

4 一置換ベンゼンと二置換ベンゼン [2006 大阪工業大]

分子式が C_7H_8O で表される芳香族化合物には、ベンゼン環の 1 個の水素原子が他の原子団に置換されたもの（一置換ベンゼン）と、2 個の水素原子が他の原子団に置換されたもの（二置換ベンゼン）がある。

- (1) C_7H_8O で表される一置換ベンゼンには何種類の構造異性体が存在するか。
[]
- (2) C_7H_8O で表される二置換ベンゼンには何種類の構造異性体が存在するか。
[]
- (3) C_7H_8O で表される一置換ベンゼンのうち、
(a) 金属ナトリウムを作用させても水素が発生しない化合物の構造式を記せ。
[]
(b) 第一級アルコールに分類される化合物の構造式を記せ。
[]
- (4) C_7H_8O で表される芳香族化合物のうち、塩化鉄(III)溶液を加えたときに呈色する化合物の名称をすべて記せ。
[], [], []

5 フェノールの性質・反応 [2016 九州工業大]

ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱すると^(a)()が得られ、これを、固体の水酸化ナトリウムとともに $300^\circ C$ で融解するとナトリウムフェノキシドが得られる。ナトリウムフェノキシドは、ベンゼンを鉄触媒で塩素化して生じる

^(b)()を、高温、高压で水酸化ナトリウム水溶液と反応させることによっても得ることができる。⁽ⁱ⁾ナトリウムフェノキシドの水溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが生じる。

フェノールは、工業的には、まず、触媒を用いてベンゼンと^(c)()からクメンを合成し、これを酸化して得られる A を硫酸で分解することにより合成されている(クメン法)。クメン法ではフェノールと共に、^(d)()が生じる。

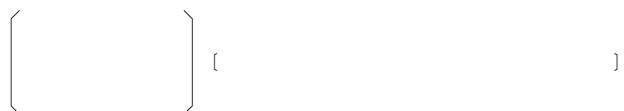
フェノールの沸点は $182^\circ C$ 、クメンの沸点は $152^\circ C$ である。⁽ⁱⁱ⁾フェノールの分子量はクメンの分子量より小さいが、フェノールはクメンより高い沸点を有する。

フェノールの反応例として、臭素との反応が挙げられる。⁽ⁱⁱⁱ⁾フェノールの飽和水溶液に臭素水を加えると白色の沈殿が生じる。

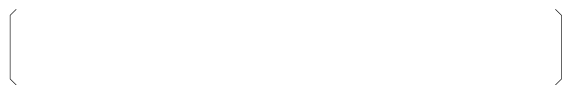
- (1) (a)~(d)に入る物質の名称を記せ。
(2) 下線部(i)の反応を、化学反応式で記せ。



- (3) 化合物 A の構造式と化合物名を記せ。



- (4) 下線部(ii)に関して、フェノールが高い沸点を有する理由を 25 字以内で記せ。

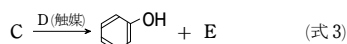
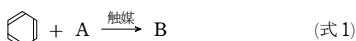


- (5) 下線部(iii)の反応を、化学反応式で記せ。

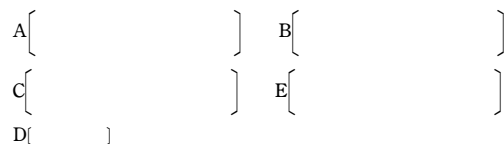


6 フェノールの合成 [2015 学習院大]

フェノールの工業的製法であるクメン法は、ベンゼンを出発材料とする以下の 3 段階の反応により構成される。まず、ベンゼンと A の混合物に触媒を作用させることでクメン B を合成する(式 1)。続いて B に酸素と触媒を加えることで C としたのち(式 2)、これに D を触媒として加えて分解反応を行うと、フェノールならびに E が得られる(式 3)。



- (a) 化合物 A, B, C, E の構造式を書け。また、D の化合物名を書け。



- (b) 次の文(1)~(5)のうち、記述に誤りのあるものの番号をすべて書け。
[]
- (1) 化合物 B の構造異性体のうち、ベンゼン環を含むものは B の他に 8 つある。
(2) 化合物 E は、化合物 A の酸化によっても合成が可能である。
(3) 化合物 E に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を作用させると、酢酸の塩が生じる。
(4) 酢酸カルシウムを乾留すると、化合物 E が生じる。
(5) フェノールに室温で希硝酸を作用させると、爆薬として知られる化合物が生じる。
- (c) 下に示す反応剤(1)~(8)のうちのいくつかを適切な順で用い、クメン法とは異なる方法で、ベンゼンからフェノールを合成したい。使用するべき反応剤の番号を、用いる順番に書け。
[]
- [反応剤] (1) HNO_3 , H_2SO_4 (2) NaOH 水溶液(室温)
(3) NaOH 水溶液(高温, 高压) (4) 濃 H_2SO_4 (5) Sn , 塩酸
(6) CO_2 , H_2O (7) Cl_2 , Fe (8) O_2

7 アニリンと関連化合物 [2008 名古屋大]

アニリンはベンゼン環にアミノ基が一つ結合した化合物で、実験室では A [] を還元することで合成できる。具体的には [A] にスズを加え、さらに濃塩酸を加えて湯浴で加熱する。⁽¹⁾反応が完結すると、最初二層に分かれていた反応液は均一になる。次に水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液を塩基性にしてから、⁽²⁾ジエチルエーテルを加えてよく振ると、エーテル層にアニリンが抽出される。アニリンは油状の液体で、⁽³⁾[]の水溶液を加えると赤紫色に呈色する。また空気や二クロム酸カリウムなどで十分に酸化すると、⁽⁴⁾[]とよばれる黒色の生成物に変化する。

アニリンと無水酢酸を反応させると ⁽⁵⁾[] が得られる。実際に [D] を合成する場合、アニリンと無水酢酸を直接混合するのは大きな発熱を伴うので危険である。

⁽⁶⁾そこでアニリンに、⁽⁷⁾[] で希釈した無水酢酸の均一溶液をゆっくり加える。反応が完結したのち、この反応溶液を大量の冷水で希釈すると、水に対する溶解度の低い [D] が沈殿として得られる。

アニリンは芳香族アゾ化合物の原料でもある。アニリンの希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウムを加えると ⁽⁸⁾塩化ベンゼンジアゾニウムが生成し、これにナトリウムフェノキシド水溶液を加えると化合物 F [] が生成する。

- (1) 空欄 A~D に該当する物質あるいは化合物の名称を記せ。
A [] B [] C []
D []
- (2) 下線部 ① で、反応が完結すると均一溶液になる理由を 30 字以内で述べよ。
[]
- (3) 下線部 ② の操作においてジエチルエーテルの代わりにエタノールを用いることはできない。その理由を 20 字以内で述べよ。
[]
- (4) アニリンと無水酢酸から化合物 D が生成する際の化学反応式を記せ。
[]
- (5) 下線部 ③ の実験操作において、反応溶液を冷水で希釈して D を得ることを考慮した場合、E として最も適切なものを以下の 4 つの液体の中から選べ。
ヘキサン、酢酸エチル、ベンゼン、酢酸 []
- (6) 化合物 D に希硫酸を加えて加熱したところ、反応溶液から刺激臭がしてきた。この刺激臭をもつ物質は何か。化学式で答えよ。 []
- (7) 下線部 ④ の塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する化学反応式を記せ。また、塩化ベンゼンジアゾニウムは低温では水溶液中で安定に存在するが、加熱するとその一部は窒素を発生しつつ分解する。この分解反応で生成する有機化合物は何か。その構造式を記せ。
[]



- (8) 化合物 F の構造式を記せ。 []

8 芳香族化合物の反応と性質 [1995 宮崎大]

次の文章 (a)~(g) を読み、(1)~(5) の設問に答えよ。

- (a) ベンゼンを ア() と イ() の混合物と反応させるとニトロベンゼンができる。
- (b) ニトロベンゼンを ウ() と塩酸で還元するとアニリンができる。
- (c) アニリンを エ() と反応させるとアセトアニリドができる。
- (d) アニリンの塩酸溶液を冷やしながら オ() の水溶液を加えると塩化ベンゼンジアゾニウムができる。
- (e) ベンゼンを カ() とともに加熱するとベンゼンスルホン酸ができる。
- (f) ベンゼンスルホン酸に キ() を加えて融解するとナトリウムフェノキシドとなり、この水溶液に ク() をふき込むとフェノールができる。
- (g) サリチル酸を ケ() と コ() とともに加熱するとサリチル酸メチルができる。

- (1) 文中の (ア)~(コ) に最も適した試薬名を記入せよ。
- (2) (a) の化学反応式を書け。
[]
- (3) (b) においてアニリンは塩酸塩となって溶解している。この溶液からアニリンを分離する方法を述べよ。
[]
- (4) (d) の化学反応式を書け。
[]
- (5) ベンゼンは、その分子式から二重結合をもっていると考えられるが、エチレンなどと異なり、付加反応を起こしにくい。また、過マンガン酸カリウムのような酸化剤に対しても比較的安定である。その理由を説明せよ。
[]

9 ニトロベンゼンとアニリンの反応

次の文章を読み、下の問いに答えよ。H=1.0, C=12, N=14, O=16

試験管に ア() 4.0 mL をとり、^(a)冷水でこの試験管を冷やしながら濃硫酸 4.0 mL を少しずつ加えた。これにベンゼン 3.9 g を少しずつ加えた後、^(b)湯浴で 50~60 °C に温め、ときどき振り混ぜながら約 20 分間反応させた。その後、^(c)反応混合物から純粋なニトロベンゼンを取り出した。

ついで、試験管にニトロベンゼン 2.0 mL と粒状の イ() 6.0 g を入れた。これに ウ() 6.0 mL を数回に分けて加え、よく混ぜながら 70 °C の温水につけて、約 1 時間反応させた。^(d)この間に反応の進行と終了が観察された。反応終了後、試験管中の液体部分だけを 50 mL のビーカーに移した。このビーカーに、冷水で冷却しながら 6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えていくと、^(e)が沈殿したが、やがてこの沈殿は溶けて、^(f)乳濁液が生じた。このビーカーに、^(g)10 mL を加えてよくかき混ぜた後、静置したところ二層に分離した。上層だけを蒸発皿にとり、ドラフト内で (オ) を蒸発させてアニリンを得た。これを、^(h)水溶液に加えると赤紫色を呈した。

また、アニリンに酢酸と無水酢酸の等体積混合物を過剰量加えると、発熱反応が進行した。これをしばらく放置した後、冷水を加えると、⁽ⁱ⁾固体が生じた。次に、アニリンの希塩酸溶液を 5 °C 以下に冷やしながら亜硝酸ナトリウムを加えると、^(j)塩化ベンゼンジアゾニウムが生成した。この中に 2-ナフトールの水酸化ナトリウム水溶液を加えると、^(k)赤橙色の色素が得られた。

- (1) 文中の空欄 () に最も適する語句を記入せよ。
- (2) 下線部 (a) で、冷却しながら濃硫酸を少しずつ加える理由を説明せよ。
[]
- (3) 下線部 (b) で、温める理由を説明せよ。
[]
- (4) 下線部 (c) で、ニトロベンゼンが生じる反応を化学反応式で示せ。
[]
- (5) 下線部 (d) で、どのような現象が観察されたのかを述べよ。
[]
- (6) 下線部 (e) で、乳濁液が生じる原因となる反応を化学反応式で示せ。
[]
- (7) 下線部 (g) の水溶液を加熱すると、気体を発生して別の有機化合物に変化した。こ

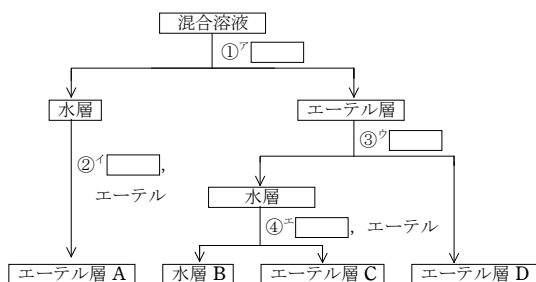
の有機化合物の名称を記せ。 []

- (8) 下線部 (f), (h) に該当する物質の構造式を記せ。
(f) [] (h) []

- (9) ニトロベンゼンはベンゼンから理論的に得られる量の 70 % で合成され、アニリンはニトロベンゼンから理論的に得られる量の 80 % で合成される。この条件下で、アニリンを 9.3 g 合成するために、反応に最低限必要なベンゼンは何 g か。
[] g

10 芳香族化合物の分離

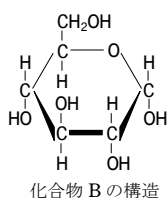
アニリン、安息香酸、フェノール、ニトロベンゼンをジエチルエーテルに溶かした混合溶液がある。各成分を分離するため、分液漏斗を用いて、図に示す順序で操作 ①~④ を行った。例えば ① は、「ア」を加えてよく振り混ぜ、静置した後、エーテル層と水層を分離する。」という意味である。



- (1) 下線部の分離方法を漢字 2 字で書け。また、分液漏斗を図示せよ。
[]
- (2) 水層とエーテル層は、どちらが下層か。 []
- (3) ア~エ に最も適する試薬を次から選べ。同じものを選んでよい。
(a) 塩酸 (b) 二酸化炭素 (c) 炭酸水素ナトリウム水溶液
(d) 水酸化ナトリウム水溶液
- (4) A~D の各層に含まれる化合物の構造式を書け。
A [] B []
C [] D []
- (5) ①, ③, ④ で起こる化学反応式を書け。
① []
③ []
④ []
- (6) 同じ操作を次の物質 (i)~(iv) で行った場合、各物質は A~D のどの層に分離されるか。
(i) *p*-クレゾール (ii) クロロベンゼン (iii) サリチル酸
(iv) アセトアニリド
- (7) 下線部の分離操作を行う場合に、ジエチルエーテルではなく、エタノールを用いると、このような分離操作は不可能である。その理由を書け。
[]

15 デンプンの検出[2014 弘前大]

デンプンをアミラーゼで加水分解すると、二糖である化合物 A を生じる。化合物 A を別の酵素でさらに加水分解すると化合物 B (図) が得られる。化合物 A を生じる反応の進行を確認するには、X, Y, Z などの方法が考えられる。方法 X は化合物 A や化合物 B を検出することができるが、デンプンや①スクロースを検出することはできない。方法 Y は化合物 A や化合物 B を検出することはできないが、デンプンは検出することができる。また、方法 Z は反応物や生成物を直接検出するのではなく、反応の進行にともなう溶液の性質の変化を調べるものである。



化合物 B の重合体としては、デンプンのほかに化合物 C が存在するが、デンプンと比較すると水への溶解性は低い。②化合物 C はアミラーゼとは異なる酵素によって二糖である化合物 D に加水分解され、化合物 D はさらに加水分解されることで化合物 B となる。なお、③方法 Y は化合物 C の検出には有効ではない。

問1 化合物 A, B, C, D の名称をそれぞれ記せ。

A [] B []
C [] D []

問2 化合物 A の構造を示せ。



問3 方法 X, Y, Z について、それぞれ簡潔に説明せよ。

X []
Y []
Z []

問4 下線①において、方法 X が同じ二糖であっても化合物 A は検出できるのにスクロースは検出できない理由について、構造の観点から説明せよ。

[]

問5 デンプンは直鎖構造のアミロースと枝分かれの多いアミロペクチンからなる。アミロペクチンに見られる枝分かれ部分の結合として相応しいものを、次から選び、記号で答えよ。 []

- (ア) α-1,2-グリコシド結合 (イ) α-1,4-グリコシド結合
(ウ) α-1,6-グリコシド結合 (エ) β-1,2-グリコシド結合
(オ) β-1,4-グリコシド結合 (カ) β-1,6-グリコシド結合

問6 化合物 D の構造を示せ。



問7 下線②の反応の進行を確認するために方法 X を使うことができるかどうかを記せ。 []

問8 下線③において、方法 Y がデンプンの検出には有効であるのに、化合物 C の検出には有効でない理由について、構造の観点から説明せよ。

[]

16 糖と発酵[2013 神戸大]

植物は太陽光を吸収し、二酸化炭素と水から有機化合物を合成するとともに、酸素を放出する。植物はこの過程で急速に成長し、最も二酸化炭素を吸収すると考えられている。

このように成長した植物において細胞壁を構成する主成分はア [] であり、炭素原子 6 個から構成される β-グルコースが直鎖状に連なった構造をしている。このア [] は、近年ではバイオ燃料の原料としても注目を集めている。

化合物ア [] 405 g を完全に加水分解したところ、イ [] g のグルコースを得た。さらにその後、(A) 酵母菌によるアルコール発酵を行った。すべてのグルコースがアルコール発酵によってエタノールへ変換できたと仮定すると、ウ [] g のエタノールを得ることができる。

問1 空欄ア [] にあてはまる適切な語句を書き入れよ。

問2 ア [] を二糖へと分解する酵素名を答えよ。 []

問3 ア [] の性質に関して、以下の項目で該当するものをすべて選べ。 []

- (あ) ヨウ素と反応を示す。 (い) 希硫酸と反応しグルコースを生成する。
(う) 25℃の水に溶けない。 (え) 90℃の水に溶ける。
(お) 還元性を示す。

問4 問2に関連して、酵素を用いた場合と、酵素を用いない場合と比較し、酵素を用いた反応で該当するものを、以下からすべて選べ。 []

- (a) 平衡定数は変化する。 (b) 活性化エネルギーは小さくなる。
(c) 反応速度定数は変化しない。 (d) 反応熱は減少する。
(e) 反応速度は速くなる。

問5 下線部(A)に関連して、下式はグルコースからのアルコール発酵の過程を示したものである。空欄 X [] ~ Z [] にあてはまる分子式を、係数も含めて書き入れよ。



問6 空欄イ [] とウ [] にあてはまる数字を、有効数字 3 桁で書き入れよ。

(H=1.00, C=12.0, N=14.0, O=16.0)

17 多糖類[2010 日本女子大]

動物や植物のエネルギー貯蔵物質として利用される多糖は、^a() という単糖が 1 位と ^b() 位あるいは 1 位と ^c() 位で縮合重合した物質である。これらのうち動物が作るものを ^d() とよび、植物が作るものを ^e() とよぶ。^e は比較的分子量が小さく直鎖状につながった ^f() と、比較的分子量が大きく枝分かれ状につながった ^g() の混合物である。^d、^f、^g、それぞれの水溶液にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(ヨウ素溶液)を加えると特徴的な色を示し、^d は ^h() 色、^f は ⁱ() 色、^g は ^j() 色となる。

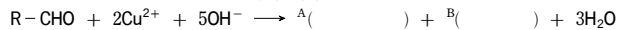
6.48 g の ^f を溶かした水溶液にアミラーゼを加えると、加水分解されてマルトースが生じた。

(1) (a)~(j) にあてはまる適切な語句または数字を記せ。

(2) n 個の (a) が縮合重合して (f) ができていると考えて、下線部の反応の化学反応式を書け。なお、加水分解は完全に進行し、すべてマルトースとなったとする。また、(f) とマルトースは分子式で記すこと。 []

(3) マルトースは何 g 得られるか。有効数字 3 桁で答えよ。 [] g

(4) 加水分解後の溶液にフェーリング液を加えて加熱したところ、赤色の沈殿が生じた。この反応は次のように書ける。(A)、(B) にあてはまる化学式を記せ。



18 セルロースと繊維[2016 九州工業大]

木材から得られるパルプは、セルロース [(C₆H₇O₂(OH)₃]_n) を主成分とするが、繊維としては短い。セルロースを適当な溶液に溶かして紡糸した繊維は

ア() 繊維とよばれる。

セルロースを水酸化ナトリウムで処理した後、二硫化炭素と反応させ、アルカリ水溶液に溶かすと、粘性の高いイ() とよばれる溶液が得られる。これを希硫酸中に押し出して繊維にしたものがウ() 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、繊維にしたものはエ() とよばれる。

また、セルロースに酢酸、無水酢酸、濃硫酸の混合物を作用させると、

オ() 基がアセチル化され、トリアセチルセルロースが得られる。トリアセチルセルロースのエステル結合を一部加水分解して繊維にしたものを、

カ() という。(カ) は(オ) 基をもつため適度な吸湿性を示す。

(1) (あ)~(か) に当てはまる最も適切な語句を記せ。

(2) トリアセチルセルロースを 57.6 g 得るには、セルロースは何 g 必要か。有効数字 3 桁で答えよ。H=1.00, C=12.0, O=16.0 [] g

19 天然繊維と化学繊維 [2013 新潟大]

私たちが身につけている衣料は、天然繊維や化学繊維からつくられている。天然繊維は^(A) [] 繊維と^(B) [] 繊維、化学繊維は^(C) [] 繊維、^(D) [] 繊維と^(E) [] 繊維に分類される。このうち^(E) [] 繊維は、おもに石油から得られる比較的小さな分子を重合させた高分子化合物からつくられる。テレフタル酸と⁽¹⁾ [] を⁽²⁾ [] 重合させてつくられる^(a) ポリエチレンテレフタレートは、分子内に多くの⁽³⁾ [] 結合をもった重合体である。^(b) ナイロン6は、⁽⁴⁾ [] の開環重合によりつくられる。アクリルには、アクリロニトリルを⁽⁵⁾ [] 重合させた^(c) ポリアクリロニトリルを主成分とするアクリル繊維と、アクリロニトリルに酢酸ビニルを⁽⁵⁾ 重合させたアクリル系繊維がある。アクリル系繊維のように、2種類以上の単量体を⁽⁵⁾ 重合させることを⁽⁶⁾ [] 重合という。酢酸ビニルを⁽⁵⁾ 重合させたのち、水酸化ナトリウムで処理すると⁽⁷⁾ [] とよばれる反応が起こり、ポリビニルアルコールが得られる。^(d) ポリビニルアルコールを⁽⁸⁾ [] で処理して水に溶けないようにしたものが^(e) ビニロンである。

問1 空欄〔A〕～〔E〕にあてはまる最も適切な語を次の語群より選んで記号を書け。

- (ア) はつすい (イ) 炭素 (ウ) 動物 (エ) 再生 (オ) 植物
(カ) 食物 (キ) 人造 (ク) 半合成 (ケ) ガラス (コ) 合成

問2 空欄〔1〕～〔8〕にあてはまる最も適切な語あるいは化合物名を書き入れよ。

問3 下線部 (a), (b), (c), (e) の高分子化合物のうち、絹と同じ様式の結合をもつものを選んでその記号を書け。また、その結合の名称と構造式も書け。

[], 名称 [], 構造式 []

問4 下線部 (d) の処理で起こる反応の名称を書け。また、この処理でポリビニルアルコールが水に溶けなくなる理由を説明せよ。

理由 []

問5 1.5 kg のポリエチレンテレフタレート合成したい。必要なテレフタル酸の物質量を mol 単位で求めよ。ただし、有効数字2桁とする。(H=1.0, C=12.0, O=16.0)

[] mol

20 栄養素と繊維 [2009 福井大]

下記の問いに答えよ。H=1.00, C=12.0, O=16.0

- (1) 食品に含まれる三大栄養素を記せ。
[], [], []
- (2) ヒトの体内で合成されない必須アミノ酸を三つ記せ。
[], [], []
- (3) 文中の〔ア〕～〔ク〕にあてはまる語句を記せ。

衣料として用いられる繊維には^(ア) [] 繊維と^(イ) [] 繊維がある。〔ア〕繊維はおもにセルロースからなる^(ウ) [] 繊維と、おもにタンパク質からなる^(エ) [] 繊維に分類される。〔イ〕繊維には〔ア〕繊維を一度溶媒に溶かしてから、再び繊維の構造を形成させたレーヨンなどの^(イ) [] 繊維、化学反応によって天然高分子化合物の構造の一部を変えたアセテートなどの^(カ) [] 繊維、石油などを原料として化学的に合成した合成繊維がある。合成繊維には、テレフタル酸とエチレングリコールとの^(キ) [] 重合によって、分子中にエステル結合を多数もったポリエチレンテレフタレート、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの〔キ〕重合によって、分子中に^(ク) [] 結合を多数もったポリ〔ク〕の一種である6,6-ナイロンなどが含まれる。

(4) (3) の下線に示すテレフタル酸 $C_6H_4(COOH)_2$ とエチレングリコール $C_2H_4(OH)_2$ それぞれ n 分子からポリエチレンテレフタレートが生成する化学反応式を記せ。

[]

(5) 99 個のエステル結合を含むポリエチレンテレフタレートの分子量を計算せよ。

[]

21 アミノ酸とタンパク質

分子中に酸性の^(ア) [] 基と塩基性の^(イ) [] 基をもつ化合物をアミノ酸という。^(ウ) [] 以外の α -アミノ酸には不斉炭素原子があり、^(エ) [] が存在する。アミノ酸は一般の有機化合物よりも融点が^(イ) []。また、水溶液中では陰イオン、^(ウ) [] イオン、陽イオンが平衡状態にあり、^(a) 溶液の pH により3種類のイオンの割合が変化する。分子中の正と負の電荷が等しくなり、ア

ミノ酸分子全体としての電荷が0になるような pH を^(イ) [] という。

タンパク質は、約^(ア) [] 種類の多数の α -アミノ酸分子が、互いの〔ア〕基と〔イ〕基との間で^(ウ) [] 縮合してできた、^(エ) [] 結合により連なった構造をもつ高分子化合物である。タンパク質には次のような性質がある。

たとえば、卵白水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると^(ア) [] 色になる。さらに冷却してからアンモニア水を加えて塩基性になると橙〔サ〕色になる。この反応を

〔ア〕反応という。これは、卵白に^(イ) [] をもつアミノ酸が含まれ、それが^(ウ) [] 化されることが原因である。

また、卵白水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と酢酸鉛(II)水溶液を加えて煮沸すると^(ア) [] 色沈殿が生じる。このことから卵白に^(イ) [] を含むアミノ酸が含まれていることがわかる。さらに、卵白水溶液を塩基性にした後、硫酸銅(II)水溶液を加えると^(ア) [] 色に呈色する。この反応を〔ア〕反応という。これは、連続する^(イ) [] つ以上の〔ア〕結合部位で Cu^{2+} と配位結合を形成することが原因である。

(1) 文中の空欄 [] に入る適当な語句・数字を記せ。

(2) 下線部 (a) について、pH を大きくしていったときの〔ウ〕の変化を示性式で記せ。

[]

(3) 次の①～③にあてはまる α -アミノ酸を、下の(A)～(H)から選べ。

- ① [キ] が最も大きい ② [ス] をもつ ③ [タ] を含む
① [] ② [] ③ []

- (A) アラニン (B) フェニルアラニン (C) ロイシン
(D) リシン (E) グルタミン酸 (F) システイン
(G) バリン (H) イソロイシン

(4) 次の(A)～(E)の下線部が正しいものをすべて選べ。

- (A) ヨードホルム反応はアミノ酸の検出に用いられる呈色反応である。
(B) 糖類、リン酸、脂質などと結合しているタンパク質を単純タンパク質という。
(C) 酵素は触媒作用をもつタンパク質の一種である。
(D) タンパク質の二次構造には α -ヘリックスや β -シートなどがある。
(E) タンパク質溶液に塩酸を加えると塩析し、沈殿が生じる。

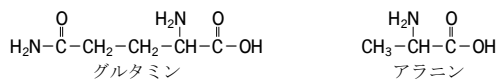
[]

22 アミノ酸の電離平衡 [2015 神戸大]

次の文章を読んで、問い 1~4 に答えよ。なお、構造式は問題中に示した例にならって書け。その際、不斉炭素の立体配置を示す必要はない。

動物細胞の培養液には重要な成分として種々のアミノ酸が含まれているが、① グルタミン は水溶液中で不安定なため、アミド結合の部分がゆっくりと加水分解されてアンモニアを生じる。そのアンモニアは長期間の培養における支障となっている。

そこでグルタミンの代わりとして、② グルタミンの不斉炭素原子に結合したアミノ基とアラニンのカルボキシ基の間の脱水縮合によって得られるジペプチド が培養に用いられることがある。このジペプチドは細胞内での代謝によってグルタミンの供給源になるうえ、培養液中でも安定であることから、アンモニア生成の問題が解決される。



アラニンなどのアミノ酸は、水溶液中では陽イオン (Q^+)、双性イオン (Q^\pm)、陰イオン (Q^-) の 3 種類のイオンとして存在し、下記の電離平衡が成り立つ。ただし、 K_1 、 K_2 はそれぞれの平衡定数である。



これらの平衡定数から、等電点を計算することができる。すなわち、平衡定数の定義から、 K_1 、 K_2 を Q^+ 、 Q^\pm 、 Q^- の濃度 $[\text{Q}^+]$ 、 $[\text{Q}^\pm]$ 、 $[\text{Q}^-]$ および水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ (単位はすべて mol/L とする) で表すと以下のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{Q}^\pm][\text{H}^+]}{[\text{Q}^+]}, \qquad K_2 = \frac{[\text{Q}^-][\text{H}^+]}{[\text{Q}^\pm]}$$

等電点は Q^+ 、 Q^\pm 、 Q^- の電荷の総和が 0 になるときの pH を意味するので、等電点においては $[\text{Q}^+] = [\text{Q}^-]$ となっている。

これらの式を使って等電点での K_1 、 K_2 の積を表すと、次のようになる。

$$K_1 \cdot K_2 = [\text{H}^+]^2$$

アラニンの K_1 および K_2 の値は以下の通りであるので、これらの値を用いればアラニンの等電点が計算できる。

$$K_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \qquad K_2 = 2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

すなわち、 K_1 および K_2 の値から、等電点での水素イオン濃度を計算すると、次のようになる。

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

これから水素イオン指数 pH を計算すれば次のようになり、等電点が計算できる。

$$\text{pH} = 6$$

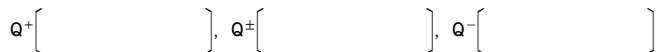
問 1 下線部 ① で述べた、反応の際にアンモニアとともに生じるアミノ酸の構造式を書け。ただし、電離していない状態の構造式を書くこと。



問 2 下線部 ② で述べたジペプチドの構造式を書け。ただし、電離していない状態の構造式を書くこと。



問 3 アラニンの陽イオン (Q^+)、双性イオン (Q^\pm)、陰イオン (Q^-) のそれぞれの構造式をその電離状態がわかるように示せ。

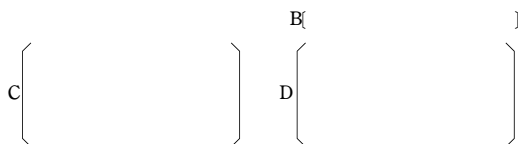


問 4 空欄 [ア]~[オ] にあてはまる適切な式あるいは数値を記入せよ。

23 アミド結合をもつ有機化合物の構造と反応 [2017 中央大]

アミド結合を 1 つもつ鎖式有機化合物 A に濃塩酸を加えて加水分解した後、中和すると化合物 B (分子式: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) と化合物 C (分子式: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) ができる。化合物 B は不斉炭素原子がないアミノ酸で、化合物 C は不斉炭素原子を 1 個もつジカルボン酸である。化合物 C を濃硫酸で加熱すると分子内で脱水反応が起こり、異性体の混合物として化合物 D と化合物 E が生成する。この混合物を 160°C で加熱すると化合物 D から環状の化合物 F が得られるが、化合物 E は変化しない。

[問い] 化合物 B~F の構造式を書け。不斉炭素原子には * 印をつけること。



24 タンパク質と DNA [2013 香川大]

タンパク質を構成しているアミノ酸は、同一の α () 原子にアミノ基と R () 基が結合した α -アミノ酸であり、おおよそ 20 種類ある。このうち構造が最も簡単なアミノ酸 α () は側鎖に水素原子をもち、(ウ)を除く α -アミノ酸は、すべて 1 対の立体異性体をもつ。

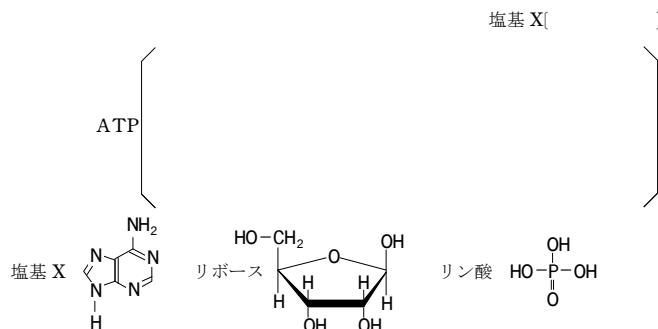
タンパク質はすべての細胞に存在し重要な機能を担っているが、栄養源としても重要である。私たちがタンパク質を食べると、タンパク質は胃液中の酵素 P () により加水分解され、低分子量の Q () になる。さらに、(オ)は酵素 K () やペプチダーゼによりアミノ酸にまで加水分解される。

アミノ酸は小腸で吸収され、(カ) DNA の遺伝情報に従い、各種タンパク質に合成される。また、他のアミノ酸や核酸など窒素 N を含む化合物の原料となる他、筋肉に蓄えられてエネルギー源としても利用される。生体内で役割を終えたアミノ酸は、酵素によりアミノ基は NH_4^+ や NH_3 となり、 CO_2 、 HCO_3^- などと反応し、 R () となり体外に排出される。(キ)は (ク) 肥料としても重要な役割を果たす。

問 1 文章中の空欄 (ア)~(キ)に、適切な語句を書き入れよ。また、(キ)の示性式を書け。 () 示性式 []

問 2 タンパク質をアルカリ性水溶液に溶かし、硫酸銅(II)水溶液を加えると青紫色~赤紫色になる。このような呈色反応を何とよぶか。 []

問 3 文中の下線 (a) の DNA は、リン酸、糖、塩基 (4 種類) で構成される高分子化合物である。DNA の 4 種類の塩基のうち、高エネルギー化合物 ATP と共通の塩基 X の名称を答えよ。また、以下の構造式を参考に ATP の構造式を書け。



問 4 文中の下線 (b) の肥料は、植物の生育をよくして、穀物・野菜・果実などの収穫量を増やすために、土壌などに加えられる。植物の成長に必要な不可欠な元素は 16 種類あるが、このうち特に不足しがちな元素は肥料の三要素とよばれる。その三要素の元素は何か答えよ。 () , () , ()

25 酵素 [2014 群馬大]

酵素は、主にタンパク質からなる物質であり、生体内で起こる複雑な化学反応の触媒としてはたらき、温和な条件でも反応を速やかに進行させることができる。酵素は特定の基質に作用する。これを酵素の基質^ア [] という。酵素がその基質^ア をもつのは、酵素が特有の^イ [] 構造をもっているからである。酵素は特有の^イ 構造にはまりこむ基質とだけ結合し、速やかに^ウ [] をつくる。このとき、基質と結合する酵素の部位を^エ [] という。また、酵素反応の反応速度は、温度、水素イオン濃度、基質濃度などの影響を強く受ける。

問1 空欄^ア～^エにあてはまる最も適切な語句を記せ。

問2 下線部^aについて、酵素カタラーゼが作用する基質の物質名とその酵素による反応式を記せ。

物質名 [] 反応式 []

問3 下線部^bについて、酵素反応の反応速度に関する記述①～③のうち、正しいものには○、誤っているものには×を記せ。① [] ② [] ③ []

- ① だ液に含まれるアミラーゼの最適 pH は約 7、すい液に含まれるトリプシンの最適 pH は約 8 であり、生体内のすべての酵素の最適 pH は 6～8 の間にある。
- ② 酵素反応の反応速度が最適温度より高い温度において小さくなるのは、酵素を構成しているタンパク質が変性するためである。
- ③ 酵素の濃度が一定の条件では、基質の濃度の増加に伴って酵素反応の反応速度は大きくなり、ある濃度で反応速度は最大値に達するが、それ以上の濃度では反応速度は一定になる。

問4 無酸素状態での嫌気呼吸のアルコール発酵において、グルコースは酵母がもつ酵素群チマーゼのはたらきで、エタノールと二酸化炭素に分解される。この反応において、グルコースを 9.0 g 含む水溶液に酵母を混ぜてアルコール発酵を行うと、二酸化炭素が発生し、その体積は 1.01×10^5 Pa、310 K のもとで 1.0 L であった。この時点での未反応のグルコースと生成したエタノールはそれぞれ何 g か、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、グルコースとエタノールの分子量は 180 と 46 とし、発生した二酸化炭素は、理想気体として扱うものとする。

(理想気体のモル体積 22.4 L/mol (0 °C, 1.01×10^5 Pa))

未反応のグルコース [] g 生成したエタノール [] g

26 ポリビニルアルコール [2008 岐阜大]

ポリビニル系の合成高分子は、通常、単量体のビニル化合物の付加重合で合成される。ところが、ポリビニルアルコール(PVA)の単量体のビニルアルコールは不安定な化合物で、直ちに異性体の^ア [] に変化する。そこでまず、^a アセチレンに酢酸を付加させて^イ [] とし、^b これを付加重合させてポリマー G とする。ポリマー G 中には多数の^ウ [] 結合があるため、水酸化ナトリウム水溶液でけん化されて PVA が得られる。H=1.0, C=12.0, O=16.0

(1) ^ア []～^ウ [] にはまる適切な語句を答えよ。

(2) 下線部 (a) と (b) の反応式を構造式を用いて示せ。ただし、ポリマー G の構造式は、繰り返し単位がわかるように例にならって示せ。(例) $[-CH_2-CH_2-]_n$

(a) []
(b) []

(3) ポリマー G 5.00 g を 1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で完全にけん化する場合、水酸化ナトリウム水溶液何 mL を必要とするか答えよ。 [] mL

(4) アセチレン 65.0 kg を原料とし、上記の反応によって PVA を合成するとき、何 kg の PVA が得られるか答えよ。ただし、各反応は完全に進行し、反応物および生成物の損失はないものとする。 [] kg

27 絹とナイロン [2008 金沢大]

次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

衣料に用いられる繊維は、^a [] 繊維と^b [] 繊維の 2 種類に大別される。

カイコガのまゆから取り出した^a [] 繊維である絹は、多数の α -アミノ酸が

^c [] 結合によって連なったタンパク質が主成分である。

一方、絹の合成を目指して開発された^b [] 繊維であるナイロンは、分子内に多くの

^c [] 結合をもつ^d [] 系合成繊維であり、原料の単量体分子の中に含まれる炭素原子の数に応じて命名される。例えば、^e 6,6-ナイロンは、いずれも炭素原子 6 個の化合物である [X] と [Y] の^f [] 重合で合成され、同様に [X] とセバシン酸の^f [] 重合では、^g 6,10-ナイロンが合成される。また、環状の構造をもった^d [] であるカプロラクタムに少量の水を加えて加熱すると^c [] 重合が起こり、6-ナイロンが生成する。

(1) ^a []～^g [] に入る最も適切な語句を記せ。

(2) 下線部 ① の物質の性質として適切でないものはどれか。一つ選び記号で答えよ。

[]

- (ア) 絹に近い感触がある
- (イ) ビウレット反応を呈する
- (ウ) 耐摩耗性や耐薬品性にすぐれている
- (エ) 吸水性に乏しい
- (オ) 軽く、弾力性があり、しわになりにくい

(3) [X], [Y] に適切な化合物の名称と構造式(示性式)を示せ。

X [] , []
Y [] , []

(4) 下線部 ② について以下の (a)～(c) に答えよ。原子量は H=1.0, C=12, N=14, O=16 とする。

(a) 6,10-ナイロンの構造式(示性式)を示せ。

[]

(b) 平均分子量 3.0×10^4 の 6,10-ナイロン 1 分子を合成するためには、セバシン酸を約何分子必要とするのか整数値で答えよ。 [] 分子

(c) 平均分子量 3.0×10^4 の 6,10-ナイロンを 1000 g 合成する際に、生じる水は約何 g か整数値で答えよ。 [] g

28 機能性高分子 [2015 金沢大]

高分子化合物は、原子が数千個もつながった巨大な分子である。例えば、ポリエチレンは、その単位構造をつくる低分子の化合物である^ア [] が重合した構造をもつ。

高分子化合物は、低分子化合物とは異なり、明確な融点をもたない。

高分子化合物のうち、特別な機能を備えたものを、機能性高分子化合物という。例えば、イオン交換樹脂がある。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、立体網目状構造をもつ合成樹脂ができる。このように、2 種類以上の単量体を混ぜて重合

を行うことを^イ [] という。この合成樹脂に^ウ [] を反応させた樹脂は、多くのスルホ基 $-SO_3H$ をもつため、塩化ナトリウム水溶液を通すと、樹脂中の^エ []

と溶液中の^エ [] が交換される。このような樹脂を^ウ [] イオン交換樹脂という。

一方、アルキルアンモニウム基と水酸化物イオンが結合した樹脂 $-N^+R_3OH^-$ (R はアルキル基) に、塩化ナトリウム水溶液を通すと、樹脂中の^キ [] と溶液中の^ク []

が交換される。このような樹脂を^ク [] イオン交換樹脂という。

^カ [] イオン交換樹脂と^ケ [] イオン交換樹脂に、塩化ナトリウム水溶液を順次通じると、塩化ナトリウムが除去される。イオン交換樹脂のこの性質を利用することにより、塩を含む水溶液から^コ [] が得られ、実験室などで蒸留水のかわりに用いられる。

また、イオン交換は可逆的である。そのため、例えば、使用後の^ケ [] イオン交換樹脂は、^サ [] 性的水溶液で処理することによって、その機能が再生される。

問1 文中の^ア []～^サ [] にはまる適切な語句を記入せよ。なお、^エ []、^オ []、^キ []、^ク [] については、イオン式を使って答えよ。

問2 次の (a)～(d) の高分子化合物は、「付加重合」、「縮重合」、「開環重合」のいずれの合成方法でつくられるか、答えよ。

- (a) アクリル繊維 [] (b) ポリ酢酸ビニル []
- (c) ナイロン 66 [] (d) ポリエチレンテレフタレート []

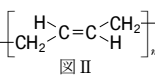
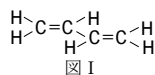
問3 文中の下線部について、高分子化合物の多くが一定の融点を示さず、加熱すると軟化する理由を 60 字以内で説明せよ。

[]

問4 ^カ [] イオン交換樹脂 10 g を円筒ガラス管につめ、上から 0.010 mol/L の塩化ナトリウム水溶液 10.0 mL を通して完全にイオン交換し、さらに樹脂を水洗して、流出液をすべて集めた。同様に、^ケ [] イオン交換樹脂 15 g を円筒ガラス管につめ、上から 0.025 mol/L の硫酸ナトリウム水溶液 4.0 mL を通して完全にイオン交換した後、水洗し、流出液をすべて集めた。両方の円筒ガラス管から出てきた溶液を混合し、メスフラスコを用いて 100 mL になるまで蒸留水を加えた。この水溶液の水素イオン濃度を、有効数字 2 桁で求めよ。($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ mol²/L²) [] mol/L

29] ゴムの構造と生成 [2013 琉球大]

分子中の二重結合などの不飽和結合が切れて、その部分に他の原子や原子団が結合する反応を¹ [] という。アルケンが¹ [] をしやすい。エチレンは同じ分子どうしで連続的に¹ [] を行い、ポリエチレンを生じる。このように、¹ [] が連続して起こり、分子量の大きい化合物が生じる反応を² [] という。



ポリエチレンのような分子量の大きい樹脂状物質は³ [] とよばれ、容器、袋、パイプなどの様々な日用品に加工されて広く利用されている。

ナフサの熱分解で製造されるブタジエン (1,3-ブタジエン) は、図 I に示すような構造をもつ不飽和炭化水素である。ブタジエンを² [] させると、主として分子の中央部に二重結合が移動して分子の両端で結合し、シス型およびトランス型の 2 種類のくり返し単位からなるブタジエンゴムが生じる。図 II は、トランス形くり返し単位の構造式を示している。また、分子の片方の二重結合だけが反応したくり返し単位もわずかにできる。

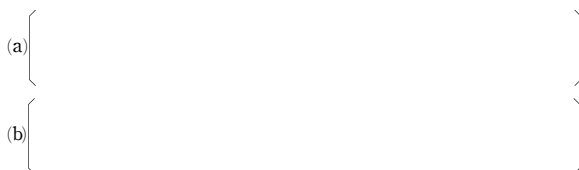
イソプレン (2-メチル-1,3-ブタジエン) C_5H_8 は、ブタジエン分子の端から 2 番目の炭素原子に結合した水素原子をメチル基で置換した化合物である。イソプレンを² [] させると、ブタジエンと同様な反応が起こり、イソプレンゴムが生成する。イソプレンゴムの炭素原子鎖 (主鎖) には 4 種類の基本的なくり返し単位が形成される。分子の片方の二重結合だけが反応した場合には、^(a) 2 種類のくり返し単位ができる。また、両方の二重結合が反応に関与し、分子の両端で結合した場合には、^(b) シス型およびトランス型の 2 種類のくり返し単位ができる。

天然ゴム (生ゴム) もイソプレンが² [] した構造をもち、そのくり返し単位はシス型である。

ゴムは、弱い力で長く伸び、力を取り除けば元に戻るというゴム特有の⁴ [] を示すので、天然ゴムやいろいろな合成ゴムが手袋、タイヤ、ホース、ガスケット、パッキングなどに用いられている。

問 1 上の文章中の空欄 [1] ~ [3] に当てはまる適切な語句を書き入れよ。

問 2 図 II にならい、下線部 (a) および (b) のくり返し単位の構造式を書け。



問 3 上の文章中の [4] に当てはまる適切な語句は何か、次から選べ。 []

- (ア) 展性 (イ) 潮解性 (ウ) 延性 (エ) 弾性 (オ) 粘性