

化 学 問 題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

【注意】

1. 必要があれば次の数値を用いよ。

H の原子量 = 1.0, C の原子量 = 12.0, N の原子量 = 14.0

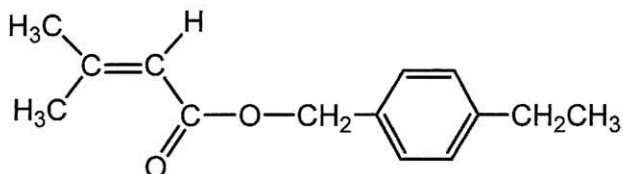
O の原子量 = 16.0, Na の原子量 = 23.0

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

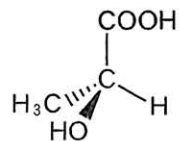
$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73$

2. 有機化合物の構造式は、下の例1にならって示すこと。さらに、不斉炭素の表記が必要な場合は例2にならって示すこと。くさび型の破線は紙面奥への結合を、くさび型の太い実線は紙面手前への結合を表す。

(例1)



(例2)



3. 体積の単位記号 L は、リットルを表す。

4. 字数制限のある解答は、下の例にならって書くこと。

(例)

D	-	グ	ル	コ	-	ス	を	5	.	0	×	1	0	-	²	g
/	L	の	N	a	N	O	₃	水	溶	液	に	溶	か	し	た	。

〔1〕 次の文章を読み，問1～問6に答えよ。

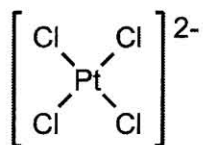
貴金属である金や白金は反応性に乏しく，硝酸や熱濃硫酸のような強い 剤にも溶けないが， と を1：3の体積比で混合した王水には溶解する。金は王水に溶けると，テトラアンミン銅(II)イオンと同様の形をした錯イオン $[\text{AuCl}_4]^-$ を形成する。この溶液を炭酸ナトリウムで中和すると，錯塩 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ が得られる。また，白金は王水に溶けると，ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと同様の形をした錯イオン $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を形成する。これを還元すると $[\text{AuCl}_4]^-$ と同様の形をした錯イオン $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ができる。この錯イオンはアンモニアと反応し，順に配位子の置換が起こる。^①

一方，金の結晶構造は，銅や銀と同様の 格子で，単位格子の一辺の長さは $4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}$ である。金はたたいて延ばすと薄く広がり，金箔となる。この箔状になる性質を という。

問1 ～ の空欄にあてはまる適切な語句を答えよ。

問2 下線部①について，順に配位子が置換することにより，どのような錯イオンができるか。例にならい，置換によりできる可能性のある錯イオンをすべて記せ。

(例)



問 3 塩素には質量数 35 の ^{35}Cl と質量数 37 の ^{37}Cl の同位体があり、存在比は $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ である。金の質量数を 197、ナトリウムの質量数を 23 とし、 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ に対して考えられるすべての相対質量を示し、その存在比を整数比で記せ。なお、存在比は例にならって解答せよ。

(例) 相対質量が 100, 101, 102 のものが 7 : 5 : 3 で存在するとき。

相対質量	100	101	102
存在比	7	5	3

問 4 金の原子半径は何 nm か。有効数字 3 桁で答えよ。解答欄には計算過程も記せ。

問 5 金の結晶の密度は何 g/cm^3 か。金の原子量は 197 とし、有効数字 3 桁で答えよ。解答欄には計算過程も記せ。

問 6 金 3.86 g を延ばして 1.73 m^2 の大きさの金箔を作った。金が結晶構造を保ち、同一平面内で 1 つの金原子が 6 つの金原子と接する層を底面として広がったとすると、この金箔は何層の金原子層からできているか。有効数字 3 桁で答えよ。解答欄には計算過程も記せ。

〔2〕 次の文章【I】および【II】を読み，問1～問6に答えよ。

【I】

一般に，水に溶質を溶かすと凝固点がる。水のモル凝固点降下は $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg}/\text{mol}$ であり，水中で電解質は完全に電離するものとする。

問1 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ の分子式で表される糖 30 g を水 1.0 kg に溶かしたときの凝固点降下度が 0.37 K であった。 n の値を答えよ。

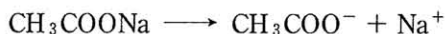
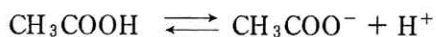
問2 下記の(ア)(イ)のうち，凝固点の低い方の記号を答えよ。また，その凝固点降下度を有効数字2桁で求めよ。

(ア) 硝酸ナトリウム 8.5 g を水 1.0 kg に溶かした水溶液

(イ) グルコース 27 g を水 1.0 kg に溶かした水溶液

【II】

酢酸と酢酸ナトリウムは， $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の水溶液中で，それぞれ，次のように電離する。



酢酸の電離定数 K_a は $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であり，酢酸ナトリウムは完全に電離する。加水分解の寄与や水の電離の寄与，さらに，水溶液の混合に伴う体積変化は無視してよい。計算過程で必要があれば， $\log_{10} 2.7 = 0.43$ の近似値を用いよ。

問3 とともにモル濃度 $2c$ の酢酸水溶液と酢酸ナトリウム水溶液を同体積で混合した。平衡に達したときの $[\text{H}^+]/K_a$ を導出過程とともに有効数字1桁で記せ。ただし， $[\text{H}^+]$ は水素イオンのモル濃度を意味し， $c > 100 K_a$ であるものとする。

次に、問3の水溶液に、同体積のHCl水溶液を混合した場合を考える。
ここで、HClのモル濃度は c より十分に小さく、混合後の酢酸のモル濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ や酢酸イオンのモル濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、それぞれ、同体積の純水と混合した場合の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ および $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ に等しいと近似できるものとする。

問4 $c = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のとき、混合後平衡に達したときのpHを有効数字2桁で求めよ。解答欄には計算過程も記せ。

問5 $c > 100 K_a$ の条件で、混合後平衡に達したときの $[\text{H}^+]/K_a$ を、導出過程とともに有効数字1桁で記せ。

問6 弱酸とその共役塩基からなる水溶液が緩衝作用を示す理由を80字以内で述べよ。

〔3〕 次の文章【I】および【II】を読み，問1～問6に答えよ。

【I】

C_5H_8 の分子式をもつ鎖状もしくは5員環の化合物 A, B, C がある。

- (a) 化合物 A, B, C に，十分量の臭素を用いて付加反応をさせたところ，化合物 A からは分子式 $C_5H_8Br_2$ の化合物が得られ，化合物 B, C からはそれぞれ分子式 $C_5H_8Br_4$ の化合物が得られた。
- (b) 硫酸水銀を触媒として水を付加させると，化合物 B からは化合物 D と E が得られた。化合物 C からは，化合物 D と F が得られた。
- (c) 化合物 D にヨウ素と水酸化ナトリウムの水溶液を少量加えて温めると，黄色結晶が生じた。
- (d) 化合物 F をアンモニア性硝酸銀溶液に少量加えて温めると，反応容器の壁に銀鏡が生じた。

問1 上記の条件 (a)~(d) を満たす化合物 A, D, E, F の構造式をそれぞれ1つ書け。

問2 化合物 B から D, E が得られる前に生成していたと考えられる不安定な中間生成物 D', E' の構造式と，化合物 C から D, F が得られる前に生成していたと考えられる不安定な中間生成物 D'', F' の構造式を書け。立体化学については考慮しなくてよい。

【II】

$C_4H_{10}O$ の分子式をもつ化合物には、鏡像異性体(光学異性体)を含めると全部で8種類の異性体 G~N が存在する。化合物 G, H, I, J, K はいずれもヒドロキシ基をもつ化合物である。このうち化合物 G と H は不斉炭素原子をもち、互いに鏡像異性体である。また化合物 K は第三級アルコールであり、化合物 J には枝分かれが存在する。一方、化合物 L, M, N はエーテル化合物であるが、そのうち化合物 L は酸素原子に2個の同じ炭化水素基が結合している。化合物 G, H は、濃硫酸を用いて した場合、置換基の多い同一のアルケンを生生成物として与える。また化合物 I, J は されるとカルボン酸を与える。

問 3 空欄ア, イに適切な語句を入れよ。

問 4 化合物 G, H に対応する一対の構造式を書け。また化合物 K, L の構造式を書け。

問 5 化合物 J から生成するカルボン酸 O の構造式を書け。

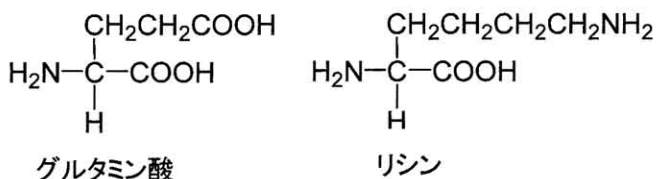
問 6 化合物 I から生成するカルボン酸と化合物 J との縮合により生成するエステル P の構造式を書け。

〔4〕 次の文章【I】～【III】を読み，問1～問5に答えよ。

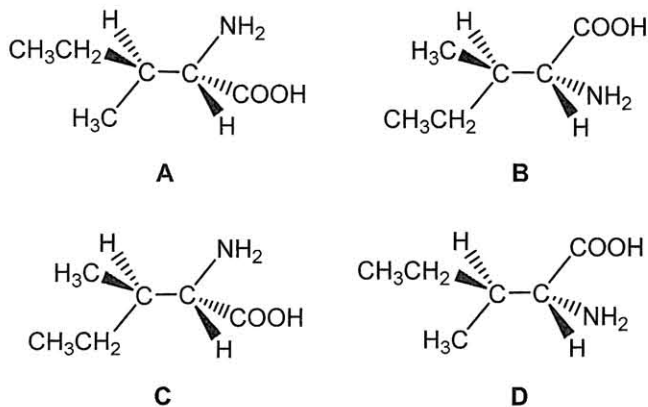
【I】

アミノ酸は，分子内に酸性のカルボキシ基と塩基性のアミノ基をもち，酸と塩基の両方の性質を示す。また，グリシン以外の天然に存在する α -アミノ酸には不斉炭素原子があり，鏡像異性体(光学異性体)が存在する。

問1 グルタミン酸(等電点3.2)とリシン(等電点9.7)の混合物をpHが5の水溶液を用いて電気泳動をおこなうと，それぞれのアミノ酸はどのような挙動を示すかを記せ。



問2 分子内に不斉炭素原子が2つある場合，一般に4種類の立体異性体ができ，互いに鏡像の関係にはない立体異性体をジアステレオ異性体という。天然に存在するアミノ酸の一種であるL-イソロイシンAとその立体異性体B～Dを以下に示す。Aのジアステレオ異性体はどれかを記号で書け。ない場合は「なし」と書き，複数ある場合は複数の記号を書くこと。



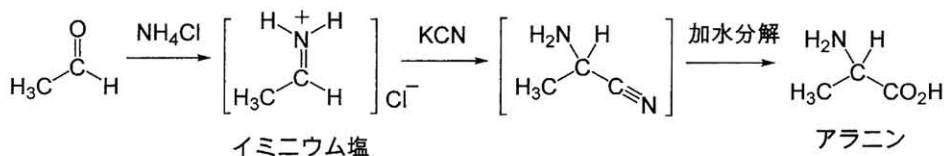
【II】

一方の鏡像異性体の溶液に平面偏光を透過させると、偏光面が右か左に回転するが、その回転角度は鏡像異性体どうしでは、同じ大きさで符号が逆になる。L-イソロイシン A の塩酸溶液に、一定の条件下で平面偏光を透過させたところ、偏光面の回転角度は $+3.9^\circ$ であった。

問 3 L-イソロイシン A とその鏡像異性体の混合物の試料が 2 つある。1 つの試料はラセミ体(鏡像異性体の等量混合物)で、この試料溶液に上記の測定と同じ条件で平面偏光を透過させたところ偏光面の回転は見られなかった。もう 1 つの混合比未知の試料についても同様に測定すると、偏光面の回転角度は -2.6° であった。後者の試料には L-イソロイシン A が何%含まれているか。有効数字 2 桁で答えよ。またそれを導く過程を書け。

【Ⅲ】

アミノ酸は天然物由来だけでなく、人工的にも古くより数多く合成されてきた。アミノ酸合成の最も有名な反応のひとつに、19世紀半ばにストレッカーによって報告された反応がある。下式にアラニンの合成例を示す。この反応では、アルデヒドを出発物質として、塩化アンモニウムとの反応でイミニウム塩と呼ばれる中間生成物を生じ、これがシアン化物イオンと反応する。最後に加水分解によってアミノ酸が合成できる。この反応の場合、特別な条件を用いない限り、化合物はラセミ体として得られる。^①



問 4 下線部①となる理由を反応過程から考察し、40字以内で答えよ。

問 5 ストレッカー反応を利用して2種類のアミノ酸を合成し、さらにそれらを縮合することによって下に示す構造のジペプチドEを合成することを計画した。出発原料として適当と思われる2種類のアルデヒドの構造式を書け。

