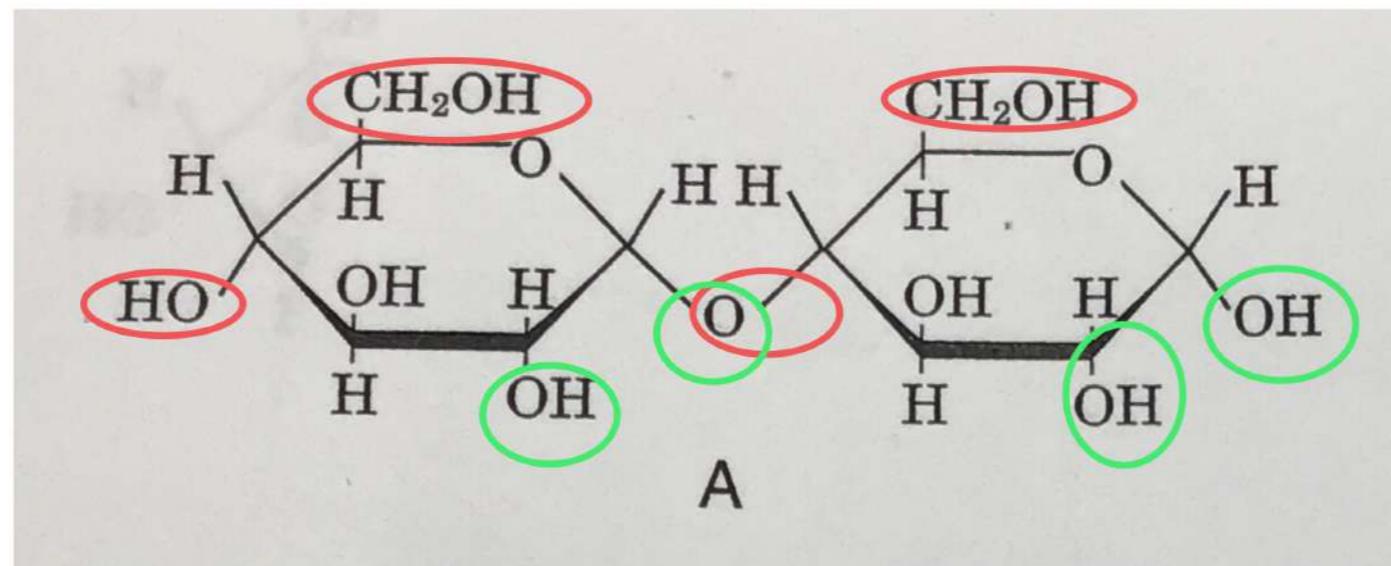


V-1

問 i



既知の二糖類

Aは

α -グルコース

1,2位同方向 4,6位逆方向

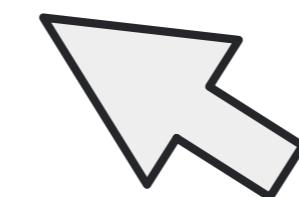
と

(α) -グルコース

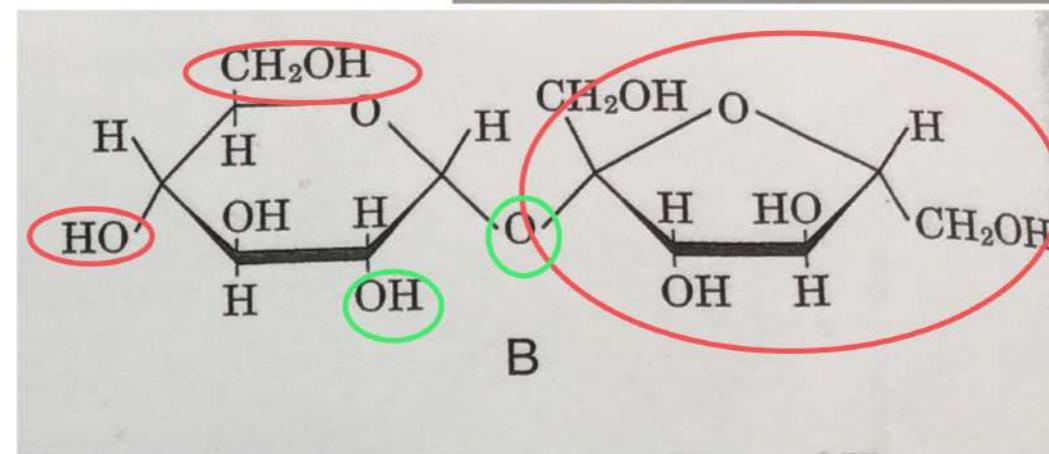
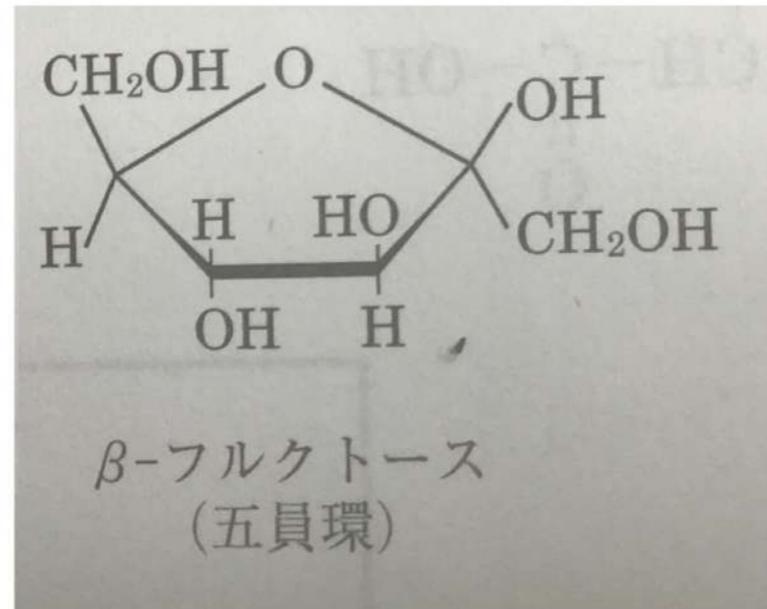
1,2位同方向 4,6位逆方向

からなる二糖

(マルトース)



()付きなのは、水溶液中では開環して α 、 β などが平衡になるから。



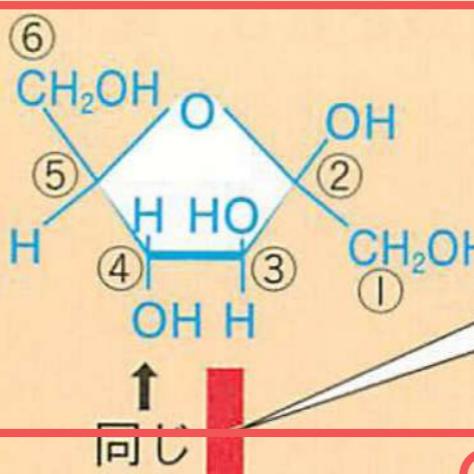
既知の二糖類

Bは α -グルコース と β -フルクトース からなる二糖 (スクロース)

1,2位同方向 4,6位逆方向

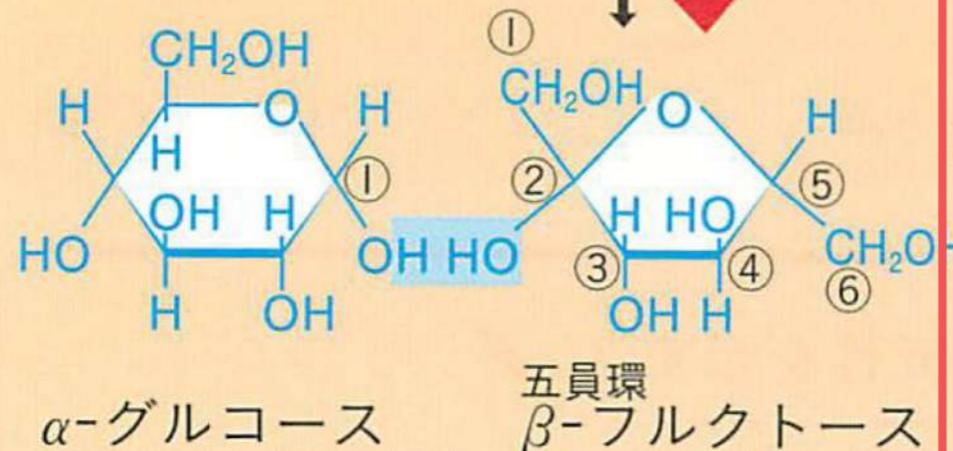
五員環構造

五員環
 β -フルクトース
 (入試問題などでは、
 五員環 β -フルクトー
 スとして、一般に、
 この構造式が与えら
 れる。)



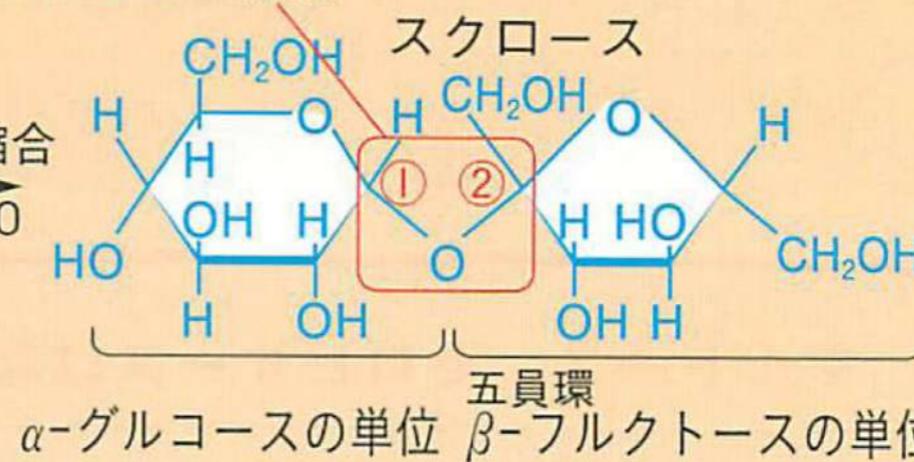
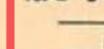
②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキル基は下にかかる。同様に右側になった⑤の炭素原子に結合するヒドロキル基は上になる。

が与えられて



1,2-グリコシド結合

脱水縮合

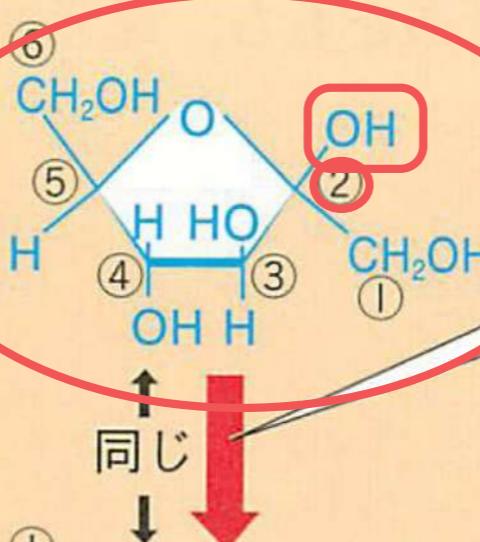


を書けという問題は定番!!

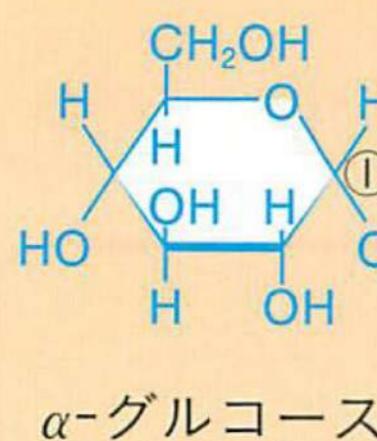
五員環

β -フルクトース

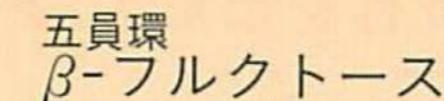
(入試問題などでは、五員環 β -フルクトースとして、一般に、この構造式が与えられる。)



②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキシ基は下になる。同様に、右側になった⑤の炭素原子に結合する水素原子は上になる。



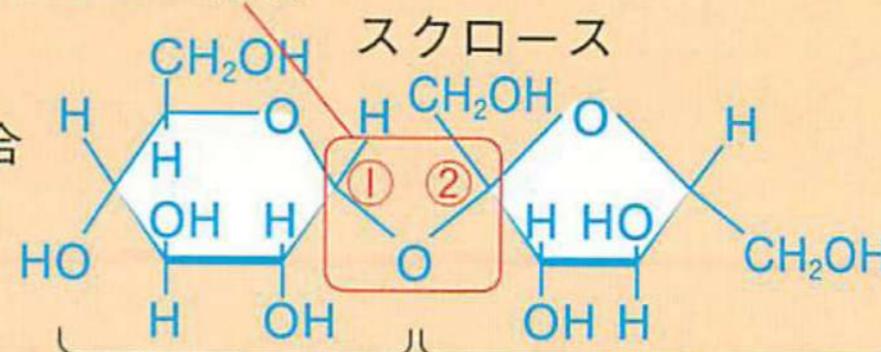
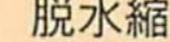
α -グルコース



五員環
 β -フルクトース

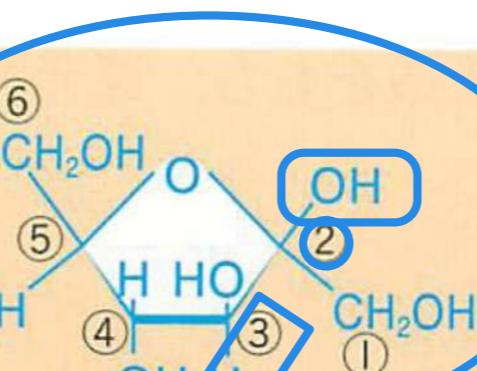
1,2-グリコシド結合

脱水縮合

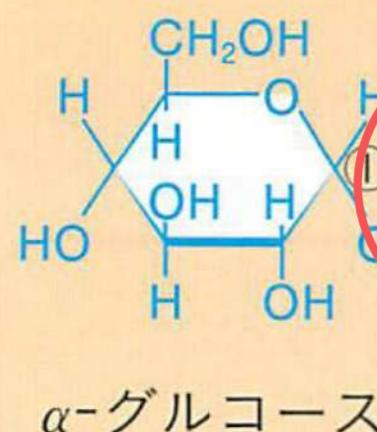


スクロース
五員環
 β -フルクトースの単位

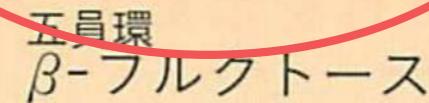
五員環
 β -フルクトース
 (入試問題などでは、五員環 β -フルクトースとして、一般に、この構造式が与えられる。)



②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキシ基は下になる。同様に、右側になった⑤の炭素原子に結合する水素原子は上になる。



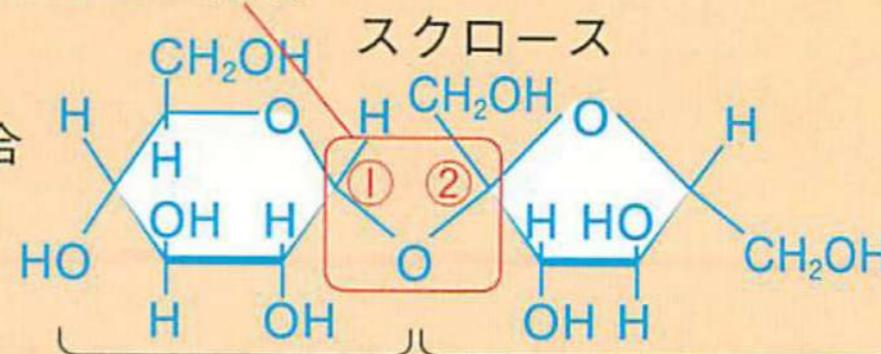
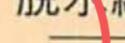
α -グルコース



五員環
 β -フルクトース

1,2-グリコシド結合

脱水縮合

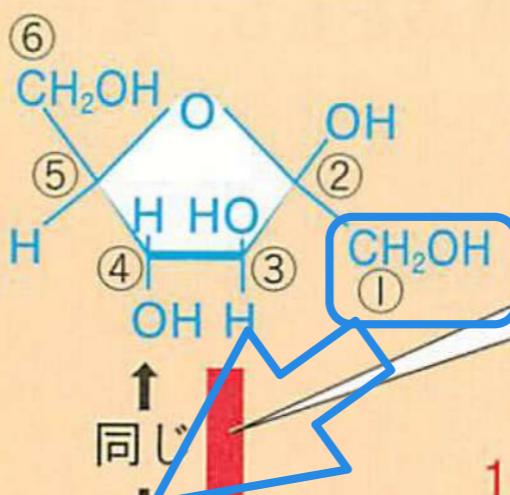


α -グルコースの単位 五員環
 β -フルクトースの単位

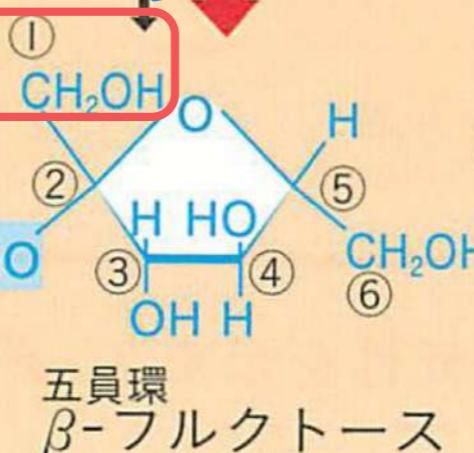
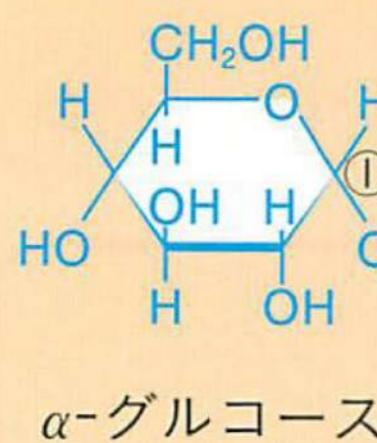
五員環

β -フルクトース

(入試問題などでは、五員環 β -フルクトースとして、一般に、この構造式が与えられる。)

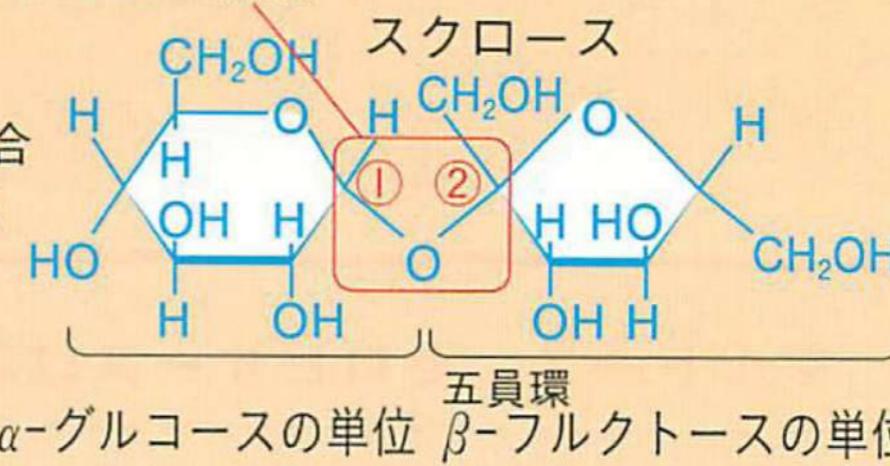
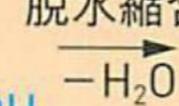


②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキシ基は下になる。同様に、右側になった⑤の炭素原子に結合する水素原子は上になる。



1,2-グリコシド結合

脱水縮合

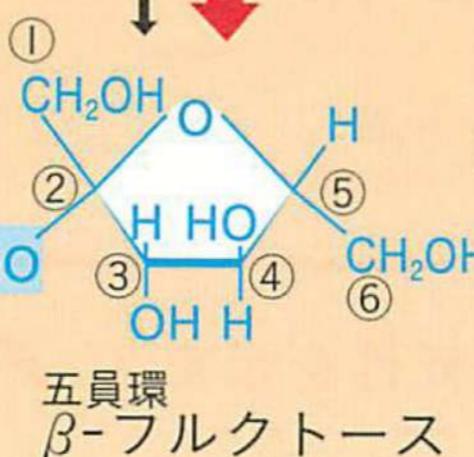
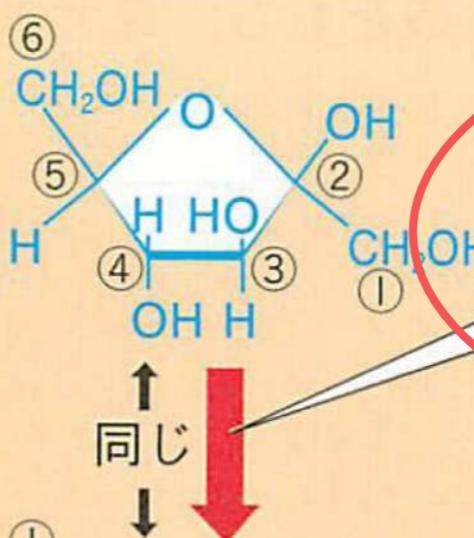


α -グルコースの単位 β -フルクトースの単位

五員環

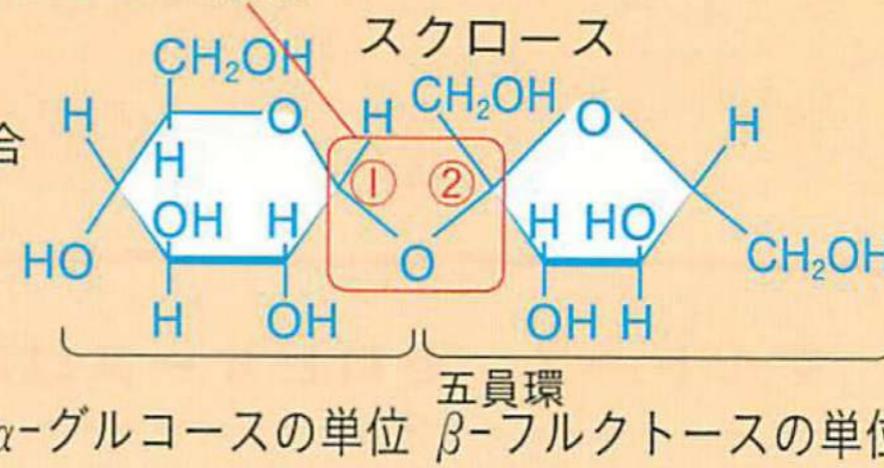
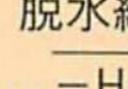
β -フルクトース

(入試問題などでは、五員環 β -フルクトースとして、一般に、この構造式が与えられる。)

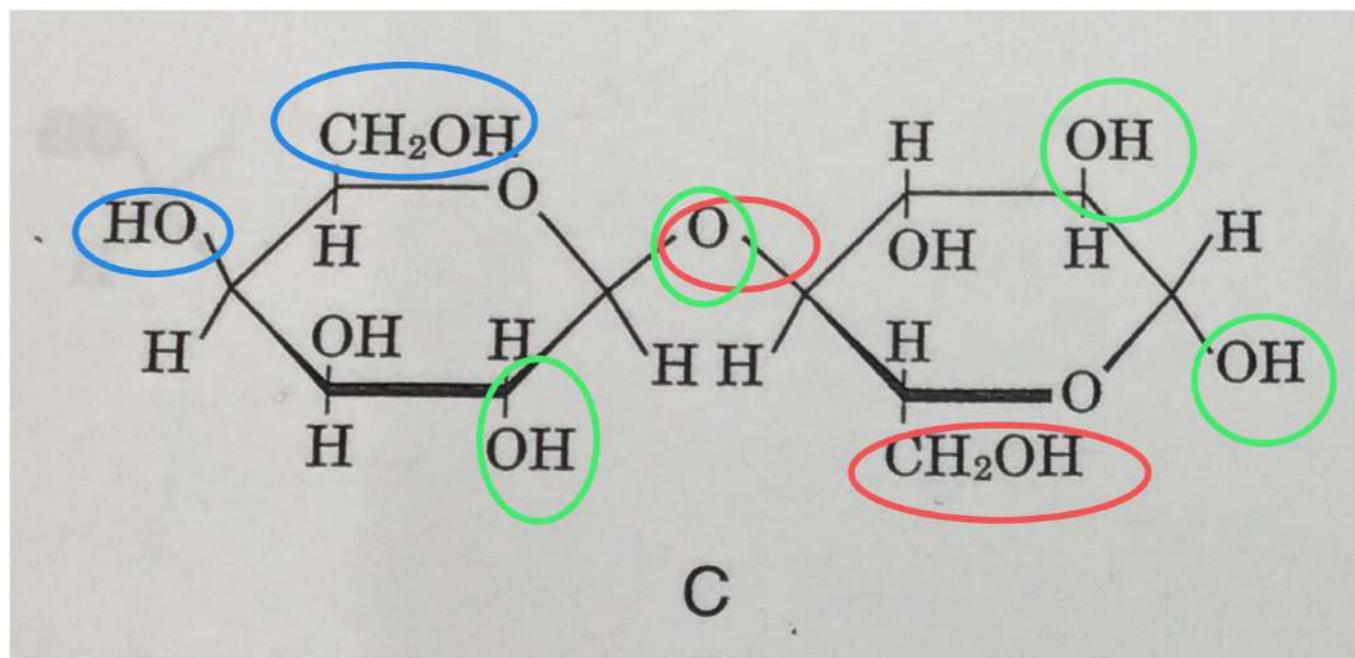


1,2-グリコンド結合

脱水縮合



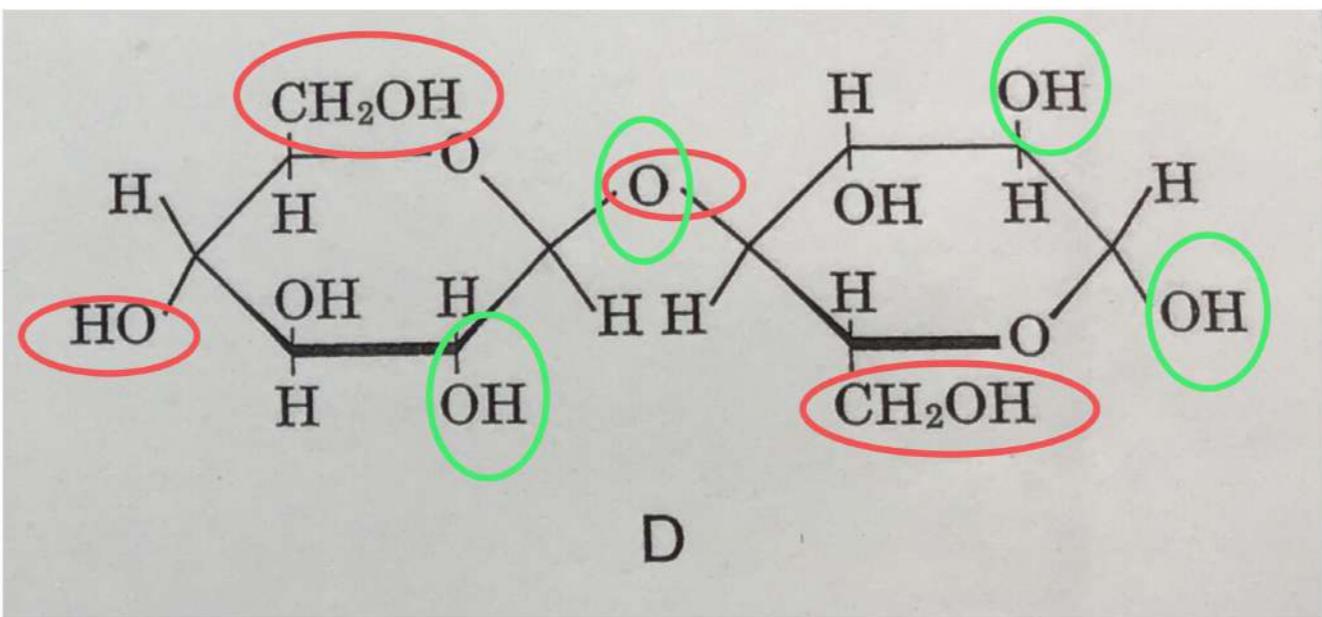
②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキシ基は下になる。同様に、右側になった⑤の炭素原子に結合する水素原子は上になる。



Cは β -ガラクトース と (β) -グルコース からなる二糖 (ラクトース)

1,2位逆方向 4,6位同方向 1,2位逆方向 4,6位逆方向

自分が持っている知識では(β だから)確定できない?



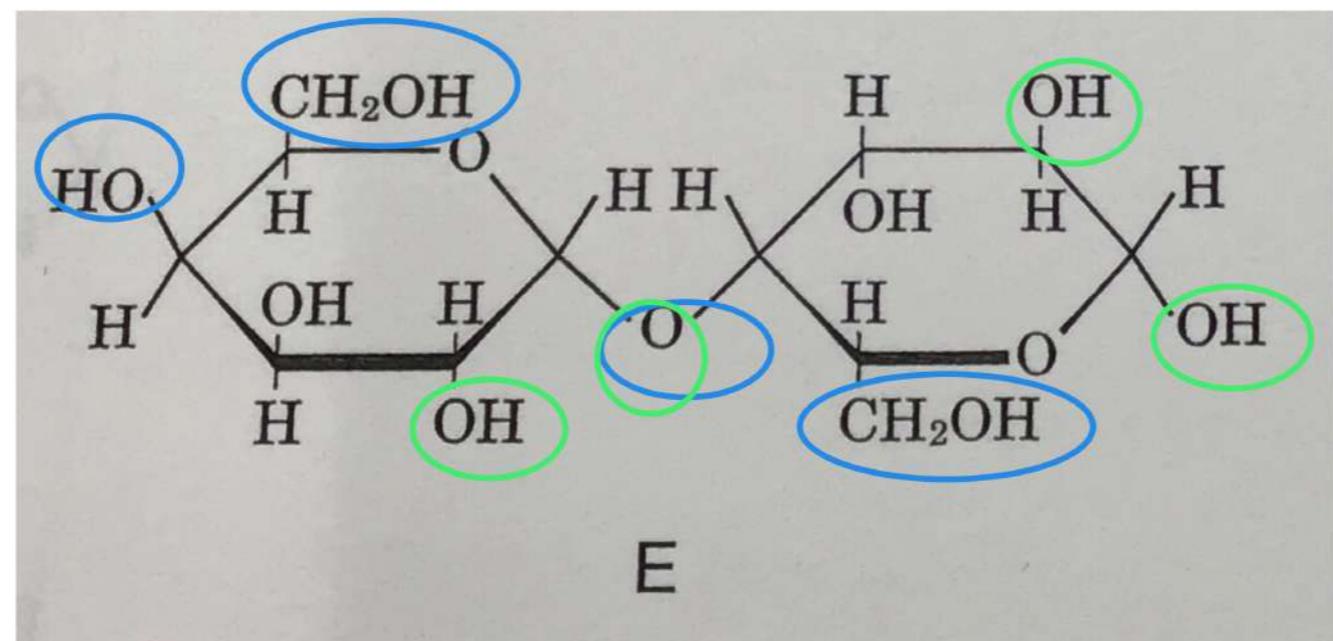
既知の二糖類



Dは、 β -グルコースと(β-)グルコースからなる二糖(セロビオース)

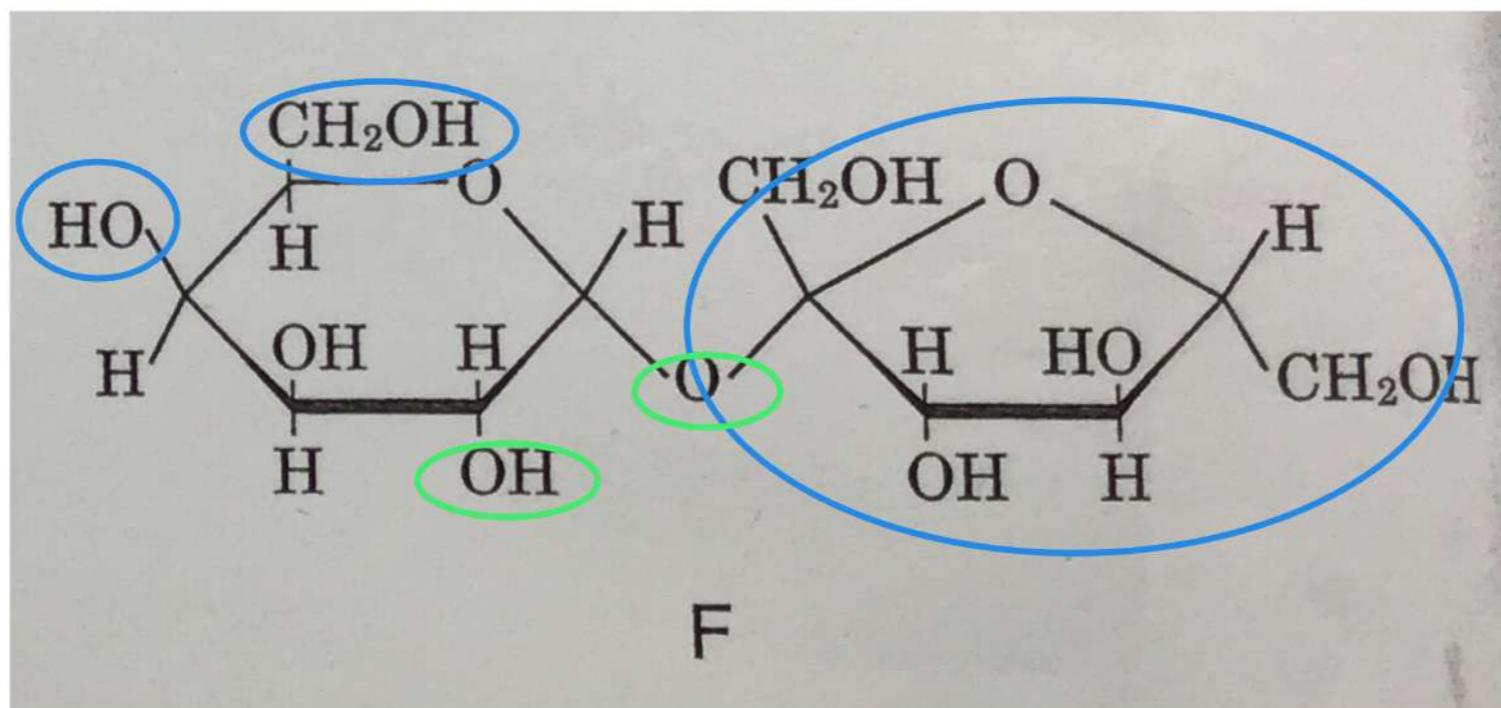
1,2位逆方向 4,6位逆方向

1,2位逆方向 4,6位逆方向



E

Eは α -ガラクトース と $(\beta$ -)ガラクトース からなる二糖
1,2位同方向 4,6位同方向 1,2位逆方向 4,6位同方向



Fは、
 α -ガラクトースと
 β -フルクトースからなる二糖

1,2位同方向 4,6位同方向

五員環構造

Aは	α -グルコース	と	(α -)グルコース	からなる二糖 (マルトース)
Bは	α -グルコース	と	β -フルクトース	からなる二糖 (スクロース)
Cは	β -ガラクトース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (ラクトース)
Dは	β -グルコース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (セロビオース)
Eは	α -ガラクトース	と	(β -)ガラクトース	からなる二糖
Fは	α -ガラクトース	と	β -フルクトース	からなる二糖

1. (正)
2. (正)
3. (正)
4. (正)

1. Aはデンプンをアミラーゼで分解することによって得られる。
2. Bを加水分解して得られる单糖の混合物を転化糖という。
3. Cはラクターゼによって加水分解される。
4. Dはセルロースをセルラーゼで分解することによって得られる。

既知の糖に関する設問

Aは	α -グルコース	と	(α -)グルコース	からなる二糖 (マルトース)
Bは	α -グルコース	と	β -フルクトース	からなる二糖 (スクロース)
Cは	β -ガラクトース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (ラクトース)
Dは	β -グルコース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (セロビオース)
Eは	α -ガラクトース	と	(β -)ガラクトース	からなる二糖
Fは	α -ガラクトース	と	β -フルクトース	からなる二糖

1. (正) 1. Aはデンプンをアミラーゼで分解することによって得られる。
2. (正) 2. Bを加水分解して得られる单糖の混合物を転化糖という。
3. (正) 3. Cはラクターゼによって加水分解される。
4. (正) 4. Dはセルロースをセルラーゼで分解することによって得られる。

既知の糖に関する設問

Aは	α -グルコース	と	(α -)グルコース	からなる二糖（マルトース）
Bは	α -グルコース	と	β -フルクトース	からなる二糖（スクロース）
Cは	β -ガラクトース	と	(β -)グルコース	からなる二糖（ラクトース）
Dは	β -グルコース	と	(β -)グルコース	からなる二糖（セロビオース）
Eは	α -ガラクトース	と	(β -)ガラクトース	からなる二糖
Fは	α -ガラクトース	と	β -フルクトース	からなる二糖

1. (正)

1. Aはデンプンをアミラーゼで分解することによって得られる。

2. (正)

2. Bを加水分解して得られる单糖の混合物を転化糖という。

3. (正)

3. Cはラクターゼによって加水分解される。

4. (正)

4. Dはセルロースをセルラーゼで分解することによって得られる。

既知の糖に関する設問

Aは	α -グルコース	と	(α -)グルコース	からなる二糖 (マルトース)
Bは	α -グルコース	と	β -フルクトース	からなる二糖 (スクロース)
Cは	β -ガラクトース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (ラクトース)
Dは	β -グルコース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (セロビオース)
Eは	α -ガラクトース	と	(β -)ガラクトース	からなる二糖
Fは	α -ガラクトース	と	β -フルクトース	からなる二糖

1. (正) 1. Aはデンプンをアミラーゼで分解することによって得られる。
2. (正) 2. Bを加水分解して得られる单糖の混合物を転化糖という。
3. (正) 3. Cはラクターゼによって加水分解される。
4. (正) 4. Dはセルロースをセルラーゼで分解することによって得られる。

既知の糖に関する設問

5.と6.が誤りなので、消去法によって『正しい』。

Aは	α -グルコース	と	(α -)グルコース	からなる二糖 (マルトース)
Bは	α -グルコース	と	β -フルクトース	からなる二糖 (スクロース)
Cは	β -ガラクトース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (ラクトース)
Dは	β -グルコース	と	(β -)グルコース	からなる二糖 (セロビオース)
Eは	α -ガラクトース	と	(β -)ガラクトース	からなる二糖
Fは	α -ガラクトース	と	β -フルクトース	からなる二糖

1. (正)

1. Aはデンプンをアミラーゼで分解することによって得られる。

2. (正)

2. Bを加水分解して得られる单糖の混合物を転化糖という。

3. (正)

3. Cはラクターゼによって加水分解される。

4. (正)

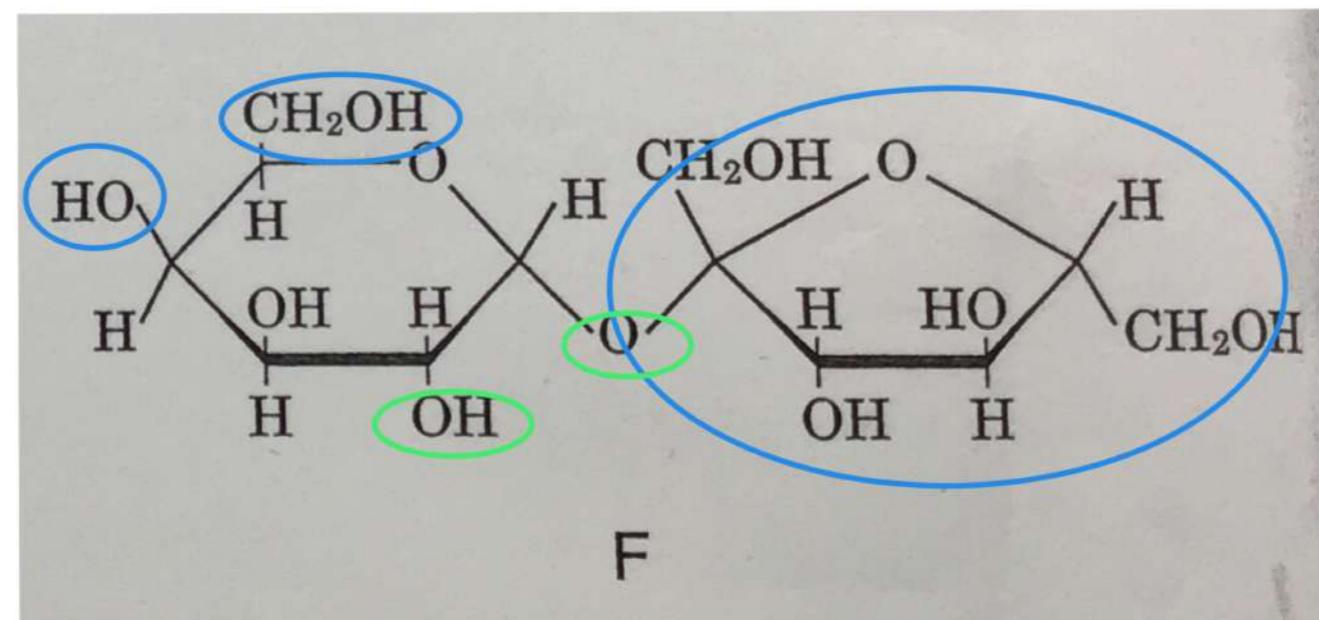
4. Dはセルロースをセルラーゼで分解することによって得られる。

既知の糖に関する設問

- Aは α -グルコース と (α) -グルコース からなる二糖 (マルトース)
- Bは α -グルコース と β -フルクトース からなる二糖 (スクロース)
- Cは β -ガラクトース と (β) -グルコース からなる二糖 (ラクトース)
- Dは β -グルコース と (β) -グルコース からなる二糖 (セロビオース)
- Eは α -ガラクトース と (β) -ガラクトース からなる二糖
- Fは α -ガラクトース と β -フルクトース からなる二糖

5. (誤)

5. Eを希硫酸を用いて加水分解すると、グルコースとガラクトースが得られる。



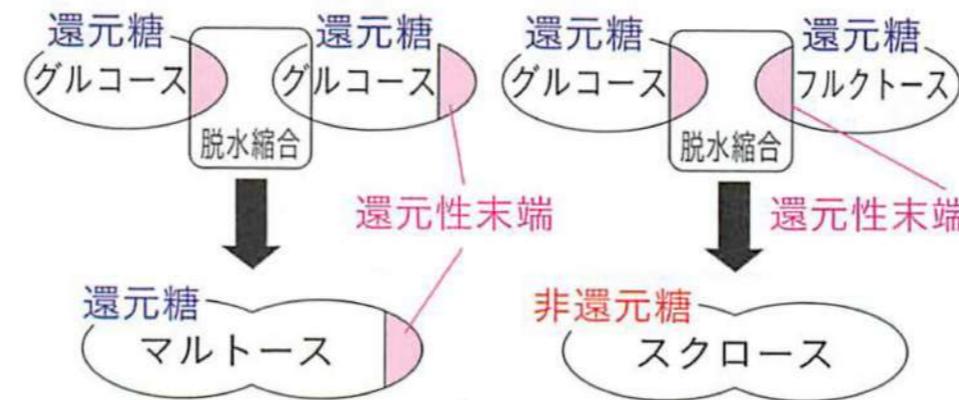
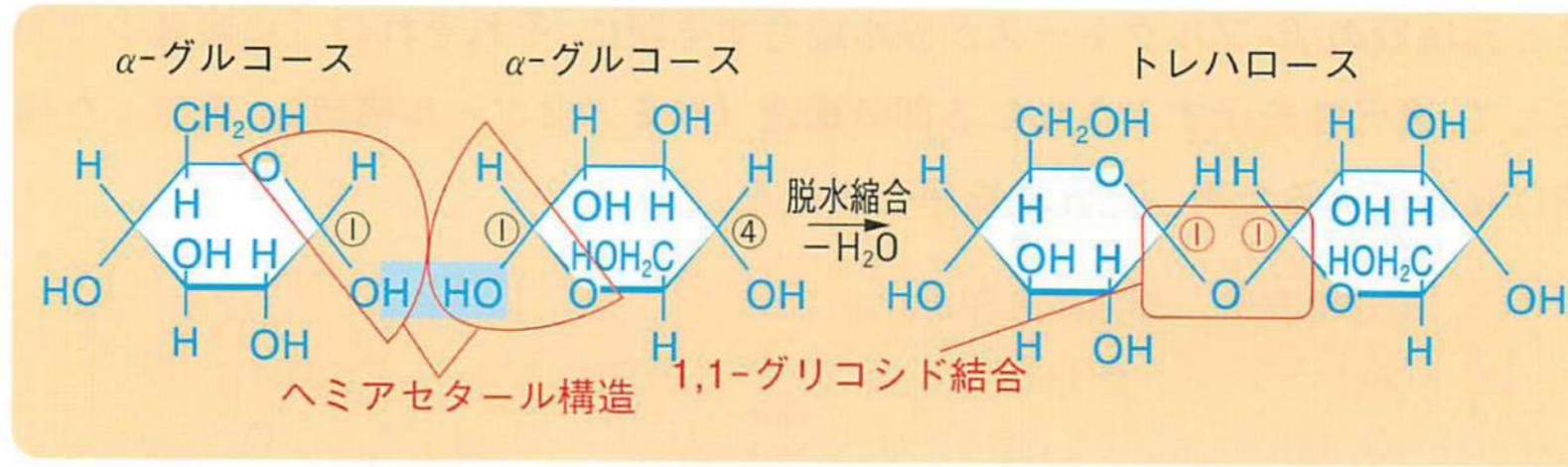
Fは α -ガラクトース と β -フルクトース からなる二糖

6. (誤)

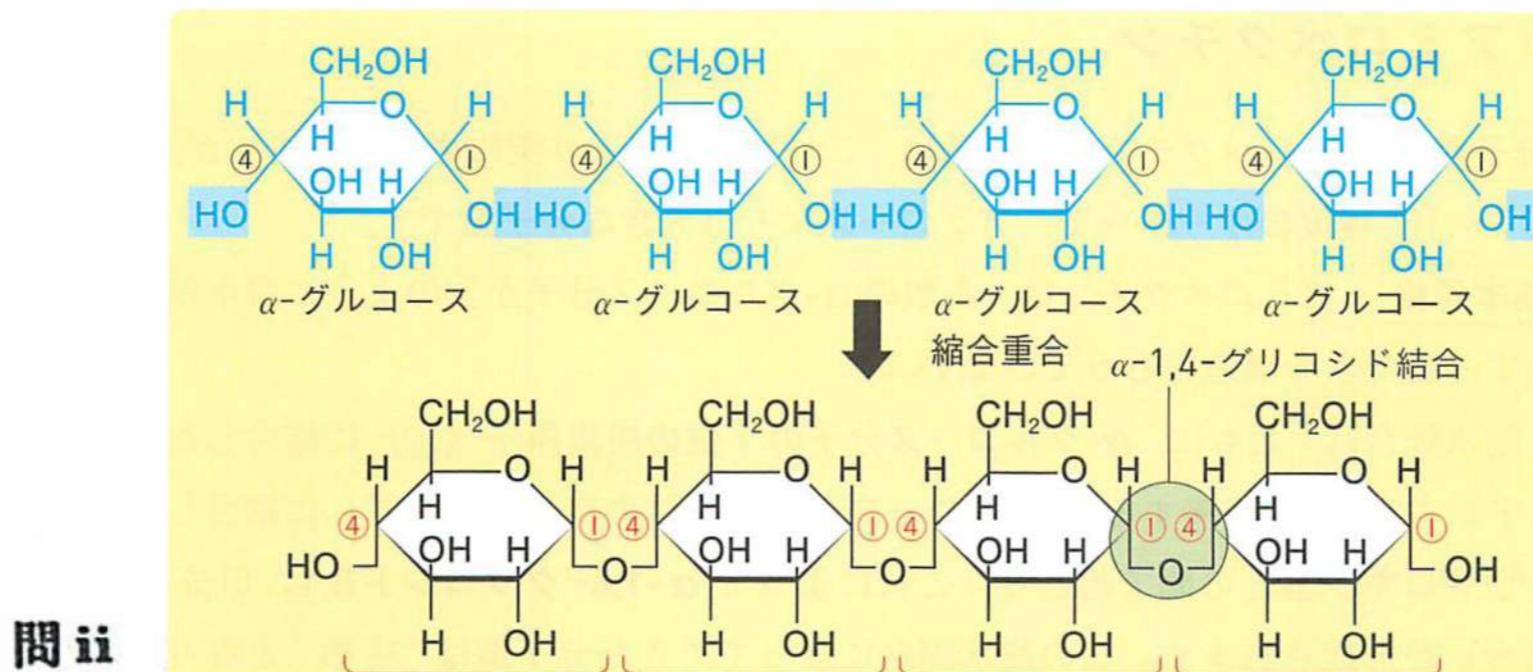
6. Fの水溶液にフェーリング液を加えて温めると、赤色沈殿が生じる。

● トレハロース trehalose

トレハロースは、2分子の α -グルコースから、次のように（それぞれの1位の炭素原子に結合するヒドロキシ基間から）水がとれた構造をもちます。ヘミアセタール構造をもたず、還元性を示しません。ちなみに、トレハロースは、高い保水力をもち、食品や化粧品に使われています。



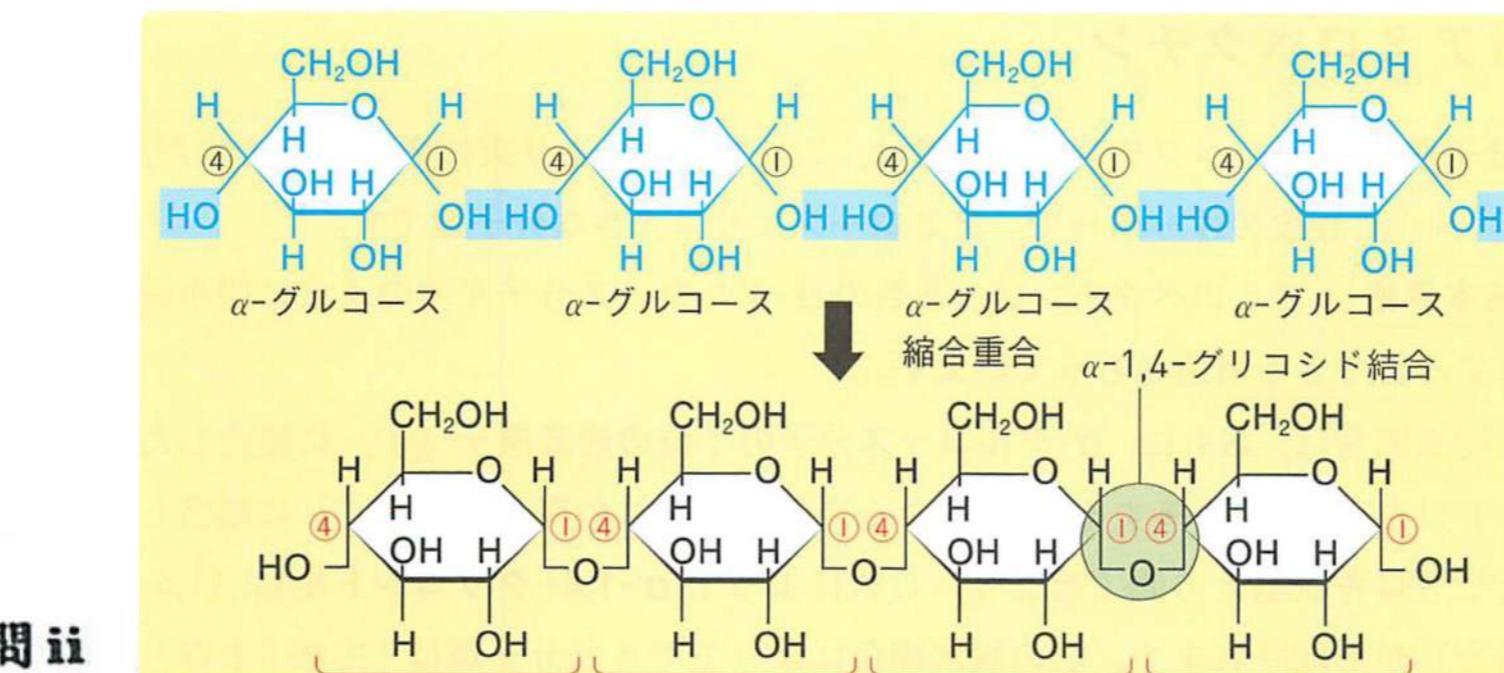
問 ii



- ① この糖1分子を構成するグルコースを x 個とする。
- ② この糖の分子量は である。
- ③ この糖1分子中に含まれるヒドロキシ基は 個である。

これがメチル化されるので、以下の関係が成り立つ。

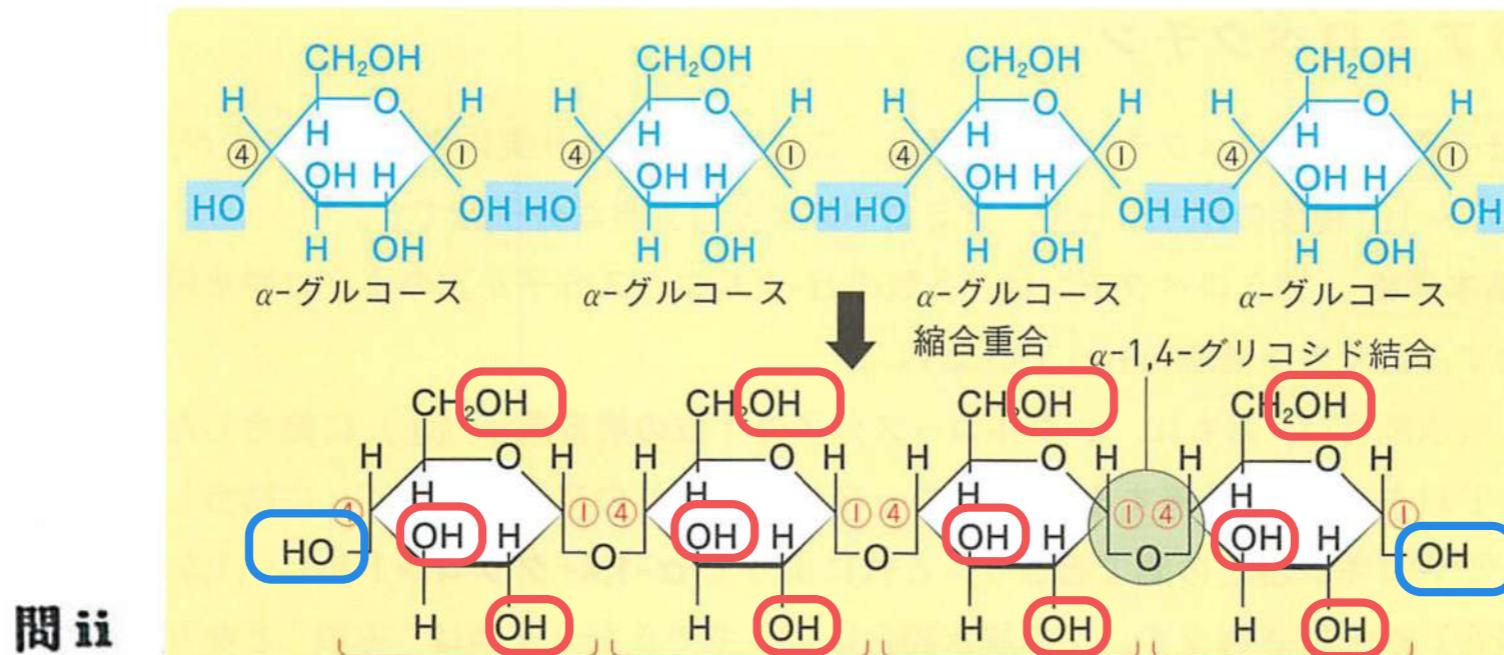
メチル化による質量増加(%)は？



- ① この糖1分子を構成するグルコースを x 個とする。
- ② この糖の分子量は $162x + 18$ である。
- ③ この糖1分子中に含まれるヒドロキシ基は 個である。

これがメチル化されるので、以下の関係が成り立つ。

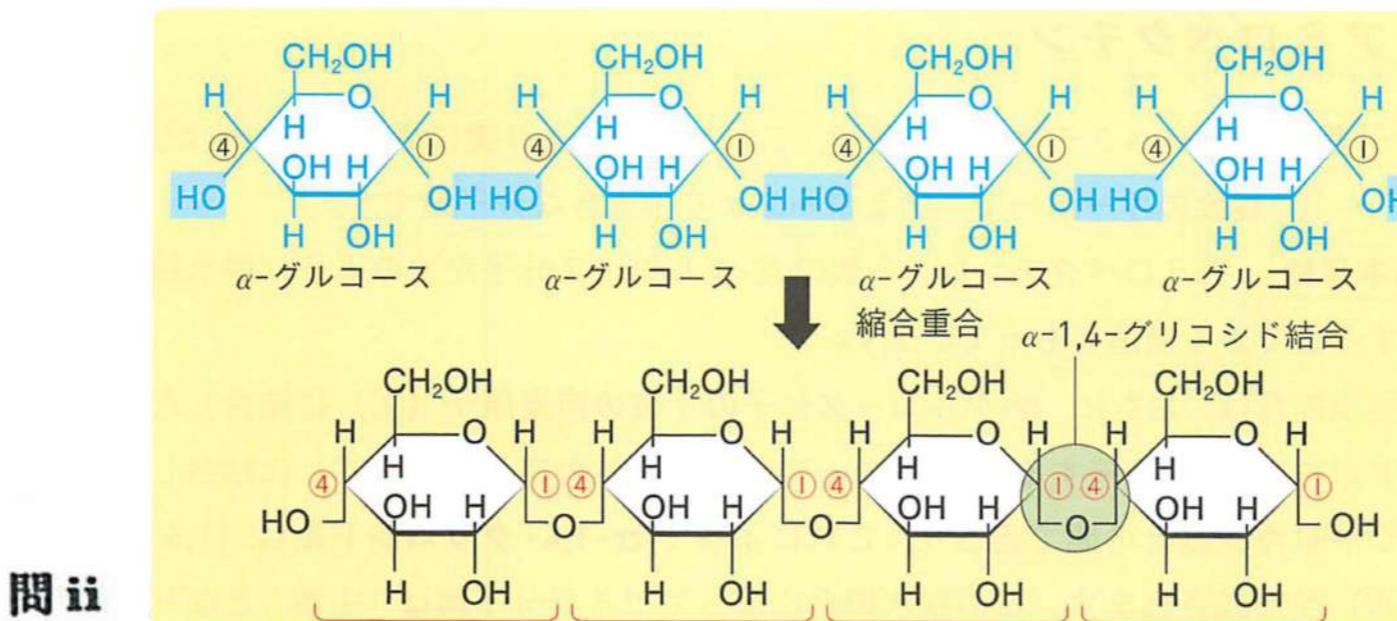
メチル化による質量増加(%)は？



- ① この糖1分子を構成するグルコースを x 個とする。
- ② この糖の分子量は $162x + 18$ である。
- ③ この糖1分子中に含まれるヒドロキシ基は $3x + 2$ 個である。

これがメチル化されるので、以下の関係が成り立つ。

メチル化による質量増加(%)は？



- ① この糖1分子を構成するグルコースを x 個とする。
- ② この糖の分子量は $162x + 18$ である。
- ③ この糖1分子中に含まれるヒドロキシ基は $3x + 2$ 個である。

これがメチル化されるので、以下の関係が成り立つ。

メチル化による質量増加(%)は？

$$\frac{14 \times (3x + 2)}{162x + 18} \times 100 = 28.3 \quad \therefore x = 5.9$$

-OHが-OCH₃になるので、質量増大は14。

問 ii 6

ちなみにメチル化は何に活用？

デンプンは貯蔵物質だから、
枝分かれの数は重要なのでは？

枝分かれの数を知ることに活用！
アセチル化は使えない。

ちなみにメチル化は何に活用？

デンプンは貯蔵物質だから、
枝分かれの数は重要なのでは？

枝分かれの数を知ることに活用！
アセチル化は使えない。

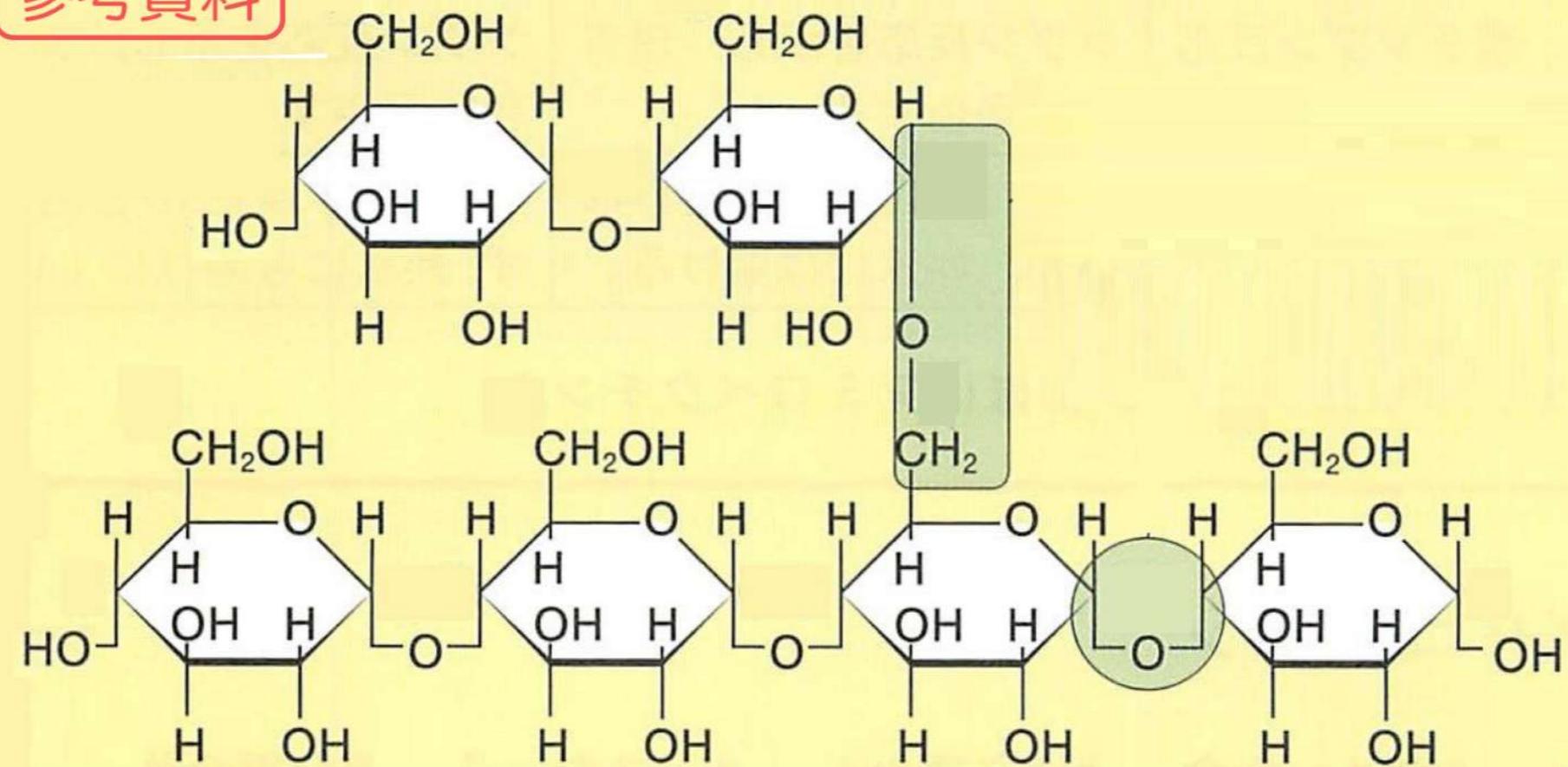
ちなみにメチル化は何に活用？

デンプンは貯蔵物質だから、

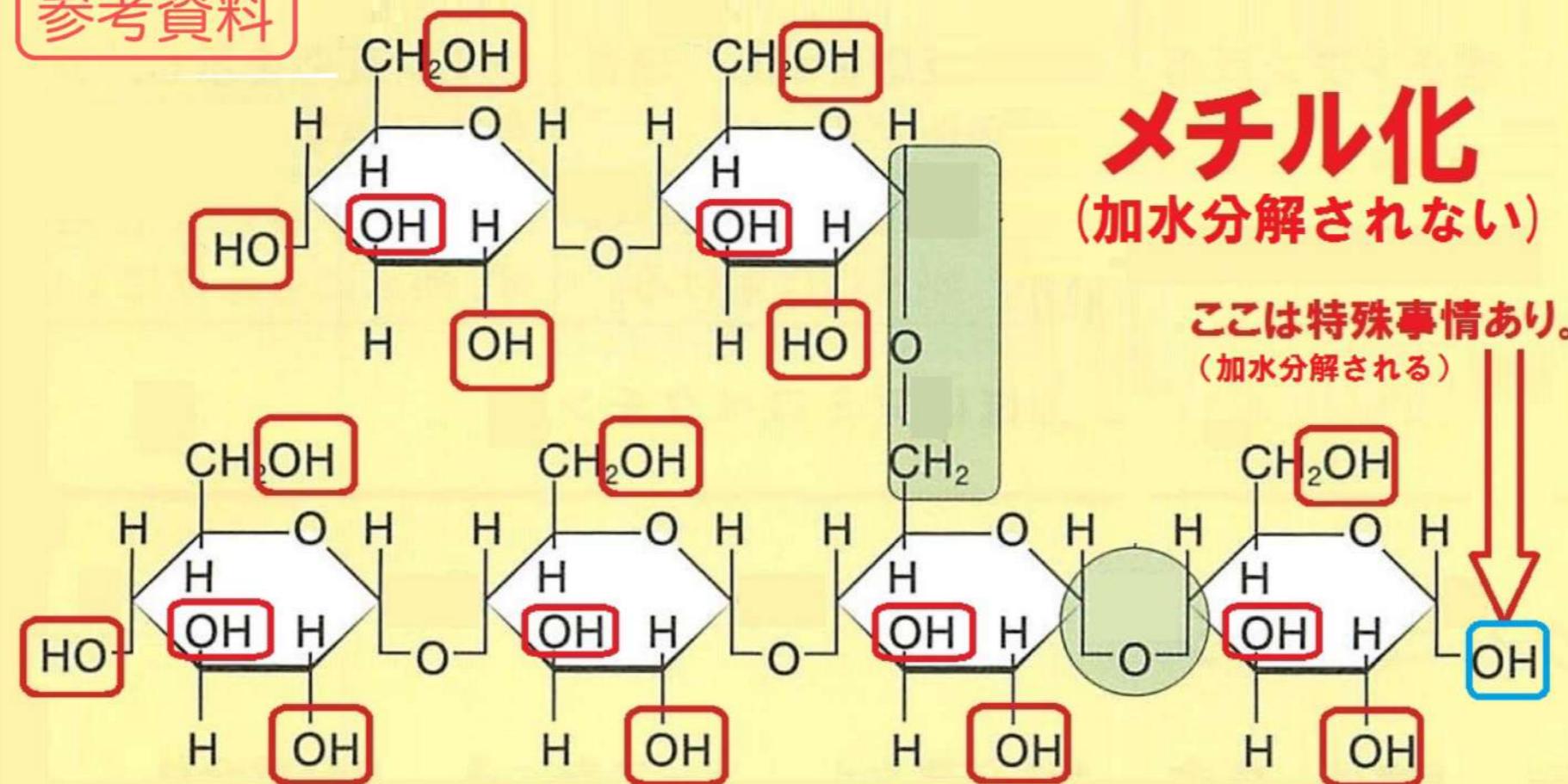
枝分かれの数は重要なのは？

枝分かれの数を知ることに活用！

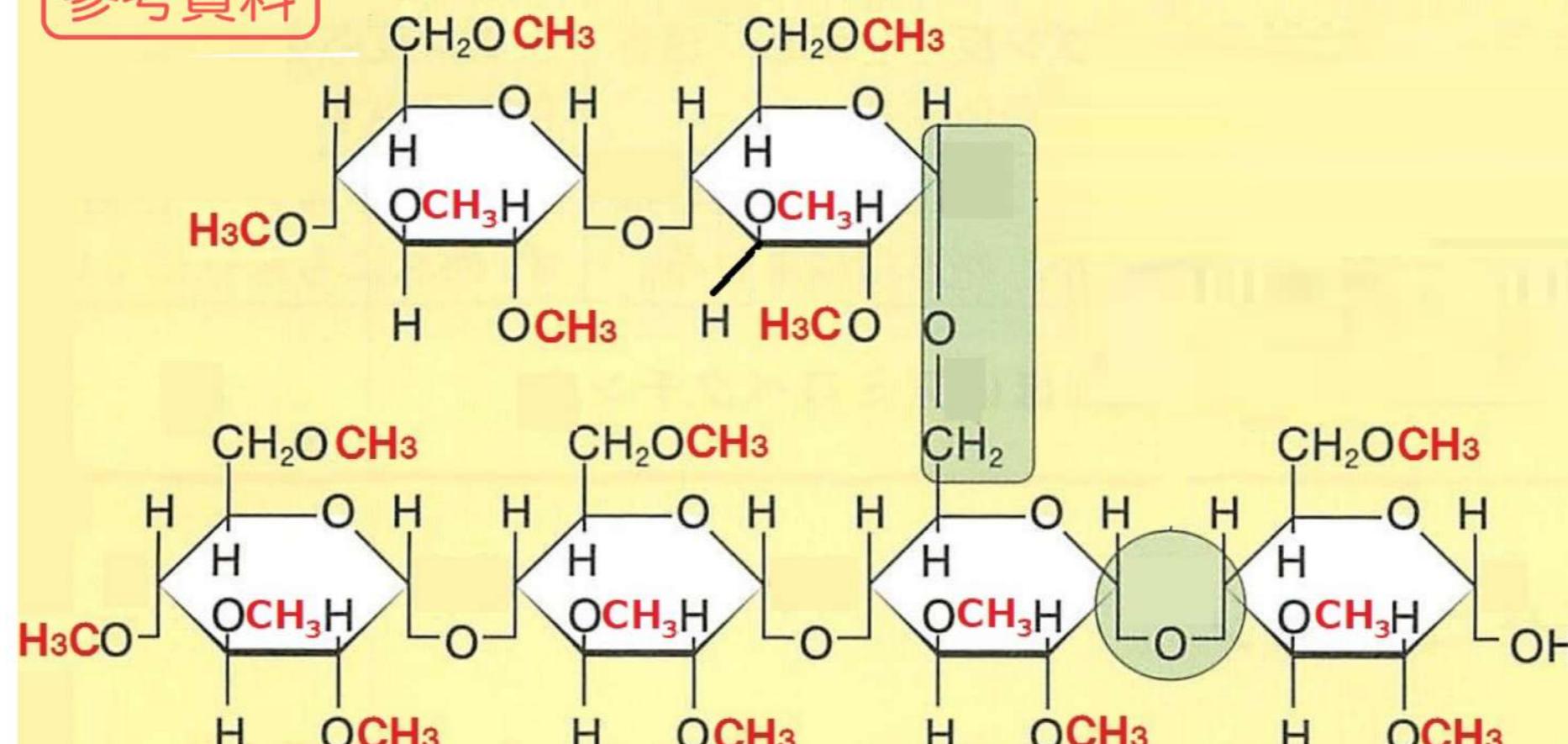
參考資料



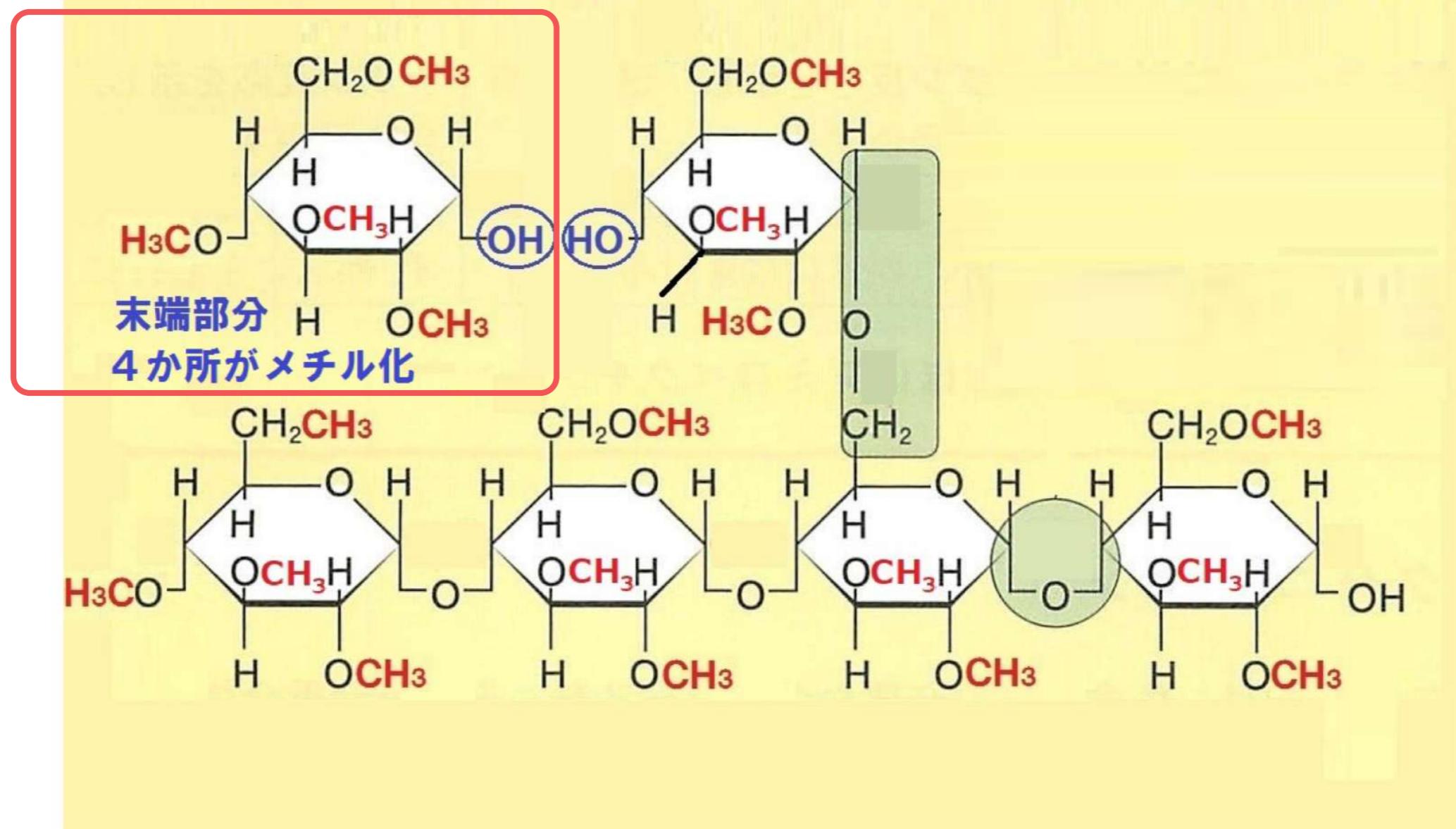
参考資料



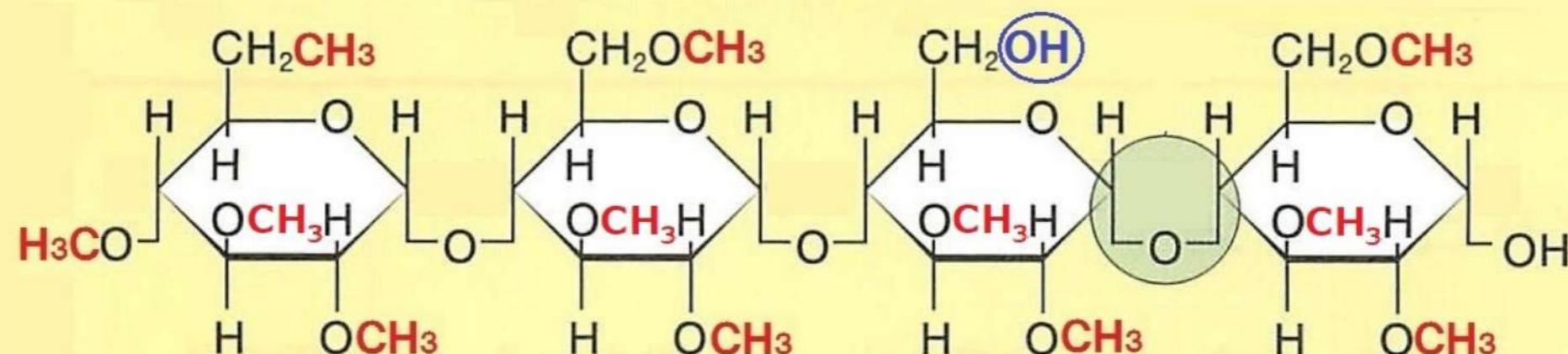
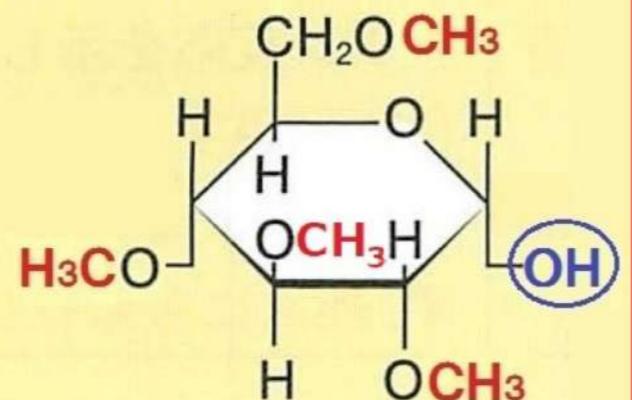
参考資料



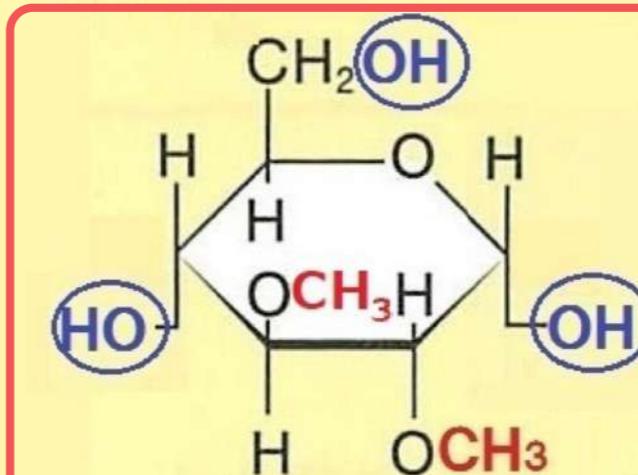
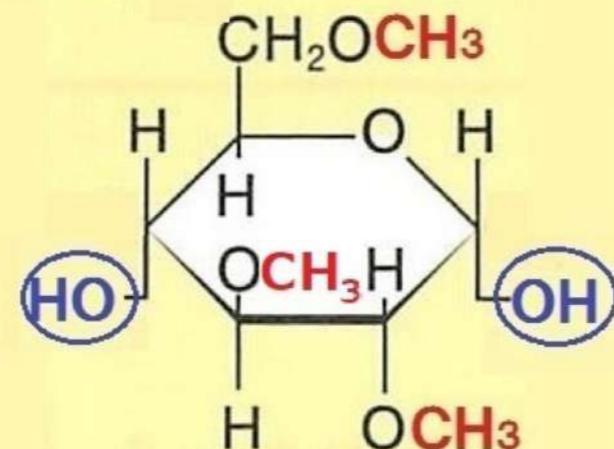
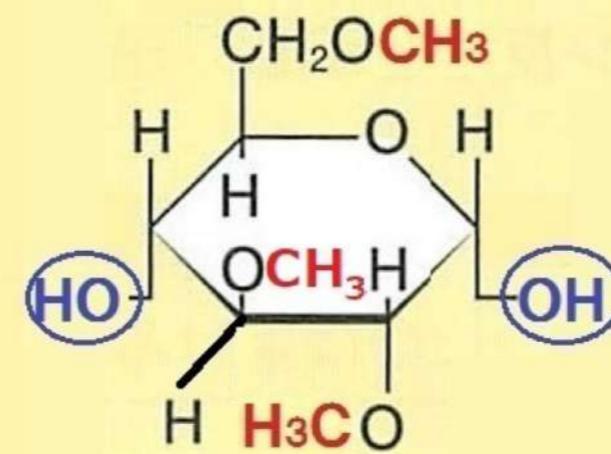
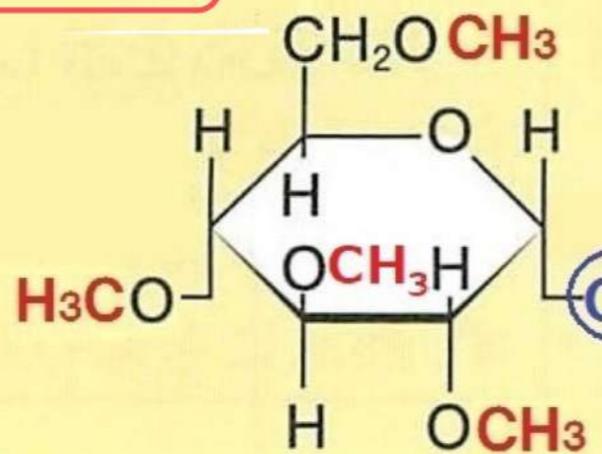
參考資料



参考資料

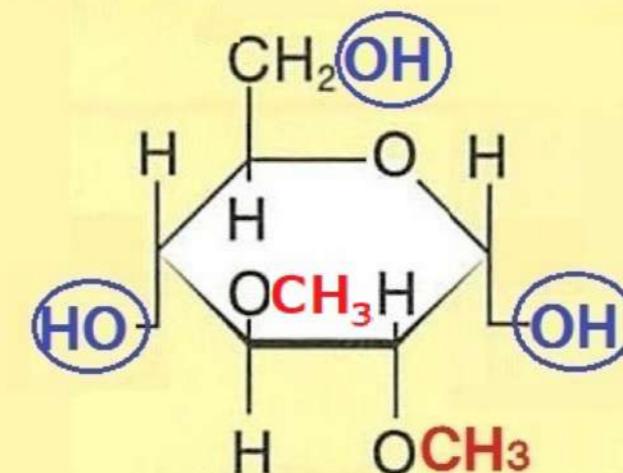
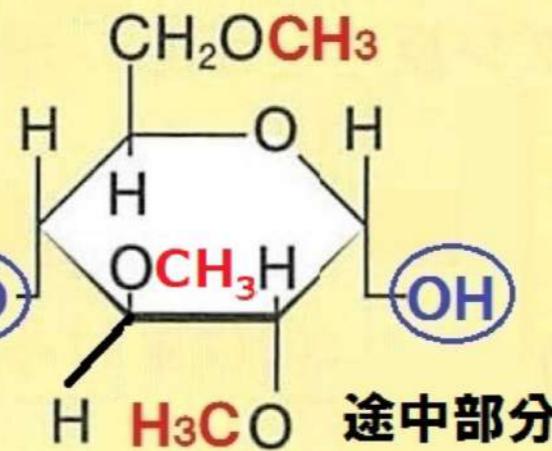


参考資料



枝分かれ部分
2か所がメチル化

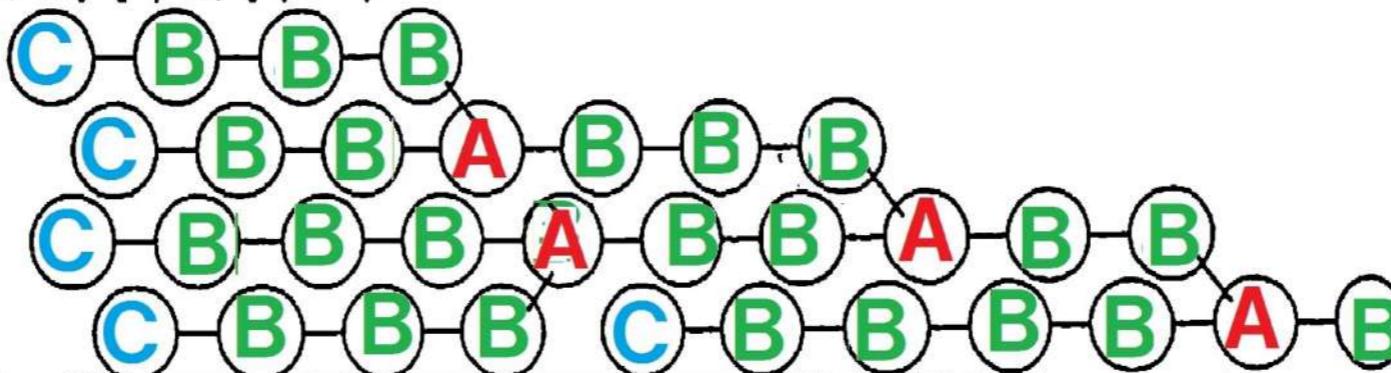
参考資料



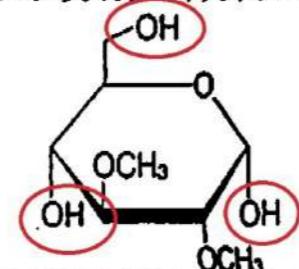
アセチル化は使えない。

参考資料

アミロペクチンのイメージ

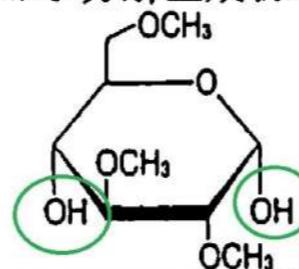


A部分から得られる
加水分解生成物A



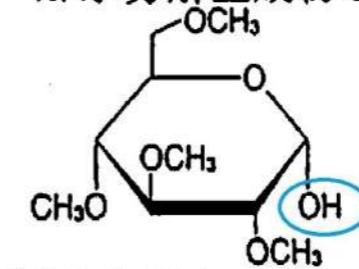
その数は
枝分かれ部分
の数を反映

B部分から得られる
加水分解生成物B



その数は
途中部分
の数を反映

C部分から得られる
加水分解生成物C



その数は
末端部分
の数を反映

V-2

問 i

V-2 アミノ酸、タンパク質-1

【解答】問i 問A 4 問B $a:3, b:2, c:4, d:1$
問ii 問A D:3, G:8 問B 3

【解説】知識① L-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が **反時計回り** に並んでいる。

知識② D-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が **順時計回り** に並んでいる。

知識③ また、不斉炭素原子に結合する 4 つの原子または原子団の任意の 2 つを入れ替えると、**鏡像体** になる。

V-2 アミノ酸、タンパク質-1

【解答】問i 問A 4 問B $a:3, b:2, c:4, d:1$

問ii 問A D:3, G:8 問B 3

【解説】知識① L-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**反時計回り**に並んでいる。

知識② D-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**時計回り**に並んでいる。

知識③ また、不斉炭素原子に結合する 4 つの原子または原子団の任意の 2 つを入れ替えると、 になる。

V-2 アミノ酸、タンパク質-1

【解答】問i 問A 4 問B $a:3, b:2, c:4, d:1$

問ii 問A D:3, G:8 問B 3

【解説】知識① L-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**反時計回り**に並んでいる。

知識② D-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**時計回り**に並んでいる。

知識③ また、不斉炭素原子に結合する4つの原子または原子団の任
意の2つを入れ替えると、**元の構造の鏡像異性体**になる。

V-2 アミノ酸、タンパク質-1

【解答】問i 問A 4 問B $\alpha:3, b:2, c:4, d:1$

問ii 問A D:3, G:8 問B 3

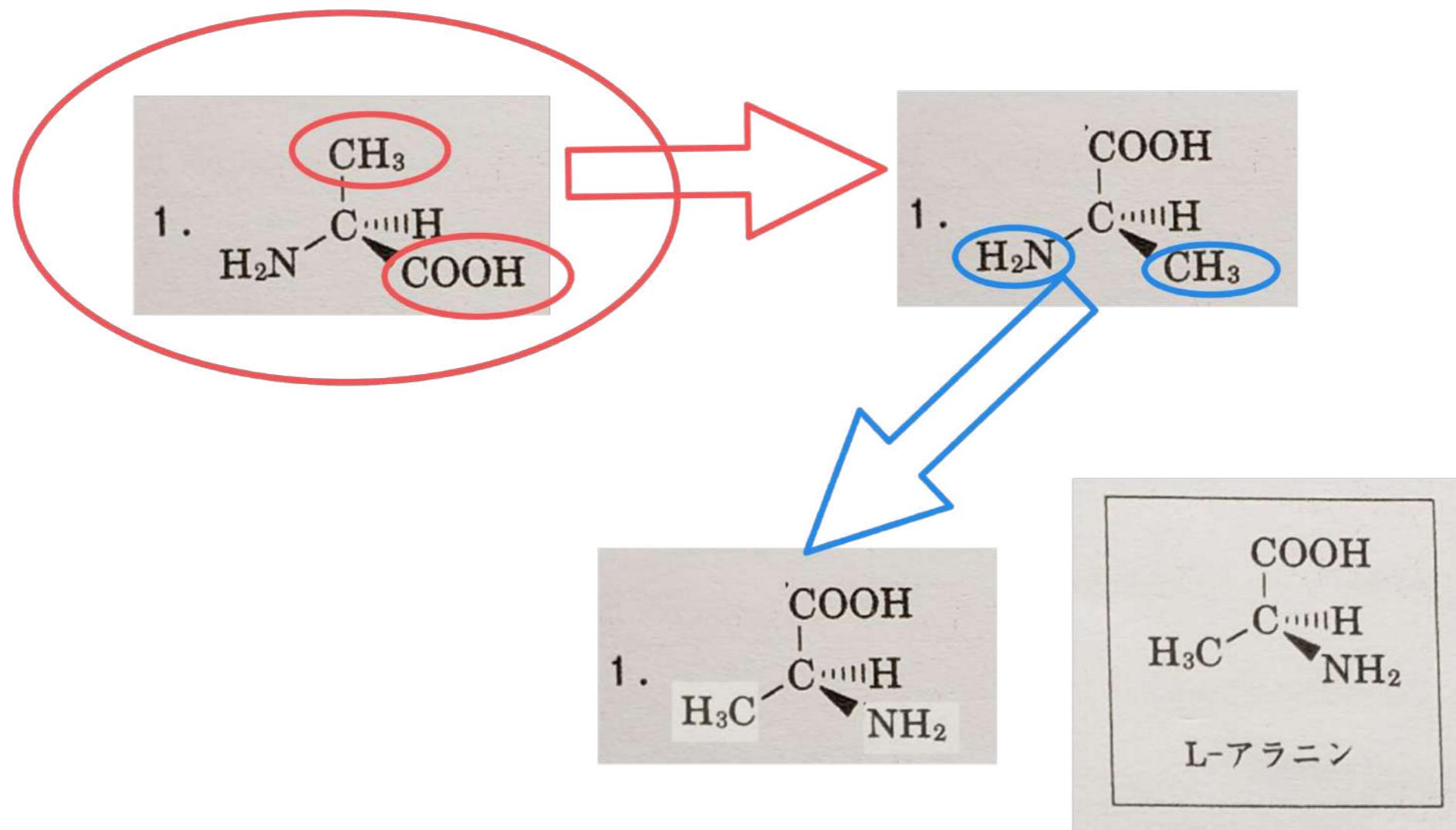
【解説】
知識① L-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**反時計回り**に並んでいる。
知識② D-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**時計回り**に並んでいる。

知識③ また、不斉炭素原子に結合する4つの原子または原子団の任意の2つを入れ替えると、**元の構造の鏡像異性体**になる。

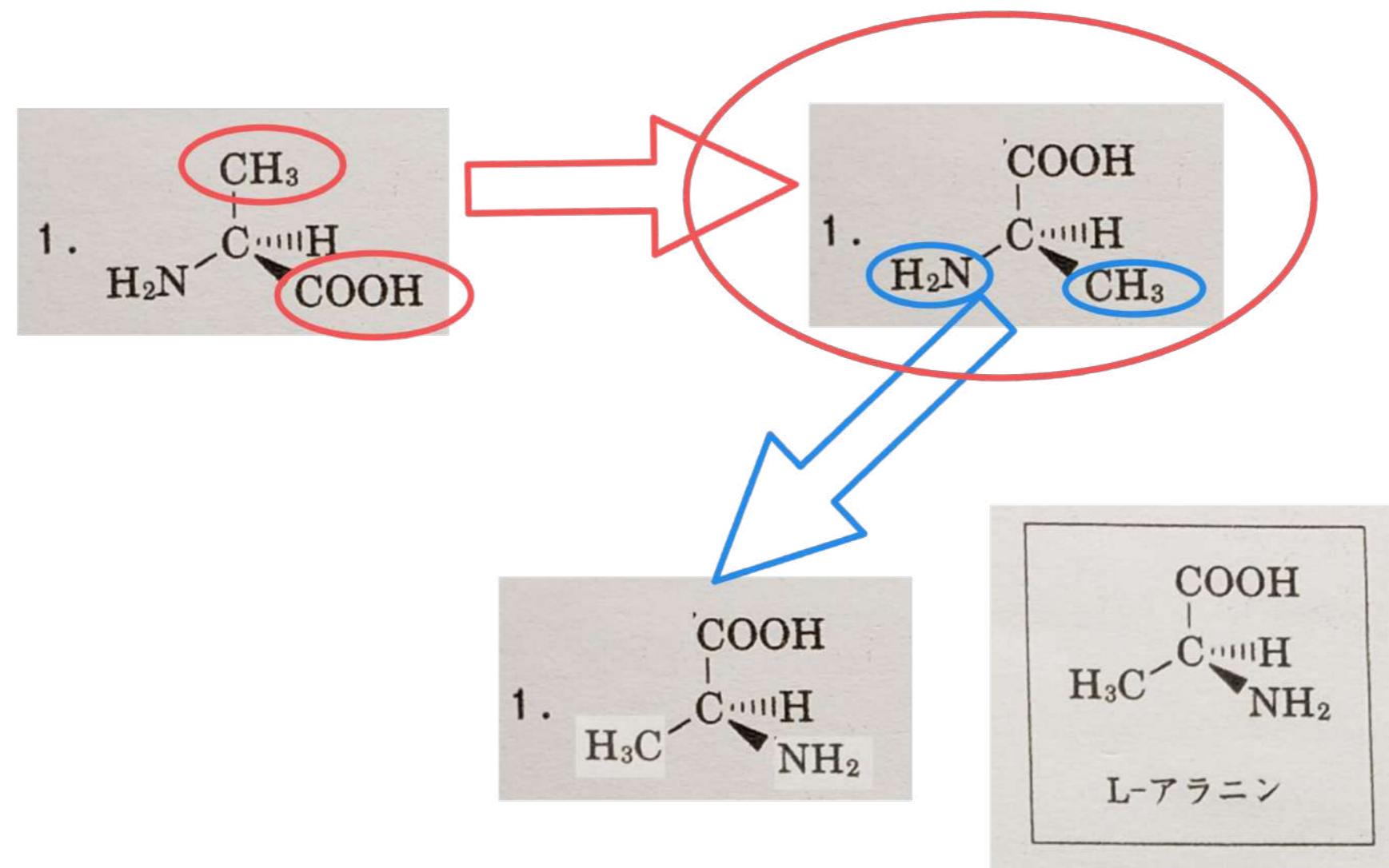
問Aをこれを使って解いてみよう。

問 i 問A

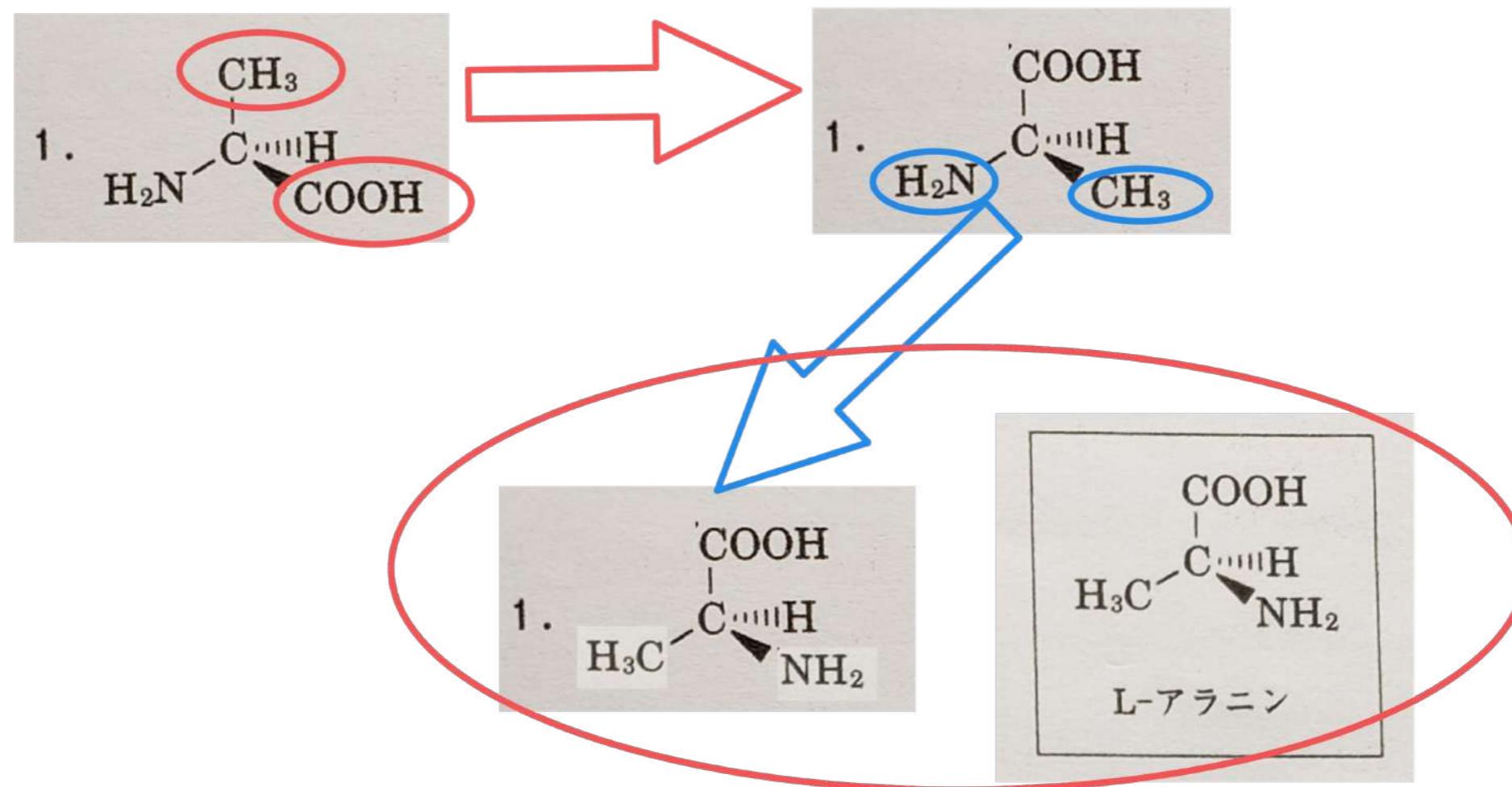
官能基を入れ替えて、題意のL-アラニンの構造に合わせる。
入れ替えが偶数なら『L-アラニン』、奇数なら『鏡像』。



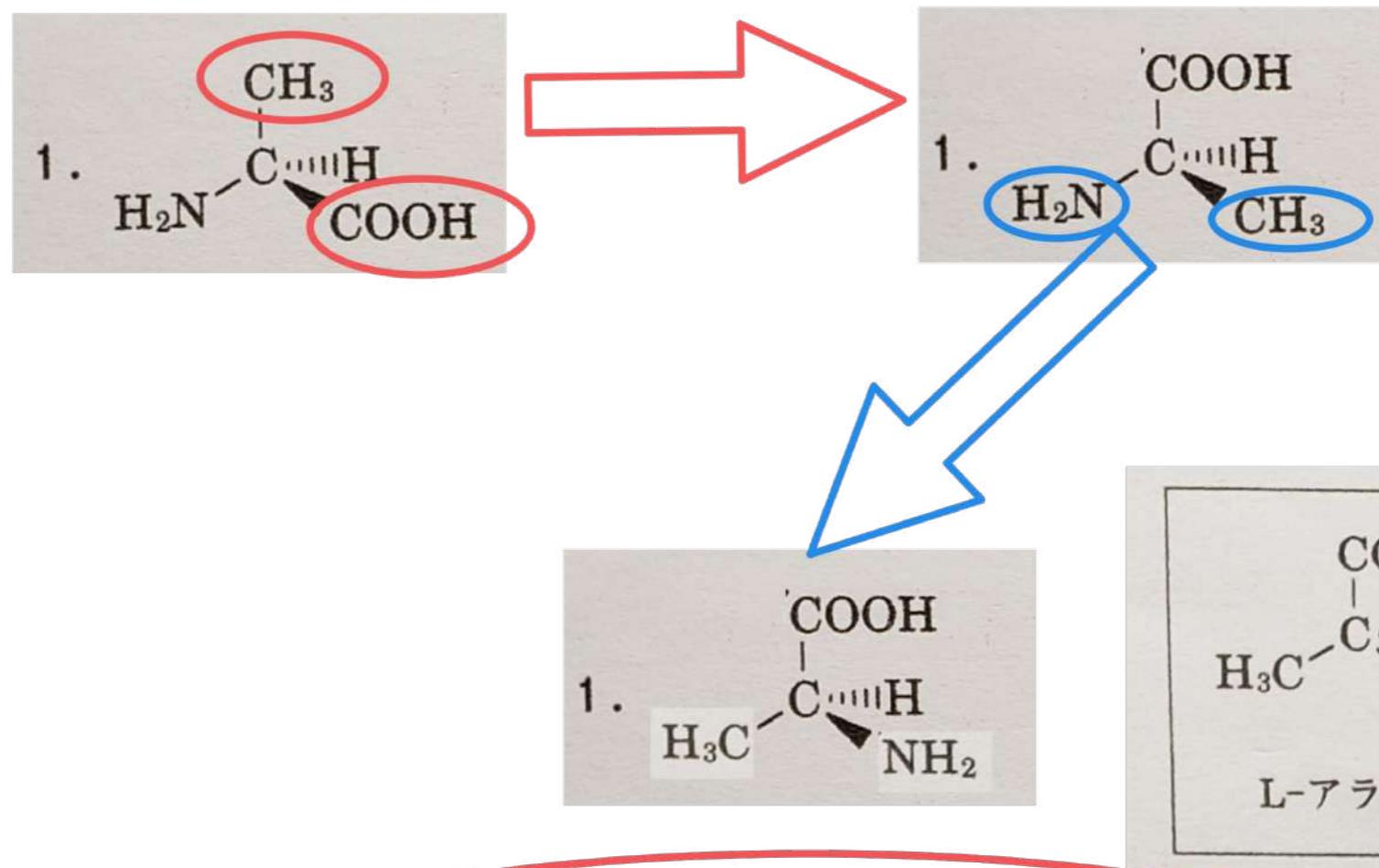
偶数回入れ替えたならL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



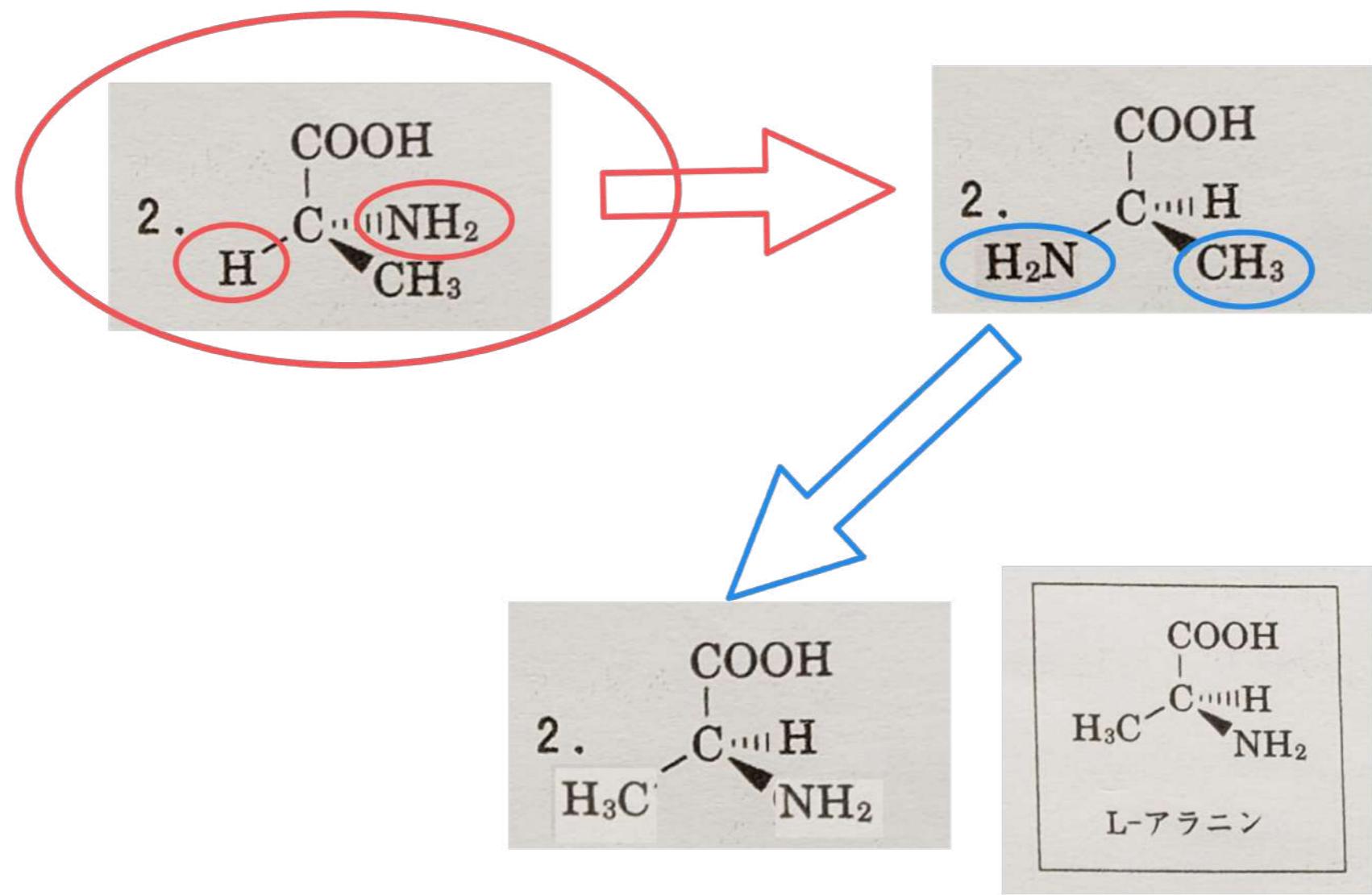
偶数回入れ替えたたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



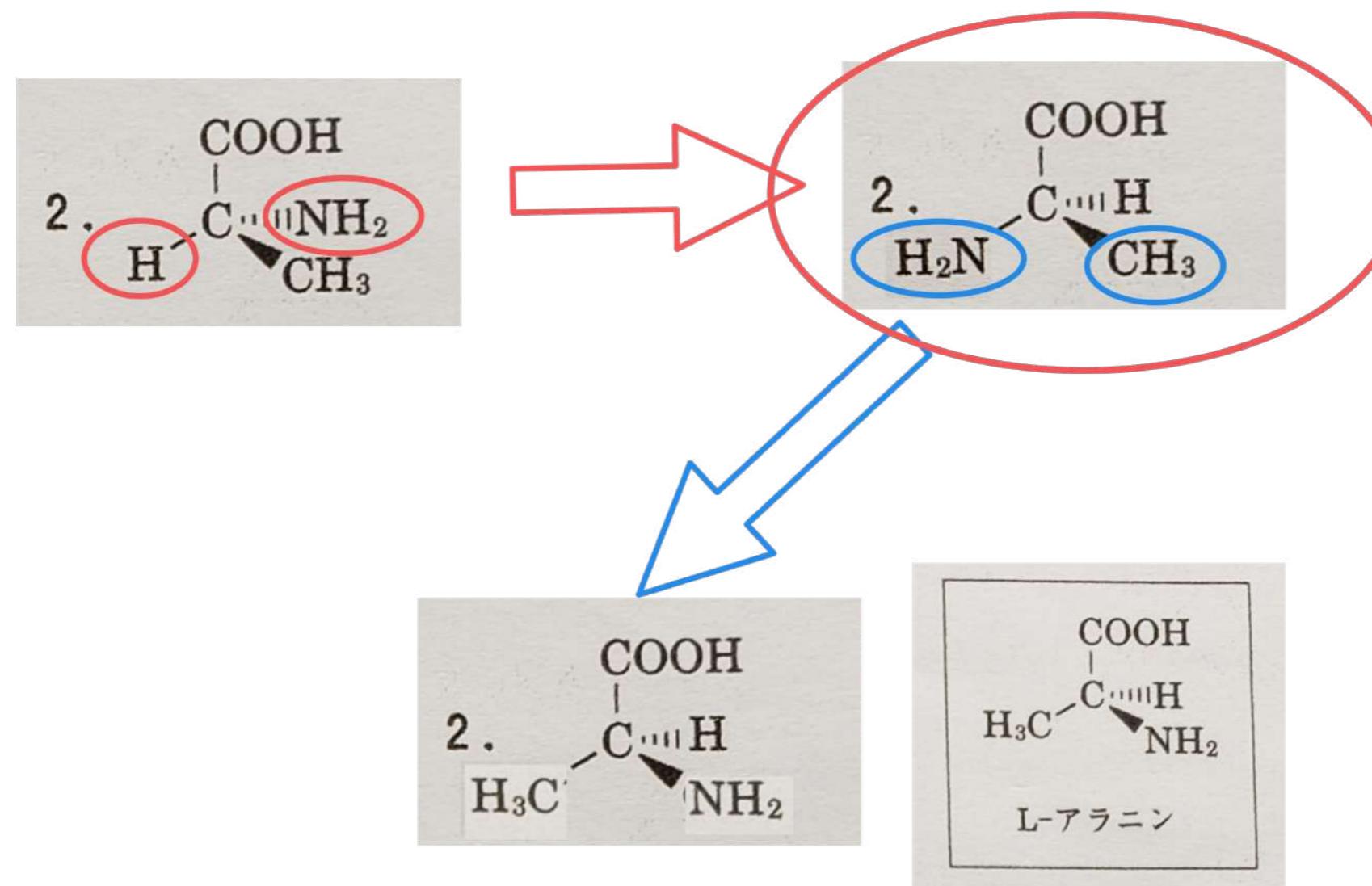
偶数回入れ替えたならL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



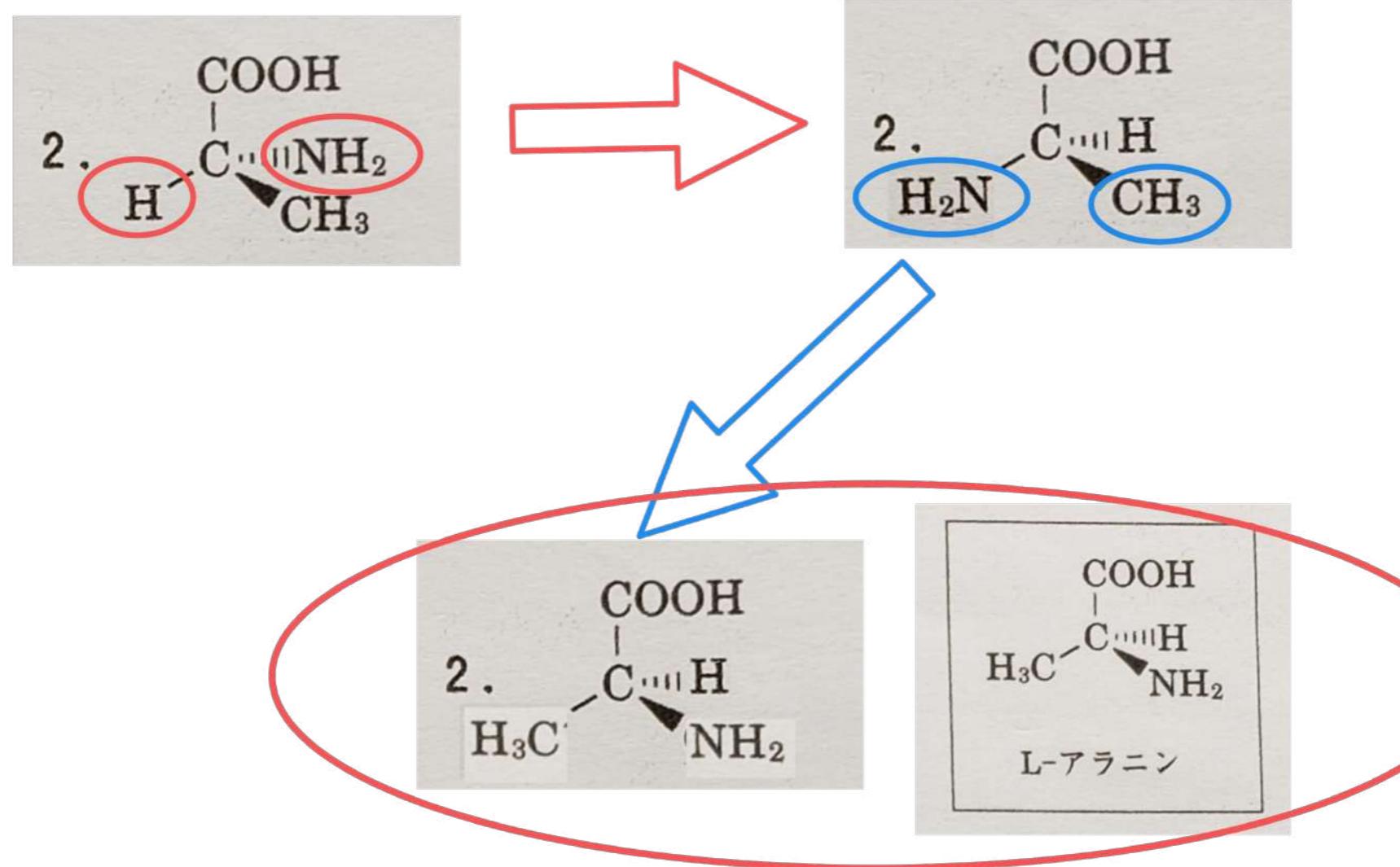
偶数回入れ替えたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



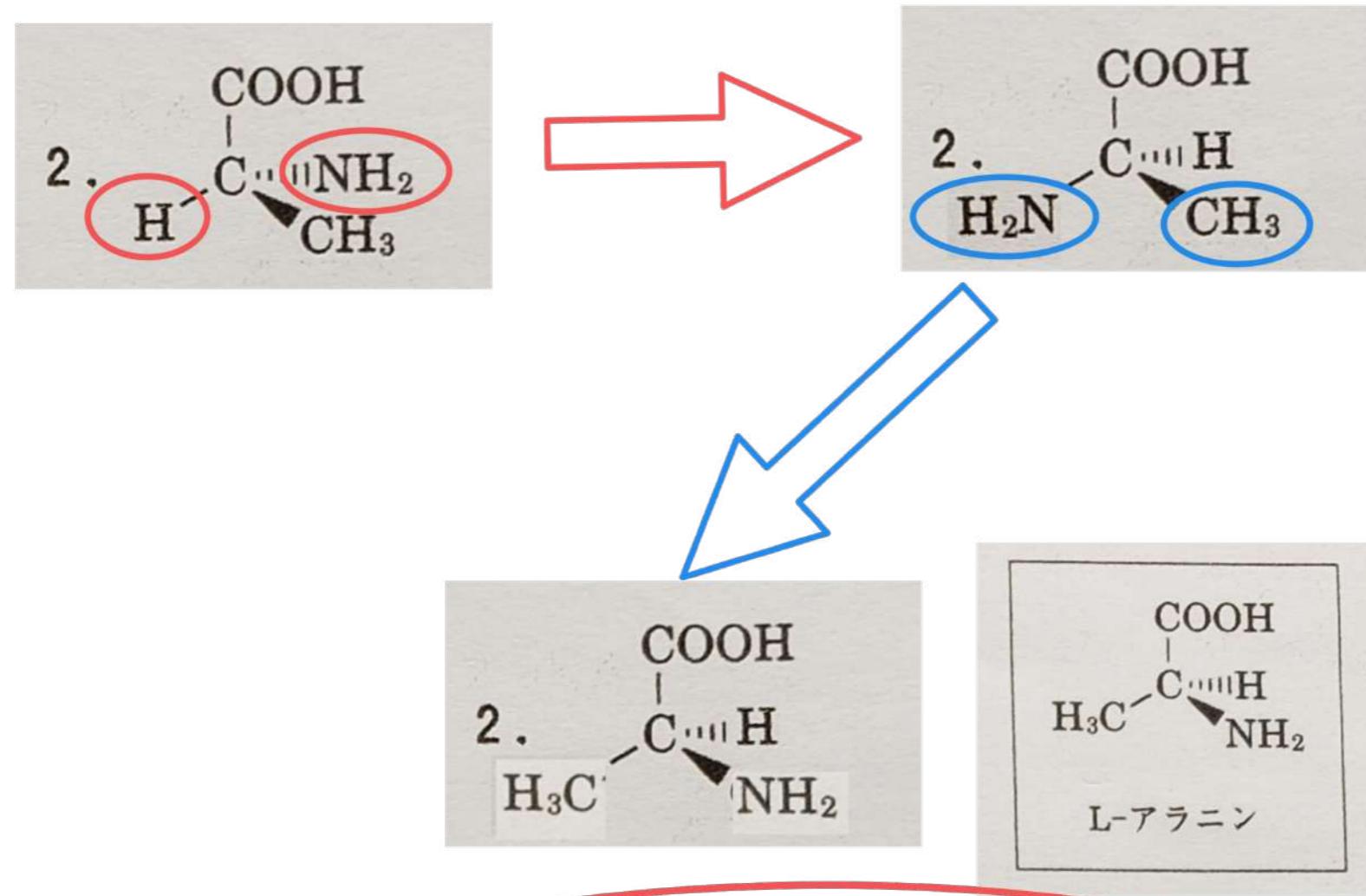
偶数回入れ替えたたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



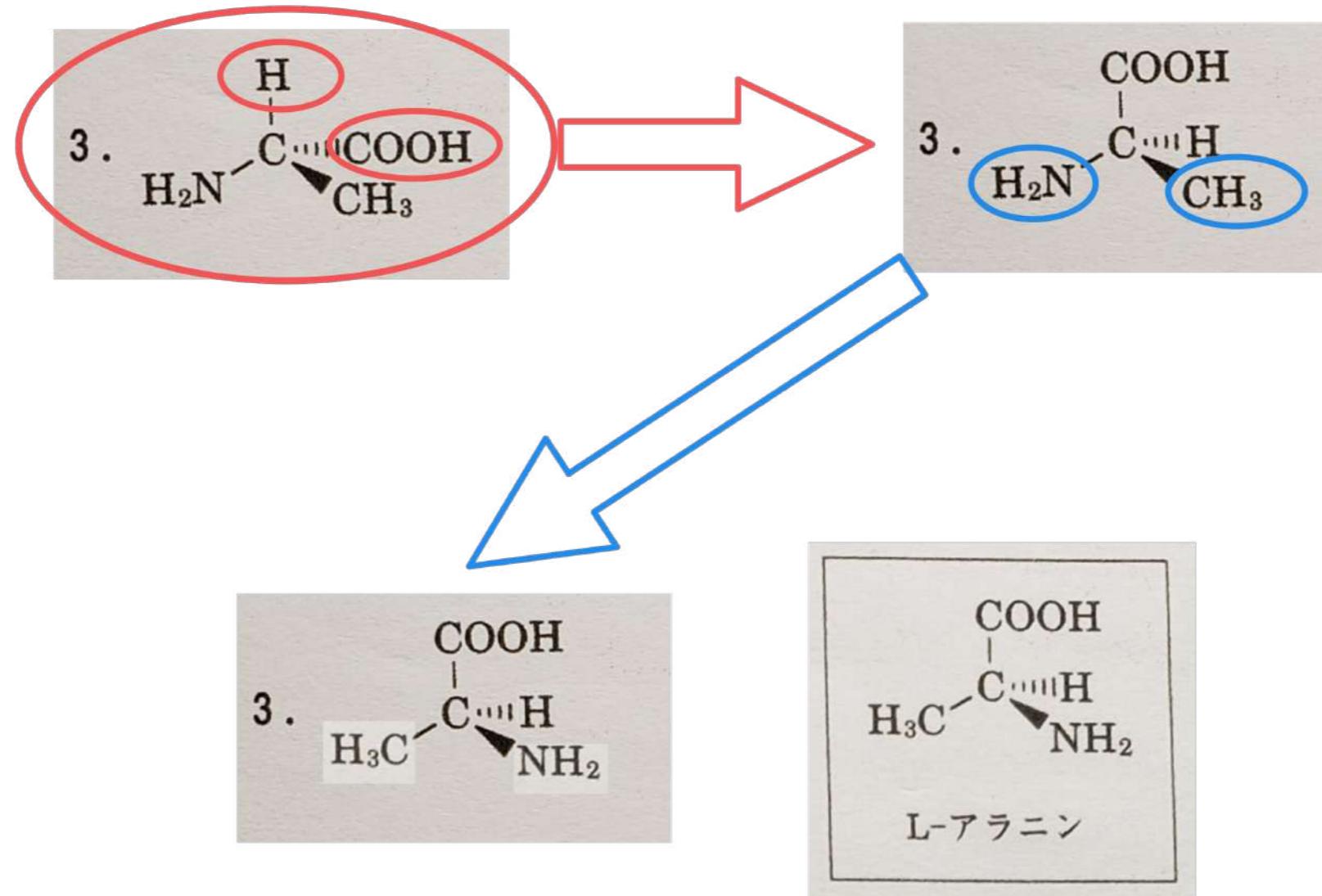
偶数回入れ替えたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



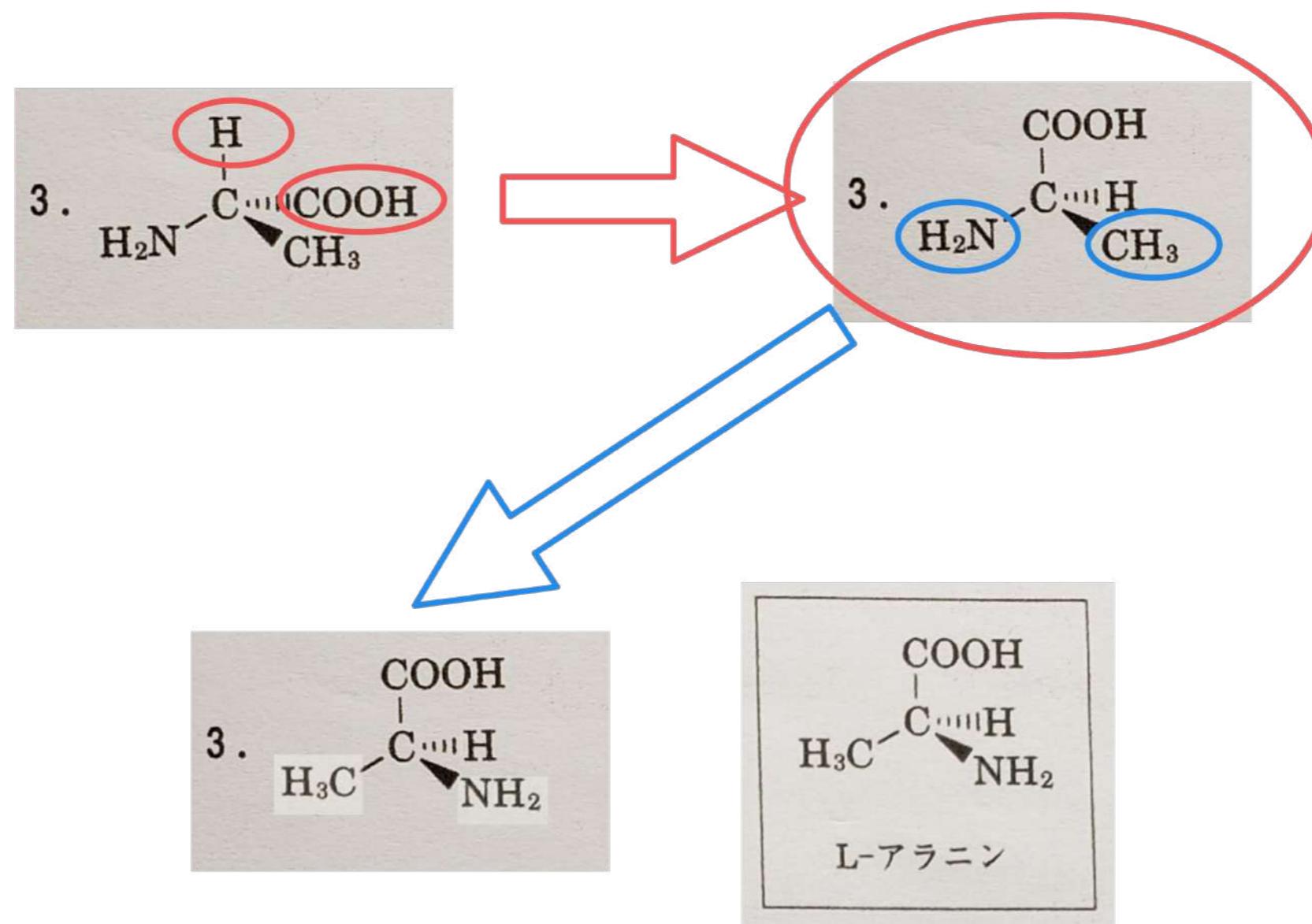
偶数回入れ替えたならL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



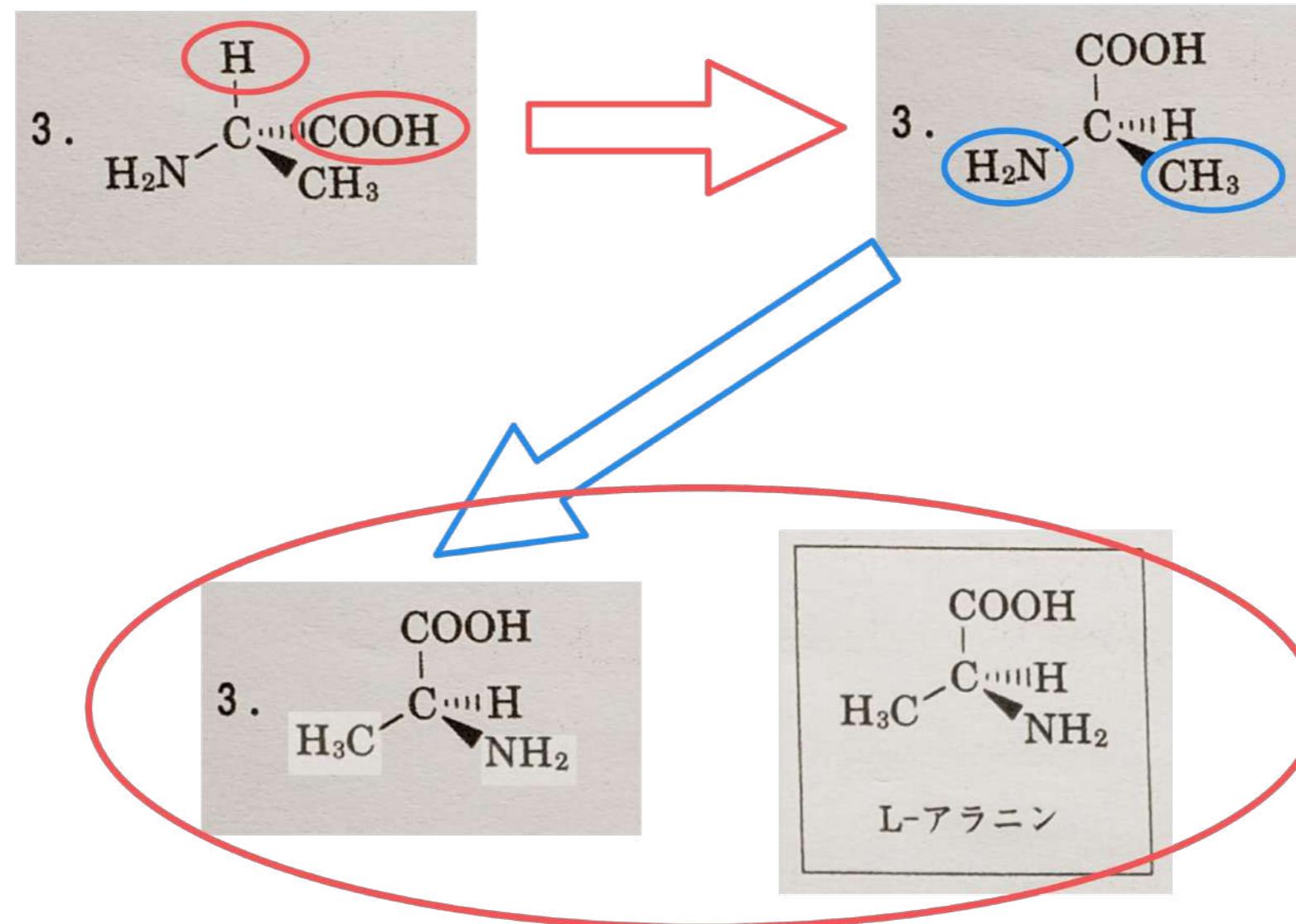
偶数回入れ替えたたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



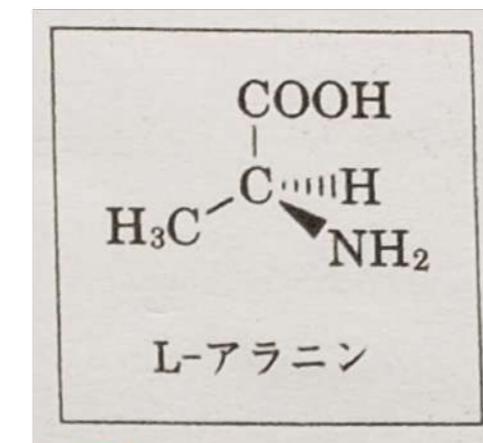
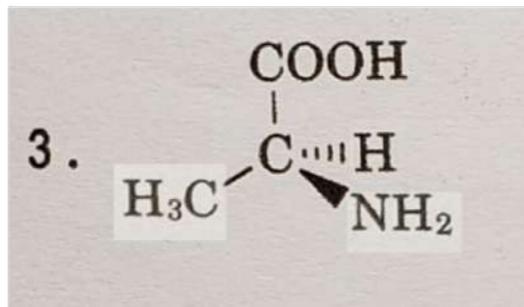
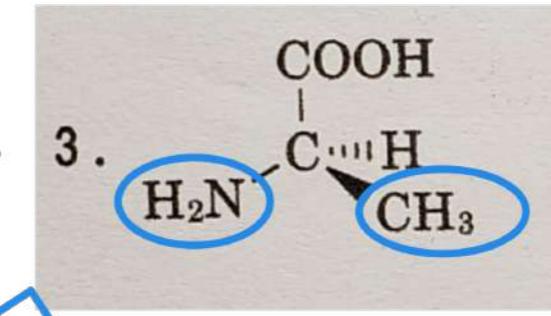
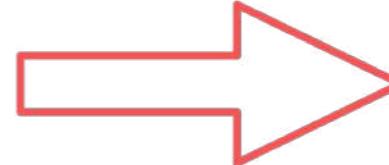
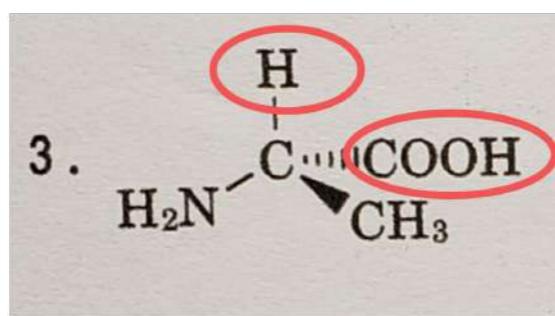
偶数回入れ替えたたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



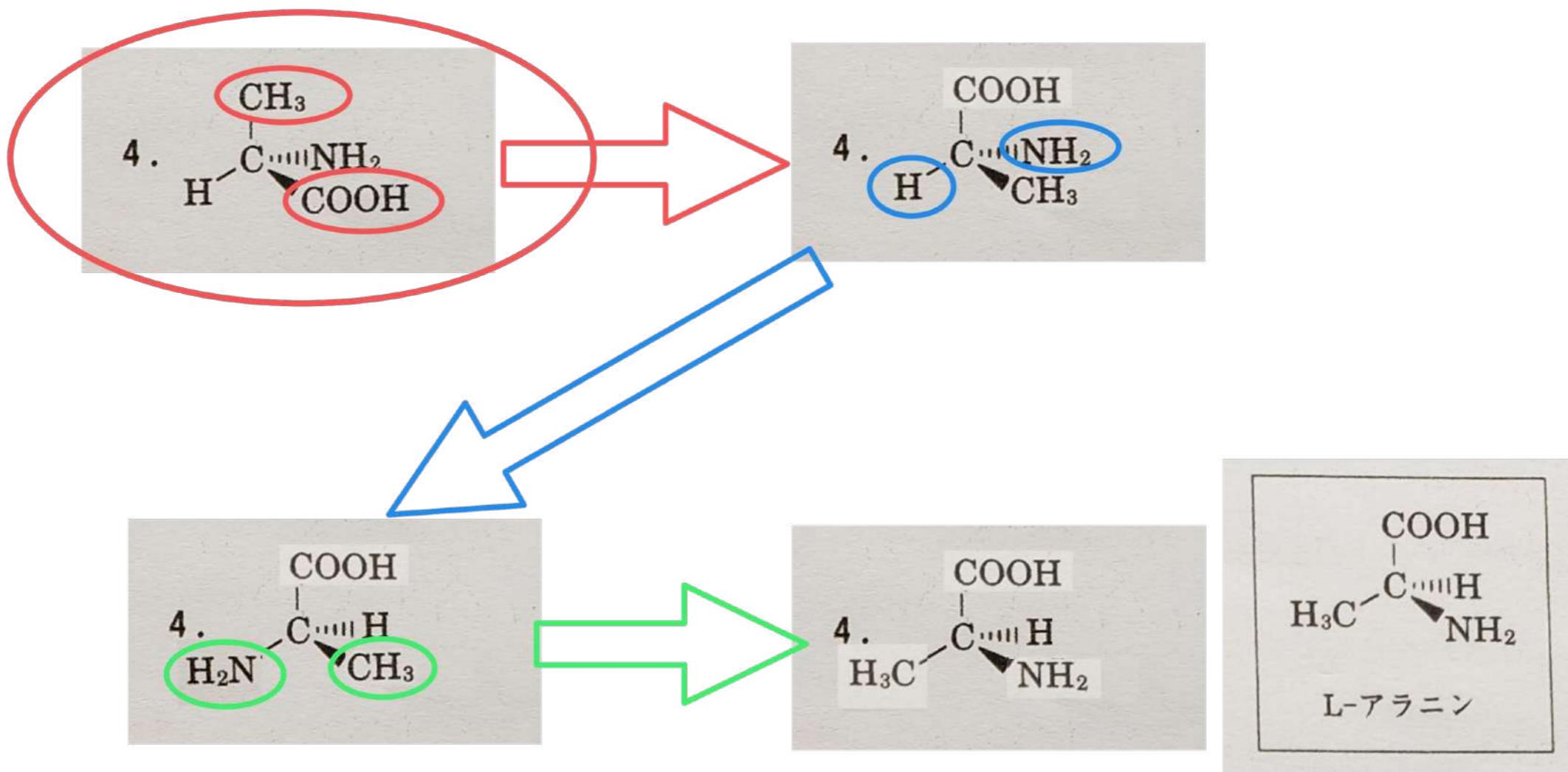
偶数回入れ替えたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



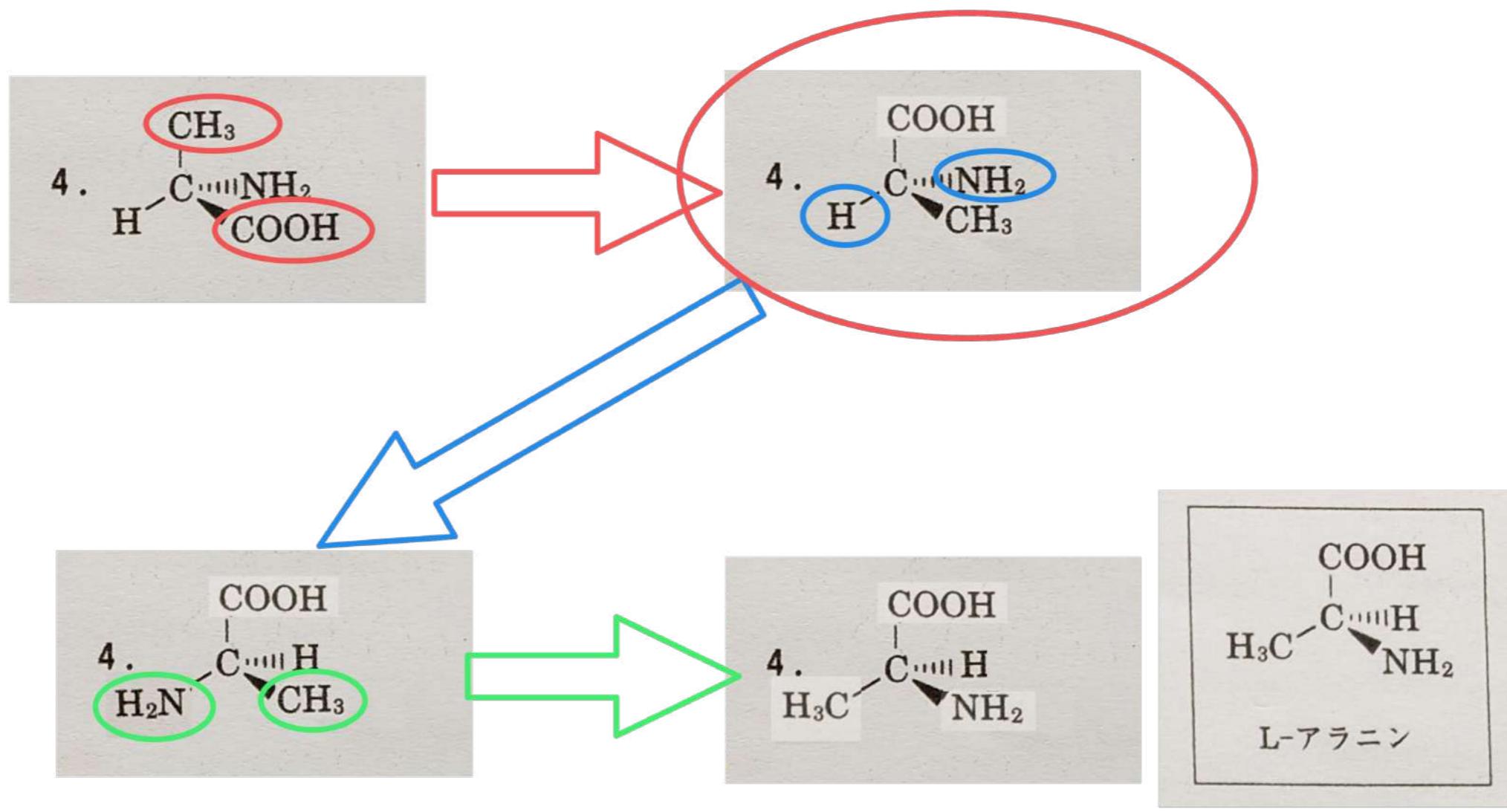
偶数回入れ替えたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



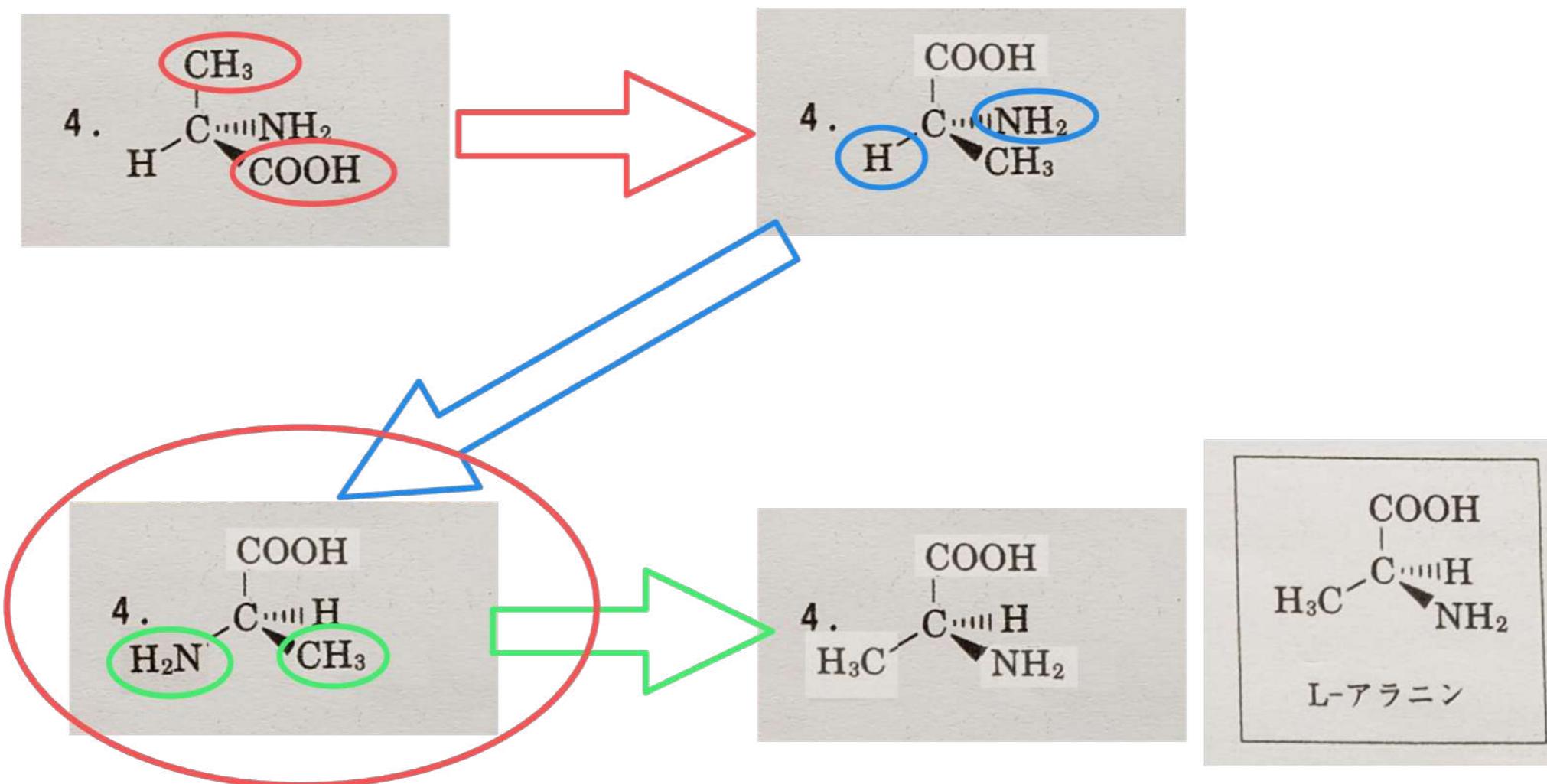
偶数回入れ替えたたらL-アラニン
要は、L-アラニン自身である！



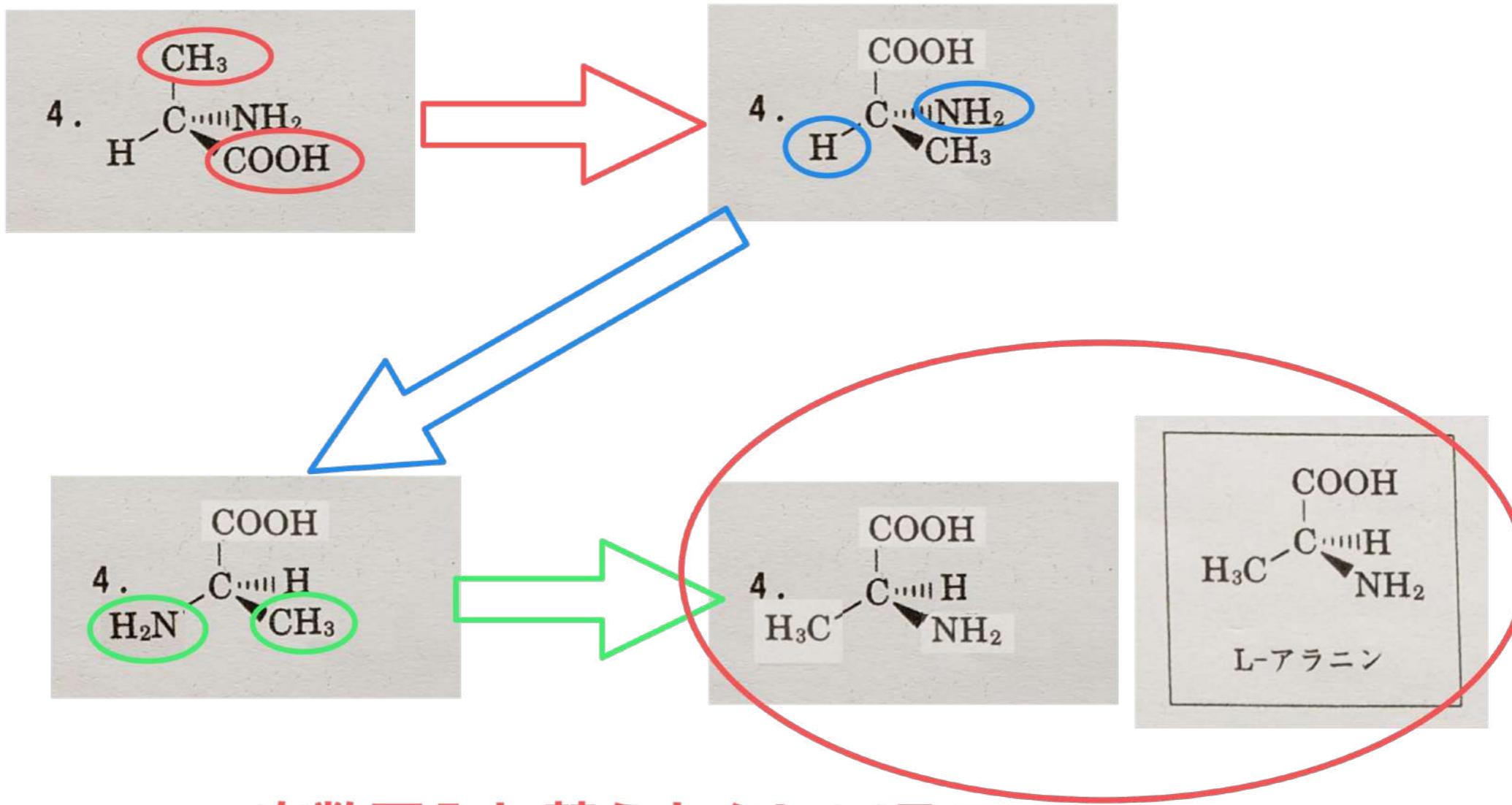
奇数回入れ替えたたらL-アラニン
すなわち、L-アラニンの鏡像体！



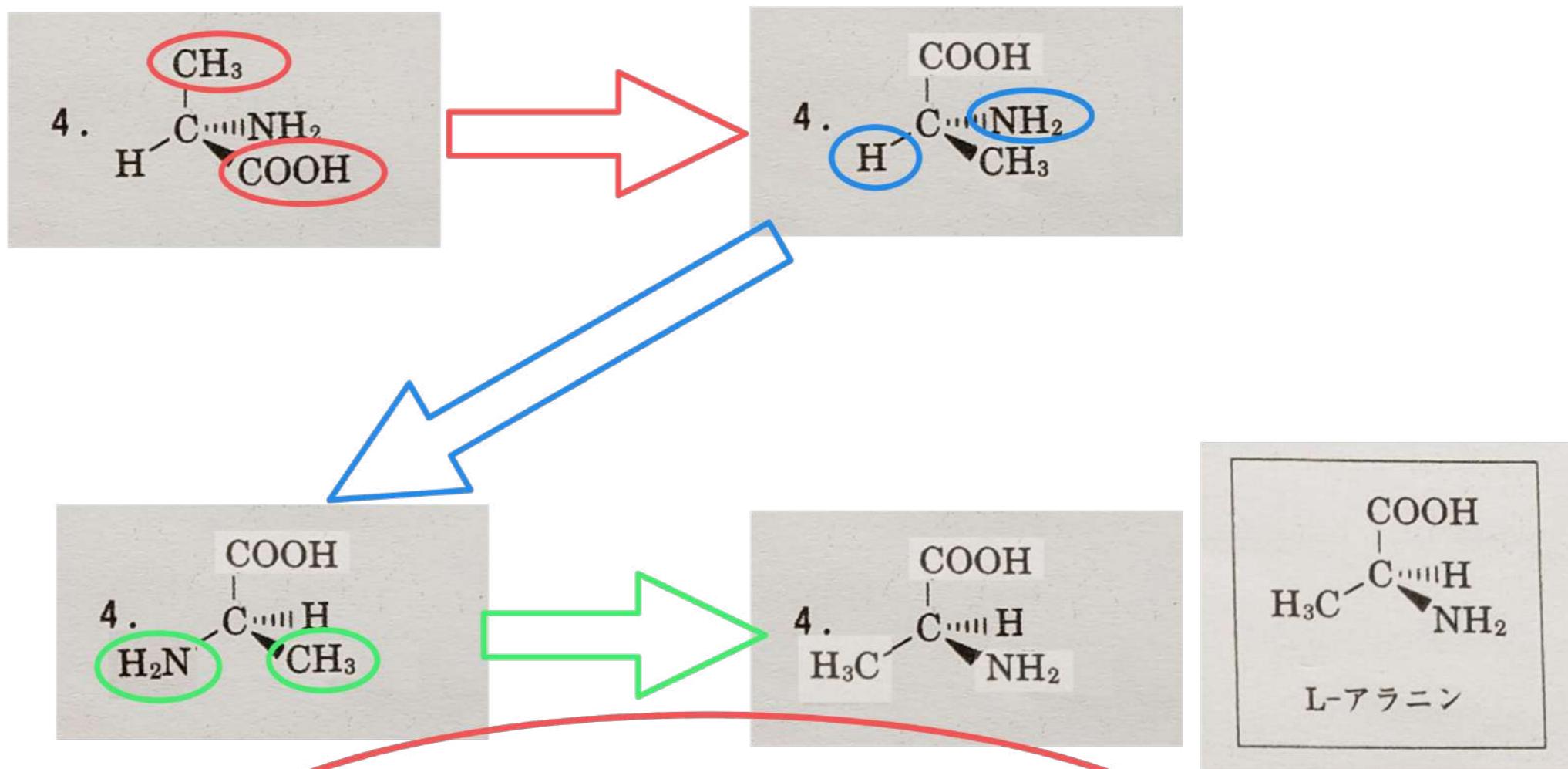
奇数回入れ替えたたらL-アラニン
すなわち、L-アラニンの鏡像体！



奇数回入れ替えたたらL-アラニン
すなわち、L-アラニンの鏡像体！



奇数回入れ替えたたらL-アラニン
すなわち、L-アラニンの鏡像体！

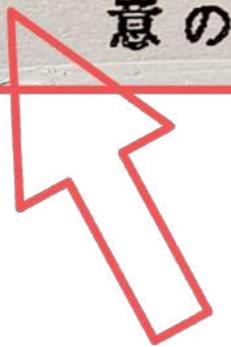


奇数回入れ替えたたらL-アラニン
すなわち、L-アラニンの鏡像体！

V-2 アミノ酸、タンパク質-1

【解答】問i 問A 4 問B α :3, b :2, c :4, d :1
問ii 問A D:3, G:8 問B 3

【解説】
知識① L-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**反時計回り**に並んでいる。
知識② D-アラニンは、水素原子を紙面の奥においたとき、
アミノ基→カルボキシ基→メチル基が**時計回り**に並んでいる。
知識③ また、不斉炭素原子に結合する4つの原子または原子団の任
意の2つを入れ替えると、**元の構造の鏡像異性体**になる。



問Bをこれらを使って解いてみよう。

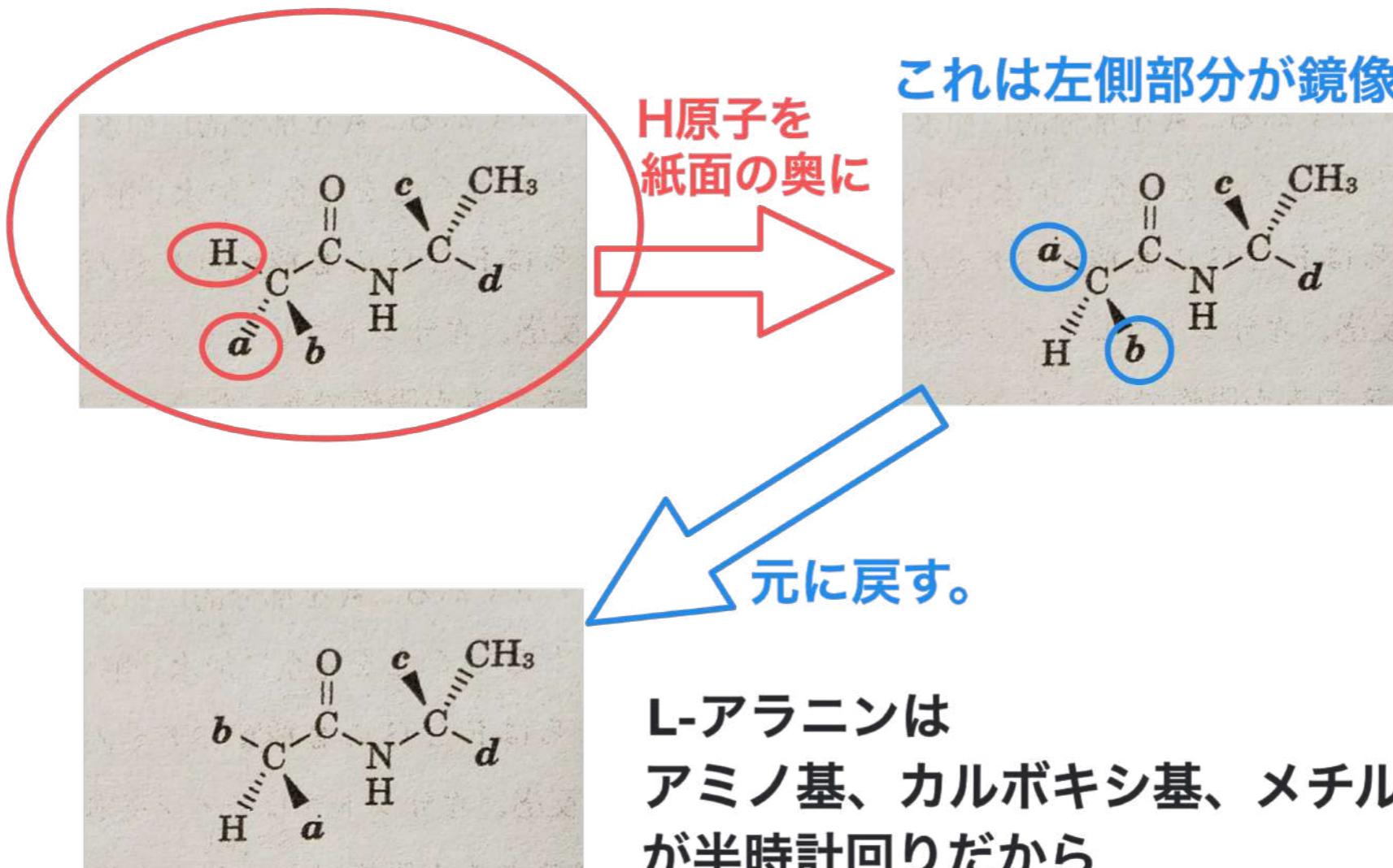
左側部分について

問B

考え方の一例

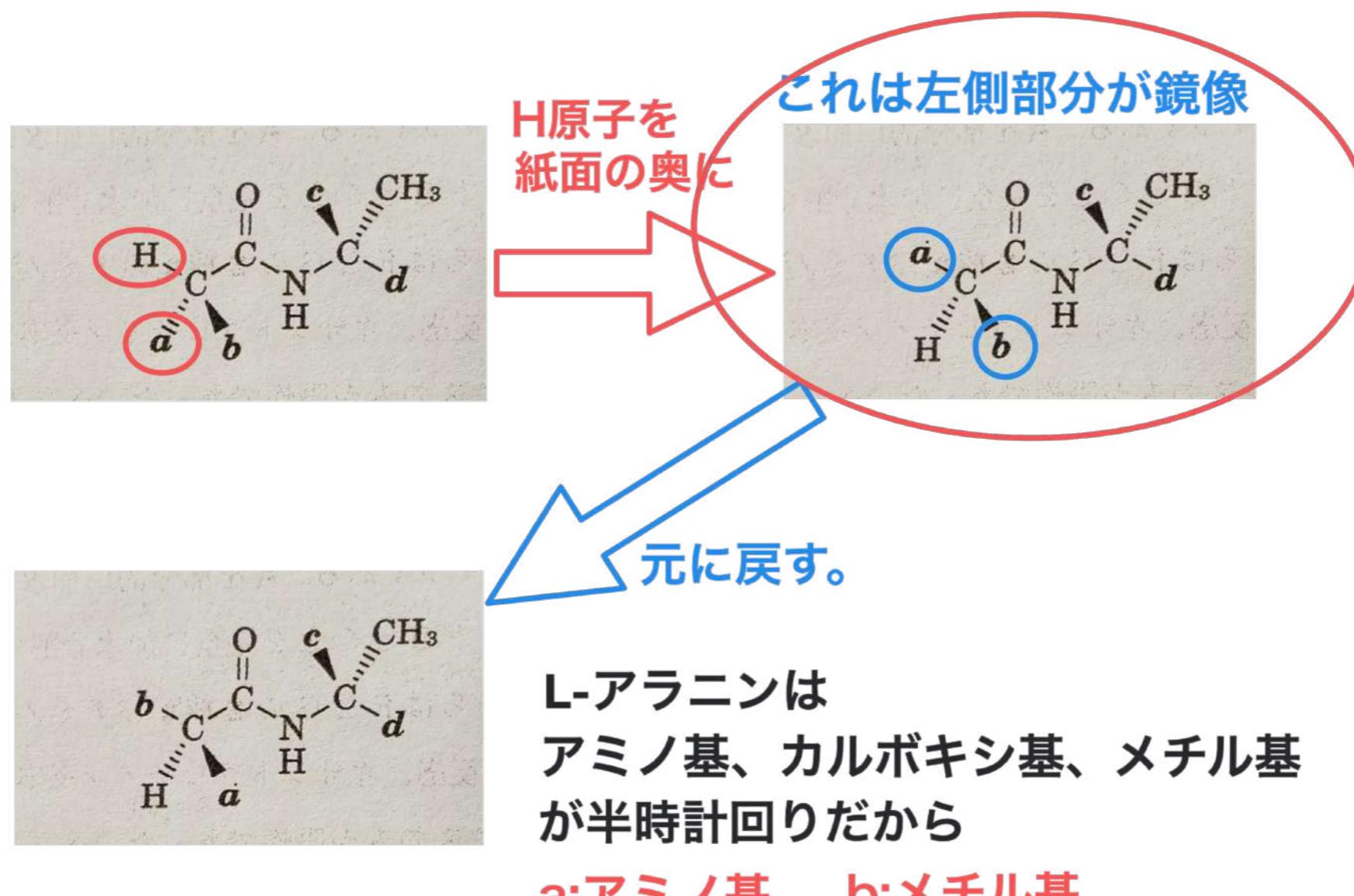
左側については、H原子を紙面の奥に配置して、さらに元に戻してから、並び方向を考える。

左側部分について

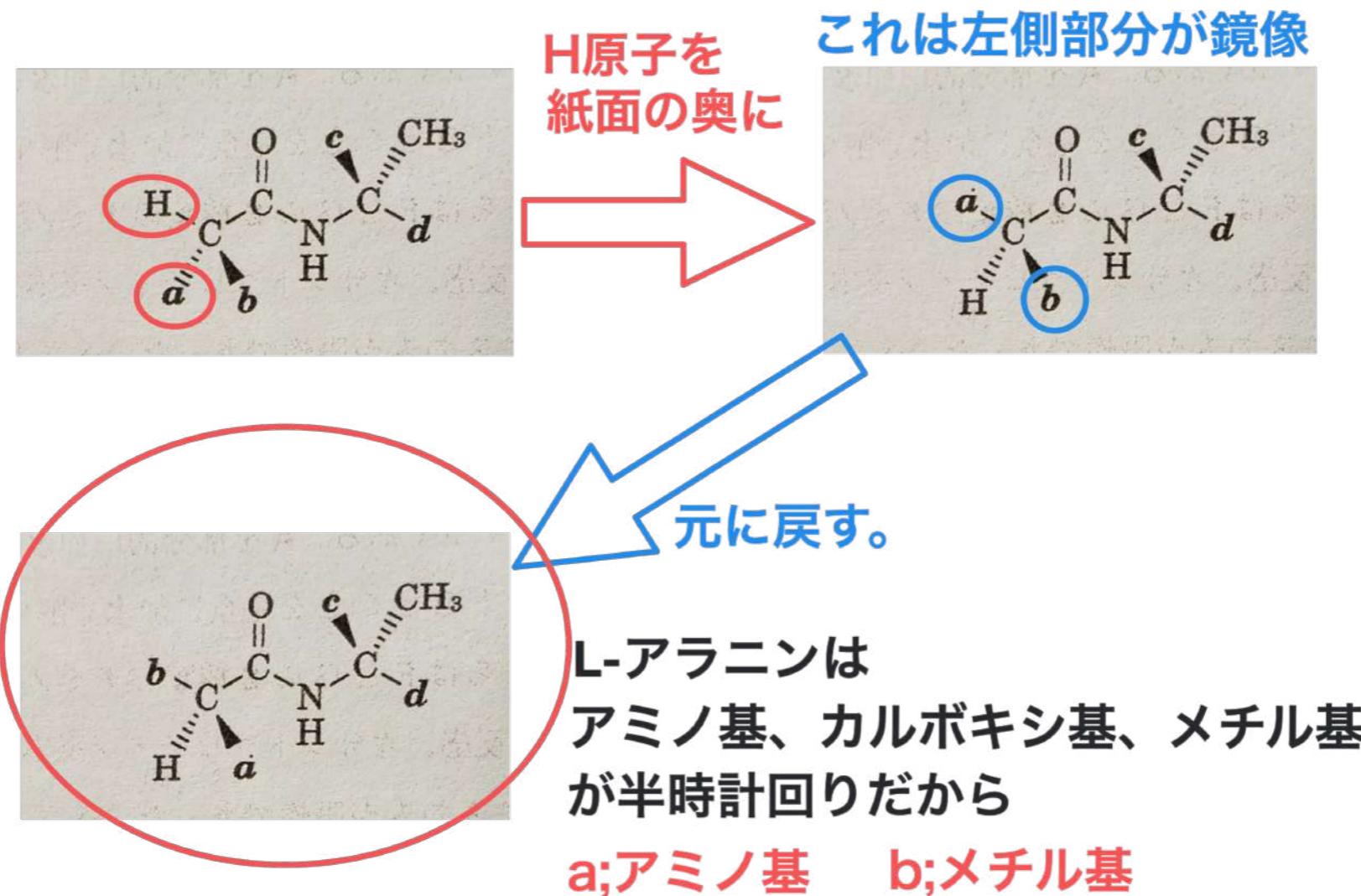


L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから

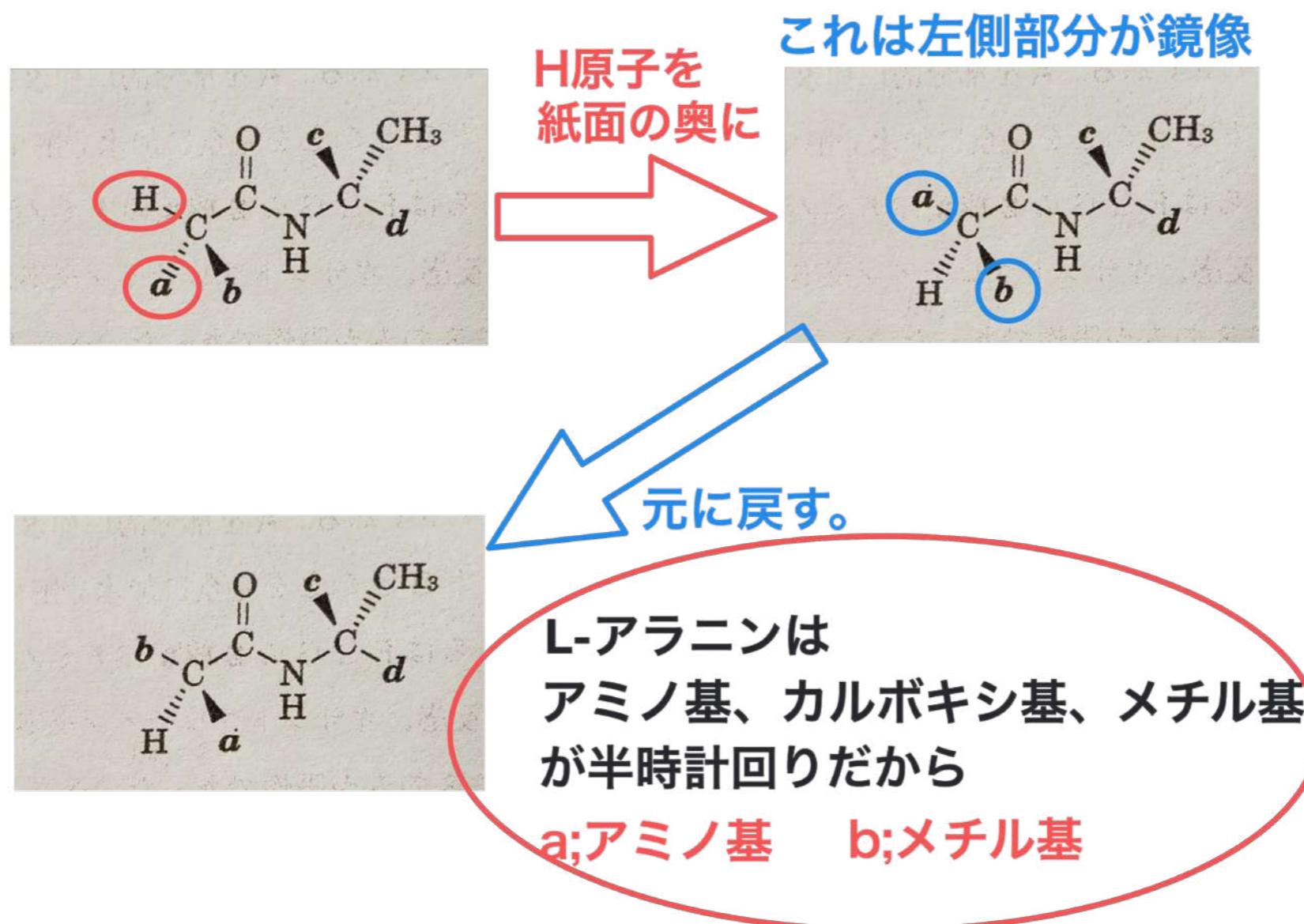
左側部分について



左側部分について



左側部分について



右側部分について

問B

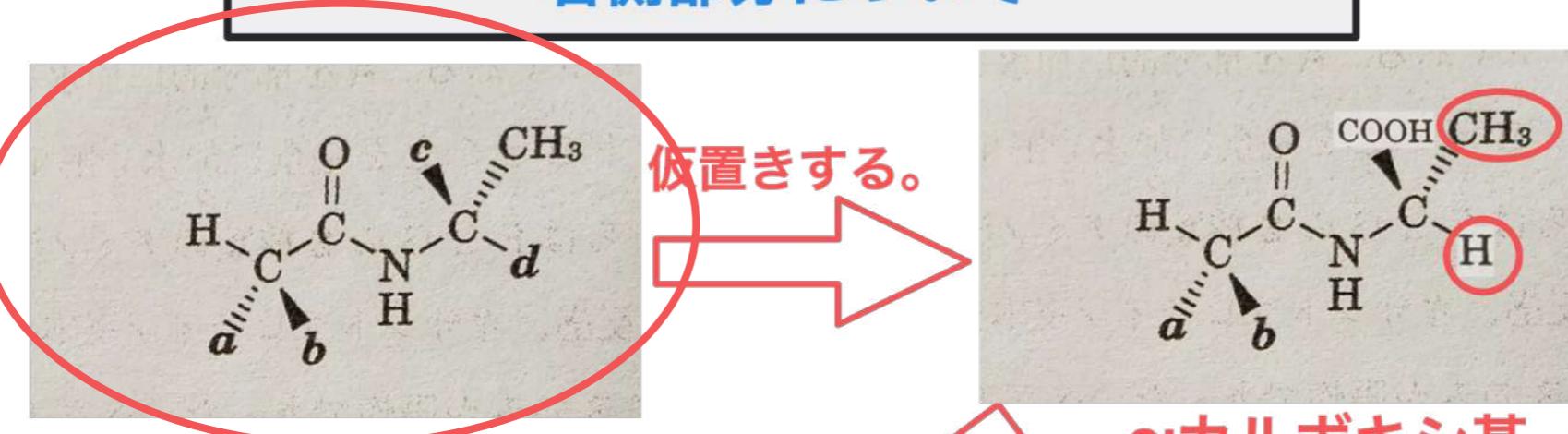
考え方の一例

左側については、H原子を紙面の奥に配置して、さらに元に戻してから、並び方向を考える。

考え方の一例

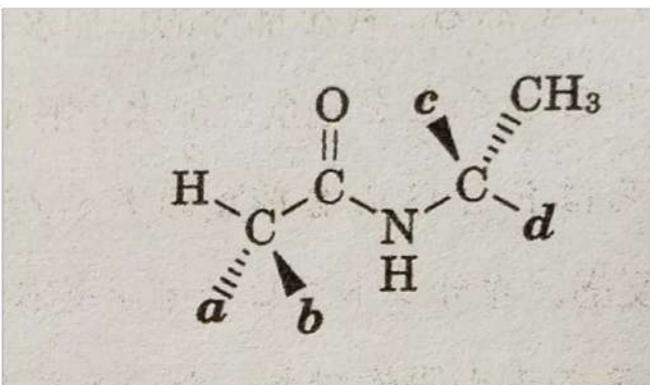
右側については、仮の配置を設定し、H原子を紙面の奥に配置して、さらに元に戻してから、並び方向を考える。

右側部分について

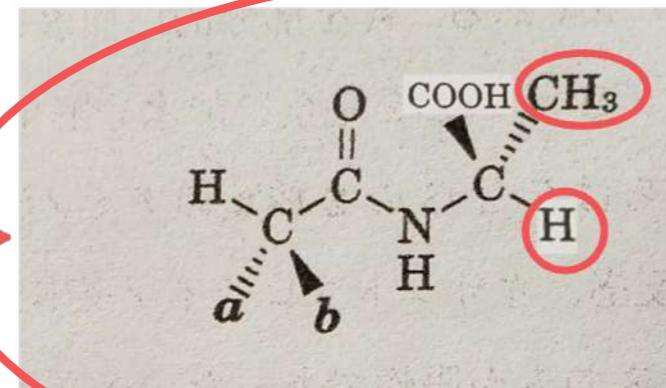


L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから
上記の配列はL-アラニン

右側部分について



仮置きする。



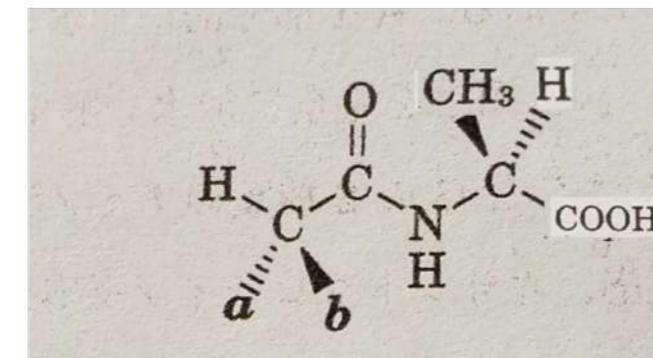
c;カルボキシ基 d;水素原子



これは右側部分が鏡像

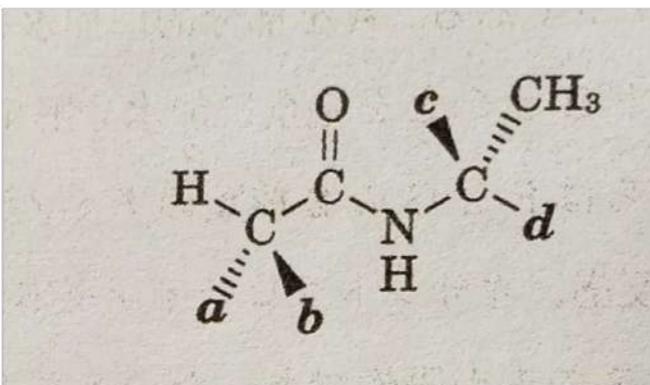
H原子を
紙面の奥に

元に戻す

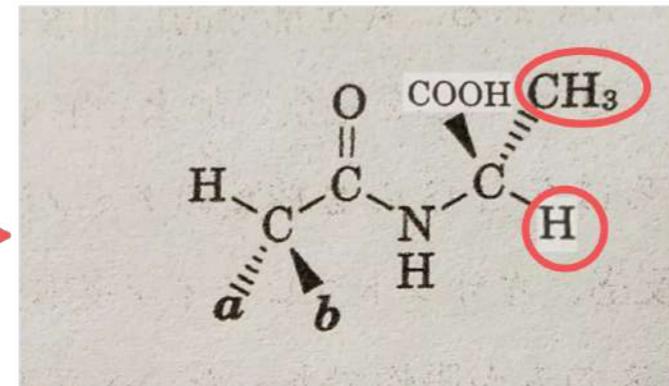


L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから
上記の配列はL-アラニン

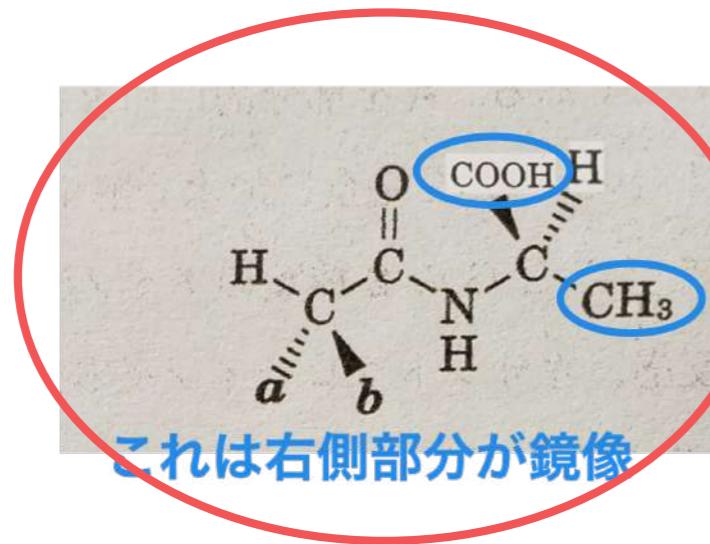
右側部分について



仮置きする。

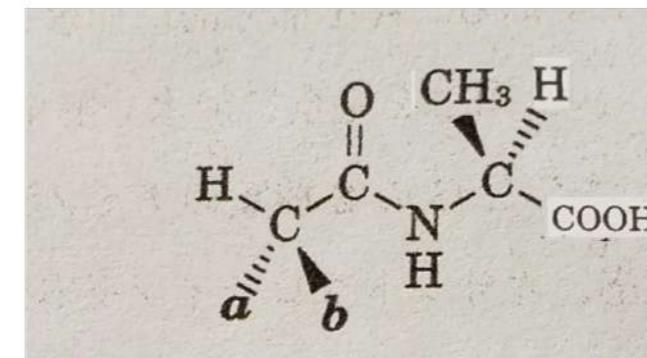


c;カルボキシ基 d;水素原子



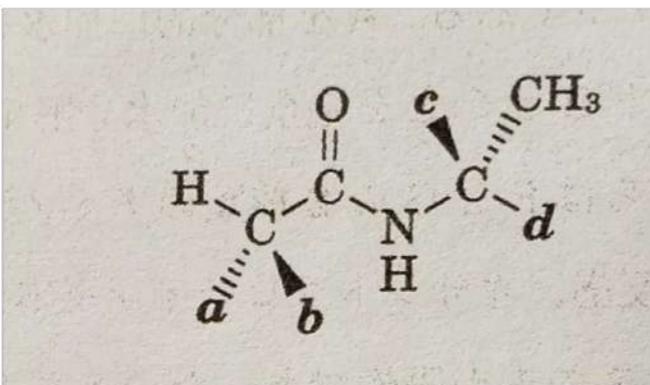
H原子を
紙面の奥に

元に戻す

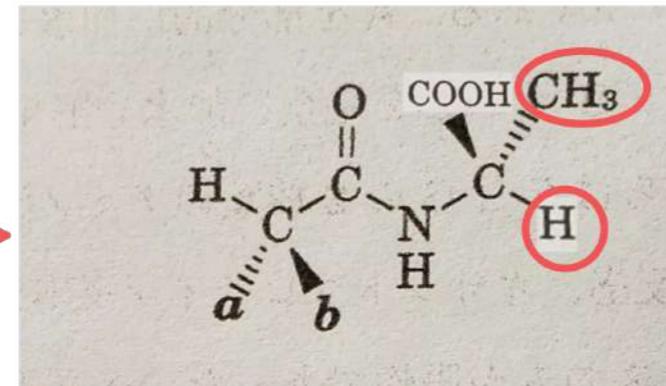


L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから
上記の配列はL-アラニン

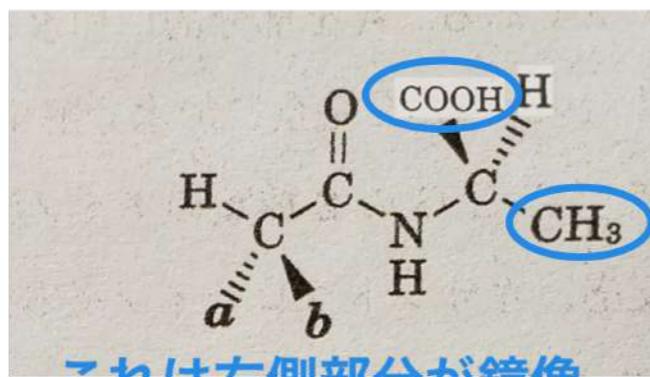
右側部分について



仮置きする。



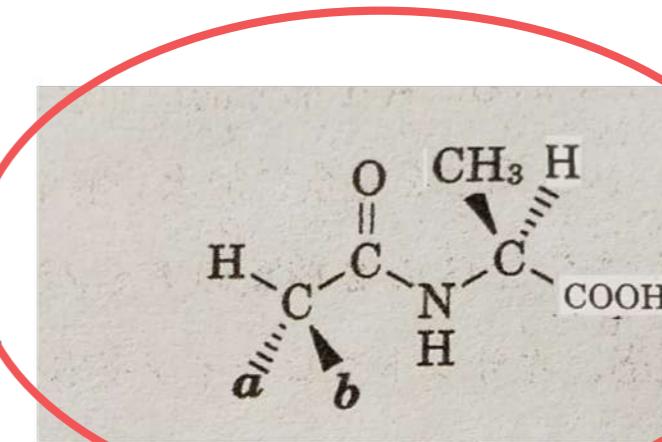
c;カルボキシ基 d;水素原子



これは右側部分が鏡像

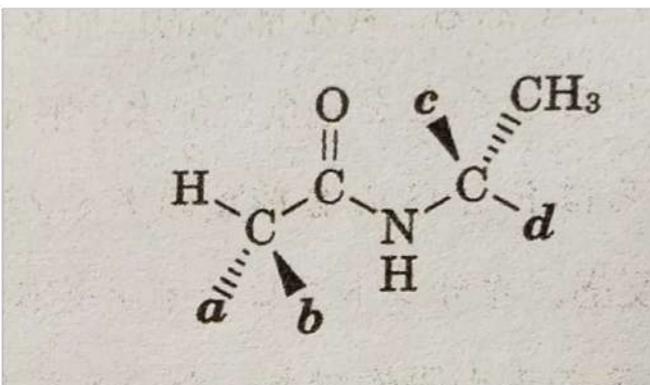
H原子を
紙面の奥に

元に戻す

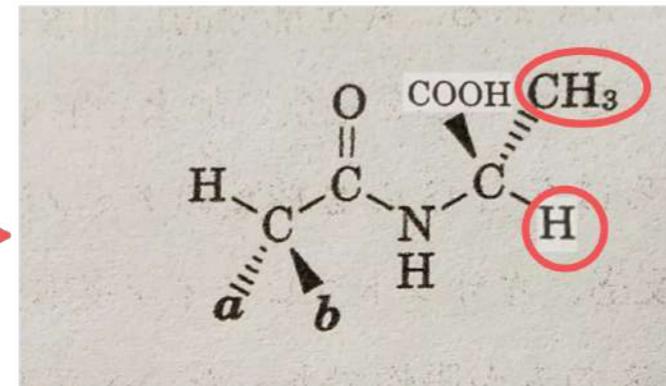


L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから
上記の配列はL-アラニン

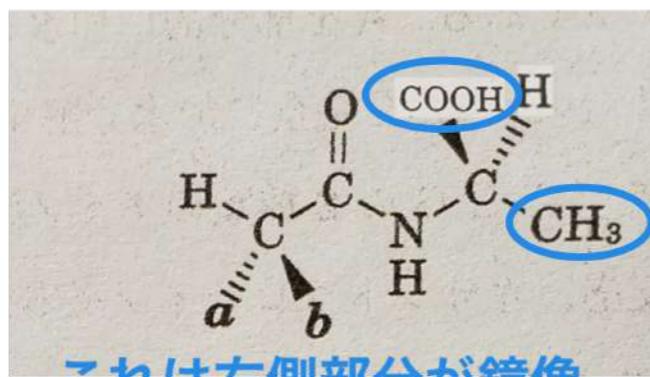
右側部分について



仮置きする。

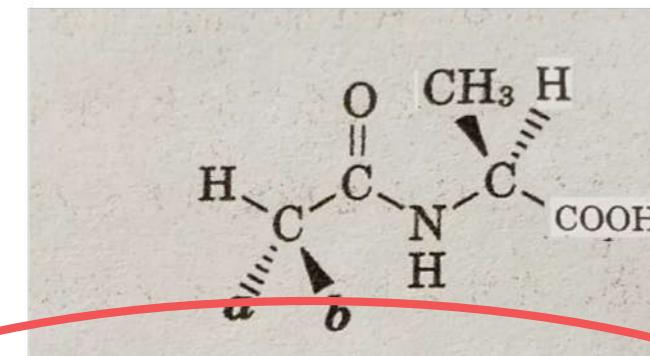


c;カルボキシ基 d;水素原子



H原子を
紙面の奥に

元に戻す



これは右側部分が鏡像

L-アラニンは
アミノ基、カルボキシ基、メチル基
が半時計回りだから
上記の配列はL-アラニン

V-2 問 ii

問A

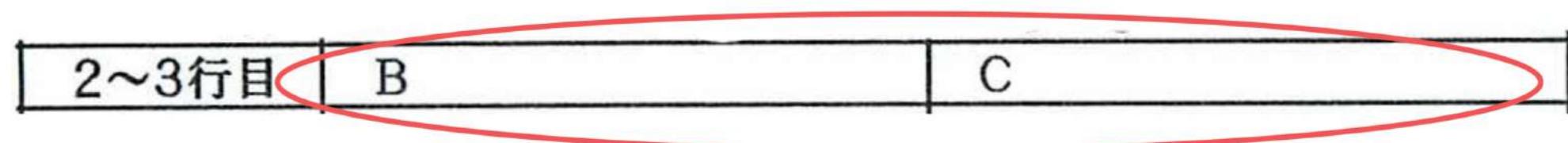
問 ii 問A 問題文の読解

鎮痛作用をもつ生理活性物質である A(エンケファリン)は 5 個のアミノ酸がペプチド結合でつながったペントペプチドである。

1~2行目

A; O-O-O-O-O

A を部分的に加水分解すると 2 種類のペプチド B
と C とが得られた。



ペプチドBとCとを完全に加水分解すると、ペプチドBからはDとEの2種類、ペプチドCからはFとGの2種類のアミノ酸がそれぞれ得られた。

3~4行目	B;DとEのみ	C;FとGのみ
-------	---------	---------

ペプチド B, C ともニンヒドリン反応, キサントプロテイン反応には陽性であったが,

4~5行目	B;チロシン または フェニルアラニンを含む	C;チロシン または フェニルアラニンを含む
-------	------------------------------	------------------------------

ピウレット反応に対してはペプチドBのみが陽性であった。

5~6行目	B; O-O-O(2種類)	C; O-O
-------	---------------	--------

ペプチド C をアルカリ性水溶液中で

加熱した後に酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると黒色沈殿を生じたが、ペプチド B を同様に処理
しても黒色沈殿は生じなかった。

6~8行目	B;システィン および メチオニンを含まない	C;システィン または メチオニンを含む
-------	------------------------------	----------------------------

4~5行目	B;チロシン または フェニルアラニンを含む	C;チロシン または フェニルアラニンを含む
5~6行目	B;○—○—○(2種類)	C;○—○
6~8行目	B;システイン および メチオニンを含まない	C;システイン または メチオニンを含む

またペプチドBには1個、ペプチドCには2個の不斉

炭素原子が含まれていた。

8~9行目	B;グリシンを2つ含む	C;上記に矛盾はない
-------	-------------	------------

ちょっと1つ飛ばして

ペプチド C 中の窒素を完全にアンモニアに変換させたところ,

1.184 g のペプチド C から 0.136 g のアンモニアが生じた。

C1 分子中の窒素原子は 2 個で、1 mol の C から 2 mol のアンモニアを生じる。

したがって、C の分子量を M とすると、

$$\frac{1.184}{M} \times 2 = \frac{0.136}{17} \quad \therefore M = 296$$

この分子量を満たす、C の構成アミノ酸の組み合わせは、

フェニルアラニンとメチオニンのみ。

C;FとGのみ	
C;チロシン	$M=181$
または	
フェニルアラニンを含む	$M=165$
C;O-O	
C;システイン	$M=121$
または	
メチオニンを含む	$M=149$
C;上記に矛盾はない	

足して水を引くと 296 になるのは？

元に戻って

9~10行目		C;フェニルアラニン および メチオニンに決定！ 
--------	--	---

1~2行目	A;O-O-O-O-O-O	
2~3行目	B	C
3~4行目	B;DとEのみ	C;FとGのみ
4~5行目	B;チロシン または フェニルアラニンを含む	C;チロシン または フェニルアラニンを含む M=181
5~6行目	B;O-O-O(2種類)	C;O-O
6~8行目	B;システイン および メチオニンを含まない	C;システイン M=121 または メチオニンを含む M=149
8~9行目	B;グリシンを2つ含む	C;上記に矛盾はない
9~10行目		C;フェニルアラニン および メチオニンに決定！

D, E, F, G はすべて異なるアミノ酸であり、

9~10行目	Cの決定による消去法として B;チロシン と グリシンに決定！	C;フェニルアラニン および メチオニンに決定！
--------	--	--------------------------------

次ページ

1~2行目	A;O-O-O-O-O-O	
2~3行目	B	C
3~4行目	B; DとEのみ	C; FとGのみ
4~5行目	B; チロシン または フェニルアラニンを含む	C; チロシン または フェニルアラニンを含む
5~6行目	B; O-O-O(2種類)	C; O-O
6~8行目	B; システイン および メチオニンを含まない	C; システイン または メチオニンを含む
8~9行目	B; グリシンを2つ含む	C; 上記に矛盾はない
9~10行目	Cの決定による消去法として B; チロシン と グリシンに決定！	C; フェニルアラニン および メチオニンに決定

M=181

M=165

M=121

M=149

分子量はDよりもEの方が大きく、FよりもGの方が大きいことがわかっている。

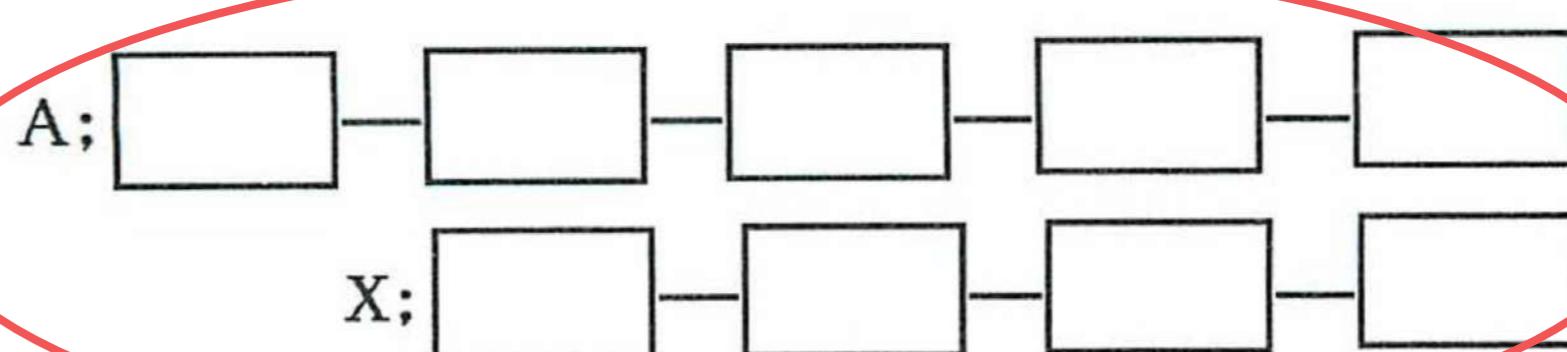
解答 D;グリシン
E;チロシン

解答 F;メチオニン
G;フェニルアラニン

問B

Aの一方の末端アミノ酸1個を加水分解により切断すると、テトラペプチドXが得られた。

1~2行目

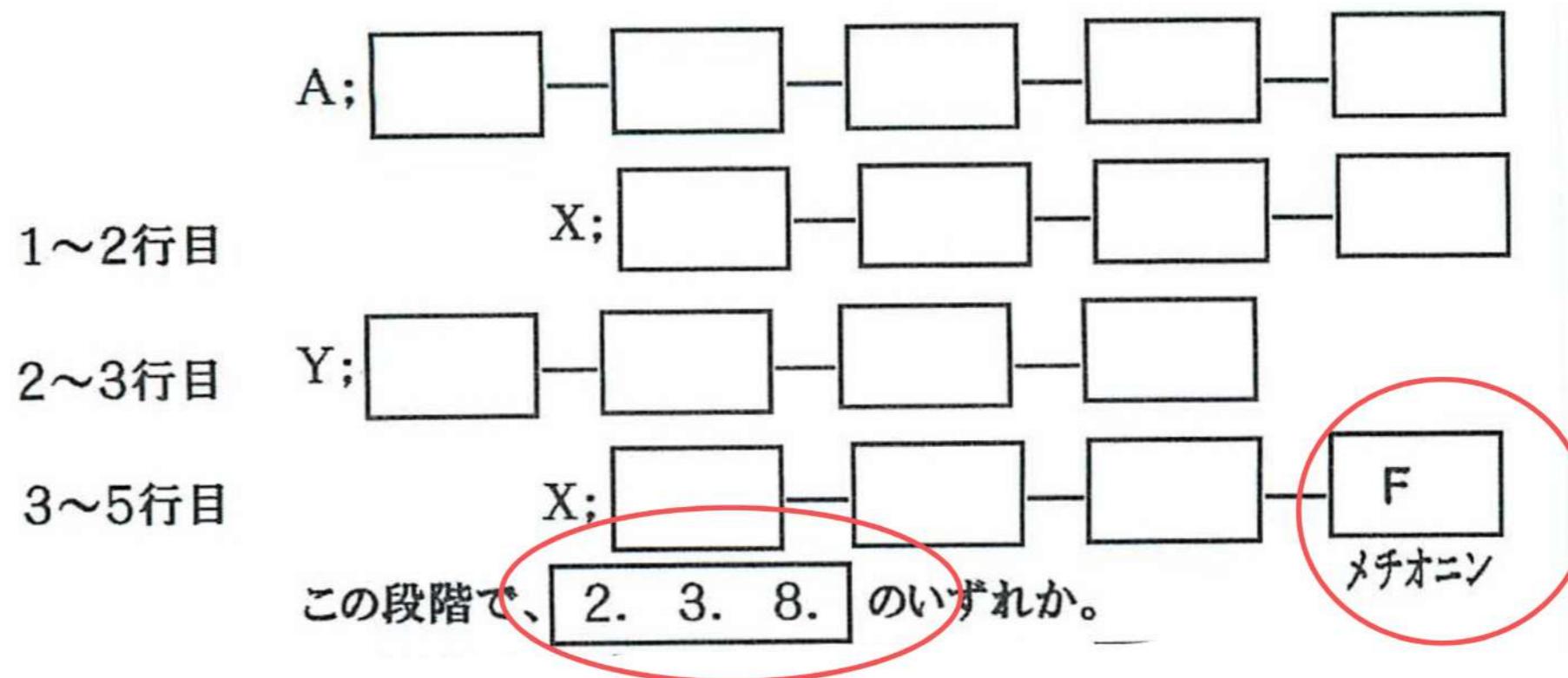


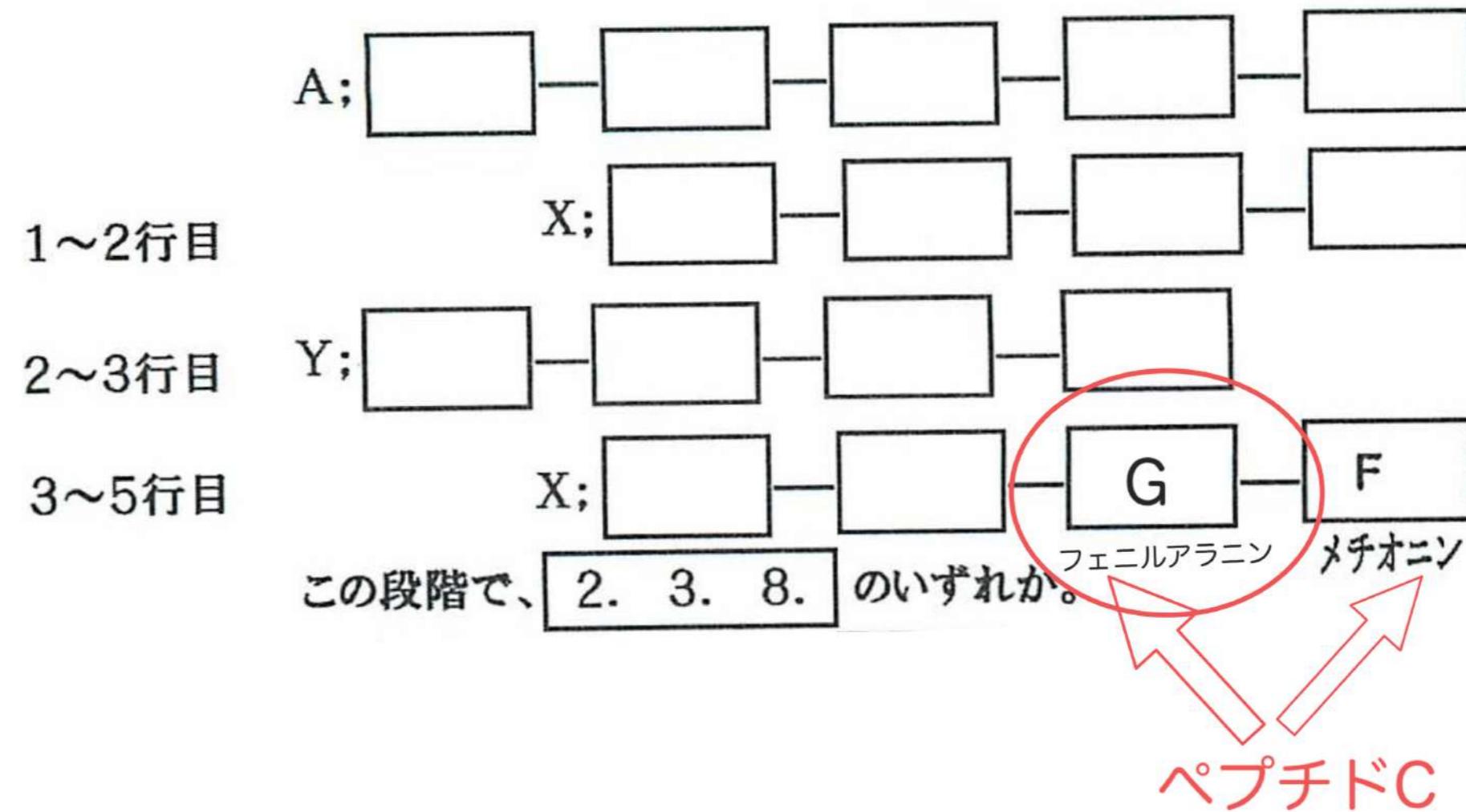
記入済み

それとは反対側の末端アミノ酸1個を切断すると、テトラペプチドY
が得られた。

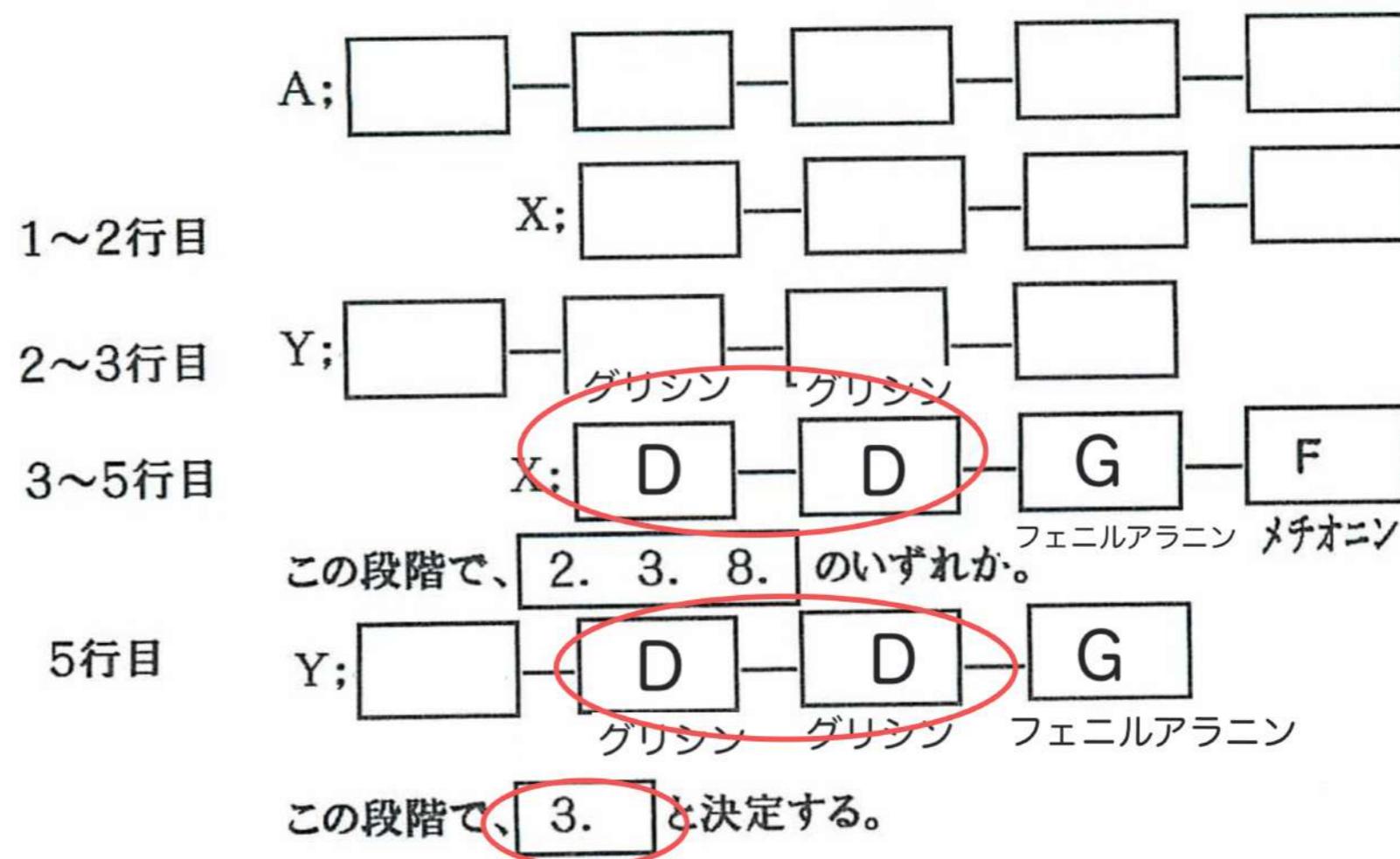


ペプチド X をアルカリ性水溶液中で加熱した後に酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を
加えると黒色沈殿を生じたが、ペプチド Y を同様に処理しても黒色沈殿は生じなかっ
た。





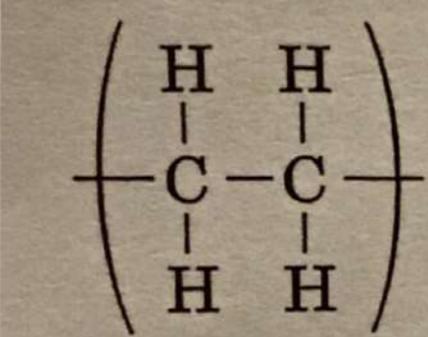
またペプチド X, Y いずれにも不斉炭素原子は 2 個含まれていた。



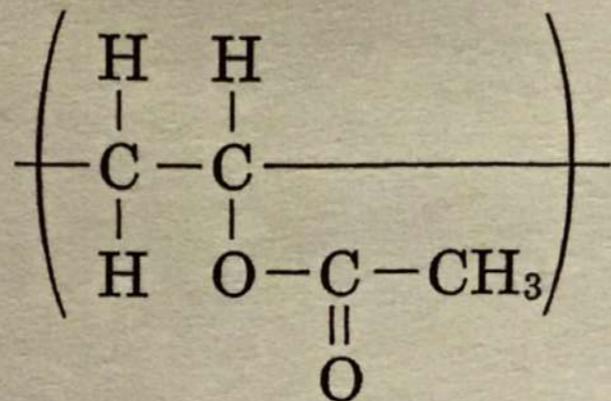
他にも考え方は色々あるでしょう。

V-3

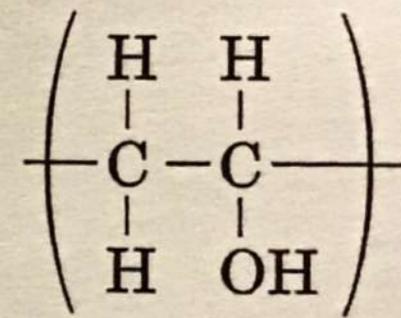
問 i



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位

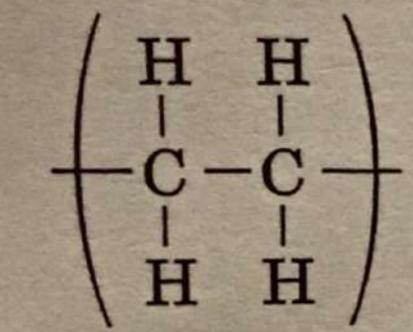


ビニルアルコール構成単位

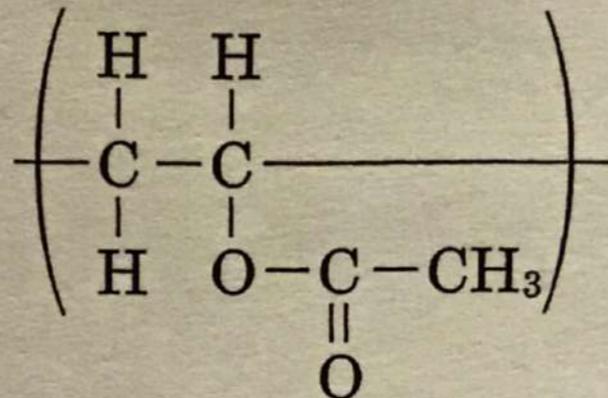
【解説】問1 高分子Bの構成単位の比を

エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x : y : z$ とすると、

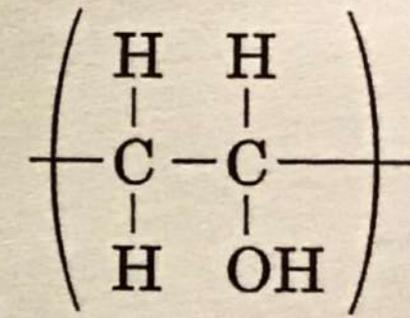
Bの組成比から、



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



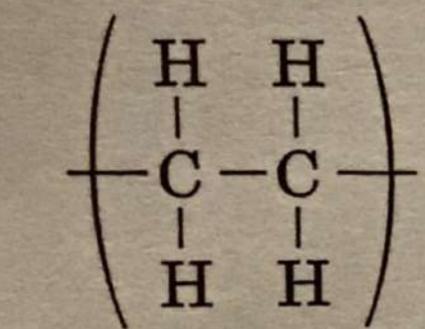
ビニルアルコール構成単位

【解説】問 i 高分子Bの構成単位の比を

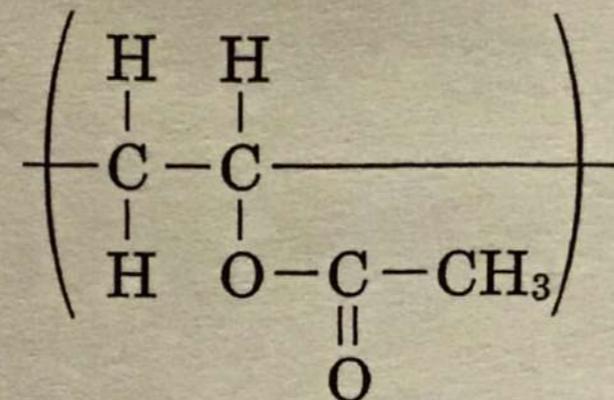
エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x:y:z$ とすると、

Bの組成比から、_____

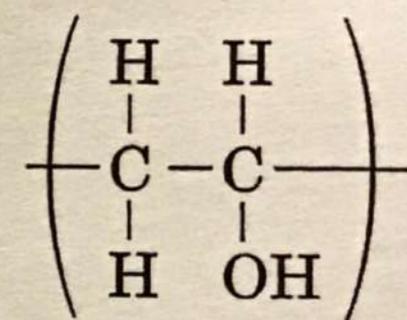
$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \approx 8:15:3$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



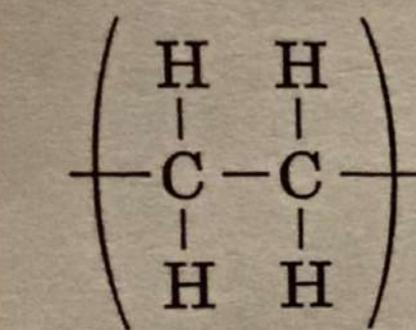
ビニルアルコール構成単位

【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

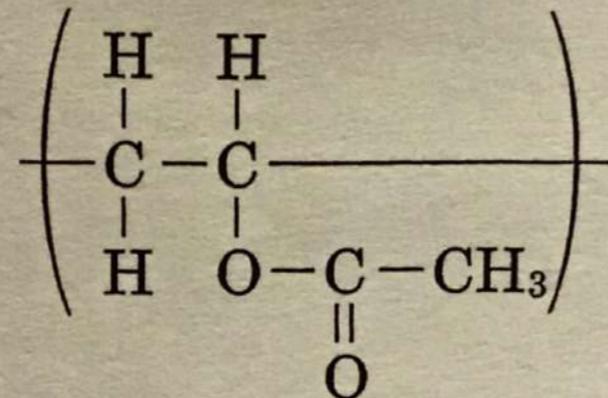
エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x : y : z$ とすると、
Bの組成比から、_____

$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \doteq 8:15:3$$

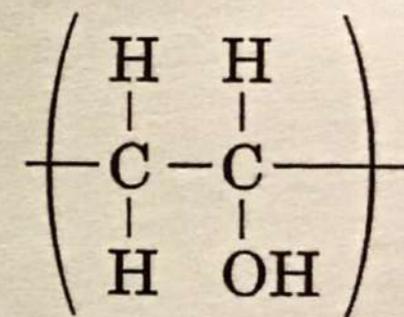
$$= (2x + 4y + 2z) :$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



ビニルアルコール構成単位

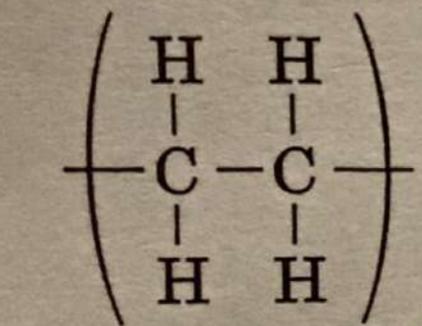
【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x:y:z$ とすると、

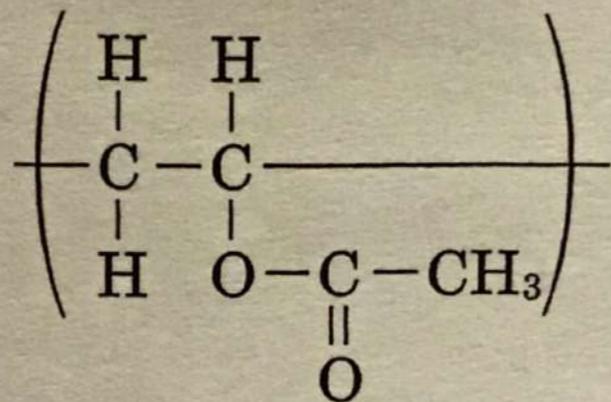
Bの組成比から、_____

$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \approx 8:15:3$$

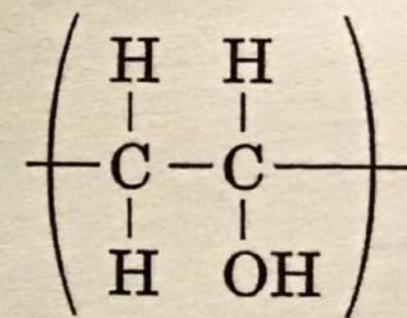
$$= (2x+4y+2z):(4x+6y+4z):$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位

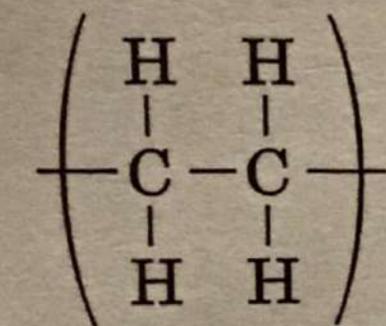


ビニルアルコール構成単位

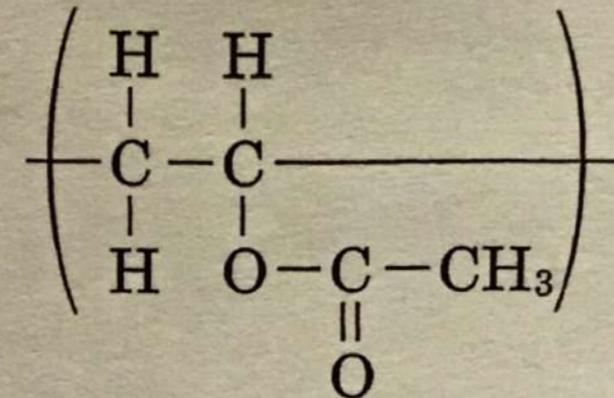
【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x:y:z$ とすると、
Bの組成比から、_____

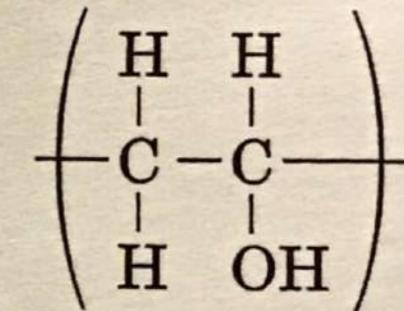
$$\begin{aligned} \text{C:H:O} &= \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \doteq 8:15:3 \\ &= (2x+4y+2z):(4x+6y+4z):(2y+z) \end{aligned}$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



ビニルアルコール構成単位

【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

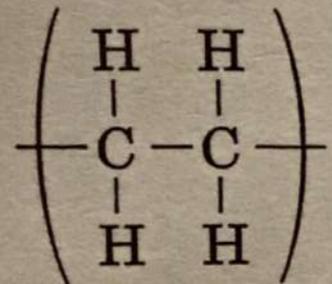
エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x:y:z$ とすると、

Bの組成比から、

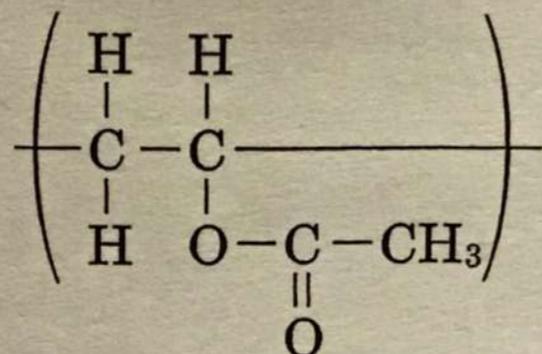
$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \doteq 8:15:3$$

$$= (2x+4y+2z):(4x+6y+4z):(2y+z)$$

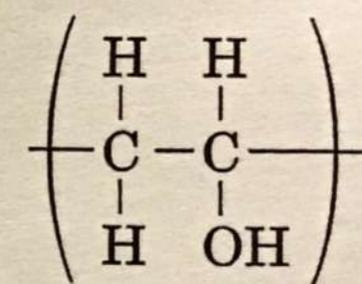
$$\therefore x:y:z = 2:1:4$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



ビニルアルコール構成単位

【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール= $x:y:z$ とすると、

Bの組成比から、

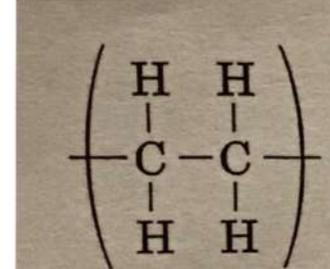
$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \doteq 8:15:3$$

$$= (2x+4y+2z):(4x+6y+4z):(2y+z)$$

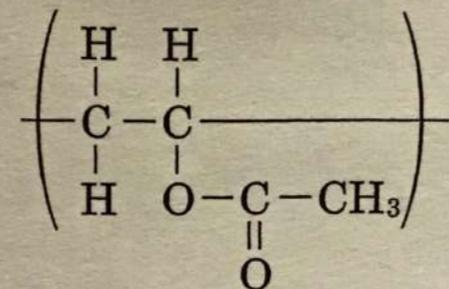
$$\therefore x:y:z = 2:1:4$$

よって、求める比は以下のようになる。

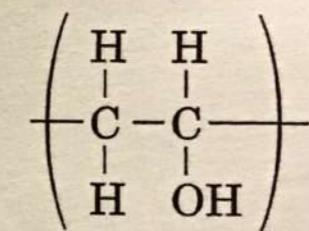
$$\text{エチレン構成単位 : 酢酸ビニル構成単位} = 2:(1+4) = 1:2.5$$



エチレン構成単位



酢酸ビニル構成単位



ビニルアルコール構成単位

【解説】問i 高分子Bの構成単位の比を

エチレン：酢酸ビニル・ビニルアルコール=x:y:zとすると、

Bの組成比から、

$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} \approx 8:15:3$$

$$= (2x + 4y + 2z) : (4x + 6y + 4z) : (2y + z)$$

$$\therefore x:y:z = 2:1:4$$

よって、求める比は以下のようになる。

$$\text{エチレン構成単位 : 酢酸ビニル構成単位} = 2 \cdot (1+4) = 1:2.5$$

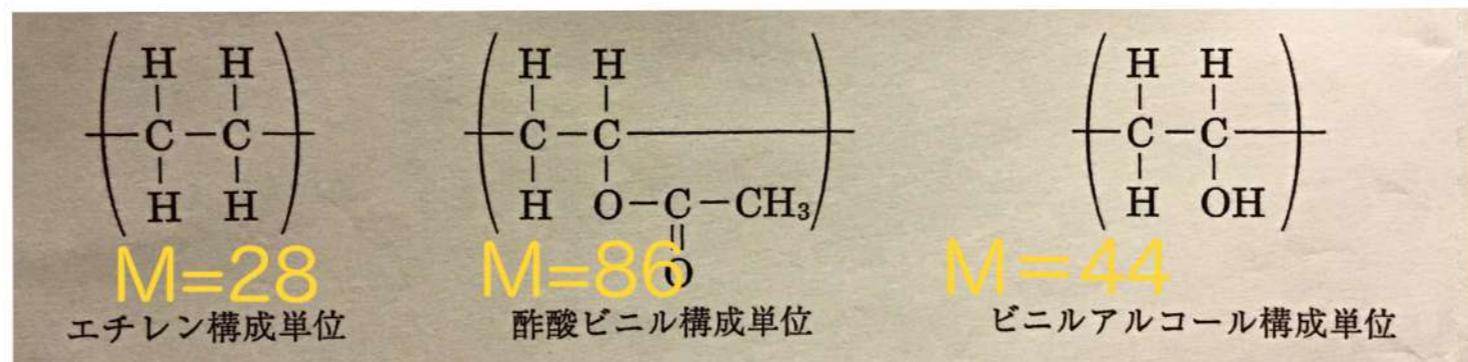
〔注〕近似しないで計算すると、

$$\text{C:H:O} = \frac{60.4}{12} : \frac{9.4}{1.0} : \frac{30.2}{16} = (2x + 4y + 2z) : (4x + 6y + 4z) : (2y + z)$$

より、 $x:y:z = 151:80:293$ となるため、

$$\text{エチレン構成単位 : 酢酸ビニル構成単位} = 151 : (80 + 293) = 1 : 2.47$$

問 ii



2 : 1 : 4

【解説】問 ii

高分子B 4.00 g 中のエチレン構成単位の物質量

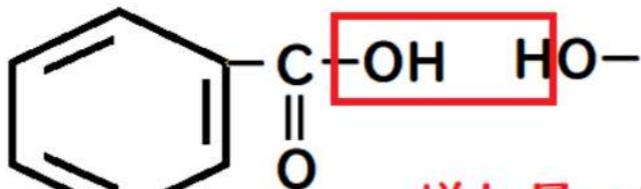
$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 2 = 0.0251(\text{mol})$$

高分子B 4.00 g 中のビニルアルコール構成単位の物質量

$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 4 = 0.0503(\text{mol})$$

高分子Bの繰り返し単位の物質量

安息香酸



M=122

$$\text{増加量} = +122 - 18 = 104$$

安息香酸との反応で分子量は 104 増加する。

反応したヒドロキシ基は、

$$\frac{7.12 - 4.00}{104} = 0.0300 \text{ (mol)}$$

よって、求める比は以下のようになる。

エチレン構成単位 : ビニルアルコール構成単位

=

=

高分子B 4.00 g 中のエチレン構成単位の物質量

$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 2 = 0.0251(\text{mol})$$

高分子B 4.00 g 中のビニルアルコール構成単位の物質量

$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 4 = 0.0503(\text{mol})$$

安息香酸との反応で分子量は 104 増加する。

反応したヒドロキシ基は、

$$\frac{7.12 - 4.00}{104} = 0.0300(\text{mol})$$

よって、求める比は以下のようになる。

エチレン構成単位 : ビニルアルコール構成単位

$$= 0.0251 : (0.0503 - 0.0300)$$

$$= 0.0251 : 0.0203 = 1.23 : 1$$

(注) $x:y:z = 151:80:293$ として計算すると、

求める値は、 $1.33 : 1$ になる。

高分子B 4.00 g 中のエチレン構成単位の物質量

$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 2 = 0.0251(\text{mol})$$

高分子B 4.00 g 中のビニルアルコール構成単位の物質量

$$\frac{4.00}{28 \times 2 + 86 \times 1 + 44 \times 4} \times 4 = 0.0503(\text{mol})$$

安息香酸との反応で分子量は 104 増加する。

反応したヒドロキシ基は,

$$\frac{7.12 - 4.00}{104} = 0.0300(\text{mol})$$

よって、求める比は以下のようになる。

エチレン構成単位 : ビニルアルコール構成単位

$$= 0.0251 : (0.0503 - 0.0300) \\ = 0.0251 : 0.0203 = 1.23 : 1$$

[注] $x:y:z = 151:80:293$ として計算すると、

求める値は、 1.33 : 1 になる。

日々の努力を
忘れないでね。



【補充問題】 V-4 糖類-2

【解答】 問 i 53% 問 ii 18 g

【解説】

問 i 高分子混合物 60.0 mg 中に、トリアセチルセルロースの構成単位 ($C_6H_{10}O_2(OCOCH_3)_3$, 式量 288) が x [mmol], ジニトロセルロースの構成単位 ($C_6H_{10}O_2(OH)(ONO_2)_2$, 式量 252) が y [mmol] あるとすると,

$$288x + 252y = 60.0 \text{ (mg)}$$

また、燃焼によって発生する二酸化炭素は、

$$(12x + 6y) \times 44 = 88.0 \text{ (mg)}$$

$$\text{より, } x = y = \frac{1}{9} = 0.111 \text{ (mmol)}$$

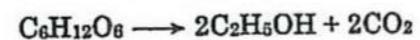
したがって、トリアセチルセルロースの質量パーセントは、

$$\frac{288 \times \frac{1}{9}}{60.0} \times 100 = 53.3 \text{ (%)}$$

問 ii 高分子混合物 54.2 g 中に、トリアセチルセルロースの構成単位と、ジニトロセルロースの構成単位がそれぞれ n [mol] あるとすると、

$$288n + 252n = 54.2$$

また、この高分子混合物を加水分解するとグルコースが $2n$ [mol] 生じ、次式のアルコール発酵によってエタノールが $4n$ [mol] 生じる。



したがって、生じたエタノール（分子量 46）は、

$$\frac{54.2}{288 + 252} \times 4 \times 46 = 18.4 \text{ (g)}$$

V-5 アミノ酸、タンパク質-2

【解答】 問 i 2 問 ii 2

【解説】 問 i

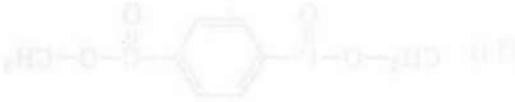
1. (誤) タンパク質の変性は、立体構造の変化によるものであり、アミノ酸の配列順序は変わらない。
2. (正) タンパク質は親水コロイドであり、その水溶液に多量の電解質を加えると塩析が起こる。
3. (誤) この操作は硫黄の検出法であり、タンパク質に硫黄原子が含まれていることがわかる。
4. (誤) カタラーゼは過酸化水素の分解を促進させる触媒である。油脂の加水分解酵素はリバーゼである。
5. (誤) 酵素には活性が最大となる最適温度があり、それよりも高温ではタンパク質からなる酵素は変性して触媒作用を失う。

問 ii

1. (誤) 3 つの異なるアミノ酸からなる鎖状トリペプチドとして考えられるのは、 $3! = 6$ (種類)である。なお、グルタミン酸の側鎖のカルボキシ基で縮合したペプチドも考慮するとさらに多くの異性体が考えられる。
2. (正) ピウレット反応はトリペプチド以上のペプチドを検出する反応である。
3. (誤) キサントプロテイン反応はチロシンやフェニルアラニンのようなベンゼン環を有するアミノ酸を含むペプチドを検出する反応である。
4. (誤) 本操作はシステインやメチオニンなど硫黄を有するアミノ酸を含むペプチドを検出する検出法である。
5. (誤) アンモニアが生じる。
6. (誤) グリシンは不斉炭素原子を含まない。

【解答】

問 1, 5



【解説】

問 記述ア～エより、各化合物および高分子はつぎのようにきまる。

アより、化合物aはホルムアルデヒド、芳香族化合物bはフェノールであり、高分子Aはフェノール樹脂である。

イより、化合物cは酢酸ビニルであり、高分子Bはポリ酢酸ビニル、高分子Cはポリビニルアルコールである。

ウより、化合物dはスチレン、化合物eはp-ジビニルベンゼンであり、高分子Dがスチレン=ジビニルベンゼン共重合体、高分子Eが陽イオン交換樹脂である。

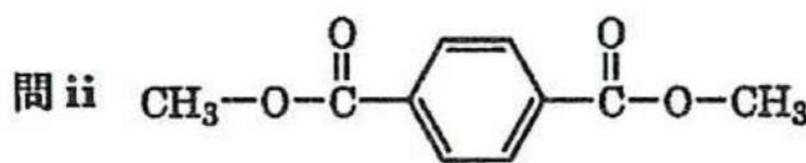
エより、化合物fは1,3-ブタジエンであり、高分子Fがポリブタジエン、高分子Gがスチレン=ブタジエンゴム(SBR)である。

1. (誤) 三次元網目構造をもつのは、A, D, Eの3つである。
2. (正) ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで一部アセタール化するとビニロンが得られる。
3. (正) 水酸化ナトリウム水溶液に含まれるOH⁻と陽イオン交換樹脂のH⁺とで中和反応するため、水酸化ナトリウム水溶液のpHが小さくなる。
4. (正) ゴムに含まれる炭素間二重結合(C=C)は空気中の酸素およびオゾンによって酸化されることで、ゴム弾性が失われる。
5. (誤) 高分子Bの繰り返し単位は-CH₂=CH(OCOCH₃)-でその式量は86であり、高分子Fの繰り返し単位は-CH₂-CH=CH-CH₂-でその式量は54であるため、BとFが同じ平均分子量の場合、Fの方が平均重合度が大きい。
(なお、本問では原子量が与えられていませんが、構造をみれば繰り返し単位の式量の大小関係は明らかですので正誤を判断することができます。)
6. (正) 水溶性を示すのはCのみ。

V-7 合成高分子化合物-2

【解答】問 i 5

問 iii 3.0×10^3



【解説】

問 i ポリエチレンテレフタート (PET) はジカルボン酸であるテレフタル酸と、2価アルコールであるエチレングリコールを縮合重合して得られる。

問 ii ポリエチレンテレフタートにメタノールを加えて反応させると、エ斯特ル交換反応によって、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールが生じる。

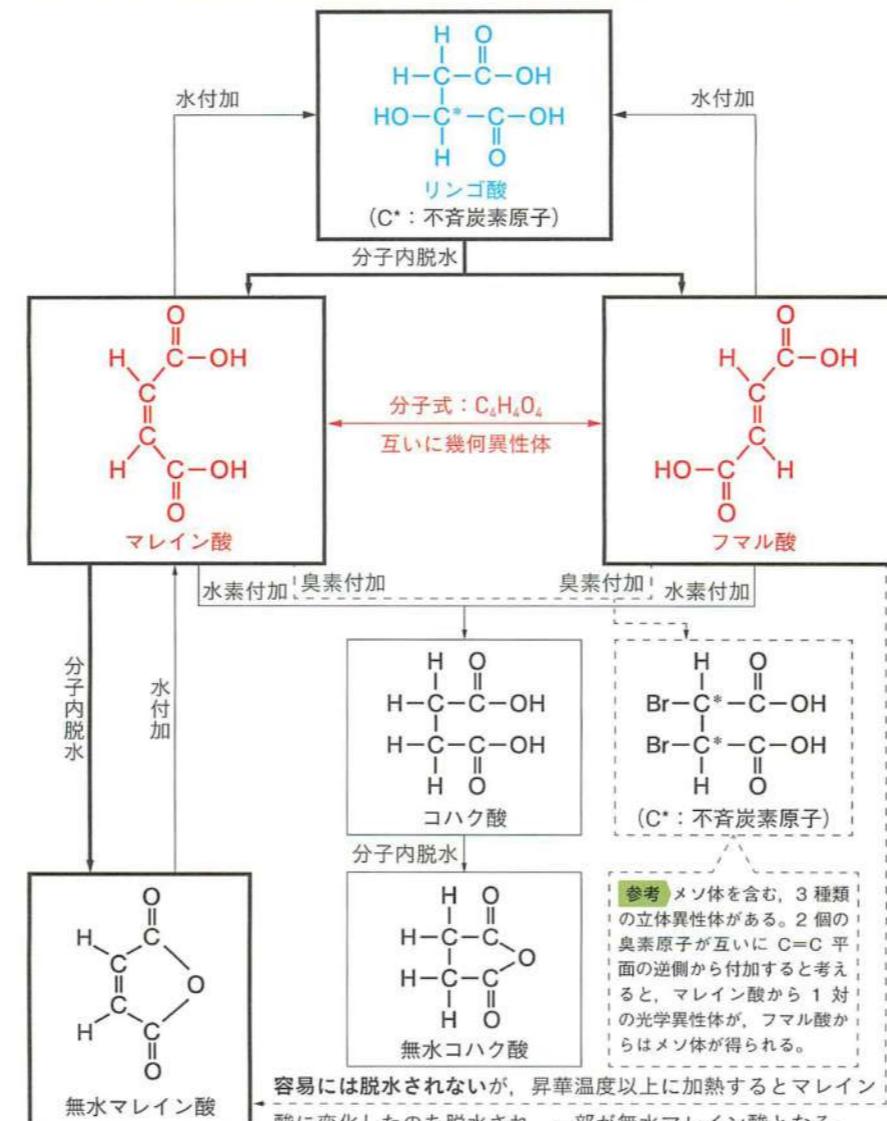
問 iii PET とテレフタル酸ジメチル (分子量 194) の物質量比から、

$$5.00 \times 10^{-3} : \frac{2.91 \times 10^8}{194} = 1:n \quad n = 3.00 \times 10^3$$

日々の努力を
忘れないでね。



$C_4H_4O_4$ の異性体とその周辺



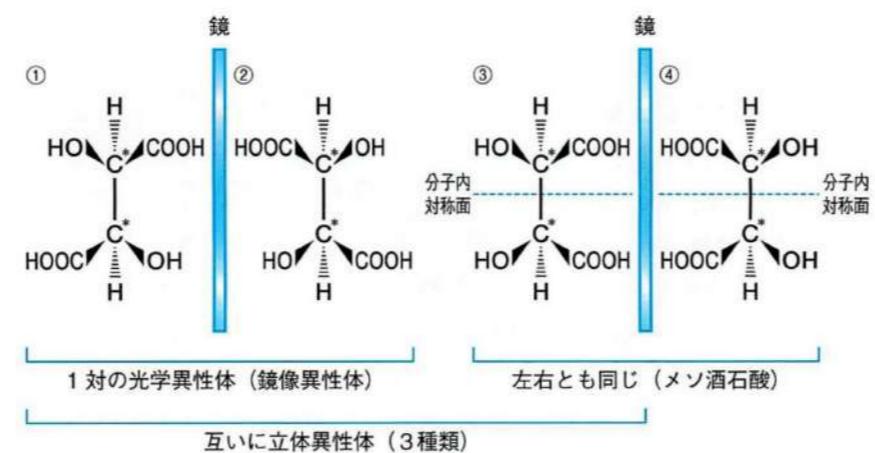
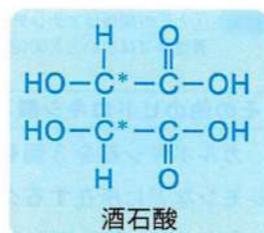
	マレイン酸	フマル酸
水素結合	分子内でも水素結合を形成する。	分子間のみで水素結合を形成する。
融点	133°C	300°C(封管中:通常は 200°C で昇華)

酒石酸

ヒドロキシ酸には、**酒石酸**（ジヒドロキシコハク酸）などもあります。酒石酸は、その1分子中に2個のカルボキシ基と2個のヒドロキシ基をもっています。また、不斉炭素原子を2個もっているので、酒石酸には、複数の立体異性体があります。

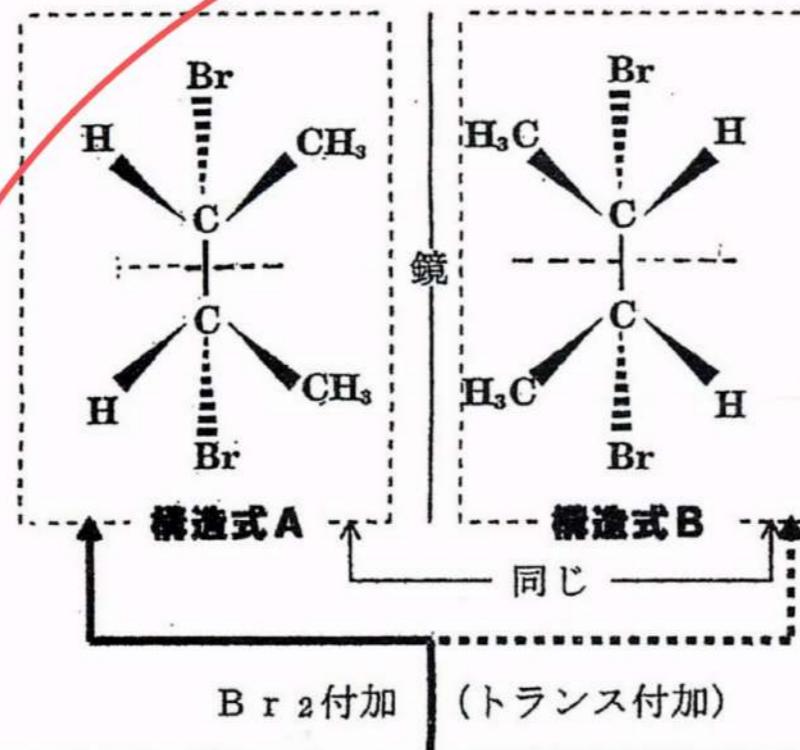
酒石酸の立体異性体

不斉炭素原子を1個もつ化合物には、1対の光学異性体（鏡像異性体）が存在します。光学異性体のそれぞれは、偏光板を通して得られた平面偏光（平面内でのみ振動する光）の偏光面（振動面）を回転させる性質をもち、この性質を**旋光性**といいます。実像と鏡像の関係にある光学異性体間では、互いに旋光性の方向が異なります。光の進行方向にそった平面偏光の回転方向が右ねじまわりのときを**右旋性**（dまたは+で表記）、左ねじまわりのときを**左旋性**（lまたは-で表記）、その大きさを**旋光度**といいます。酒石酸は、不斉炭素原子C*を2個もちます。C*を2個もつ化合物には、通常、2組の光学異性体、言い換えれば、 $(2^2=)$ 4種類（不斉炭素原子をn個もつ場合には 2^n 種類）の立体異性体があり得ます。しかし、酒石酸には、1対の光学異性体（①、②）とメソ体の酒石酸（③または④）の3種類の立体異性体しかありません。便宜的に鏡像体のように描かれた③と④は、分子内に対称面をもち、立体構造が同一で互いに重ね合わせができる、すなわち、同じものです。ちなみに、③または④（メソ異性体）は、分子内対称面が2つのC*の間にあり、2つのC*による旋光性が互いに打ち消され、全体として旋光性を示しません。



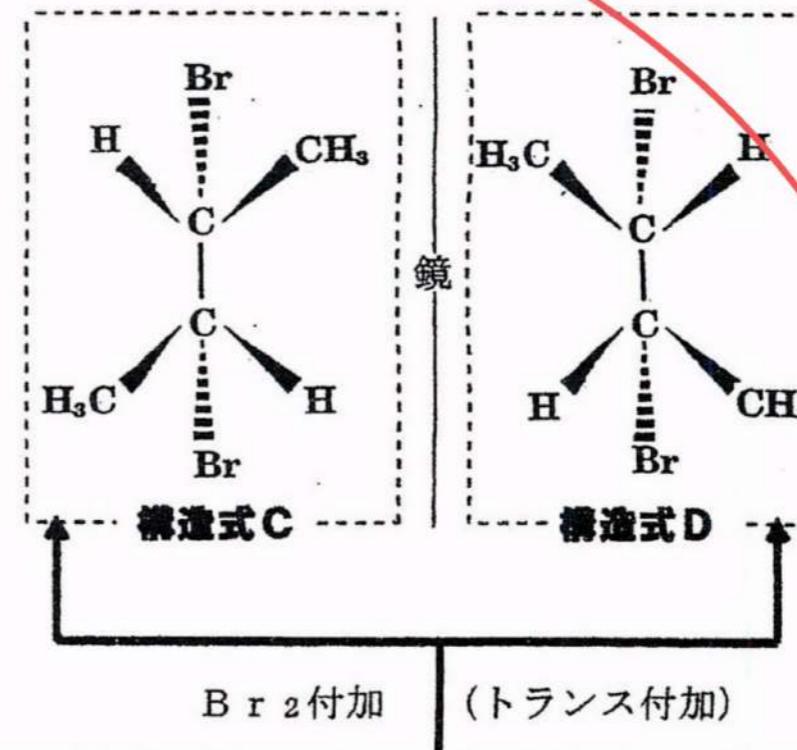
補足 ①と②の関係はエナンチオマー（鏡像異性体）と呼ばれる。互いに立体異性体ではあるが互いに鏡像異性体ではない①と③(④) や②と③(④) の関係は、ジアステレオマーと呼ばれる。

では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらか？ヒントは『トランス付加』です。



ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

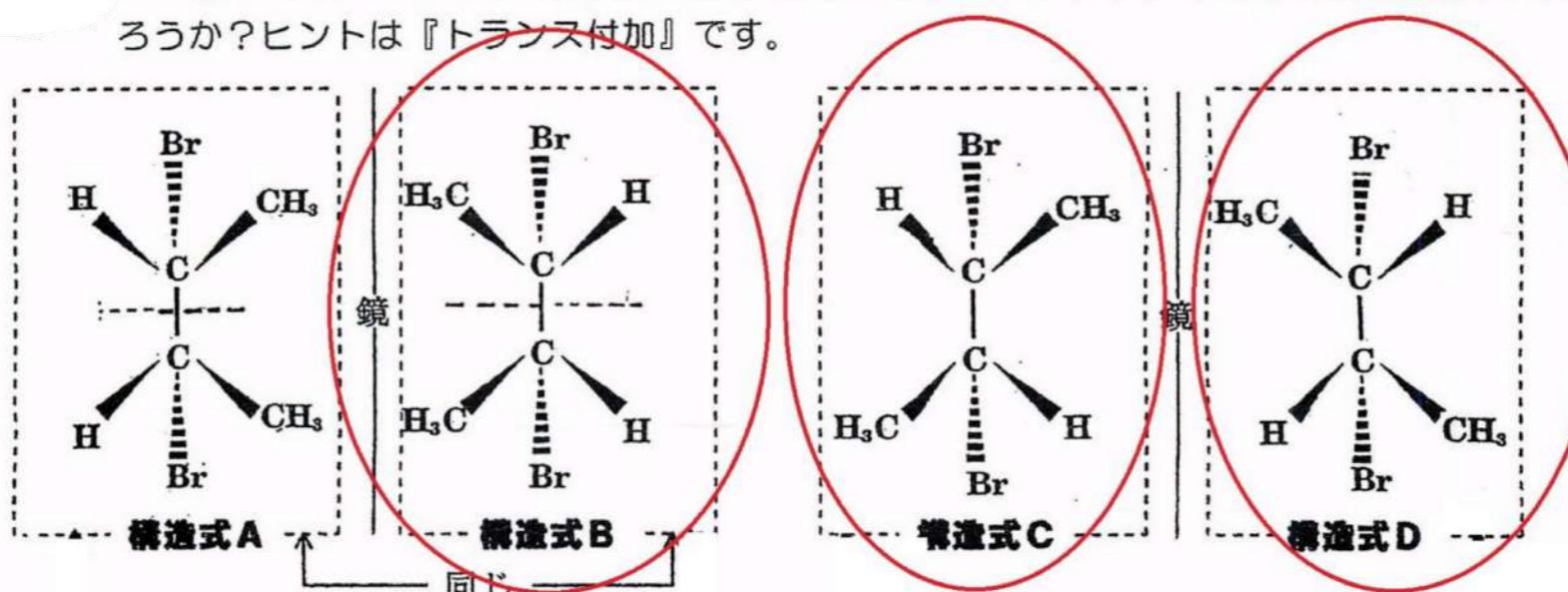
から得られる。



ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

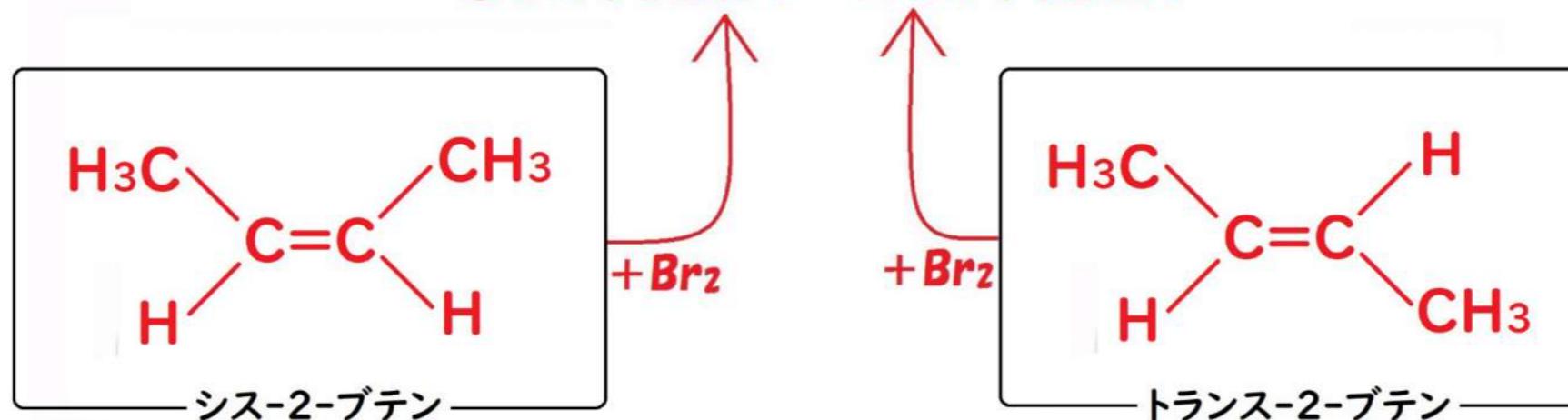
から得られる。

では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらか？ヒントは『トランス付加』です。

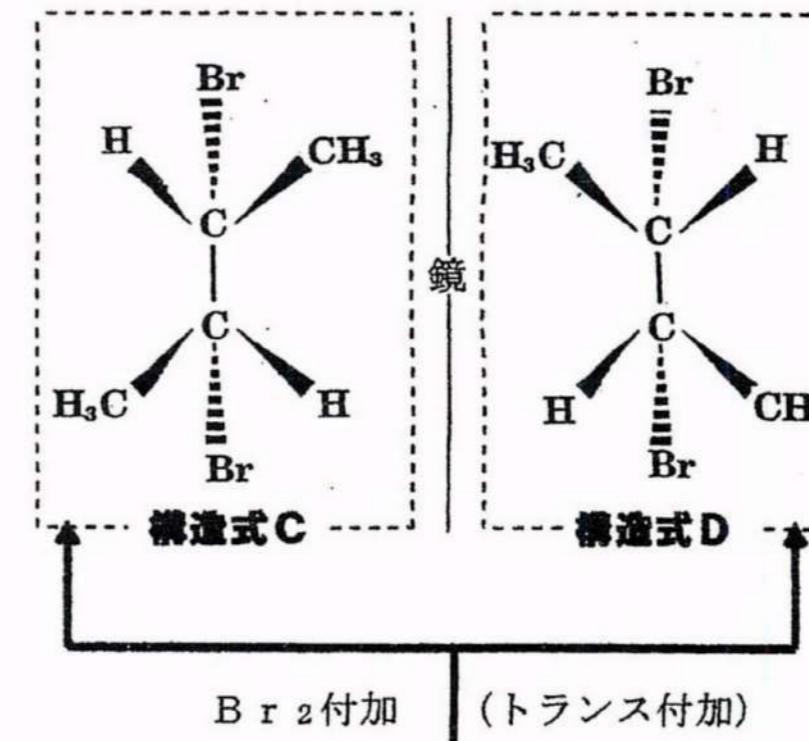
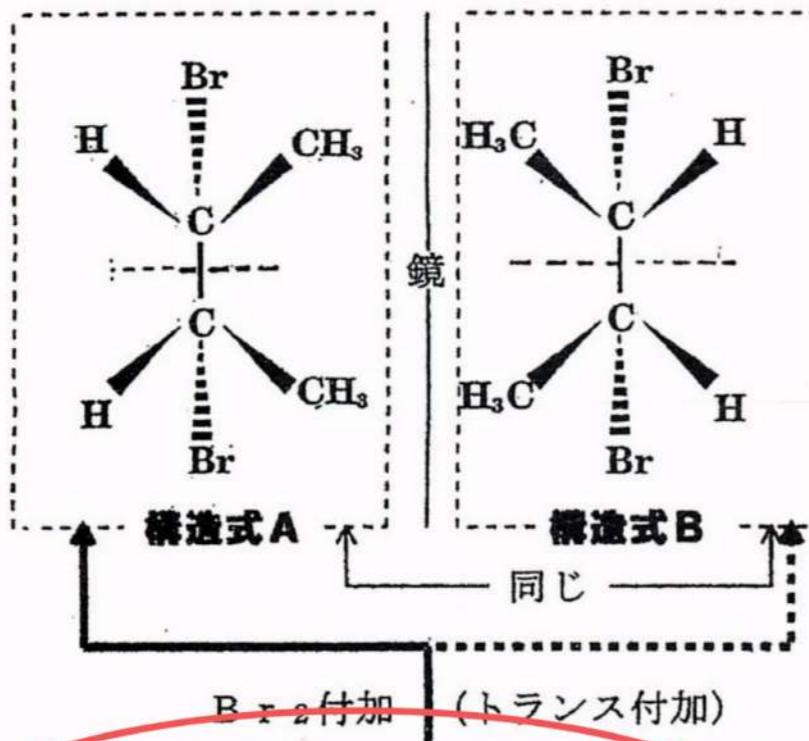


の3つであることは分かった。

3つのうちどれ？



では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらか？ヒントは『トランス付加』です。



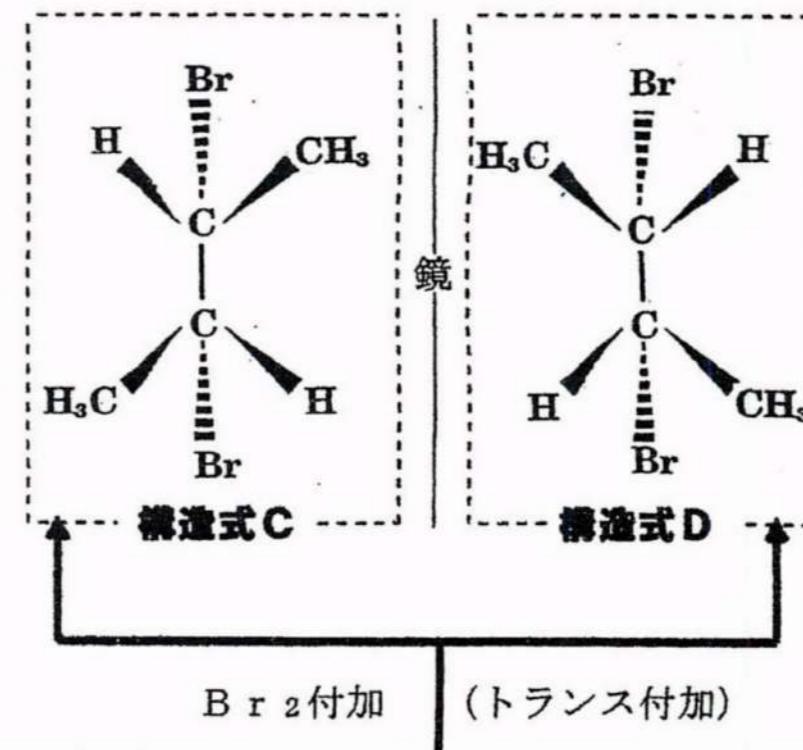
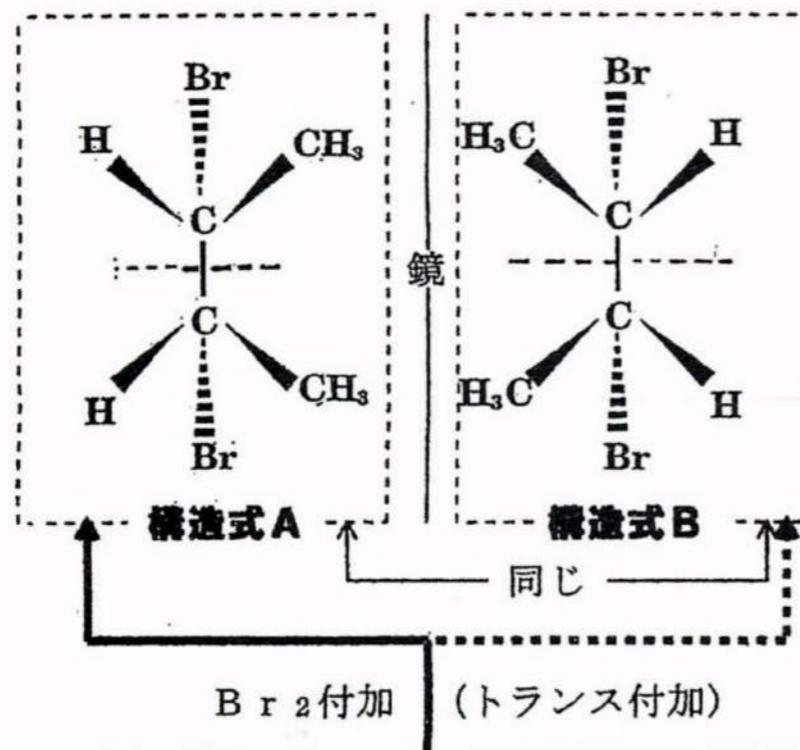
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

から得られる。

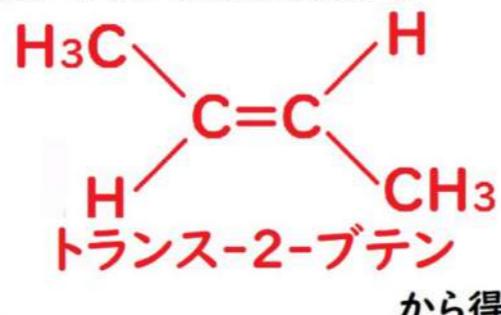
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

から得られる。

では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらがどうか？ヒントは『トランス付加』です。



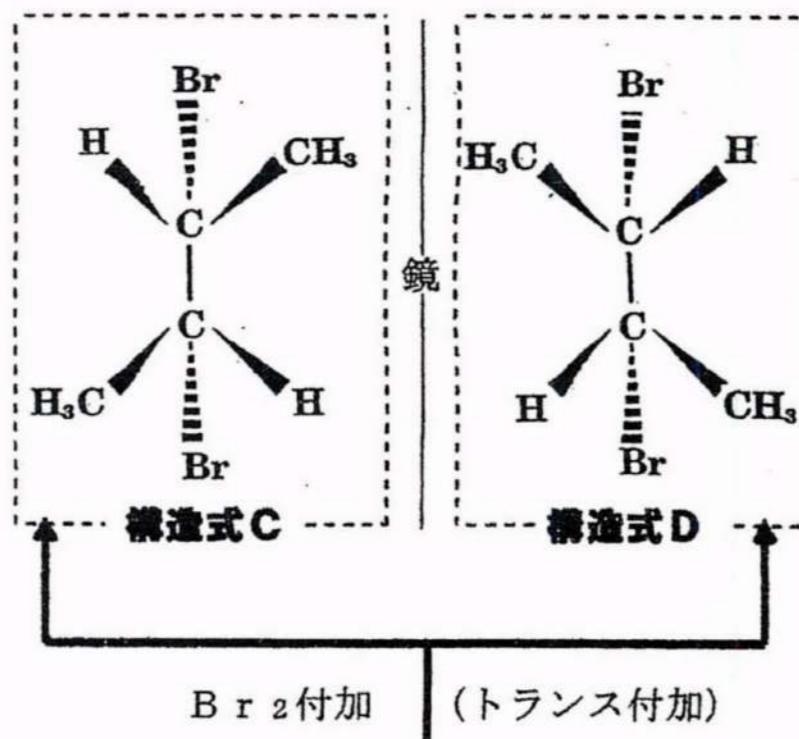
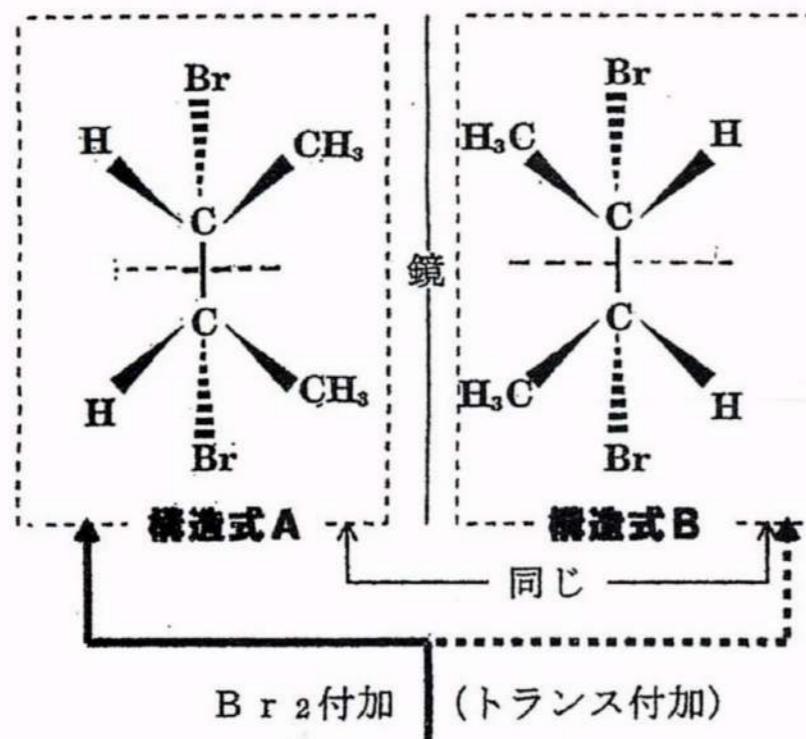
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…



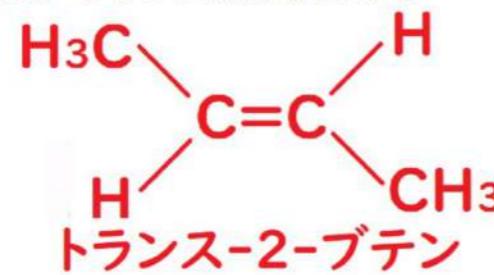
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

から得られる。

では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらか？ヒントは『トランス付加』です。



ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

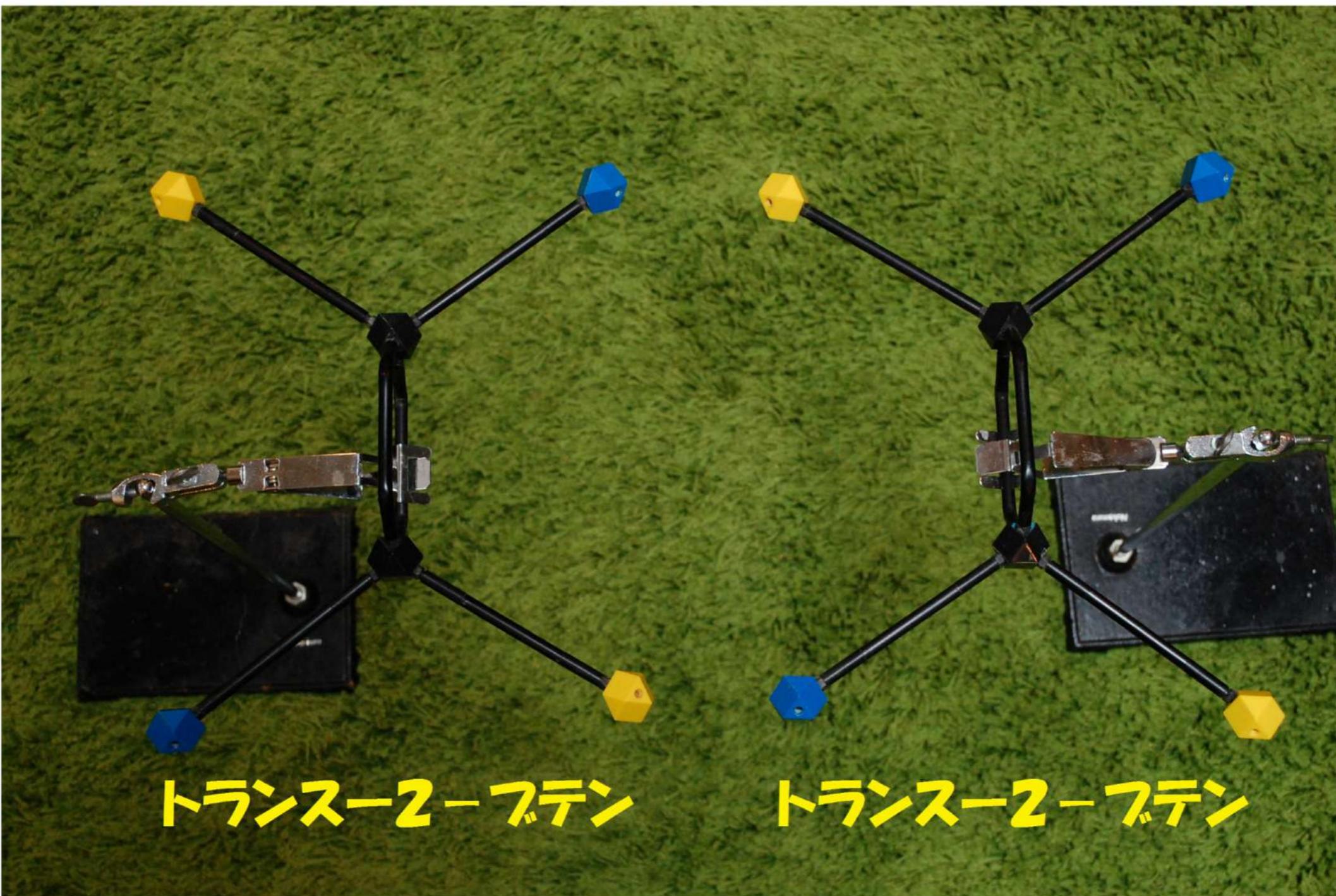


から得られる。

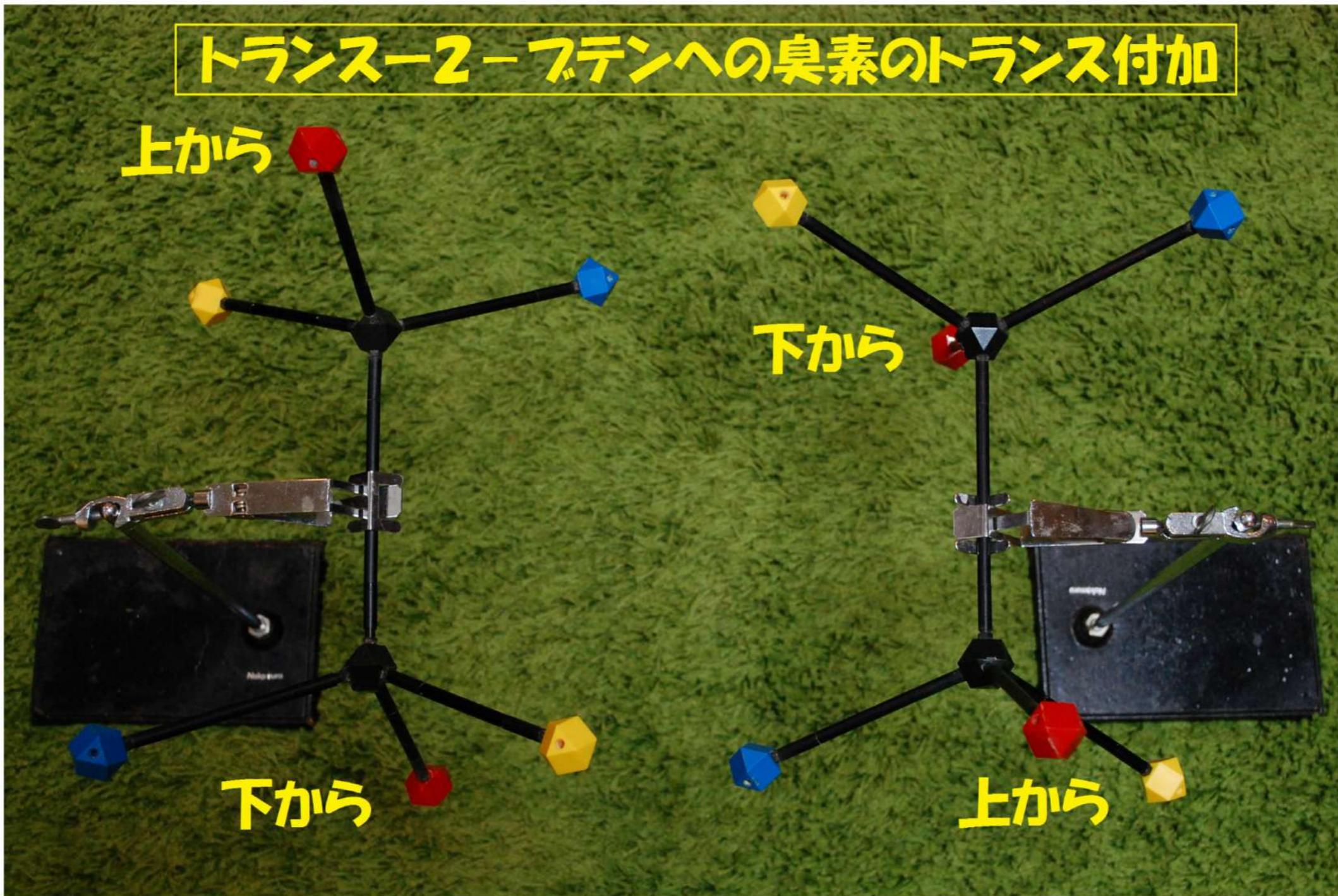
確認しよう。

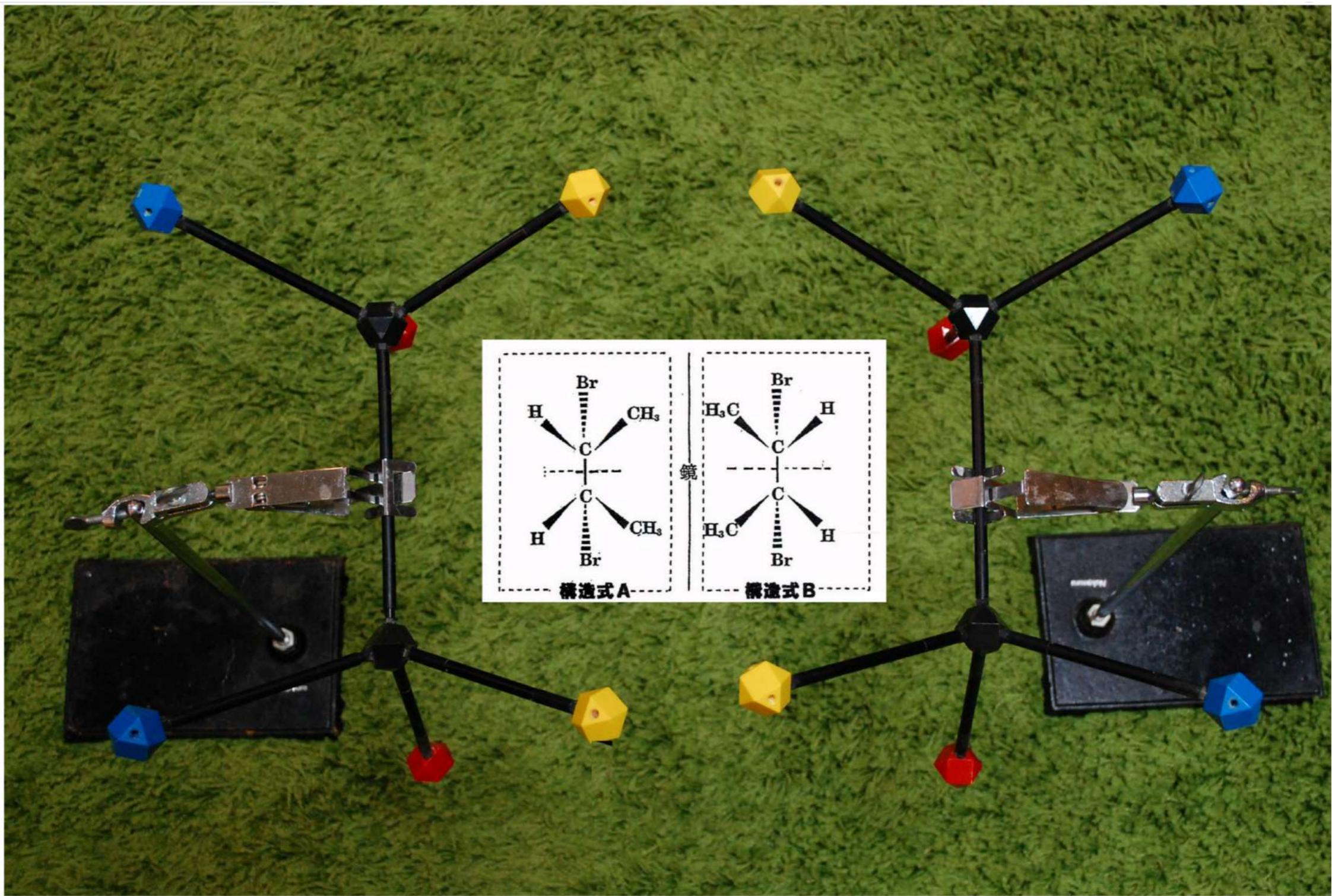
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

から得られる。

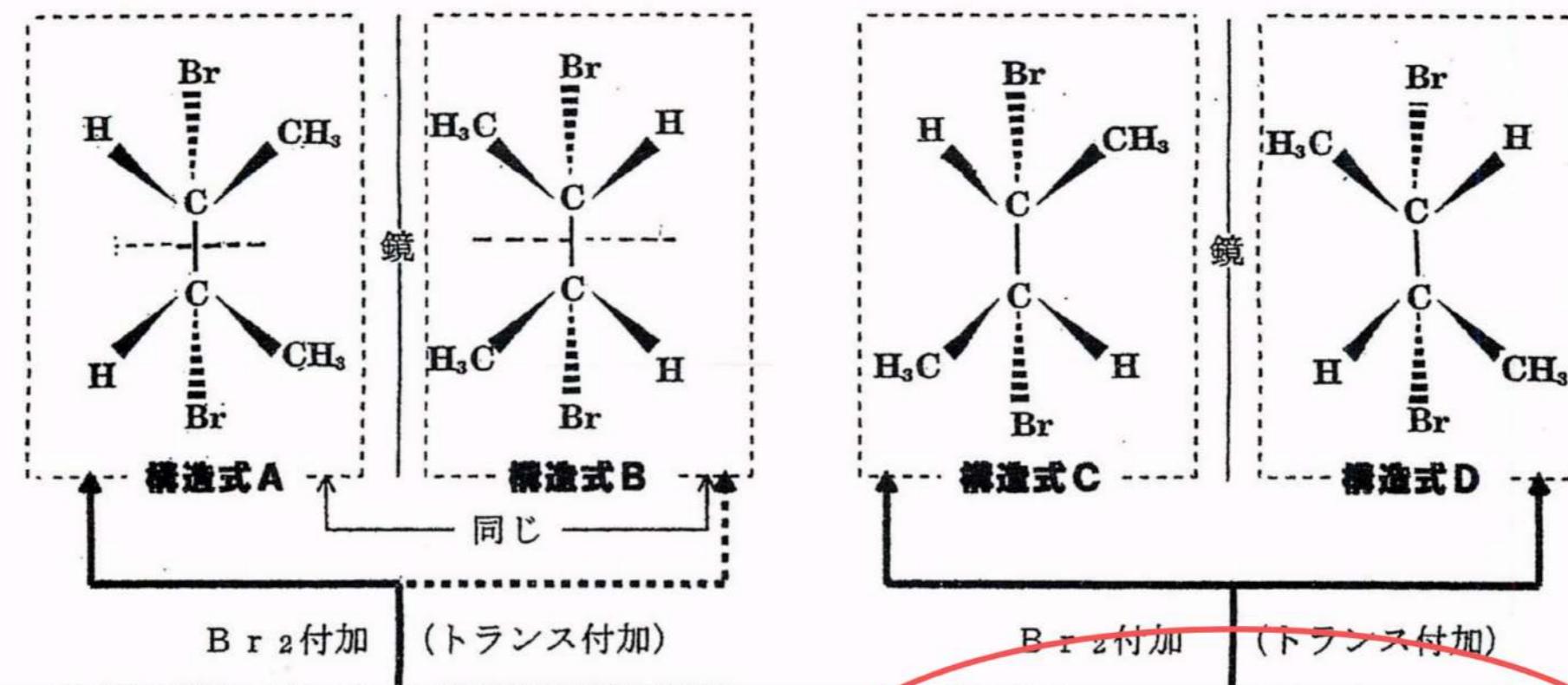


トランス-2-ブテンへの臭素のトランス付加

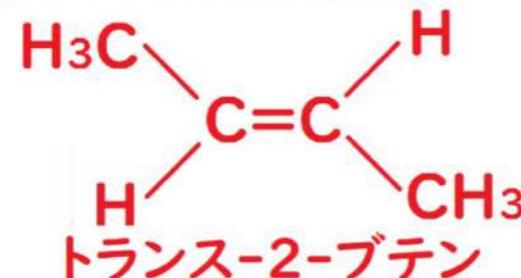




では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらがどうか？ヒントは『トランス付加』です。



ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

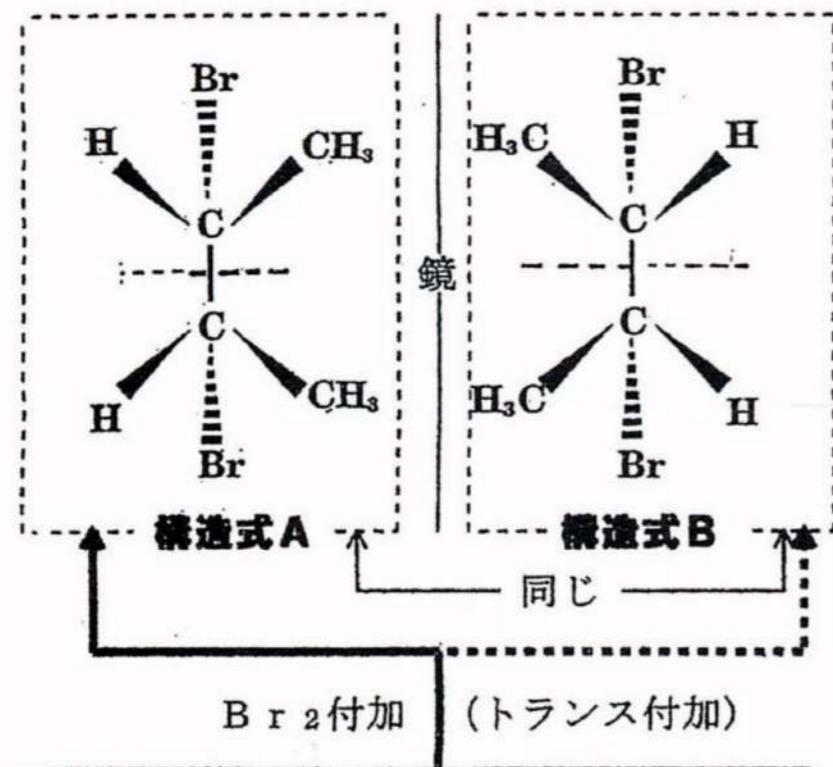


から得られる。

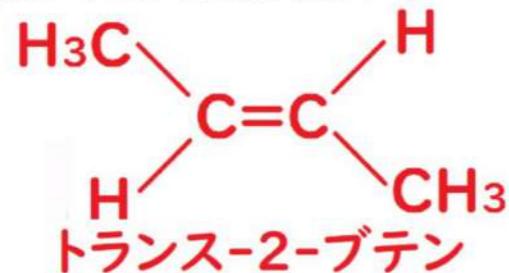
ヒント：上図をみると、もしも「トランス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

から得られる。

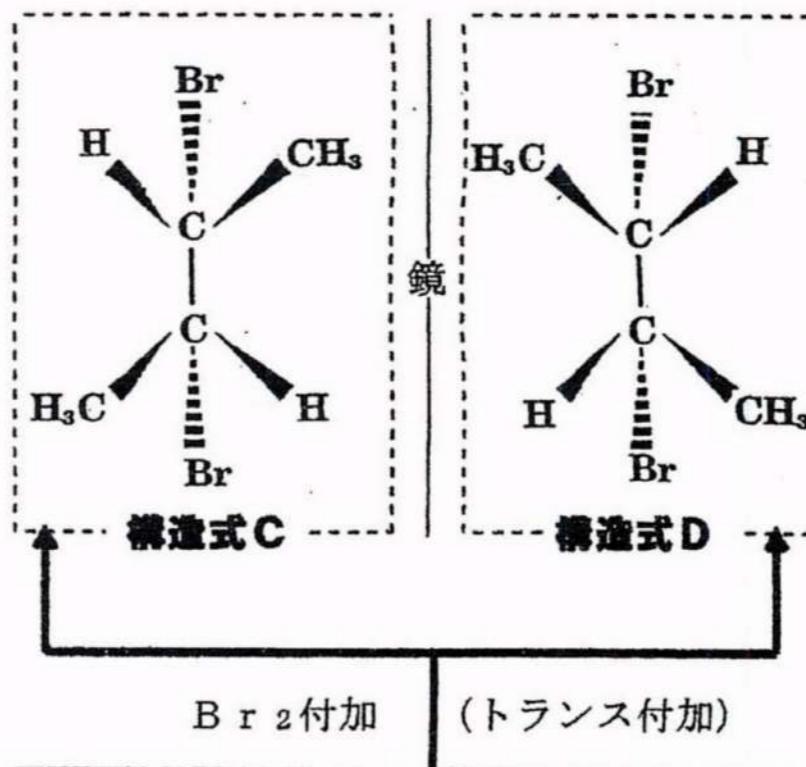
では、シス-2-ブテンの臭素付加生成物とトランス-2-ブテンの臭素付加生成物はどちらか？ヒントは『トランス付加』です。



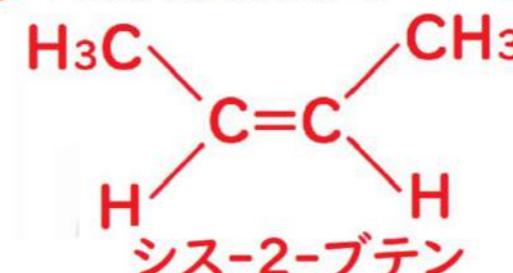
ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式A,Bは、『シス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…



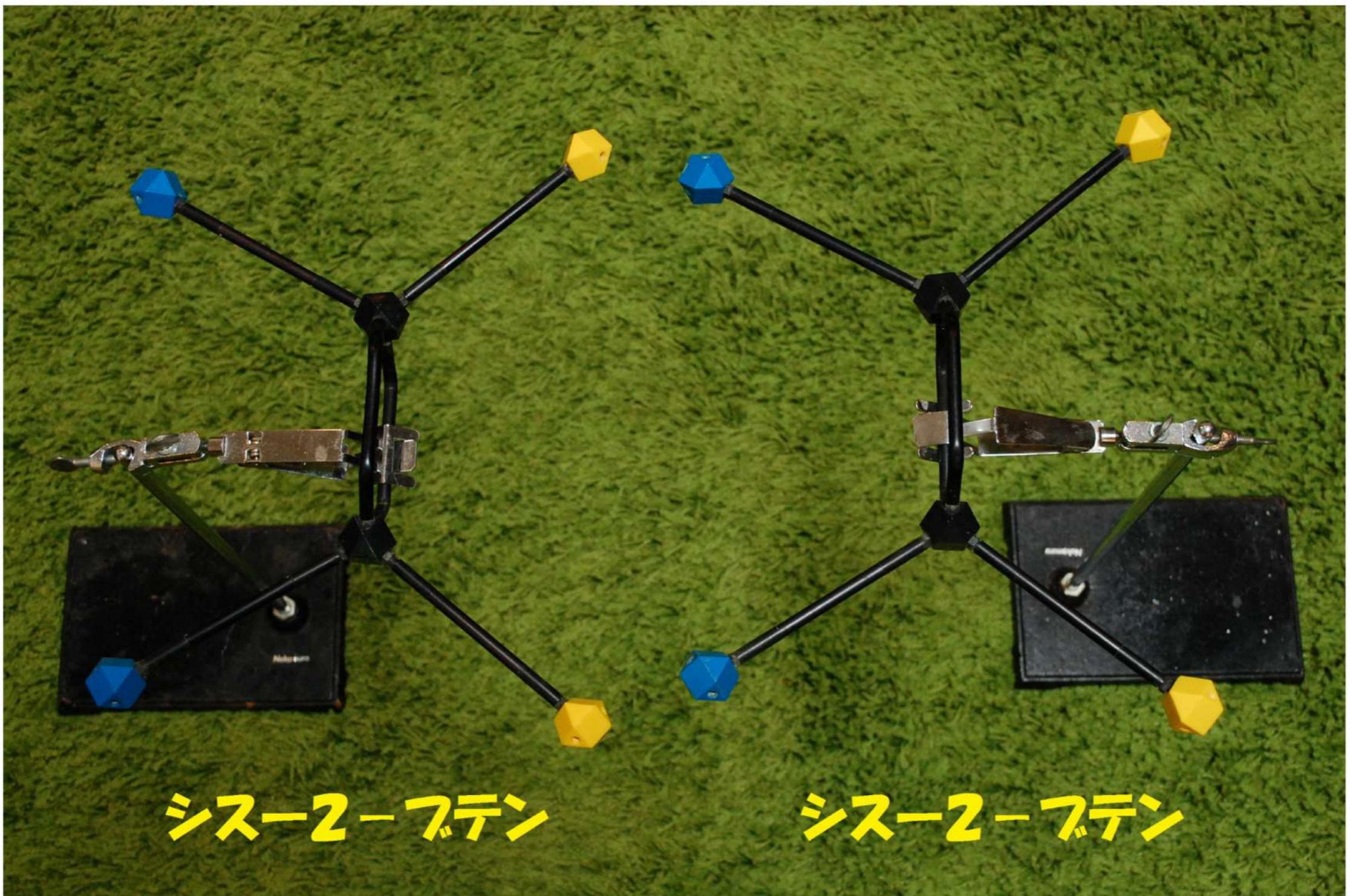
から得られる。

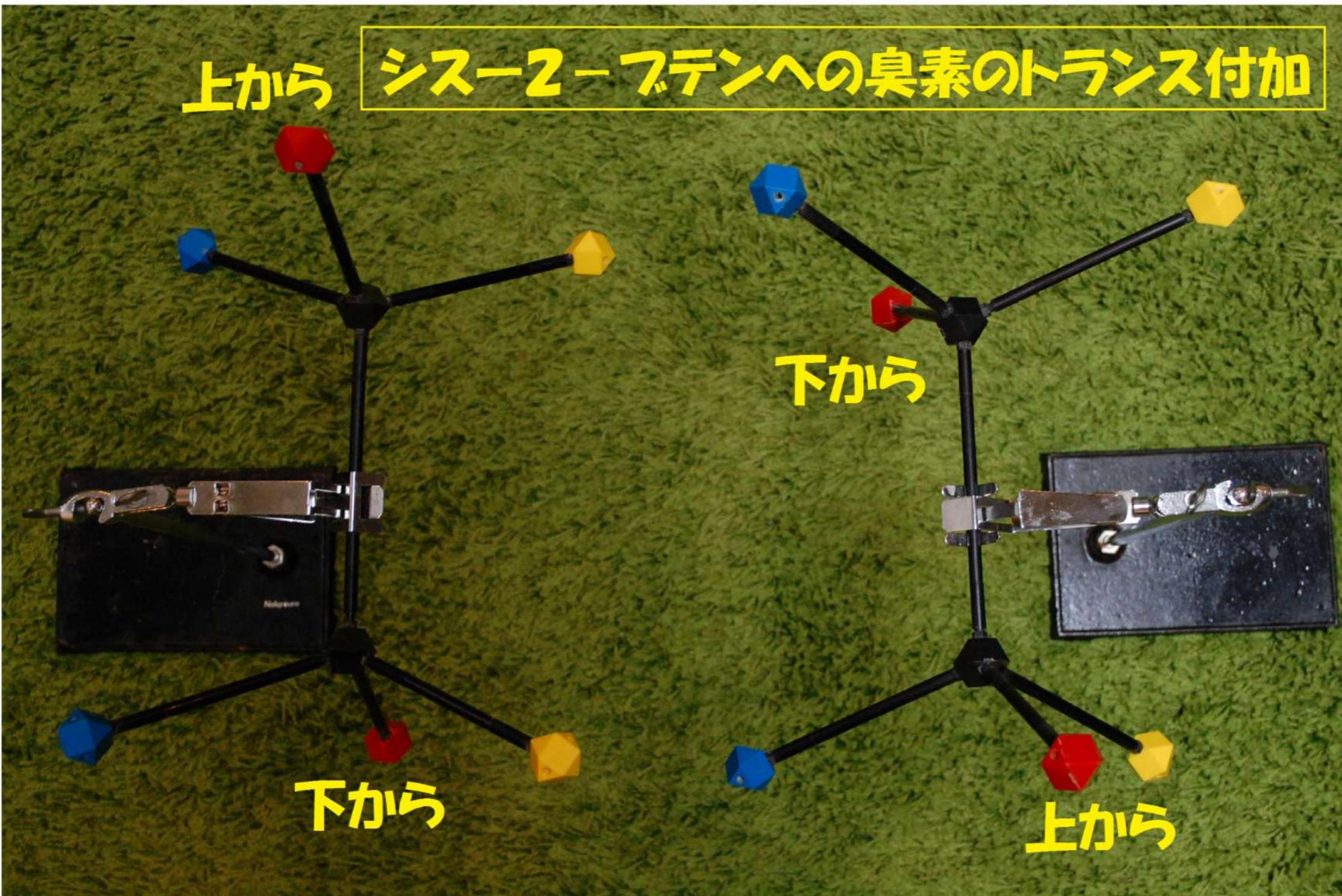


ヒント：上図をみると、もしも「シス付加」なら、構造式C,Dは、『トランス-2-ブテン』から得られる。実は、「トランス付加」だから…

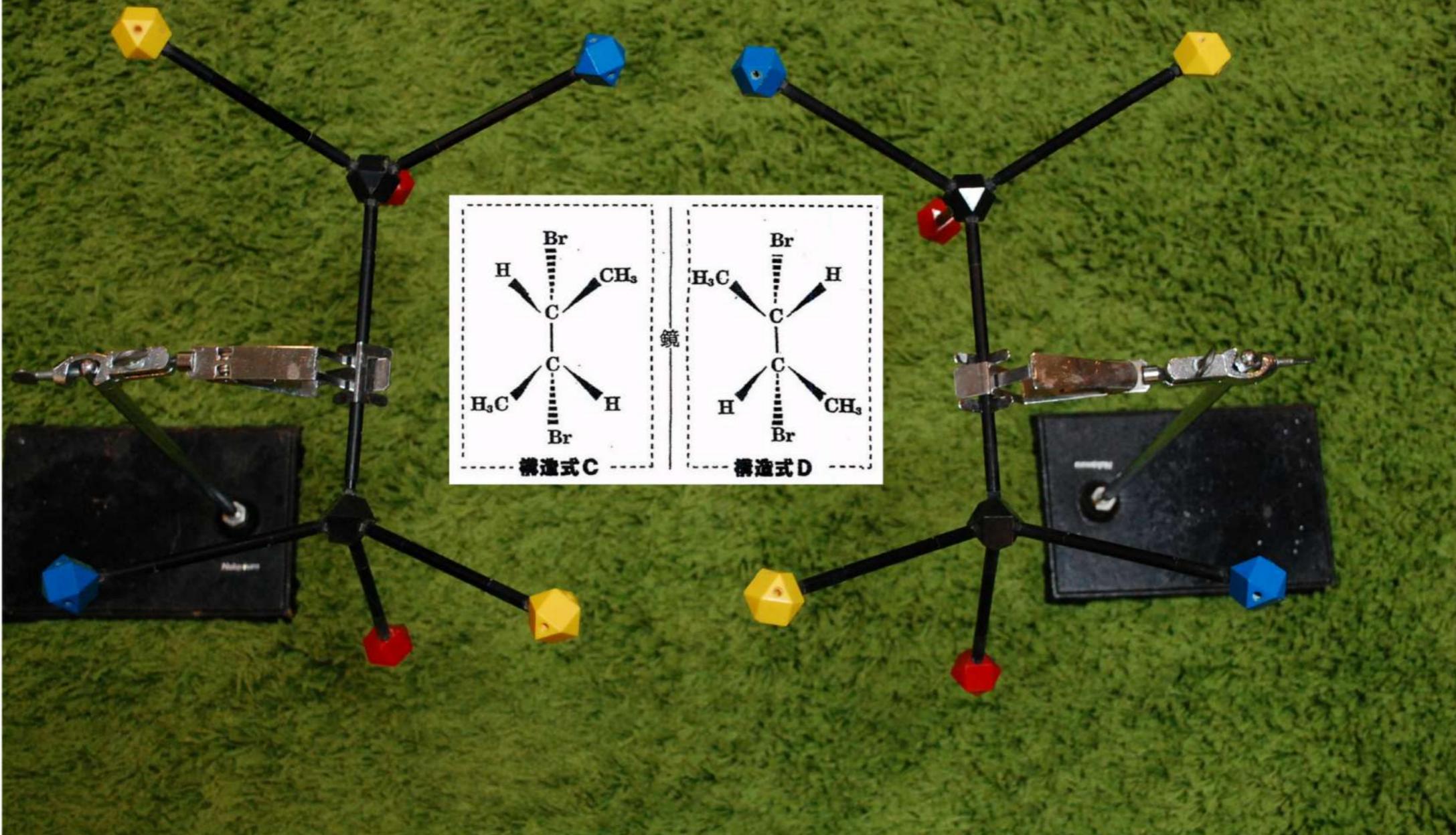


から得られる。

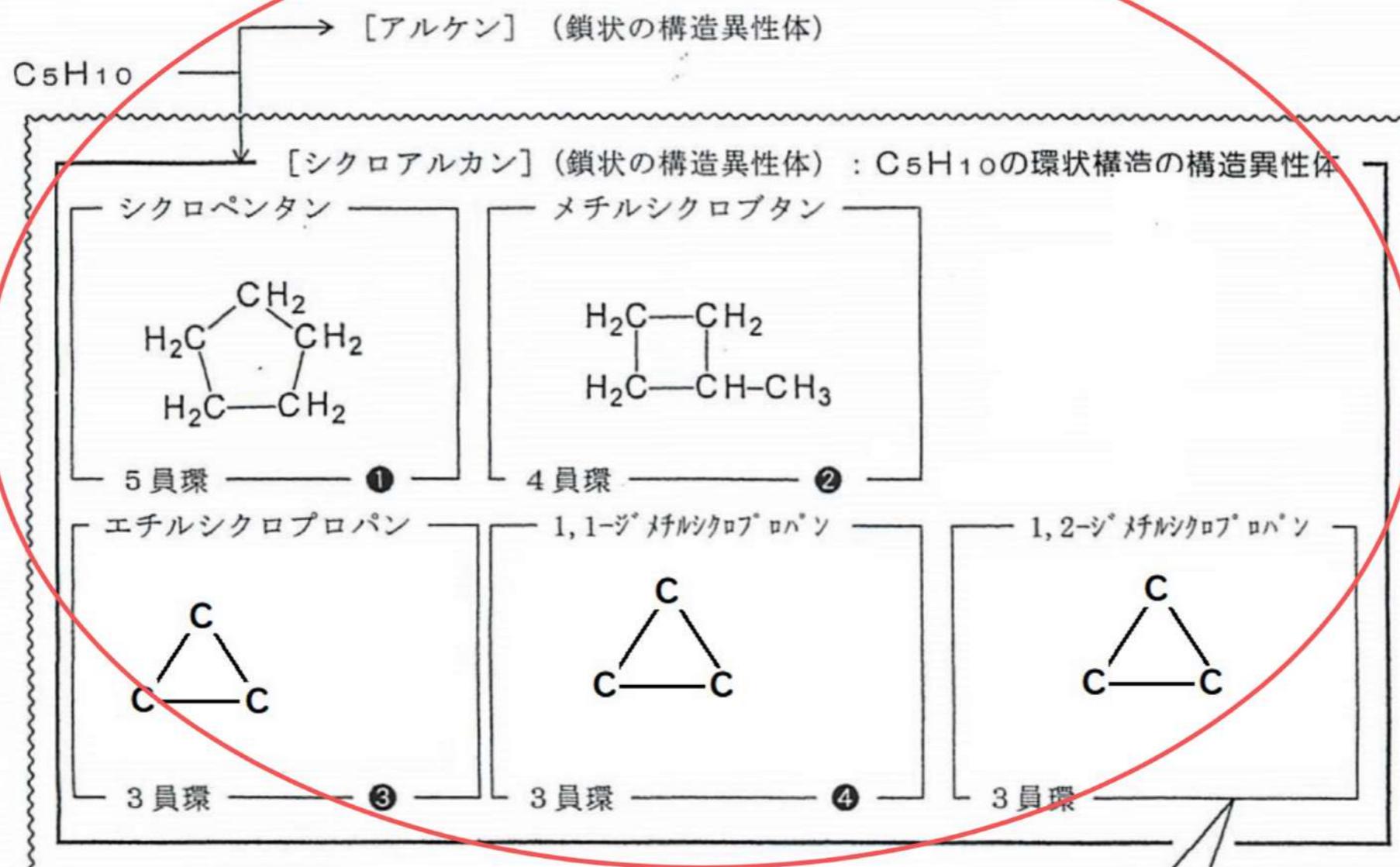




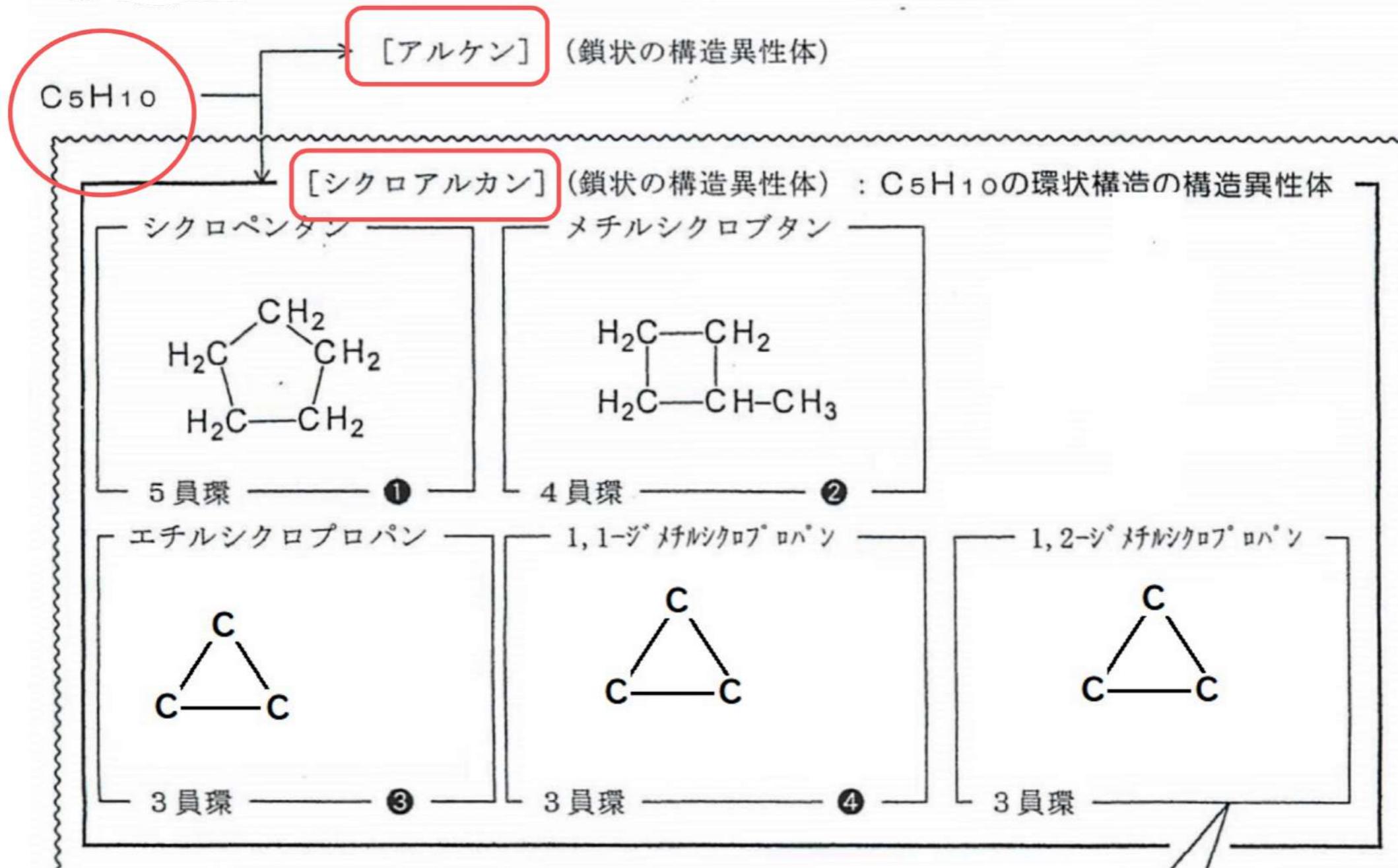
臭素をC-Cの向こう側に配置すると…一对の光学異性体



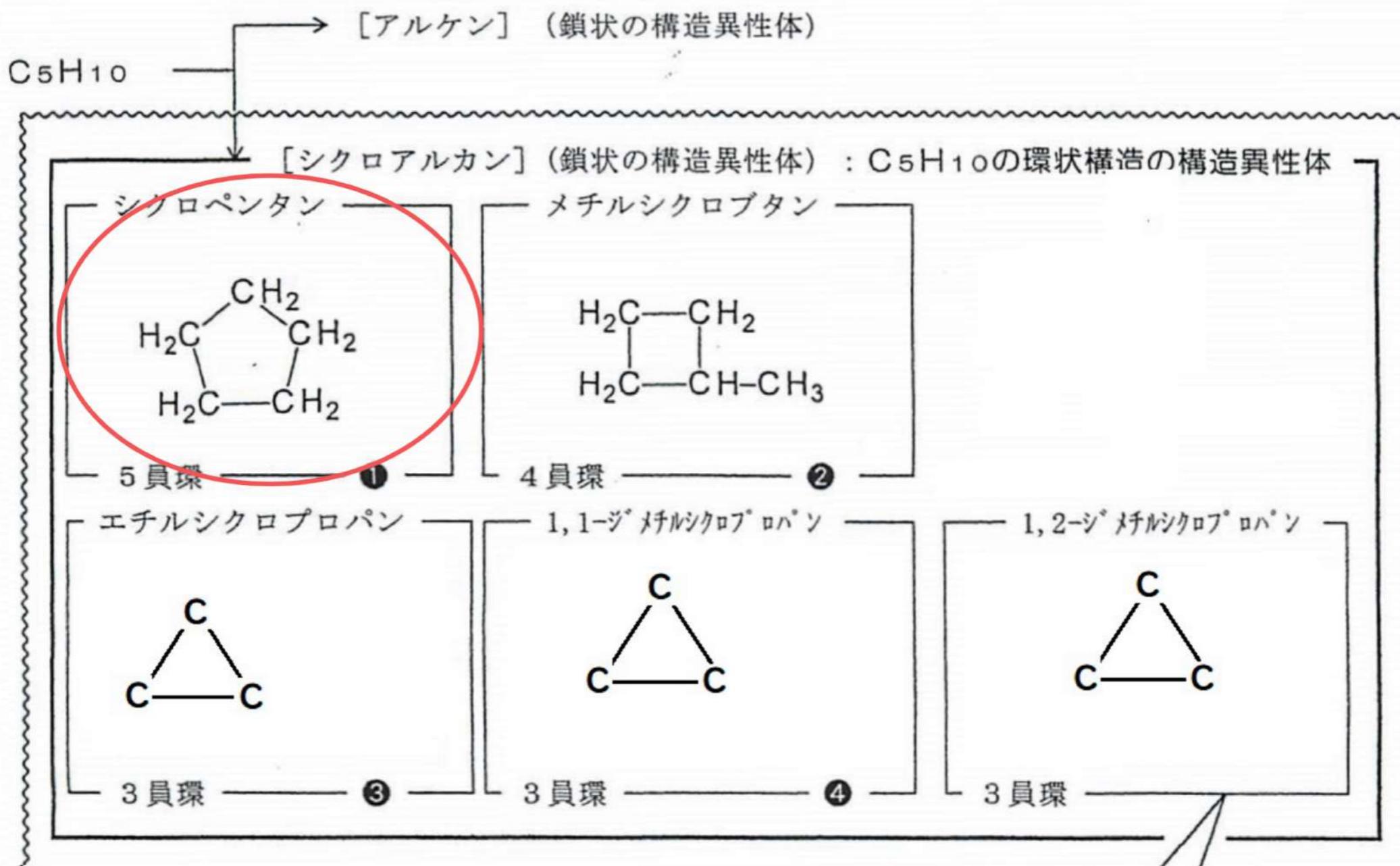
~~C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体~~



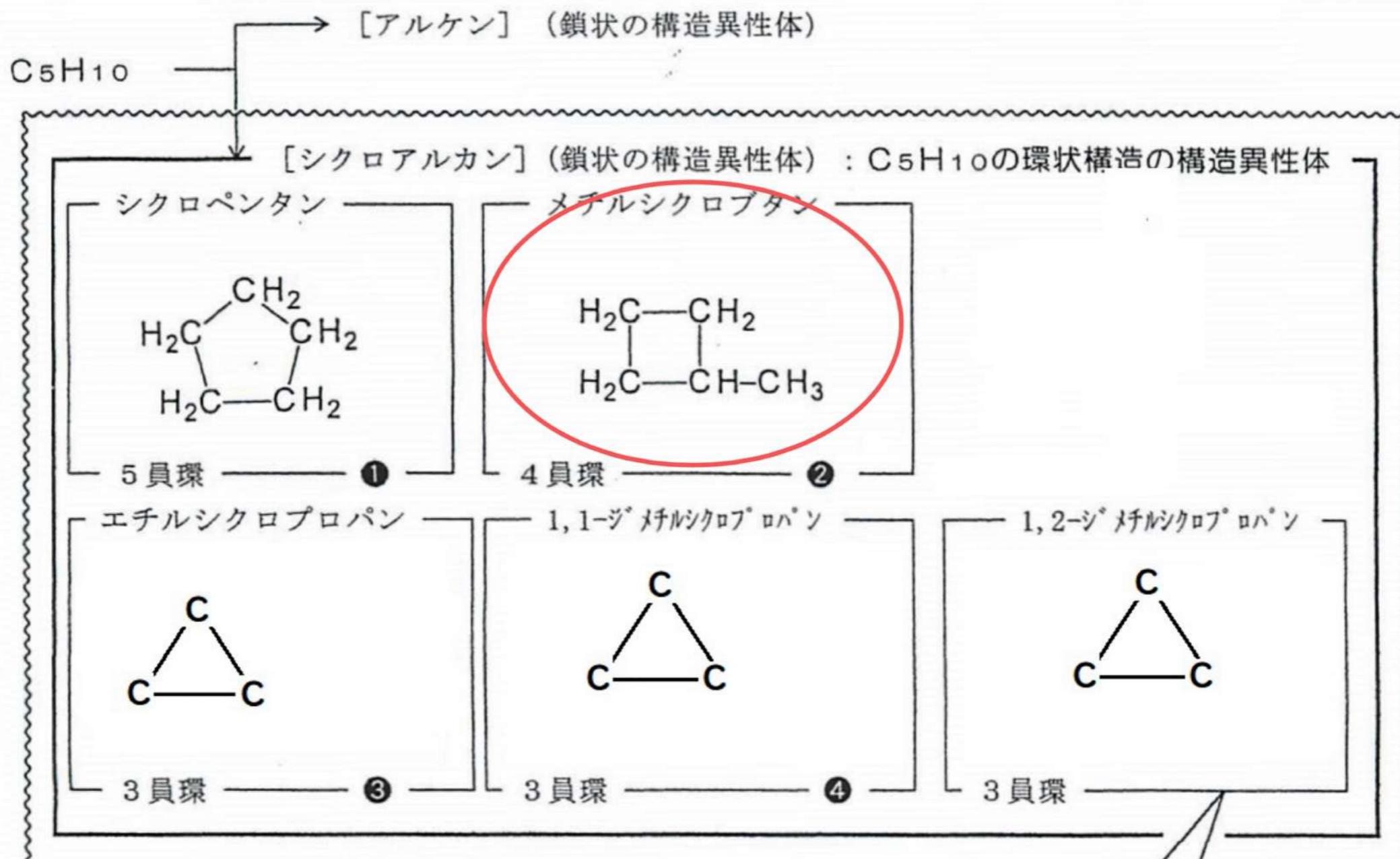
C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体



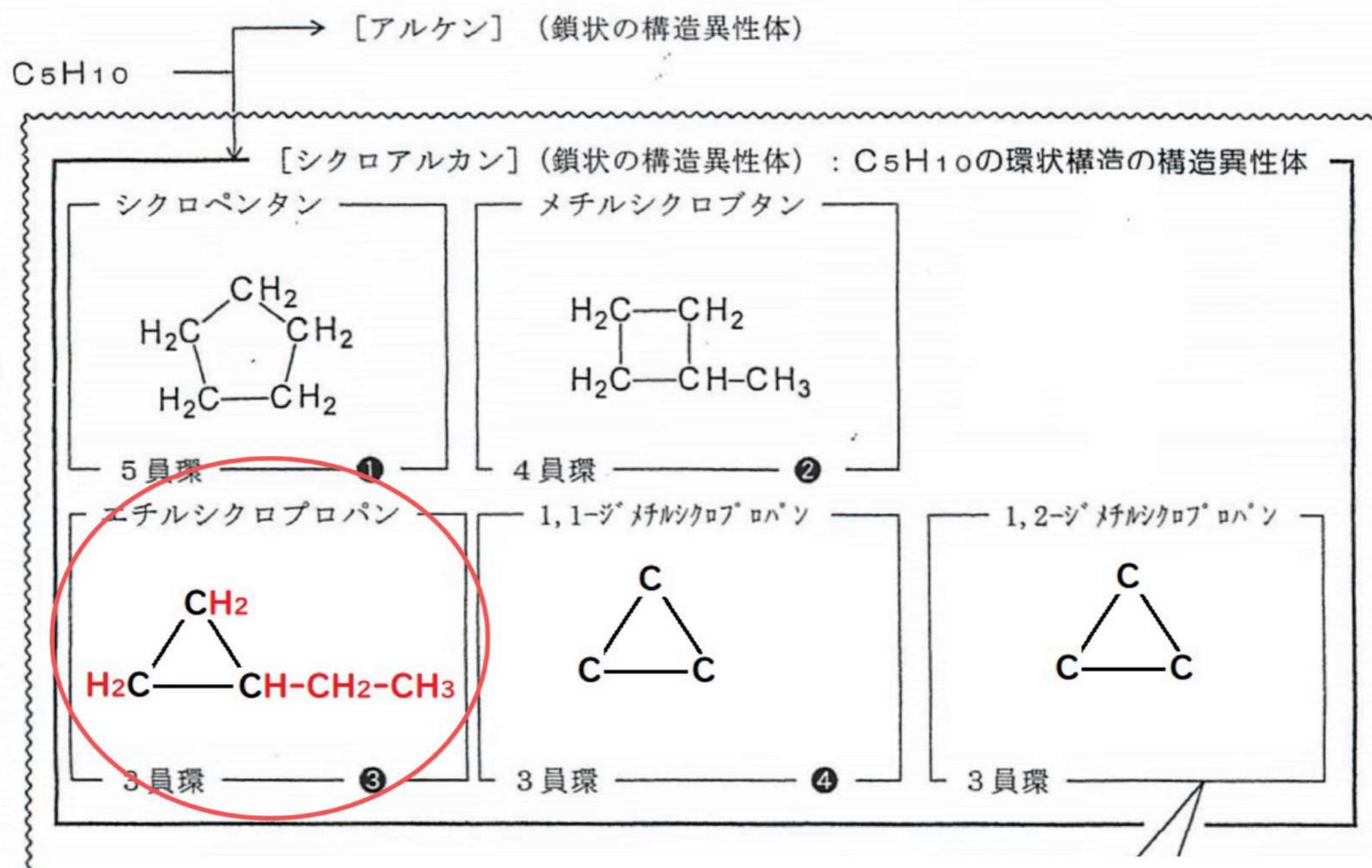
C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体



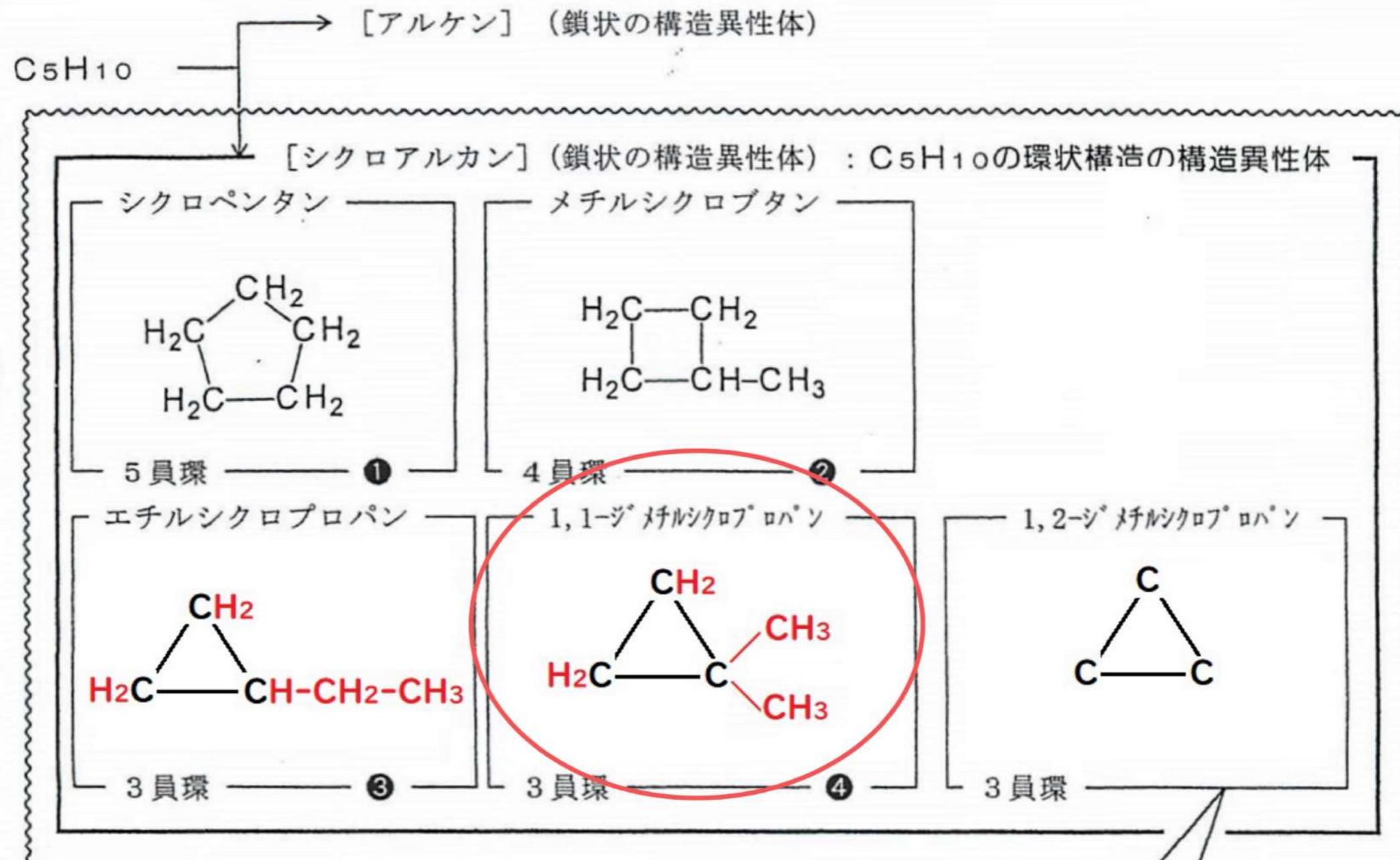
C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体



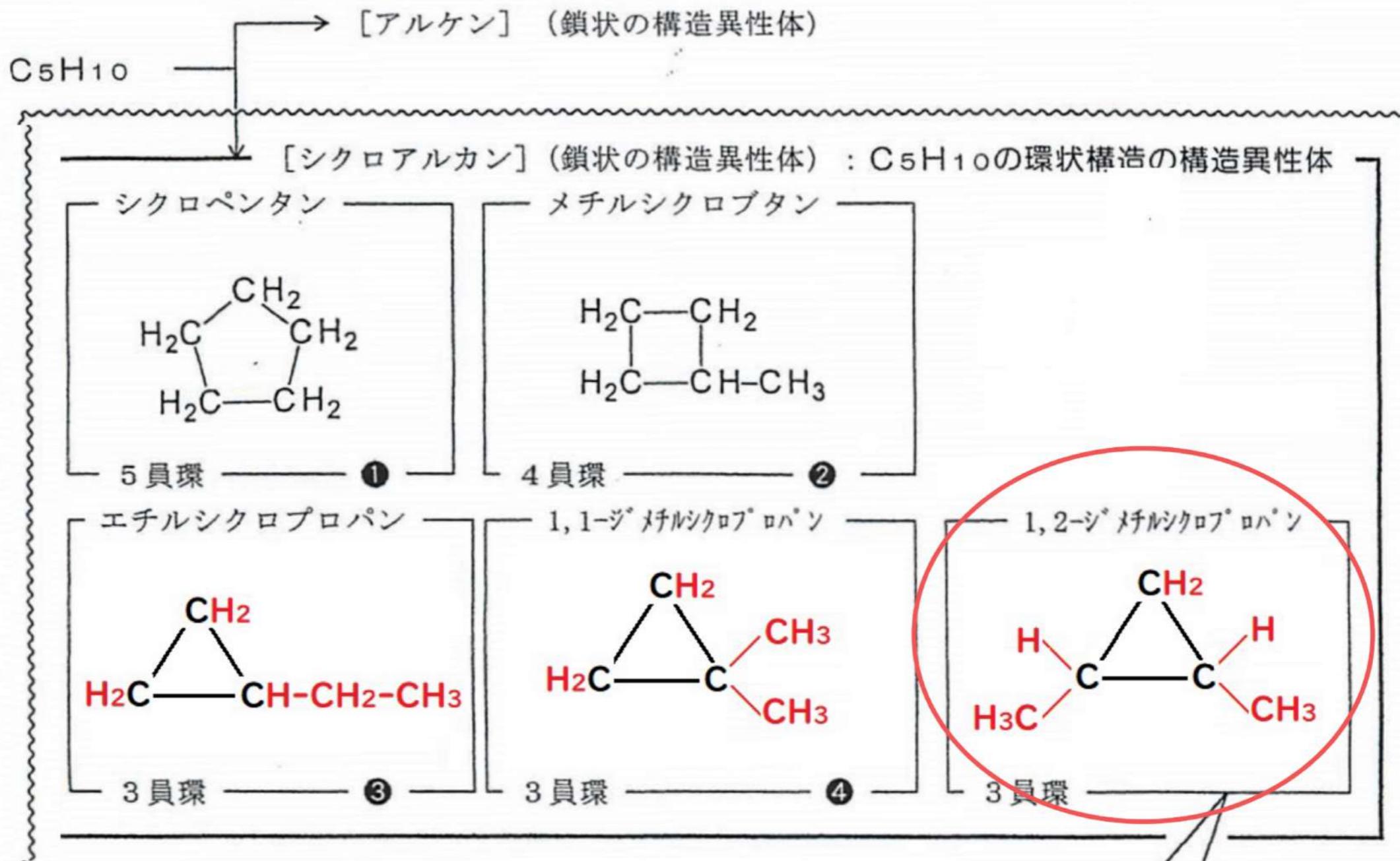
C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体



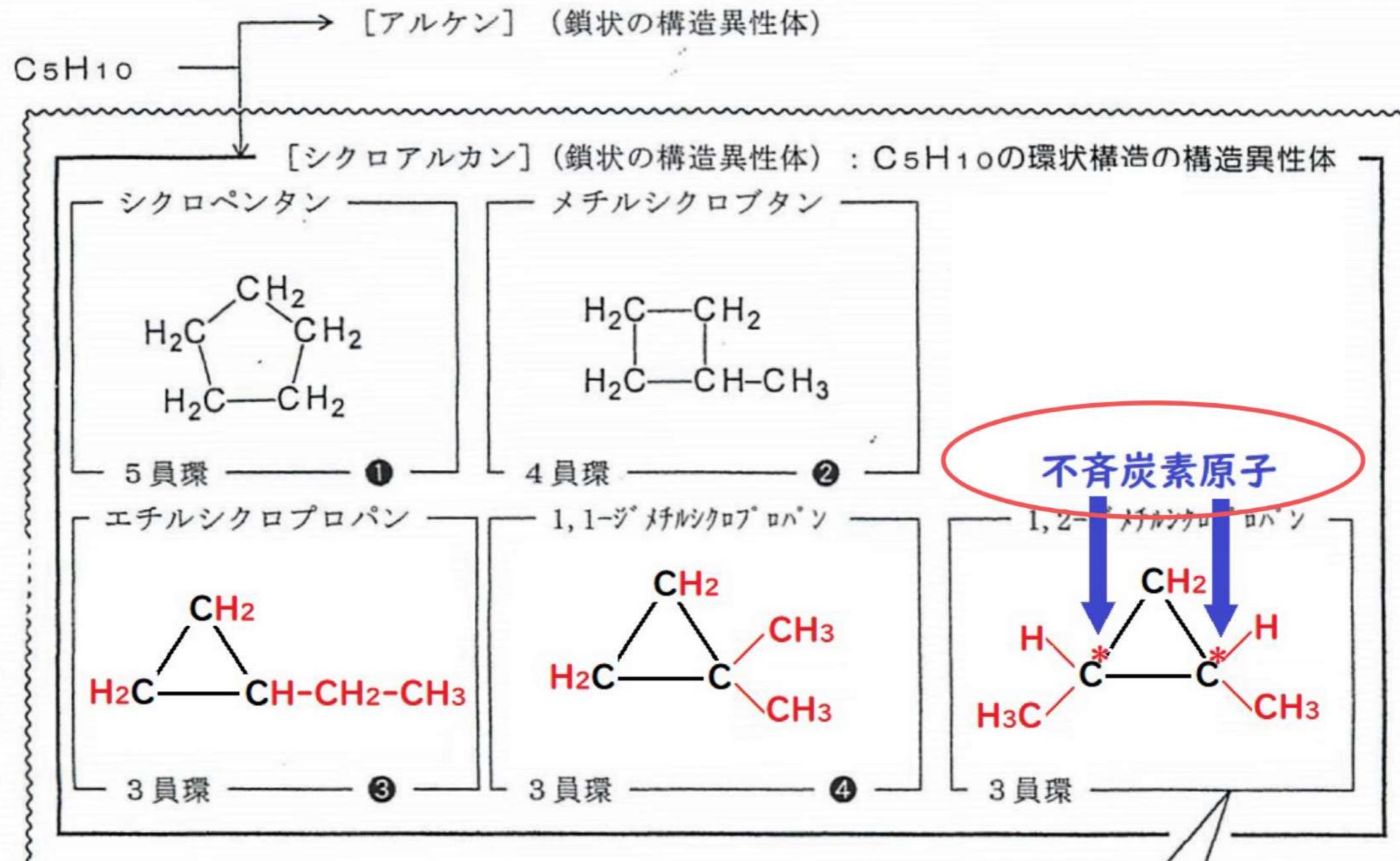
C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体

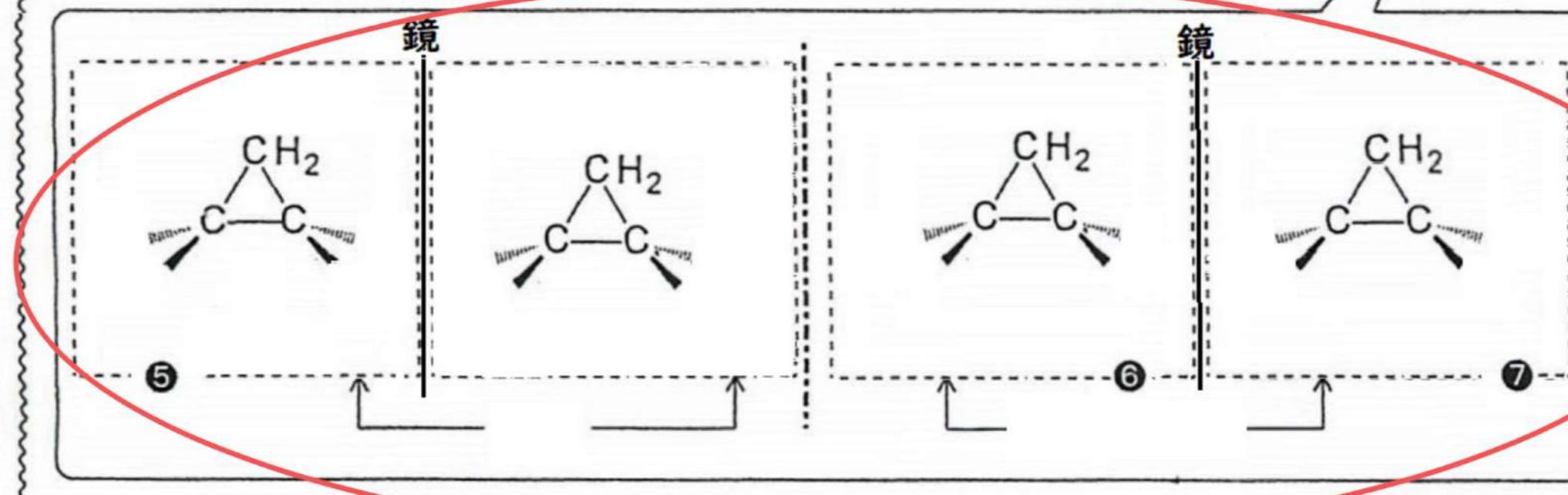
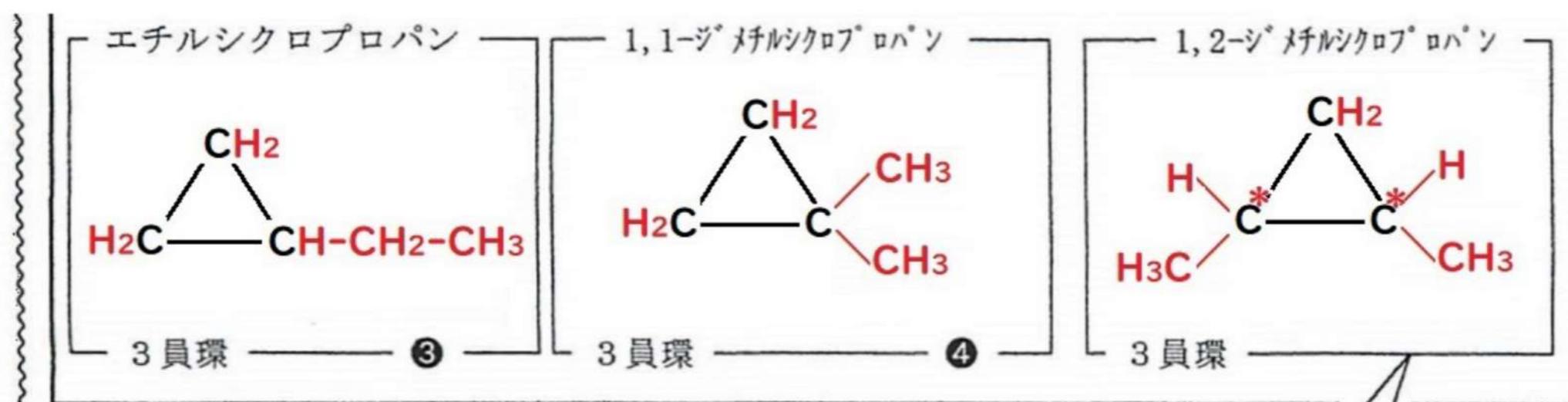


C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体

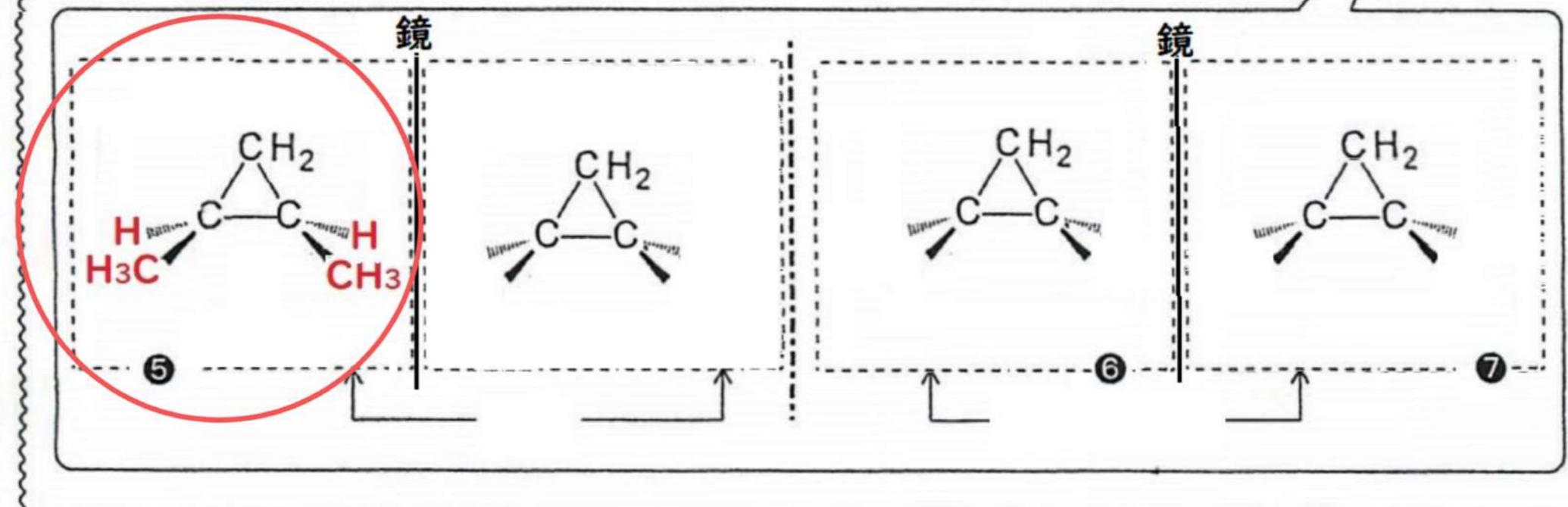
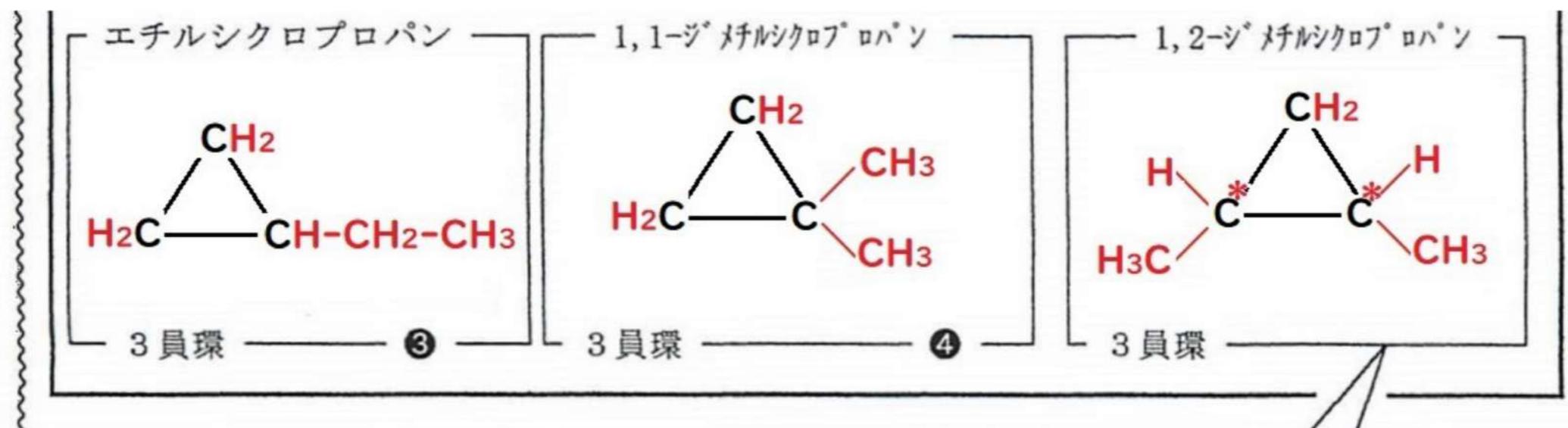


C₅H₁₀を題材にした、環状の構造異性体と不斉炭素原子による立体異性体

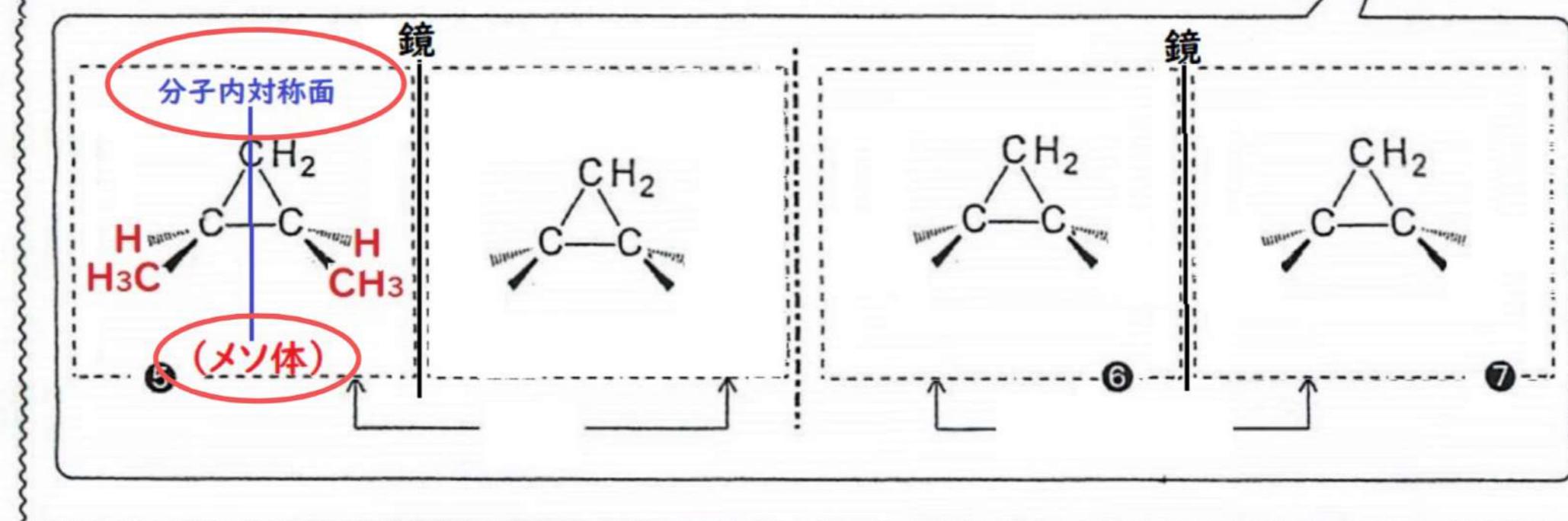
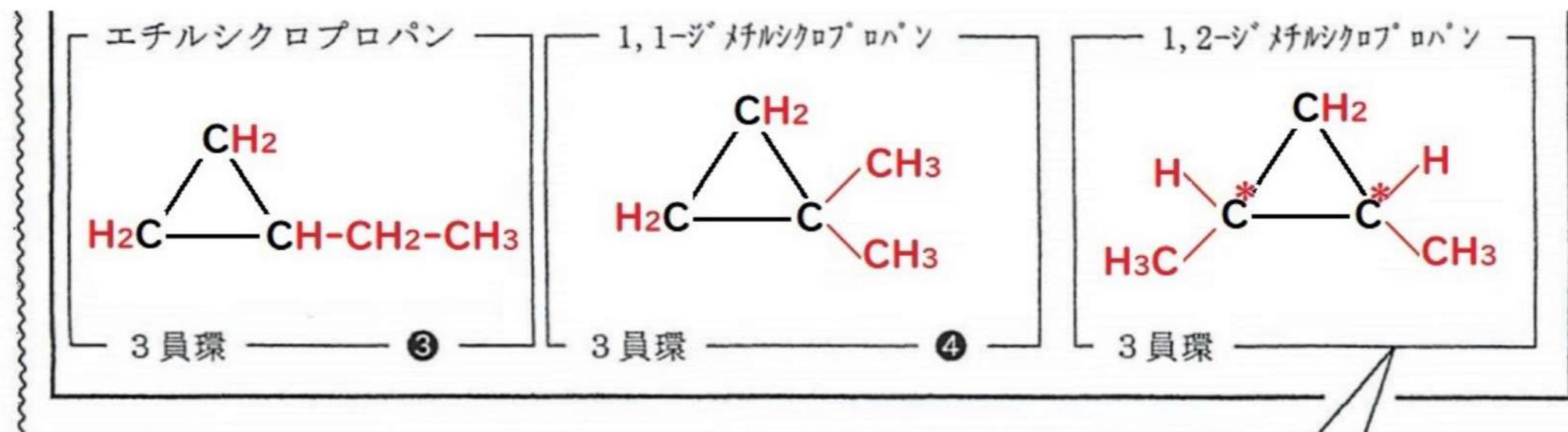




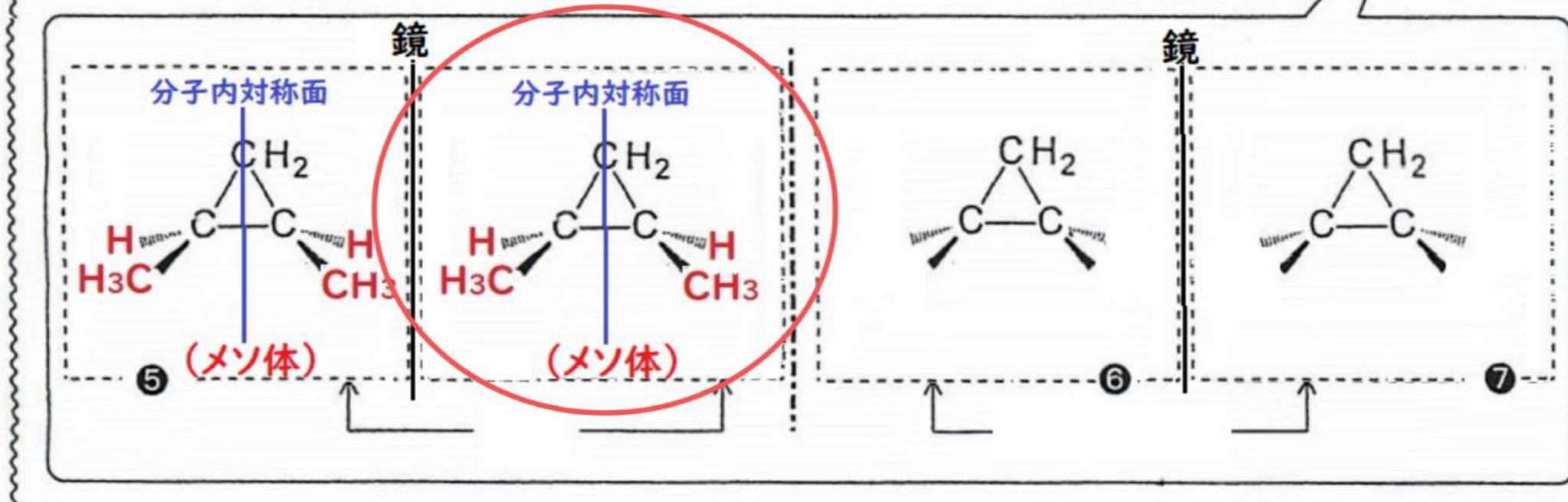
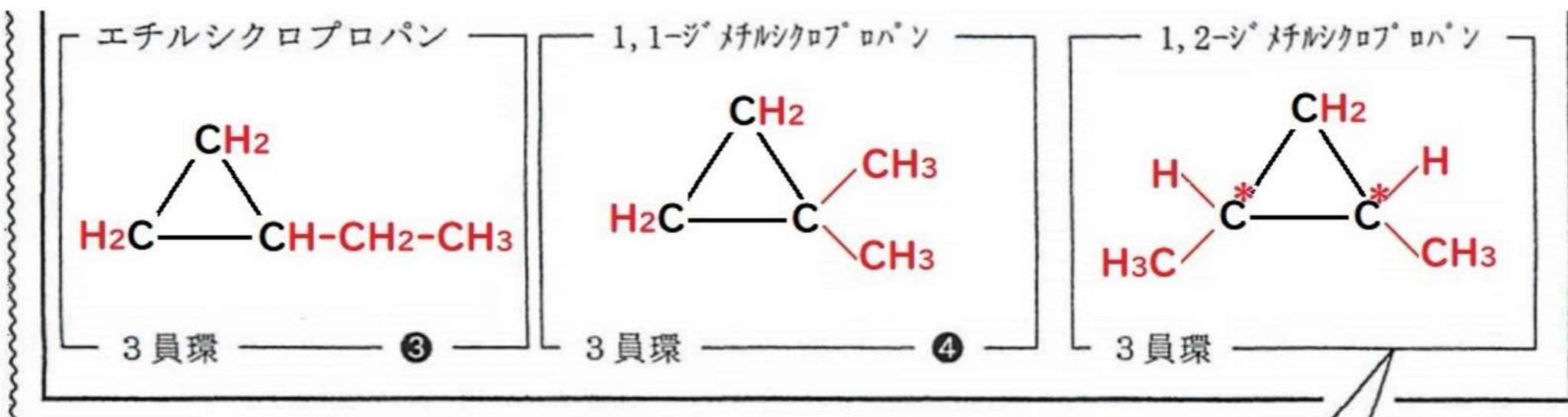
構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



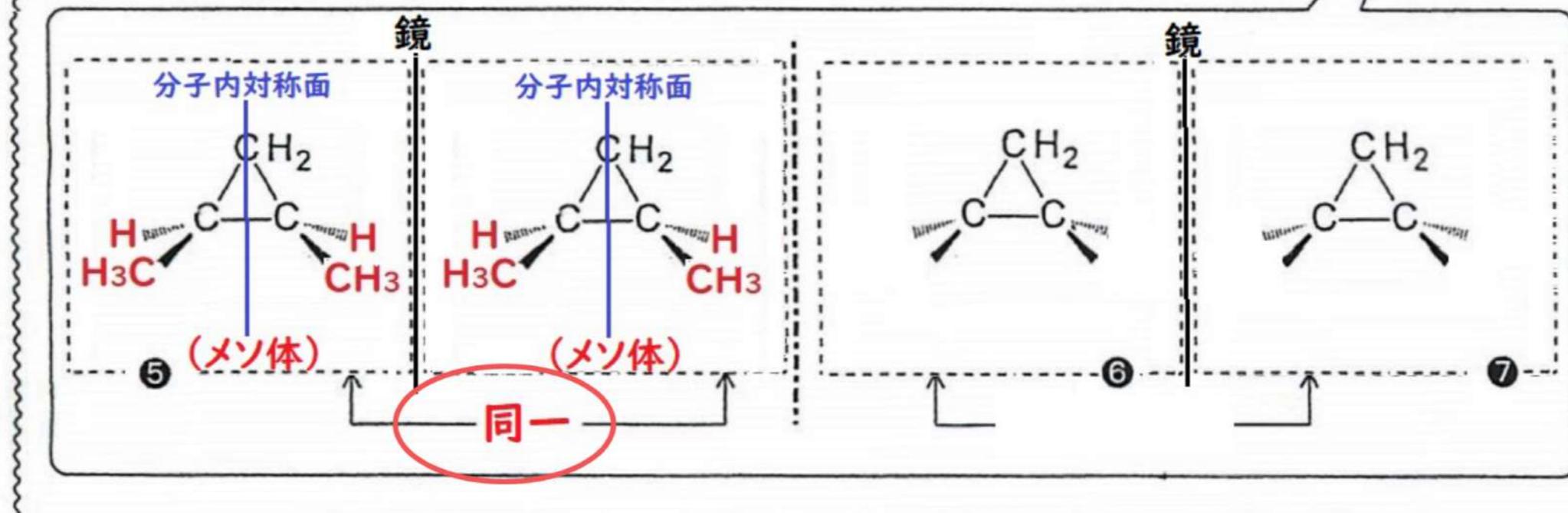
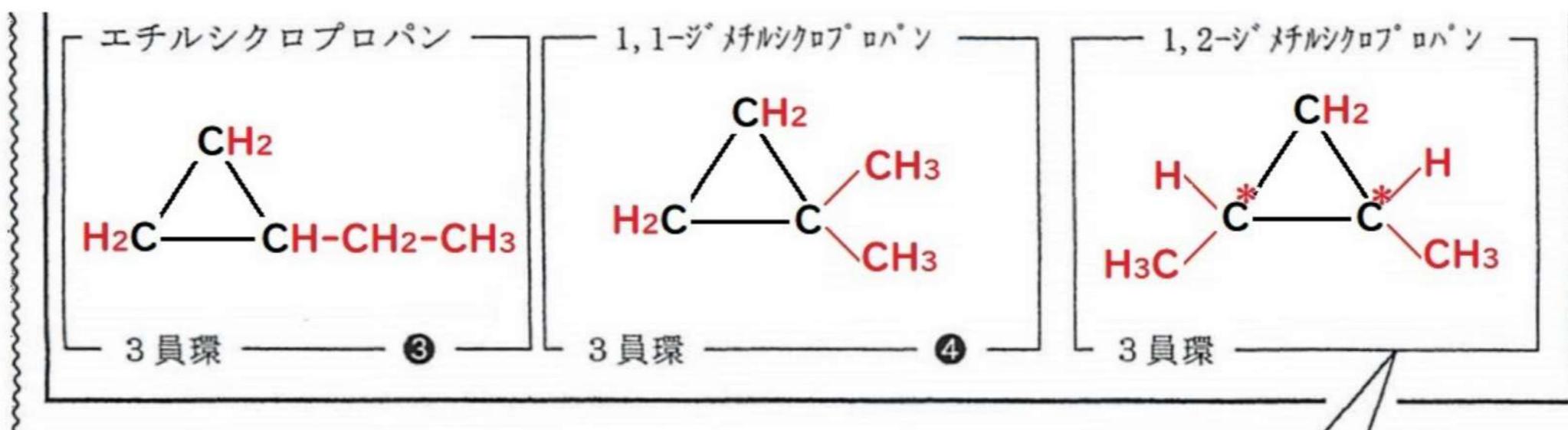
構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



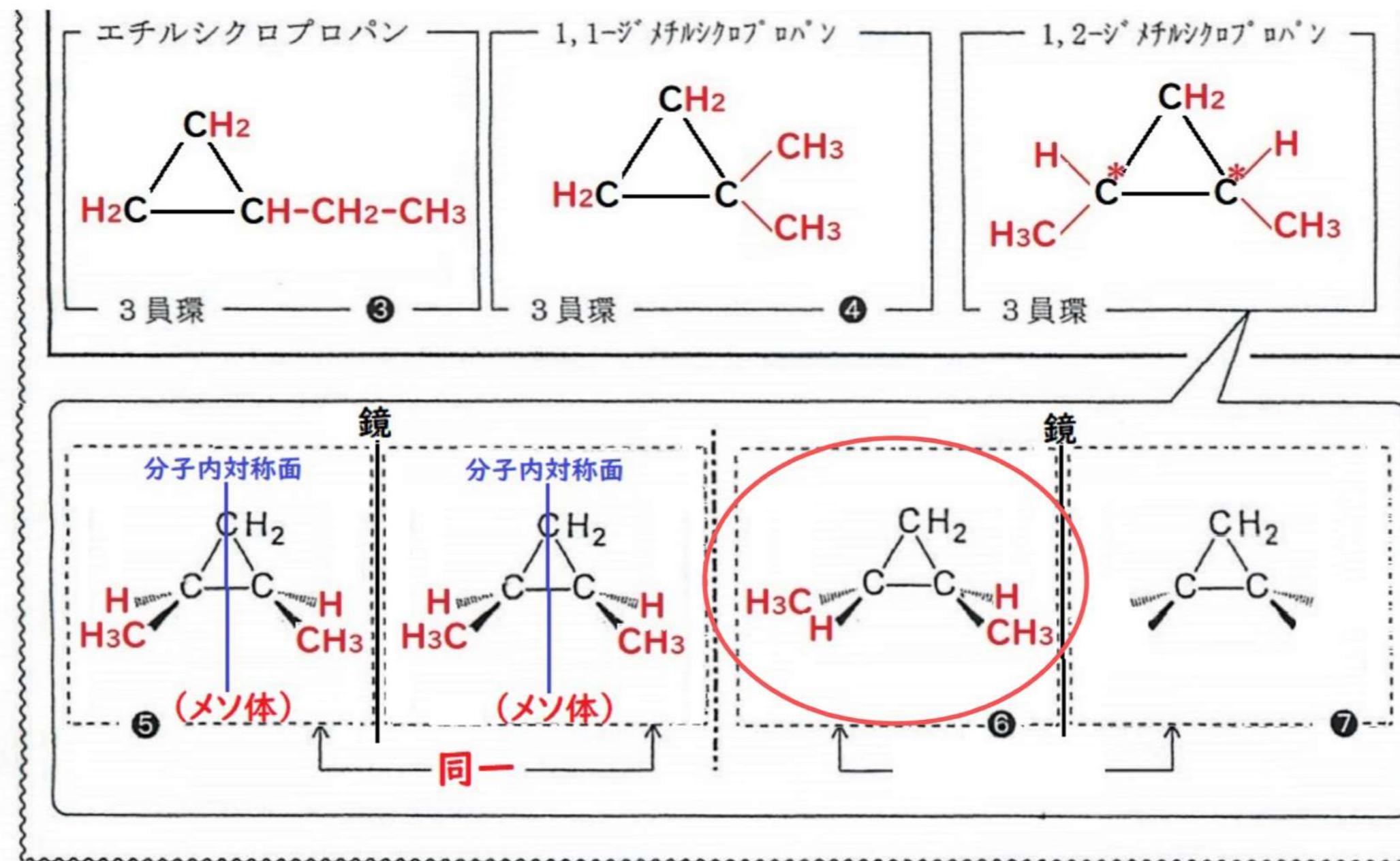
構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



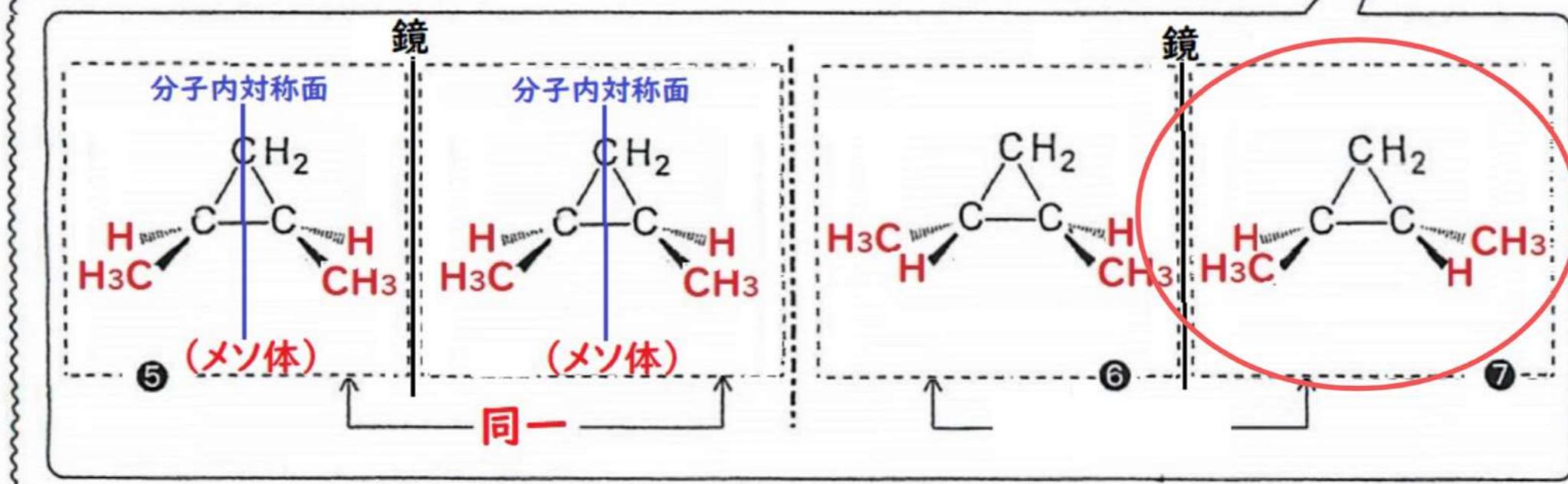
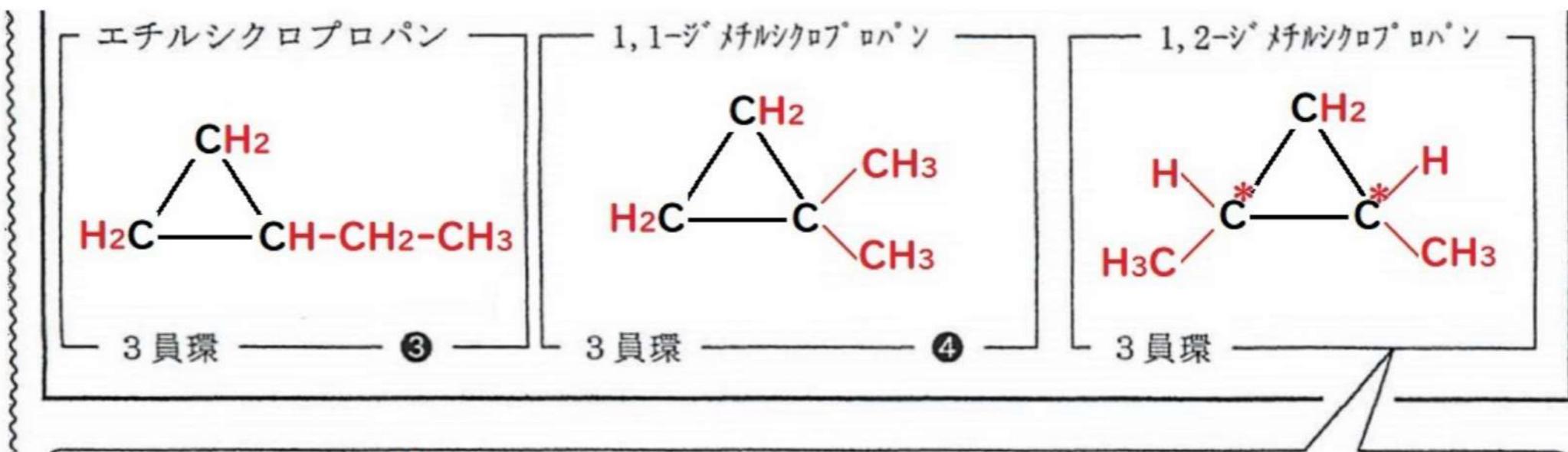
構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



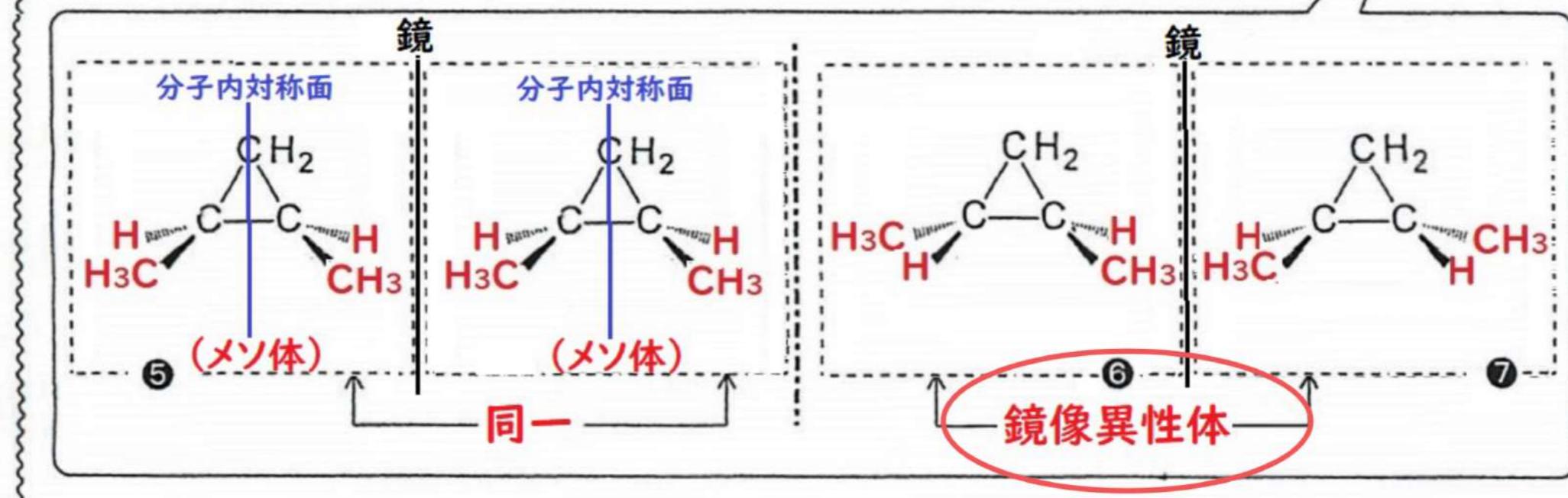
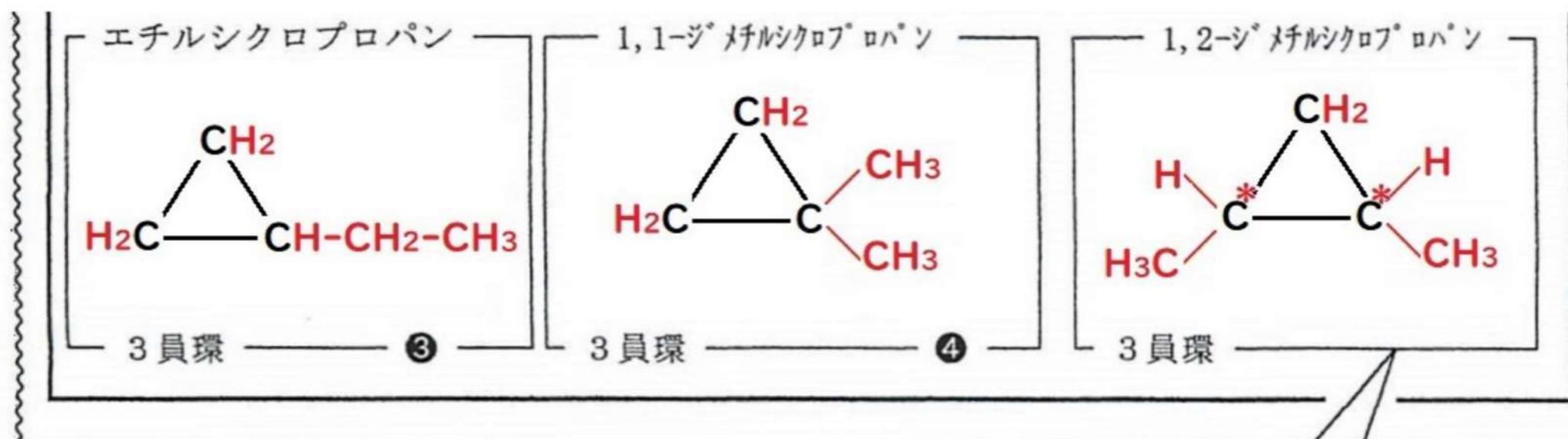
構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



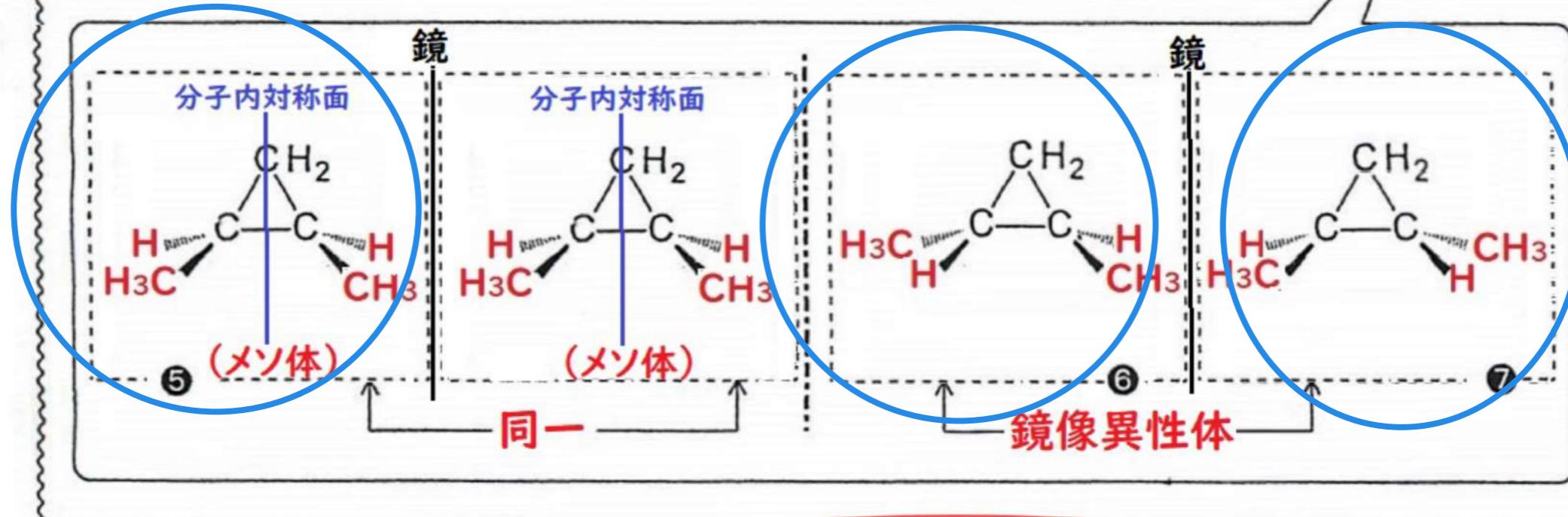
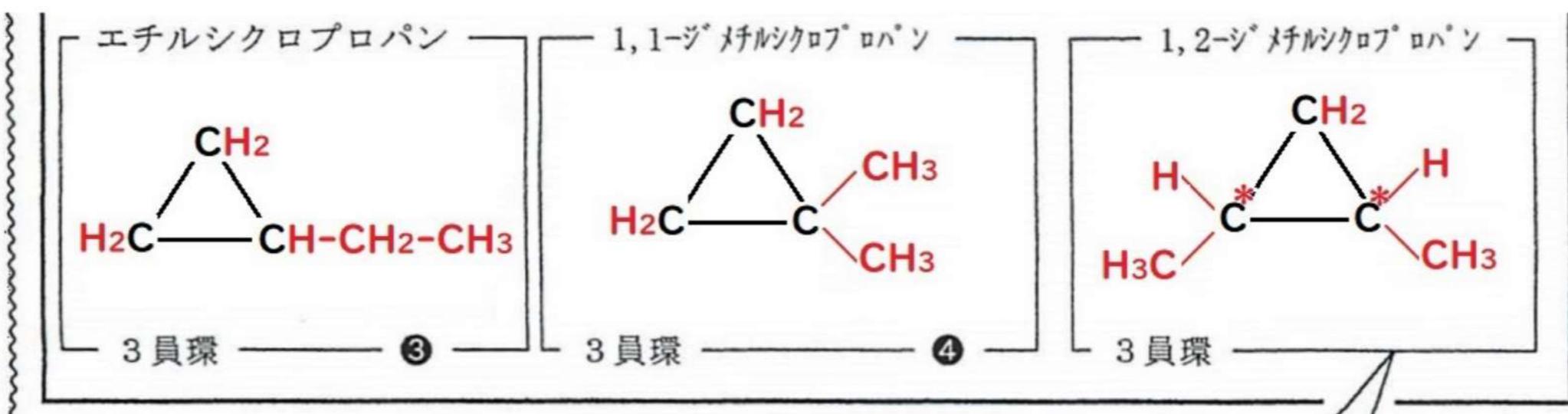
構造異性体の数： 5、立体異性体をもつもの:上記の⑤、⑥、⑦



構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦



構造異性体の数：5、立体異性体をもつもの：上記の⑤、⑥、⑦