

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章を読み、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。
問題文中の L はリットルを表し、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

1.000 mol/L の硫酸銅(Ⅱ)水溶液 10.00 L を、陽極と陰極に白金電極を用い、直流 193 A の一定電流で 1000 秒間電気分解した。電気分解の後で、硫酸銅(Ⅱ)水溶液の銅イオンの濃度を調べるために、以下の手順(1)、(2)に沿ってヨウ素を用いた酸化還元滴定(ヨウ素滴定)を行った。ただし、電気分解の前後で硫酸銅(Ⅱ)水溶液の体積変化は無視できるものとする。

- (1) 電気分解後の硫酸銅(Ⅱ)水溶液から 2.00 mL を採取し、純水と少量の緩衝液(後述の下線部㉞)を加え約 50 mL とした。この試料水溶液に、ヨウ化カリウム約 2 g を少量の純水に溶かした水溶液を加えてよく振り混ぜたところ、ヨウ化銅(Ⅰ)の白色微粉末が分散した褐色の懸濁液となった。
- (2) ただちに、(1)の懸濁液に対して 0.1000 mol/L のチオ硫酸ナトリウム標準水溶液による滴定を開始し、懸濁液の褐色が薄くなり淡黄色となつてからデンプン水溶液約 1 mL を加えると青紫色を呈した。さらに滴定を続け、懸濁液の青紫色が消えて白色となつた点を終点と判定したところ、滴定に要したチオ硫酸ナトリウム標準水溶液の総体積は 18.20 mL であった。ただし、この滴定においてチオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は酸化されて四チオン酸イオン $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ になるものとする。

なお、(1)、(2)の水溶液で pH が弱酸性から大きく外れると種々の副反応が起こるため、酢酸水溶液と酢酸ナトリウム水溶液の混合液を緩衝液として用い、(1)、(2)の実験操作^㉞中における pH をヨウ素滴定に適切な範囲に維持した。

手順(1)の硫酸銅(Ⅱ)と過剰のヨウ化カリウムの反応は、以下の『 』内の文章で表される。

『硫酸銅(Ⅱ)由来の **ア** はヨウ化カリウム存在下で **イ** されてヨウ化銅(Ⅰ)になり、ヨウ化カリウム由来の **ウ** は一部が **エ** されて **オ** になった。 **オ** は純水には難溶性であるが、この実験の水溶液中には **ウ** が多量に存在するため、



式①に示した平衡により、水溶性の **カ** が生じて水溶液は褐色を呈した。また同時に、上記で生じた難溶性のヨウ化銅(Ⅰ)が分散し、懸濁液になった。』

問 1 『 』内の **ア** ~ **カ** に入れるべき最も適切な化学式または語句を、以下の選択肢の中から1つずつ選び、それぞれの解答欄に答えよ。

選択肢			
Cu^{2+}	Cu^+	Cu	SO_4^{2-}
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	K^+	K	I^-
I_2	I_3^-	IO_3^-	KI
CuS_2O_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	酸化	中和
還元	分解		

問 2 『 』内の文章を最も適切に表す1つのイオン反応式を、銅とヨウ素の2種類の元素のみを用いて答えよ。ただし、式①に示した平衡は完全に右側へ片寄っているとみなして、イオン反応式を書くこと。

問 3 手順(2)で、懸濁液の褐色が薄くなる過程のイオン反応式を答えよ。ただし、褐色は『 』内の **カ** によるものとする。

問 4 手順(1)、(2)の実験結果から、電気分解後の硫酸銅(Ⅱ)水溶液に溶けている銅の物質は何 mol になるか求め、有効数字 3 けたで答えよ。

問 5 下線部㉔では、酢酸の電離反応による緩衝作用を利用している。一般に酢酸の電離反応 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ において、緩衝作用のため pH 変化が最も緩やかになるときの pH の値を、各成分の濃度 ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$) の関係を考え、酢酸の電離定数 K_a を用いた数式で表せ。

問 6 この電気分解の陽極および陰極で起こる反応を、陽極については(a)欄に、陰極については(b)欄に、それぞれ電子(e^-)を含むイオン反応式で示せ。

問 7 この電気分解で陰極に流れた電気量の全てが銅の析出のみに用いられたと仮定した場合、陰極に析出する銅の物質(理論量)は何 mol になるか求め、有効数字 3 けたで答えよ。

問 8 この電気分解の効率は何%になるか求め、有効数字 2 けたで答えよ。ただし、電気分解の効率(%)は、理論量に対する陰極で実際に析出した物質の比率(%)とする。

化学問題 II

次の文章を読み、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。
問題文中のLはリットルを表す。特に指定のない場合、数値は有効数字2けたで答えよ。

硫酸は2価の酸であり、希硫酸中では、硫酸の一段階目の電離反応(1)はほぼ完全に進行する。



一方、二段階目の硫酸水素イオン HSO_4^- の電離反応(2)は完全には進行しない。



硫酸の電離反応にともなう反応熱を知るために、ビーカーに入れた硫酸に、ピュレットから水酸化ナトリウム水溶液を加え、温度センサで温度変化を測定する実験を行った。硫酸と水酸化ナトリウム水溶液は、最初、同じ温度になっており、混合すると反応が起きて発熱し温度が上がる。ビーカーには他に電気抵抗などを測定する装置が付いていて、溶存するイオンの濃度を知ることができる。

ビーカーに0.080 mol/Lの希硫酸を40 mL入れ、ゆっくりかき混ぜながら、ピュレットから0.080 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えた。得られた電気抵抗などの値から、水酸化ナトリウム水溶液を V_{NaOH} [mL] 加えた時の、硫酸水素イオン HSO_4^- と硫酸イオン SO_4^{2-} のモル濃度を求め、これら2つのイオンの存在比率を得た。その結果を図1に示す。

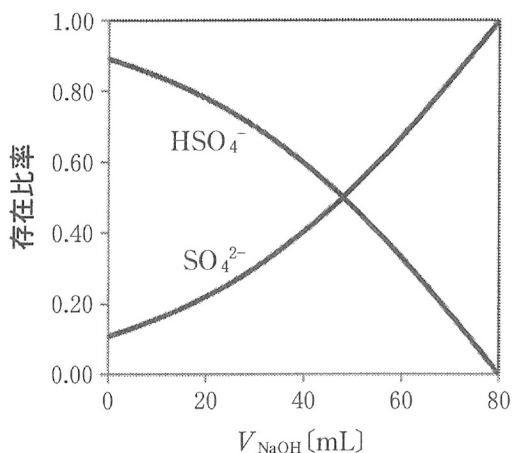


図1 水酸化ナトリウム水溶液を加えたことによる、硫酸水素イオンと硫酸イオンの存在比率の変化

水酸化ナトリウムを加えない状態 ($V_{\text{NaOH}} = 0 \text{ mL}$) では、硫酸水素イオンの存在比率は 0.89 であった。この時、水素イオン濃度は ア mol/L であり、ここから硫酸水素イオンの電離定数

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \text{ (mol/L)} \quad (3)$$

は イ mol/L と求められる。水酸化ナトリウムを加えるにつれ硫酸水素イオンの比率は減少し、 $V_{\text{NaOH}} = 40 \text{ mL}$ では 0.60、 $V_{\text{NaOH}} = 80 \text{ mL}$ では 0 とみなせた。

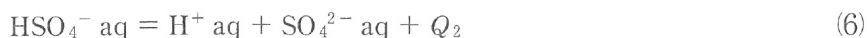
水酸化ナトリウム水溶液を V_{NaOH} [mL] 加えたことによる、水素イオン、硫酸水素イオンの物質量の変化量をそれぞれ $\Delta n(\text{H}^+)$ [mol]、 $\Delta n(\text{HSO}_4^-)$ [mol] とすると、図 1 に示す V_{NaOH} の範囲では次の式(4)が成立する (X の物質量の変化量 $\Delta n(X)$ は、増加する時には $\Delta n(X) > 0$ 、減少する時には $\Delta n(X) < 0$ である)。

$$a V_{\text{NaOH}} = (\text{ウ}) \times \Delta n(\text{H}^+) + (\text{エ}) \times \Delta n(\text{HSO}_4^-) \quad (4)$$

ここで $a = 0.080 \times 10^{-3} \text{ mol/mL}$ であり、 $a V_{\text{NaOH}}$ は加えた水酸化ナトリウムの物質量である。また水素イオンと水酸化物イオンの反応の反応熱を Q_1 [kJ] とすると、その熱化学方程式は式(5)となる。



次に、硫酸水素イオンの電離反応の反応熱を Q_2 [kJ] とすると、その熱化学方程式は式(6)となる。



したがって、水酸化ナトリウム水溶液を V_{NaOH} [mL] 加えたことによる発熱量 $q(V_{\text{NaOH}})$ [kJ] は

$$q(V_{\text{NaOH}}) = (\text{オ}) \times \Delta n(\text{H}^+) + (\text{カ}) \times \Delta n(\text{HSO}_4^-) \quad (7)$$

と表せる。

水酸化ナトリウム水溶液を 40 mL 加えた時の発熱量 $q(40)$ [kJ]、80 mL 加えた時の発熱量 $q(80)$ [kJ] について、それぞれ式(8)と式(9)が成立する。

$$q(40) = 40 a \times \{ (\text{キ}) \times Q_1 + (\text{ク}) \times Q_2 \} \quad (8)$$

$$q(80) = 40 a \times \{ (\text{ケ}) \times Q_1 + (\text{コ}) \times Q_2 \} \quad (9)$$

実験の結果、温度は $V_{\text{NaOH}} = 40$ mL で 0.54 °C、 $V_{\text{NaOH}} = 80$ mL では 0.76 °C 上昇した。水溶液 1 mL の温度を 1 °C 上昇させるには溶液の組成によらず 4.2 J の熱量が必要であると、ビーカーやセンサの熱容量、外部との熱の出入りなどを無視すると、実験で得られた温度上昇の結果と式(8)と式(9)から、硫酸水素イオンの電離反応の反応熱 Q_2 は サ kJ と見積もられる。したがって シ の原理から、硫酸水素イオンの電離定数 K は溶液の温度を上げると ス {大きくなる・小さくなる}。また $V_{\text{NaOH}} = 40$ mL の時の溶液を温めると、溶液の pH は セ {大きくなる・小さくなる}。

新たに、溶液の組み合わせを逆にして、ビーカーに 0.080 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 30 mL 入れ、ビュレットから 0.080 mol/L の硫酸を加える実験を行った。この時、式(8)と式(9)で用いた $q(40)$ と $q(80)$ を用いて、硫酸を 10 mL 加えた時の発熱量は [kJ]、硫酸を 30 mL 加えた時の発熱量は [kJ] で表される。

問 1 と に適切な数値を記入せよ。

問 2 と に適切な整数を記入せよ。 と に Q_1 、 Q_2 を用いた適切な式を記入せよ。

問 3 ~ に適切な数値を記入せよ。

問 4 に適切な人名を記入し、 と に適切な語句をそれぞれ選んで記入せよ。

問 5 と に $q(40)$ 、 $q(80)$ を用いた適切な式を記入せよ。

化学問題 Ⅲ

次の文章(a), (b)を読み, 問 1 ~ 問 4 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式は, 図 1 ~ 図 4 にならって記せ。

- (a) 木材の主要成分の 1 つであるリグニンは, ベンゼン環と酸素を豊富に含む高分子化合物であり, 植物由来バイオマス(再生可能な植物由来生物資源)として期待されている。ある木材から抽出したリグニンの構造は, 図 1 に示されるようなものであった。このリグニンを, 空気を遮断して熱分解したところ, フェノールとグアイアコール(図 2)に加えて, 芳香族化合物 A~E が得られた。それらの性質を次ページに記す。なお, この反応で得られる化合物は, 図 1 中に描かれた分子構造において, C—O 結合もしくはベンゼン環以外の C—C 結合が切断され, 切断部分が水素原子(H)に置き換わった分子である。また, この分解反応では, ベンゼン環の構造は保持され, ベンゼン環に結合した置換基の位置は変化しなかった。

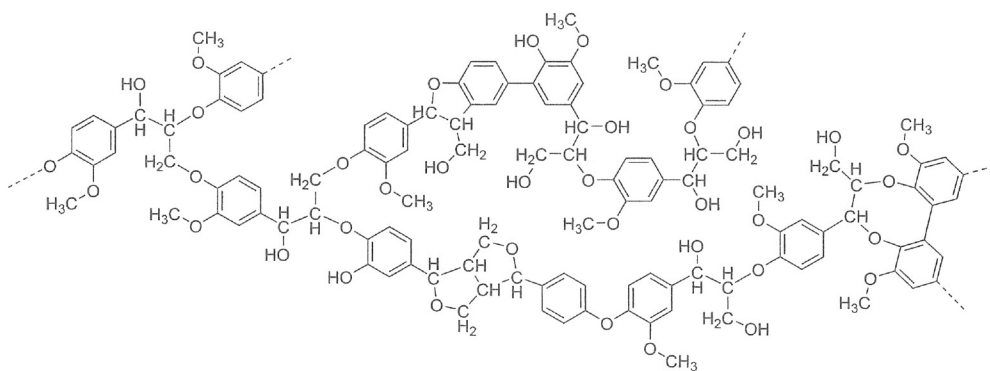
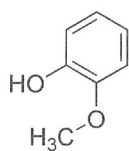


図 1



グアイアコール

図 2

化合物A：水にほとんど溶けない。塩化鉄(Ⅲ)で呈色しない。フェノールとメタノールの脱水縮合反応によって合成できる。

化合物B：水にほとんど溶けない。塩化鉄(Ⅲ)で呈色しない。グアイアコールとメタノールの脱水縮合反応によって合成できる。

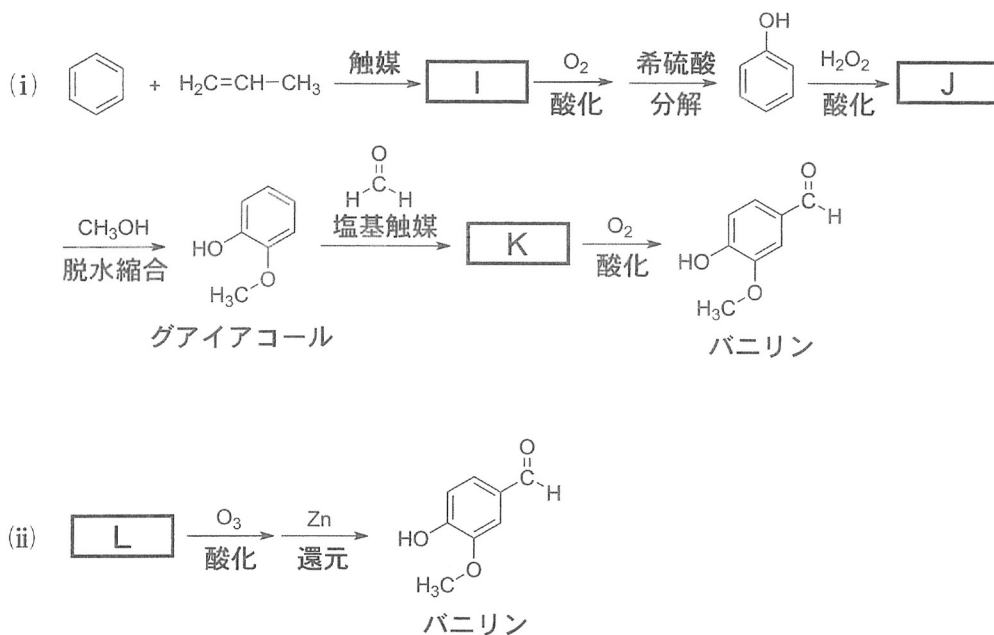
化合物C： $C_{10}H_{14}O_2$ の分子式で表され、塩化鉄(Ⅲ)で呈色しない。過マンガン酸カリウムと加熱条件で反応させると、塩化鉄(Ⅲ)で呈色しない化合物Fが得られた。Fを熱分解すると、二酸化炭素を放出してBが得られた。

化合物D・E：いずれも $C_8H_{10}O_2$ の分子式で表される三置換ベンゼンであり、塩化鉄(Ⅲ)で呈色する。これらの化合物は、互いに置換基の位置が異なる構造異性体であるが、それぞれをメタノールと脱水縮合したところ、水にほとんど溶けない化合物Gのみが得られた。Gを過マンガン酸カリウムを用いて穏やかに酸化すると、銀鏡反応を示す化合物Hが得られた。Hをさらに酸化するとFが得られた。

問 1 リグニンの熱分解によって得られた化合物A～Eの構造式を記せ。ただし、DとEの順序は問わない。

問 2 化合物F, G, Hの構造式を記せ。

(b) 石油のような化石資源の主な構成元素は炭素と水素であり、酸素をほとんど含まない。そのため石油を原料として、酸素原子を多く含む有機化合物を製造するためには、多数回の酸化反応を行う必要がある。これに対して、酸素を豊富に含む植物由来バイオマスを原料とすると、酸素原子を多く含む有機化合物を短い工程で製造できる。例えば、重要な化成品であるバニリンは、年間消費量の80%に当たる約3万トンが、化石資源由来のベンゼンから(i)のような工程で製造されている。一方、植物由来バイオマスであるトランス形の二重結合を持つ化合物L(分子式 $C_{10}H_{12}O_2$)を原料として用いれば、(ii)のような工程でバニリンを製造できる。



問 3 化合物 I, J, K, L の構造式を記せ。ただし、アルケンにオゾンを作用させた後に還元すると、図 3 のように C=C 結合が切断されて、ケトンあるいはアルデヒドが得られる。

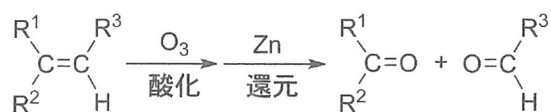


図 3

問 4 バニリンは、スギ材から抽出されたリグニンに最も多く含まれる構成単位 M (図 4) の酸化分解によっても得られる。スギ材中のリグニンの含有量は重量比で 30%，リグニン中の M の含有量は重量比で 50% であるとして、 3.04×10^7 kg のバニリンを製造するのに必要なスギ材の重量 [kg] を有効数字 3 けたで答えよ。ただし、バニリンは M のみから生成し、この酸化分解によって M は全てバニリンに変換されるものとする。計算に際しては、バニリンの分子量を 152、M の式量を 196 とせよ。

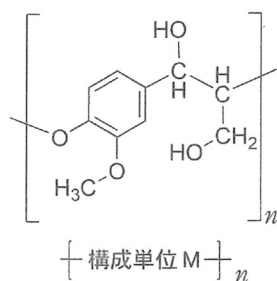


図 4

化学問題 IV

次の説明文と文章(a), (b)を読み, 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。構造式は図1にならって記し, 不斉炭素原子の立体化学は考慮しないものとする。原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$ とする。

アミノ酸の分子間で, カルボキシ基とアミノ基が脱水縮合して生じる化合物はペプチドと呼ばれ, このとき生じたアミド結合はペプチド結合と呼ばれる。例えば, 3種類のアミノ酸が結合したトリペプチドの構造式は図1のように表記され, 左側のアミノ基側をN末端, 右側のカルボキシ基側をC末端と呼ぶ。代表的なアミノ酸を表1に示す。

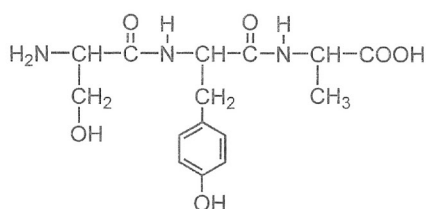
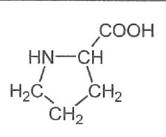


図1 トリペプチドの構造式の例：N末端側から順にセリン, チロシン, アラニンがペプチド結合で繋がっている

表1 代表的なアミノ酸の構造と性質

名称 (等電点・分子量)	構造	名称 (等電点・分子量)	構造
グリシン (5.97・75)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	プロリン (6.30・115)	
アスパラギン酸 (2.77・133)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	グルタミン酸 (3.22・147)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
ヒステジン (7.59・155)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{HC} \quad \text{NH} \end{array}$	フェニルアラニン (5.48・165)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

(a) ペプチドやそれに由来する化合物は、生理活性を有するものが多く知られている。人工甘味料アスパルテームは、フェニルアラニン(表1)とメタノールがエステル結合^①で繋がった化合物(フェニルアラニンメチルエステル)のアミノ基と、アスパラギン酸(表1)の不斉炭素原子に結合したカルボキシ基がペプチド結合で繋がった化合物である。アスパルテームは、ショ糖の100~200倍の甘味を示すため、工業的に生産され広く利用されている。

アスパルテームの合成法を図2に示した。アスパラギン酸とギ酸がアミド結合で繋がった化合物(アスパラギン酸ギ酸アミド)を出発原料として、分子内に存在する2つのカルボキシ基を脱水縮合させると、酸無水物Xが得られる。これをフェニルアラニンメチルエステルと反応させると、互いに構造異性体である化合物YとZが混合物として得られる。この混合物から化合物Yを回収し、その後、酸性条件下でYを加水分解してギ酸を脱離させると、目的物であるアスパルテームが得られる。



図2 アスパルテームの化学合成法

問1 下線部①を考慮して、化合物X, YおよびZの構造式を記せ。

問2 アスパルテームの構造式を記せ。

(b) 生物の体内には様々なペプチドやそれに由来する化合物が存在し、恒常性の維持に深く関与している。大脳視床下部に存在する化合物 A はペプチドに由来する構造を持つ分子であり、脳下垂体からのホルモンの分泌に関与している。A の構造を決定する目的で実験を行ったところ、以下の情報が得られた。

(ア) 化合物 A の分子量は 362、分子式は $C_{16}H_{22}N_6O_4$ であった。

(イ) 濃塩酸を用いて化合物 A の分子内に含まれる全てのペプチド結合あるいはアミド結合を切断し、完全に加水分解すると、ヒスチジンに加え表 1 の中の 2 種類のアミノ酸が得られ、その物質量の比は 1 : 1 : 1 となった。

(ウ) (イ) で得られた 3 種類のアミノ酸の水溶液にニンヒドリン水溶液を加えて温めたところ、すぐに赤紫～青に呈色したものは 2 種類であった。

(エ) (イ) で得られた 3 種類のアミノ酸を pH 6.0 の緩衝液中で電気泳動を行ったところ、陽極側に移動したのは 1 種類のみであった。

(オ) 化合物 A には、分子内でアミド結合を形成した五員環構造が含まれることがわかった。このような環状アミドは「ラクタム」と呼ばれる。

(カ) 化合物 A をアセチル化する目的で、酸無水物 B (分子量 102) と反応させたが、アセチル化物は得られなかった。ところが、化合物 A を水酸化ナトリウム水溶液中で穏やかに攪拌すると分子量 380 の化合物が得られ、この化合物を酸無水物 B と反応させると、アセチル化が進行して新たな化合物が得られた。なお、この条件ではアミド結合を構成する N—H はアセチル化されない。

(キ) ある試薬を用いて化合物 A のヒスチジンのカルボキシ基側のペプチド結合を切断したところ、反応は完全に進行し、2 種類の有機化合物が得られた。

(ク) (ア)～(キ) の情報をもとに、化合物 A の加水分解で得られた 3 種類のアミノ酸の配列を推定し、順番にペプチド結合で繋がったトリペプチド C を合成したが、化合物 A とは分子量が一致しなかった。

(ケ) トリペプチド C を、酸触媒を含むメタノール中で攪拌し、得られた物質をアンモニアと反応させると化合物 A が得られた。

問 3 化合物 A の加水分解で得られたアミノ酸 3 種類のうち、ヒスチジン以外の残り 2 種類を表 1 から選びその名称を答えよ。

問 4 下線部②について、以下の文章は、電気泳動で陽極側に移動したアミノ酸の性質を述べたものである。□ a □ ~ □ d □ に当てはまる語句や数字を答えよ。□ I □ と □ II □ には適切なイオンの構造式を示せ。

(工)の電気泳動で陽極側に移動したアミノ酸は、側鎖に □ a □ 基を持つため、□ b □ アミノ酸と呼ばれる。このアミノ酸は水溶液中では pH に応じて □ c □ 種類のイオンの形をとり、□ b □ 側に等電点を持つ。pH 6.0 の水溶液中では、□ I □ の構造を持つイオンの割合が最大となり、pH を大きくすると □ II □ の割合が増大する。pH 6.0 付近では、このアミノ酸の分子は □ d □ に帯電しているため、電気泳動によって陽極側に移動する。

問 5 下線部③に関する以下の問いに答えよ。

i) 酸無水物 B の物質名を答えよ。

ii) 下線部③の反応について、アセチル化が進行した理由を「ラクタム」という語句を含めて、40 字以内で説明せよ。

問 6 トリペプチド C のアミノ酸配列を N 末端側から順に表記せよ。図 1 に示したトリペプチドの場合、「セリンーチロシンーアラニン」と表記する。

問 7 化合物 A の構造式を記せ。

化学問題は、このページで終わりである。