

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問8に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし, 原子量は, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とし, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。また, 必要があれば, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$ の値を用いよ。

- (a) 分子や結晶における化学結合について考えよう。化学結合の性質を表す量の1つに電気陰性度がある。電気陰性度を最初に提案したポーリングによれば, 結合している2つの原子AおよびBに対して, 結合A—A, B—B, A—Bの結合エネルギーをそれぞれ, $E(\text{A—A})$, $E(\text{B—B})$, $E(\text{A—B})$ とおくと, 原子AとBの電気陰性度の差の絶対値は

$$\Delta E = E(\text{A—B}) - \frac{1}{2} \{E(\text{A—A}) + E(\text{B—B})\}$$

の平方根 $\sqrt{\Delta E}$ に比例する。表1にいくつかの結合の結合エネルギーを示す。表に与えられた元素のうち, 電気陰性度が最も小さい元素はHである。このことから, 表1の元素のうち電気陰性度の最も大きい元素は ア であることがわかる。このとき, H原子と ア 原子とからなる結合に対して, $\Delta E =$ I kJ/mol である。

電気陰性度はイオン化エネルギーならびに電子親和力とも関係している。原子のイオン化エネルギーは, 原子が電子を{イ: ①得て, ②失って}イオンに変わる反応の際に{ウ: ①必要な, ②放出する}エネルギーである。電子親和力は, 原子が電子を{エ: ①得て, ②失って}イオンに変わる反応の際に{オ: ①必要な, ②放出する}エネルギーである。よって, イオン化エネルギーが{カ: ①大きく, ②小さく}, 電子親和力が{キ: ①大きい, ②小さい}元素ほど電気陰性度は大きくなる傾向がある。

結合している2つの原子の電気陰性度の差が大きいほど電荷のかたよりは大きく

なり、その結合は極性をもつようになる。多原子分子では、分子の極性はその構造にも依存する。たとえば、H—O 結合も C=O 結合も極性をもつが、H₂O は極性分子であるものの、CO₂ は無極性分子であり、CO₂ 分子は弱いファンデルワールス力で結びついて、低温で分子結晶を生じる。CO₂ の分子結晶は面心立方格子を形成し、C 原子が単位格子の頂点と面心を占めている。ある条件における CO₂ 結晶の単位格子の一辺の長さは 0.56 nm (1 nm = 10⁻⁹ m) であった。この結晶において、1 つの CO₂ 分子に含まれる C 原子から最も近い位置に存在する C 原子までの距離は nm である。また、この CO₂ 結晶の密度は g/cm³ である。

表 1

結 合	結合エネルギー (kJ/mol)	結 合	結合エネルギー (kJ/mol)
H—H	4.3×10^2
F—F	1.5×10^2	H—F	5.7×10^2
Cl—Cl	2.4×10^2	H—Cl	4.3×10^2
Br—Br	1.9×10^2	H—Br	3.6×10^2
I—I	1.5×10^2	H—I	2.9×10^2

問 1 に適切な元素記号を答えよ。

問 2 {イ}～{キ}について、{ }内の適切な語句を選び、その番号を解答欄に記せ。

問 3 ～ に適切な数値を有効数字 2 けたで答えよ。

問 4 下線部①について、そのようになる理由を解答欄の枠の範囲内で記せ。

(b) アンモニア分子やシアン化物イオンのような分子や陰イオンが、ク を金属イオンに提供して形成される結合を配位結合という。配位結合により生成した化合物(錯体)のうち、イオン性のは錯イオン、また、錯イオンを含む塩は錯塩と呼ばれる。たとえば、酸化銀 Ag_2O は水には溶解しないが、アンモニア水を加えると錯イオンを形成することで溶解し、無色の水溶液になる。錯体では、結合する分子や陰イオンの種類や数が増えるにつれて構造も多様になる。

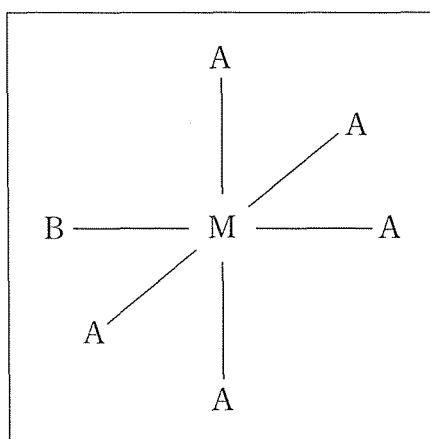
錯体を形成する分子、陰イオンの中には、金属イオンと結合する部位を複数もつものがあり、これらは中心の金属イオンを挟み込むように結合を形成することが知られている。この結合の様式はキレートと呼ばれ、特定の金属イオンと強く結合する性質を利用して、排水処理における金属回収などの用途に利用されている。

問 5 ク に適切な語句を答えよ。

問 6 下線部②について、この反応の化学反応式を示せ。

問 7 下線部③について、金属イオン M と 2 種類の配位子 A , B により形成される八面体型構造をもつ錯体を考えよう。 $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ においては、配位子の結合位置の違いによって異性体(幾何異性体)が存在する。この錯体のすべての幾何異性体の構造を下記の記入例にしたがって記せ。

錯体 $[\text{MA}_5\text{B}]$ の八面体型構造の記入例：



問 8 下線部④について、 Co^{3+} イオンは 3 分子のエチレンジアミン $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ と結合して安定な八面体型キレート錯体を形成するが、ヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ とはそのようなキレート錯体を形成しない。エチレンジアミンが Co^{3+} イオンと安定なキレート錯体を形成する理由を、解答欄の枠の範囲内で記せ。

化学問題 II

次の文章(a), (b)を読んで, 問1～問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。また, 計算の過程において $\left| \frac{y}{x} \right| < 0.01$ であるとき, $x + y = x$ と近似せよ。なお, 問題文中の L はリットルを表す。また, $[X]$ は mol/L を単位とした分子またはイオン X の濃度を表す。

- (a) 2価のカルボン酸であるシュウ酸は, 水溶液中で図1のように2段階に電離し, その電離定数はそれぞれ $K_1 = 5.4 \times 10^{-2}$ mol/L, $K_2 = 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L である。ここで, H_2A , HA^- , A^{2-} はそれぞれ分子型, 1価のイオン, 2価のイオンのシュウ酸を表す。

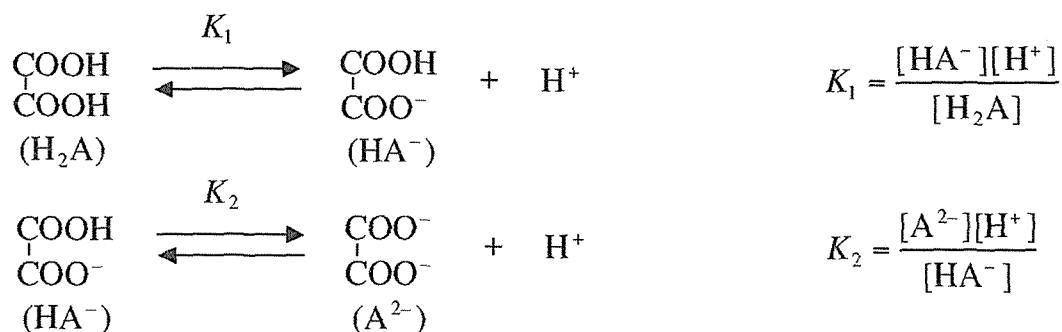


図1

8.0×10^{-2} mol/L のシュウ酸水溶液 100 mL に対して, 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ, 図2に見られるように, 8 mL および 16 mL 滴下したときをそれぞれ第1中和点, 第2中和点とする滴定曲線を得た。また, 加えた水酸化ナトリウム水溶液の量が 12 mL 付近では pH は4程度で変化量は小さい。このような作用を緩衝作用と呼ぶ。

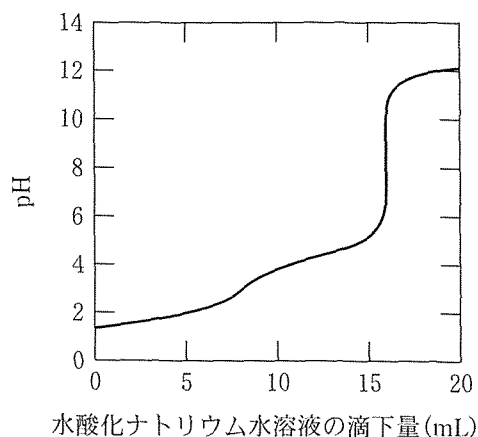


図2

水溶液の pH に依存して H_2A , HA^- , A^{2-} の存在比がどのように変化するか考えよう。水溶液中に存在するシュウ酸のモル濃度を c とすると、

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad (1)$$

となる。ここで、 $[\text{HA}^-]$, $[\text{A}^{2-}]$ を $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{H}^+]$, K_1 , K_2 を用いて表すと、 $[\text{HA}^-] = \boxed{\text{ア}}$, $[\text{A}^{2-}] = \boxed{\text{イ}}$ と表される。これらを式(1)に代入し整理すると、 $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \boxed{\text{ウ}}$ を得る。同様に、2種類のシュウ酸イオンについても $\frac{[\text{HA}^-]}{c}$, $\frac{[\text{A}^{2-}]}{c}$ を $[\text{H}^+]$, K_1 , K_2 の関数として表すことが可能である。

以上から、緩衝作用が現れている pH 4 における濃度の比を算出すると、 $[\text{H}_2\text{A}] : [\text{HA}^-] : [\text{A}^{2-}] = 1 : \boxed{\text{あ}} : \boxed{\text{い}}$ となる。

問 1 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ウ}}$ の空欄を埋めて式を完成させよ。

問 2 $\boxed{\text{あ}}$, $\boxed{\text{い}}$ に入る適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

問 3 下線部について、シュウ酸水溶液が緩衝作用を示す理由を解答欄の枠の範囲内で記入せよ。

(b) アミノ酸の一種であるグリシンは、弱塩基性のアミノ基と弱酸性のカルボキシル基を1つずつもつ。そのため、水溶液の pH に依存して電離状態が変化し、+1, 0, -1 のいずれかの価数をもつイオンまたは分子となる。ブレンステッドとローリーの定義によれば、価数+1 のグリシンを2 価の酸としてみなすことができる。実際にグリシンの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると反応は2 段階で進行し、2 つの電離定数 ($K_1 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_2 = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$) が求められる。ところが、正味の電荷をもたないグリシンには、アミノ基もカルボキシル基も電荷をもたない分子型と、アミノ基の電荷とカルボキシル基の電荷が互いに打ち消し合っている双性イオン(両性イオン)型の2 種類が存在するため、その電離平衡は図3 に示すように4 つの電離定数 K_a , K_b , K_c , K_d で記述される。ここで、 G^+ , G^\pm , G^0 , G^- はそれぞれ陽イオン型, 双性イオン型, 分子型, 陰イオン型のグリシンを表す。

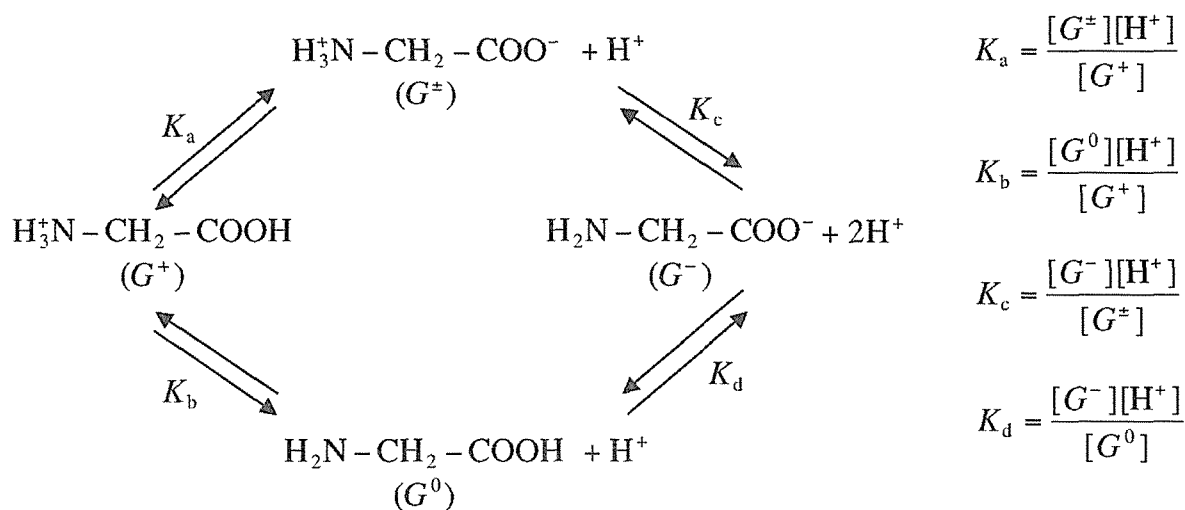


図 3

滴定実験から得られる電離定数 K_1 , K_2 とこれら 4 つの電離定数 K_a , K_b , K_c , K_d の間には $K_1 =$, $K_2 =$ の関係があるが、この 2 つの式から 4 つの電離定数の値を決定することは不可能である。ここで、解離基を 1 つしかもたないグリシンのメチルエステルの電離定数 ($K_E = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) と が等しいと仮定することにより、4 つの値すべてを求めることができる。得られた電離定数の値をもとに、pH 7 における双性イオン型と分子型のグリシンの濃度比を計算すると、 $\frac{[G^\pm]}{[G^0]} =$ となり、双性イオン型のグリシンが大多数を占めることがわかる。

問 4 , の空欄を埋めて式を完成させよ。

問 5 には K_a , K_b , K_c , K_d のいずれかが入る。最も適切なものを選択し記入せよ。

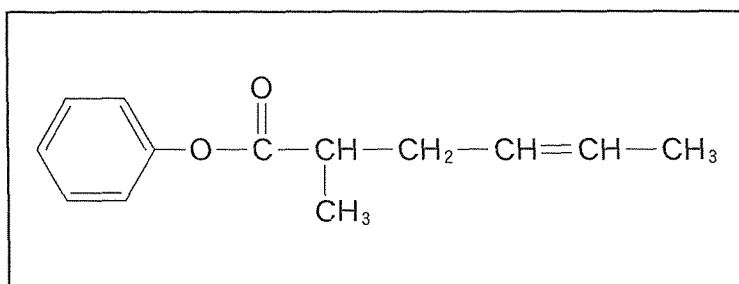
問 6 に入る適切な数値を有効数字 2 けたで記入せよ。

問 7 K_d の値 [mol/L] を算出し、有効数字 2 けたで答えよ。

化学問題 Ⅲ

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式を記入するときは, 記入例にならって記せ。なお, 構造式の記入に際し, 幾何異性体および光学異性体は区別しないものとする。原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ とし, 気体の 1.00 mol の体積は標準状態で 22.4 リットルとする。

構造式の記入例:



- (a) 10.0 g の化合物 A (分子式 $C_{16}H_{18}O_4$) に白金触媒を用いて常圧の水素を付加させたところ, 標準状態において約 1.64 リットルの水素が反応し化合物 B が生じた。 この化合物 B を加水分解したところ, 化合物 C と化合物 D が得られた。濃硫酸を加えた条件で, 化合物 C を加熱したところ脱水反応が進行し, 1-ブテンが生じた。化合物 C を, 硫酸酸性の二クロム酸カリウムを用いて酸化すると化合物 E となり, さらに酸化を進めるとカルボン酸が生じた。一方, 化合物 D を加熱したところ, 分子内で脱水反応が進行し, 芳香族酸無水物が生じた。この化合物は 1 分子のメタノールと反応すると, 分子量 180 の化合物になる。これらの反応とは別に, 化合物 A を加水分解したところ, 化合物 D とともに, 互いに構造異性体の関係にある化合物 E と化合物 F が生じた。なお, 化合物 F には幾何異性体が存在しない。

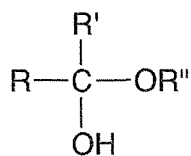
問 1 下線部について，1 mol の化合物 A は何 mol の水素と反応するのか，適切な数値を整数で答えよ。

問 2 化合物 D は，芳香族化合物の酸化反応によって合成できる。その芳香族化合物の名称を 1 つ記せ。

問 3 化合物 A, C, E, F の構造式をそれぞれ記せ。

問 4 化合物 E と F の分子量は同一であるが，それぞれの沸点は 85 °C, 114 °C である。沸点が異なる理由を解答欄の枠の範囲内で説明せよ。

(b) ベンゼン環の隣り合う炭素原子をつないだ環状構造をもち，分子式 $C_9H_{10}O$ で示される化合物について考える。ベンゼン環上の 2 つの隣り合う炭素原子を含めて五員環構造(5 個の原子で作られる環状構造)をもつ化合物のなかで，化合物 G, H, I, J は不斉炭素原子をもち，化合物 G は金属ナトリウムと反応して水素を発生する。化合物 H, I, J に含まれる不斉炭素原子に結合した水素原子をそれぞれヒドロキシ基に置き換えた化合物 K, L, M のなかで，化合物 L および M は分子内にヘミケタール構造(図 1)をもつ。ヘミケタール L と平衡状態にあるケトン型の化合物 N は，フェノール類ではなくアルコール性のヒドロキシ基をもつ。



ヘミケタール

図 1

問 5 化合物 G, H, L, N の構造式をそれぞれ記せ。

化学問題 IV

ある種の細菌には、多糖とポリペプチドが網目状に結合した構造体(ペプチドグリカン)が生体構成成分として含まれる。図1は、その構造を模式的に示したものであり、S1およびS2は多糖を構成する単糖を、A1～A5はポリペプチドを構成するアミノ酸をそれぞれ表している。以下の文章(a)、(b)を読んで、問1～問4に答えよ。

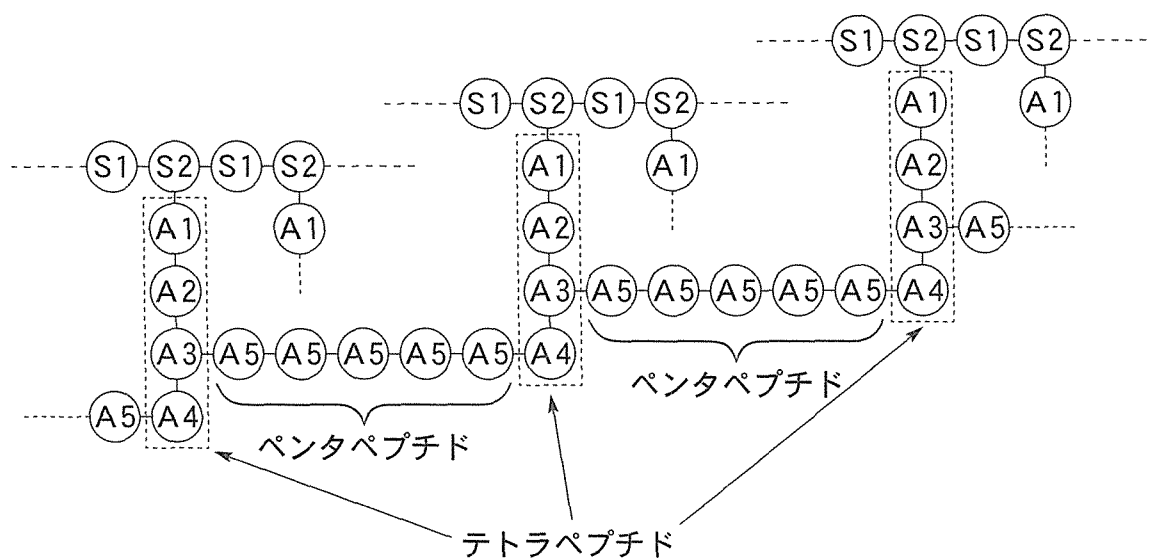
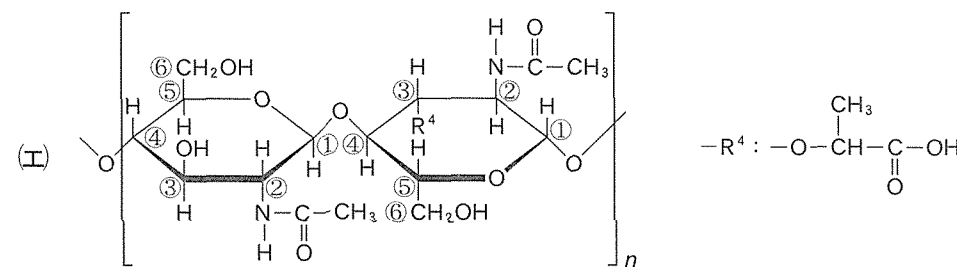
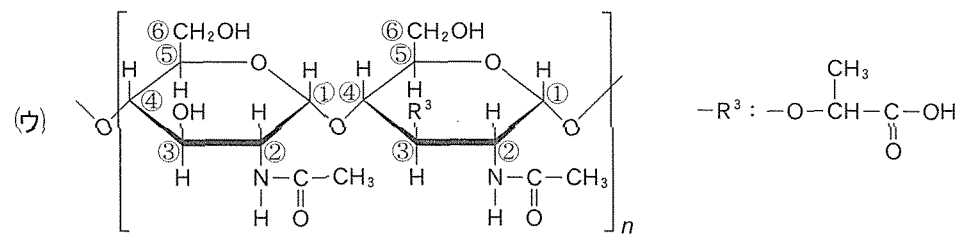
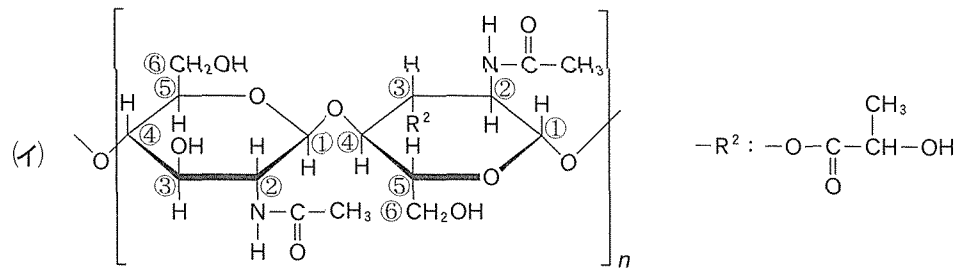
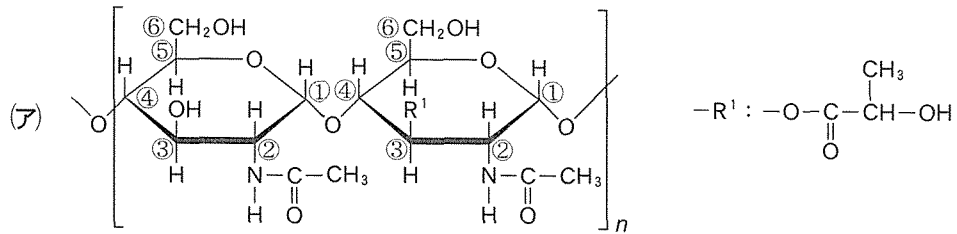


図1

- (a) ペプチドグリカンを構成する多糖は、*N*-アセチルグルコサミン(S1)と*N*-アセチルムラミン酸(S2)が、交互に β -1,4-グリコシド結合したものである。*N*-アセチルグルコサミンは、グルコースの2位の炭素原子に結合したヒドロキシ基がアミノ基に置換され、さらにそのアミノ基がアセチル化された化合物である。*N*-アセチルムラミン酸は、*N*-アセチルグルコサミンの3位の炭素原子に結合したヒドロキシ基に乳酸がエーテル結合した化合物である。

問 1 ペプチドグリカン中の *N*-アセチルグルコサミン(S1)と *N*-アセチルムラミン酸(S2)からなる二糖繰り返し単位の構造式として正しいものを、次の(ア)~(エ)から1つ選び、記号で答えよ。ただし、構造式中の①~⑥は、炭素原子の位置番号を示す。また、 $R^1 \sim R^4$ は、*N*-アセチルムラミン酸に含まれる原子団を表し、その構造を各構造式の右に示す。



(b) 図1に示すように、ペプチドグリカン中のポリペプチドには、多糖中のN-アセチルムラミン酸(S2)にアミド結合したテトラペプチド(A1~A4の4アミノ酸から構成されるペプチド)と、テトラペプチド間をつなぐペプタペプチド(5つのA5から構成されるペプチド)が存在する。ペプチドグリカン中のA2とA3の間、およびA3とA5の間の結合は、通常のペプチド結合ではなく、アミノ酸側鎖(R)に含まれる官能基が関与するアミド結合である。ペプチドグリカンの加水分解産物から、図2に示す構造をもつアミノ酸が同定された。各アミノ酸の等電点は、表1に示す通りである。また、A1はA4の光学異性体であり、A5には光学異性体が存在しない。

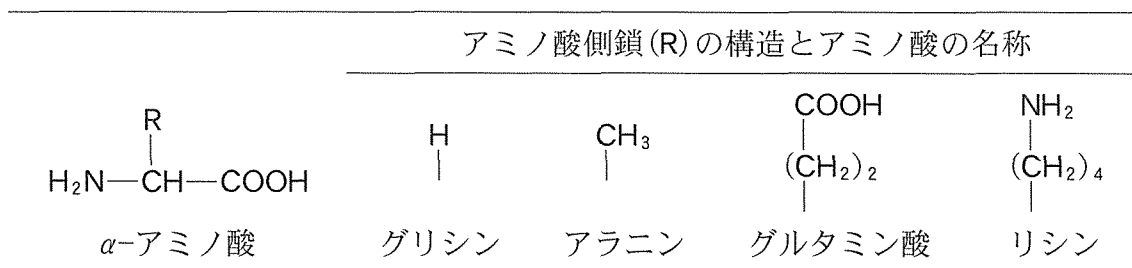


図2

表1

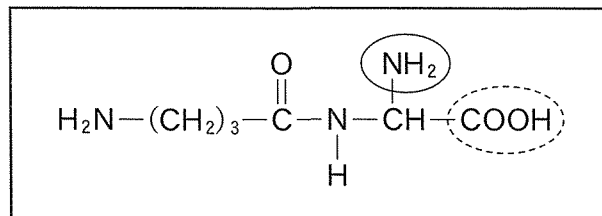
アミノ酸	等電点
A1	6.00
A2	3.22
A3	9.74
A4	6.00
A5	5.97

問 2 A1～A5に該当するアミノ酸の名称を答えよ。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

問 3 1分子のA2と1分子のA3がアミド結合して生じるジペプチドは、何種類考えられるか答えよ。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

問 4 A2とA3がアミド結合して生じるジペプチドのうち、ペプチドグリカン中に含まれるA2とA3の結合様式と同じ結合様式をもつジペプチドの構造式を、記入例にならって記せ。ただし、光学異性体は示さなくてよい。また、ペプチドグリカン中でA1とのアミド結合に用いられる官能基を実線で、A5とのアミド結合に用いられる官能基を点線で、記入例にならってそれぞれ囲め。

記入例：



化学問題は、このページで終わりである。