

1

## 解答

問 1 ① ク ② ケ ③ ウ ④ タ ⑤ サ

問 2 1)  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 CuSO_4 + 5 NaOH \rightarrow C_{12}H_{21}O_{12}Na + Cu_2O + 2 Na_2SO_4 + 3 H_2O$ 

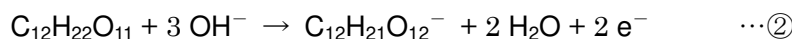
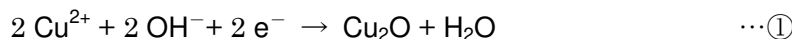
2) 基質特異性

3) (ア) ラクトース, 有 (イ) トレハロース, 無 (ウ) セロビオース, 有

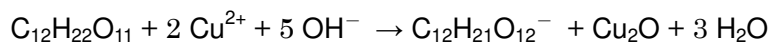
問 3 1) 平均分子量 :  $3.24 \times 10^6$  平均重合度 :  $2.00 \times 10^4$ 2) 分岐の数 :  $1.67 \times 10^3$  グリコーゲンの質量 : 12.1 g

## 解説

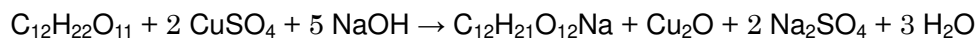
問 1 デンプンには、グルコースが  $\alpha$ -1,4-グリコシド結合した直鎖状のアミロースと、これに加えて  $\alpha$ -1,4-グリコシド結合で分岐した構造のアミオペクチンがある。グルコースが  $\beta$ -1,4-グリコシド結合した直鎖状の高分子がセルロースである。マルトースにはアセタール基(グリコシド結合)とヘミアセタール基が一つずつあり、そのヘミアセタール基はアルデヒド基およびヒドロキシ基との平衡状態にある。したがって、還元性を示す。一方、スクロースはグルコースの 1 位とフルクトースの 2 位の間でグリコシド結合しているため、ヘミアセタール基がなく、アルデヒド基を生じないから、還元性を示さない。

問 2 1) この反応における酸化剤と還元剤の電子  $e^-$  を含むイオン反応式は、

①+②より、イオン反応式は、



両辺に対イオンを加えて、化学反応式は、次のようになる。



化学反応式を書けという設問だからイオン反応式は不可だが、例にはイオン反応式が与えられているので、イオン反応式も正解になっている可能性がある。また、フェーリング液中の銅(II)イオンは酒石酸イオンを配位子とした錯イオンになっているので、 $[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$ で表すのが正しいが、教科書や入試では  $Cu^{2+}$  で良いというのが慣例である。

2) 酵素反応では、酵素の活性部位にフィットする基質が反応し、そうでない基質は反応しない。これを基質特異性という。

3) ア 左側の 4 位のヒドロキシ基が上に向いているから、ガラクトースとグルコースからなるラクトース。

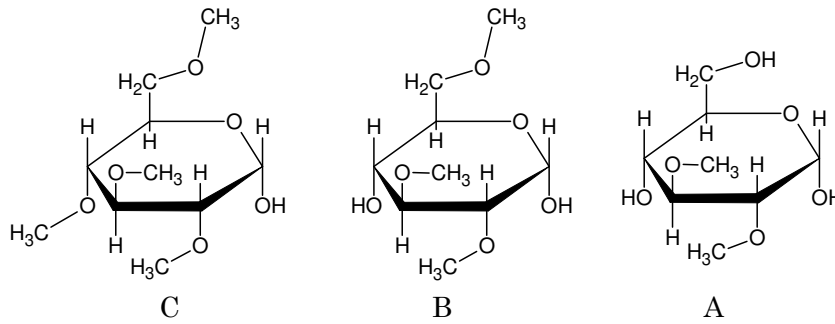
イ  $\alpha$ -1,1-グリコシド結合しているからトレハロース。ウ  $\beta$ -1,4-グリコシド結合しているからセロビオース。問 3 1) 平均分子量を  $M$  とすると、ファントホッフの法則より、

$$249 \times 0.100 = \frac{32.4}{M} \times 8.30 \times 10^3 \times 300 \quad \therefore M = 3.24 \times 10^6$$

平均重合度を  $n$  とすると、分子量について、

$$162n = 3.24 \times 10^6 \quad \therefore n = 2.00 \times 10^4$$

2) グリコーゲンをメチル化してから加水分解すると、グリコシド結合していたヒドロキシ基はメチル化されていないので、次の3種類のメチル化グルコースが生成する。



4位がメチル化されているCがグリコーゲンの非還元末端、6位がメチル化されていないAが分岐点、残るBがらせんを形成している。どれがA, B, Cであるかは質量から判断できる。

これらの物質比は、 $A : B : C = \frac{1.29}{208} : \frac{13.8}{222} : \frac{1.47}{236} = 1 : 10 : 1$ であり、したがって、平均12分子で一本の枝を形成している。

平均重合度が  $2.00 \times 10^4$  であることから、分岐の数は  $\frac{2.00 \times 10^4}{12} = 1.666 \times 10^3$

測り取ったグリコーゲンの質量を  $w$  [g] とすると、分岐点由来のメチル化グルコースの物質より、

$$\frac{w}{3.24 \times 10^6} \times 1.666 \times 10^3 = \frac{1.29}{208} \quad \therefore w \approx 12.1 \text{ g}$$

2

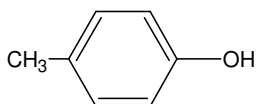
解答

- 問1 1)  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 2) 下線部②: ク 下線部③: キ  
 3) 第一級 > 第二級 > 第三級

- 問2 1)  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$   
 2)  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$   
 3) セ

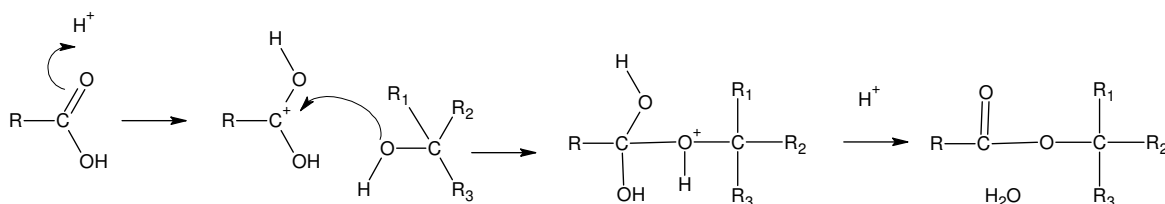
4) チ

5)  $p$ -クレゾール



## 解説

- 問 1 1) エステル化が平衡状態に達した後、フラスコ内には生成したエステル他に、未反応の酢酸およびエタノールと、触媒の硫酸が含まれている。冷水を加えることで、硫酸は水層に移る。下線部①は、酢酸をナトリウム塩にして水層に移すための操作である。
- 2) 上記の操作でエタノールの大部分は除かれているが、エチル基とエステルとの親和性より、まだエステルにエタノールが含まれている。下線部②はこれを除くための操作である。この操作で、分液漏斗で振り混ぜたことによって、エーテル層にもコロイド状の水が分散している（濁っている）。下線部②はこれを除くための操作である。
- 3) エステル化は次のように進むので、アルコールの酸素原子がカルボキシ基の炭素原子に近づくときの立体障害が影響する。



- 問 2 1)2)3) X の分子量を  $M$  とすると、凝固点降下度より、

$$180 - 174 = 40 \times \frac{0.246}{M} \times \frac{1}{0.0100} \quad \therefore M = 164$$

ベンゼンの一置換体 X を加水分解して得られる X' が芳香族カルボン酸であることから、X' は安息香酸である。X を加水分解して得られるアルコール X'' の分子量は  $164 + 18 - 122 = 60$  であるから、1-または2-プロパノールである。X'' の酸化生成物に還元性がないので、X'' は 2-プロパノールである。以上より、X は安息香酸イソプロピル  $C_6H_5COOCH(CH_3)_2$  であるから、その分子式と組成式も定まる。

- 4) ベンゼンの一置換体 Y を加水分解して得られる Y'' が酢酸より弱いカルボン酸であることから、Y'' はプロピオン酸、酪酸またはイソ酪酸のいずれかである（炭素数 5 以上は合計の炭素数 10 より不可）。Y'' が酪酸またはイソ酪酸だと Y' は炭素数 6 のフェノールだが、塩化鉄(III)と反応しないことから不適。よって、Y'' はプロピオン酸、Y' は炭素数 7 で、塩化鉄(III)と反応しないことからベンジルアルコールである。以上より、Y はプロピオン酸ベンジル  $C_2H_5COOCH_2C_6H_5$  である
- 5) 上記の考察を踏まえて、Z' は Y' の異性体であるクレゾールで、ベンゼン環の水素原子を塩素原子に置換したときに 2 種類の異性体が存在することから、*p*-クレゾールである。

3

解答

設問 A

問 1 260 g

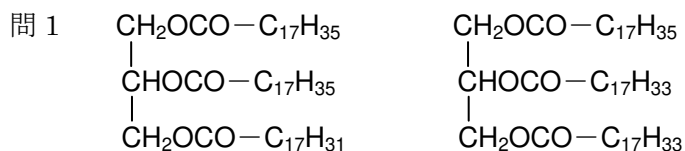
設問 B

問 1 796

問 2 5

問 3  $C_{15}H_{31}COOH$  パルミチン酸

設問 C

問 2  $C_{17}H_{35}COOH$  ステアリン酸,  $C_{17}H_{33}COOH$  オレイン酸,  $C_{17}H_{31}COOH$  リノール酸

解説

設問 A 与えられた脂肪酸の示性式より, A はトリリノールである。求める質量は,

$$\frac{150}{878} \times 6 \times 254 = 260.3 \text{ g}$$

設問 B

問 1 油脂 B の平均分子量を  $M$  とすると,

$$\frac{3.98}{M} \times 3 = 1.50 \times 0.0100 \quad \therefore M = 796$$

問 2 油脂 B の 1 分子に  $C=C$  結合が平均  $a$  個含まれるとすると,

$$\frac{11.94}{796} \times a = \frac{1.68}{22.4} \quad \therefore a = 5$$

問 3 油脂 B に水素を付加した油脂 C の分子量は  $796 + 5 \times 2.0 = 806$ 

C は 1 種類の脂肪酸のみからなるのでトリパルミチンであり, 脂肪酸 Z はパルミチン酸である。

設問 C

油脂 D は同じ炭素数の脂肪酸からなり, 分子量  $886 = 890 - 2 \times 2$  であることから,  $C=C$  結合を 2 つもち, 構成脂肪酸は, (ステアリン酸, ステアリン酸, リノール酸,) または (ステアリン酸, オレイン酸, オレイン酸,) のいずれかである。D が不斉炭素原子をもつことから, 非対称であり, それぞれについての構造が定まる。

4

解答

問 1 a 4 b 4 c 0.562 d 2.18

問 2 陽極 :  $\text{O}_2$ , 0.67 L 陰極 :  $\text{H}_2$ , 1.34 L

問 3 炭酸ナトリウム : 15.9 g 炭酸水素ナトリウム : 25.2 g

問 4 5.6 g

問 5 276 kJ/mol

問 6 19.5 %

解説

問 1 岩塩型結晶格子の単位格子の一边の長さは陽イオン半径と陰イオン半径の和の 2 倍であるから、

$$2(0.095 + 0.186) = 0.562 \text{ nm}$$

単位格子あたり陽イオンと陰イオンが 4 個ずつ 4 対含まれるので、結晶の密度は、

$$58.5 \times \frac{4}{6.0 \times 10^{23}} \times \frac{1}{(5.62 \times 10^{-8})^3} = 2.178 \text{ g/cm}^3$$

問 2 各極で起こる反応は、



流れた電子の物質量は、 $\frac{1.50 \times (2 \times 60^2 + 8 \times 60 + 40)}{9.65 \times 10^4} = 0.120 \text{ mol}$  であるから、発生した気体は、

問 3 混合物中の炭酸ナトリウムを  $a$  [mol]、炭酸水素ナトリウムを  $b$  [mol] とすると、

$$106a + 84.0b = 41.1 \text{ g} \quad \dots \textcircled{1}$$

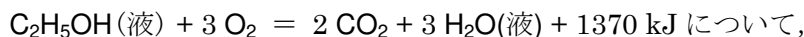
$$22.4(a + b) = 10.08 \text{ L} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より、 $a = 0.150 \text{ mol}$ ,  $b = 0.30 \text{ mol}$ よってこれらの質量は、 $106 \times 0.150 = 15.9 \text{ g}$ ,  $84.0 \times 0.300 = 25.2 \text{ g}$ 問 4 0.90%食塩水 (式量 58.0 に注意!) のモル濃度は、100 g を考えると密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  より、

$$\frac{0.90}{58.0} \times \frac{1}{0.100} = 0.155 \text{ mol/L}$$

おなじ浸透圧であるから、総粒子濃度が等しい。求める質量を  $w$  [g] とすると、

$$\frac{w}{180} \times \frac{1}{0.100} = 0.155 \times 2 \quad \therefore w = 5.58 \text{ g}$$

問 5 エタノール(液)の生成熱を  $Q$  [kJ/mol] とすると、

$$-Q = 2(-394) + 3(-286) + 1370 \quad \therefore Q = 276$$

問 6 流れた電子の物質量は、 $\frac{1.5 \times (2 \times 60^2)}{9.65 \times 10^4} = 0.111 \text{ mol}$  である。放電において、電子 1 mol あたり、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  が 1 mol 反応して  $\text{H}_2\text{O}$  が 1 mol 生成するから、

$$\text{質量百分率は、} \frac{2.0 \times 10^3 \times 0.200 - 98.0 \times 0.111}{2.0 \times 10^3 - 98.0 \times 0.111 + 18.0 \times 0.111} = 0.1954 = 19.5\%$$

講評

|  |                |         |
|--|----------------|---------|
| 1  | 糖類             | 難易度：標準  |
| <p>二糖類と多糖類に関する基本的な知識と、アミロペクチンの分岐点の数を求める典型的な計算問題。昭和大医学部を志すレベルならば、完答が必要。</p>   |                |         |
| 2  | エステル合成実験，芳香族決定 | 難易度：やや易 |
| <p>酢酸エチルの合成実験に関する，基本知識の問題。ただし，エステル化の起こり易さの順だけは高度で，日頃から反応機構を意識した学習が必要とも言えるが，直観でも同じ結論は得られたであろう。実験操作の学習が手薄でなければ，完答できるが，ここは差がついたであろう。芳香族エステルの構造決定は基本的な問題である。</p> |                |         |
| 3  | 油脂             | 難易度：標準  |
| <p>油脂の計算問題と構造決定に関する典型的な問題。まともに計算すると計算量は多いので，油脂の速い解法を知っているか否かでかなり差がついたと思われる。</p>  |                |         |
| 4  | 計算小問集合         | 難易度：やや易 |
| <p>特に考えることのない基本的な計算問題が 6 問。ただし，終盤で焦りがあるとミスも出たかもしれない。</p>   |                |         |
| 全体   |                | 難易度：標準  |
| <p>近年の昭和大入試で頻出の，アミノ酸や核酸など生命の化学に関する問題がなかった。天然有機物から糖類と油脂は出たが，典型的な問題であり，昭和らしさはなかった。大問 4 題のうち 3 題が有機分野だから，有機が得意かどうかで大差がついたであろう。合格者平均は 70%強と思われる。</p>             |                |         |