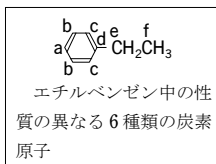


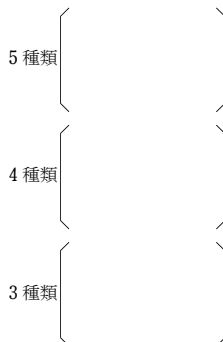
1 炭素原子の位置による区別 [2008 大阪大]

核磁気共鳴分光装置により有機化合物の測定を行うと、分子中に物理的・化学的性質の異なる炭素原子が何種類存在するかを観測することができ、分子構造を決定するうえで非常に役に立つ。例えば、ベンゼンに対してこの測定を行うと、1種類のみの炭素原子が観測された。この結果は、ベンゼンの炭素骨格が平面正六角形であり、分子中の炭素原子の性質がすべて等しい事実と一致する。

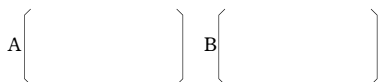


一方、エチルベンゼンを測定すると異なる性質をもつ炭素原子が6種類観測された。この測定結果から、エチルベンゼンにおいては、図に示すようにa~fの炭素原子が互いに異なる性質をもつことがわかる。ベンゼン環の炭素原子がa~dの4種類に分かれるのは、ベンゼンにエチル基が置換すると、置換基との距離が異なるため、a~dの環境(物理的・化学的性質)が等しくなくなるからである。

(1) エチルベンゼンの構造異性体である三つの芳香族化合物に対して上述の測定を行った。その結果、観測された炭素原子の種類は、それぞれ、5種類、4種類、および3種類であった。対応する構造式を書け。



(2) トルエンに少量の臭素を加えて光を照射すると、メタンのハロゲン化と同様の反応が起こり、 C_7H_7Br の分子式をもつAが得られた。一方、光照射の代わりに鉄粉を加えると、Aの構造異性体が複数得られた。その構造異性体の中で最も生成量の多いBに対して上述の測定を行ったところ、観測された炭素原子の種類はAの場合と同数であった。A、Bの構造式を書け。



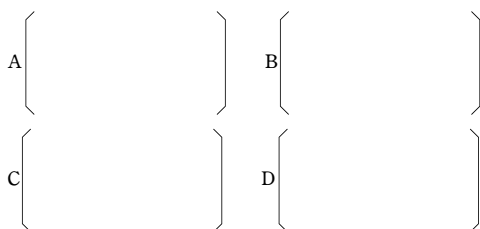
2 フェノールの誘導体 [2005 大阪大]

医薬品、染料、化粧品などの原料として有用なAは、次のようにしてフェノールから合成されている。すなわち、フェノールをナトリウムフェノキシドに変換したのち、高温高压化で二酸化炭素と反応させることによりBとし、これを希硫酸で処理するとAが得られる。

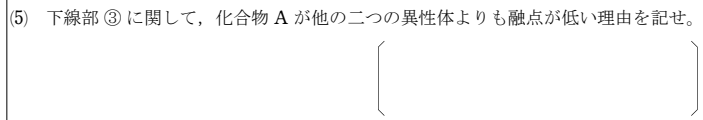
Aは、①酸性を示す二つの官能基、②基および③基をもち、それらは互いに④位の位置関係にあるため、⑤分子内で⑥結合を形成することができる。また、Aには他に官能基の位置関係が異なる二つの異性体が存在するが、⑦Aの融点はそれらよりもかなり低いので容易に区別できる。

さらに、これらの官能基の反応性を利用して、次のような有用な医薬品が合成されている。⑧Aに無水酢酸を作用させると、⑨基部分が反応して解熱鎮痛剤であるCを与える。このとき同時に⑩が生成する。また、⑪Aに酸触媒存在下でメタノールを作用させると、⑫基部分が反応して筋肉などの鎮痛消炎剤であるDを与える。

- (1) 空欄[ア]~[オ]にあてはまる化合物名または語句を記せ。
 (2) 化合物A~Dの構造式とその化合物名を記せ。



- (3) 下線部①に関して、化合物Aにある二つの官能基のうちどちらの酸性が強い。官能基名で答えよ。
 (4) 下線部②に関して、分子内で形成される[三]結合を点線で表した化合物Aの構造式を示せ。



(6) 下線部④の反応の操作は、実際には次のように行う。文中の[カ]および[キ]にあてはまる数値または語句を記せ。

A (1.0 g) を試験管にとり、無水酢酸 (2.0 mL) を入れて溶かし、それに濃硫酸 2~3 滴を加えてよく振り、試験管を 60 °C の水に浸す。10 分間加熱後、流水で試験管を冷やし、内容物を水 20 mL によくかき混ぜながらゆっくりと注ぐ。白色結晶が析出するのでこれをよくほぐしてろ過し、ろ紙上で数回冷水を用いて洗う。このとき、用いたAがすべてCになったとすると、^カ[] g (有効数字 2 桁) のCが得られる。この結晶に対して有機溶媒を用いて^キ[] という精製操作を行うと、より純度の高いCの結晶が得られる。

(7) 下線部⑤の反応の操作は、実際には次のように行う。文中の[ク]および[ケ]にあてはまる語句を記せ。

A (1.0 g) を試験管にとり、メタノール (3.0 mL) を入れて溶かし、それに濃硫酸 2~3 滴を加えてよく振り、試験管を 60 °C の水に浸す。10 分間加熱後、流水で試験管を冷やす。このエステル化反応は^ク[] 反応であるので、得られた溶液中には少量の原料Aが残っている。そこで、反応後の溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL によくかき混ぜながらゆっくりと注ぎ、この混合物からエーテルを用いて^ケ[] という操作を行ってDを分離する。

3 ベンゼンの二置換体 [2013 慶応義塾大]

化合物Aは1つのベンゼン環上に2つの置換基が結合している有機化合物である。化合物Aの元素分析の結果は、質量百分率でC: 74.1%, H: 7.9%, O: 18.0%であり、化合物A 2.14 gをベンゼン 100 mLに溶かしたところ、溶液の凝固点降下度は0.700 Kだった。(ベンゼンのモル凝固点降下 = 5.12 K · kg/mol, H = 1.0, C = 12, O = 16)

一方、化合物Bは化合物Aと2つの置換基の位置が異なる構造異性体である。化合物Aと化合物Bをそれぞれアルカリ性溶液中で加水分解すると、化合物Aからは化合物Cと化合物Dが生成し、化合物Bからは化合物Cと化合物Eが生成した。

化合物Cに水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加え加熱すると①黄色沈殿が生じた。また、化合物Cを加熱して脱水することにより化合物Fが生成した。化合物Fは②ポリマーの原料にもなる。化合物Fを臭素水と反応させると、③[] 反応が起こり臭素水の赤褐色が消え化合物Gが生成した。化合物Gは不斉炭素原子を1つ有する化合物であった。

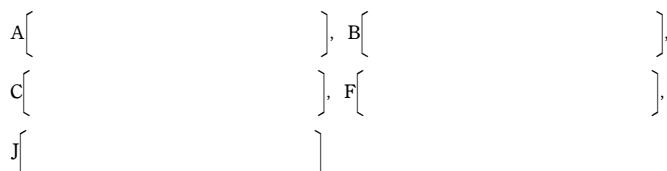
化合物Dと化合物Eを過マンガン酸カリウムで酸化すると、それぞれ化合物Hと化合物Iが生成した。化合物Hは加熱すると分子内で脱水が起こり化合物Jになる。化合物Iと④[] からは、高分子化合物ポリエチレンテレフタレートが合成できる。これはPETともよばれ、ペットボトルなどの原料となる。

問1 化合物Aの分子式を求めよ。なお、ベンゼンの比重は0.88である。
 []

問2 下線部①の分子式、および下線部②のポリマーの名称を書け。
 ①[], ②[]

問3 [a]に入る適切な語句、[b]に入る適切な化合物名を書き入れよ。

問4 化合物A、B、C、FおよびJの構造式を書け。



問5 化合物Gの構造式を書け。また、この化合物に含まれる不斉炭素原子を○で囲め。
 []

4 有機化合物の反応と推定③ [2012 東北大]

炭素、水素、酸素からなり、分子量 234.0 の化合物 A がある。化合物 A には幾何異性体は存在するが、光学異性体は存在しない。実験 1 から実験 7 を読み、問いに答えよ。
H=1.00, C=12.0, O=16.0

[実験 1] 化合物 A 117.0 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 286.0 mg と水 63.0 mg が生成した。

[実験 2] 化合物 A に対して適切な触媒を用いて水素を付加させると、分子量が 2.0 増加した化合物 B が得られた。化合物 B は不斉炭素原子を 1 つもつことがわかった。

[実験 3] 化合物 B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したのち、希塩酸を加えて酸性にしたところ、化合物 C, D, E が得られた。これらはいずれも不斉炭素原子をもたないことがわかった。また、化合物 E はジカルボン酸であった。

[実験 4] 空気中で熱した銅線に化合物 C の蒸気を触れさせたところ、化合物 F が得られた。

[実験 5] 化合物 F にフェーリング液を加えておだやかに加熱すると、赤色沈殿が生じた。

[実験 6] 化合物 F を水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると、ヨウ化ナトリウムと水とともに化合物 G とナトリウム塩 H が生じた。化合物 G は特有の臭気をもつ黄色結晶であった。

[実験 7] 化合物 D に塩化鉄(III)水溶液を加えたところ、特有の呈色反応を示した。

(1) 化合物 A の分子式を書け。 []

(2) 実験 5 の結果より、化合物 F はある官能基をもつと推定される。その官能基の名称を書け。 []

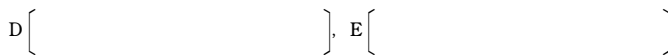
(3) 化合物 C, F の構造式を書け。 C [] F []

(4) 実験 6 の化学反応は①式で表される。



化合物 G, H の構造式を書け。また、式中の空欄 [ア], [イ], [ウ], [エ] に入る適切な係数を書け。 G [] H []

(5) 化合物 D, E の構造式を書け。



(6) 化合物 B の構造式を書き、不斉炭素原子に*印をつけよ。ただし、光学異性体は区別しない。



(7) 化合物 A としてふさわしい幾何異性体の構造式を 2 つ書け。



5 多糖類の反応と性質 [1998 滋賀医科大]

次の文章を読み、[] に適切な語句あるいは物質名を入れよ。また、問い(1)~(5)に答えよ。

デンプンとセルロースは、いずれも多数のグルコースが重合したものである。デンプンは① [] とよばれる直鎖状のものと、② [] とよばれる枝分かれしたもののからなる。③ 摂取されたデンプンはアミラーゼの作用によってマルトースに分解されるのに対し、セルロースは分解されない。

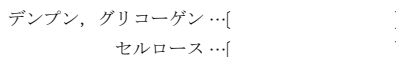
マルトースの水溶液にフェーリング液を加えて加熱すると、④ [] 色の

⑤ [] の沈殿が生じる。このとき、マルトース分子中の⑥ [] 基は、

⑦ [] されて⑧ [] 基に変化する。マルトースはマルターゼの作用によってグルコースになる。

細胞に取り込まれたグルコースのうち余分なものは重合してグリコーゲンとなり、エネルギー源として貯蔵される。⑨ グリコーゲンは動物の体内で必要に応じてグルコースに分解され、グルコースはさらに酵素の作用で酸化分解されて二酸化炭素と水になる。この過程で動物は生きていくためのエネルギーを得ている。

(1) デンプン、セルロースおよびグリコーゲンを構成するグルコースの異性体の名称を、それぞれについて書け。



(2) 下線(i)の化学変化の反応式を、分子式を用いて書け。



(3) 下線(ii)の過程で、グリコーゲンから 2000 kJ のエネルギーを得たい。グリコーゲンは何 g 必要か。ただし、グリコーゲンからグルコースに至る過程のエネルギー変化は無視できるものとし、グルコースの燃焼熱は 2870 kJ/mol とする。答えは小数点以下を四捨五入して記せ。 [] g

(4) 鎖状構造と環状構造のグルコースには、それぞれ不斉炭素原子は何個あるか。

鎖状 … [] 個、環状 … [] 個

(5) 希薄溶液の性質の中には、溶質の種類に関係なく、その濃度と溶媒の種類によって決まるものがある。

(a) 上述の性質を示す現象を 3 つ挙げよ。



(b) 純水における水のモル濃度はいくらか。ただし、水の密度は 1.00g/cm³ とし、答えは小数点以下を四捨五入して記せ。 [] mol/L

(c) モルとは何か。また 1 mol はどのように定義されるか。



(d) 細胞膜が半透膜としての性質を有することに基づき、グルコースをグリコーゲンの形にして貯蔵することの利点を理由とともに述べよ。



6 デンプンの加水分解 [1995 大阪大]

植物は、太陽光エネルギーを利用して、^(a)二酸化炭素と水からブドウ糖をつくる。ブドウ糖から、デンプンやセルロースがつくられる。デンプンはデンプン粒として植物細胞内に貯えられ、われわれはこのデンプンを食糧にする。デンプンは、だ液やすい液に含まれるアミラーゼにより加水分解され、デキストリンを経て麦芽糖(マルトース)になる。麦芽糖はさらに別の酵素で加水分解され、ブドウ糖となる。われわれの体内では、ブドウ糖は二酸化炭素、水などに分解されて、エネルギーを生みだしている。酵母では、ブドウ糖はエタノールと二酸化炭素になり、これらはアルコール飲料やパンの製造に役立っている。一方、乳酸菌では、^(b)ブドウ糖は乳酸に変わり、乳酸飲料の製造に役立っている。

[試薬欄] (ア) 蒸留水 (イ) 無水酢酸 (ウ) 塩化ナトリウム (エ) 氷酢酸 (オ) 硫酸銅 (カ) 硝酸銀 (キ) ヨウ素 (ク) 炭酸バリウム (ケ) 酢酸ナトリウム

(1) 下線(a)の化学反応式を記せ。 []

(2) アミラーゼによる酵素反応を行うために、反応溶液の pH を 5.0 に保持したい。このためには、どの試薬を用いるのが適しているか。試薬欄より 3 つ選び、それらの記号を答えよ。 [] , [] , []

(3) 試験管中で、(2) でつくった溶液を用いてデンプンを可溶化し、アミラーゼを加えた。反応液の一部を取り出してデンプンが加水分解される反応を定量的に調べるには、どの試薬を用いるのが最もよいか。試薬欄より主要な試薬を 1 つ選び、その記号を答えよ。また、この反応は一般に何とよばれているかその名称を記せ。



(4) 下線(b)の化学反応式を記せ。ただし、ブドウ糖は分子式、乳酸は示性式を用いよ。



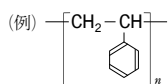
9 繊維の構造と性質[2006 九州大]

ポリエチレンテレフタレート, 6,6-ナイロン, 羊毛, レーヨン, 木綿, ポリアクリロニトリル, 以上 6 種類の繊維について次の (1)~(4) に答えよ。

(1) 上記 6 種類の中に付加重合により合成されるものが一つ含まれている。その繊維名を答えよ。また, その原料となる単量体の構造を下記から選び, 記号で答えよ。

- (ア) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (イ) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$
 (ウ) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (エ) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$

(2) 上記 6 種類の中に $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ と $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ との縮合重合によって合成されるものが一つ含まれている。その繊維名を答えよ。また, その構造式を例にならひ示せ。



構造式 $\left[\quad \quad \quad \right]_n$

(3) 羊毛はアルカリに弱いので, 洗濯に使用する洗剤を考慮する必要がある。羊毛の洗剤として適当でないものを下記の中から一つ選び, 記号で答えよ。

- (ア) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (イ) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$
 (ウ) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ (エ) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(4) 木綿の主成分の高分子化合物に関する (ア)~(オ) の説明のうち正しいものすべてを選び, 記号で答えよ。

- (ア) アミラーゼにより還元性を示すセロビオースを生じる。
 (イ) 冷水には溶けにくい, 温水中ではコロイド溶液となるので, お湯では洗濯できない。
 (ウ) ヒトはこの高分子化合物の消化酵素をもたず, 消化管において分解できない。
 (エ) 多数の β -グルコースが次々に脱水縮合した直鎖状の多糖で, ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると濃紺色を示す。
 (オ) レーヨンはこの木綿と同じ種類の高分子化合物を繊維として再生させたものである。

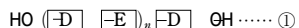
10 ナイロン[1997 大阪大]

6,6-ナイロン(ナイロン 66)は A \square 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もつ 2 種の分子から B \square が脱離し, A \square 結合 1 つを有する分子

C \square が生成する反応である。分子 C \square は, その両端にカルボキシ基とアミノ基をもっており, 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 \square とジアミン由来の構造単位

E \square が交互に A \square 結合でつながった高分子が生成する。

この重合反応で, a \square 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もつ式 ① で表される高分子が生成する。アミノ基のすべてがカルボキシ基と反応したとすると, 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。



- (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。
 (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。

$\left[\quad \quad \quad \right]$

(3) 問い (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。

(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。H=1.0, C=12, N=14, O=16

$\left[\quad \quad \quad \right]$

11 ゴム[2017 浜松医科大]

生ゴムは, イソプレンが重合した高分子鎖で構成される物質である。生ゴムに硫黄を数 % 加えて加熱しながら練り合わせると, 高分子鎖の間で架橋反応が進み, 弾性が強化されたゴムとなる。生ゴムに加える硫黄の割合を高くすると, 架橋構造の数は増え, 弾性

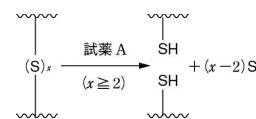
が増すが, a \square ある数以上では弾性を示さなくなる。また, b \square 架橋構造は複数の硫黄原子が直鎖状に連なって形成されるが, 長さによってもゴムの弾性は変化する。

問 1 生ゴムの構造式を, 幾何異性体(シス-トランス異性体)を考慮して記せ。

$\left[\quad \quad \quad \right]$

問 2 下線部 (a) となる原因は, 架橋構造数の増加によって生ゴムの高分子鎖にどのような変化が起こるためか, 説明せよ。

$\left[\quad \quad \quad \right]$



問 3 下線部 (b) の架橋構造に含まれている硫黄原子の数 x は, 図に示す試薬 A による硫黄の除去反応を利用することによって分析できる。

x が 1 の場合は反応しない
 $\sim\sim\sim$ はイソプレンが重合した高分子鎖を表す

1~3 個の硫黄原子で構成された架橋構造からなるゴム ($x=1, 2, 3$) に対して, 試薬 A を使った反応を行ったところ, 反応後の生成物に含まれる硫黄の質量が反応前よりも 20% 減少し, さらに, この生成物に含まれる硫黄の 90% が SH 基であることがわかった。除去反応前のゴムに含まれていた硫黄の質量を s とする。

- (1) $x=3$ の架橋構造を構成する硫黄の質量 a_3 を, s を用いて表せ。 $\left[\quad \quad \quad \right]$
 (2) $x=1$ の架橋構造を構成する硫黄の質量 a_1 を, s を用いて表せ。 $\left[\quad \quad \quad \right]$
 (3) $x=2$ の架橋構造を構成する硫黄の質量 a_2 を, s を用いて表せ。 $\left[\quad \quad \quad \right]$
 (4) $x=1, 2, 3$ の架橋構造の数 n_1, n_2, n_3 の比を, 最も簡単な整数比で表せ。 $\left[\quad \quad \quad \right]$
 (5) 硫黄の除去反応を行う前のゴムにおいて, 架橋構造に含まれていた硫黄原子の数の平均値 m を求めよ。 $\left[\quad \quad \quad \right]$