸の等電点では次式が成立する。 $K_1 \times K_2 = [\text{H}^+]^2$

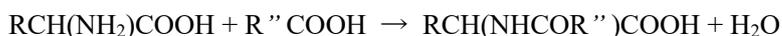
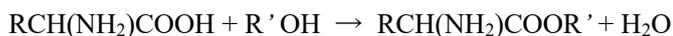
<等電点前後の pH>

等電点の pH より小  $\Rightarrow$  陽イオン 多

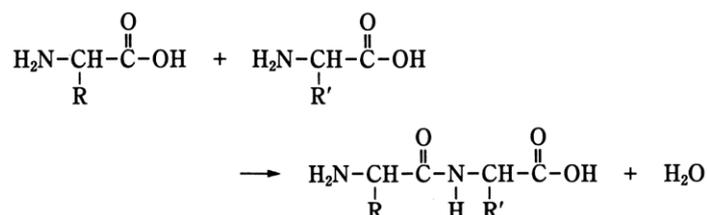
等電点の pH より大  $\Rightarrow$  陰イオン 多

### ○アミノ酸の縮合反応

$\alpha$ -アミノ酸はカルボキシル基とアミノ基をあわせもっているため、アルコールと縮合してエステルを形成し、カルボン酸と縮合してアミドを形成できる。



ペプチド結合：アミノ酸どうしで一方のカルボキシル基と他方のアミノ基の間で縮合してアミドを形成できる。アミノ酸どうしが縮合して形成されるアミド結合は特別にペプチド結合という。



ジペプチド：2分子のアミノ酸が縮合してできたペプチド。ジペプチドには両端にアミノ基とカルボキシル基が残っているため、さらにアミノ酸と縮合することができ、次々とペプチド結合でつながった構造の化合物をつくることができる。

トリペプチド：3分子のアミノ酸が縮合してできたペプチド。

ポリペプチド：多数のアミノ酸が縮合してできたペプチド。タンパク質はポリペプチドと考えてよい。

※ペプチドの末端には、縮合に使われなかった遊離のアミノ基とカルボキシル基が存在する。アミノ基の残った末端をN末端、カルボキシル基の残った末端をC末端という。

### ○アミノ酸の検出反応

ニンヒドリン反応：カルボキシル基とアミノ基を持つ化合物にニンヒドリンを加えると赤紫～青紫色になる。この反応をニンヒドリン反応といい、アミノ酸やタンパク質で呈色するため検出に用いられる。

### ●タンパク質

#### ○タンパク質の分類

単純タンパク質： $\alpha$ -アミノ酸だけからできているタンパク質。

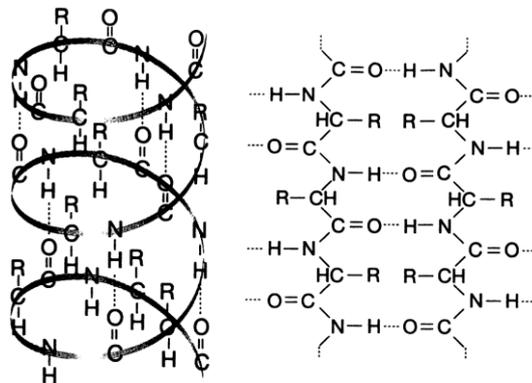
複合タンパク質：アミノ酸以外に無機化合物や有機化合物が結合したタンパク質。

### ○タンパク質の一次構造

同じ種類のタンパク質では、構成するアミノ酸の数や種類だけでなく、その配列順序も一定に決まっている。ポリペプチド鎖中でのアミノ酸の配列順序は、タンパク質の構造を決定する最も基本的な要素なので、タンパク質の一次構造という。

### ○タンパク質の二次構造

タンパク質の基本的な立体構造は、ポリペプチド鎖に含まれる規則正しく繰り返されるペプチド結合の間で  $C=O \cdots H-N$  のように水素結合を形成し、全体がらせん構造を形成した  $\alpha$ -ヘリックスと数本のポリペプチド鎖が同様の結合で平行に並んで板状の形状となった  $\beta$ -シートがあり、これらの構造を



組み合わせて全体でそのタンパク質に固有の形をつくっている。これらはタンパク質中にしばしば現れる基本構造であり、タンパク質の二次構造とよばれる。

### ○タンパク質の三次構造

$\alpha$ -ヘリックス構造をとったポリペプチド鎖は、さらに複雑に折りたたまれて球状に近い特有な立体構造をとる。このような構造を、タンパク質の三次構造という。タンパク質の三次構造は、ポリペプチド鎖にある側鎖-Rの部分に働くさまざまな相互作用（イオン結合、水素結合、ジスルフィド結合など）によってつくられる。

### ○タンパク質の四次構造

三次構造が形成されて、タンパク質の形が決まると、その形に応じた機能をもつ。三次構造をもつポリペプチドが集合して大きな集合体をつくることがある。こうしてできた構造を、タンパク質の四次構造という。

### ○タンパク質の反応

塩析：水に溶かすと親水コロイドの溶液となるので、 $NaCl$ 、 $Na_2SO_4$ などの電解質を多量に加えると、タンパク質が沈殿する。

タンパク質の変性：タンパク質を加熱したり、強酸やアルコール、

重金属イオン ( $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ など) を加えると凝固する。

これをタンパク質の変性といい、ふたたびもとにもどらないことが多い。ゆで卵ややけどは熱によるタンパク質の変性の例である。

○タンパク質の検出反応

ビウレット反応：タンパク質に NaOH 水溶液と CuSO<sub>4</sub> 水溶液を加えると紫色になる。

この反応はペプチド結合が2つ以上あると起こる。(ジペプチドでは起こらない。)

キサントプロテイン反応：ベンゼン環を含むアミノ酸やタンパク質に、濃硝酸を加えて加熱すると、ベンゼン環のニトロ化が起こるため黄色になる。さらに、アンモニア水などを加えて塩基性になると、橙黄色になる。

硫黄反応：硫黄原子を含むアミノ酸やタンパク質に、水酸化ナトリウムを加えて加熱し、さらに酢酸鉛水溶液を加えると、硫化鉛(II)の黒色沈殿が生成する。

○酵素

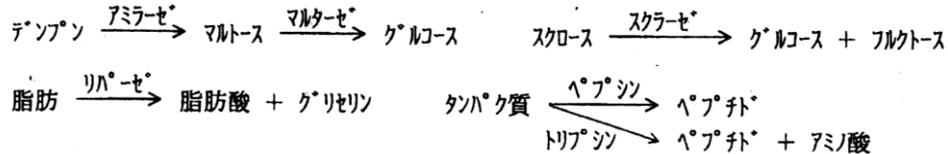
生物の体内では多数の複雑な反応が起こっているが、これらの反応がスムーズに進むのは、触媒となる物質が存在するからである。生体内の反応で触媒となる物質を酵素という。

最適温度：酵素が最もよく働く温度。35～50℃が多い。

最適 pH：酵素が最もよく働く pH。

基質特異性：酵素はタンパク質を主体とした物質であり、1種類の酵素は特定の反応しか関与しない。すなわち、1つの酵素は特定の分子としか反応しない。これを酵素の基質特異性という。よって、生物の体内には多数の酵素が存在する。

<酵素の例>



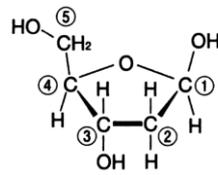
## ■核酸■

### ●核酸

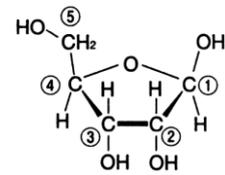
DNA：デオキシリボースの5位および3位の

ヒドロキシ基とリン酸が次々とエステルを形成してできた骨格のうち、デオキシリボースの1位のヒドロキシ基と、それぞれ4種類の核酸塩基アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、チミン (T) のN-Hの間で水がとれて1位のC原子に核酸塩基が結合したもの

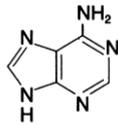
デオキシリボース



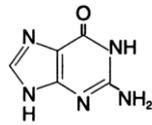
リボース



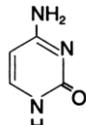
RNA：リボースの5位および3位のヒドロキシ基とリン酸が次々とエステルを形成してできた骨格のうち、リボースの1位のヒドロキシ基と、それぞれ4種類の核酸塩基アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、ウラシル (U) のN-Hの間で水がとれて1位のC原子に核酸塩基が結合したもの



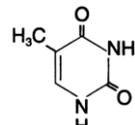
アデニン



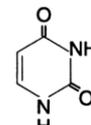
グアニン



シトシン



チミン



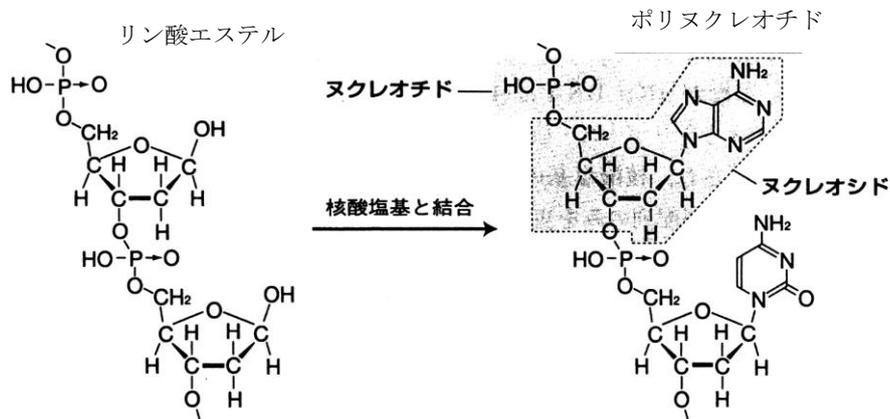
ウラシル

ヌクレオシド：デオキシリボースまたはリボースが核酸塩基と結合した構造単位。

ヌクレオチド：ヌクレオシドとリン酸が縮合した構造単位。

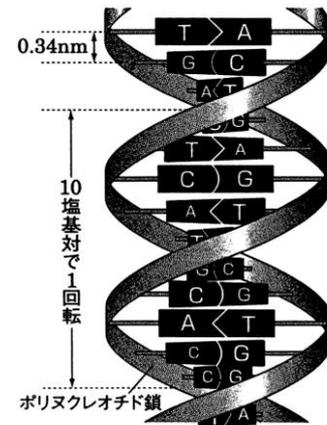
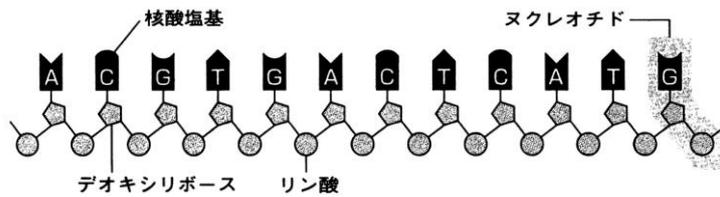
ポリヌクレオチド：ヌクレオチドがリン酸エステルを次々と形成して縮合した高分子。

<例>デオキシリボースに核酸塩基としてアデニンとシトシンが結合した状態



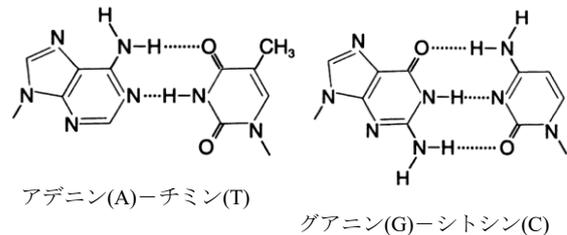
○DNA (デオキシリボ核酸)

生体内で主に細胞核の中に存在し、遺伝情報を保持、伝達するはたらきをする。

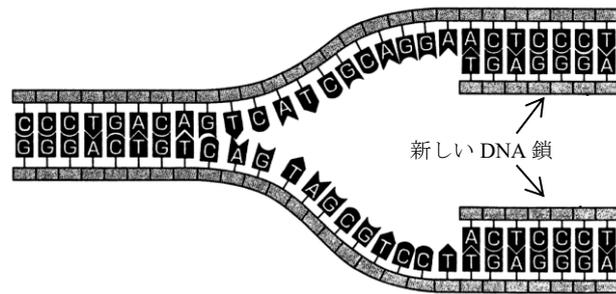


二重らせん構造：DNAは、親水性の糖とリン酸が外側に、疎水性の塩基が内側になるように、2本のポリヌクレオチド鎖が互いに逆方向からねじれ合って、1本の二重らせんをつくる。

相補性：2本のポリヌクレオチド鎖は、塩基部分で水素結合を形成して安定化している。アデニン(A)ーチミン(T)、グアニン(G)ーシトシン(C)と決まったペアで塩基対を形成している。



DNAの複製：2本鎖が分離して、核酸塩基が外に現れると、それに新しいヌクレオチドがアデニンに対しチミン、シトシンに対しグアニンが相補的にそれぞれの鎖に並んで、2本の新しい鎖が伸びていく。そうすると、新しい2本の鎖は、1本が遺伝情報を担う鎖と対になる鋳型の鎖、もう1本は鋳型の対になる遺伝情報を担う鎖が同時に複製される。こうして、2つの全く新しい2本鎖からなるDNAの二重らせんができる(半保存的複製)。



○RNA (リボ核酸)

細胞核の外側に存在し、DNA の保持している遺伝情報をもとに、生体内で種に固有のタンパク質を合成する際に遺伝情報を伝えたり翻訳したりアミノ酸を運搬したりする。

DNA と異なり 1 本の鎖で存在し、生体内でその役割が終わると容易に分解され、必要に応じて合成・分解される。

- mRNA (伝令 RNA, メッセンジャーRNA) : DNA の遺伝情報をリボソームに伝達する。
- rRNA (リボソーム RNA) : タンパク質合成を行う細胞の器官であるリボソームをつくる。
- tRNA (転移 RNA, 運搬 RNA, トランスファーRNA) : アミノ酸をリボソームに運び、タンパク質のアミノ酸配列を決める。

<タンパク質の合成>

(i) 転写 : 核に含まれる DNA の二重らせんのうち、必要な部分だけがほどかれ、そのうちの 1 本を鋳型としてこれと相補的な塩基配列をもつ mRNA が合成される。

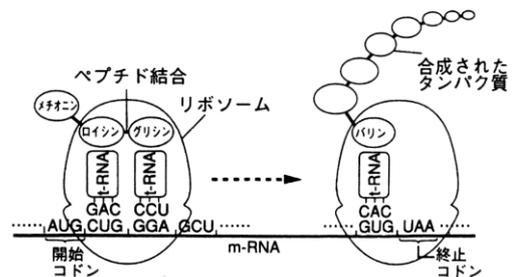
転写の際の塩基の相補性	
DNA	mRNA
アデニン(A)	→ ウラシル(U)
グアニン(G)	→ シトシン(C)
シトシン(C)	→ グアニン(G)
チミン(T)	→ アデニン(A)

(ii a) mRNA は核から外にでてタンパク質合成の場であるリボソームと結合する。

(ii b) tRNA は細胞内に散らばっている個々のアミノ酸を拾い集めて、mRNA の結合したリボソームまで運搬する。

(iii) 翻訳 : リボソームで mRNA と、mRNA のコドンと相補的なアンチコドンを持つ tRNA が結合する。

コドン : mRNA にある 3 個の塩基配列の組 (遺伝暗号)



④ tRNA の端についているアミノ酸を連結させて、ポリペプチド鎖を合成させ、タンパク質が作られる。

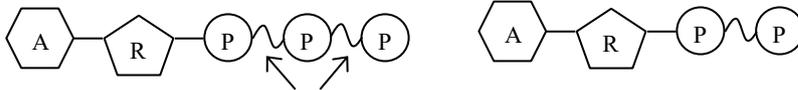
## ■代謝■

### ●代謝

#### ○エネルギー代謝

代謝：生体内の化学変化。同化（合成）と異化（分解）がある。

ATP：生体内でエネルギー代謝の仲立ちを行う物質。

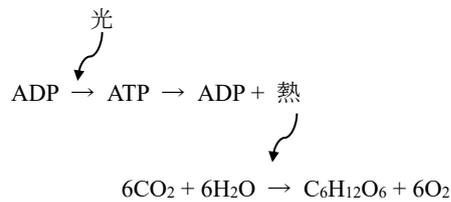


高エネルギーリン酸結合

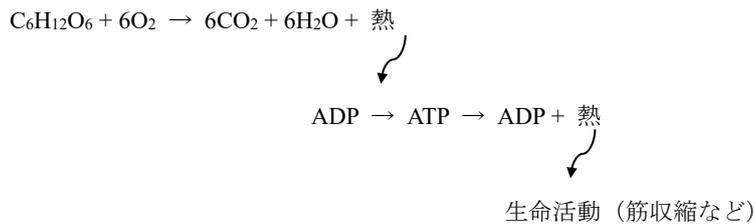
A：アデニン(塩基), R：リボース(C<sub>5</sub>の単糖), P：リン酸

#### ○糖類の代謝

光合成：葉緑体をもつ植物が、光エネルギーによって二酸化炭素と水から糖類を合成（同化）する反応。



呼吸：呼吸によってグルコースが分解（異化）され、エネルギーが取り出される。



- 好気呼吸：酸素が必要。グルコース 1 分子あたり 38 分子の ATP が生成。
- 嫌気呼吸：酸素が不要。アルコール発酵や乳酸発酵があり、いずれもグルコース 1 分子あたり 2 分子の ATP が生成。

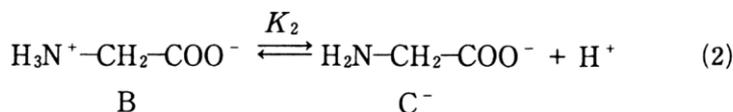
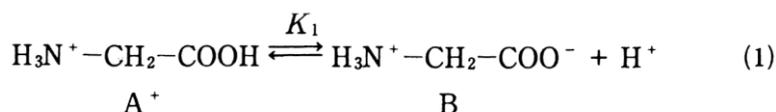
<例>アルコール発酵： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，  
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，  
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の文を読んで、問1、問2に答えよ。

最も簡単なアミノ酸であるグリシンの水溶液中では、2種のイオン  $A^+$  および  $C^-$  と双性イオン  $B$  との間に、次に示す平衡関係がある。



ここで、(1)、(2)式の電離定数は、 $K_1 = 10^{-2.3} \text{mol/l}$ ， $K_2 = 10^{-9.7} \text{mol/l}$  とする。

$K_1$ ， $K_2$  および水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を用いると、 $A^+$  の濃度  $[A^+]$  は、

$$[A^+] = \boxed{\text{あ}} \times [B] \quad (3)$$

$C^-$  の濃度  $[C^-]$  は、

$$[C^-] = \boxed{\text{い}} \times [B] \quad (4)$$

と表される。この溶液において、 $[A^+]$  と  $[C^-]$  とが等しいときの pH の値をグリシンの等電点という。したがって、グリシンの等電点は ( a ) と計算される。

いま、グリシン 1.0mol を含む水溶液に、塩化水素 0.50mol を含む塩酸を加えて、1.0 L とする。その結果、(1)式と(2)式の平衡が移動する。この状態では、陽イオン  $\boxed{\text{う}}$  と陰イオン  $\boxed{\text{え}}$  の濃度が高くなり、他の陽イオンと陰イオンの濃度は、無視できるほど低くなる。したがって、 $\boxed{\text{う}}$  と  $\boxed{\text{え}}$  とが等モル存在することになり、この溶液の pH は ( b ) と求められる。

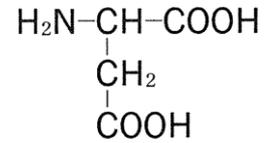
問1 文中の  $\boxed{\text{あ}}$  ～  $\boxed{\text{え}}$  に適した式または記号を記入せよ。

問2 文中の ( a )，( b ) に適した数値を記入せよ。ただし、数値は2けたで記せ。

(1987年 京都大)

【2】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

ある人工甘味料 A は、ショ糖の約 180 倍も甘いので、最近、清涼飲料水などの甘味料としてよく使用されているものである。A は、 $\alpha$ -アミノ酸の一種であるアスパラギン酸と、別の  $\alpha$ -アミノ酸 B のメチルエステルからできているジペプチドである。



(アスパラギン酸)

- (1) アスパラギン酸には不斉炭素原子が存在する。  
アスパラギン酸の両光学異性体を、不斉炭素原子を中心に立体的に書け。
- (2) アスパラギン酸の  $\text{pH}=1$  の酸性水溶液中でのイオンの状態 (ア)、および  $\text{pH}=10$  のアルカリ性水溶液中でのイオンの状態 (イ) を、それぞれ構造式で書け。
- (3)  $\alpha$ -アミノ酸 B は、炭素、水素、酸素、窒素のみで構成される。元素分析の結果、B 5.00 g 中には、炭素 3.28 g、水素 0.336 g、窒素 0.424 g が含まれていることがわかった。B の組成式を書け。
- (4)  $\alpha$ -アミノ酸 B のみからなるジペプチドの分子量は、312 である。 $\alpha$ -アミノ酸 B の分子式を書け。
- (5) ある測定の結果、 $\alpha$ -アミノ酸 B の分子内にはベンゼン環が存在するが、メチル基は存在しないことがわかった。B の構造式を書け。
- (6)  $\alpha$ -アミノ酸 B のメチルエステルとアスパラギン酸とが脱水縮合すると、アミド結合をもつ 2 種類の化合物を生じる。そのうち甘味をもつジペプチド A は、アスパラギン酸由来の  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  部分がそのまま残っている。A の構造式を書け。
- (7) グリシン、アラニン、およびフェニルアラニンからなる鎖状のトリペプチドには、何種類の構造異性体が存在するか。アラニンおよびフェニルアラニンは各々単一の光学異性体として、数字で答えよ。

(1994 年 大阪市大)

【3】次の文章を読み、下の問いに答えよ。

ペプチドは、示性式  $H_2N-CHR-COOH$  で示される  $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合で連結したものである。

右図に示すように示性式の側鎖 R 以外のアミノ基、カルボキシ基をもつアミノ酸をそれぞれ N 末端、C 末端とよぶことにする。あるペプチド X は右表に示す 9 種類のアミノ酸によって構成されている。このペプチド X のアミノ酸結合順序（アミノ酸配列）を決定するために実験を行い、次の（1）～（4）の結果を得た。

酵素 A

アミノ酸—アミノ酸—Lys—アミノ酸—アミノ酸  
 (N末端) (C末端)

アミノ酸	略号	分子量	1分子中の窒素原子数
アラニン	Ala	89	1
アルギニン	Arg	174	4
グリシン	Gly	75	1
グルタミン酸	Glu	147	1
セリン	Ser	105	1
チロシン	Tyr	181	1
プロリン	Pro	115	1
リシン	Lys	146	2
ロイシン	Leu	131	1

ただし、ベンゼン環を含むアミノ酸は Tyr のみである。

- (1) ペプチド X は、表に示す 9 種類のアミノ酸が各 1 個ずつペプチド結合で連結していた。
- (2) ペプチド X の N 末端は Ala で、C 末端は Glu であった。
- (3) 図に示すように、酵素 A はペプチドを Lys のカルボキシ基側で加水分解により切断する。ペプチド X をこの酵素 A で切断すると、2 種類のペプチド A1, A2 が得られた。A1 に含まれているアミノ酸は Gly, Tyr, Glu, Ser の 4 種類であった。A2 には残りの 5 種類のアミノ酸が含まれ、その N 末端から Ala, Leu, Arg の順序の配列であることが判明した。
- (4) 酵素 B は、ペプチドをベンゼン環を含むアミノ酸のカルボキシ基側で加水分解により切断する。ペプチド X を酵素 B で切断したところ、B1, B2 の 2 種類のペプチドが得られた。B2 はビウレット反応を示さず、その N 末端は Ser であることが判明した。

問 1 ペプチド X の窒素含有率 [%] はいくらか。ただし、小数点以下は四捨五入せよ。

問 2 ペプチド X に含まれるアミノ酸の中で、光学異性体をもたないアミノ酸がある。

強アルカリ性水溶液中におけるそのアミノ酸の主なイオンの状態を示性式で示せ。

問 3 A1, A2, B1, B2 のペプチドの中で、濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えてアルカリ性になると橙黄色を呈する反応が陽性なものをすべて列挙せよ。

問 4 上記（1）～（4）の結果から、ペプチド X のアミノ酸配列を次の例にしたがって略号で示せ。

例：Glu を N 末端、Lys を C 末端に Glu, Arg, Lys の順序で連結しているペプチドのアミノ酸配列は Glu—Arg—Lys と記す。

(千葉大)

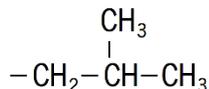
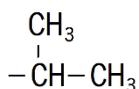
## <演習問題>

### 【1】

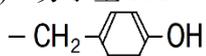
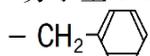
燃焼系アミノ酸など、アミノ酸の作用についていろいろと明らかになってきている。また、比較的分子量のペプチドも栄養食品の分野でも興味をもたれている。

テトラペプチド X と Y について調べたところ、いずれも構成アミノ酸としてグリシン 2 分子を含み、残り 2 分子の構成アミノ酸は下の(a)~(e)のいずれかであることがわかった。下の(a)~(e)には、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$  おけるそれぞれの R とそのアミノ酸の分子量を示してある。テトラペプチド X, Y の分子量はともに 349~360 であり、X はキサントプロテイン反応を起こさなかったが、Y はキサントプロテイン反応を起こした。

(a) 分子量 89      (b) 分子量 117      (c) 分子量 131



(d) 分子量 165      (e) 分子量 181



- (1) (a)~(e)のうちキサントプロテイン反応を起こすものをすべて選べ。
- (2) グリシンの構造式を記せ。
- (3) テトラペプチド X, Y に含まれるグリシン以外のアミノ酸の記号(a)~(e)を記せ。
- (4) テトラペプチド Y で存在する異性体の数を記せ。ただし、光学異性体については考えなくてよい。
- (5) 1分子のテトラペプチド X の両端のアミノ基とカルボキシ基を縮合させて環状構造にした。この環状テトラペプチドで存在する異性体の数を、(i)光学異性体について考えない場合 (ii)存在する可能性のある光学異性体をすべて考える場合、に分けて記せ。

(2006年 名古屋工業大)

<memo>

## ◆第4回 高分子化合物④(タンパク質)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，  
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，  
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の文を読んで、問1～問6に答えよ。

タンパク質は一定の順序で $\alpha$ -アミノ酸が①アミド結合によって連結してつくられた高分子である。この場合のアミド結合は特に[ア]結合とよばれる。タンパク質分子の三次元構造は、基本的には空間的に近接した[ア]結合間における[イ]原子と[ウ]原子の間の[エ]によって形作られる。また、 $\alpha$ -アミノ酸の側鎖にある官能基が作る結合もタンパク質の形や性質を決めるのに重要である。その中には、硫黄原子を有する $\alpha$ -アミノ酸である[オ]どうしの間に作られる[カ]結合のような共有結合や、正電荷をもつ基と負電荷をもつ基の間の[キ]結合がある。②タンパク質の水溶液に様々な処理を施すと、[ア]結合は切れずに、分子の三次元構造が変化し、その性質が変わることがある。これをタンパク質の[ク]という。

生体での化学反応を触媒するタンパク質は[ケ]とよばれる。例えば、[ケ]の中には $\alpha$ -アミノ酸のカルボキシル基を水素原子に置き換える反応を触媒するものがある。側鎖に官能基をもたないある $\alpha$ -アミノ酸がこの反応を起こすと、不斉炭素原子を一つもつアミンAを生じる。アミンAの分子式は $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ である。

問1 [ア]～[ケ]に適切な語句を入れよ。

問2 下線部①の形式で作られる合成高分子に、6-ナイロン(ナイロン-6)がある。その構造式を記せ。

問3 下線部②に述べられた処理にはどのようなものがあるか。異なる三つの処理をそれぞれ10字以内で解答欄(i)～(iii)に記せ。

問4 アミンAの構造式を記せ。

(1999年 京都大)

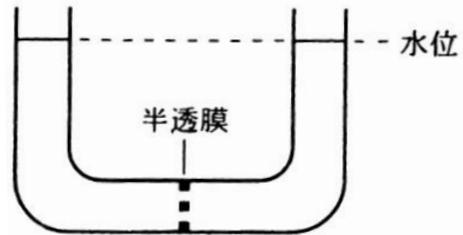
【2】次の文章を読んで、問1～4に答えよ。

A～Eは、以下の物質（ア）～（オ）のいずれかを溶解した水溶液である。

- （ア）ペプチドを加水分解する酵素      （イ）糖類を加水分解する酵素  
（ウ）トリペプチド      （エ）デンプン  
（オ）グルコース

これらの水溶液について、以下の実験を行った。

- （1）水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅（Ⅱ）水溶液を加えたところ、A、BおよびDは赤紫色を示した。
- （2）フェーリング液を加え加熱したところ、Eは赤色の沈殿物を生じた。
- （3）図のU字管は、分子量約3000以下の分子が通過する半透膜で仕切られている。U字管の半透膜より左側にA～Eいずれかの溶液を、右側に同量の水を入れしばらく静置したところ、AまたはEを入れた場合は左右の水位に差がなく、他の場合は左側の水位が高くなった。
- （4）Cに少量のBまたはDを混合したものをU字管の半透膜より左側に入れ、右側に同量の水を入れたところ、どちらもいったん左側の水位が上昇した。その後、Bと混合したものは上昇した水位が徐々に低下した。



問1 A、B及びCはそれぞれどの水溶液か。（ア）～（オ）の記号で答えよ。

問2 AにB～Eのいずれかを加えて静置した後、加えたものを除去した。その溶液を用いて（1）の反応を行ったところ、赤紫色は示さなくなった。加えたものを選び、B～Eの記号で答えよ。

問3（4）の実験でBと混合したものについて、上昇した水位が低下したあと、U字管の右側の溶液は次のどの反応に陽性であると考えられるか。（a）～（d）の記号で答えよ。

- （a）銀鏡反応      （b）キサントプロテイン反応  
（c）ヨウ素デンプン反応      （d）ニンヒドリン反応

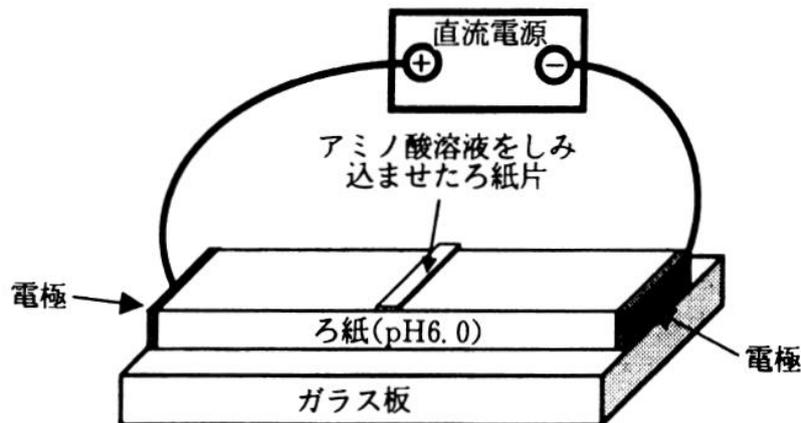
問4 Bを高温に加熱した後に、（4）と同様の実験を行ったところ、水位の低下が見られなくなった。水位が低下しなくなった理由を20字以内で説明せよ。

（2003年 神戸大）

【3】次の文章を読んで、問1～3に答えよ。

1分子中に〔ア〕基と〔イ〕基をもつ化合物をアミノ酸という。アミノ酸のうち、これら2つの官能基が同一の炭素原子に結合しているものは、〔ウ〕-アミノ酸という。〔ウ〕-アミノ酸は〔ア〕基があるので酸の性質を、また〔イ〕基があるので塩基の性質を示す。〔ウ〕-アミノ酸の中で最も簡単な構造をもつグリシンは、酸性水溶液中では〔a〕、アルカリ性水溶液中では〔b〕の構造をとっている。このように〔ウ〕-アミノ酸は両性のため、その水溶液に直流電流を通すと等電点より高いpHでは〔エ〕極の方に移動する。ここで等電点とは、水溶液中でアミノ酸の正、負の両電荷が釣り合うときのpHのことである。

そこで、図に示すような装置を用いて、アラニン〔 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})-\text{CH}_3$ 〕とグルタミン酸〔 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 〕を含む混合溶液の電気泳動実験を行った。一方のアミノ酸の等電点であるpH6.0に調整された緩衝液に浸したろ紙をガラス板にのせ、両端に図のように電極を接続する。その中央に混合溶液をしみ込ませたろ紙片を置き、約10～15分間直流電流を通电した。その後、混合溶液をしみ込ませたろ紙片を取り除き、ニンヒドリン溶液を噴霧して温めると、ろ紙の中央部付近と陽極側に青紫色の2本のバンドが現れた。



問1 空欄〔ア〕～〔エ〕に適切な語句または記号を、〔a〕および〔b〕には構造式を記入せよ。

問2 下線部でバンドが2本に分かれた理由を書け。

問3 下線部の2本のバンドのうち、中央部付近に位置したアミノ酸Aとグリシンを原料として、単一のポリペプチドを合成した。このポリペプチド51.6gを加水分解すると、アミノ酸A 26.7gとグリシン37.5gを生じた。

- (1) 加水分解に必要な水の物質量を求めよ。
- (2) ポリペプチドの分子量を求めよ。
- (3) ポリペプチド1分子中のペプチド結合の数を求めよ。

(2000年 神戸大)

<演習問題>

【1】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、グリシンとアラニンの分子量はそれぞれ75, 89とする。

加水分解によって、アミノ酸以外に糖、リン酸、脂質などの物質も同時に生成するタンパク質を複合タンパク質と呼ぶ。ある生物から単離した複合タンパク質を酵素により部分的に加水分解すると、4個の $\alpha$ -アミノ酸からなる鎖状のペプチド

(テトラペプチド)に脂肪酸Cがアミド結合(-CO-NH-)した分子量500以下の化合物Aが得られた。この化合物Aの構造を明らかにするため、以下の実験を行った。

[実験1] 化合物Aを完全に加水分解してペプチドを構成するアミノ酸を調べると、グリシンとアラニンの2種類のみであった。

[実験2] 化合物Aを部分的に加水分解すると、二種類の化合物(ジペプチドBと直鎖脂肪酸C)のみが得られた。また、ジペプチドBと直鎖脂肪酸Cの物質量の比は2:1であった。

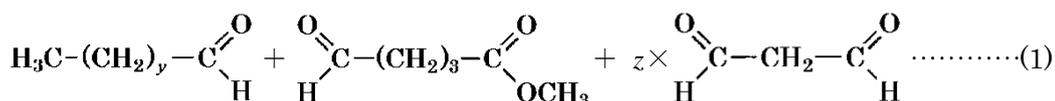
[実験3] ジペプチドBを加水分解すると2種類のアミノ酸が得られた。

ジペプチドBの末端のアミノ基を含むアミノ酸は旋光性を示さなかった。

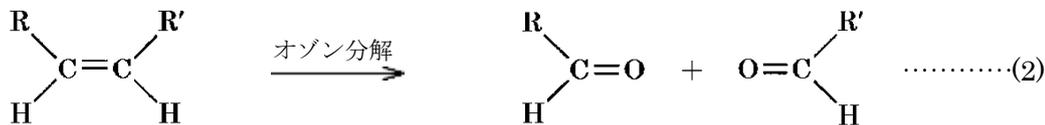
[実験4] 10.0 mgの脂肪酸Cに白金触媒存在下で水素を加えると、標準状態で2.00 mLの水素が反応し、分子量Mの直鎖飽和脂肪酸Dが得られた。

[実験5] 脂肪酸Cをメタノールと反応させてエステル化した後にオゾン分解すると、式(1)のように3種類のアルデヒドが得られた。

脂肪酸Cのエステル  $\xrightarrow{\text{オゾン分解}}$



オゾン分解は、式(2)のように、C=C二重結合をもつ化合物をオゾンと反応させた後、亜鉛で還元することによって、カルボニル化合物に分解する方法である。



(R, R'は原子団を表す)

- 問1 一般に、グリシンとアラニンの2種類のアミノ酸からなる鎖状のテトラペプチドを考えた場合、可能なアミノ酸の結合順序は全部で何通りあるか。ただし光学異性体の区別は問わない。
- 問2 実験1~3の結果より導かれる化合物Aのペプチド部分に相当するテトラペプチドの構造式を記し、脂肪酸Cがアミド結合により結合している窒素原子を丸で囲め。アミノ酸の光学異性体の構造は区別しなくてよい。
- 問3 実験4の結果から決定される脂肪酸Cに含まれる二重結合の数を、脂肪酸Dの分子量  $M$  を用いて記せ。
- 問4 直鎖飽和脂肪酸の示性式は、一般に  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  と表わせる。脂肪酸Dの分子量  $M$  を求めよ。
- 問5 実験5における脂肪酸Cのエステルのオゾン分解における式(1)を  $y, z$  に適切な数字をあてはめて完成させ、脂肪酸Cの構造式を記せ。なお、二重結合の幾何異性についてはシス体のみを記せ。

(2013年 大阪大)

【2】アミノ酸とペプチドに関する以下の文(A)～(C)を読んで、問1～問5に答えよ。

(A)  $\alpha$ -アミノ酸は図1の構造式で示され、一般にL型およびD型の一对の光学異性体が存在する。①アミノ酸は水溶液中で数種のイオン構造をとり、それらの存在比は溶液のpHに依存する。

2個のアミノ酸分子の間で、一方の分子のカルボキシル基と他方の分子のアミノ基の部分により生じたアミド結合がペプチド結合である。複数のアミノ酸分子が、順次、ペプチド結合により結合した化合物をペプチド、多数重合したものを特にポリペプチドとよぶ。 $\alpha$ 炭素原子に結合したアミノ基をもつ末端がN末端、カルボキシル基をもつ末端がC末端である。

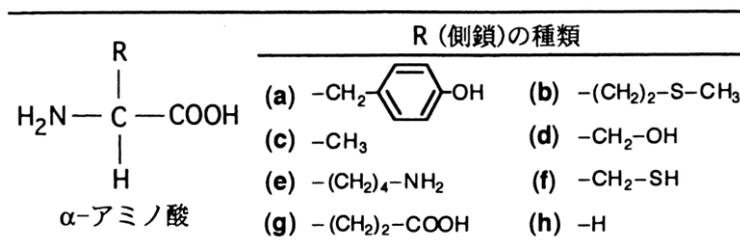


図 1

(B) 生体にひろく分布するグルタチオンは、(i) 鎖状トリペプチドで、図1に示したアミノ酸のうちの3つ(X, YおよびZ)から構成され、(ii) 通常のペプチド結合のほかに、図1のR(側鎖)に含まれる官能基が関与するアミド結合により、アミノ酸どうしが結合している。(iii) ②アミノ酸Xは分子間でジスルフィド結合を形成して2量体となることができる。(iv) アミノ酸Yは不斉炭素原子をもたない。(v) 1molのアミノ酸Zを完全にエステル化するには、2molのメタノールが必要である。(vi) グルタチオンを部分加水分解すると、アミノ酸XおよびYからなるジペプチドが得られ、そのN末端はアミノ酸Xであった。(i)～(vi)の知見よりグルタチオンの構造式がわかる。

2分子のグルタチオンは、アされるとジスルフィド結合が形成されて2量体となり、この2量体はイされると単量体に戻る。このような単量体と2量体の間の相互変換は、グルタチオンが生体内で機能するために必要な化学変化である。

(C) 複数のポリペプチドの間で架橋構造が形成されているタンパク質 P の、細胞内での合成過程を考える。まず 110 個の  $\alpha$ -アミノ酸が、ペプチド結合により重合して 1 本のポリペプチドが合成される。次に、ある酵素により、A24 (最初に合成されたこのポリペプチドの N 末端から数えて 24 番目のアミノ酸を A24 と表す。以下同様。) と A25 の間のペプチド結合が加水分解され、大小 2 本のポリペプチドに切断される。このうち小さい方のポリペプチドは分解除去される。一方、大きい方のポリペプチド内では 3 つのジスルフィド結合が A31 と A96, A43 と A109, A95 と A100 の間で形成される。最後に、A53 と A54 の間, A89 と A90 の間のペプチド結合が、それぞれ別の加水分解酵素により切断される。

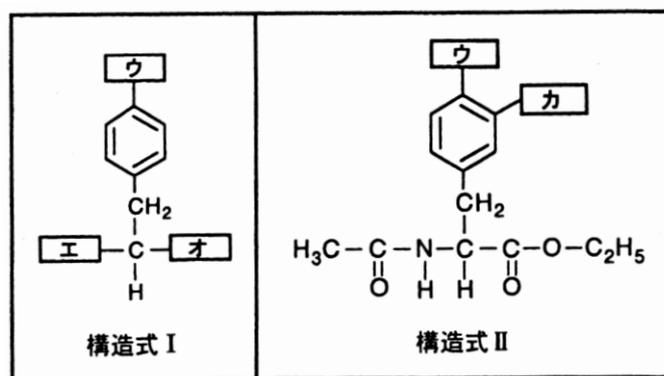
このようにペプチド結合の切断とそれにより生じたペプチド鎖の除去、およびジスルフィド結合の形成が順序正しく起こる過程を経て、③複数のポリペプチドが架橋構造により連結された、特定の立体構造をもつタンパク質 P が完成する。

問 1 文中の 、 に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部①に関連してチロシンに関する次の文章(a), (b)を読み、下の構造式 I、構造式 II 中の  ~  に入るべき原子団を、電離状態がわかるように記入せよ。チロシンの R (側鎖) は図 1(a)に示している。

(a) チロシンの弱アルカリ性水溶液に二酸化炭素を充分吹き込んで、溶液の pH を 6 (弱酸性) とした。この溶液中におけるチロシンの主要な電離状態は構造式 I で示される。

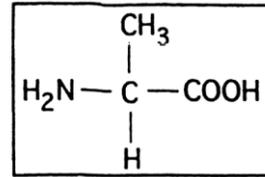
(b) チロシンのアミノ基をアセチル化し、さらにカルボキシル基をエステル化した化合物と、*p*-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化して得られるジアゾニウム塩を、水酸化ナトリウム水溶液中 0°C で反応させると橙色 (だいだい色) の化合物が得られた。弱酸性条件下 (pH6) でのこの化合物の主要な電離状態は構造式 II で示される。



問3 下線部②に関連する(1),(2)の問いに答えよ。

- (1) このジスルフィド結合によって形成されたアミノ酸Xの2量体の構造式を、記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。
- (2) アミノ酸Xが、L型およびD型の混合物の場合、この2量体には何種類の立体異性体が存在するか。その数を記せ。

記入例：



問4 グルタチオンの構造式を、問3の記入例にならって記せ。ただし立体異性体は示さなくてよい。

問5 下線部③に関連する(1),(2)の問いに答えよ。

- (1) タンパク質Pの架橋構造として、最も適切な模式図を下の(あ)～(え)から選び、その記号を記せ。
- (2) (1)で選択した模式図において●で示した箇所に入るN末端のアミノ酸を記入例にならって記せ。(記入例：A25)

模式図

(あ)

(い)

(う)

(え)

ポリペプチド鎖は波線、ジスルフィド結合は太線で表しているが、それらの長さは、実際の分子の長さを反映するものではない。また、N末端アミノ酸は○または●で示し、C末端はCOOHで示している。

(2003年 京都大)

<memo>

## ◆第5回 高分子化合物⑤(合成高分子)◆

### 【合成高分子化合物】

#### ■合成繊維■

#### ●繊維の分類

		(繊維名)	(主成分)	
繊維	天然繊維	植物繊維 …… 綿, 麻 ……	セルロース	
		動物繊維 …… 羊毛, 絹 ……	タンパク質	
	化学繊維	再生繊維 …… レヨン ……	セルロース	
		半合成繊維 …… アセテート ……	セルロースジアセテート	
		合成繊維	ナイロン ……	合成ホリアミド
			ポリエステル繊維 ……	ポリエチレンテレフタレートなど
アクリル繊維 ……	ホリアクリロニトリル			
	ビニロン ……	ホリビニルアルコールを化学処理		

#### ●合成繊維

合成繊維：人工的な方法で直鎖状の高分子を合成し、これを繊維状に加工したもの。

(合成樹脂：直鎖状の高分子をそのまま固めると樹枝状の物質となる。)

縮合重合型：水などの簡単な分子がとれて縮合をくり返すことにより重合する。

ポリアミド系合成繊維：分子内に多数のアミド結合をもつ。

ポリエステル系合成繊維：分子内に多数のエステル結合をもつ。

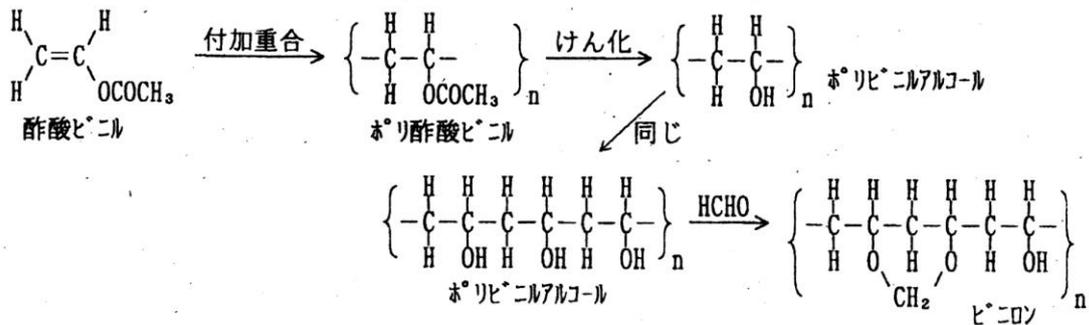
付加重合型：二重結合をもつ分子が付加反応をくり返すことにより重合する。

ポリビニル系合成繊維：ビニル基をもつ化合物が付加重合してできた高分子。

#### ●付加重合による合成繊維

##### ○ビニロン

酢酸ビニルを付加重合してポリ酢酸ビニルとし、これをけん化するとポリビニルアルコールが生じる。ポリビニルアルコールを繊維にした後、ホルムアルデヒドを作用させると(アセタール化)、ビニロンが得られる。ホルムアルデヒドを加えることにより、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基(-OH)が一部エーテル結合になり、適度に吸湿性をもつ繊維になる。

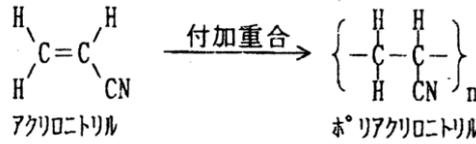


ビニルアルコールの付加重合で直接ポリビニルアルコールを合成することはできない。それは、アセチレンに水を付加して得られるビニルアルコールは不安定で、すぐにアセトアルデヒドに変化してしまうからである。そこでポリビニルアルコールを得る

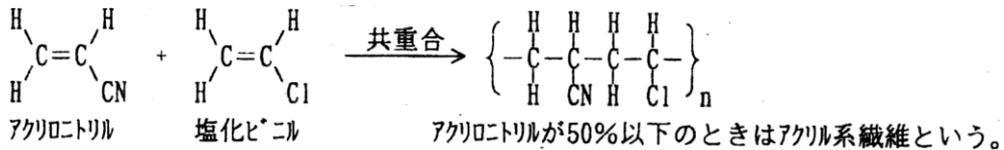
ため、ポリ酢酸ビニルを合成し、それを加水分解するまわり道をしている。

○アクリル繊維

アクリロニトリルを付加重合して得られるポリアクリロニトリルを主成分とする合成繊維をアクリル繊維という。



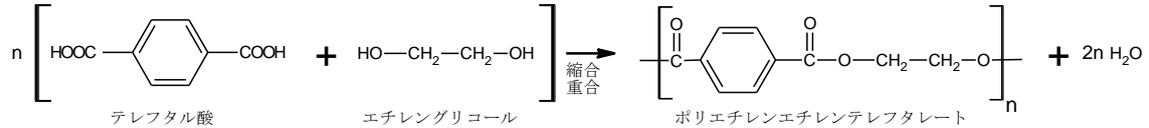
アクリロニトリルに塩化ビニルや酢酸ビニルを加えて、付加重合させてものも存在する。2種類以上の単体を混合して付加重合させることを共重合という。



●縮合重合による合成繊維

○ポリエステル系合成繊維：単体がエステル結合により多数つながっている。

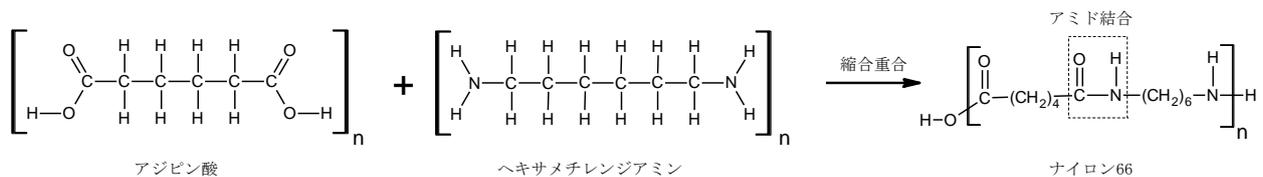
エチレングリコールとテレフタル酸がエステル結合により縮合重合してできた合成繊維をポリエチレンテレフタレート (PET) という。



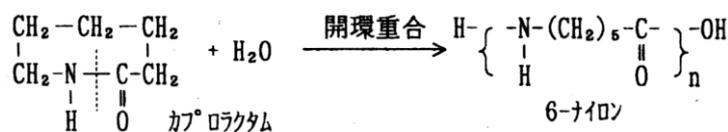
○ポリアミド系合成繊維：単体がアミド結合により多数つながっている。

カルボン酸とアミン (−NH<sub>2</sub>基をもつ化合物) が、アミド結合により縮合重合してできている。

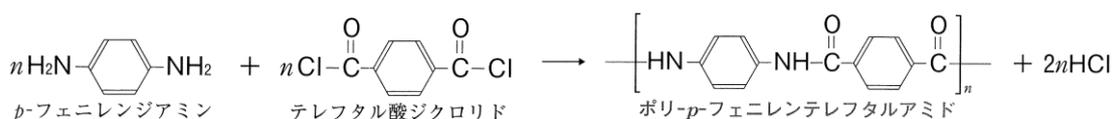
6, 6-ナイロン：アジピン酸とヘキサメチレンジアミンが縮合重合してできた合成繊維。



6-ナイロン：カプロラクタムは環状構造であるが、水を加えて加熱すると環状の構造が切れて次々と重合していく。この場合、縮合重合ではなく、開環重合であるが、重合した結果アミド結合が生じるのでナイロンになる。



アラミド繊維：ベンゼン環がアミド結合で直接つながったポリアミドをアラミド（アラミド繊維）という。



## ■合成樹脂■

合成高分子化合物のうち、任意の形に成型できる性質（塑性）をもつ樹枝状の高分子を合成樹脂またはプラスチックという。

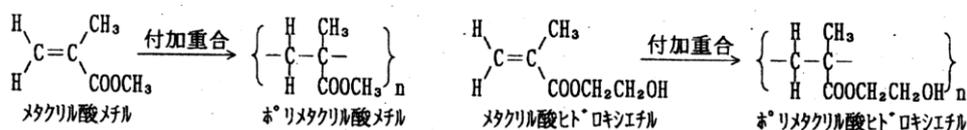
### ●熱可塑性樹脂

熱可塑性：高分子化合物の構造が一次元の鎖状構造の合成樹脂は、加熱するとやわらかくなり冷却すると硬くなるので、加熱して自由に成型できる。

熱可塑性を有する高分子化合物は、ポリビニル系に代表される付加重合で合成されるものに共通の性質である。また、合成繊維にもなる2つの縮合し得る原子団を有する単量体が縮重合したポリアミドやポリエステルも、樹脂となると熱可塑性を示す。

合成樹脂	単量体	特性	用途
ポリエチレン	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	透明で、薬品に強い	包装材、容器
ポリプロピレン	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	熱に強い	繊維、容器
ポリスチレン (スチロール樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$	透明で硬い	台所用品、梱包材
ポリ塩化ビニル	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	硬いが可塑性で軟化、 薬品に強い	パイプ、建材
ポリ酢酸ビニル	$\text{CH}_2 = \text{CHOCOCH}_3$	融点が高い、柔軟性	塗料、接着剤
ポリアクリル酸メチル (アクリル樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	透明度が高い	有機ガラス
ポリメタクリル酸メチル (メタクリル樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	透明度が高い	有機ガラス、ハードコンタクトレンズ

○コンタクトレンズ：ハードコンタクトレンズはポリメタクリル酸、ソフトコンタクトレンズは親水性のポリメタクリル酸ヒドロキシエチルが主成分である。



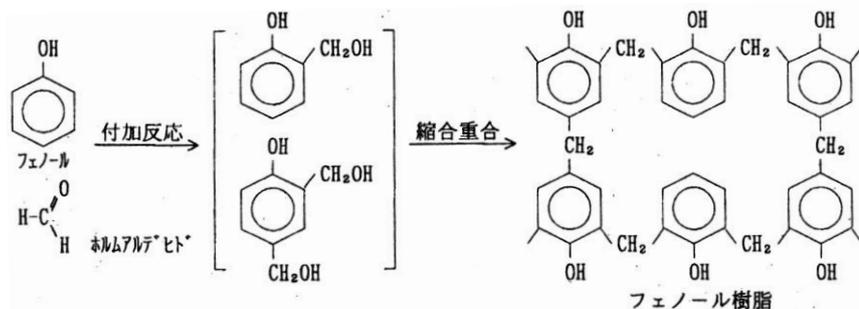
●熱硬化性樹脂

高分子化合物が三次元網目状に共有結合を形成していると、加熱しても原子どうしの相互の位置は変わらず、このような構造をもつ高分子化合物でできた合成樹脂は、変形しない。このような性質をもつ樹脂を熱硬化性樹脂という。三次元網目状に共有結合が形成されるためには、単量体に反応しうる原子団が3つ以上あることが必要であり、熱硬化性樹脂はいずれも縮合重合で合成される。

○フェノール樹脂

縮合重合

フェノール  $C_6H_5OH$  + ホルムアルデヒド  $HCHO$  → フェノール樹脂

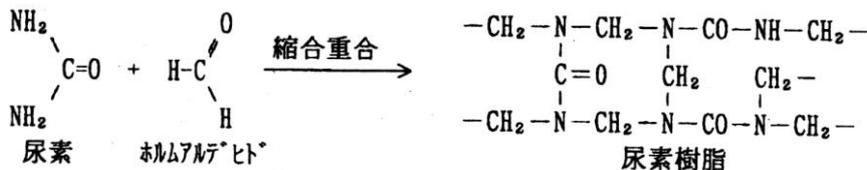


○アミノ樹脂

ホルムアルデヒドとアミノ基をもつ化合物との縮合重合によってつくられる。

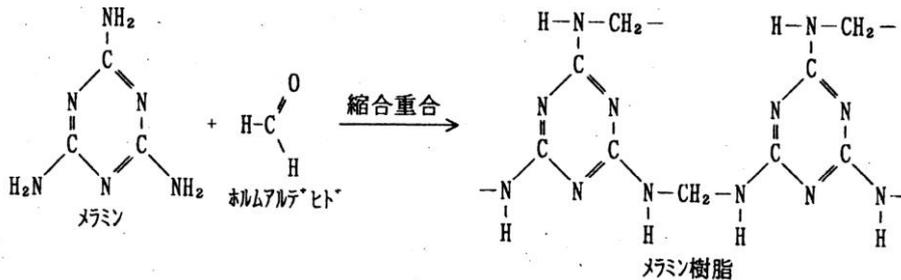
(i) 尿素樹脂 (ユリア樹脂)

尿素  $CO(NH_2)_2$  + ホルムアルデヒド  $HCHO$  → 尿素樹脂



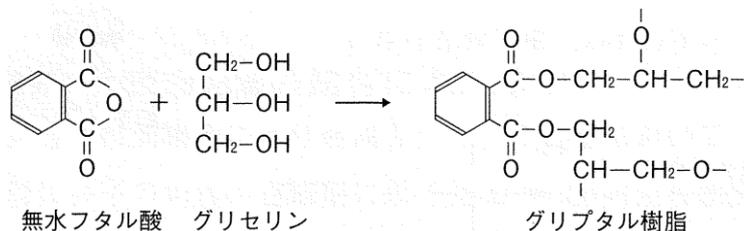
(ii) メラミン樹脂

メラミン + ホルムアルデヒド  $HCHO$  → メラミン樹脂



○アルキド樹脂

多価カルボン酸無水物 + 多価アルコール → アルキド樹脂



## ■機能性樹脂■

### ●イオン交換樹脂

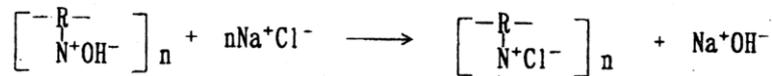
#### ○陽イオン交換樹脂

カルボキシル基やスルホ基を多く持つ合成樹脂は  $H^+$  を放出し、溶液中の他の陽イオンと結合する性質がある。自分が持っている  $H^+$  と、溶液中の他の陽イオンとを交換する合成樹脂を陽イオン交換樹脂という。



#### ○陰イオン交換樹脂

水酸化物イオンと結合した合成樹脂の中には、自分が持っている  $OH^-$  と、溶液中の他の陰イオンとを交換することのできるものがあり、これを陰イオン交換樹脂という。



海水のようないろいろのイオンを含む溶液を、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の層に通すと、溶液中の陽イオン、陰イオンがそれぞれ  $H^+$ 、 $OH^-$  に交換され、 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$  となって出てくる。化学の実験に用いる純水も水道水を陽・陰イオン交換樹脂を通して、陽イオン、陰イオンを除いた水（脱イオン水）である。

イオン交換樹脂の再生：陽・陰イオン交換樹脂に陽イオン、陰イオンが結合して

しまつて、さらにイオン交換を行わなくなったときは、 $HCl$  溶液で

陽イオン交換樹脂を、 $NaOH$  溶液で陰イオン交換樹脂を洗い、再利用している。

### cf. イオン交換樹脂によるアミノ酸の分離

$\alpha$ -アミノ酸の溶液を強酸性にするとアミノ酸は陽イオンとなる。この溶液を陽イオン交換樹脂の詰まったカラムに通すと、すべてのアミノ酸が樹脂に吸着される。ここに、 $pH$  の小さい緩衝溶液から  $pH$  の大きい緩衝溶液を順次通すと、等電点の小さいアミノ酸から双性イオンとなり、順に溶出する。

(例) アスパラギン酸（等電点 2.8）、  
アラニン（等電点 6.0）、リシン  
（等電点 9.7）の分離

	<p>アミノ酸 混合溶液 (<math>pH</math> 2.5)</p> <p>陽イオン 交換樹脂</p>	<p><math>pH</math> 4.0 緩衝液</p>	<p><math>pH</math> 7.0 緩衝液</p>	<p><math>pH</math> 11.0 緩衝液</p>
溶出する物質	<p>アスパラギン酸 (等電点：2.8)</p> $\begin{array}{c} H \\   \\ H_2N-C-COOH \\   \\ CH_2 \\   \\ COOH \end{array}$	<p>アラニン (等電点：6.0)</p> $\begin{array}{c} H \\   \\ H_2N-C-COOH \\   \\ CH_3 \end{array}$	<p>リシン (等電点：9.7)</p> $\begin{array}{c} H \\   \\ H_2N-C-COOH \\   \\ (CH_2)_4 \\   \\ NH_2 \end{array}$	

●高吸水性樹脂

水がないときは高分子化合物の長い鎖が密に絡み合い、さらに鎖同士が結合している。この高分子化合物には親水性の $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ が多数存在している。水を加えると、親水基が水に溶け、拡散していき、多数の水分子と結合する。高分子化合物が網を広げ、その中に水分子が取り込まれた構造をしている。紙おむつ以外にも切り花を長持ちさせたり、砂漠の緑化などに利用されている。

●導電性高分子

共役二重結合：単結合を間にはさんだ二重結合。

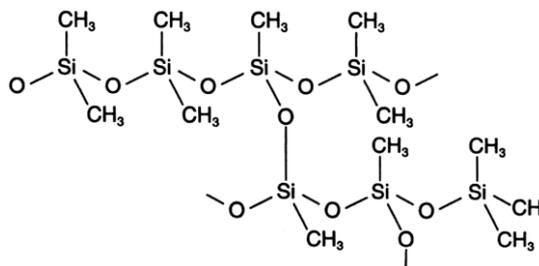
主鎖に連続した共役二重結合をもつポリアセチレンでは、どの炭素原子間に二重結合が形成されているというのを決めることができず、二重結合に関与する $\pi$ 電子はすべて炭素原子上を動くことが出来る。しかし、このままでは伝導性は十分ではないので、ポリアセチレンに少量のアルカリ金属やヨウ素を少量加えると、電気伝導性が増大する。

●感光性樹脂

$\text{C}=\text{C}$  二重結合を有する化合物に光が当たると、その部分が隣接する  $\text{C}=\text{C}$  二重結合との間で付加反応を起こし環状化合物を形成する。この原理を高分子化合物に組み込んだものが感光性樹脂である。IC や LSI などに利用される。

●シリコン樹脂

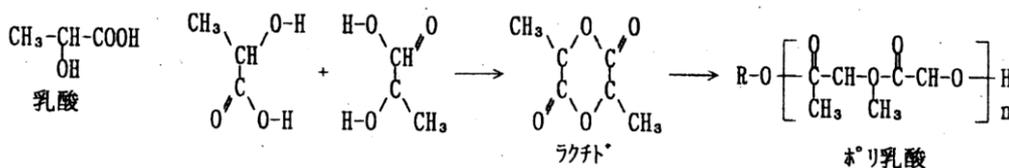
$\text{Si}-\text{O}$  結合を基本骨格とする合成高分子化合物。



●プラスチックの特徴と問題点

○生分解性プラスチック

プラスチックは土中に長時間放置するとゆっくりと酸化・分解されるが、これは生分解性とはいわない。微生物によって分解される場合を生分解性という。生分解性プラスチックを作る原料には、微生物が作り出すポリエステル、デンプン、セルロース、タンパク質、乳酸、石油から合成する化合物などである。



●セラミックス

○セラミックス

ケイ酸塩を主成分とする粘土や岩石などを原料に用い、高温で焼き固めてつくられる。すぐれた耐熱性を示し、薬品に侵されにくい。ケイ酸塩は計算イオンからなる化合物で、オルトケイ酸イオン  $\text{SiO}_4^{4-}$  やポリケイ酸イオン  $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$  などがある。

種類	原料・製造方法	例
陶磁器	粘土などを高温で焼き固めてつくる。磁器は陶器より高温。	食器, 装飾品
セメント	石灰石と粘土などの混合物を焼き、セッコウを加えて粉末にする。	建築材料
ガラス	ソーダガラス: $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ が原料。	窓ガラス
	鉛ガラス: $\text{SiO}_2$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{PbO}$ が原料。	光学機器
	石英ガラス: $\text{SiO}_2$ が原料。	光ファイバー

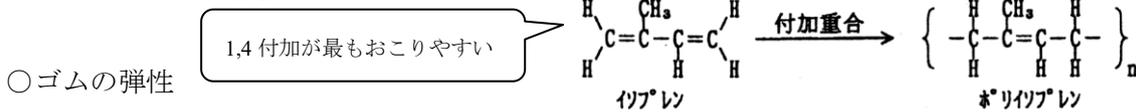
○ファインセラミックス (ニューセラミックス)

高純度の原料を、焼き固めるときの温度、時間などを制御してつくられる。従来のセラミックスよりも硬度、強度、耐摩耗性、耐腐食性、耐熱性などの面で高性能である。例: 人工骨, 包丁, セラミックタービン, 集積回路の基板, 各種センサー

■ゴム■

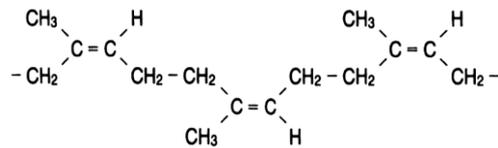
●天然ゴム (生ゴム)

生ゴムを乾留 (空気を断ち、加熱分解する操作) すると共役二重結合をもつイソプレンが得られる。イソプレンを付加重合するとポリイソプレンになり、天然ゴムはポリイソプレンである。イソプレンのように、 $\text{C}=\text{C}$  の二重結合を2個持つ化合物をジエン化合物という。



○ゴムの弾性

天然ゴムは、ほとんどシス形のポリイソプレンでできている。シス形は、分子鎖が折れ曲がった構造をとっているのので、ゴム分子鎖の間には比較的多くのすき間を生じ、また、分子間力があまり強く作用しないため、軟らかな物質となる。



$\text{C}=\text{C}$  結合は結合軸のまわりで回転ができず固定されるため、分子内部に多くのすき間をつくりだしている。 $\text{C}-\text{C}$  結合は結合軸まわりの回転ができるので、熱運動をする。このときの  $\text{C}-\text{C}$  結合の自由回転が弾性である。

○加硫

生ゴムに硫黄を加え加熱すると、二重結合の部分に付加反応を行うため、高分子鎖に架橋構造をつくって不規則にからまりあった状態を共有結合で固定する。そのため化学的にも機械的にも強い弾性ゴムが得られる。生ゴムに硫黄を加えて加熱する操作を加硫という。

※3~4%の硫黄で加硫ゴム (弾性ゴム),

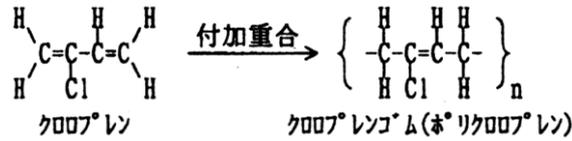
30~40%でエボナイト (黒色で弾性のない樹脂状物質)

●合成ゴム

イソプレンに似た構造（共役二重結合をもつ）単量体を，付加重合させるとゴム弾性をもつ高分子が得られる。このような重合体を合成ゴムという。

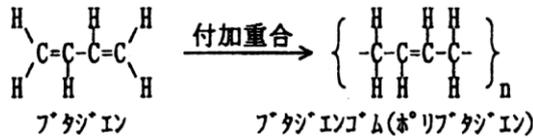
○クロロプレンゴム（CR）

…クロロプレン（イソプレンのメチル基を塩素原子で置き換えた化合物）を付加重合。  
 対候性，機械的強度大。ベルトなどに利用。



○ブタジエンゴム（BR）

…ブタジエン（イソプレンのメチル基を水素原子で置き換えた化合物）を付加重合。  
 反発弾性率高，耐摩耗性，耐熱老化性。タイヤなどに利用。

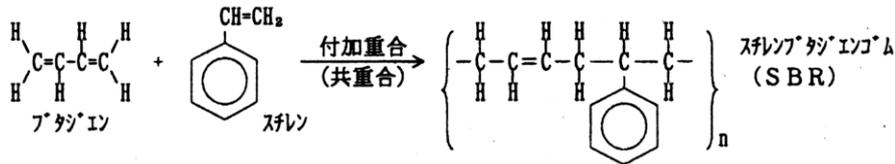


○共重合による合成ゴム

2種類以上の化合物が付加重合することを共重合という。

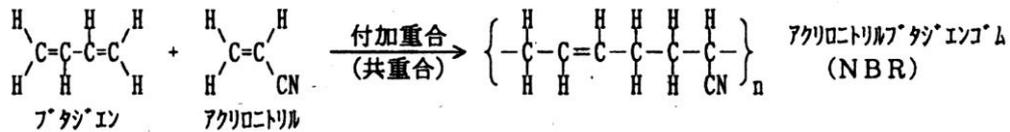
(i) スチレンブタジエンゴム（SBR）

…ブタジエンにスチレンを約25%ほど混合し，適当な触媒を用いて共重合。  
 バランスの取れた特性を持つ。タイヤ，工業用品などに利用。



(ii) アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）

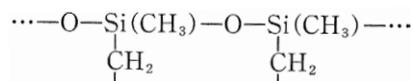
…ブタジエンにアクリロニトリルを30~50%混合し共重合。  
 耐油性，耐寒性。シール剤，ホースなどに利用。



○シリコーンゴム

…ケイ素を含む。

いままでの合成ゴムは二重結合を含んでいるので，長期間空気にさらされていると酸化されて，ゴムの弾性を失い老化する。しかし，二重結合を含まないシリコーンゴムは，耐久性，耐薬品性，耐熱性，耐寒性に優れた性質をもつ。



原子量 : H=1.0 , He=4.0 , Li=7.0 , C=12 , N=14 , O=16 , F=19 , Ne=20 , Na=23 , Mg=24 ,  
Al=27 , S=32 , Cl=35.5 , K=39 , Ca=40 , Mn=55 , Fe=56 , Cu=63.5 , Zn=65.4 , Br=80 ,  
Ag=108 , I=127 , Ba=137 , Pb=207,  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$  , 水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$  , ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の下線部（ア）～（ウ）の文を読み、問1～問5に答えよ。

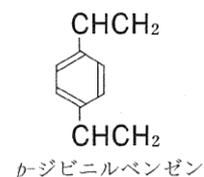
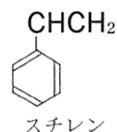
(ア) 酢酸ビニルを重合して、ポリ酢酸ビニルが得られた。(イ) このポリマーを加水分解して、ポリビニルアルコールが得られた。(ウ) これをホルムアルデヒド水溶液で処理することにより、2個のヒドロキシ基が1個のアルデヒド基と反応して1個の水分子がとれ、ビニロンが得られた。

- 問1 下線部（ア）のような酢酸ビニルからポリ酢酸ビニルへの重合を何というか。
- 問2 下線部（イ）の反応を反応式で記せ。このポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールを得る反応を何というか。また、そのためにはどのような試薬を使用するか記せ。
- 問3 下線部（ウ）の反応を反応式で記せ。また、なぜ生成したポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理する必要があるのか、その理由を20字以内で述べよ。
- 問4 ポリ酢酸ビニルの分子量を測定したところ、平均の分子量が  $8.6 \times 10^4$  であった。生成したポリビニルアルコールの平均の分子量と平均の重合度を求めよ。ただし、反応は100%進行するものとする。
- 問5 1000 g の酢酸ビニルから何 g のビニロンが生成するか、計算せよ。ただし、重合反応と加水分解反応は100%で進行し、ホルムアルデヒドとの反応はポリビニルアルコールのアルコール部分の30%が反応するものとする。また、有効数字2桁まで求めよ。

(大阪大)

【2】次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

スチレンに少量の *p*-ジビニルベンゼンを混ぜて重合させると、網目状構造をもつポリスチレン樹脂ができる。これに濃硫酸を反応させて合成したポリスチレンスルホン酸樹脂は多くのスルホ基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) をもつため、陽イオン交換樹脂として利用できる。



- (1) スチレン 100 g に物質比 9 : 1 になるように *p*-ジビニルベンゼンを混合し、共重合させたポリスチレン樹脂を濃硫酸で処理すると、何 g のポリスチレンスルホン酸樹脂が得られるか。濃硫酸でポリスチレンのベンゼン環のpara位のみが 50 %スルホン化されたとして整数値で答えよ。
- (2) ポリスチレンスルホン酸樹脂を詰めたガラス管を使って、2種類のアミノ酸 (リシン, グルタミン酸) を分離するためアミノ酸混合溶液 (pH 3) を樹脂に流した。その後、ガラス管に流す溶液の pH を徐々に pH 11 まで上げていった。pH を上げるとともに2種類のアミノ酸はどの順序で流れ出てくるか。その理由を述べよ。

(1999年 お茶の水大)

【3】次の文章を読んで、問1～5に答えよ。数値は有効数字2桁で答えよ。

人類は古来より木綿、麻、絹、羊毛などの天然高分子を繊維として利用してきた。その後、セルロース（示性式 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ）をいったん〔1〕試薬に溶解させ、溶液としてから糸に加工した銅アンモニアレーヨンなどの再生繊維が開発された。また、(A)セルロースに硫酸を触媒として無水酢酸を反応させてトリアセチルセルロースとし、これを一部加水分解させて作るジアセチルセルロースなどの半合成繊維が利用されるようになってきた。その後、6-ナイロン、6,6-ナイロン、(B)テレフタル酸とエチレングリコールから〔2〕重合によって合成されるポリエステル、〔3〕重合によって合成された〔4〕をけん化して得られるポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理して得られる〔5〕、アクリル繊維などの合成繊維が開発されて、現在の我々の衣料に利用されている。これらの高分子は単に衣料用繊維として利用されるだけでなく、フィルム、成形品としても用いられている。さらに、アミド繊維、(C)超高分子量のポリエチレンから得られる繊維、炭素繊維は高強度・高弾性率の特性を有していることから、スポーツ用品、ロープ、航空・宇宙用材料など産業用資材としても利用されている。

問1 空欄（1）～（5）に適切な語句を記入せよ。

問2 下線部（A）の化学反応を示性式を交えて表せ。

問3 下線部（B）のポリエステルの分子量を測定したところ、 $2.5 \times 10^4$ であった。

重合度を求めよ。

問4 下線部（C）の繊維の密度を測定したところ、 $0.97 \text{g/cm}^3$ であった。ポリエチレンの結晶領域の密度を $1.0 \text{g/cm}^3$ 、非晶領域の密度を $0.85 \text{g/cm}^3$ として、繊維が結晶領域と非晶領域のみから構成されているとした場合、結晶領域の重量分率を求めよ。

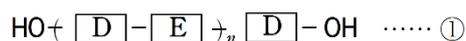
問5 本文中に出てくる高分子のうち、アミド結合 $-\text{NHCO}-$ を含むものの名称をすべて示せ。

(1997年 神戸大)

【4】次の文を読み、問1～問4に答えよ。

6, 6-ナイロンは **A** 結合をもつ合成高分子で、ジカルボン酸とジアミンの縮合重合で得られる。この重合の第一段階は、カルボキシ基とアミノ基を持つこれら2種の分子から **B** が脱離し、**A** 結合1つを有する分子 **C** が生成する反応である。分子 **C** は、その両端にカルボキシ基とアミノ基を持っており、引き続いて縮合反応が起こって、ジカルボン酸由来の構造単位 **D** とジアミン由来の構造単位 **E** が交互に **A** 結合でつながった高分子が生成する。

この重合反応で、(a) ジカルボン酸をジアミンよりやや過剰に用いた場合、余分のジカルボン酸由来の構造単位を端に持つ式①の構造の高分子ばかりになり、重合反応はこれ以上進まなくなる。



問1 空欄 **A** , **B** に適当な語句を、空欄 **C** ~ **E** には構造式を記入せよ。

問2 下線部 (a) の条件で反応を行い、原料がすべて式①の形の高分子に変換されたとする。ジカルボン酸とジアミンを  $x : 1$  のモル比で反応させた場合、式①の  $n$  と  $x$  の関係を求めよ。

問3 問2の結果をもとに、分子量の大きな6, 6-ナイロンを得るのに必要な条件を25字以内で書け。

問4 ジアミンとやや過剰のジカルボン酸を用いて重合反応を行い、6, 6-ナイロンを得た。この6, 6-ナイロン試料1.24 gをベンジルアルコールに溶解させ、0.100 mol/Lの水酸化カリウムのベンジルアルコール溶液で中和滴定したところ、5.30 mLを要した。この試料の分子量はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

(1997年 大阪大)

## <演習問題>

【1】次の文章を読んで、(1)～(9)に答えよ。

私たちは多くの石油製品を利用して生活している。石油は枯渇性資源なので大切に使う必要がある。二酸化炭素から光合成によって得られる炭素資源が利用できれば、石油を節約することができる。例えば、植物資源を利用して合成繊維や合成樹脂をつくるのが可能である。植物はデンプンを生産しており、デンプンを加水分解すればグルコースができる。さらに、グルコースを発酵させれば乳酸ができ、乳酸の重合によりポリ乳酸をつくることができる。ポリ乳酸は生分解性プラスチックであり、利用した後、微生物によって分解され、最終的には二酸化炭素と水になる。二酸化炭素は植物の光合成により再び炭素資源として固定化され、炭素は循環する。このような仕組みが生活の基盤となる社会を循環型社会とよぶ。

グルコースは自然界のいろいろな物質から得ることができる。また、乳酸は発酵食品にも含まれており、不斉炭素原子をもつ化合物である。図1の四面体構造を立体的な構造式で表すと、図2のようになる。

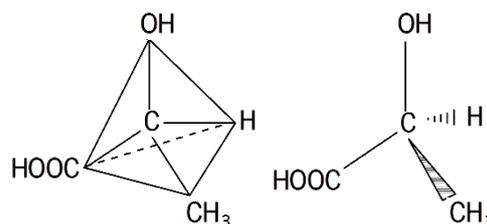
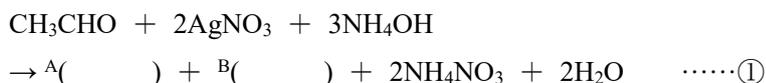


図1 四面体構造 図2 立体的な構造式

ここで、実線(—)は紙面上の結合を示し、実線くさび型(◄)は紙面から手前側に出ている結合を、

点線くさび型(◄)は紙面から向こう側に出ている結合を示す。

- (1) 分子量 666 のデキストリン 6.66 g を酸で加水分解し、グルコースにした。このグルコースを水に溶かして得た 400 mL のグルコース水溶液の濃度[mol/L]を求めよ。
- (2) アンモニア性硝酸銀水溶液にアセトアルデヒドを加えて反応させた。反応は①の化学反応式で示される。A, Bに入る適切な化学式を答えよ。なお、必要ならば、A, Bには係数も補って答えよ。



- (3) アンモニア性硝酸銀水溶液に(1)のグルコース水溶液 5.00 mL を加えたところ沈殿が生じた。この沈殿の質量を求めよ。
- (4) 下記の(イ)～(リ)の反応の中から、乳酸が反応物となって起こる反応をすべて選び、記号で答えよ。
- |          |              |                 |
|----------|--------------|-----------------|
| (イ) 加水分解 | (ロ) 還元       | (ハ) キサントプロテイン反応 |
| (ニ) 銀鏡反応 | (ホ) けん化      | (ヘ) 酸化          |
| (ト) 中和   | (チ) ニンヒドリン反応 | (リ) フェーリング反応    |
- (5) 乳酸を加熱したところ、脱水反応が起こり化合物 X が得られた。1.44 g の化合物 X を完全に燃焼したところ、2.64 g の二酸化炭素と、0.720 g の水が生成した。化合物 X の組成式を書け。

- (6) (5) の化合物 X を加水分解したところ、乳酸だけが得られた。このとき得られたのは、図 2 に示す光学異性体のみであった。化合物 X の分子量が 144 であるとき、化合物 X の立体的な構造式を、図 2 にならって実線くさび型 (◄) と点線くさび型 (◐) を使って描け。
- (7) ポリ乳酸は次のいずれに該当するか。(イ) ~ (へ) の中から、最も適しているものを選び、記号で答えよ。
- (イ) アクリル樹脂      (ロ) アセテート      (ハ) ビニロン  
(ニ) ポリアミド      (ホ) ポリエステル      (ヘ) レーヨン
- (8) 重合度  $n$  のポリ乳酸が水酸化ナトリウム水溶液中で完全に反応したときの化学反応式を書け。
- (9) 分子量 7290 のポリ乳酸 100 g が微生物によって完全に分解を受けた場合、発生する二酸化炭素の体積は標準状態で何 L か。また、この二酸化炭素から何 g のグルコースをつくることができるか。有効数字 3 桁で答えよ。

(2012 年 早稲田大)

<memo>

## ◆第 6 回 高分子化合物⑥(合成高分子②)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，  
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，  
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，  
アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$   
気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

### <予習問題>

【1】次の文章を読み，(1)～(8)に答えよ。

ゴムの木の樹皮を傷つけると流出する白濁液を (ア) という。(ア) に  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \text{イソプレン} \end{array}$   
酢酸などの凝固剤を加えて固まらせると生ゴム(天然ゴム)が得られる。  
生ゴムは，イソプレンが規則的に [A] したものであり，生ゴムを加熱  
するとイソプレンが生じる。

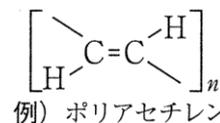
一方，合成ゴムはイソプレンよりも炭素数が 1 個少ないブタジエンや，クロロプレン  
などを重合させたもので，タイヤや防振ゴムなどに利用される。また，ブタジエンと  
スチレンを混ぜて [B] させたものはスチレン-ブタジエンゴムといい，耐摩耗性や耐熱性  
にすぐれ，大量に合成されている。これらのゴムは非常に弾力に富むという特徴的な性質  
をもつが，これは重合物中に存在する二重結合に由来する。a) この弾性は空気中で徐々に  
失われるが，これは重合物中の二重結合が酸化されるためである。 b) 生ゴムに 5～8%の  
硫黄を加え加熱すると，弾力がより大きくなった弾性ゴムが得られる。 このような操作を  
(イ) とよぶ。(イ)によりゴムは石油などの有機溶剤に溶けにくくなり，化学的に安定  
する。生ゴムに 30～40%の硫黄を加え加熱すると，(ウ) という硬い物質になる。

また，エテンやプロペンも [A] により高分子化合物になる。プロペンの重合物は一般に  
(エ) とよばれている。(エ) は，合成ゴムのような弾性はほとんどないが，加熱すると  
流動化し，冷却すると再び硬くなる性質をもっている。このような性質を (オ) とよぶ。  
このような性質を有する樹脂は，耐熱性は低い，成形加工しやすいため広く用いられて  
いる。

(1) (ア)～(オ)の空欄にあてはまる適切な語句を入れよ。

(2) [A]，[B]にあてはまる重合反応の様式を記せ。

(3) 生ゴム中に含まれるポリイソプレンの構造を右の例にならひ，  
シストランス構造がわかるように記せ。



(4) 下線 a) のように，二重結合が反応している例を，次の

(ア)～(エ)から選べ。

(ア) デンプンにヨウ素溶液を加えると青色を示した。

(イ) アミノ酸にニンヒドリン水溶液を加えて温めると青紫色になった。

(ウ) リノール酸に臭素水を加えると臭素の色が消えた。

(エ) 陽イオン交換樹脂(H型)に塩化ナトリウム水溶液を通すとその水溶液は酸性に  
なった。

- (5) 1.70 g のイソプレンを水素ガス中，触媒の存在下で反応させて完全にアルカンにした。反応した水素の標準状態における体積 [L] を，有効数字 3 桁で求めよ。
- (6) イソプレンには構造異性体が存在する。そのうち環状構造をもつものと，もたないものの構造式を，それぞれ 1 つずつ記せ。
- (7) 下線 b) のように硫黄を加えることにより，ゴムは大きな弾性を示すようになる。硫黄がどのように反応し，どのような構造になるため，このような性質を示すようになるのか説明せよ。
- (8) スチレン-ブタジエンゴムの構成単位の比がスチレン：ブタジエン=2：1 の場合，平均分子量 65500 のスチレン-ブタジエンゴムの平均重合度を，有効数字 3 桁で求めよ。

(富山大)

## 【2】

天然ゴム(生ゴム)の主成分は、分子式 $(C_5H_8)_n$ で表され、ジエン化合物 X が付加重合した鎖状構造をもつ高分子化合物である。また、この構成単位に含まれる二重結合は、シス型の構造をとっており、これがゴムとしての性質を示す理由である。しかし、天然ゴムは弾性が小さく、そのままではゴムとしての使用にたえない。ところが、これに(a)数%の硫黄を加えて加熱すると、鎖状の分子が硫黄原子によって A( ) 構造を形成するため、弾性の大きなゴム(弾性ゴム)となる。

一方、ジエン化合物 X やそれに似た構造をもつ単量体を付加重合させると、天然ゴムに似た性質をもつ合成ゴムが得られる。ポリブタジエン(ブタジエンゴム)は、代表的な合成ゴムの一つであり、単量体は 1, 3-ブタジエンである。1, 3-ブタジエンは、工業的にはナフサの熱分解によって得られるが、(b)1, 4-ブタンジオール(注)の B( ) 反応によってもつくり出すことができる。1, 3-ブタジエンから合成される重合体の構造は、付加重合の反応様式によって異なる。1, 3-ブタジエンの 2 個の二重結合がともに反応に関わるときの構成単位の構造には( C )と( D )の幾何異性体が存在し、このうち( C )の構造がゴム弾性に有効である。また、( E )は 1, 3-ブタジエンの 1 個の二重結合のみが反応するとき生じる構造である。

より優れた性能をもつ合成ゴムをつくるために、共重合が利用される。たとえば、(c)アクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンの共重合により得られる共重合体(NBR)は、耐油性に優れたゴムとして利用されている。

(注) 1, 4-ブタンジオール  $HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

- (1) ジエン化合物 X に最も適する構造式を示せ。
- (2) 文中の下線部(a)について、この操作を何というか。最も適する語句を記せ。
- (3) 文中の空欄(A), (B)に最も適する語句を記入せよ。
- (4) 文中の空欄(C)~(E)に最も適する構造式を記せ。
- (5) 文中の下線部(b)の 1, 4-ブタンジオール 0.01 mol を無水酢酸 0.03 mol と反応させて完全にエステルにしたのち、反応せずに残った無水酢酸を加水分解させた。一連の反応で生成した酢酸を完全に中和するのに 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液は何 mL 必要か。整数で答えよ。
- (6) 文中の下線部(c)について、アクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンを共重合させて NBR をつくった。この NBR を元素分析したところ、試料 0.376 g から標準状態で 22.4 mL の窒素ガスが発生した。共重合したアクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンの物質質量(mol)の比を、最も簡単な整数比で表せ。

(2000 年 同志社大)

### 【3】

5種類の高分子化合物 A, B, C, D, E がある。A, B の繰り返し単位はともに  $C_4H_6O_2$  の化学式をもち、C, D の繰り返し単位はともに  $C_3H_4O_2$  の化学式をもつ。いずれの高分子化合物も単一の単量体を重合して合成される。

このうち A, B, C は、それぞれビニル基をもつ単量体の <sup>a</sup>( ) 重合により合成される。<sup>(ア)</sup>A に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させると、高分子化合物 F と酢酸ナトリウムが生成した。 B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させたところ、ポリアクリル酸ナトリウムと G を生じた。C は、繰り返し単位にカルボキシ基をもち、水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させるとポリアクリル酸ナトリウムが得られた。ポリアクリル酸ナトリウムは、アクリル酸ナトリウム( $CH_2=CH-COONa$ )の (a) 重合によってつくることもできる。この重合の際に架橋剤を存在させると、架橋された立体網目構造をもつポリアクリル酸ナトリウムができる。<sup>(イ)</sup>架橋されたポリアクリル酸ナトリウム樹脂は、乾燥しているときは密に固まっているが、水の中に入れると、網目状の分子が広がって多量の水を吸い込むことができる。このような機能を生かして砂漠を緑化するための保水剤として利用されている。

D はポリエステル的一种で、微生物により分解(生分解)される生分解性高分子である。D に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させると、分子量 112 の不斉炭素原子をもつ化合物 H に変化した。E はポリアミドの一种で、 $\epsilon$ -カプロラクタムを <sup>b</sup>( ) 重合することにより合成することができる。E の生分解される速度は遅いが、最近では E よりも親水性を大きくしたポリアミドが工夫され、生分解されやすくなっている。

- (1) 化合物 B, D, E, H の構造式を記せ。
- (2) 化合物 A, F, G の名称を記せ。
- (3) 文中の空欄(a)および(b)に最も適する語句を記入せよ。
- (4) 平均分子量が 51600 の高分子化合物 A について、文中の下線部(ア)の反応を行ったところ、実際にはこの反応が不完全であったため、生成した高分子化合物の平均分子量は 32700 であった。この反応で生じた高分子化合物には、A の繰り返し単位と F の繰り返し単位の両方が含まれている。この高分子化合物に含まれる A の繰り返し単位と F の繰り返し単位の数の比を最も簡単な整数で表せ。
- (5) 次の高分子化合物(ア)~(オ)のうち、立体網目構造をとるのはどれか。該当するものをすべて選び、記号(ア)~(オ)で答えよ。  
(ア) ポリエチレン    (イ) ポリエチレンテレフタレート    (ウ) エポナイト  
(エ) セルロース    (オ) フェノール樹脂
- (6) 文中の下線部(イ)の樹脂が、大気中の水分をどのくらい吸収するかを調べたところ、乾燥した樹脂 1.0 g あたり 4.5 g の水を吸収した。吸収した水分子の数は樹脂の繰り返し単位  $-CH_2CH(COONa)-$  1 個あたりいくらになるか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、架橋部分は計算をするうえで無視できるものとする。

(2004 年 同志社大)

## <演習問題>

### 【1】

合成樹脂(プラスチック)は、加熱するとやわらかくなる<sup>ア</sup>( )と、加熱により硬くなる<sup>イ</sup>( )に分類される。

ポリエチレンは、エチレンを重合させたときの反応条件によって、その枝分かれの程度が異なり、固体中の結晶部分の割合が変化する。すなわち、ポリエチレンには、透明性が高くやわらかい低密度ポリエチレンと、不透明で硬い高密度ポリエチレンがあり、それぞれの用途に使い分けられている。

フェノール樹脂は、まず、フェノールとホルムアルデヒドから流動性のある中間生成物である<sup>ウ</sup>( )やレゾールを合成し、必要に応じて適当な物質を加えたのち、それらを加熱することにより得られる。

- (1) 文中の空欄(ア)～(ウ)に最も適する語句を記入せよ。
- (2) 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンでは、(i)枝分かれの程度、(ii)結晶部分の割合はそれぞれどう異なるか。「多い」、「少ない」で答えよ。
- (3) 次の合成樹脂のうち、(ア)に分類されるものを下から選び、記号で答えよ。
  - (a) ポリスチレン
  - (b) 尿素樹脂
  - (c) ポリメタクリル酸メチル
  - (d) ポリ酢酸ビニル
- (4) フェノール 100 g とホルムアルデヒド 45 g のすべてが縮合重合してできるフェノール樹脂は理論上何 g か。ただし、他の物質は加えないものとする。

(2004年 同志社大)

<memo>

## ◆第7回 総合演習①◆

### <予習問題>

【1】

解答時間 5分

最近、水素のもつ化学エネルギーを電極反応によって直接電気エネルギーに変える燃料電池の開発が進められている。ここでは、図に示すような水素－酸素燃料電池を考えてみよう。この電池では電解質に水酸化カリウム水溶液を用いており、負極では水素の酸化反応  $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \cdots(1)$  が起こり、正極では酸素の還元反応が起こる。この酸化還元反応のエネルギーが電気エネルギーとして取り出される。以下の問ア、イに答えよ。解答は有効数字2桁とする。また、結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。ファラデー定数を  $9.6 \times 10^4 \text{C/mol}$  とする。

[問]

ア：正極における還元反応を、反応式(1)にならって示せ。

イ：水素の燃焼反応の反応エンタルピーを付した反応式は



である。水素－酸素燃料電池で取り出すことのできる電気エネルギーが式(2)の反応エンタルピーと等しいと仮定したとき、この電池の起電力は何Vになるか。なお、1Vの起電力で1Cの電気量を取り出したときのエネルギーは1Jである。

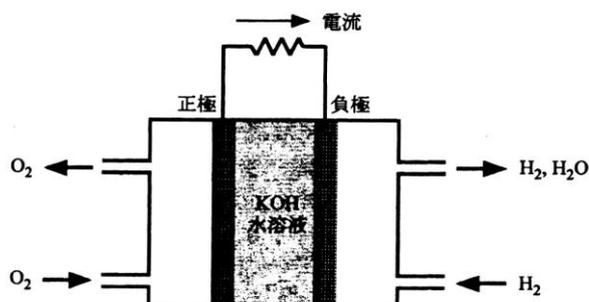


図1-3 水素－酸素燃料電池の模式図。電極には触媒作用をもった多孔質の金属膜を用い、気体と水酸化カリウム水溶液が接触できるように工夫されている。

(2003年 東京大)

【2】

解答時間 12 分

次の手順で水素製造を行う。以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

ただし、気体はすべて理想気体とする。

手順 1 : 炭素 (黒鉛) 4.0g を 5.6ℓ (標準状態 : 0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ) の酸素を用いて

燃焼させることにより、二酸化炭素  $a$  [mol] と一酸化炭素  $b$  [mol] をつくる。

手順 2 : 手順 1 で得られた燃焼ガスから二酸化炭素だけを吸収する吸収剤で二酸化炭素を除去し、物質質量  $b$  [mol] の一酸化炭素のみにする。

手順 3 : 水蒸気  $w$  [g] と手順 2 で得た一酸化炭素  $b$  [mol] とを温度 800°C,  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  で平衡状態になるまで反応させて、水素  $h$  [mol] を製造する。

(1) 手順 1 の燃焼反応は以下のような反応が同時に起こる。



炭素と酸素がすべて反応するとして、生成する二酸化炭素と一酸化炭素の物質質量  $a$  [mol] と  $b$  [mol] を、有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示せ。

(2) 手順 3 の反応は、以下の可逆反応式で表すことができる。



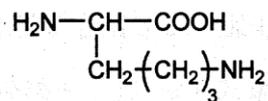
800°C,  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  で平衡状態に達したときの全ガス体積を  $V$  [ℓ] として、一酸化炭素と水蒸気の濃度はそれぞれ何 mol/ℓ か。  $b$ ,  $h$ ,  $V$ ,  $w$  を用いて求めよ。

(3) 手順 3 の反応の平衡定数は  $K = 1.0$  である。  $w = 6.0\text{g}$  のとき、生成する水素の体積は標準状態 (0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ) で何 ℓ となるか、有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示せ。

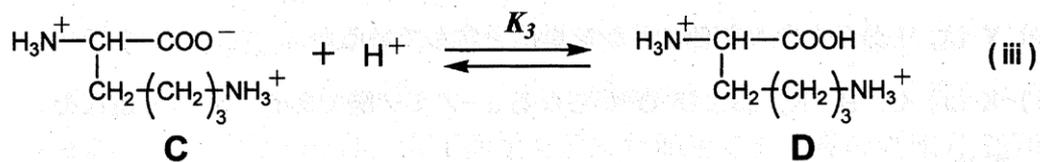
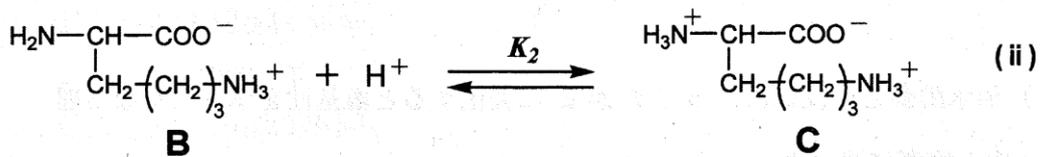
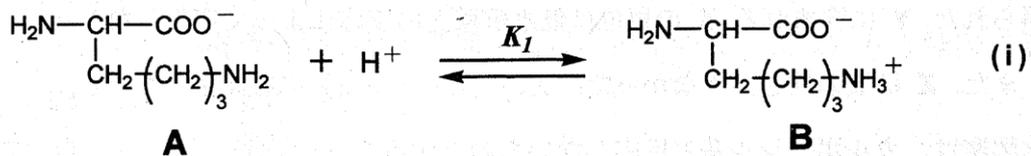
(2005 年 名古屋大)

【3】次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。なお、構造式は、下記のリシンの構造式にならって書くこと。濃度の単位は mol/L とする。

$\alpha$ -アミノ酸のひとつであるリシンは、分子内に1つのカルボキシ基と2つのアミノ基をもつ塩基性のアミノ酸である。リシンは、水溶液中において構造の異なる4種類のイオンA～Dとして存在する。これらのイオンが水素イオンを受けとったり、あるいは受けとった水素イオンを放出する反応は(i)～(iii)式で表され、各イオンの割合は水溶液のpHに依存して変化する。(i)～(iii)式で表される化学平衡の平衡定数 $K_1$ 、 $K_2$ および $K_3$ はそれぞれ、 $3.5 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-1}$ 、 $8.9 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1}$ 、および $1.5 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-1}$ である。これらの反応式および平衡定数より、リシンに含まれる2つのアミノ基では、水素イオンを受けとる傾向が異なることがわかる。



リシンの構造式



- (1) B の濃度, C の濃度, および水素イオン濃度をそれぞれ [B], [C], および  $[H^+]$  として, これらの記号を用いて,  $K_2$  を表す式を記せ。
- (2) B の濃度と C の濃度が等しくなる pH は, 以下の (ア) ~ (ケ) のうち, どの pH の範囲の中に存在するか。記号で答えよ。
- (ア)  $2 < \text{pH} \leq 3$                       (イ)  $3 < \text{pH} \leq 4$                       (ウ)  $4 < \text{pH} \leq 5$   
(エ)  $5 < \text{pH} \leq 6$                       (オ)  $6 < \text{pH} \leq 7$                       (カ)  $7 < \text{pH} \leq 8$   
(キ)  $8 < \text{pH} \leq 9$                       (ク)  $9 < \text{pH} \leq 10$                       (ケ)  $10 < \text{pH} \leq 11$
- (3) 3 分子のリシンが脱水縮合してつながった鎖状化合物のうち, 塩基性が最も弱い化合物の構造式を記せ。ただし, 脱水縮合後に残るアミノ基が水素イオンを受けとる傾向は, リシンの脱水縮合によって変化しないものとする。
- (4) リシンと  $\alpha$ -アミノ酸 X がモル比 1 : 2 の割合で脱水縮合してつながった鎖状構造のペプチド Y がある。Y は塩基性を示し, その分子量は 2448 である。Y を過剰量の無水酢酸と反応させると, 主な生成物として分子量 2868 のペプチド Z が得られた。Y に含まれる X の単位は無水酢酸との反応によって変化しなかった。また, Z は塩基性を示さなかった。次の (a) ~ (c) に答えよ。ただし, 無水酢酸は, カルボキシ基と反応しないものとする。
- (a) 無水酢酸との反応によって Y が Z に変化すると塩基性を示さなくなる理由を簡潔に述べよ。
- (b) Y は, 1 分子あたり何個のリシン単位を含んでいるか。
- (c) X は, C, H, N および O からなる  $\alpha$ -アミノ酸である。X の構造式を記せ。

(2005 年 大阪府立大・中期)

次の文章を読み、問 1～問 4 に答えよ。

希ガスのネオンは常圧で $-249^{\circ}\text{C}$ 以下の低温にすると、同じ大きさの球（半径 $r = 1.50 \times 10^{-10}\text{m}$ ）を最も密に詰め込んだ結晶構造の 1 つである（ ① ）立方格子になる。ネオンの結晶格子の 1 辺の長さは $4.45 \times 10^{-10}\text{m}$ であり、この単位格子には正味（ ② ）個の分子が含まれ、最近接の分子間距離は $3.15 \times 10^{-10}\text{m}$ になる。

気体状態になると分子の運動状態が活発になり、（ ③ ）力の影響はほとんどなくなる。したがって、分子が互いにばらばらに運動するようになる。室温付近で常圧のときは、ネオンの圧力を $P [\text{Pa}]$ 、体積を $V [\ell]$ 、物質量を $n [\text{mol}]$ 、温度を $T [\text{K}]$ 、a) 気体定数を $R$ とすると、ほぼ理想気体の状態方程式（ ④ ）に従う。すなわち、標準状態（ $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ ）のネオン $1\text{mol}$ （ $6.02 \times 10^{23}$ 個の分子）の体積は理想気体と同じく $22.4\ell$ になる。

しかし、もっと低温や高圧にすると、ネオンなどの実在気体の状態は、（ ④ ）の関係から大きく外れてくる。縦軸を（ ⑤ ）、横軸を $P$ にとった図で表すと、このことがよくわかる。理想気体では（ ⑤ ）の値はつねに 1 であるが、実在気体の場合は、b) 低温にすると 1 より小さくなったり、高圧にすると 1 より大きくなったりする。

気体状態における分子運動の簡単なモデルを考えてみよう。ネオン分子は熱運動によりはげしく飛び回っている。当然、衝突が起こる。半径 $r [\text{m}]$ の球を考えれば、衝突を起こすためには、隣の分子は $2r$ の距離まで近づかなければならない。この半径 $2r$ の円の面積を衝突断面積（ $A [\text{m}^2]$ ）という。分子の平均の相対的速さを $v [\text{m/s}]$ とすれば、時間 $t [\text{s}]$ の間には $Avt [\text{m}^3]$ の体積内にある分子と衝突する。したがって、c)  $1\text{m}^3$ の体積内に $k$ 個の分子があれば、結局、 $Avtk$ 回の衝突を起こすことになる。

問 1 上の文章中の（ ① ）～（ ③ ）にあてはまる適当な語句あるいは数字を答えよ。また、（ ④ ）と（ ⑤ ）を文中の記号を使って表せ。

問 2 下線部(a)の気体定数 $R$ の単位を記せ。

問 3 下線部(b)のようになる理由を 100 字以内で述べよ。

問 4 下線部(c)で、(i) ネオン分子が標準状態で存在する場合は、 $k$ はいくらになるか。また、(ii) ネオン分子の標準状態における平均の相対的速さを $630\text{m/s}$ とすると、毎秒何回衝突するか。それぞれ有効数字 2 桁まで求めよ。必要な場合は、 $\pi = 3.14$ とせよ。

(2004 年 大阪大・後期)

## <演習問題>

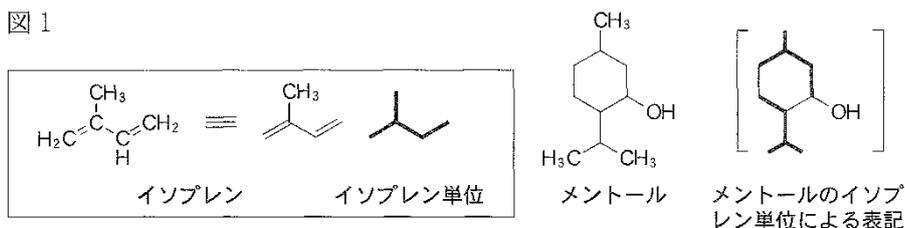
【1】つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔4〕に答えよ。計算問題の解答は有効数字2桁で示し、計算の過程も記載すること。

水に溶けにくく、有機溶媒に溶けやすい生体物質を脂質という。体内の脂質は化学反応したときに放出する熱量が多く、エネルギー貯蔵体として用いられる。このような働きを持つ脂質のひとつに、オリーブ油などに含まれる油脂がある。油脂は、高級脂肪酸とグリセリンのエステル(トリグリセリド)で、油脂に含まれる脂肪酸には炭素数16と18のことが多い。

生命体には油脂以外にもさまざまな脂質が存在する。そのひとつに5つの炭素をもつイソプレンを構成単位とするテルペノイドと総称される化合物がある。

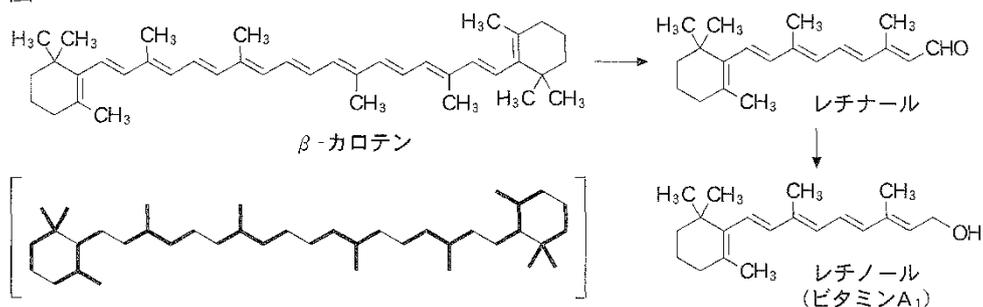
テルペノイドは、複数のイソプレン単位が直鎖状に連結したり環状に結合したりして形成され、さまざまな化学構造を作ることが出来る。テルペノイドのイソプレン単位の配置は、イソプレン単位中に含まれる炭素-炭素結合を、飽和・不飽和によらず太線で示すことにより理解できる。たとえば、ペパーミントに含まれるメントールは、図1の〔 〕内の構造のように示すことが出来る。

図1



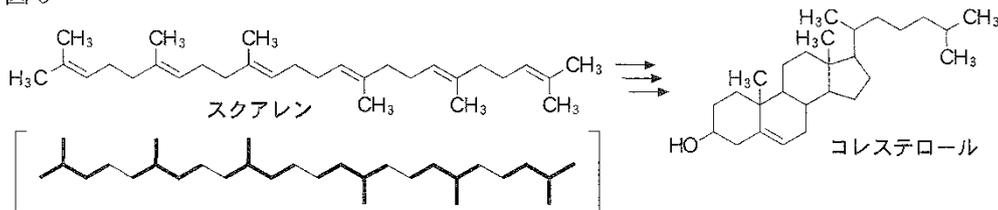
ニンジンの有色成分であるβ-カロテンもテルペノイドの一種である。β-カロテンは、生体内で分子中央部の二重結合が切断され、視覚機能などに重要な役割を果たすレチナールやレチノール(ビタミンA<sub>1</sub>)を産生する(図2)。

図2



また、ある種ホルモンの原料となるコレステロールも、6つのイソプレン単位からなるスクアレンと呼ばれる化合物が環状化することにより作られるテルペノイドである(図3)。循環血液中のコレステロール濃度が高くなると動脈硬化を起こしやすくなり、重篤な循環器系疾患の原因となりやすい。

図 3



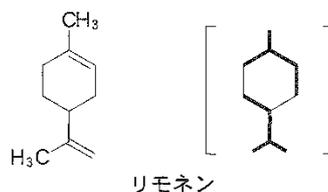
設 問

〔1〕 脂質には多様な構造を持った化合物がふくまれ、その構造推定にオゾン分解などの酸化反応が用いられることがある。オゾン分解では、図 4 に示すように炭素-炭素二重結合が切断され、対応するカルボニル化合物を与える。

図 4



図 5



ミカン果皮に含まれるリモネン(図 5)は、2つのイソプレン単位を有するテルペノイドで特有の香りを持つ。リモネンを完全にオゾン分解すると2つの化合物 A および B が得られ、A の分子量が B より大きかった。化合物 A, B の分子式を書け。

〔2〕 脂質の構造推定に付加反応が用いられることもある。

(1) 以下に示す(a)~(j)の反応から付加反応をすべて選び、記号で答えよ。

- (a) ヘキサンに臭素を加え光を当てると臭素の色が消える。
- (b) リン酸を触媒としてエチレンと水蒸気を反応させる。
- (c) エタノールを濃硫酸とともに約 130°C で加熱する。
- (d) エタノールを二クロム酸カリウムと希硫酸とともに加熱する。
- (e) エタノールと酢酸を濃硫酸とともに加熱する。
- (f) 鉄触媒を用いてベンゼンを塩素と反応させる。
- (g) ニッケル触媒を用いてベンゼンを高温高压で水素と反応させる。
- (h) 触媒を用いてトルエンを酸素と反応させる。
- (i) スクロースから転化糖を得る。
- (j) 卵白にエタノールを加えて凝固させる。

(2) あるオリーブ油には複数の油脂(トリグリセリド)が含まれていた。

このオリーブ油を完全にけん化したところ、オレイン酸 (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, 融点 13°C), パルミチン酸 (融点 63°C), リノール酸 (融点 -5°C), ステアリン酸 (融点 71°C) が含まれており、これらのうちオレイン酸の割合(物質質量比)が 80% であることが分かった。また、このオリーブ油 0.010 mol に、金属触媒の存在下水素を付加させると 0.0285 mol の水素 H<sub>2</sub> が消費された。この反応で得られた生成物を完全にけん化した後に脂肪酸の構成成分を分析したところ、ステアリン酸の割合(物質質量比)が 90% であった。このオリーブ油に含まれていたパルミチン酸, リノール酸, ステアリン酸の組成(物質質量比)を求めよ。ただし、このオリーブ油には

トリグリセリド以外の成分は含まれていないものとする。

(3)  $C_5H_8O$  で示される化合物 **C** は不斉炭素原子を持つ鎖状化合物であるが、**C** と水素との付加反応を完全に進行させて得られる化合物には光学異性体が存在しなかった。また、**C** に臭素を付加させると  $C_5H_8Br_4O$  で表される化合物が得られた。さらに、**C** に酸触媒下  $H_2O$  を反応させて得られる化合物にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると特有のにおいを持つ黄色沈殿が生じた。**C** の構造を推定し、**C** からこの黄色沈殿が生じる一連の過程を説明せよ。

[3] 触媒の存在下でレチノールと水素との付加反応を完全に進行させて得られる化合物には何個の不斉炭素原子が含まれるか、答えよ。

[4] 触媒の存在下でスクアレンと水素との付加反応を完全に進行させて得られる化合物には何種類の立体構造の異なる構造異性体(立体異性体)が存在するか、答えよ。

(2010年 京都府立医科大)

<NOTE>

## ◆第8回 総合演習②◆

### <予習問題>

【1】

解答時間 12分

次の I, II の各問に答えよ。

[I] 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

表 1-1 は各元素の原子 1 個あたりのイオン化エネルギー  $I$  と電子親和力  $E$  の値を示している。

表 1-1

元 素	イオン化エネルギー( $I$ ) ( $\times 10^{-19}\text{J}$ )	電子親和力( $E$ ) ( $\times 10^{-19}\text{J}$ )
H	21.8	1.2
C	23.4	2.1
O	29.7	5.4
F	33.4	5.6

表中の値は原子 1 個あたりである

米国の化学者マリケンが分子の極性を考える際に、まず極端な構造として二原子分子  $\text{XZ}$  のイオン構造を考えた。つまり



である。 $\text{XZ}$  という分子が全体では中性を保ちながら  $\text{X}^+\text{Z}^-$  というイオンの対をなす構造になるためには、 $\text{X}$  原子から電子を奪い、 $\text{Z}$  原子に電子を与えればよい。その結果放出されるエネルギーは、 $E_{\text{Z}} - I_{\text{X}} + \Delta$  で与えられる。ここで、 $E_{\text{Z}}$  は  $\text{Z}$  原子の電子親和力、 $I_{\text{X}}$  は  $\text{X}$  原子のイオン化エネルギー、 $\Delta$  はクーロン力による安定化エネルギーである。一方、 $\text{XZ}$  という分子が  $\text{X}^-\text{Z}^+$  というイオン構造になった場合に放出されるエネルギーは  $E_{\text{X}} - I_{\text{Z}} + \Delta$  で与えられる。ここで、 $E_{\text{X}}$  は  $\text{X}$  原子の電子親和力、 $I_{\text{Z}}$  は  $\text{Z}$  原子のイオン化エネルギーである。どちらのイオン構造がより安定であるかは、これらの差

$$x_{\text{XZ}} = \boxed{\text{a}}$$

を考えればよい。 $x_{\text{XZ}}$  が正の場合は、 $\text{X}^+\text{Z}^-$  がより安定に、 $x_{\text{XZ}}$  が負の場合は、 $\text{X}^-\text{Z}^+$  がより安定になる。上式を変形してわかるように、 $\boxed{\text{b}}$  の値がより大きい原子が分子中で負の電荷を帯びると考えられる。マリケンは  $\boxed{\text{b}}$  の  $\frac{1}{2}$  を原子の電気陰性度とした。

構成する原子の電気陰性度の違いから、分子が極性をもつことがある。極性の大きさは、電気双極子モーメントの大きさによって記述される。例えば二原子分子であれば、2つの原子間の距離を  $L$ 、それぞれの原子の電荷を  $+\delta$ 、 $-\delta$  とすると、電気双極子モーメントの大きさは  $L\delta$  である。電気双極子モーメントの大きさが 0 の分子を無極性分子という。

(注) ここで定義した電気陰性度は一般にマリケンの電気陰性度と呼ばれるもので、エネルギーの単位を持つ。電気陰性度には他にポーリングの電気陰性度と呼ばれるものがあり、両者は近似的には比例関係にある。

[問]

ア  $\boxed{a}$ を与えられた記号を用いて表せ。

イ  $\boxed{b}$ を  $E$ ,  $I$ を用いて表せ。

ウ 酸素原子について  $\boxed{b}$ を有効数字3桁で求めよ。

エ 次の二原子分子を極性の大きな順番に左から並べ、理由とともに記せ。ただし、原子間距離は同じと仮定せよ。

① CH                      ② OH                      ③ HF

(注) これらの分子は必ずしも安定であるとは限らない。

オ HF分子の電気双極子モーメントの大きさは  $6.1 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$  である。HFの原子間距離を  $9.2 \times 10^{-11} \text{m}$  とすると、分子の中ではどちらの原子からどちらの原子に電子が何個分移動したとみなすことができるか。ただし、電子の持つ電荷の絶対値は  $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$  とする。有効数字2桁で答えよ。答に至る過程も示せ。

カ 二酸化炭素分子は無極性であるが、二酸化窒素分子は極性を有する。それぞれについて理由を説明せよ。

(2011年 東京大)

次の文章を読み、問 1～問 8 に答えよ。

銀は銅と同じ 11 族に属する金属元素であるが、<sup>(ア)</sup> その単体は銅の単体よりも空気中で酸化されにくい。また、銀の単体は塩酸には溶けないが、酸化力の大きい <sup>(イ)</sup> 硝酸には反応して溶ける。銀の単体を硝酸に溶かした溶液を蒸発乾固した後、<sup>(ウ)</sup> 水に溶かして再結晶を行うと無色透明の硝酸銀の結晶が得られる。硝酸銀の結晶を水に溶かし、<sup>(エ)</sup> この溶液に銅片を浸すと、無色透明の溶液が青色に変化する。一方、<sup>(オ)</sup> 硝酸銀の水溶液に塩化ナトリウムの結晶をかき混ぜながら加えると、白色の沈殿 A が生成する。この沈殿 A はアンモニア水を加えると溶解し、無色透明の溶液になる。アンモニア水の代わりに、<sup>(カ)</sup> チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 水溶液を加えても無色透明の溶液になる。これは、銀 (I) イオンにアンモニア分子やチオ硫酸イオンが配位して錯イオンを形成するためである。アンモニア水を加えて得られた <sup>(キ)</sup> 無色透明の溶液に過剰の硝酸を加えると、再び白色の沈殿 A が生じる。

問 1 下線部 (ア) から、電子を失いやすいのはどちらの単体であると考えられるか。

その単体の元素記号を記せ。

問 2 下線部 (イ) に関して、銀と濃硝酸との反応を化学反応式で示せ。

問 3 問 2 における銀と濃硝酸との反応の前後において、銀原子以外で酸化数が変化している原子の元素記号、およびその原子の反応前後の酸化数を記せ。

問 4 下線部 (ウ) に関して、再結晶の際に少量の硝酸を加えると結晶が析出しやすくなる。その理由を 2 行以内 (1 行 : 15cm) で述べよ。

問 5 下線部 (エ) となる理由を 2 行以内 (1 行 : 15cm) で述べよ。

問 6 下線部 (オ) の反応を反応エンタルピーを付した反応式で示せ。ただし、反応熱の計算においては、沈殿 A および塩化ナトリウムが水に電離して溶けるときの溶解エンタルピーを、それぞれ  $64.5\text{kJ/mol}$  および  $3.9\text{kJ/mol}$  とすること。

問 7 下線部 (カ) の反応で形成される錯イオンを化学式で記せ。

問 8 下線部 (キ) の反応を化学反応式で示せ。

(2002 年 大阪大・後期)

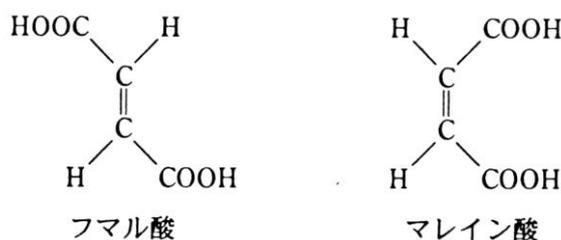
## 【3】

解答時間 12 分

問1 次の記述を読み、以下の設問(1)～(4)に答えよ。

フマル酸とマレイン酸は下記の構造をもつ二価のカルボン酸で、互いに **ア** 異性体の関係にある。実験室にあったこれらの試薬びんのラベルがはがれていた。そこで両者を区別するために、2つの試薬びんの化合物をそれぞれ A および B として、以下の実験を行った。

水の付加反応を触媒するある酵素を作用させたところ、A は化合物 C に変化したが B は変化しなかった。化合物 C は不斉炭素原子を持つが、この酵素反応では2種類ある **イ** 異性体のうち一方だけが得られた。A と B を別々に試験管に入れてガスバーナーで加熱したところ、**①**B を入れた試験管の内壁には水滴が付着したが、A を入れた試験管では変化がなかった。このことから B が **ウ** 酸であることがわかった。金属触媒を用いた水素の付加反応を行ったところ、A, B どちらからも **②**こはく酸が生成した。



- (1) 文中の空欄ア～ウに入る適切な語句を答えよ。ただし、すべて異なる語句が入る。
- (2) 下線部①ではどのような反応がおこったか、化学反応式で記せ。
- (3) 化合物 C の構造式を記し、不斉炭素原子に\*印をつけよ。
- (4) 下線部②で示したこはく酸を加熱すると、化合物 B を加熱したときと同じ反応がおこるかどうかを、理由を含めて 40 字以内で記せ。

問2 次の記述を読んで、設問(1)～(5)に答えよ。

水素、炭素、窒素および酸素のみからなる化合物Aは、その水溶液が弱アルカリ性を示し、イオン化する官能基を1つもつ。この化合物Aをある酵素を用いて加水分解し、化合物Bと化合物Cを得た。

化合物Bは、水素、炭素および酸素のみからなる分子量150の化合物であり、その元素分析の結果は質量百分率で、水素6.66%、炭素40.01%であった。化合物Bは水溶液中で直鎖状構造と環状構造の平衡にあり、いずれの構造も $-\text{CH}_2\text{OH}$ の部分構造を1つ有していた。また、直鎖状構造は3つの不斉炭素原子をもつことがわかった。酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液と硫酸銅(II)水溶液とを混合した試薬を調整し、化合物Bの水溶液に加えて加熱すると赤色の沈殿を生じた。

化合物Cの分子式は、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ と決定された。化合物Cの構造を調べたところ、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ の部分構造を1つ、不斉炭素原子を1つもつことがわかった。この化合物の弱酸性水溶液にニンヒドリン水溶液を作用させると、青紫色を呈した。

- (1) 化合物Bの分子式を求めよ。
- (2) 化合物Bとして推定される環状構造式を1つ記せ。
- (3) 化合物Cの構造式を記せ。
- (4) 化合物Aは、化合物Bと化合物Cとが1つずつ縮合した化合物である。  
化合物Aは、化合物Bのどの官能基と化合物Cのどの官能基とが、どのような結合で結びついたものか記せ。
- (5) 化合物Aを加水分解するのに酵素を用いたが、一般的な酵素反応の特性を60字以内で説明せよ。

(2004年 名古屋大)

## 【4】

解答時間 15 分

次の文章を読んで、問 1～7 に答えよ。また、問 3～5 では高分子の末端の影響を無視するものとする。数値は有効数字 2 けたで答えよ。

人類は古来より穀物、絹、羊毛、麻、綿を食物、衣料などとして利用してきた。これらがデンプン、タンパク質、セルロースなどの高分子からなっていると認識されるようになったのは 20 世紀前半以降である。その後、石油・石炭を原料とし、絹を模倣することによって、アミド結合をもつ 6, 6 - ナイロンが人工的に合成された。アミド結合を持つ合成高分子は一般にナイロンと呼ばれ、6, 6 - ナイロン以外に 6 - ナイロン、6, 10 - ナイロンや、アジピン酸と からは重縮合により 4, 6 - ナイロンが合成された。また、多数のエステル結合をもつ高分子としてポリエステルが合成され、その代表的な例であるポリエチレンテレフタレートは繊維、フィルム、ボトルなどに用いられている。さらに、石油からはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどのように、分子が鎖状で熱を加えると軟らかくなる 樹脂や、尿素樹脂などのように分子が網目状で熱を加えても軟らかくはならない 樹脂が合成され、これらも日常生活において広く利用されている。

これらの合成高分子は、一般的に自然環境では分解されにくいいため、地球環境保護の立場から、最近では (a)合成高分子のリサイクル や生分解性高分子の研究・開発が進められている。生分解性高分子とは微生物により生分解され、最終的には二酸化炭素や水などになる高分子のことである。たとえば、(b)アジピン酸と から合成されるポリエステル は生分解性を示す。また、限りある天然資源の有効利用の観点から、天然高分子が再認識され、その特徴を生かした利用も進められている。

問 1 空欄 として適当な化合物の構造式を書け。

問 2 空欄 , にあてはまる適切な用語を書け。また、尿素樹脂以外の 樹脂の例を一つ書け。

問 3 デンプンには一般にアミロース、アミロペクチンが含まれている。500 個のグルコースが縮合することで得られるアミロースの分子量を求めよ。

問 4 下線部(a)に関連して 960kg のポリエチレンテレフタレートを適切に加水分解することで得られるテレフタル酸(kg)を求めよ。

問 5 下線部(b)のポリエステルの元素分析を行ったところ、質量百分率で、炭素 55.8%、水素 7.00%であり、それ以外は酸素であった。空欄 として適当な化合物の構造式を書け。ただし、はヒドロキシ基以外の官能基を持たない化合物である。

問6 次の記述のうち、正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- イ) 天然ゴムの分子構造のうち、メチル基を水素で置換した構造の合成高分子がクロロプレンゴムであり、耐熱性に優れている。
- ロ) ポリエチレンの密度は  $1\text{g/cm}^3$  よりも高く、室温で水に沈む。
- ハ) セルロースを原料として、レーヨンやセルロイド、アセテートが得られる。
- ニ) 酢酸ビニルを原料としてビニロン繊維が得られ、カプロラクタムを原料として6,6-ナイロン繊維が得られる。
- ホ) 絹、羊毛、麻、綿は生分解性を示す。
- ヘ) ポリメタクリル酸メチルにはヒドロキシ基が存在する。

問7 本文中に出てくる高分子のうち、構成元素が炭素と水素のみである高分子の名称をすべて答えよ。

(2005年 神戸大)

<演習問題>

【1】

解答時間 13 分

図 1 のように、2 つのフラスコ I と II、2 つのガラスコック A と B、水銀をつめた U 字管が、それぞれガラス管で連結されている実験装置がある。フラスコ I には純水 80g が、またフラスコ II には質量モル濃度  $2.0\text{mol/kg}$  の塩化リチウム水溶液 100g が入れている。コック B により隔てられたフラスコ I 側と II 側の、ガラス管部を含む気体の体積は、それぞれ  $0.40\text{l}$ 、 $0.50\text{l}$  である。フラスコ I にはナトリウム  $9.2\text{mg}$  を真空中で封入したガラスアンプルが入れている。

今、コック A を閉じ B を開いてから、装置全体を冷却してフラスコ内の液体を凍らせた後、真空ポンプに連結されたコック A を開いて十分に排気した。次に、コック A と B を閉じて、装置全体を  $300\text{K}$  にした。その後、十分に時間が経過してから、水銀柱の高さを観察したところ、 $1.9\text{mm}$  の差があった。以下の問いア～オに答えよ。ただし、U 字管は十分に細く、水銀柱の上下による気体の体積変化は無視できるものとする。また、ガラスアンプルの体積、氷の昇華、および水銀の熱膨張による体積変化も無視できるとしてよい。

気体はすべて理想気体とし、気体定数を  $0.082\text{l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1\text{atm}$  は  $760\text{mmHg}$  であるとする。必要ならば、原子量として以下の数値を用い、有効数字 2 桁で解答せよ。結果だけではなく、途中の考え方や式も示せ。Li = 6.9

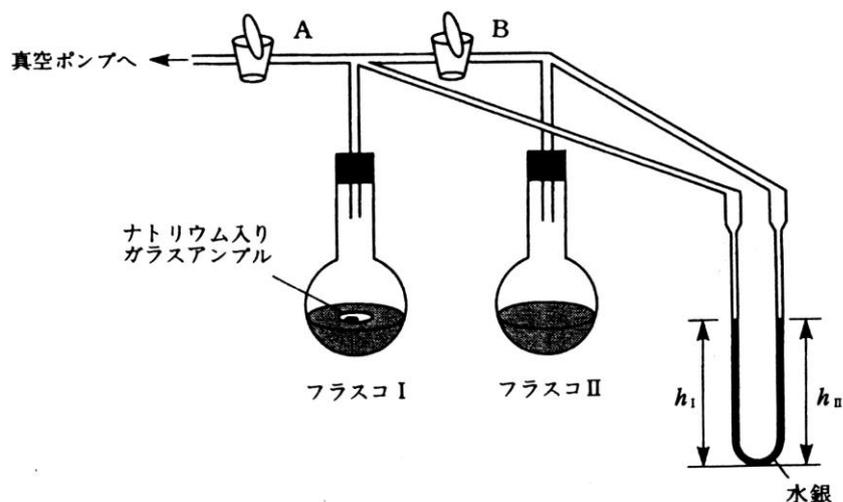


図 1

〔問〕

- ア フラスコ II の水溶液に溶けている塩化リチウムの質量はいくらか。
- イ フラスコ I 側の水銀柱の高さを  $h_1$ 、フラスコ II 側の水銀柱の高さを  $h_2$  とする。  
 $h_1$  と  $h_2$  ではどちらが高いか。理由をつけて答えよ。
- ウ フラスコ I のガラスアンプルを破り、ナトリウムを水に接触させた。このとき起こる化学反応の反応式を示せ。

- エ ガラスアンプルを破った後，装置全体の温度が再び 300K に戻るまで放置した。  
ウの反応で発生した気体は，フラスコ I 側の水銀柱をどれだけ押し下げるか。  
ただし，発生した気体の水への溶解度は無視できるとしてよい。
- オ 続いて，コック B を開けた。十分に長い時間放置すると，最終的にフラスコ II の塩化リチウム水溶液の質量モル濃度はいくらになるか。ただし，電解質は溶液中で完全に電離しているものとする。

(1999 年 東京大)

<NOTE>

## ◆第9回 総合演習③◆

### <予習問題>

【1】

解答時間 25 分

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、10 のべき乗に対しては以下の数値を使用せよ。 $10^{0.2}=1.6$ ,  $10^{0.3}=2.0$ ,  $10^{0.4}=2.5$ ,  $10^{0.5}=3.2$ ,  $10^{0.6}=4.0$

気体中で塩化水素 (HCl) 分子を



のように電離させるためには、HCl の結合を切って H 原子と Cl 原子とにするのに必要なエネルギー  $E_A$  に加えて H 原子と Cl 原子とをそれぞれのイオン  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  とにするためのエネルギー  $E_B$  が必要である。 $E_B$  の大きさは、H 原子の  から Cl 原子の  を引いた値に等しい。分子の電離に必要なエネルギーとなる  $E_A$  と  $E_B$  の和は  $25^\circ\text{C}$  程度では気体分子の熱運動エネルギーの数百倍となり、気体中では分子の電離は起こらない。

一方、HCl 分子が水に溶けると電離し、オキソニウムイオンと塩化物イオンとに分かれる。これは、(a) 電離してできたイオンがその周囲の水分子と電気的な引力によって結びついて、安定となるからである。 HCl の水溶液である塩酸では、HCl 分子はほとんど全部電離している。これに対し、(b) 酢酸は弱酸であり電離定数が小さい。 また、大気中の (c) 二酸化炭素も水に溶けると、弱い酸性を示す。 これは、水溶液中で、次の平衡がなりたっているからである。



問1 文中の空欄  と  にあてはまる語句を入れよ。

問2 水溶液中で起こる下線部 (a) の現象は何と呼ばれるか。

問3 文中で述べられているように、塩化水素は水溶液中で電離するが、気体の水の中では電離しない。これは気体では分子間の平均距離が長く、イオンがその周囲の水分子と結びついた状態ができないからである。これに関連した以下の2つの問いに有効数字1桁で答えよ。

(1)  $1.0 \text{ atm}$  で  $107^\circ\text{C}$  の気体の水の密度は、水を理想気体とすると何  $\text{g/cm}^3$  か。

(2) 水分子間の平均距離は、上記 (1) の水の気体中では、液体中の値の何倍になるか、計算過程を示し、答えよ。ただし、液体の水の密度は  $1.0 \text{ g/cm}^3$  とする。

問4 下線部 (b) で述べた酸の電離定数は、温度によって変化する。純粋な水の温度と水素イオンの指数 pH の関係を示した下の表から、水の電離定数も温度によって変化することがわかる。表を参考にして、以下の (1) から (3) の問いに答えよ。(2) と (3) は小数点以下第2位まで求めよ。

温度 (°C)	純水の pH
5	7.36
15	7.17
25	7.00
35	6.84

- (1) 水分子が電離するときの反応は、(a) 吸熱反応か (b) 発熱反応か、どちらであるかを選べ。また、その根拠を 55 字以内で答えよ。
- (2)  $[\text{OH}^-]$  を水酸化物イオンのモル濃度とすると、 $15^\circ\text{C}$ における純水の  $-\log[\text{OH}^-]$  の値はいくらか。
- (3) ある希薄水溶液の pH は、 $35^\circ\text{C}$ で 7.40 であった。この水溶液の  $-\log[\text{OH}^-]$  の値はいくらか。

問5 下線部 (c) に関連して問う。 $5^\circ\text{C}$ で、窒素と二酸化炭素からなる全圧 1 atm の混合気体と接した水の pH を測定し、図 1 の結果を得た。図中の  $P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$  は混合気体中の二酸化炭素の分圧である。 $\log P_{\text{CO}_2} = -3.0$  のときに水溶液中に溶けた二酸化炭素の全量をモル濃度に換算すると、 $5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  であった。この値は、(A) 式の平衡からわかるように、水溶液中に二酸化炭素のまま存在している物質のモル濃度  $[\text{CO}_2(\text{水中})]$  と炭酸水素イオンのモル濃度  $[\text{HCO}_3^-]$  との和である。図 1 を参考にして、以下の (1) から (4) の問いに答えよ。なお、炭酸水素イオン  $\text{HCO}_3^-$  の電離と水の電離は無視できる。

- (1) 図の直線から、 $\text{pH} = a \times \log P_{\text{CO}_2} + b$  の関係が得られる。定数  $a$  と  $b$  の数値を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2)  $\log P_{\text{CO}_2} = -3.0$  のときの  $[\text{HCO}_3^-]$  を有効数字 1 桁で求めよ。
- (3) 次式で定義される (A) 式の電離定数  $K_a$  の値を有効数字 1 桁で求めよ。また、計算過程も示せ。

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{水中})]}$$

- (4) 上の (1) から (3) で求めた数値を用いて、 $[\text{CO}_2(\text{水中})]$  を  $P_{\text{CO}_2}$  の関数として表せ。また、計算過程も示せ。

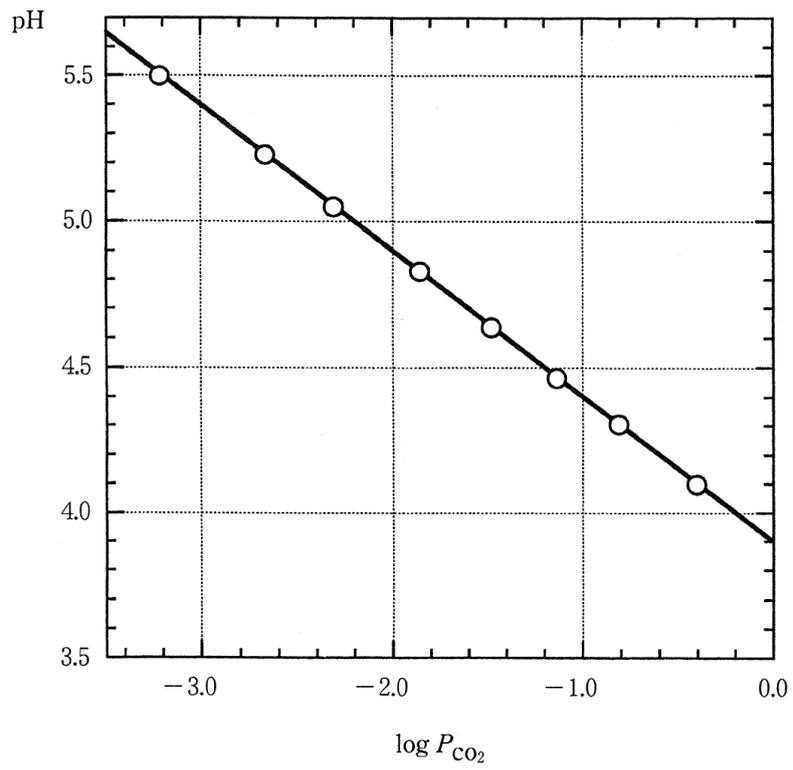


図1 二酸化炭素の分圧  $P_{\text{CO}_2}$  (atm) と 5 °C の水の pH との関係  
(実験値を○で示す)

(2005 年 東北大)

【2】

解答時間 18 分

次の文を読んで、問 1～問 5 に答えよ。ただし、光学異性体は考えないことにする。

ベンゼンの一置換体であり、分子式 $C_9H_{12}O$ で表されるアルコールには、構造異性体 A, B, C, D, E がある。A, B, C, D, E に二クロム酸カリウムをおだやかに反応させたところ、A, B からはアルデヒドが生じ、C, D からはケトンが生じたが、E は変化しなかった。また、A, B, C, D, E に脱水反応をさせたところ、分子式 $C_9H_{10}$ で表される化合物 F, G, H, I が表 1 に示されるように生じた。H と I は互いに幾何異性体の関係にあり、H はトランス形構造をもっていた。

表 1

アルコール	生じた化合物
A	F
B	G
C	H, I
D	G, H, I
E	F

問 1 A, C, F, I の構造式を示せ。

問 2 F, G, H, I の分子模型を組んだとき、すべての炭素原子を同一平面上に置くことができた。これに対し、A, B, C, D, E のうち、炭素原子のすべてを同一平面上に置くことができない分子構造をもつものが 2 つある。それらを A～E の記号で記せ。

問 3 F と G の混合物に、水素、臭素、あるいは臭化水素を付加反応させることにより得られた生成物の分子式、構造異性体数および不斉炭素原子をもつ構造異性体数は、表 2 のように示される。(イ)～(ホ)に適した数を記せ。ただし、臭化水素を付加反応させたときは、4 つの構造異性体が生じた。

表 2

	生成物の分子式	構造異性体数	不斉炭素原子をもつ構造異性体数
水素付加	$C_9H_{12}$	(イ)	(ロ)
臭素付加	$C_9H_{10}Br_2$	(リ)	(ニ)
臭化水素付加	$C_9H_{11}Br$	4	(ホ)

問 4 F を臭素と反応させたところ、分子量 276, 278, 280 の付加生成物が約 1 : 2 : 1 の分子数比で生じた。これより、質量数(ヘ)  と(ト)  の臭素同位体は、約(チ)  : (リ)  の比で存在することがわかる。 (ヘ)～(リ)に適した数を記せ。

問 5 F に等モルの水素を付加反応させて得られた化合物を、酸素を用いて酸化分解する方法は、工業的プロセスとして知られている。この方法で得られる化合物を化合物名で記せ。

(1990 年 京大)

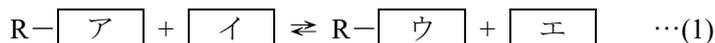
次の文(a), (b)を読んで, 問 1～問 6 に答えよ。

(a) ある高分子化合物を濃硫酸で処理すると, ベンゼン環部分で反応し, 多数の①強酸性の官能基をもつ樹脂 A が得られる。A は 3 次元の網目状に連結された構造をもつため水中でも樹脂の形は保持されるが, 下線部①の官能基中の水素イオンは, 樹脂に接する水溶液中の陽イオンで可逆的に置換される。A は十分な量の塩酸ですすいだ後, 純水により塩酸を完全に洗い流すことで精製される。精製後, 水分を除去した 1000g の A には, 下線部①の官能基が 2.50mol 含まれている。②この樹脂 A を 30.0g とりビーカーに入れた。そこへ, 濃度 0.100mol/l の食塩水 500ml をよく攪拌しながら加えたところ, 樹脂と溶液との全量が 520ml となって, 樹脂はビーカーの底に沈んだ。次に, ③樹脂をビーカーの底に残したまま, 溶液部分を全て別のビーカーに回収した。この回収した溶液を換気に注意しながら, 蒸発皿ガスバーナーを用いて水分が完全に無くなるまで加熱したところ, 1.17g の固形物が残った。

ここでは, 樹脂 A および溶液の体積は, 反応の前後で変化しないものとする。溶液相(樹脂外)の物質のモル濃度は, 溶液の体積 1l あたりで表し, 樹脂相(樹脂内)の下線部①の官能基のモル濃度は, 樹脂の体積 1l あたりで表すこととする。溶液中の強酸や強塩基からなる物質は, 完全に解離するものとする。加熱以外の操作では, 溶液中の物質は蒸発しないものとする。

問 1 下線部①の官能基の名称を記せ。

問 2 樹脂 A の示性式において, 下線部①の官能基の部分を除いた部分の構造を R と略記(例えばアミノ基をもつ樹脂の場合,  $R-NH_2$ )すると, 下線部②における反応は, 次の(1)で表すことができる。アとウには適する原子団を, また, イとエには適するイオン式を答えよ。



問 3 上の(1)式の反応に化学平衡の法則が成立するとしたとき, 下線部②の状態におけるア～エの原子団やイオンのモル濃度[mol/l]を有効数字 3 けたで答えよ。

問 4 上の(1)式の反応の平衡定数  $K$  の値を有効数字 3 けたで答えよ。

(b) 上で述べた実験により、樹脂 A の基本的な性質がわかった。ここでは、目的にあわせて効率良く樹脂 A を利用するための理論的計算をおこなうことにする。いま、1 回の反応に用いる樹脂 A に含まれる下線部①の官能基の量を  $x$  [mol] とする。また、(1)式における反応前および反応後の  $\boxed{\text{イ}}$  の量をそれぞれ  $y$  [mol] および  $y_1$  [mol] とする。平衡定数  $K$  は、 $x$ ,  $y$ ,  $y_1$  を用いて、次の(2)式で表すことができる。

$$K = \frac{y_1^2 - \boxed{\text{オ}} y_1 + y^2}{y_1(y_1 + \boxed{\text{カ}})} \quad \dots(2)$$

ここで、問 4 で求めた  $K$  の値を誤差のない数値とみなして、上の(2)式に代入すると、 $y_1$  は、 $x$ ,  $y$  を用いて、次の(3)式で表すことができる。

$$y_1 = \frac{\boxed{\text{キ}}}{\boxed{\text{ク}}} \quad \dots(3)$$

反応前の  $\boxed{\text{イ}}$  の量  $y$  および平衡定数  $K$  の値を変化させずに、(3)式の値を小さくするもっとも簡単な方法は、1 回の反応に用いる樹脂 A の量を増やすことである。たとえば、(3)式において  $x$  の値を 2 倍すれば、このときの(3)式の値を簡単に算出することができる。

しかし、④同じ  $2x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いるとしても、はじめに  $x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いた後に、下線部③のようにして回収した溶液に対して、あらたに  $x$  [mol] の下線部①の官能基を含む樹脂 A を用いた方が効率的であることが知られている。 この 2 回目の反応後の  $\boxed{\text{イ}}$  の量を  $y_2$  [mol] とする。 $y_2$  は、 $x$ ,  $y$  を用いて  $y_1$  を消去した形で表すと、次の(4)式で与えられる。

$$y_2 = \frac{\boxed{\text{ケ}}}{\boxed{\text{コ}}} \quad \dots(4)$$

問 5  $\boxed{\text{オ}} \sim \boxed{\text{コ}}$  に適する式を答えよ。

問 6 下線部④に示された方法で、樹脂 A と濃度  $0.100\text{mol/l}$  の食塩水  $500\text{ml}$  との反応をおこなった。はじめの  $\boxed{\text{イ}}$  の量に対する 2 回目の反応後の  $\boxed{\text{イ}}$  の量の割合を  $1.00\%$  とするためには、1 回あたり何 g の樹脂 A を用いればよいか。有効数字 3 けたで答えよ。

(2006 年 京都大)

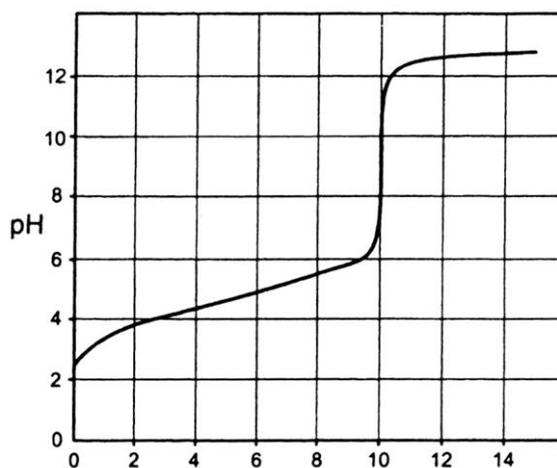
<演習問題>

【1】

解答時間 18 分

次の(1)～(4)の文を読み、化合物 A, B, C, D, E の構造を推定し、その構造式を例にならって書け。ただし、B は不斉炭素原子を有する化合物であり、二つの光学異性体の一方である。

- (1) A と B の混合物を加熱すると、分子式  $C_8H_{14}O_4$  で表される C が得られた。また、C の分子量は、A と B の分子量の和に等しいことがわかった。
- (2) C を硫酸水溶液中で加熱すると、加水分解により B と D が生成し、A を同様に処理すると D が得られた。
- (3) B と C を少量の濃硫酸とともに加熱すると、脱水縮合して分子式  $C_{12}H_{22}O_4$  で表される E が得られた。
- (4) 0.59g の D を 10ml の水に溶かし、これを濃度 1.0mol/l の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、図 1 に示す曲線が得られた。また、D の全ての炭素原子は直鎖状につながっていることがわかった。



1.0 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液の体積 [ml]

図 1 滴定曲線

(2002 年 大阪大)

<NOTE>

## ◆第 10 回 総合演習④◆

### <予習問題>

【1】

解答時間 25 分

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 5 種類の水溶液 (A~E) がある。それぞれの水溶液には、下の化合物欄にあげたいずれか 1 つの化合物が溶けている。以下に示す実験 1~5 を参考にして、A~E に含まれる化合物を推定せよ。

〔化合物欄〕 KI FeCl<sub>2</sub> FeCl<sub>3</sub> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub> ZnSO<sub>4</sub> AgNO<sub>3</sub> BaCl<sub>2</sub>

実験 1 A にアンモニア水を加えると沈殿が生成した。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えることにより溶け、無色透明な溶液が得られた。

実験 2 B にアンモニア水を加えると沈殿が生成した。この沈殿はアンモニア水を過剰に加えても溶けなかった。

実験 3 B と C を混ぜ、次にデンプン水溶液を加えると青紫色を示した。

実験 4 A と D を混ぜると白色沈殿が生成した。

実験 5 B および D に、それぞれ E を加えると白色沈殿が生じた。この沈殿はアンモニア水を加えることにより溶けた。

問 2 次の文章を読み、(1) ~ (5) の問いに答えよ。

ただし、Cu = 64, Zn = 65, Ni = 59, Ag = 108,

Pt = 195 とせよ。

金属板を金属塩の水溶液に浸した A~E がある。

今、A と B を組み合わせて、図 1 のような電池 AB を作った。同様に電池 CD と電池 BD を作り、それらの起電力を測定した。この値を次の表に示した。

A : 銅板を 1mol/l の硫酸銅 (II) 水溶液に浸したもの

B : 亜鉛板を 1mol/l の硫酸亜鉛 (II) 水溶液に浸したもの

C : ニッケル板を 1mol/l の硫酸ニッケル (II) 水溶液に浸したもの

D : 銀板を 1mol/l の硝酸銀 (I) 水溶液に浸したもの

E : 白金板を 1mol/l の硫酸銅 (II) 水溶液に浸したもの

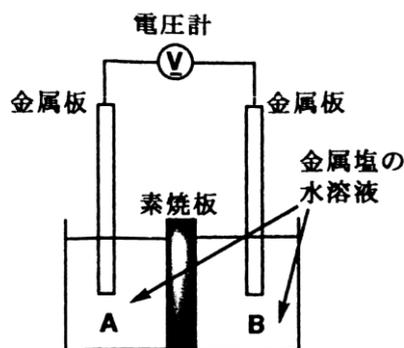


図 1 電池 AB

電池	AB	CD	BD
起電力 (V)	1.10	1.03	1.56

- (1) 電池 CD を放電させた。このとき、正極および負極で起こる反応式を書け。
- (2) 表に示した 3 種類の電池のうちで、電池 BD の起電力が最も大きい。なぜ、その起電力が最も大きいか、その理由を述べよ。
- (3) A~D を図 2 のように配線した。このときの起電力を求めよ。ただし、配線や素焼板などの電気抵抗はないものとする。
- (4) A~E を図 3 のように配線した。スイッチを入れた結果、E の白金板から気体が発生した。図 3 の①と②のどちらの白金板から気体が発生したか。また、発生した気体の物質名を答えよ。
- (5) 図 3 のスイッチを入れて、発生した気体を水上置換によりすべて集めたところ、その量は  $27^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  で  $22.4\text{cm}^3$  であった。図の B と D の金属板の質量は、それぞれ何 g 増加または減少したか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $27^{\circ}\text{C}$  の飽和水蒸気圧は  $0.032\text{atm}$  とする。

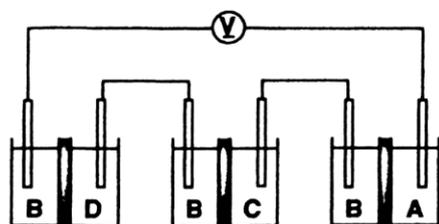


図 2

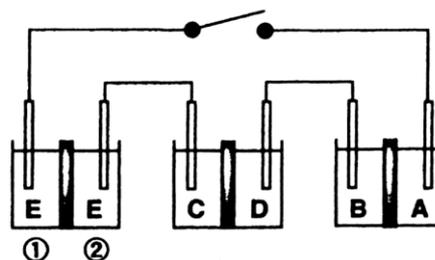


図 3

(2004 年 大阪市立大)

【2】次の文章を読んで、(1)～(4)の問いに答えよ。

解答時間 10分

ダイヤモンドと黒鉛はいずれも炭素原子のみからなる物質であるが、色、硬さ、電気伝導性など多くの性質がたがいに異なっている。このように、同じ元素でできているのに性質の異なる物質のことを(ア)という。

図1は、ダイヤモンドと黒鉛の結晶構造を表したものである。ダイヤモンドの結晶は一辺が0.36nmの立方体を単位とする構造をもつ。炭素原子の4個の価電子はすべて、隣接する炭素原子とのC-C結合に使われ、それらすべてのC-C結合は等価である。黒鉛では、4個の価電子のうち(イ)個がダイヤモンドと同様なC-C結合に使われ、炭素原子は正六角形の網目構造からなる平面状の層を形成する。残りの価電子は層内を自由に動きまわることができる。層と層とは、(ウ)力によってゆるやかに結合している。このような、結晶構造や炭素原子間の化学結合の違いが、ダイヤモンドと黒鉛の間のさまざまな性質の違いを生み出している。

黒鉛とダイヤモンドは反応のしやすさも大きく異なる。黒鉛は空气中で加熱すると容易に燃焼するが、ダイヤモンドを燃焼させるには、酸素中で高温に加熱しなくてはならない。

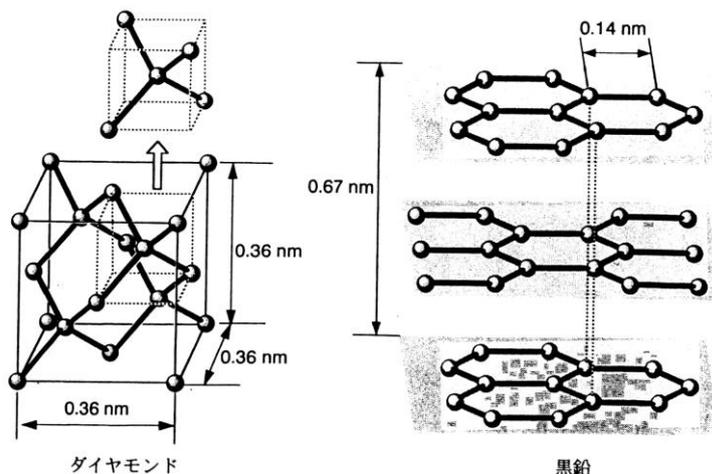


図 1

(1) 文中の(ア)～(ウ)に適切な語句または数字を記入せよ。

(2) 表1はダイヤモンドと黒鉛の性質を比較したものである。

表中の(エ)、(オ)には適切な語句を、(a)～(e)には適切な数値を記入せよ。炭素の原子量は12.0、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とする。 $\sqrt{3} = 1.7$ とせよ。結合エネルギーは次のとおりである。

C-C結合 : 357kJ/mol, O=O結合 : 498kJ/mol, C=O結合 : 804kJ/mol.

表 1

	ダイヤモンド	黒鉛
色	無色	黒色
電気伝導性	<input type="text" value="(x)"/>	<input type="text" value="(y)"/>
炭素原子間の結合距離 (nm) (有効数字 2 けた)	<input type="text" value="(a)"/>	0.14
密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) (有効数字 2 けた)	3.5	<input type="text" value="(b)"/>
燃焼熱 ( $\text{kJ/mol}$ ) (有効数字 3 けた)	<input type="text" value="(c)"/>	394
12.0 g 中に含まれる結合をすべて切断するのに必要なエネルギー (kJ) (有効数字 3 けた)	<input type="text" value="(d)"/>	<input type="text" value="(e)"/>

(2003 年 京都大)

【3】次の文を読んで、問1～問6に答えよ。

解答時間 18分

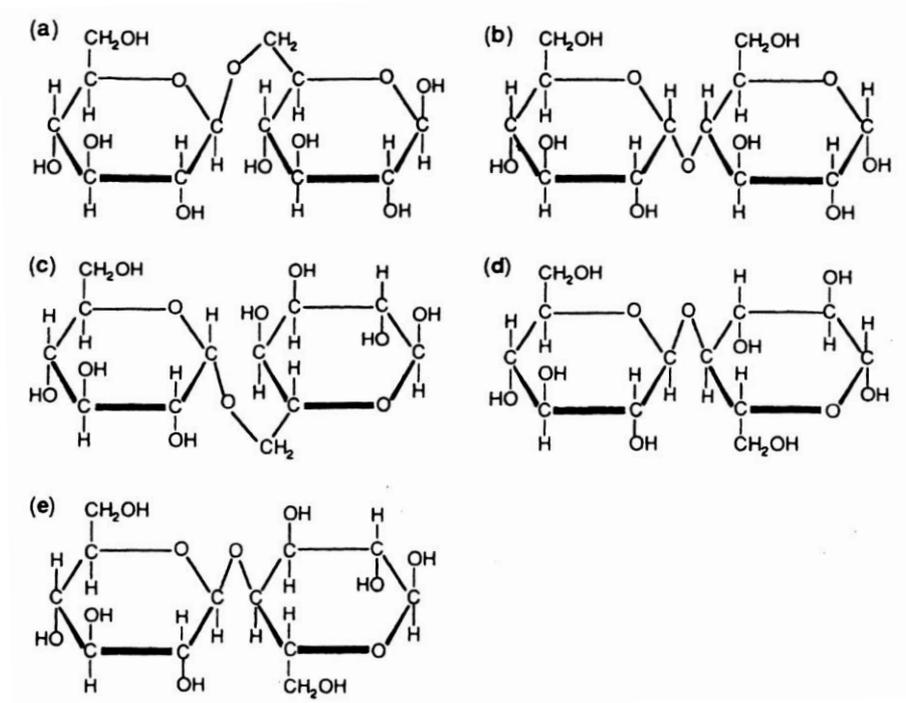
6種類の異なる化合物A, B, C, D, EおよびFがある。セルロースをセルラーゼによって加水分解すると、二糖類Aが生成する。同じく二糖類である化合物Bは、デンプンにアミラーゼを十分に作用させたときに得られる主生成物である。1molの化合物AあるいはBを完全に加水分解すると、2molの化合物Cを生じる。また、①1molの化合物Dを完全に加水分解すると、化合物Cと化合物Eを各1mol生成する。化合物Dは砂糖の主成分であり、その水溶液はフェーリング液を還元しない。②化合物Fはエステル結合を含んでおり、1molの化合物Fを希酸により完全に加水分解すると1molの化合物Cと2molの酢酸を生じる。

セルロースとアミロースは同じ化合物Cのポリマーであるが、アミロースのみが  反応を示して濃青色を呈する。これはセルロース分子が直線状の構造をとるのに対して、アミロース分子が  状の構造をとるためである。また、セルロースは水に不溶性であるが、これはセルロース分子どうしがヒドロキシ基を介して  結合をつくり、水分子を入り込ませないためである。しかし、セルロース分子内のヒドロキシ基の一部をエーテルにすると、分子間の  結合が一部消失するため、水に溶解するようになる。セルロースのヒドロキシ基の一部をメチルエーテルとしたメチルセルロースは、工業分野や医薬分野において乳化剤や安定剤などとして用いられている。

ところで、重合度  $n$  のセルロースの分子量は、くり返し単位の分子量に基づいて  $162n$  と表される。同様に、重合度  $n$  のメチルセルロース X の場合、セルロースのくり返し単位あたりに含まれるメチルエーテルの個数を  $a$  個とすると、Xの分子量は  $a$  と  $n$  を用いて  と表される。また、1molのXに含まれる炭素の質量は  g と表される。したがって、いまXの元素分析をおこなった結果、炭素の質量百分率が50.0%であったとすれば、 $a$ の値は  と求められる。

問1 化合物B, DおよびEの名称を記入せよ。

問2 以下の構造式(a)～(e)のうち、化合物Aの構造として正しいものはどれか、記号で記入せよ。



問3 下線部①に関連する以下の問いに答えよ。

34.20gの化合物Dを1ℓの水に溶解し、ある条件下でインベルターゼによる加水分解を行った。この反応液に十分な量のフェーリング液を作用させたところ、20.02gの赤色化合物が沈殿として得られた。この反応液における化合物Dの加水分解率は何%か、小数点以下1けたまで記入せよ。なお、1molの単糖は1molの赤色化合物の沈殿を生じるものとする。

問4 水溶液中の化合物Cは、図1に示す3通りの異性体の平衡混合物として存在する。しかし、環状構造の位置番号1の炭素原子上のヒドロキシ基がエーテル結合やエステル結合をつくると、図1のような相互変換ができなくなる。化合物Cと同様に水溶液中で容易に相互変換の可能な異性体を1種類の化合物とみなすものとする、下線部②の条件に適合する化合物Fは何種類存在するか、その数を記入せよ。なお、化合物Cの環状構造として図1に示したものの以外（五員環構造など）は考慮しないものとする。

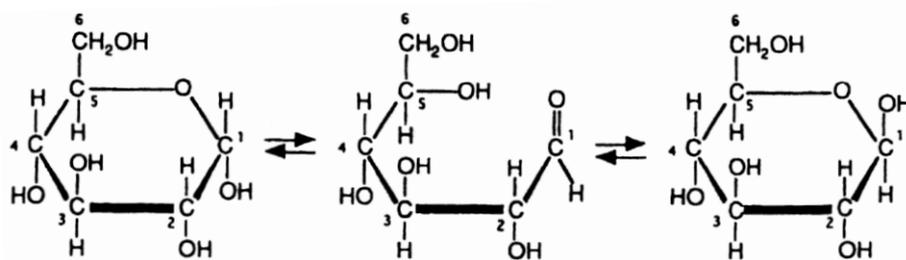


図1

問5 ～に適切な語句を記入せよ。

問6 およびに適切な数式を記入せよ。また、に適切な数値を小数点以下1けたまで記入せよ。

(2004年 京都大)

## <演習問題>

【1】

解答時間 18 分

次の文を読んで、問 1～問 4 に答えよ。

有機化合物を還元する方法として、さまざまな条件下で水素分子を付加させる方法がある。図 1 に示した一連の反応を考えてみよう。化合物 A は室温で液体であり、これを溶媒に溶かし水素ガスと混合しただけでは還元されなかった。しかし、白金を触媒として用いて常圧で化合物 A と同じ物質量的水素分子を付加させたところ、化合物 A がすべて消費され、化合物 B を生じた。さらに、化合物 B に同じ触媒を用いて常圧で水素分子を付加させると、化合物 C が得られた。常圧ではこれ以上の水素分子は付加しなかったが、白金またはニッケルを触媒として用いて化合物 C を十分な量の高圧の水素ガスと反応させたところ、飽和炭化水素 D が得られた。化合物 D は分子量が 120.0 以下であり、その 7.0g を燃焼させたところ、22.0g の二酸化炭素と 9.0g の水を生じた。

化合物 B を触媒を用いて水と反応させると、不斉炭素原子とヒドロキシ基をもつ化合物 E を生じた。6.1g の化合物 E を完全に燃焼させたところ、17.6g の二酸化炭素と 4.5g の水を生じた。また、室温で化合物 B のクロロホルム溶液に臭素を加えたところ、1mol の化合物 B に対して 1mol の臭素分子が付加して、化合物 F を生じた。この条件下ではこれ以上の臭素は付加しなかった。

化合物 C に濃硫酸を加え加熱したところ、化合物 G を主成分とする構造異性体の混合物を得た。化合物 G を熔融水酸化ナトリウムと反応させたあと、その生成物の水溶液に二酸化炭素を吹き込むと、化合物 H が得られた。

上記の反応においては、いずれも炭素-炭素間の単結合が切断されることはなかった。また、化合物 A～H はすべて有機化合物である。

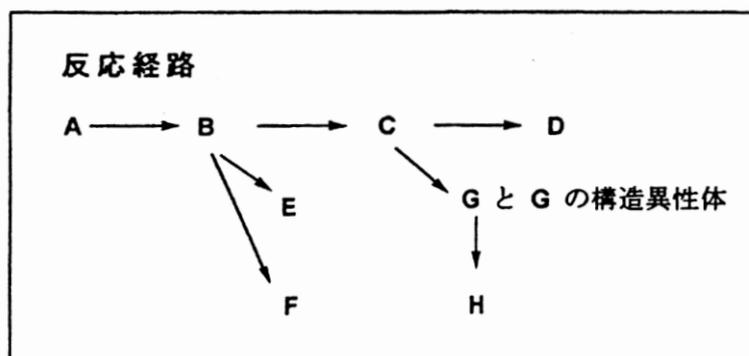


図 1

問 1 化合物 D と E の実験式（組成式）を、それぞれ記せ。

問 2 次の (ア) ～ (キ) の測定の中から、化合物 D の分子量をその測定実験だけから決定できるものをすべて選び、その記号を解答欄に記入せよ。ただし、いずれの実験においても温度や圧力は任意に設定でき、測定できる。また、使用する試料や溶媒は任意の量だけとることができる。さらに、使用する溶媒の性質はわかっているものとし、

実験を行う温度範囲内で試料は分解しないものとする。化合物 D は溶液中で解離することなく、その蒸気は理想気体として扱うことができるものとする。

- (ア) 化合物 D の固体状態での密度
- (イ) 化合物 D の凝固点
- (ウ) 化合物 D を溶質とする溶液の凝固点
- (エ) 化合物 D を溶質とする溶液の密度
- (オ) 化合物 D の液体状態での密度
- (カ) 化合物 D の沸点
- (キ) 化合物 D の気体状態での密度

問 3 化合物 A, B, D, E の構造式を記せ。

問 4 化合物 C と濃硫酸の反応から得られる生成物 G, およびその構造異性体それぞれについて、各化合物に含まれる水素原子のひとつを臭素原子に置換したときに得られる化合物（臭素置換体）の構造異性体の数を比較した。このとき、化合物 G から得られる臭素置換体の構造異性体の数が最も少なかった。化合物 G の構造式を記せ。

(2004 年 京都大)

<NOTE>

## ◆第 11 回 総合演習⑤◆

### <予習問題>

【1】

解答時間 15 分

次の文章を読んで、問 1～5 に答えよ。ただし、水蒸気は理想気体とみなし、 $1.0 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$  である。数値は有効数字 2 桁で答えよ。

一般に、密閉容器中で水蒸気と水のみが共存し平衡状態にある場合、水蒸気圧は図 1 の曲線 X のように温度によって変化する。ある不揮発性物質の一定量を水 1.0 L に溶解すると、その水溶液 S の水蒸気圧の温度変化は曲線 Y となる。

図 2 のように、容積 2.0 L の容器 A と容積 1.0 L の容器 B がコック c をもつ細い管で連結されている装置がある。容器 A は  $T_A$  [°C]、容器 B は  $T_B$  [°C] と別々の温度に保持することができ、それぞれの内容物は容器と同一の温度であるものとする。コック a, b は排気および液体の注入に用い、それ以外の時は閉じている。コックと細い管の体積、温度による容器の変形は無視できるものとする。

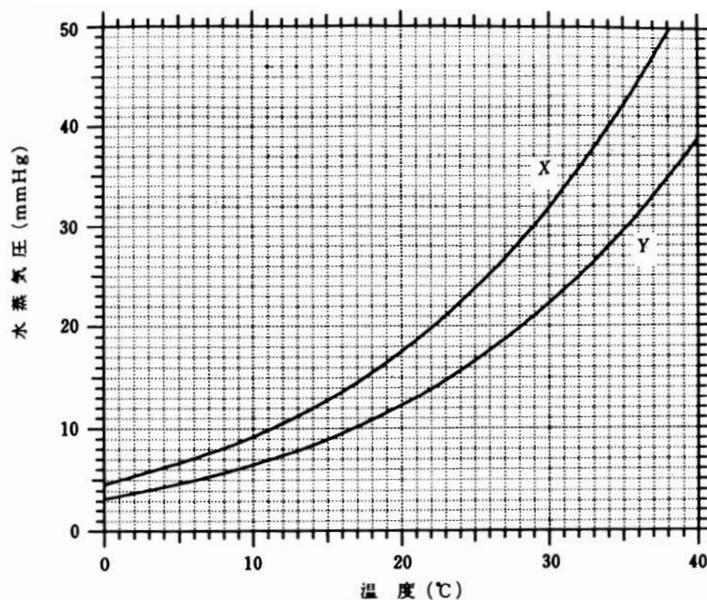


図 1

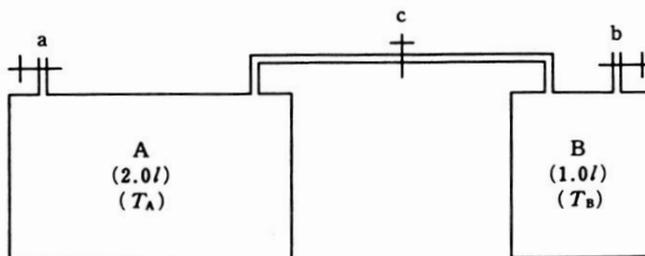


図 2

- 問 1 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g を注入した。 $T_A = T_B = 27^\circ\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 B 内の圧力は何 atm となるか。
- 問 2 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 0.018g を注入した。 $T_A = T_B = 27^\circ\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 B 内の圧力は何 atm となるか。
- 問 3 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g, 容器 B に水溶液 S を 54g 注入し,  $T_A = T_B = 27^\circ\text{C}$ に保った。コック c を開けたあとに容器 B 内の水溶液 S 中の不揮発性物質の濃度はどうなっているか。次の (イ) ~ (ハ) から選べ。
- (イ) 増加する      (ロ) 変化しない      (ハ) 減少する
- 問 4 容器 A, B を水でよく洗い完全に排気した後, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g, 容器 B に水溶液 S を 54g 注入し,  $T_A = 27^\circ\text{C}$ に保った。コック c を開いたあとも容器 A 内の水の重量に変化がないようにするには,  $T_B$ を何 $^\circ\text{C}$ に保っておかなければならないか。
- 問 5 容器 A, B を水でよく洗い完全に排気した後, コック c を閉じたまま容器 A に水 1.0g, 容器 B に水 18g を注入した。 $T_A = 27^\circ\text{C}$ ,  $T_B = 7^\circ\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 A 内に水蒸気は何モル存在するか。

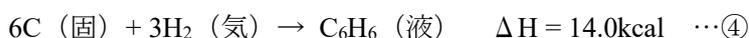
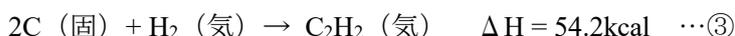
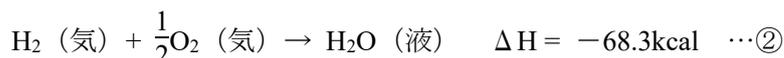
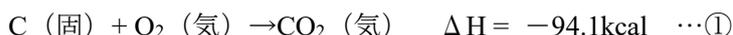
(1996 年 神戸大)

## 【2】

解答時間 18 分

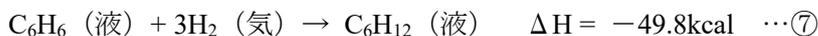
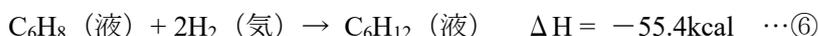
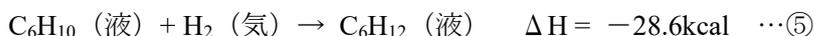
次の文を読んで、(イ)～(レ)に適した文字、数値または計算式をそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、(ハ)、(ニ)、(チ)、(カ)には例えば①×3－②×2のような計算式で答え、(ル)には整数で答えよ。

次の反応式①～④に従い、CO<sub>2</sub>(気)とH<sub>2</sub>O(液)の生成は(イ)熱反応、アセチレン(気)とベンゼン(液)の生成は(ロ)熱反応となる。



アセチレン(気) 1mol の燃焼エンタルピーおよびベンゼン(液) 1mol の燃焼エンタルピーは、それぞれ上式から導かれる計算式(ハ)、(ニ)に基づいて計算して、(ホ)、(へ) kcal と求まる。このように、ベンゼン(液) 1mol の燃焼エンタルピーは、アセチレン(気) 3mol の燃焼エンタルピーよりも(ト) kcal だけ小さい。この差は、アセチレン(気) 3mol からベンゼン(液) 1mol を生成するときの反応エンタルピーとして、計算式(チ)に基づいて得られる(リ)熱量(ヌ) kcal に等しい。このように、ベンゼンはアセチレンのような直鎖状の炭化水素から予想されるよりも熱化学的に著しく安定な化合物である。しかし、以上の比較からはこのベンゼンの安定性の原因がどこにあるかは不明なので、さらに水素付加の反応エンタルピーについて調べてみる。

次の反応式⑤～⑦を比べてわかるように、1, 3-シクロヘキサジエン中の2個の二重結合への水素付加の反応エンタルピーは、シクロヘキセン中の1個の二重結合への水素付加のほぼ(ル)倍であるが、1mol のベンゼンに対する3mol の水素の付加の反応エンタルピーは、反応式⑤から予想される値(ヲ) kcal よりも(ワ) kcal も小さい。



次の反応式⑧の反応熱  $x$  kcal は、計算式(カ)に基づいて計算して、(ヨ) kcal の(タ)熱であることがわかり、1mol のシクロヘキセン中や1, 3-シクロヘキサジエン中の二重結合1個あたりの水素付加にみられる約28kcalの(レ)熱とは大きく隔たっている。



このことから、シクロヘキサジエンからもう一つ水素分子が取れてベンゼンになるときに急に安定化することがわかる。

(1989年 京都大)

次の A, B, C それぞれの文を読んで、各設問に答えよ。必要があれば  
原子量として  $\text{Si} = 28$  を用いよ。

A. 単体の性質や製法について、次の問いに答えよ。

〔問〕

〔I〕リンには、同素体として黄リンと赤リンが存在する。黄リンの融点は赤リンの融点よりもはるかに低く、また黄リンは二硫化炭素に溶けるのに対して、赤リンは二硫化炭素に溶けない。これらの性質の違いが生じる理由を 120 字程度で簡潔に説明せよ。

〔II〕濃塩酸を原料の 1 つとして、実験室で  $\text{Cl}_2$  をつくるのによく用いられる反応の化学反応式を 1 つ書け。この反応を行って発生する  $\text{Cl}_2$  の気体には、通常どのような不純物が含まれるか、列挙せよ。また、この不純物を除くための工夫を 60 字程度で簡潔に説明せよ。

〔III〕角銀鉱の主成分である  $\text{AgCl}$  を原料として  $\text{Ag}$  を得たい。このために必要な物質で適するものを次の物質群の中から 3 つ選び、これらを用いる操作およびその理由を化学反応式とともに簡潔に説明せよ (80 字程度、なお化学反応式は字数に数えないものとする)。

$\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{KOH}$  ,  $\text{KCN}$  ,  $\text{BaSO}_4$  ,  $\text{Zn}$

B. 同位体および放射線についての次の各問で下線の記述が正しいものには○、誤っているものには×で解答し、誤りとしたものには理由も簡潔に記せ。ただし、半減期とは、ある放射性同位体の原子数 (または放射能の強さ) が、もとの  $1/2$  になるまでの時間である。

〔問〕

〔IV〕 $^{11}\text{B}$  ,  $^{12}\text{C}$  ,  $^{14}\text{N}$  の原子核は、同じ数の中性子を含む。

〔V〕 $^{14}\text{C}$  の半減期は  $5.7 \times 10^3$  年であるから、 $5.7 \times 10^4$  年経つと、もとの放射能の  $1/20$  となる。

〔VI〕天然ウラン中の放射性同位体  $^{238}\text{U}$  (半減期 45 億年) と  $^{235}\text{U}$  (半減期 7 億年) の原子数の比は現在 138 : 1 であるが、45 億年前には、原子数の比はほぼ 2 : 1 であった。

〔VII〕岩石中のウランやラジウムから出てくる  $\alpha$  線を集めれば、ヘリウムガスが得られる。

〔VIII〕炭素の放射性同位体  $^{14}\text{C}$  は  $\beta$  線を出して壊れ、 $^{14}\text{N}$  となる。

C. 二酸化炭素について次の問いに答えよ。

二酸化炭素は次の (1) ~ (3) のような工業的プロセスにおいて生成する。

(1) 酸化鉄 (III) に炭素を反応させて、鉄をつくる。

(2) 石灰岩を加熱して酸化カルシウムをつくる。

(3) ケイ砂に炭酸ナトリウムを反応させて、ケイ酸ナトリウムをつくる。

一方、二酸化炭素はいろいろな物質の化学合成に用いられる。次の反応 (4) もその例である。

(4) アンモニアソーダ法 (またはソルベー法) によって、炭酸ナトリウムをつくる。

〔問〕

〔IX〕 上記（１）～（３）のプロセスで主体となる化学反応式を１つずつ示し、鉄、酸化カルシウム、ケイ酸ナトリウムをそれぞれ 1.0 トンずつつくる場合の二酸化炭素の発生量をプロセス毎に求めよ。なお、求めた発生量はトン単位で、有効数字 2 桁で示せ。

〔X〕 上記（４）の化学反応式を示せ。また、二酸化炭素 1.0 トンを（４）の反応に用いたとき、生産される炭酸ナトリウムの量を求めよ。ただし、（４）の反応で再生する二酸化炭素は再利用しない。また、求めた炭酸ナトリウム生産量はトン単位で、有効数字 2 桁で示せ。

（1993 年 東京大―後期）

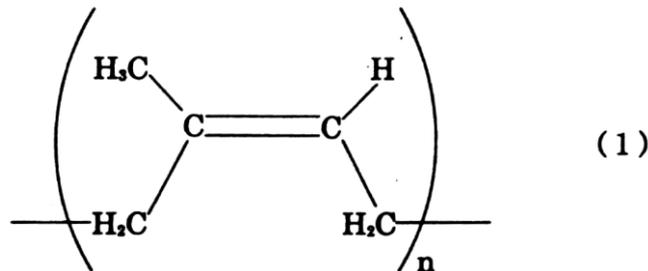
【4】

解答時間 30 分

次の文章を読んで問 1～問 5 に答えよ。

生ゴム（天然ゴム）の主要部分は単量体の  が  して生成した合成高分子化合物と同じ構造をもつ。その合成高分子化合物の化学構造を式（1）に示す。樹液から得たラテックスを精製して得た生ゴムはかなり高い粘り気と弾むような性質（弾性）をもつが、流動性を示し実用に耐える程の機械的性能はもたない。そこで、種々の化学的な処理を施すことによって、輪ゴムやタイヤなどの実用的な製品の材料になる弾性ゴムが作られている。

加硫とよばれる操作はその化学的処理の一つで、生ゴムに 3～10（重量）%の  の粉末を加えて 150℃前後で 15～30 分間加熱すると、加硫ゴムが得られる。この加硫ゴムは流動性を示さず、弾性や耐薬品性などの面で生ゴムよりも優れた性質をもつ。加硫濃度の増加に伴って弾性が強くなり、高濃度の 35～45%で加硫を行うと、黒色で硬い  と呼ばれる物質が得られる。



問 1 空欄  ～  に適当な語句を入れよ。

問 2 同じ単量体から得られる高分子化合物で、式（1）とは異なる化学構造を有するものを二つその構造式で示せ。

問 3 加硫によって起こる架橋構造の結果生じる物質の構造式を書け。さらに、生ゴムは流動性を示すが、加硫ゴムは流動性を示さない理由を 60 字以内で説明せよ。

問 4 長さ  $L_0$  のゴムひもに重量  $W$  [kg] のおもりをつるしたときのゴムひもの長さを  $L$  とし、おもりをつるすことでゴムひもの断面積が変化しないとすると、ゴムひもの弾性の大きさ  $G$  [kg] は式（2）によって求められる。

$$G = \frac{WL_0}{L - L_0} \quad (2)$$

加硫濃度 3% の加硫ゴムひも ( $L_0 = 0.1\text{m}$ ) におもり ( $W = 0.5\text{kg}$ ) をつり下げ、0, 50, 100 および 150℃ で長さ  $L$  を測定した結果を下の表に示す。

解答欄のグラフ用紙に  $G$  と絶対温度  $T$  の関係を図示せよ。ただし、0℃ を絶対温度の 273K とし、縦軸の目盛は適当に割りふれ。

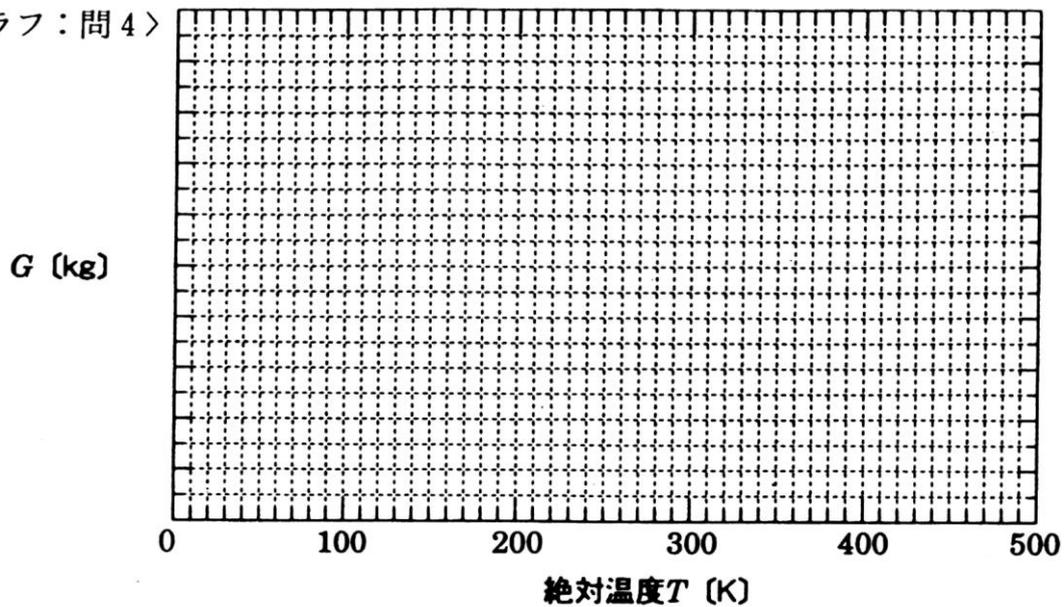
この  $G$  と  $T$  の関係は理想気体の状態方程式において、体積を一定としたときの圧力と  $T$  の関係に類似することが知られている。 $G$  と  $T$  の関係を正しく表す式を下の (a)～(e) の中から選び、記号で答えよ。

温度[℃]	0	50	100	150
$L$ [m]	$2.96 \times 10^{-1}$	$2.66 \times 10^{-1}$	$2.44 \times 10^{-1}$	$2.27 \times 10^{-1}$

- (a)  $G = 4.66 \times 10^{-4} [\text{kg/K}] T [\text{K}]$
- (b)  $G = 9.32 \times 10^{-4} [\text{kg/K}] T [\text{K}]$
- (c)  $G = 9.32 \times 10^{-4} [\text{kg/K}^2] T^2 [\text{K}^2]$
- (d)  $G = 4.66 \times 10^{-4} [\text{kg/K}^2] T^2 [\text{K}^2]$
- (e)  $G = 4.66 \times 10^{-4} [\text{kg/K}^3] T^3 [\text{K}^3]$

問5 問4と同じ測定を加硫濃度4%の加硫ゴムひもを使って行った場合、上で求めた関係式はどのように変わるかを予想し、その理由を60字以内で説明せよ。

〈グラフ：問4〉



(2001年 大阪大・後期)

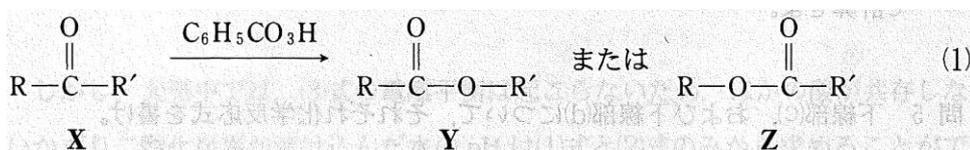
<演習問題>

【1】

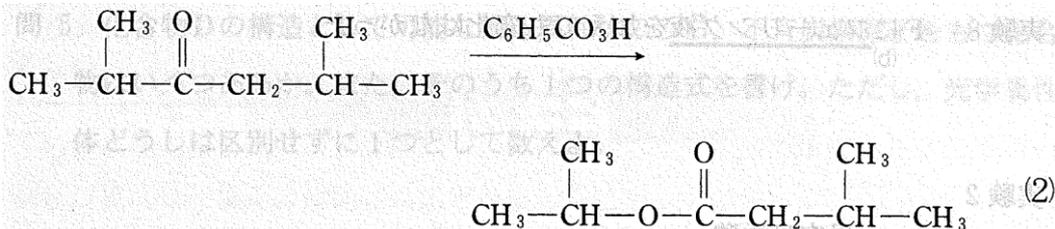
解答時間 20 分

バイヤー・ビリガー酸化について説明した以下の文章と、分子量 330 の有機化合物 A について行った実験 1 から実験 8 の結果に基づき、問 1 から問 9 に答えよ。ただし、光学異性体は区別しない。

ケトン X に過安息香酸 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H) を作用させて酸化すると、カルボニル基の隣にひとつの酸素原子が導入されて、エステル Y もしくは Z が生成する。(1)式にその例を示す。



この反応はバイヤー・ビリガー酸化とよばれ、ケトンからエステルを合成する有用な方法である。たとえば(2)式に示すように、カルボニル基に別々の炭化水素基がついたケトンのバイヤー・ビリガー酸化では、カルボニル基の隣の炭素原子において、より多くの枝分かれをもつ炭素原子とカルボニル基の間に酸素原子が導入されたエステルを主に与える。



実験 1 炭素、水素、および酸素からなる有機化合物 A 16.5 mg を完全燃焼させたところ、水 13.5 mg と二酸化炭素 46.2 mg が生成した。

実験 2 A に過安息香酸を作用させ、完全にバイヤー・ビリガー酸化を行ったところ、化合物 B が主に得られた。

実験 3 (a)B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めた後、塩酸で酸性にしたところ、3 種類の化合物 C, D, E が生じた。化合物 C は二価のカルボン酸であった。また、D は *p*-置換ベンゼン誘導体であり、元素分析と分子量の測定結果から分子式は C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> であることがわかった。

実験 4 C をヘキサメチレンジアミンと重合させたところ、6,6-ナイロンとよばれる高分子が生じた。この高分子は、耐久性にすぐれており、衣料やフィルムなどの素材として用いられている。

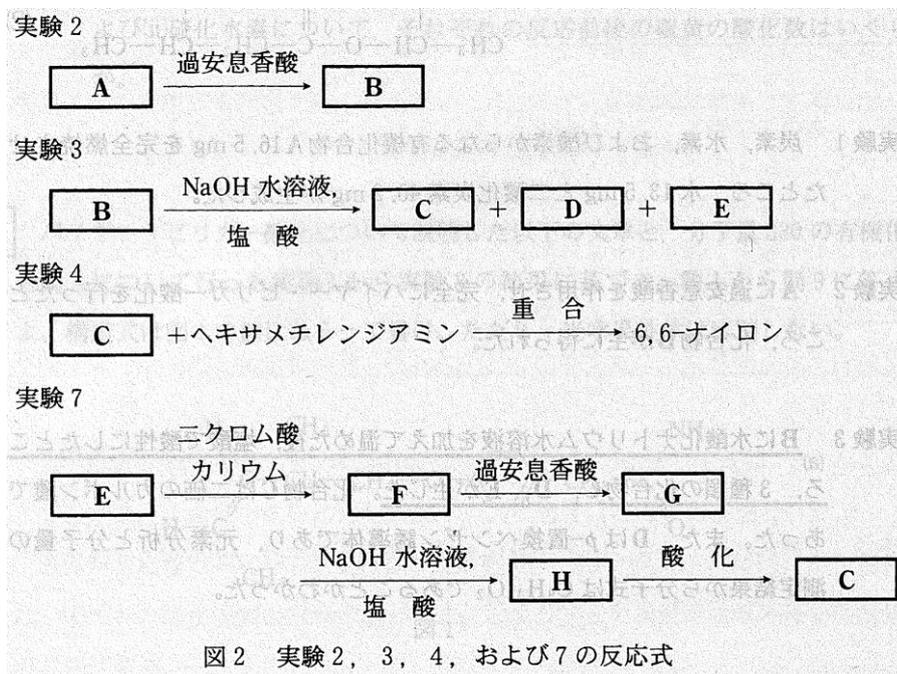
実験 5 塩化鉄(III)水溶液に D を加えたところ、特有の呈色反応を示した。

実験 6 臭素水に十分な量の E を通じたところ、臭素水の色に変化はなかった。

実験 7 E を二クロム酸カリウムで酸化して生じた化合物 F に、もう一度過安息香酸を作用させてバイヤー・ビリガー酸化を行ったところ、分子量 114 の化合物 G が主に生じた。G に水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めた後、塩酸で酸性にしたところ、

化合物 H が生じた。H を酸化したところ、実験 3 で得られた化合物のひとつである C が生成した。

実験 8 F に (b) フェーリング液を加えても変化はなかった。



問 1 化合物 A の組成式を書け。

問 2 下線部(a)の反応は一般に何反応とよばれるか。

問 3 実験 4 に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 6,6-ナイロンに含まれ、重合により新しく生じた結合の名称を書け。
- (2) 化合物 C の組成式を書け。

問 4 実験 5 から、化合物 D は  類とよばれる化合物であることがわかる。

空欄  にあてはまる適切な語句を入れよ。

問 5 化合物 D の構造として可能な構造異性体のうち、不斉炭素原子をもつ化合物はいくつあるか。また、そのうち 1 つの構造式を書け。ただし、光学異性体どうしは区別せずに 1 つとして数えよ。

問 6 化合物 G の構造式を書け。

問 7 下線部(b)に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 実験 8 から、化合物 F の構造についてどのようなことがわかるか、15 字以内で書け。
- (2) 一般に、フェーリング液を用いる定性分析で生じる赤褐色の沈殿の名称を書け。

問 8 新たな実験を行った結果、A には光学異性体が存在し、また、ヨードホルム反応を起こすことが明らかとなった。A の構造として適切な構造式を書け。

(2006 年 東北大)

<NOTE>

## ◆第 12 回 総合演習⑥◆

### <予習問題>

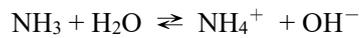
【1】

解答時間 25 分

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。ただし、温度は 25°C で、電離定数は 25°C での値である。必要であれば次の値を用いよ。 $\sqrt{1.8}=1.34$ ,  $\log_{10} 1.34=0.127$ ,  $\log_{10} 1.8=0.255$

水に溶けたアンモニアの電離平衡は、次式のように表される。



この電離定数  $K_b$  は次式のように表され、その値は  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  である。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

0.10 mol/L のアンモニア水溶液 10 mL に 0.10 mol/L の塩酸を加えたときの pH 変化を、下の図に示す。中和点付近では、pH が急激に変化するため、この pH 変化の範囲に変色域をもつ指示薬を用いると、中和点を知ることができる。

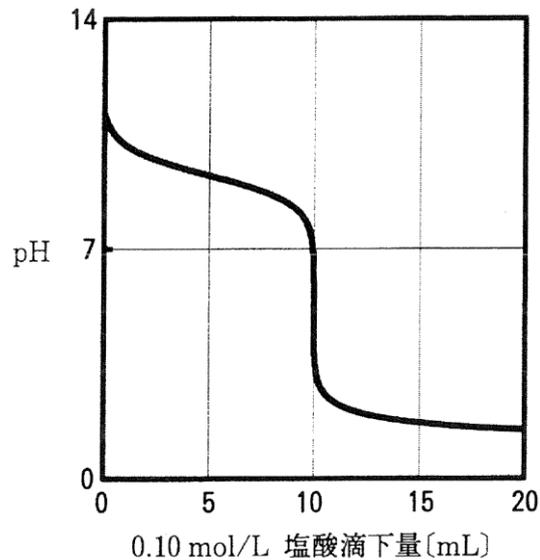


図 中和滴定曲線

(1) 0.10 mol/L のアンモニア水溶液の電離度と pH を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、電離度は 1 に比べて十分に小さいものとする。

(2) 図において塩酸滴下量が 5.0 mL に達したとき、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4^+$  の濃度は等しくなっている。このとき、溶液の pH はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

(3) 次の文章を読み、(i) と (ii) の問いに答えよ。

2つの指示薬 HX と HY は、水溶液中でそれぞれ次のように電離している。



HX と HY の電離定数はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-10}$  mol/L および  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L である。

指示薬 HX は、HX と  $\text{X}^-$  の色が異なり、HX と  $\text{X}^-$  の濃度の比  $[\text{HX}]/[\text{X}^-]$  が 10 付近で色の変化を確認できる。 $[\text{HX}]/[\text{X}^-]=10$  のとき、pH は  である。また、指示薬 HY も HY と  $\text{Y}^-$  の色が異なり、HY と  $\text{Y}^-$  の濃度の比  $[\text{HY}]/[\text{Y}^-]$  が 10 付近で色の変化を確認できる。 $[\text{HY}]/[\text{Y}^-]=10$  のとき、pH は  である。

(i)  と  に当てはまる整数を答えよ。

(ii) 図の中和点を知るために用いる指示薬についての記述として最も適当なものを

(a) ~ (d) の中から 1 つ選び、記号で答えよ。

(a) 指示薬 HX も用いることができる。

(b) 指示薬 HY を用いることができる。

(c) どちらも指示薬として用いることができる。

(d) どちらも指示薬として用いることができない。

(4) 次の (a) ~ (e) の中から正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

(a) 酸とは、水素イオンを与える物質である。

(b) 弱酸を強塩基で中和して得られる溶液は塩基性になる。

(c) 水の電離は吸熱反応であるため、温度を下げると水のイオン積は大きくなる。

(d) pH が 10 から 8 へ変化すると、水素イオンの濃度は 2 倍になる。

(e) 酸の強さは酸の価数によってのみ決まる。

問2 次の(1)～(2)の問いに答えよ。

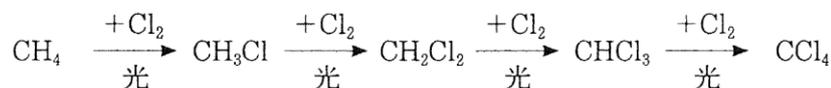
(1) 次の(i)～(iii)の問いに答えよ。

(i) 次の文章を読み、**ア**～**エ**にあてはまる最も適当な語句を記せ。

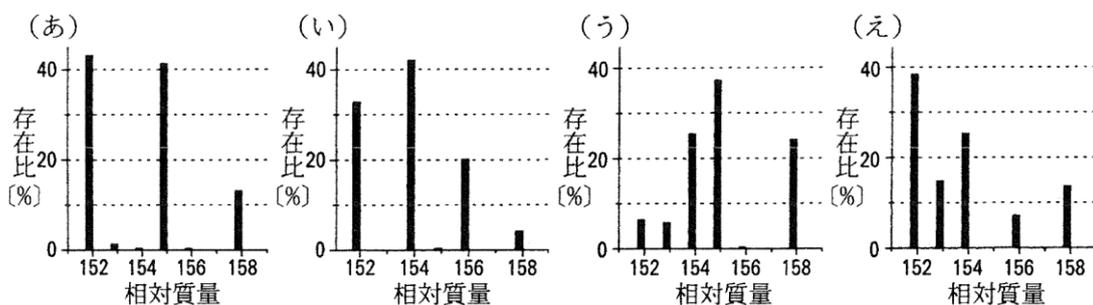
原子は**ア**と電子から構成されている。**ア**は**イ**と**ウ**から成り立っている。**イ**の数が同じで**ウ**の数が異なる原子を互いに**エ**という。地球上に存在する塩素の**エ**には $^{35}\text{Cl}$ と $^{37}\text{Cl}$ の2つがある。

(ii)  $^{12}\text{C}$ の質量を12としたときの $^{35}\text{Cl}$ と $^{37}\text{Cl}$ の相対質量はそれぞれ34.97および36.97であり、塩素分子には相対質量の異なる $^{35}\text{Cl}_2$ 、 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}_2$ が存在する。地球上におけるそれぞれの割合は57.44%、36.70%、5.86%である。地球上における $^{35}\text{Cl}$ の存在比は何%か、有効数字3桁で答えよ。計算式も記せ。ただし、分子の相対質量はその分子を構成する各原子の相対質量の和で表されるものとする。

(iii) メタンと塩素の混合気体に光を当てると、次のようにメタンの水素原子は次々と塩素原子に置きかわり、最終的には、テトラクロロメタン(四塩化炭素)になる。



塩素分子と同様に、テトラクロロメタンには相対質量の異なるものが複数存在する。相対質量と存在比[%]の関係を示すグラフとして最も適当なものを、下の(あ)～(え)の中から1つ選び、記号で答えよ。ただし、 $^{12}\text{C}$ の質量を12としたときの $^{13}\text{C}$ の相対質量は13.00であり、 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の存在比はそれぞれ98.9%および1.1%である。



(2) 次の文章を読み、(i)と(ii)の問いに答えよ。

鉄5.641gを酸素で酸化して酸化鉄(III)8.065gを得た。酸素の原子量を16.00とし、鉄は全て酸化鉄(III)に変化したものとする。

(i) この反応に使われた酸素の体積は、標準状態(0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の体積に換算すると何Lになるか、有効数字2桁で答えよ。ただし、酸素は理想気体であるとする。

(ii) 鉄の原子量はいくらか、有効数字3桁で答えよ。計算式も記せ。

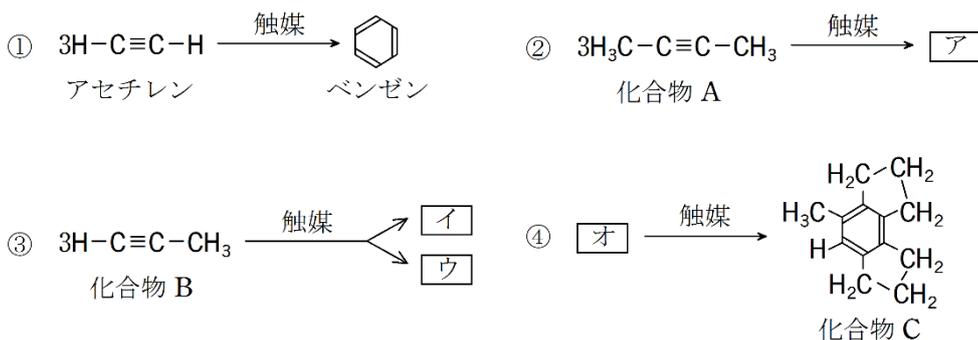
(2014年 大阪市立大)

【2】

解答時間 15 分

[I] 適当な触媒の存在下でアセチレンを加熱すると、アセチレン 3 分子が付加反応を起こしてベンゼンになる (式①)。この反応でアセチレンの代わりに化合物 A を用いると **ア** が得られ (式②)、化合物 B を用いると **イ** と **ウ** の混合物が得られる (式③)。

なお、**イ** と **ウ** は **オ** 異性体の関係である。また、3 つの三重結合をもつ **オ** を用いて付加反応を行うと化合物 C が得られる (式④)。



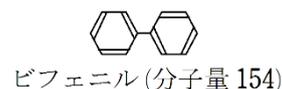
問 1 **ア** ~ **ウ** にあてはまる化合物の構造式を書け。

問 2 **エ** にあてはまる適切な語句を書け。

問 3 **オ** にあてはまる化合物の構造式を書け。

[II] 上記の付加反応に関連する以下の実験を行った。H=1.00, C=12.0, O=16.0 とする。

標準状態で 5.00 L のアセチレンと分子式が  $\text{C}_4\text{H}_2$  の化合物 D を混合し、触媒存在下で付加反応を行ったところ、ベンゼンとともに 0.400 g のビフェニルが得られた。なお、この反応ではアセチレンおよび化合物 D は付加反応で完全に消費され、ベンゼン、ビフェニル以外の生成物は得られなかった。



問 4 化合物 D の構造を書け。

問 5 II の実験でベンゼンは何 g 得られたか。有効数字 3 けたで答えよ。

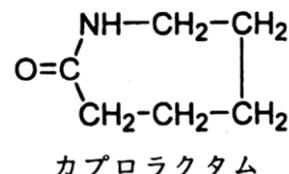
(2014 年 千葉大)

次の問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

有機高分子化合物は天然に存在する天然高分子と人工的に合成された合成高分子とに分類できる。天然高分子のひとつであるデンプンは **ア** が数多くつながった分子量数万の高分子化合物であり、直鎖状の **イ** と、枝分かれのある **ウ** の混合物として存在する。①デンプンは酵素や希硫酸を用いた加水分解により、デキストリンを経て **ア** へと分解される。さらに、**ア** に酵母を加えて発酵させると **エ** と二酸化炭素が生成する。

合成高分子は石油資源を原料としているものが多い。例えば、アセチレンに触媒を用いて酢酸を付加させると化合物 A が生じる。A を **オ** 重合することで、接着剤や繊維の原料となる高分子 B が得られる。②B に十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を作用させると C が得られる。一方、右に構造を示したカプロラクタムを **カ** 重合すると繊維として用いられる高分子 D が得られる。



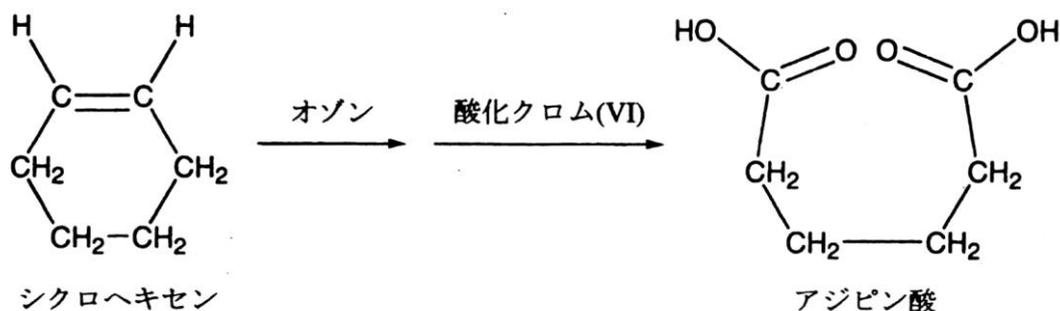
- (1) **ア**～**カ**に当てはまる語句を記せ。
- (2) 化合物 A, C, D の構造式を書け。
- (3) 下線部①を確かめる実験を行った。試験管 (i), (ii) にデンプン水溶液を入れた。  
試験管 (i) にデンプンを分解する酵素であるアミラーゼの水溶液を加え、40℃で加熱した。両方の試験管に試薬 E を加えたところ、試験管 (i) の中のみに赤色沈殿が生じた。試薬 E は何か。また、試験管 (i) の溶液が試薬 E と特徴的な反応を示す理由を簡潔に記せ。
- (4) 平均分子量 21500 の高分子 B を 10g 用いて下線部②の実験を行った。B を完全に C にするには 2.0mol/l 水酸化ナトリウム水溶液は少なくとも何 ml 必要か。

問2 次の文章を読み、(1) および (2) の問いに答えよ。

化合物 X (分子式  $C_{13}H_{24}O_4$ ) 244mg に水酸化カリウム水溶液を加え、加熱した。反応を完結させた後に、冷却し、濃塩酸で酸性にした。油状物質をエーテルで抽出したところ、化合物 A が 170mg 得られた。また、水層にはグリセリンが 92mg 含まれていた。同じ分子式  $C_{13}H_{24}O_4$  で表される化合物 Y を 244mg 用いて、同様の実験操作を行ったところ、エーテル層から A が 170mg 得られ、水層にはグリセリンが 92mg 含まれていた。なお、X には光学異性体は存在するが、Y には光学異性体は存在しない。

A に臭素を加えると、臭素の  が消失した。また、A に白金を触媒として水素ガスを反応させると、酸性化合物 B (分子式  $C_{10}H_{20}O_2$ ) が得られた。これらのことから、A には  結合が存在すると考えられる。

次に、オゾンを用いた分解を行った。例えば、シクロヘキセン (分子式  $C_6H_{10}$ ) を含んだ溶液にオゾン十分に吹き込んだ後、酸化クロム (VI) の硫酸溶液を加えると、アジピン酸 (分子式  $C_6H_{10}O_4$ ) が得られる。

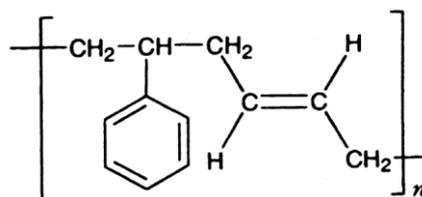


同様の実験操作を A について行ったところ、アジピン酸と酸性化合物 D が等しい物質質量ずつ得られた。なお、A は  結合をはさんで置換基が同じ側にある構造である。

D は化合物 E (分子式  $C_4H_{10}O$ ) を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液で酸化して得られた。E は金属ナトリウムと反応して、水素ガスを発生した。E を濃硫酸と加熱すると、分子内で脱水反応が起こり、1-ブテンが得られた。

- (1)  に適当な色の名前を書き、 に適当な言葉を入れよ。  
 (2) X, Y, B, D, E の構造式を書け。

解答例



(2004年 大阪市立大)

<演習問題>

【1】

解答時間 12分

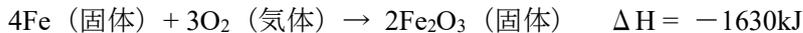
鉄鋼の主要な製錬法である高炉一転炉法（図1を参照）に関して、簡略化した原理を以下に示す。

まず、鉄鉱石（すべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とする）を溶鉱炉（高炉）で炭素を用いて還元する。溶鉱炉中では①炭素と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が接触し、固体鉄と二酸化炭素ガスを生成する反応と、溶鉱炉下部から吹き込まれた空気中の②酸素ガスと炭素が反応して一酸化炭素ガスを生成し、その一酸化炭素ガスが  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を還元して固体鉄を生成する反応が起きている。さらに、③固体鉄に炭素が溶解して、炉底に炭素を含む溶解鉄（銑鉄）ができる。

次に、得られた④銑鉄を転炉内で酸素ガスと反応させることにより、この銑鉄中の炭素を取り除き、純粋な鉄を得る。

下線部①～④に関する問いア～オに答えよ。なお、下線部①の反応では一酸化炭素ガスは生成せず、下線部②の反応では生成した一酸化炭素ガスはすべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の還元反応に使われるものと仮定する。また、両反応過程での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\text{FeO}$  の生成は考えない。気体はすべて理想気体とし、気体定数を  $0.082\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  であるとする。必要ならば、以下のデータを用い、有効数字2桁で解答せよ。結果だけでなく、途中の考え方や式も示せ。

原子量 C : 12.0 O : 16.0 Fe : 55.8



上記の反応エンタルピーを付した反応式は温度に依存しないものとする。

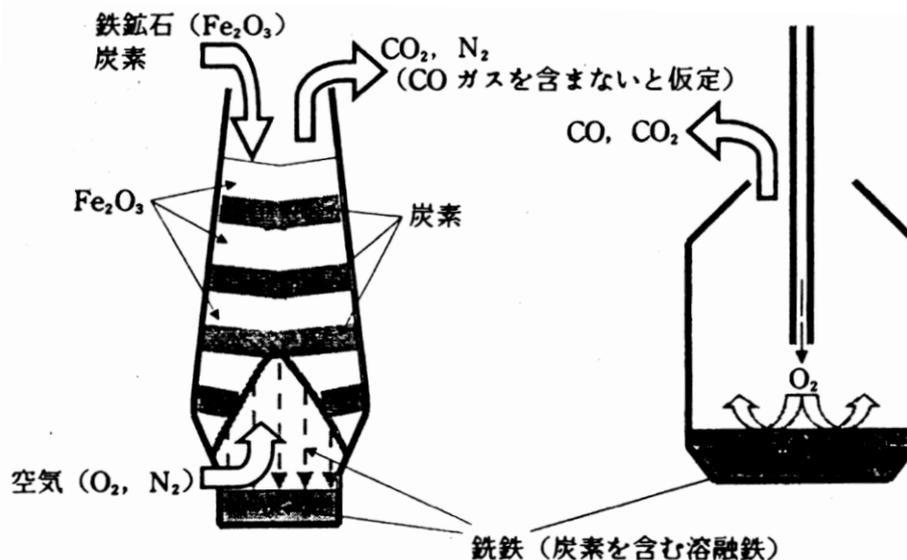


図1 [左] 溶鉱炉（高炉）および [右] 転炉

〔問〕

〔ア〕 下線部①, ②で炭素, 酸素ガスおよび  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  から固体鉄を生成する過程を, それぞれ 1 つの化学反応式で示せ。

〔イ〕 上問アで導いた 2 つの化学反応式の反応エンタルピーをそれぞれ求めよ。また, 各反応で固体鉄 2232kg が生成する場合, それぞれ何 kJ の吸熱または発熱がみられるか。

〔ウ〕 下線部①および②の反応により生成する熱の 40% が固体鉄の温度を  $1500^\circ\text{C}$  に上昇させるのに使われる。固体鉄 1.0 モルの温度を  $1500^\circ\text{C}$  に上昇させるのに必要な熱量は 57kJ である。生成する固体鉄の何% が下線部①の反応によるものか。

〔エ〕 鉄の融点は  $1536^\circ\text{C}$  であるにもかかわらず, 下線部③ではそれより低い温度で融解が始まる。その理由を 2 行以内で述べよ。

〔オ〕 下線部④で, 1000kg の銑鉄 (炭素を重量比で 4.0% 含む) に酸素ガスを反応させると, 一酸化炭素ガスと二酸化炭素ガスが 1 : 1 の体積比で発生した。この時, 銑鉄中の炭素をすべて除去するために用いられた酸素ガスは 2.0atm,  $27^\circ\text{C}$  では何 l か。

(2000 年 東京大)

<NOTE>