

## 直前東大有機化学特講



## 問題

### ■ 演習

#### 【1】- I

#### 解答・解説

問1 ア；(k) イ；(i) ウ；(m) エ；(n) オ；(a) カ；(g) キ；(d)

問2 アミロース；(A) アミロペクチン；(A)

セルロース；(B) グリコーゲン；(A)

問3 ヒトは $\beta$ -1,4-グリコシド結合を分解する酵素セルラーゼを体内にもっていないから。

(41 字)

問4 グリコーゲン

問5 (1) マルトース

(2) (b)

(3) アミロースの分子式を $(C_6H_{10}O_5)_n$ とすると、1molのアミロースはアミラーゼによ

る分解で、 $\frac{n}{2}$  [mol] のマルトースを生じる。マルトース 1mol は酸化銅(Ⅰ) 1mol を

生じるので、次の式が成り立つ。

$$\frac{1.62}{162.0n} \times \frac{n}{2} \times 143.0 = 0.715 \text{ [g]}$$

(答) 0.72g

【1】－Ⅱ

解答・解説

I グルコースには1分子あたり1つの還元性を示す基が存在する。デンプンは多数のグルコースが縮合した高分子化合物で、その末端に還元性を示す基が存在するのみである。このためデンプンはグルコースに比べて還元性を示す基の割合が小さく、明確に還元性を示さない。

II アミロースは温水中に溶けるが、アミロペクチンは温水中に溶けないという水溶性の違い。

III  $C_8H_{16}O_6$ ,  $C_9H_{18}O_6$ ,  $C_{10}H_{20}O_6$

IV A142mgの完全燃焼の結果より

$$C \quad 265 \times \frac{12.0}{44.0} = 72.27 [\text{mg}]$$

$$H \quad 108 \times \frac{2.0}{18.0} = 12.0 [\text{mg}]$$

$$O \quad 142 - 72.27 - 12.0 = 57.73 [\text{mg}]$$

であり、原子数の比は

$$C : H : O = \frac{72.27}{12.0} : \frac{12.0}{1.0} : \frac{57.73}{16.0} \approx 5 : 10 : 3$$

Aはグルコース単位をもつ化合物なので、分子式は $C_{10}H_{20}O_6$ とわかる。

(答)  $C_{10}H_{20}O_6$

V アミロペクチンの分子式を $(C_6H_{10}O_5)_n$ とする。2.43gのアミロペクチンに含まれるグルコースは

$$\frac{2.43}{162.0n} \times n = 1.50 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。IVで求めた化合物Aはグルコース単位のうち、4個がメチル化されているので、アミロペクチンの末端に存在していたことがわかる。その物質量は

$$\frac{142 \times 10^{-3}}{236.0} = 6.016 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

分岐点に存在するグルコース単位は、末端の数とほぼ等しいとすると(厳密には末端の数より1小さい)

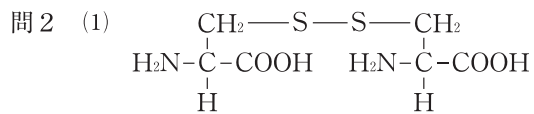
$$\frac{6.016 \times 10^{-4}}{1.50 \times 10^{-2}} \times 100 = 4.010 [\%]$$

(答) 4.01%

【2】- I

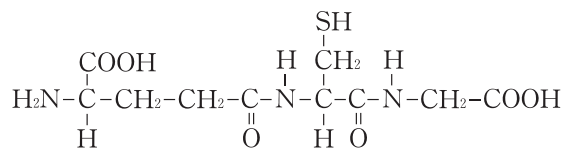
解答・解説

問1 ア；酸化 イ；還元



(2) 3

問3



問4 (1) (う) (2) A90

## 【2】-Ⅱ

### 解答・解説

問1  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$

問2  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OH}$

問3 18

問4 等電点においては,  $[\text{D}^+] = [\text{D}^-]$  であるから,  $K_1 \times K_2$  より

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{D}^{+-}][\text{H}^+]}{[\text{D}^+]} \times \frac{[\text{D}^-][\text{H}^+]}{[\text{D}^{+-}]} = [\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log_{10} 1.0 \times 10^{-12} = 6.0$$

(答) 6.0

問5 式1の右向きの反応が起こり, さらに, 式2の右向きの反応が進む。加えた NaOH の物質量は最初の  $\text{D}^+$  の1.5倍であるから, 水溶液中の  $[\text{D}^{+-}] \doteq [\text{D}^-]$  と考えてよい。したがって

$$K_2 = \frac{[\text{D}^-][\text{H}^+]}{[\text{D}^{+-}]} = [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-10} \quad \therefore \text{pH} = 10 - \log_{10} 2.0 = 9.70$$

(答) 9.7

問6  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3}$  [mol/L] を  $K_1$ ,  $K_2$  に代入する。

$$\frac{[\text{D}^{+-}] \times 1.0 \times 10^{-3}}{[\text{D}^+]} = 5.0 \times 10^{-3} \quad \therefore [\text{D}^{+-}] = 5.0 [\text{D}^+]$$

$$\frac{[\text{D}^-] \times 1.0 \times 10^{-3}}{[\text{D}^{+-}]} = 2.0 \times 10^{-10} \quad \therefore [\text{D}^-] = 2.0 \times 10^{-7} [\text{D}^{+-}]$$

$$\therefore [\text{D}^+] : [\text{D}^{+-}] : [\text{D}^-] = 1.0 : 5.0 : 1.0 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \frac{[\text{D}^{+-}]}{[\text{D}]_{\text{全}}} \times 100 = \frac{5.0}{6.0} \times 100 = 83.3 \text{ [\%]}$$

(答) 83%

問7 (i)  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_3^+}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{O}^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$

(ii) 外部から酸や塩基が加えられても水溶液中の pH がほぼ一定に保たれる緩衝液としての性質をもつ。(45字)

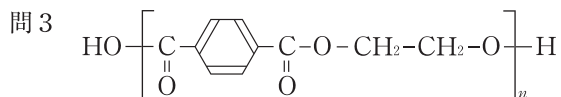
【3】- I

解答・解説

問1 ア；酵素 イ；リパーゼ ウ；ポリエチレンテレフタレート

エ；グリセリン オ；高級脂肪酸（エ，オは順不同）

問2 カ；縮合重合 キ；脱水 ク；開環重合 ケ；トリプシン



問4 ①  $n\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \longrightarrow \text{HO}[\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n\text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

② ①の反応式の係数より，生成物の水の物質量を  $x$  [mol] とすると

$$n : n-1 = 2.00 : x \quad \therefore x = \frac{2.00n-2.00}{n} \text{ [mol]}$$

$$(\text{答}) \quad \frac{2.00n-2.00}{n} \text{ [mol]}$$

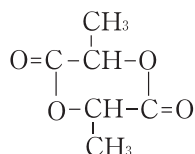
③ ポリ乳酸の分子式を  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$  (分子量  $72.0n$ ) とする。



$$\frac{576}{72.0n} \times 3n \times 22.4 = 537.6 \text{ [L]}$$

(答) 538L

問5



### 【3】－Ⅱ

#### 解答・解説

問1 ア；濃硫酸 イ；ナトリウムイオン ウ；水素イオン

問2 エ；① オ；⑤ カ；③ キ；⑥

問3 A スチレン(分子式  $C_8H_8$ , 分子量 104)  $104g=1mol$  と *p*-ジビニルベンゼン(分子式  $C_{10}H_{10}$ , 分子量 130)  $13g=0.1mol$  が付加重合した高分子をスルホン化したところ, 173g の樹脂が得られた。増加した質量は

$$173-104-13=56 \text{ [g]}$$

1mol のスチレンがすべてスルホン化されたときに増加する式量は  $SO_3$  分の 80 であるので, この樹脂でのスルホン化の割合は

$$\frac{56}{80} \times 100 = 70 \text{ [%]}$$

(答) 70%

B  $Na^+$  が  $H^+$  に交換された流出液の HCl 濃度は

$$2.0 \times \frac{10}{20} = 1.0 \text{ [mol/L]}$$

したがって, 流出液全体に含まれていた HCl すなわち NaCl は 0.50mol である。

$$0.50 \times 58.5 = 29.25 \text{ [g]}$$

(答) 29g

問4 X  $CH_2=CH$   Y  $HOOC-(CH_2)_2-\underset{\substack{| \\ NH_3^+}}{CH}-COOH$   
 $CH_2=CH$



会員番号

氏 名