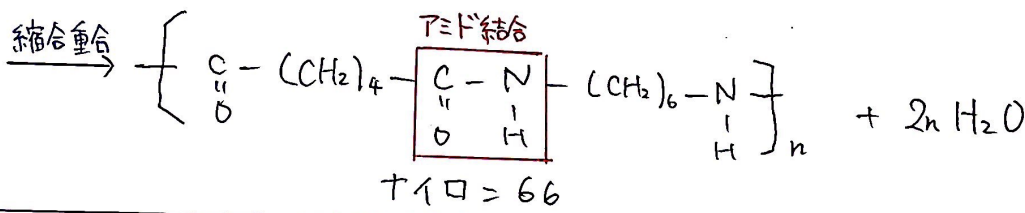
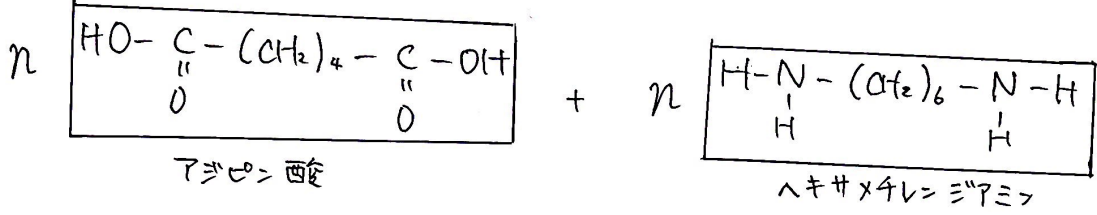


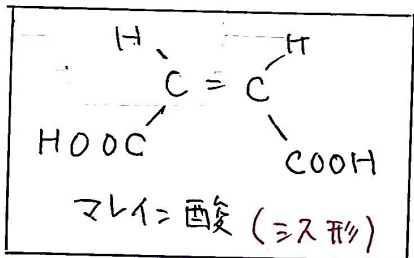
三カルボン酸 ... 分子内には -COOH が 2個もつ。二価カルボン酸ともいう。

① シュウ酸 (COOH)₂ $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ というカチデ習、てるはすてす。
 白色の固体。二水和物は中和滴定で標準溶液として使われる

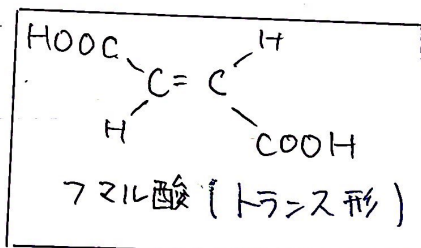
② アジピン酸 $HOOC-(CH_2)_4-COOH$
 白色の固体。アキチキレ>ジアミンと反応してナイロン66が生成。



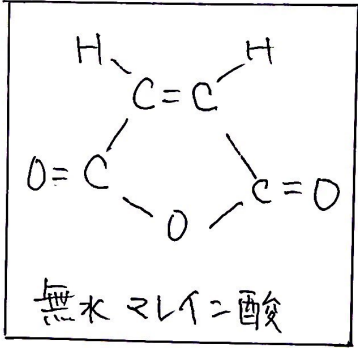
③ マレイ>酸・フマル酸



幾何異性体



加熱 \Downarrow 脱水



加熱 \Downarrow

昇華 (酸無水物をつさない)

	マレイ>酸	フマル酸
水への溶解度 (100g水)	79g	0.7g
融点	133℃	300℃

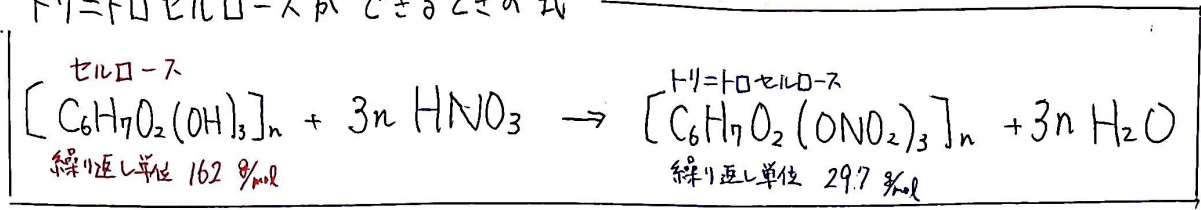
覚え方
 トラはフマれて
 マレはミス

(トランス形がフマル酸)
 マレイ>酸はシス形

マレイ>酸の溶解度が
 高いのは極性分子だから

フマル酸の融点が高いのは分子間で
 水素結合を形成するから

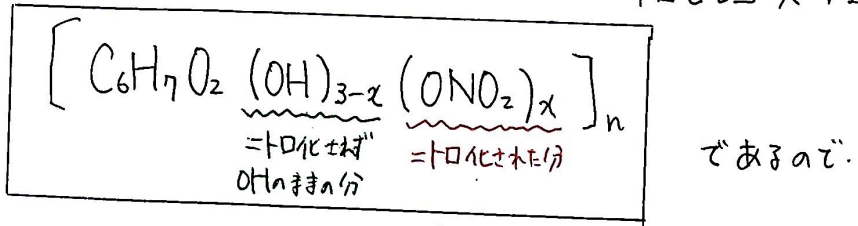
5. トリニトロセルロースができるときの式



セルロース 16.2g がすべてトリニトロセルロースになると、1:1で反応するので。

$$\frac{16.2}{162} = \frac{x}{297} \qquad x = 29.7 \qquad \underline{29.7 \text{ g}}$$

また、不完全にエステル化したときのニトロセルロースの式は、エステル化した -OH を x 個とすると



繰り返し単位 $(162 + 45x) \text{ g/mol}$ であり、セルロース 16.2g がニトロセルロース 25.2g になると

$$\frac{16.2}{162} = \frac{25.2}{162 + 45x} \qquad x = 2.00$$

つまり、エステル化した -OH 基はセルロース内の3個中2個である。

ゆえに、エステル化率は、 $\frac{2}{3} \times 100 = 66.66\% \qquad \underline{66.7\%}$

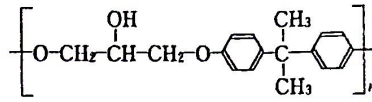
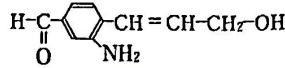
4. 1. ア... ビウレット
イ... 2
ウ... ペプチド
エ... ミサトプロテイン
オ... ニトロ

2. 水和水が引き離され、さらに電荷が中和されたため、
コロイド粒子どうしが反発力を失って沈殿する。 //



3 次の文を読んで、問1～問6に答えよ。なお、有機化合物と高分子化合物の構造式は記入例にならって書け。(配点率 30%)

構造式の記入例



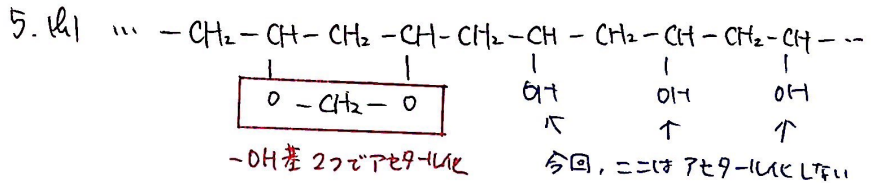
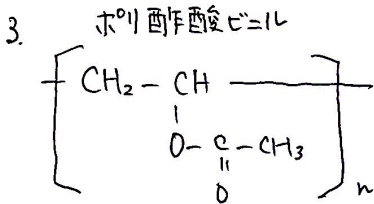
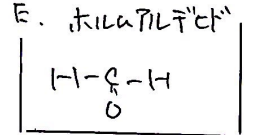
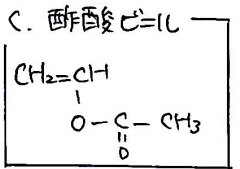
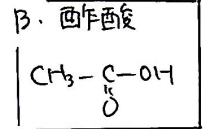
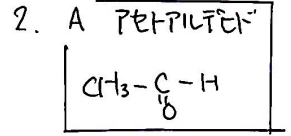
ポリビニルアルコールは水に可溶性な高分子化合物であり、接着剤やバインダー、液晶ディスプレイの偏光フィルムなど、幅広い用途に利用されている。ポリビニルアルコールは、ビニルアルコールが重合した構造を有している。硫酸水銀(II)を触媒として、アセチレンに水を反応させると、中間体としてビニルアルコールが生成するが、ビニルアルコールは極めて不安定であるため、より安定な化合物Aが生成する。したがって、ビニルアルコールから直接ポリビニルアルコールを合成することはできない。①化合物Aをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると、化合物Aが酸化されて、化合物Bが生成し、アンモニアと反応して塩となる。

一方、酢酸亜鉛(II)を触媒としてアセチレンに化合物Bを反応させると、化合物Cが生成する。化合物Cを(ア)重合させることで高分子化合物Dを合成したのち、加水分解(ケン化)することで、ポリビニルアルコールを合成することができる。②ポリビニルアルコールを紡糸したのち、化合物Eと反応(アセタール化)させて、水に溶けないようにしたものが合成繊維の(イ)である。

高分子化合物Dは、加熱するとやわらかくなり、冷却すると再び硬くなる性質を有する(ウ)性樹脂である。これに対して、③フェノールと化合物Eと塩基触媒を加熱して合成した(ロ)、さらに加圧・加熱して得られるフェノール樹脂は(エ)性樹脂とよばれ、加熱しても再び軟化することはない。

- 問1 文中の(ア)～(エ)に当てはまる適切な語句を書け。
- 問2 化合物A～Cと化合物Eの構造式を書け。
- 問3 高分子化合物Dの構造式を書け。
- 問4 ガラス製の試験管中で下線部①の反応を行った。どのような変化が観察されるか、簡潔に答えよ。
- 問5 下線部②について、平均分子量 8.80×10^4 のポリビニルアルコールのヒドロキシ基のうち、40%をアセタール化して合成繊維(イ)を得た。次の問(a)および(b)に答えよ。
 - (a) このポリビニルアルコールの原料となる、高分子化合物Dの平均分子量を求めよ。ただし、高分子化合物Dは完全に加水分解されたものとする。
 - (b) ポリビニルアルコール 44.0kg から何kgの合成繊維が得られるか。小数点以下第1位まで求めよ。
- 問6 下線部③のフェノールについて、次の問(a)～(c)に答えよ。
 - (a) アニリンを冷やしながら、塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させると化合物Fが生成し、さらに加熱するとフェノールが生成する。化合物Fの構造式を書け。
 - (b) フェノールを水酸化ナトリウムと反応させると、化合物Gが生成する。化合物Gを高温、高圧で二酸化炭素と反応させたのち、希塩酸で処理すると化合物Hが生成する。化合物Hの構造式を書け。
 - (c) 化合物Fと化合物Gを反応させると、橙赤色の化合物Iが得られた。化合物Iの構造式を書け。

- 1. (ア) 付加 (イ) ビニロン (ロ) 熱可塑 (ハ) LY-AL (ニ) 熱硬化



ポリビニルアルコールの分子量 $44n$ とすると。

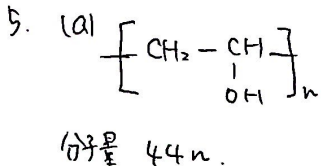
" 5割分は (1) の C が (2) の C と "

アセタール化して ビニロン の分子量は

$$44n + \frac{1}{5} \times 12 \times n = 46.4n$$

$$\text{ゆえに } 44.0 \times \frac{46.4n}{44n} = 46.4 \text{ kg}$$

4. 壁面に銀鏡が生じる //

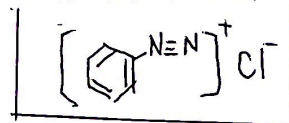


ポリ酢酸ビニル ... 分子量 $86n$

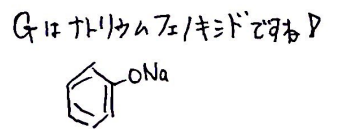
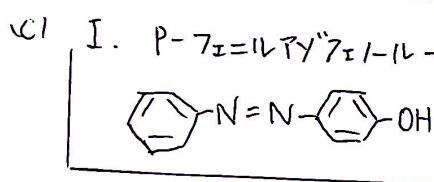
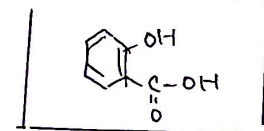
$$8.80 \times 10^4 \times \frac{86n}{44n} = 1.72 \times 10^5$$

$$\frac{1.72 \times 10^5}{n}$$

6. (a) F. 塩化ベンゼンジアゾニウム



(a) H. サリチル酸



5 次の文を読み、以下の問いに答えよ。
 合成高分子化合物のうち、特別な機能を備えたものを機能性高分子化合物という。水溶液中のイオンを

ア符号の電荷をもった他のイオンに交換する機能をもつ合成樹脂に、イオン交換樹脂がある。イオン交換樹脂は、水溶液中のイオンの分離や分析を行うために用いられている。陽イオン交換樹脂の構造の一部を図1に示す。①陽イオン交換樹脂を円筒形容器(カラム)につめ、NaCl水溶液をカラムの上から通した時、樹脂中のイがNaCl水溶液中のウと置換され遊離する。

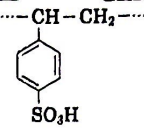


図1

タンパク質を構成するアミノ酸A、アミノ酸B、アミノ酸Cの水溶液をpH 6.0の緩衝液で湿らせたろ紙の中心につけ、直流電圧をかけて、電気泳動を行った。その後、ろ紙にエ溶液を吹きつけて加温し、発色させたところ、図2のような結果となった。また、②アミノ酸A、アミノ酸B、アミノ酸C、塩酸が混合した水溶液(pH 1.0)を陽イオン交換樹脂のカラムに通し、すべてのアミノ酸を樹脂に吸着させた。これにpH 1.0からpH 11.0まで順にpHを大きくしながら緩衝液をカラムの上から流して、アミノ酸をカラムの下から順番に流出させた。

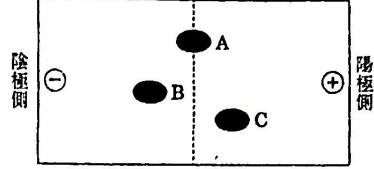


図2

問1 文中の「ア」～「エ」に当てはまる最適な語句や化学式を以下の選択肢から選んで記せ。必要であれば、複数回使用してもよい。

選択肢：同じ、異なる、フェーリング、ニンヒドリン、硝酸、フェノールフタレイン、NaCl、Na⁺、Cl⁻、H⁺、-SO₃⁻、OH⁻

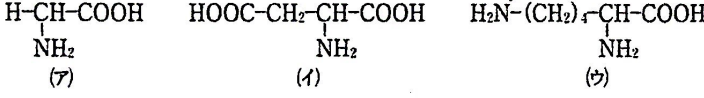
問2 ある濃度のNaCl水溶液30mLを下線部①のカラムの上から通し、その後、カラムを蒸留水で完全に洗浄した。NaCl水溶液を通した流出液と蒸留水を通した流出液の両方を合わせて、中和するために、0.010mol/LのNaOH水溶液が60mL必要であった。このNaCl水溶液のモル濃度を有効数字2桁で求めよ。

問3 NaCl水溶液を下線部①のカラムの上から通したのち、このイオン交換樹脂を再生する方法を以下の(ア)～(エ)のうち一つ選び、記号で記せ。

- (ア) 強酸の水溶液を流す。
- (イ) 強塩基の水溶液を流す。
- (ウ) 蒸留水を流す。
- (エ) エタノールの水溶液を流す。

問4 下線部②について、カラムの下から流出するアミノ酸を、流出する順番にしたがってA～Cの記号で記せ。

問5 下線部②について、アミノ酸Aは以下のうちどれか。一つ選び、(ア)～(ウ)の記号で記せ。



1. ア. 同じ
 1. H⁺
 ウ. Na⁺
 E. ニンヒドリン

4. 図2より、pH = 6.0において

- A ... 動いていないので 中性アミノ酸
- B ... 陰極側に動いている → 陽性なので 塩基性アミノ酸
- C ... 陽極側に動いている → 陰性なので 酸性アミノ酸

pH = 1.0 ではすべて等電点の pH ① なので A~C は陽性として、樹脂に吸着し、アミノ酸は流出しない。

つまり、pH を大きくしていったときに 陽性の状態じゃなくなったらカラムの下に流出する。

pH を大きくすると
 酸性アミノ酸 → 中性アミノ酸 → 塩基性アミノ酸
 の順で陽性はなくなる (双性性になる)

よって C, A, B の順に流出する。

2. NaCl 30mL を陽イオン交換樹脂に通すと、HCl 30mL になる。
 体積変化なし
 ほとんどの NaCl ... x mol/L とすると。
 NaOH との中和反応より

$$1 \times x \times \frac{30}{1000} = 1 \times 0.010 \times \frac{60}{1000}$$

$$x = 0.020$$

$$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

3. 陽イオン交換樹脂のシルチ基 -SO₃H が -SO₃Na となっているので、ほとんどのカラムは中性。
 強酸の水溶液を流す (ア)

5. A は中性アミノ酸なので、
 (ア) (グリシン)

ちなみに
 (イ) アスパラギン酸
 (ウ) リシン