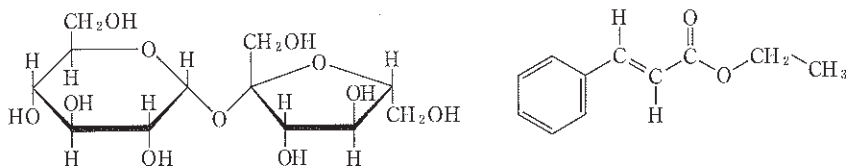


化 学

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。構造式は例にならって示せ。

元 素	H	C	O	I
原子量	1.0	12.0	16.0	126.9

(構造式の例)



Ⅰ 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

天然化合物 A は、分子量 286 で、炭素、水素、酸素の各原子のみからなる。71.5 mg の A を完全燃焼させると、143 mg の二酸化炭素と、40.5 mg の水が生じた。A を加水分解すると、等しい物質量の化合物 B と化合物 C が得られた。B の水溶液をフェーリング液に加えて加熱すると赤色沈殿が生じたが、A の水溶液では生じなかった。C に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると特有の呈色反応を示したが、A では示さなかった。

セルロースやデンプンは、多数の B が縮合重合してできた多糖である。セルロースを酵素セルラーゼにより加水分解して得られるセロビオースと、デンプンを酵素アミラーゼにより加水分解して得られるマルトースは、上の構造式の例(左側)に示したスクロースと同じ分子式で表される二糖の化合物である。

これらの二糖は酵素 X, または, 酵素 Y によって単糖に加水分解できる。X はセロビオースを, Y はマルトースを加水分解して, いずれにおいても B のみを生成したが, X はマルトースを, Y はセロビオースを加水分解できなかった。スクロースは X により加水分解されなかったが, Y により加水分解され, 等しい物質量の B と化合物 D が生成した。A は X により加水分解され, B と C が生成したが, Y による加水分解は起こらなかった。

C を酸化することにより化合物 E が得られた。E は分子内で水素結合を形成した構造を持ち, E に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生した。E と無水酢酸に濃硫酸を加えて反応させると, 解熱鎮痛剤として用いられる化合物 F が得られた。

[問]

- ア 化合物 A の分子式を示せ。
- イ 化合物 B, D, F の名称を記せ。
- ウ 化合物 B には鎖状構造と六員環構造が存在する。それぞれの構造における不斉炭素原子の数を答えよ。
- エ セロビオース, マルトース, スクロースの中で, 下線部①で示した反応により赤色沈殿を生じる化合物をすべて答えよ。また, その理由を述べよ。
- オ 化合物 C の構造式を示せ。
- カ 化合物 A の構造式を示せ。

II 次の文章を読み、問キ～サに答えよ。

セルロースは地球上に最も多く存在する有機化合物であり、石油資源に頼らない次世代の化学工業を担う重要化合物と考えられている。セルロースを濃硫酸中で加熱すると、最終的に糖ではない化合物 G が主として得られる。G は炭素、水素、酸素の各原子のみからなり、バイオ燃料、生分解性高分子、医薬品合成の原料として広く利用可能である。G を生分解性高分子 H などの化合物に変換するため、以下の実験 1～3 を行った。

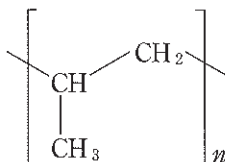
実験 1：水中でアセトンに過剰量の水酸化ナトリウムとヨウ素を反応させると、特有の臭気を有する黄色の化合物 I が沈殿し、反応液中に酢酸ナトリウムが検出された。アセトンの代わりに G を用いて同じ条件で反応させたところ、I が沈殿した。続いて、I を除いた反応液を塩酸を用いて酸性にすると、ともに直鎖状化合物である J と K の混合物が得られた。分子式を比較すると J と K の炭素原子の数は、いずれも G より一つ少なかった。K は不斉炭素原子を有していたが、J は有していなかった。58.0 mg の G を水に溶かし、0.200 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液で滴定したところ、2.50 mL で中和点に達した。一方、67.0 mg の K を水に溶かし、0.200 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液で滴定したところ、5.00 mL で中和点に達した。

実験 2：J とエチレングリコール(1,2-エタンジオール)を混合して縮合重合させたところ、物質質量 1：1 の比でエステル結合を形成しながら共重合し、平均重合度 100、平均分子量 1.44×10^4 の高分子 H が得られた。

実験 3：K を加熱すると分子内で一分子の水が脱離し、化合物 L が得られた。L に光照射すると、その幾何異性体 M が生成した。L と M はともに臭素と反応した。L と M をそれぞれ、より高温で長時間加熱すると、M のみ分子内で脱水反応が起こり、化合物 N を与えた。

[問]

- キ 化合物 I の分子式を示せ。
- ク 実験 2 の結果から、化合物 J の分子量を求めよ。
- ケ 下の例にならい、高分子 H の構造式を示せ。



- コ 化合物 K, L, N の構造式をそれぞれ示せ。ただし、鏡像異性体は考慮しなくてよい。
- サ 化合物 G の構造式を答えよ。