

1 [2017 札幌医科大]

解説

解答 (1) 886 (2) (分子量) 284 (示性式) $C_{17}H_{35}COOH$ (3) 4 通り

解説

(1) 油脂 A の分子量を M とすると、

$$\frac{0.886}{M} \times 3 = \frac{0.168}{56.0} \quad \text{よって、} M = 886$$

(2) 油脂 A の不飽和度を x とすると、

$$\frac{0.886}{886} \times x = \frac{44.8 \times 10^{-3}}{22.4} \quad \text{よって、} x = 2$$

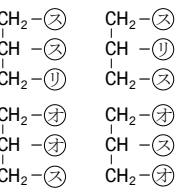
A 1 分子に 2 分子の水素が付加するので、分子量は、 $886 + 4.0 = 890$

よって、得られた飽和脂肪酸の分子量は、

$$\frac{890 - 38}{3} = 284$$

$C_nH_{2n+1}COOH = 284$ よって、 $n = 17$

(3) (2) より油脂 A に二重結合が全部で 2 つあるので、A 1 分子を構成する脂肪酸の組合せは、(ステアリン酸 2 つ、リノール酸 1 つ) または、(ステアリン酸 1 つ、オレイン酸 2 つ) となり、それぞれ次の図のような 4 種類の構造異性体が考えられる。



2 [2017 川崎医科大]

解説

解答 (1) ⑤ (2) ⑤

解説

(1) 操作 1 で反応して水層 a に移るのは、塩基であるアニリン。操作 2 で反応して水層 b に移るのは、炭酸より強い酸である安息香酸。操作 3 で反応して水層 c に移るのは、酸であるフェノール。

- (2) ① 誤り。白色の固体。
② 誤り。さらし粉水溶液では呈色しない。
③ 誤り。フェノール類ではないので、呈色しない。
④ 誤り。酸化されない。

3 [2017 浜松医科大]

解説

解答 問 1 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

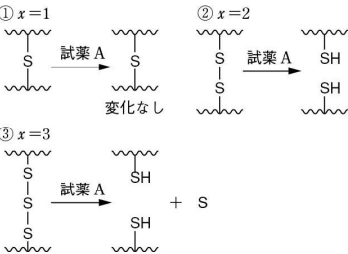
問 2 架橋構造の数が増加すると、高分子鎖間の結合が強くなり、変形しにくくなるため。

問 3 (1) $a_3 = 0.60s$ (2) $a_1 = 0.080s$ (3) $a_2 = 0.32s$ (4) 2 : 4 : 5
(5) 2.3

解説

問 1 生ゴムのイソプレン単位にある二重結合は、シス形で分子鎖が折れ曲がり、各単位間にすき間ができて分子間力が小さくなるため弾性が生じる。

問 3 1~3 個の硫黄原子で構成された架橋構造は、試薬 A によってそれぞれ次のようになる。



(1) 反応後の生成物に含まれる硫黄の質量が、反応前より 20 % 減少していることから、 $x = 3$ のゴムに含まれている硫黄の質量 a_3 は、減少して単体の硫黄となった質量の 3 倍であるので、

$$a_3 = s \times 0.20 \times 3 = 0.60s$$

(2) 生成物に含まれる硫黄は 80 % であり、この生成物の 90 % が SH 基であることから、 $x = 1$ のゴムに含まれている硫黄の質量 a_1 は、生成物の硫黄のうち SH 基以外の硫黄の質量であるので、

$$a_1 = s \times 0.80 \times 0.10 = 0.080s$$

(3) $x = 2$ のゴムに含まれている硫黄の質量 a_2 は、全体の硫黄の質量 s から a_1 と a_3 の質量を引いて、

$$a_2 = s - (a_1 + a_3) = 0.32s$$

(4) $n_1 : n_2 : n_3 = \frac{a_1}{1} : \frac{a_2}{2} : \frac{a_3}{3}$

$$= \frac{0.080s}{1} : \frac{0.32s}{2} : \frac{0.60s}{3}$$
$$= 2 : 4 : 5$$

(5) $m = 1 \times \frac{2}{11} + 2 \times \frac{4}{11} + 3 \times \frac{5}{11}$

$$= 2.27 \cdots \approx 2.3$$

4 [2016 日本医科大]

解説

解答 (1) 0.10 mol (2) A : C_3H_8 B : C_4H_4
(3) A : $CH_3-CH_2-CH_3$ B : $CH_2=CH-C \equiv CH$ (4) 3 mol
(5) アセチレン (6) 銀アセチリド

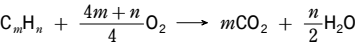
解説

(1) 混合気体の全物質量を n [mol] とすると、気体の状態方程式より、

$$4.15 \times 10^4 \times 7.0 = n \times 8.30 \times 10^3 \times 350$$

よって、 $n = 0.10$ (mol)

(2) 炭化水素 C_mH_n の燃焼の反応式は、



また、同一物質量の混合気体 0.10 mol を燃焼させるのに、酸素が 0.50 mol 消費されたことから、A と B はそれぞれ酸素と 1 : 5 の物質량比で反応する。したがって、

$$\frac{4m+n}{4} = 5 \text{ が成り立つ。この関係式を満たす自然数 } m, n \text{ をもつ炭化水素は } C_3H_8,$$

C_4H_4 である。B のみが臭素水の色を消すことから、A は飽和炭化水素の C_3H_8 、B は不飽和炭化水素の C_4H_4 となる。

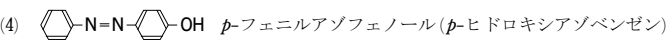
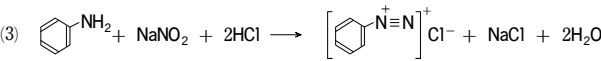
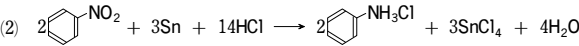
アセチレンの二量化によってビニルアセチレン (B) が生成する。

(4) $C \equiv C$ 1 つに対して 1 分子の臭素が、 $C \equiv C$ 1 つに対して 2 分子の臭素が付加する。

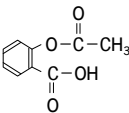
5 [2016 防衛医科大学校]

解説

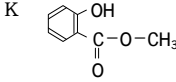
解答 (1) 化合物 A : ニトロベンゼン 気体 F : 窒素



- (5) ア
(6) J



アセチルサリチル酸



サリチル酸メチル

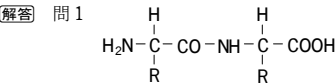
解説

(1) C と無水酢酸を反応させると、アセトアニリドが生成することから、C はアニリン。したがって、A はニトロベンゼン、B はアニリン塩酸塩、D は塩化ベンゼンジアゾニウム。D は不安定であり、水溶液を加熱分解すると、窒素 (F) とフェノール (G)、HCl が生成する。

(6) G (フェノール) から H (サリチル酸ナトリウム) が得られ、これに希硫酸を加えると、I (サリチル酸) が得られる。I をアセチル化すると J (アセチルサリチル酸)、エステル化すると K (サリチル酸メチル) が得られる。

[6] [2016 札幌医科大]

解説



問2 α -ヘリックス (構造), β -シート (構造)

問3 活性化エネルギー: ② 反応熱: ③ 反応速度: ①

問4 基質特異性

問5 I ③ II ① III ④ IV ② (ア) I, III

解説 問1 タンパク質 (ペプチド) はアミノ酸のアミノ基とカルボキシ基で縮合重合し、ペプチド結合したものである。

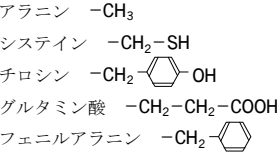
補足 ジペプチドの構造としては、ほかに環状構造も考えられるが、題意より、ここではタンパク質の一次構造となる直鎖構造のジペプチドのみを解答とした。

問2 ペプチド結合どうして水素結合して安定化した構造が二次構造である。

問3 生体内ではたらく触媒を酵素という。触媒は活性化エネルギーを下げ、反応速度を大きくする物質であるが、生成物は同じであるので反応熱は変わらない。

問4 酵素には活性部位があり、その立体構造に適合する基質だけが酵素の作用を受ける。これを基質特異性という。

問5 ペプチドを構成するアミノ酸の側鎖 (−R) の構造は次の通りである。

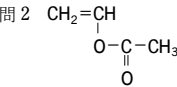


実験1はベンゼン環の検出反応であるキサントプロテイン反応であるので、溶液I、IVはチロシンを含む②とフェニルアラニンを含む③のどちらかである。実験2はジスルフィド結合により分子量が2倍になる反応であるので、溶液II、IVはシステイン (−SH 基) を含む①と②である。これらの実験より、溶液IVは②、溶液Iは③、溶液IIは①となり、残りの溶液IIIは④となる。
実験3はビウレット反応であり、トリペプチド以上のアミノ酸で見られるので、溶液③と④が相当し、溶液Iと溶液IIIとなる。

[7] [2016 札幌医科大]

解説

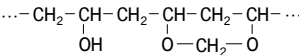
問1 (ア) 有機高分子 (イ) 無機高分子 (ウ) 天然高分子
(エ) 合成高分子 (オ) 単量体 (モノマー) (カ) 付加重合
(キ) 縮合重合



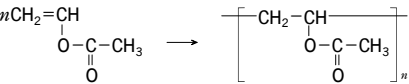
問3 (ク) ヘキサメチレンジアミン (ケ) アミド
(コ) エチレングリコール (サ) エステル

問4 分子間で C=O 基と N-H 基の間に水素結合を形成する。

問5 (シ) ホルムアルデヒド (ス) ヒドロキシ (セ) アセタール

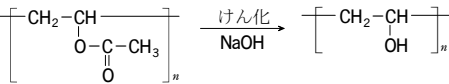


解説 問2 ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルの付加重合で生成する。

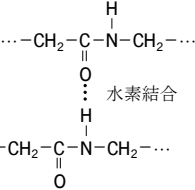


問4 ナイロン66は、タンパク質である絹と同様に、アミド結合をもつため、分子間に多くの水素結合が形成され、強度や耐久性がある。

問5 ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルをけん化して得るが、ビニルアルコールの付加重合では得られない。これは、ビニルアルコールが不安定で、アセトアルデヒドに変化してしまうためである。



ポリビニルアルコールのヒドロキシ基は、親水性であるので、30〜40% をホルムアルデヒド水溶液でアセタール化することにより、水に不溶のビニロンが得られる。



[8] [2015 日本医科大]

解説

問1 (ア) く (イ) か (ウ) う (エ) お (オ) え
問2 888 問3 1 問4 C_{n-2}H_{2n-5}COOCH₃ 問5 19

解説 問1 油脂の分子量が小さいほど、油脂1gの物質量が大きくなるので、けん化に必要なKOHの量も多くなり、けん化価は大きくなる。一方、ヨウ素価が大きいほど、構成脂肪酸により多くの不飽和結合が含まれるので、不飽和度は大きい。

問2 Aの分子量をMとする。油脂1molをけん化するにはKOHが3mol必要である。A1gをけん化するのに必要なKOH (式量56.0) が189.2mgだから、

$$\frac{1}{M} \times 3 \times 56.0 \times 10^3 = 189.2$$

よって、M=887.9…≒888

問3 1分子の油脂Aに含まれるC=Cの数をxとすると、A1molに付加するヨウ素の物質量はx (mol) である。A100gに付加するヨウ素 (分子量254) が28.6gだから、

$$\frac{100}{888} \times x = \frac{28.6}{254}$$

よって、x=0.99…≒1

問4 題意のエステル交換反応によって生成するのは、油脂Aの構成脂肪酸のメチルエステルRCOOCH₃である。メチルエステルB0.1molに付加した水素は、標準状態なので $\frac{2.24}{22.4} = 0.100$ (mol)。Aに含まれるC=Cは1つなので、これはBがC=Cを1つもち、メチルエステルCの炭化水素基部分は飽和していることを意味する。Bの炭素数はnなので、炭化水素基Rの炭素数はn−2。よって飽和しているCの炭化水素基Rの水素原子の数は、2(n−2)+1=2n−3。BはC=Cを1つもつことから、Bの炭化水素基Rの水素原子の数は、2n−3−2=2n−5となる。

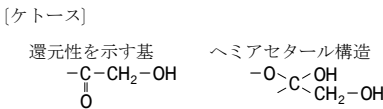
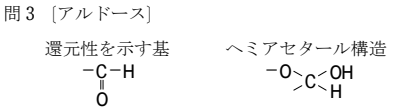
問5 問4より、AはB由来の脂肪酸1つと、C由来の脂肪酸2つからなるトリグリセリドである。よってAの示性式は、
C₃H₅(OCOC_{n-2}H_{2n-5})(OCOC_{n-2}H_{2n-3})₂
となり、分子式はC_{3n}H_{6n-6}O₆となる。分子量が888なので、
12.0×3n+1.0×(6n−6)+16.0×6=888
n=19

[9] [2015 札幌医科大]

解説

問1 C_nH_{2n}O_n (C_n(H₂O)_n)、C₃H₆O₃

問2 銀鏡反応, Ag⁺ → Ag
フェーリング液の還元, Cu²⁺ → Cu₂O



問4 [DNA] デオキシリボース
[RNA] リボース
[糖の相違] リボースの2位の炭素のヒドロキシ基が水素になっているのがデオキシリボースである。

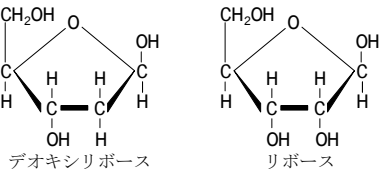
問5 グリコシド結合 問6 [だ液] アミラーゼ [腸液] マルターゼ
問7 [類似] アミロペクチン
[特徴] アミロースはα-1,4-グリコシド結合のみでできている直鎖構造をとるが、アミロペクチンとグリコーゲンはα-1,4-グリコシド結合による直鎖構造だけでなく、α-1,6-グリコシド結合による枝分かれ構造を含む。

問8 ヒトの体内にはセルロースの加水分解酵素がないため。

解説 問1 単糖類は一般式C_nH_{2n}O_nで表され、それ以上加水分解されない糖類であり、炭素の数が3つ (三炭糖) 以上で構成される。

問3 同じ1つの炭素原子に、−OHと−O−が1個ずつ結合した構造をヘミアセタール構造という。

問4 デオキシリボースとリボースの構造は、次の通りである。



問7 グリコーゲンは動物デンプンともいわれ、動物のエネルギー貯蔵物質である。

10 [2014 日本医科大]

解説

解答 問1 ① a ② c, d ③ b ④ f ⑤ e, i 問2 ① 問3 ②, ③

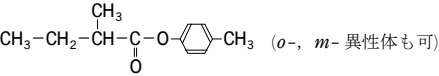
解説 問1 選択肢にあるジエチルエーテルやエタノールは、炭化水素ではない。

問3 C₉H₁₀の水素原子の数は、鎖式飽和の値より2個少ない。よって、C=Cを1つもつ②の鎖式不飽和炭化水素か、環構造を1つもつ③の脂環式飽和炭化水素である。

11 [2013 滋賀医科大]

解説

解答 問1 -1(-I)
問2 ① フェノール ② 光学 ③ ヒドロキシ ④ 還元
問3 C₁₂H₁₆O₂ 問4 分液漏斗
問5 ・水が残っていると、ナトリウムが水と反応して水素を発生するため、ナトリウムがエーテル溶液中の物質と反応したのか識別できなくなるため。
・ナトリウムが水と激しく反応し、エーテルに引火するおそれがあり危険なため。
問6 6種類



解説 (イ)において、生じた油滴が塩化鉄(III)水溶液で青色を呈したことから、反応後の溶液にはフェノール類が含まれると推定できる。
(ウ)において、水分を除いたエーテル溶液にNaの薄片を加えると気体(H₂)を発生したことから、この溶液には-OHをもつ化合物が含まれる。(ア)から、エーテル層には酸性ではない物質、すなわちアルコールが含まれると推定できる。
(エ)より、このアルコールは不斉炭素原子をもつ。
(オ)より、酸化されてカルボン酸となることから、エーテル溶液中の物質は第一級アルコールであると確認できる。

問1 陽性の強い金属の水素化合物では、水素原子の酸化数は-1である。
例 水素化リチウムLiH
問2 ④ Xは、カルボン酸とフェノール類のエステルであるが、水素化合物との反応で第一級アルコールを生成しているので、還元されている。
問3 エステルXの元素分析の結果から、

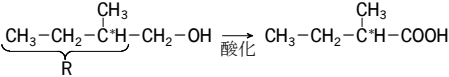
$$W_{\text{C}} = W_{\text{CO}_2} \times \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 66 \times \frac{12}{44} = 18 \text{ (mg)}$$

$$W_{\text{H}} = W_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{2\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = 18 \times \frac{2.0}{18} = 2.0 \text{ (mg)}$$

$$W_{\text{O}} = 24 - (18 + 2.0) = 4.0 \text{ (mg)}$$

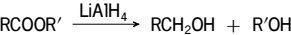
$\frac{18}{12} : \frac{2.0}{1.0} : \frac{4.0}{16} = 6 : 8 : 1$ より、Xの組成式はC₆H₈O。Xはエステルなので、酸素原子を2個以上含む。炭素数が15以下なので、Xの分子式は(C₆H₈O)₂=C₁₂H₁₆O₂。よって、エステル結合を1つもつ。

問6 Xの水素の数は、鎖式飽和の値より10少ない。これは、エステル結合中のC=Oとフェノール類のベンゼン環(水素は鎖式飽和の値より8少ない)に対応するので、これ以外は鎖式で飽和の炭化水素基をもつ。油滴中の化合物は、異性体をもつフェノール類なので、炭素数は7以上である。よって、エーテル溶液中の第一級アルコールR-CH₂OHのRは、炭素数4以下のアルキル基である。このアルコールは不斉炭素原子をもつことから、構造は次のように決まる。Rが炭素数3以下では、不斉炭素原子は存在しない。



このアルコールの酸化生成物のカルボン酸にも一対の光学異性体が存在する。また、フェノール類の炭素数は7。よって、このフェノール類はクレゾールC₆H₄(CH₃)OHである。クレゾールにはo-, m-, p-異性体が存在するので、エステルXとして可能性のある異性体は、2(カルボン酸)×3(クレゾール)=6通り。

補足 この問題の反応は、水素化アルミニウムリチウム(LiAlH₄)などの水素化合物によるエステルの還元反応である。



12 [2013 日本医科大]

解説

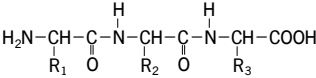
解答 問1 グルタミン酸の側鎖にあるカルボキシ基を用いて、ペプチド結合を形成している。(37字)

問2 ジスルフィド結合 問3 1, 3, 4

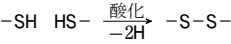
問4 [pH2] グルタミン酸, システイン, グリシン
[pH4] システイン, グリシン [pH7] なし

解説 グルタチオンは、細胞内に生じた過酸化水素や活性酸素を還元して無毒化する。

問1 通常は次のような構造をとる(Rは側鎖)。



問2 システインは側鎖にメルカプト基-SHをもち、酸化されるとジスルフィド結合-S-S-が形成される。



問3 1. 窒素が含まれていると気体NH₃が発生し、赤色リトマス紙を青変させる。

3. 硫黄が含まれていると、PbSの黒色沈殿が生じる。

問4 アミノ酸のイオン状態を以下に示す。

Glu	+	±	-	-	-	-
Cys	+	+	+	±	-	-
Gly	+	+	+	+	±	-
pH	↑ 2	3.22	↑ 4	5.07	5.97	↑ 7

pH2のとき、3つのアミノ酸すべてが陽イオンであり、陰極へ移動する。pH4のとき、Cys(システイン)とGly(グリシン)が陽イオンであり、陰極へ移動する。pH7のとき、3つのアミノ酸すべてが陰イオンで、陽極へ移動する。

16 [2011 日本医科大]

解説

- 解答 (1) (ア) 配列順序 (イ) ホルモン (ウ) 4 (エ) 右
(オ) α -ヘリックス構造 (カ) β -シート構造 (キ) ミオグロビン
(ク) ヘモグロビン (ケ) 鉄
(2) 異なる (3) ③-⑨(または④-⑧)
(4) イオン結合(静電気力による結合), ファンデルワールス力による結合,
ジスルフィド結合のうちから2つ。
(5) (a) $100M-1782$ (b) $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (c) 8.9 % (d) (v)
解説 (3) $\text{>NH}\cdots\text{O}=\text{C}<$ の部分で水素結合をする。

- (4) ジスルフィド結合とは, $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$ という架橋型の結合である。
(5) (a) 縮合による脱水箇所は99箇所であるから,
 $100M-18 \times 99 = 100M-1782$
(b) アンモニアに変換された窒素を $n[\text{mol}]$ とすると, 中和の関係から,
 $n + 1.00 \times 10^{-1} \times \frac{10.0}{1000} = 5.00 \times 10^{-2} \times \frac{20.0}{1000} \times 2$
よって, $n = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$
(c) $\frac{14.0 \times 1.00 \times 10^{-3}}{0.157} \times 100 = 8.917 \approx 8.92 (\%)$ よって, 8.9 %
(d) ポリペプチド B の分子量に含まれる窒素の質量百分率と, (c) の値 (8.92 %) とは
等しい。アミノ酸 A 1 分子に含まれる窒素原子を x 個とすると
 $\frac{100 \times 14 \times x}{100M-1782} \times 100 = 8.92$
 $x = 1$ (リシン以外) では $M \approx 175$
 $x = 2$ (リシン) では $M \approx 332$
よって, (v) グルタミン酸が正解となる。

17 [2010 札幌医科大]

解説

- 解答 (1) アルケン: C_nH_{2n} アルキン: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
(2) エチレン: ポリエチレン, アセチレン: ビニロン
(3) エチレン: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
アセチレン: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + \text{Ca(OH)}_2$
(4) エチレン: エテン, アセチレン: エチン
(5) エチレン: $\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{H} \diagdown \text{C} \diagup \text{H} \end{array}$ アセチレン: $\text{H} \diagdown \text{C}\equiv\text{C} \diagup \text{H}$
(6) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
(7) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{H} \diagup \text{C} \diagdown \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{H} \\ \text{H} \diagup \text{C} \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$
シス-2-ブテン トランス-2-ブテン
(8) $\text{C}=\text{C}$ の C に $-\text{OH}$ がついた構造は, 不安定ですぐにアルデヒドまたはケトン
になる。
付加生成物: アセトアルデヒド CH_3-CHO
(9) [アルキン] [水付加生成物]
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
解説 (6) $\text{C}=\text{C}$ の C 原子とそれに結合する4原子, 計6原子は同一平面上に存在する

- から, 設問のアルケンは $\begin{array}{c} \text{C} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{C} \\ \text{C} \diagup \text{C} \diagdown \text{C} \end{array}$ となる。
(7) $\text{>C}=\text{C}<$ の両方の C 原子に, $-\text{CH}_3$ と $-\text{H}$ が1個ずつ結合している場合である。
(8) $\text{C}\equiv\text{C}$ に H_2O が付加すると $-\text{CH}=\text{C(OH)}-$ 構造になるが, この構造は不安定で,
すぐに $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 構造に変化してしまう。
(9) C_4 のアルキンは ① $\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ と ② $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 。
それぞれに水が付加すると,
① $\rightarrow$ ③ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH} \Rightarrow$ ④ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
① $\rightarrow$ ⑤ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C(OH)}=\text{CH}_2 \Rightarrow$ ⑥ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
② $\rightarrow$ ⑦ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C(OH)}-\text{CH}_3 \Rightarrow$ ⑧ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$

18 [2010 東京医科歯科大]

解説

- 解答 (1) (ア) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ (イ) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{C} \quad \text{H} \end{array}$
(2) アミノ基を完全に反応させ, 一価の酸として中和適定を行うため。
(3) $7.64 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (4) 131
(5) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
(6) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}^*\text{H}}-\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}^*\text{H}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}^*\text{H}}-\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{C}^*\text{H}}-\text{COOH}$
 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}^*\text{H}-\text{COOH}$
 $\text{CH}_3 \quad \text{NH}_2$
解説 (1) (2) アミノ酸 X の $-\text{NH}_2$ か $-\text{COOH}$ のどちらかが HCHO と反応したことが推
測される。
 HCHO は中性で, 後の中和適定に関与しない。NaOHの方がHClよりも多いことが濃
度×体積でわかっているのて, 酸, 塩基の物質質量を実線の長さで示すと, 次のよう
になる。

- $\begin{array}{c} \text{X} \text{-----} | \\ \text{HCHO} \text{-----} | \\ \text{X}' \text{-----} | \\ \text{NaOH} \text{-----} | \\ \text{HCl} \text{-----} | \end{array}$
つまり, X'は酸としてはたらいことがわかる。
(3) 溶液 Y (正確には X')の濃度を $C[\text{mol/L}]$ とおく。中和の公式より
 $1 \times C \times \frac{10.0}{1000} + 1 \times 0.200 \times \frac{6.18}{1000} = 1 \times 0.100 \times \frac{20.0}{1000}$
 $C = 7.64 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
(4) X の分子量を M とおく。溶液 Y 100 mL 中に含まれる X'の物質質量と, 1.00 g の
X の物質質量について
 $7.64 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} = \frac{1.00}{M}$
 $M = 131$
(5) アミノ酸 X の化学式は $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ と表せる。
Rの式量を M' とおくと, (4) より
 $M = M' + 74 = 131$
よって, $M' = 57$
RはCとHのみからなるので C_4H_9 となる。

[19] [2010 浜松医科大]

解説

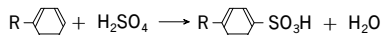
解答 (1) ① Na^+ ② Cl^-

(2) ① 陽イオン ② 陰イオン (3) 13 : 1

(4) $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^- + \text{NaCl} \longrightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- + \text{NaOH}$

(5) イ, エ

解説 (3) 樹脂の骨格を R で表すと, スルホン化は

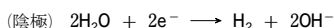


と表される。樹脂は $-\text{H}$ から $-\text{SO}_3\text{H}$ と変化すると分子量が 80 増加する。スチレン単位 (C_8H_8) と p -ジビニルベンゼン単位 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$) の式量はそれぞれ 104 と 130 である。仮に 100 g の樹脂を用いると, S の質量は 10 g であるから

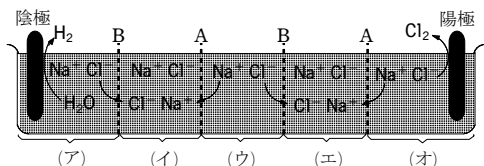
$$100 \times \frac{32 \times \frac{47.5}{100} m}{104m + 130n + 80 \times \frac{47.5}{100} m} = 10$$

$$m = 13n \quad m : n = 13 : 1$$

(5) 電極付近では, 以下の反応が起こっている。



イオンを「交換する」($\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$) ではなく, イオンが「通過できる」ということに注意すると, 次の図のようにイオンが移動すると考えられる。なお, 水の電離で生じる H^+ と OH^- は Na^+ , Cl^- よりきわめて濃度が低いため, 無視できる。



よって, (イ), (エ) では NaCl 濃度が増加する。

[20] [2009 旭川医科大]

解説

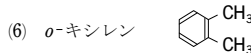
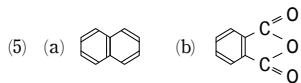
解答 (1) 条件 A : クロロベンゼン, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
条件 B : ヘキサクロロシクロヘキサン
(ベンゼンヘキサクロリド)

(2) 条件 A : ②

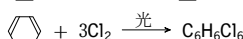
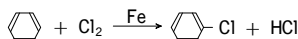
条件 B : ⑤

(3) 各炭素原子当たり 1 個計 6 個の電子は 6 個の炭素原子に平均に分布し, 単結合と二重結合の中間の構造をしている。(52 字)

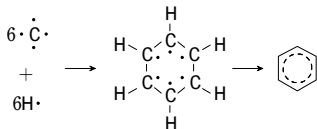
(4) トルエン : 3, ナフタレン : 2



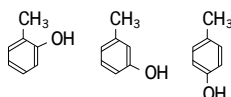
解説 (1), (2) ベンゼンと塩素との反応では, 鉄触媒の場合は置換反応でクロロベンゼンが生じ, 光照射の場合は付加反応でヘキサクロロシクロヘキサンが生じる。



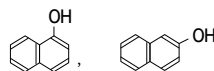
(3) ベンゼンでは, 炭素原子は 3 個の価電子を使って正六角形の C_6H_6 環をつくり, 残った各炭素原子 1 個計 6 個の電子が環全体に均一に分布し, 単結合 3 個と二重結合 3 個の状態より安定な構造になっている。



(4) トルエン $\rightarrow o$ -, m -, p -クレゾール



ナフタレン $\rightarrow 1$ -, 2 -ナフトール



(5) V_2O_5 を用いた酸化では, ナフタレン環を構成するベンゼン環の 1 個が壊されてベンゼン環は 1 個だけになり, 無水フタル酸が生じる。

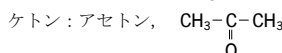
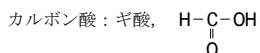
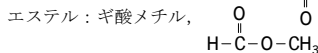
(6) 無水フタル酸はオルト二置換体であるから, ベンゼンのオルト二置換体 (たとえば o -キシレン) の酸化によっても得られる。

[21] [2009 札幌医科大]

解説

解答 (1) アルコール : メタノール, CH_3-OH

アルデヒド : ホルムアルデヒド, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$



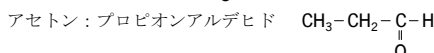
(2) ギ酸メチル

(3) ホルムアルデヒド,



(4) $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(5) ギ酸メチル : 酢酸, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OH}$



(6) ギ酸 [理由] 分子間の水素結合により二量体が生じるため。

(7) ギ酸

(8) ホルムアルデヒド, ギ酸メチル, ギ酸

(9) アセトン

(10) $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{O}) \longrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{HCHO} + (\text{O}) \longrightarrow \text{HCOOH}$, 酸化

(11) ホルムアルデヒド, シックハウス症候群

解説

(1) エステルの最少炭素数は 2, ケトンは 3。

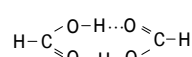
(2) $\text{CH}_3\text{OH} = 32$, $\text{HCHO} = 30$, $\text{HCOOCH}_3 = 60$, $\text{HCOOH} = 46$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = 58$

(3) $\text{C}=\text{O}$ と C につく 2 原子の計 4 原子は, 一平面上に位置している。

(4) 2 種類の化合物から生成するのはエステル。

(5) 解答に示したものの他に, ギ酸メチルの異性体にはグリコールアルデヒド HOCH_2CHO があり, アセトンの異性体にはメチルビニルエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$, アリールアルコール $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ がある。分子式が同じものは環状化合物にも多数あるが, 名称も答えるのであるから, 解答のものが無難であろう。

(6) カルボン酸はカルボキシ基の部分で向かいあって, 水素結合により二量体をつくる。



(7) ギ酸は二量体をつくるので沸点は高い。

メタノール : 65°C , ホルムアルデヒド : -19°C , ギ酸メチル : 32°C , ギ酸 : 101°C , アセトン : 56°C

(8) ギ酸, ギ酸メチルにはアルデヒド基がある。

(9) アセトンには $\text{CH}_3\text{CO}-$ 構造がある。



(10) エタノールは飲用にされるが, メタノールは毒性があり, 飲用は不可。

(11) ホルムアルデヒドは建材や塗料による頭痛, 目まい, アレルギー症状(シックハウス症候群)の原因物質とされている。

22 [2007 福島県立医科大]

解説

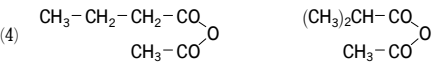
解答 (1) A : C₆H₁₀O₃, D : C₄H₈O₂

C : CH₃-CH₂-COOH

(2) CH₃-CH₂-CH₂-COOH, (CH₃)₂CH-COOH

(3) A : (CH₃-CH₂-CO)₂O E : CH₃-COOH

F : CH₃-COO-CH₂-CH₃



(5) 電離度 : 0.095, pH : 4

解説 (i) $\frac{55.37}{12.00} : \frac{7.75}{1.00} : \frac{36.88}{16.00} = 4.61 : 7.75 : 2.31 = 2.00 : 3.35 : 1 \approx 6 : 10 : 3$

組成式 C₆H₁₀O₃ (式量 130), 分子量 = 130.14 であるから分子式も C₆H₁₀O₃

(ii) C₆H₁₀O₃ (A) + H₂O → 2C

分子式より C = C₃H₆O₂

塩基と反応するからカルボン酸。よって C = C₂H₅-COOH

A は C の酸無水物で (C₂H₅CO)₂O

C₆H₁₀O₃ (B) + H₂O → D + E

D, E ともカルボン酸であり, 還元性がないから脂肪酸ではない。

R₁-COOH + R₂-COOH = C₆H₁₂O₄

R₁ + R₂ = C₄H₁₀ = CH₃ + C₃H₇ (R₁ = R₂ = C₂H₅ のときは C となる。)

(iii) $\frac{54.53}{12.00} : \frac{9.15}{1.00} : \frac{36.32}{16.00} = 4.54 : 9.15 : 2.27 \approx 2 : 4 : 1$

組成式 C₂H₄O (式量 44)

44n ≥ 65.00 n ≥ 2

(ii) より D, E は C₂H₄O₂, C₄H₈O₂ のいずれかであるから

D = C₄H₈O₂ = C₃H₇-COOH

E = C₂H₄O₂ = CH₃-COOH

D には CH₃-CH₂-CH₂-COOH と (CH₃)₂CH-COOH がある。

CH₃-COOH の性質は, (iv) の E の性質に合致する。

よって B は C₃H₇-COOH と CH₃-COOH の酸無水物 $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO}-\text{O} \end{array}$ である。

(iv) CH₃-COOH (E) + C₂H₅-OH → CH₃-COO-C₂H₅ (F) + H₂O

(5) C₂H₅-COOH ⇌ C₂H₅-COO⁻ + H⁺

電離度 α が十分に小さいとして, かつう用いる α = √(K_a/c) の式を適用してみると

$$\alpha = \sqrt{1.20 \times 10^{-5} / (1.20 \times 10^{-3})} = 0.10$$

α が 0.10 と大きく, α = √(K_a/c) を導くときの条件の 1 - α ≈ 1 を満足しないので不

適。よって K_a = $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ より計算する。

$$\frac{1.20 \times 10^{-3} \times \alpha^2}{1-\alpha} = 1.20 \times 10^{-5}$$

$$100\alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

α > 0 であるから

$$\alpha = \frac{-1 + \sqrt{1 + 400}}{200} \approx \frac{19}{200} = 0.095$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = 1.20 \times 10^{-3} \times 0.095 = 1.14 \times 10^{-4} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log(1 \times 10^{-4}) = 4$$

参考 log 1.14 = 0.057 であるから pH = 4 - 0.057 ≈ 3.94

23 [2006 防衛医科大学校]

解説

解答 (1) (A) アミロース (B) アミロペクチン (C) セルロース

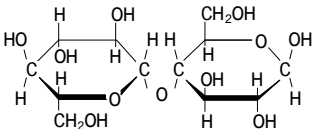
(2) (a) 5.03 × 10⁴ (b) 310 個

(3) アミロースはらせん構造, セルロースは直線状の構造をとるから。(30 字)

(4) 基質特異性

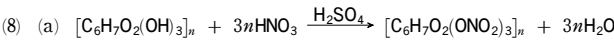
(5) (a) セルラーゼ (b) グリコシド結合

(c)



(6) 単糖類が還元性を示す原因であるヘミアセタール構造どうして結合しているから。(37 字)

(7) 鎖状 (式) 構造, α-グルコース, β-グルコース



(b) 3.0 mg

解説

(1) (A), (B) はデンプンのアミロースとアミロペクチンである。アミロースは直鎖状で温水に可溶であるが, アミロペクチンは複雑な枝分かれをもち, 水分子が奥まで入ることができず, アミロースより水溶性は低い。両者ともヨウ素デンプン反応を起こすが, 色調は異なりアミロースは濃青色, アミロペクチンは赤紫色である。

(2) (a) アミロースのモル質量を M [g/mol], 浸透圧を Π とし $\Pi v = \frac{w}{M} RT$ により求める。

$$M [\text{g/mol}] = \frac{5.00 \times 10^{-2} \text{ g} \times 8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{2.00 \times 10^{-2} \text{ L} \times 1.24 \times 10^2 \text{ Pa}} = 5.028 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

(b) 繰り返し単位のグルコースは両端から水分子が取れたものであり, 式量は 180 - 18 = 162 である。よってこの値で平均分子量を割ると, 結合している個数が求められる。アミロースの平均分子量がきわめて大きく, 両端の -H, -OH は無視してよいので,

$$5.028 \times 10^4 \div 162 = 310.4$$

(6) スクロースができる反応では, α-グルコースと五員環のフルクトースのヘミアセタール構造どうしが縮合する。

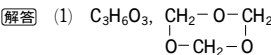
(8) (b) セルロースからトリニトロセルロースを合成する反応では, (a) の反応式より両者の物質量が等しいことより求める。ただし, 分子量は n を用いてセルロース 162n, トリニトロセルロース 297n とし, 必要なセルロースを x [g] とすると

$$\frac{x [\text{g}]}{162n [\text{g/mol}]} = \frac{5.5 \times 10^{-3} (\text{g})}{297n [\text{g/mol}]}$$

$$x = 3.0 \times 10^{-3} \text{ g} = 3.0 \text{ mg}$$

24 [2005 東京医科歯科大]

解説



(2) (CH₂O)_n + nO₂ → nCO₂ + nH₂O (3) 3.4 L (4) ウ, エ, ク

(5) ア, イ, カ, キ, ケ, サ

(6) H₂N-CO-NH-CH₂-NH-CO-NH₂

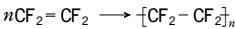
解説 (3) 反応式より, パラホルムアルデヒド (分子量 30n) 1 mol から CO₂ n [mol] が生成。

$$\frac{4.5}{30n} \times n \times 22.4 \approx 3.4 \text{ (L)}$$

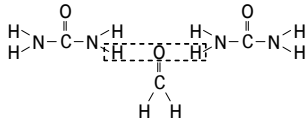
(4) nCH₂O → (CH₂O)_n の反応では水分子が脱離しておらず, 縮合重合ではない。

尿素, フェノール, メラミンとホルムアルデヒドとの縮合重合によって, それぞれ尿素樹脂, フェノール樹脂, メラミン樹脂が生成する。

(5) ビニル基 (CH₂=CH-) をもつモノマーは, 付加重合を行う。また, テトラフルオロエチレンも次のように付加重合を行う。



(6)



25 [2005 防衛医科大学校]

解説

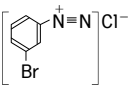
解答 (1)

反応 1 : HNO_3 , H_2SO_4 , ニトロ化, 

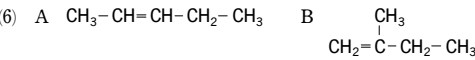
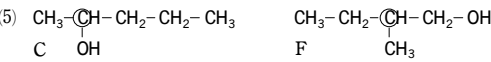
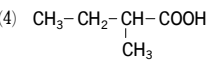
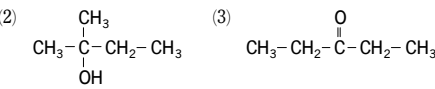
反応 2 : Br_2 , Fe, 臭素化, 

反応 3 : Sn, HCl, 還元, 

反応 4 : NaOH, 弱塩基の遊離, 

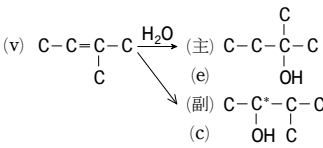
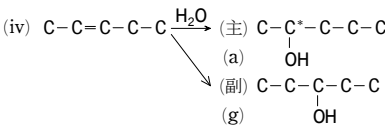
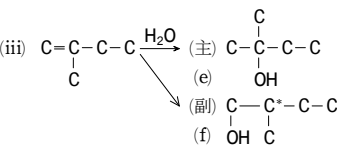
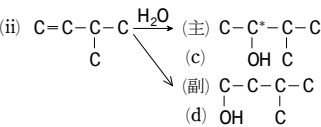
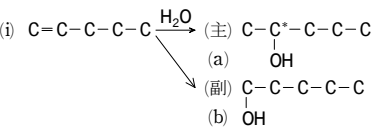
反応 5 : NaNO_2 , HCl, ジアゾ化, 

反応 6 : H_2O , 加水分解, 



解説 (1) 反応 1 で先に臭素化を行うと、臭素はベンゼン環に対して *o*、*p*-配向性を示すので、次のニトロ化では *o*-, *p*-ブロモニトロベンゼンを生じるため不適。反応 1 で先にニトロ化を行うと、ニトロ基はベンゼン環に対して電子吸引性、つまりメタ配向性を示すので、次の臭素化では、*m*-ブロモニトロベンゼン (B) を生じる。

(2)~(6) C_5H_{10} のアルケンの構造は、(i)~(v) の通り。



アルコール C, D を酸化するとケトンを生じるから、C, D は第二級アルコール。よって、アルケン A は (iv)。

アルコール (a), (g) のうち、ヨードホルム反応を示すのは (a)。よって C は (a), D は (g)。

アルコール E は酸化されないので、第三級アルコール。一方、F を酸化するとカルボン酸が得られるので、第一級アルコール。

アルケン B に水を付加すると、主生成物が第三級アルコールで、副生成物が第一級アルコールとなるのは、(iii)。よって、B は (iii)。

よって、E は (e), F は (f) と決まる。

26 [2003 京都府立医科大]

解説

解答 (1) (ア) 2 (イ) 2 (ウ) 水ガラス (エ) 光ファイバー

(オ) 半導体 (2) $+IV (+4)$ (3) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$



(6) (a) ○ (b) ○

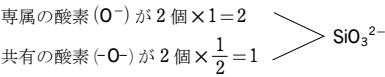
(c) ×, 濃硝酸は光が当たると分解しやすいので褐色瓶で保存する。

(d) ×, フッ化水素酸はガラスの主成分の二酸化ケイ素を侵すので、ポリエチレン製の瓶で保存する。

(7) 半導体は、高温になるほど共有結合が切れやすく、伝導電子の数が増え、電気を通しやすくなるから。

解説

(1) 輝石の場合: Si 原子 1 個に対して、

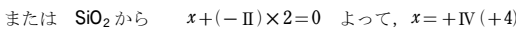
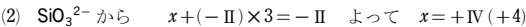
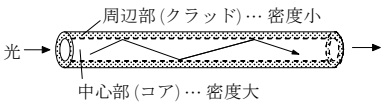


ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 を水とともに長く熱すると、粘性の大きな液体 (水ガラス) になる。これに希塩酸を加えると、白色ゲル状のケイ酸が遊離する。

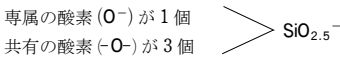


ケイ酸を加熱・乾燥したものがシリカゲル。

参考 光の屈折率を少し変えた二層構造の高純度の石英ガラス繊維を光ファイバーといい、光通信用のケーブルに利用されている。

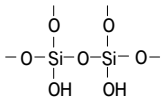


(3) 雲母の場合: Si 原子 1 個に対して、



全体を 2 倍して、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (組成式)

(5) シリカゲルは多孔質の構造をもち、その表面には親水性のヒドロキシ基が残っているので、水素結合によって水蒸気や他の分子を吸着する。



(6) (b) ガラス製の試薬瓶は水酸化ナトリウム水溶液の濃厚溶液の長期保存には適さない。

(7) 逆に、金属は、高温ほど自由電子の動きが妨げられるので、電気を通しにくくなる。

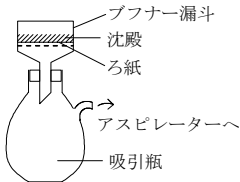
(b) 鏡像体の一方が右旋性であれば、他方は左旋性で、その回転角は等しい。

31 [2000 京都府立医科大]

解説

解答

- (1)
- (2) 混合物を冷却, 5 ~ 10 ℃ くらいで生じる固体を取り除く。
[理由] *o*-体のみ融点がかなり低いため。
- (3)
- (4)
- (5) × ニクロム酸ナトリウムにより, アミノ基の部分も酸化されるため。
- (6)
- (7) ジアゾニウム塩中に含まれる窒素が窒素ガスとして発生する。
- (8)
- (9) 72 %
- (10) ① 実験の目的, 実験者, 実験日時
② 使用器具, 薬品
③ 実験の方法, 操作
④ 実験の過程, 結果
⑤ 考察, 反省, 参考文献
- (11) (右図) 5 L
- (12) 乾燥した試験管に F 1.0 g をとり, 無水酢酸 2 mL と濃硫酸 2 ~ 3 滴を加え, よく混ぜる。これを 60 ℃ の温水に約 10 分間浸す。
反応液を冷水中に流し込み, アセチルサリチル酸の結晶を析出させ, 吸引ろ過により結晶をろ別する。吸引しながら冷水で数回結晶を洗った後, 風乾する。(129 字)



解説

- (1) A は室温で液体であるから, *o*-置換体とわかる。ベンゼン環にメチル基があると次の置換基は *o*-または *p*-の位置に入り易く, トルエンをニトロ化すると *o*-, *p*-ニトロトルエンが生じる。これをさらにニトロ化すると, どちらも 2,4-ジニトロトルエンになる。
- (3) メチル基が酸化されてカルボキシル基になる。ニクロム酸ナトリウムの酸化作用を酸素授受の形で表すと
$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3(\text{O})$$
- (4) ニトロ基が還元されてアミノ基になる。
- (5) アミノ基は酸化され易い。
- (6) アミンがジアゾ化されジアゾニウム塩となる。ジアゾニウム塩は加熱により窒素を放って分解し, フェノール類となる。よって設問の F はサリチル酸である。
- (8) F のカルボキシ基とアニリンのアミノ基の部分で縮合してアミド結合が生じる。
- (9)
- 1 mol が生じるから, 収率を x とすると
$$\frac{0.69}{138} \times 213 \times x = 0.77 \quad x = 0.723 \approx 72 (\%)$$
- (11) 吸引瓶とアスピレータの間に空瓶を入れてもよい。
- (12)
- F (サリチル酸) 1 mol と無水酢酸 1 mol が反応するから, 無水酢酸 (分子量 102) の最低必要量を x [mL] とすると
$$\frac{1.0}{138} \times 102 = x \times 1.09 \quad \text{ゆえに} \quad x \approx 0.68 (\text{mL})$$

無水酢酸を過剰に用いて反応が充分に進むようにする。過剰の無水酢酸は水を加えて分解して酢酸にすると, 無水酢酸中に溶けていたアセチルサリチル酸が析出するので, 冷水で何回か洗浄すればよい。

32 [1999 富山医科薬科大]

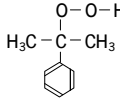
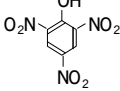
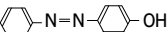
解説

解答

- (1) イ (2) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (3) $\text{C}_9\text{H}_{18-m}\text{O}$ (4) $\text{C}_{55}\text{H}_{106-4m}\text{O}_6$
(5) 850 (6) $m = 3$ (7)
(8) 672 mL
- 解説 (1) セッケン分子は, 水溶液中では会合してコロイド粒子 (ミセル) を形成している。この粒子は親水コロイドで, 多量の電解質を加えると塩析が起こり, セッケンが沈殿してくる。
- (2) 飽和脂肪酸の一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ に $n = 15$ を代入。 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (パルミチン酸)
- (3) $\text{C}=\text{C}$ 結合 1 個につき H 原子の数が 2 個ずつ減少するから, 示性式は $\text{C}_{17}\text{H}_{35-2m}\text{COOH}$ 。
- (4) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31})(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{29})_2$
- (5) 油脂 A の分子量を M とすると, 油脂 1 mol の加水分解には常にアルカリ 3 mol が必要であるから
$$\frac{4.25}{M} \times 3 = \frac{0.600}{40} \quad \text{ゆえに} \quad M = 850$$
- (6) (4) の解答より $12 \times 55 + 106 - 4m + 16 \times 6 = 850$
ゆえに $m = 3$
- (8) 油脂 A 1 分子中には, 不飽和脂肪酸 Y 2 分子を含むから, $\text{C}=\text{C}$ 結合は $3 \times 2 = 6$ 個含む。
$$\frac{4.25}{850} \times 6 \times 22400 = 672 (\text{mL})$$

[33][1999 滋賀医科大]

解説

- 【解答】(1) ① 環境ホルモン ② $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
 ③  ④ アセトン
 $\left(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \right)$
 ⑤ 置換 ⑥ 付加 ⑦ 
 ⑧ ナトリウムフェノキシド ⑨ サリチル酸
 ⑩ 

- (2) (i) $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$, $\text{Na} \cdots$ 酸化されている
 (ii) $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2$

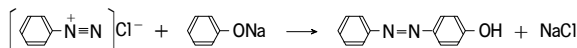
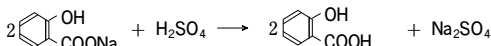
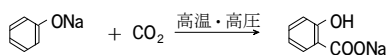
- (3) (i), (iii) 右図
 (ii) 0.23 g

- (4) 7 個

【解説】(1) 内分泌かく乱化学物質は総称して、環境ホルモンとよばれ、PCB, DDT, ダイオキシンなどの有機塩素化合物が知られている。

ベンゼンに対するプロペンの反応は、(i)ベンゼン環に対するイソプ

ロピル陽イオン $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_3$ の置換反応、(ii)プロペンの $\text{C}=\text{C}$ 結合に対するベンゼンの付加反応という 2 つの見方がある。



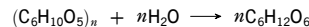
- (3) (iii) A : 正味の Na の量が少ないから、はじめ H_2 の発生量は少なくなるが、最終的な H_2 の発生量には変化なし。
 B : フェノールの量が少ないから、最終的な H_2 の発生量は少なくなる。
 C : 高温では、どの時点でも H_2 の発生量は大きい。
 (4) $\text{C} : \text{H} : \text{Cl} = \frac{36.41}{12} : \frac{0.76}{1.0} : \frac{62.83}{35.5} = 3.03 : 0.76 : 1.77 \approx 12 : 3 : 7$

[34][1998 滋賀医科大]

解説

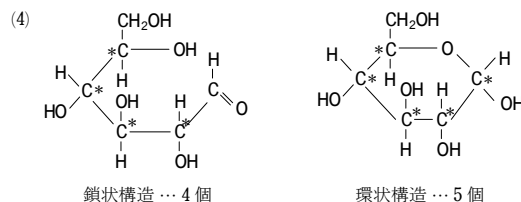
- 【解答】① アミロース ② アミロペクチン ③ 赤 ④ 酸化銅(I)
 ⑤ アルデヒド ⑥ 酸化 ⑦ カルボキシ
 (1) デンプン, グリコーゲン $\cdots \alpha$ -グルコース, セルロース $\cdots \beta$ -グルコース
 (2) $2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow n\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
 (3) 113 g (4) 鎖状 $\cdots$ 4 個, 環状 $\cdots$ 5 個
 (5) (a) 沸点上昇, 凝固点降下, 浸透圧 (b) 56 mol/L
 (c) 物質量の単位(定義) アボガドロ数個の同一粒子の集団をその粒子の 1 mol という。
 (d) グルコースの形で貯蔵すると、細胞内の浸透圧が大きくなり過ぎる。そこで、浸透圧を一定に保ちながら多くのグルコースを貯蔵するには、分子量を大きくする方が有利だから。
 【解説】デンプンに含まれる成分のうち、温수에溶けやすいものをアミロース、溶けにくいものをアミロペクチンという。いずれも α -グルコース の縮合重合体であるが、前者は直鎖状構造をしているのでアミラーゼを作用させると完全にマルトースに加水分解される。しかし、後者は枝分かれ構造をしているのでアミラーゼを作用させても完全に加水分解されずに、マルトースとデキストリンが生成する。
 一方、 β -グルコース の縮合重合体をセルロースとよび、直線状構造をしていて熱水にも溶解しない。

- (3) 2000 kJ のエネルギーを得るのに必要なグルコースの質量を $x[\text{g}]$ とおくと



グリコーゲン(分子量 162) 1 mol からグルコース(分子量 180) $n[\text{mol}]$ が生じるから

$$\frac{x}{162n} \times n \times 2870 = 2000 \quad \therefore x = 112.8 \approx 113 (\text{g})$$



[35][1997 滋賀医科大]

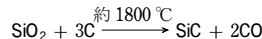
解説

- 【解答】① 14 ② 酸素 ③ ダイヤモンド ④ 共有 ⑤ 半導体
 ⑥ 太陽 ⑦ SiO_2 ⑧ 正四 ⑨ 無機 ⑩ 光ファイバー
 ⑪ フッ化水素 ⑫ ケイ酸塩 ⑬ シリカゲル ⑭ 陶磁器
 (1) 炭素原子には炭素原子間でいくつでも共有結合でつながる性質がある。この性質により、多種多様な炭素骨格をもつ有機化合物がつくられる。
 (2) 酸素とオゾン, 黄リンと赤リン, 斜方硫黄と単斜硫黄とゴム状硫黄のうちの 2 組。
 (3) $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$
 (4) $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (5) $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$

解説

光の屈折率を少し変えた二層構造の高純度の石英ガラス繊維を、光ファイバーという。

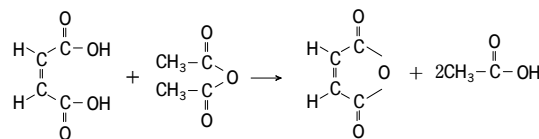
- (1) 炭素原子は非共有電子対をもたないので、相互に強い共有結合をつくることができる。また、原子半径が小さく内殻電子が少ないので、電子軌道の重なりが大きき多重結合をつくることができる。
 (2) 炭素の同素体には、黒鉛・無定形炭素のほか、フラーレンとよばれる球状の炭素分子もある。
 (3) コークスが大量のときは、炭化ケイ素が生成する。



[36][1997 日本医科大]

解説

- 【解答】(1) (ア) 水 (イ)- シス トランス(幾何) (ウ) シス (エ) トランス
 (2) D $\cdots$ マレイン酸 E $\cdots$ フマル酸
 (3) 酸無水物
 (4) 分子内に不斉炭素原子をもっている。
 (5)



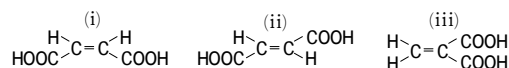
- (6) C $\cdots$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ F $\cdots$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

解説

A, B は 1 分子中にエステル結合を 2 個もつジエステル。C は分子式が $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ のアルコールで、ヨードホルム反応が陽性、不斉炭素原子をもつので、2-ブタノールと決まる。一方、D, E は二価カルボン酸で、ジエステル A, B 各 1 分子の加水分解では、C は 2 分子ずつ生成。



D, E には次の 3 種類の異性体が考えられる。



D, E はともに水素付加でコハク酸 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2$ に変化するので、同一の炭素骨格をもつ。しかも、加熱により容易に脱水して酸無水物になる D は、シス形の (i) (マレイン酸) である。E はトランス形の (ii) (フマル酸) である。

- (4) 不斉炭素原子をもつ化合物には、化学的・物理的性質は等しいが、旋光性のみが異なる光学異性体が存在する。

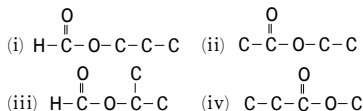
[37][1997 福島県立医科大]

解説

- 解答 (1) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
 (2) ギ酸, 1-プロパノール, 2-プロパノール (3) アセトン
 (4) B…酢酸エチル, メチル基, エチル基 (5) エチレン
 (6) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$
 (7) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ か $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ のいずれか。
 (8) ナトリウムメトキシドと水素

解説 A, B, C は加水分解されるので, 全てエステル。

エステル結合 $-\text{COO}-$ の分子量が 44 あるから, エステルの分子量は, 必ず 44 よりも大きい。また, 分子量 100 以下の条件を満たすのは, 88 のみ。エステルの一般式を $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ とおくと $14n+32=88$ $n=4$ 分子式は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 考えられる構造は, 次の 4 種類のみ。



- (1) A は還元性をもつから, ギ酸エステルの (i) か (iii)。
 (4) B の加水分解で得られる E を酸化すると D になるから, E と D はともに炭素数が 2 である。B は (ii) の酢酸エチルと決まる。
 (6) 残る C は還元性を有しないから, (iv) のプロピオン酸メチルと決まる。
 (7) プロピオン酸には, 解答にあげたエステルの異性体がある。

[38][1997 福井医科大]

解説

- 解答 (1) スクロースと酸化銅 (Ⅱ) を混合して乾いた試験管に入れ誘導管をつける。誘導管の先は石灰水に入れ, 試験管の口は底よりやや下げて加熱する。石灰水が白濁することで二酸化炭素の生成が確認できる。また, 試験管の口にたまった液滴を青色の塩化コバルト紙につけると赤変することで水の生成が確認できる (液滴を無水硫酸銅 (Ⅱ) の白色粉末につけると青変することで水の生成を確認してもよい)。
 (2) ヨウ素をビーカーに入れ, 冷水を入れた丸底フラスコをのせる。砂皿や金網などを用いてビーカーを加熱すると, ヨウ素は液化せず, ビーカー内が赤紫色の気体で満たされることで, 固体が昇華したことが確認できる。また, フラスコの底面には黒紫色の結晶が付着するが液滴は見られないことで, 気体が直接固体になったことが確認できる。

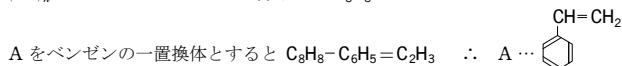
解説 (1) スクロースの結晶はそのままでは燃えにくいので, 燃焼させるときは, 木灰を少し振りかけてから点火するとよい。

[39][1996 福島県立医科大]

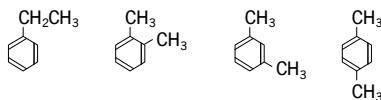
解説

- 解答 (1) 104 (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, スチレン
 (3) D: 安息香酸 E: 安息香酸メチル F: 安息香酸ナトリウム
 (4) 二酸化炭素を用いることはできない。(理由) 二酸化炭素水溶液の酸性は安息香酸よりも弱いので, 安息香酸ナトリウムから安息香酸を遊離させることはできない。
 (5) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (6) 4 種類
 (7) カルボン酸: 1 種, エステル: 3 種 (8) $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$

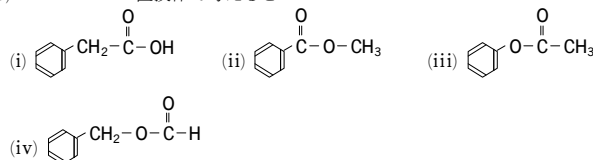
解説 (1) A 1 mol に対して Br_2 1 mol が付加するから, A は $\text{C}=\text{C}$ 結合 1 個を有する。
 A の分子量を M とすると, B の分子量は $M+160$
 $M:(M+160)=13:33 \therefore M=104$
 $(\text{CH})_n=104$ より $n=8$ A の分子式は C_8H_8



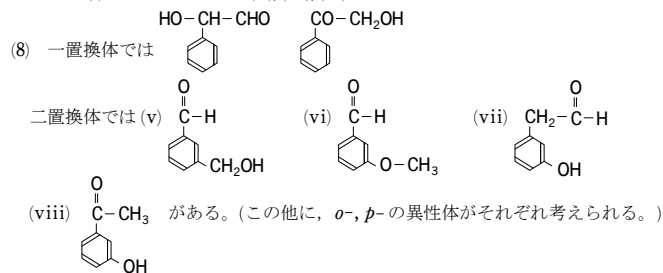
(6) C の異性体は, C を含めて次の 4 種。



(7) ベンゼンの一置換体で考えると



カルボン酸は (i) のみ, エステルは (ii), (iii), (iv) の 3 種。



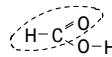
[40][1996 滋賀医科大]

解説

- 解答 (A) 水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると, エタノールは黄色沈殿を生じるが, メタノールは反応しない。
 (B) 少量の水と混ぜたのち塩化鉄(Ⅲ)水溶液を滴下すると, サリチル酸は赤紫色を呈するが, 安息香酸は呈色しない。
 (C) アンモニア性硝酸銀溶液に加えて温めると, ギ酸は銀鏡を生じるが, 酢酸は反応が起こらない。
 (D) ガラス棒に少量つけてさらに粉水溶液に入れると, アニリンは赤紫色を呈するが, アセトアニリドは呈色しない。

解説

- (A) エタノール $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{H}$ はヨードホルム反応陽性。
 (B) サリチル酸はフェノール類である。
 (C) ギ酸にはアルデヒド基が含まれ, 還元性がある。
 (D) アニリンはさらに粉溶液により呈色する。

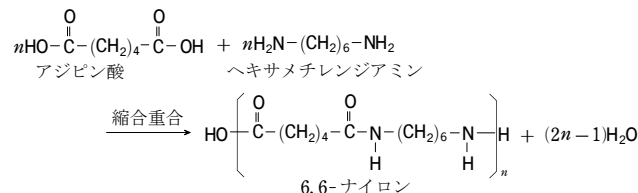
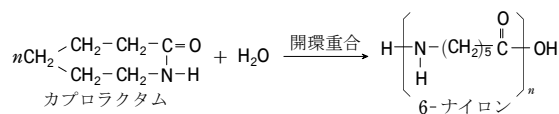
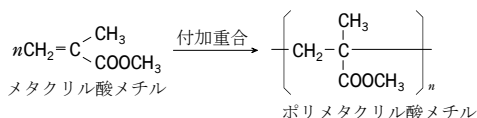


[41][1995 日本医科大]

解説

- 解答 (1)(a) 付加 (b) 開環 (c) 縮合 (d) 熱可塑 (e) 熱硬化
 (f) 鎖 (g) 立体網目
 (2)(ア) ポリメタクリル酸メチル (イ) カプロラクタム
 (ウ) ヘキサメチレンジアミン (エ) アジピン酸
 (3) (i) と (iii)
 (4) (ii) と (iii)

解説



- (3) ナイロンには $-\text{NH}-\text{CO}-$ のアミド結合を含むが, アミラーゼや絹のタンパク質にも, 特にペプチド結合とよんでいるアミド結合と同じ結合が含まれる。
 (4) 尿素樹脂とアルキド樹脂は, 立体網目構造をもつ熱硬化性樹脂である。

42 [1994 日本医科大]

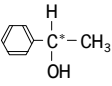
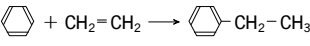
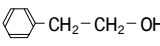
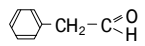
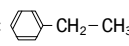
解説

- 解答 (1) ア) $2n+2$ (イ) $2n$ (ウ) 4 (エ) $2n-2$
(2) a) ヒドロキシ (b) エーテル (c) アルデヒド (d) ケトン
((c)と(d)は逆でもよい)
(3) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$

解説 (2) アルコールとエーテル、およびアルデヒドとケトンは、お互いに異性体になることが多いので注意すること。

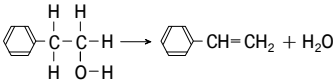
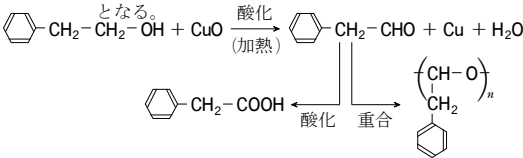
43 [1994 奈良県立医科大]

解説

- 解答 (1)  (2) 炭素間の二重結合に Br_2 の付加反応が起こった。
(3)  (4) 脱離(脱水素, 酸化)
(5) A :  B :  E : 
C : スチレン D : ベンゼン

解説 (b) より B はアルデヒドとわかるので、A は第一級アルコール。

(c) より A は脱水して $\text{C}=\text{C}$ をもつ C になるから、A は $\text{>CH-CH}_2\text{-OH}$ をもつ。
よって、分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ より、A は $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ 、B は $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHO}$ 、C は $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$

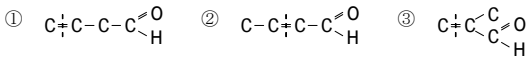


44 [1993 和歌山県立医科大]

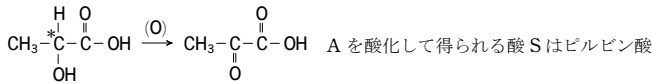
解説

- 解答 (1) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$
(2) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + 5(\text{O}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(3) カルボキシ基, ケトン基 (4) A $\text{CH}_2=\text{CH-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$
B $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-H}$ C $\text{CH}_2\text{Br-CHBr-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$
E $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-OH}$
(5) A ヨードホルム反応, I_2 と NaOH , 特臭ある黄色結晶が沈殿する。
B 銀鏡反応, アンモニア性硝酸銀溶液, 試験管の内壁に銀が析出する。

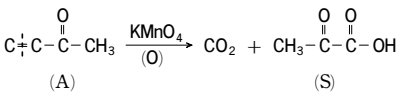
解説 A, B の分子式 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ と飽和化合物の分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ を比較すると、A, B の不飽和度は 2 である。また、A, B 1 分子にそれぞれ臭素 1 分子が付加するから、二重結合を 1 個ずつ含み、B はさらに酸化されて、 NaHCO_3 水溶液に溶けるカルボン酸に変化するから、アルデヒド基をもつ。(金属 Na とは反応しないので、アルコールではない。)



酢酸とシュウ酸が生じるのは ② であるので、B は ② と決まる。一方、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ の光学活性な酸(乳酸)を酸化して得られる物質はピルビン酸である。



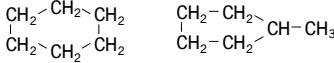
で、ピルビン酸には、ケトン基が存在するから、もとの A にもケトン基が含まれていることになり $\text{CH}_2=\text{CH-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ とわかる。



(5) B はフェーリング液の還元も可。

45 [1992 奈良県立医科大]

解説

- 解答 (1) 二酸化炭素 : 水 = 1 : 1 (2) C_6H_{12}
(3) $\text{CH}_2=\text{CH-}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
(4) 

解説 (1) 気体の体積比は同一条件の下では物質質量比(モル比)に等しい。いま、A 1 mol

を考えると、燃焼に必要な O_2 は $\frac{270}{30}=9$ (mol)、発生する CO_2 は $\frac{180}{30}=6$ (mol)

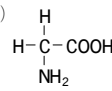
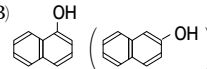
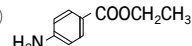
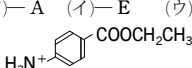
H_2O の物質量は、 H_2O 中の O 原子の物質量に等しいから、反応前後の O 原子に着目して H_2O は $9 \times 2 - 6 \times 2 = 6$ (mol) よって、 $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$

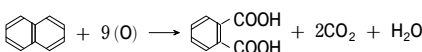
(2) A 1 mol 中に C 原子 6 mol, H 原子は $6 \times 2 = 12$ (mol) を含むから分子式は C_6H_{12}

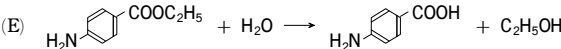
(3), (4) C_6H_{12} にはアルケンとシクロアルカンとがある。A は臭素水を脱色するからアルケンで、旋光性を示すから光学異性体があり、不斉炭素原子をもつ。B はシクロアルカンである。

46 [1992 日本医科大]

解説

- 解答 (1) (A)  (B)  (C)  (D) 
(E) 
(2) (ア) A (イ) E (ウ) C (エ) B (オ) D
(3)  (4) 

解説 (C) 

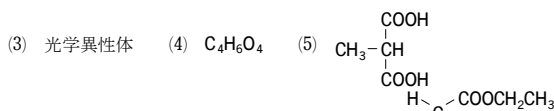
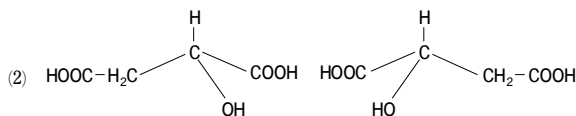


(2) いずれも上層はエーテル溶液, 下層は水溶液である。① 水に溶けるのは、A のアミノ酸, ② 希塩酸に溶けるのは -NH_2 をもつ E, ③ 水酸化ナトリウム水溶液に溶けるのは酸性の B と D で、塩をつくる。④ これに CO_2 を吹きこむと炭酸より弱いフェノール性ヒドロキシ基をもつ B が遊離する。

[47] [1992 和歌山県立医科大]

解説

解答 (1)(A) $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ マレイン酸 (B) $\text{HOOC}-\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ フマル酸



(6) G の名称 無水マレイン酸 H の構造式 $\text{H}-\text{C}(\text{COOH})=\text{C}(\text{COOH})-\text{H}$

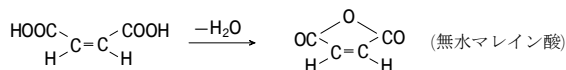
解説 (1) CHO の式量 29 $116 \div 29 = 4$ A, B の分子式は $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ であるから $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ となる。A, B はシス形のマレイン酸とトランス形のフマル酸との幾何異性体である。

(2), (3) C, D は $\text{C}^*(\text{H}(\text{OH})\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (リンゴ酸) で不斉炭素原子をもち、光学異性体がある。

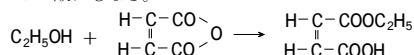
(4) A, B に水素を付加するとともに CH_2COOH (コハク酸) (分子量 118) となる。

(5) F は E の異性体で $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{COOH})-\text{COOH}$ の構造をもつ。

(6) シス形のマレイン酸が脱水される。



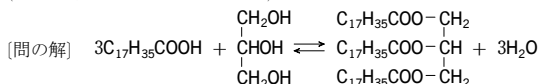
これは酸無水物であるから、エタノールと反応してエステルをつくるとともに 1 価カルボン酸にもなる。



[48] [1992 滋賀医科大]

解説

解答 ① ヒドロキシ(水酸)基 ② グリセリン ③ 高級
④ パルミチン酸 ⑤ 飽和 ⑥ オレイン酸
⑦ リノール酸(またはリノレン酸) ⑧ 不飽和 ⑨ すい(胃)液
⑩ 加水分解 ⑪ 果糖(フルクトース) ⑫ アルデヒド ⑬ 鎖状
⑭ フェーリング液 ⑮ アンモニア性硝酸銀液(トレンス試薬)
(⑥ と ⑦, ⑭ と ⑮ は逆でもよい)



解説 常温で液体の脂肪油は、二重結合をもっており、ここに水素を付加すると固体になる(硬化油)。

[49] [2006 札幌医科大]

解説

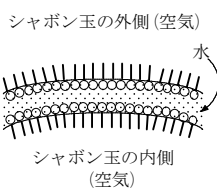
解答 (1) ① エステル化 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
② 中和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
(2) (a) 疎水(親油) (b) 親水 (c) 内 (d) 外 (e) 負
(3) 純水のときに比べて水の表面張力が減少し、空気を含んで表面積が大きくなった状態でも存在できるようになるから。

解説 (1) 硫酸ドデシルナトリウムは代表的な合成洗剤。

(3) シャボン玉は右図のような状態になっている。表面にある水分子は、内部にある水分子と違い、周囲の水分子と引き合う力がつり合っていないため、内部へ入ろうとする力がはたらく。これは表面積を小さくしようとする力であり、表面張力という(水は水素結合のため表面張力が大きい)。

水に界面活性剤を加えて、これが水の表面に集まると、その分だけ表面の水分子が減少することになるので、表面張力が低下する。このため例えば、純水よりも繊維などの細かなすき間にも浸透しやすくなり、その洗浄作用にも役立っている。

臨界ミセル濃度に達するまでは、液面にある SDS の量が増加していくため、表



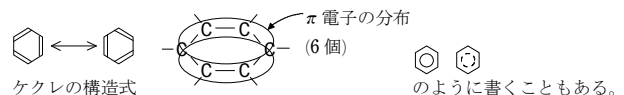
面張力は低下するが、これを超えるとミセルを形成して液面の SDS の量は増加しなくなるため、水の表面張力は一定値を示す。

[50] [2009 旭川医科大]

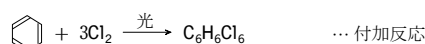
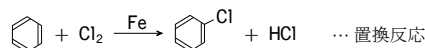
解説

解答 (1) 各炭素原子当たり 1 個、計 6 個の電子はすべての炭素原子の間に広がるように存在し、単結合と二重結合の中間の結合をしているから。(61 字)
(2) (A) クロロベンゼン、イ
(B) ヘキサクロシクロヘキサン(ベンゼンヘキサクロリド)、エ
(3) トルエン: 3 ナフタレン: 2

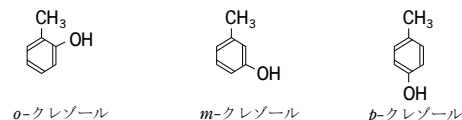
解説 (1) C=C は強い σ (シグマ) 結合と弱い π (パイ) 結合からなる。それぞれに関わる電子を σ 電子、 π 電子というが、ベンゼンの π 電子 6 個は特定の炭素原子間に固定されているわけではない。6 個の炭素原子をはさむように、上下に分布している。



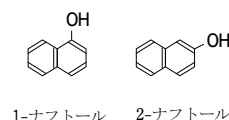
(2) ベンゼンは付加反応より置換反応のほうが起こりやすい。



(3) トルエンからの化合物



ナフタレンからの化合物



[51] [富山医科薬科大]

解説

解答 (1) $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$, 2,4,6-トリニトロトルエン
(2) ① ... (エ) ② ... (イ) ③ ... (ウ)
(3) A $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ D $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$

解説 (1) 元素分析値の質量 % を 100 から引いた残りは酸素。

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = \frac{37.0}{12} : \frac{2.22}{1.0} : \frac{18.5}{14} : \frac{42.28}{16} = 3.08 : 2.22 : 1.32 : 2.64 \div 7 : 5 : 3 : 6$$

化合物 C の組成式は、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$

この式量は 227 なので、分子式も、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ となる。

化合物 C はトルエンのニトロ化で生成し、爆薬にも用いられるので、2,4,6-トリニトロトルエン $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$ である。

(2) 化合物 B は、トルエンのニトロ化で生成し、トルエンの p-位に置換基をもつ物質なので、p-ニトロトルエン。

よって、操作 ① は濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)によるニトロ化。

p-ニトロトルエン(B)のメチル基が、操作 ② でカルボキシ基に変換されたので、操作 ② は KMnO_4 による酸化。

化合物 D は、p-ニトロ安息香酸のカルボキシ基がエタノールでエステル化された物質なので、p-ニトロ安息香酸エチル。

化合物 D のニトロ基が、操作 ③ によりアミノ基に変換されたので、操作 ③ はスズと濃塩酸による還元。

(3) トルエンのニトロ化では、メチル基に対して o-位と p-位がニトロ基で置換されやすい(m-位はニトロ基で置換されにくい)。

52 [2007 京都府立医科大]

解説

解答 (1) E, F (2) Gln-Asn-Cys
(3) (分子量) 331.0 (配列) Cys-Pro-Leu
(4) Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly

解説 (1) アミノ酸 3 分子以上からなるペプチドがビウレット反応を示す。
(2)~(4) 実験前の文章から, Cys は 2 つ以上あり, 1 つは N 末端にある。
(実験 1) 9 つのアミノ酸からなり, 8 種類のアミノ酸が同定されたので, 複数あるはずの Cys は 2 つとわかり, それ以外のアミノ酸は 1 つずつである。
(実験 2) 反応 1 はキサントプロテイン反応で, Tyr の有無がわかる。
反応 2 は硫黄の検出反応で, Cys の有無がわかる。まとめると,

ペプチド	配列	反応 1	反応 2
(ジ) A	Leu-	Tyr	
(ジ) B	Asn- Cys		Cys
(ジ) C	Cys- Tyr		Cys
(ジ) D	Ile-		
(トリ) E	Gln- -		Cys
(トリ) F	Cys- -		Cys

この段階ではジペプチド B, C が決定される。

(実験 3) 表中のアミノ酸の不斉炭素原子 (*C) 数を調べると,
*C なし … Gly, *C 2 つ … Ile, *C 1 つ … その他
となる。まとめると,

ペプチド	配列	*C の数
A	*Leu- Gly	1
C	*Cys-*Tyr	2
F	*Cys- -	3

(左上の * は *C を 1 つもつという意味。)

この段階でジペプチド A が決定される。

(実験 4) *C なしの Gly がオキシトシンの C 末端である。
(N)--

(実験 5) F の元素分析より,
$$C : H : N : O : S = \frac{50.7}{12.0} : \frac{7.6}{1.00} : \frac{12.7}{14.0} : \frac{19.3}{16.0} : \frac{9.7}{32.0}$$
$$\approx 14 : 25 : 3 : 4 : 1$$

組成式 C₁₄H₂₅N₃O₄S となり, N 原子や S 原子の数から 2 倍は不適。

分子式も同じとわかる。分子量は,
 $12.0 \times 14 + 1.00 \times 25 + 14.0 \times 3 + 16.0 \times 4 + 32.0 \times 1 = 331.0$
F はアミノ酸 3 分子から H₂O 2 つが脱離したトリペプチドであるから, F の分子式に H₂O 2 つを足した式がアミノ酸 3 つの合計となる。

C₁₄H₂₅N₃O₄S + 2H₂O = C₁₄H₂₉N₃O₆S
これから Cys の分子式 C₃H₇NO₂S を引くと, C₁₁H₂₂N₂O₄ となる。
よって, F の残り 2 つのアミノ酸の側鎖には N, O, S はない。

また, Leu, Ile は分子式 C₆H₁₃O₂N, Pro は分子式 C₅H₉O₂N であるから, F の残り 2 つのアミノ酸は (Ile, Pro) または (Leu, Pro) である。
(実験 3) で F の *C の数が 3 個より, *Cys-(*Leu, *Pro) とわかる。
さらに, オキシトシンの C 末端の A が Leu-Gly なので, F の配列 Cys-Pro-Leu が決定される。

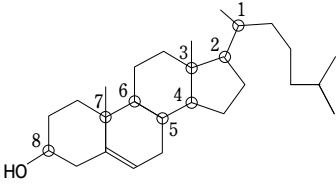
(N)--↑ジペプチド C の Cys F ↓A

F 以外で Cys をもつ B, C, E のうち, N 末端 Cys になるのは C のみ, B は Asn-Cys とわかっている。E は Gln--Cys の配列から決定される。

(N)-Cys--C ↓ B ↓ E ↓

最後に, 8 種類のアミノ酸のうちで残った Ile が入る。

(N)-Cys-Tyr-D ↓



(2) 炭素原子の数を数えると 27 個ある。すべて飽和と仮定すると水素は $2n + 2 = 2 \times 27 + 2 = 56$ (個) となるが, 実際は二重結合 1 つと環構造 4 つで, 水素は 10 個減らした 46 個となる。

53 [2008 札幌医科大]

解説

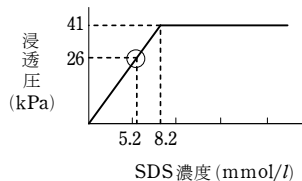
解答 (1) 8 (2) C₂₇H₄₆O

解説 (1) 不斉炭素原子を○で示すと

[54] [2006 札幌医科大]

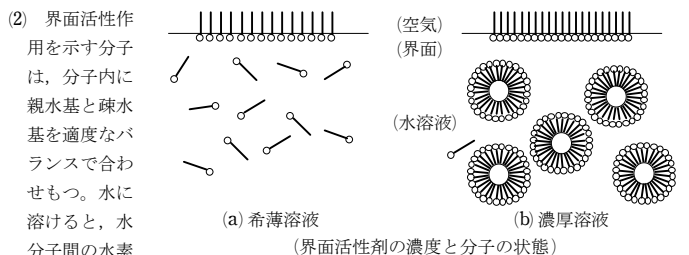
解説

- 【解答】 (1) ① エステル化 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
 ② 中和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$
 (2) (a) 疎水(親油) (b) 親水 (c) 内 (d) 外 (e) 負
 (3) ウ
 (4)



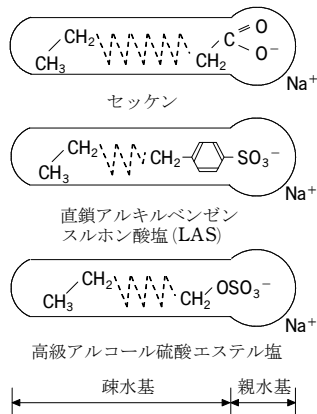
- (5) 純水のときに比べて水の表面張力が減少し、空気を含んで表面積が大きくなった状態でも存在できるようになるから。

【解説】 (1) 硫酸ドデシルナトリウムは代表的な合成洗剤。



結合の一部が切断されて水の表面張力(表面積を小さくしようとはたらく力)が減少する。このため、純水よりも繊維などの細かなすき間にも浸透しやすくなり、その洗浄作用にも役立っている。

代表的な界面活性剤の構造には、次のようなものがある。



合成洗剤はセッケンに比べて洗浄能力は優れているが、微生物による分解(生分解)は劣るので環境負荷が大きい。しかし、枝分かれをもつものではなく直鎖にしたり、スルホン酸の塩ではなく硫酸エステルの塩にすることで生分解性を向上させている。

- (3) 臨界ミセル濃度に達するまでは水の表面張力は低下するが、これを超えるとミセルを形成するため水の表面張力は一定値を示す。
 (4) 臨界ミセル濃度に達するまでは浸透圧が増加するが、これを超えると、浸透圧は一定値を示す。

0.15 g の SDS のモル濃度は

$$\frac{0.15}{288} \times \frac{1000}{100} \approx 5.2 \times 10^{-3} (\text{mol/l}) = 5.2 (\text{mmol/l})$$

SDS は電離して粒子数が 2 倍になる。このときの浸透圧は

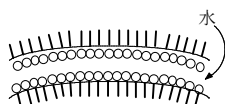
$$\pi = 5.2 \times 10^{-3} \times 2 \times 8.3 \times (27 + 273) \approx 26 (\text{kPa})$$

臨界ミセル濃度における浸透圧は

$$\pi = 8.2 \times 10^{-3} \times 2 \times 8.3 \times (27 + 273) \approx 41 (\text{kPa})$$

- (5) シャボン玉は右図のような状態になっている。

シャボン玉の外側(空気)

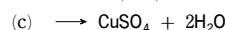
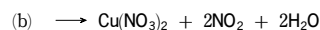
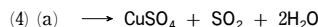
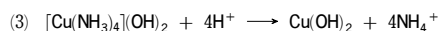
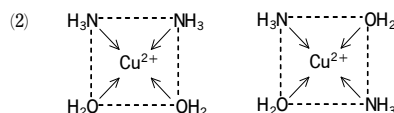


シャボン玉の内側(空気)

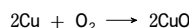
[55] [1998 福井医科大]

解説

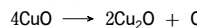
- 【解答】 (1) (ア) 黄銅(しんちゅう) (イ) 青銅 (ウ) フェーリング



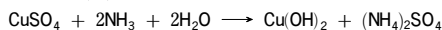
【解説】 (1) 銅を空気中で加熱すると、黒色の酸化銅(II)を生じる。



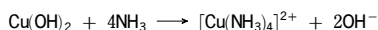
酸化銅(II)を 1000℃ 以上で加熱すると、赤色の酸化銅(I)となる。



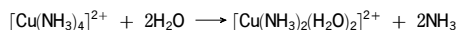
硫酸銅(II)水溶液に少量のアンモニア水を加えると、青白色沈殿を生成する。



さらに過剰のアンモニア水を加えると、沈殿は溶け、深青色の溶液になる。

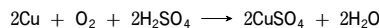


- (2) 配位子である NH_3 が気体として出ていく代わりに、新たに H_2O が配位子となる。



Cu^{2+} は 4 配位の正方形の錯イオンを形成するため、2 つの H_2O が隣り合ったシス形と、反対側に位置したトランス形の幾何異性体が存在する。正四面体形の $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ の場合は、幾何異性体は存在しない。

- (4) 硫酸銅(II)は、工業的には十分な空気(酸化剤)を通してながら、銅屑を熱した希硫酸に溶かしてつくる。



[56] [1997 浜松医科大]

解説

- 【解答】 (1) b (2) c (3) l (4) n (5) a (6) i (7) j (8) h
 (9) e (10) k (11) g (12) d (13) f (14) m

解説

(1) $\text{C}=\text{C}$ 結合をもつのは(b)と(c)。

- (2) ジエン系物質からつくられるのは、(b)・(c)であるが、生ゴムは天然高分子であるから(c)が答え。

- (3) 6,6-ナイロンは、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合体。

- (4) 6-ナイロンは、カプロラクタムの開環重合で合成される。

- (5) 炭化水素は(a)・(b)だが、(1)が(b)と決まったので、(5)は(a)と決まる。

- (6) C, H を含まず Si と O だけでできているのは石英(i)のみ。

- (7) エボナイトは、天然ゴム(炭化水素)を加硫したもので、C, H, S からなる。

- (8) メラミン樹脂は C, H, N のみからなる。

- (9) 水によく溶けるのは、アルブミン(e)のみ。

- (10) C, H, O, N からなるのは(k), (l), (n)。C, H, O, S からなるのは(f)。

C, H, O, Si からなるのは(m)。この段階では決まらない。

- (11) タンパク質の(e)・(g)。(9)が(e)と決まったので、(11)は(g)と決まる。

- (12) ビニロン(d)は、ポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液でけん化して水溶性のポリビニルアルコールにしたのち、紡糸し、ホルムアルデヒドで水に不溶性の繊維としたもの。

- (13) スルホ基- SO_3H が存在する陽イオン交換樹脂(f)のみ。

- (14) シリコーン樹脂(ケイ素樹脂)(m)は、電気絶縁性、撥水(はっすい)性がある。最後に、(10)は重複しないように選ぶと、(k)だけが残る。