

受験化学演習 F G H クラス分け試験 (V 期受験化学演習 F G H 受講生用)

実施日：2020 年 3 月 15 日(日)

試験時間：13：50～15：10(80 分)

【配布物】

問題冊子 ……3 問／全 15 頁（表紙を含む）

解答用紙（両面） ……1 枚

【注意事項】

- (1) 問題は 3 問あり、2 ページ目より始まり 14 ページ目まであります。
- (2) 解答は、必要に応じて結果に至る過程も説明してください。
- (3) 落丁・乱丁・文意不明の箇所を見いだした場合はすみやかに申し出てください。
- (4) 試験中に私語を発した者、不正行為をした者は退場を命ずることがあります。
- (5) 試験終了の合図があったら、ただちに筆記用具を置き、試験監督の指示に従ってください。

会員番号						
氏名						

科学的教育グループ

問 1～5 の小問に答えよ。解答は解答用紙のそれぞれ指定された枠内に「答のみ」記せ。

問 1 分子式が① $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ，② $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ，③ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ，④ $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ で表される分子のうち，存在する構造異性体が最も多いのはどれか，①～④の番号で答えよ。

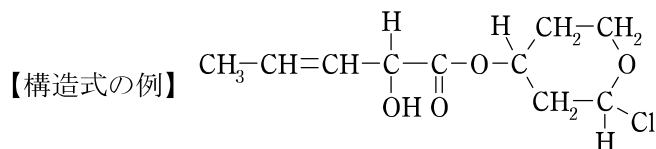
問 2 以下の①～⑧の組成式(物質中の各元素の原子の個数比を最も簡単な整数比で表した化学式)の何れかで表される有機化合物 **X** の元素分析を行った。**X** を 3.06g とり，純粋な酸素 O_2 のみを送り込み完全に燃焼させたところ，二酸化炭素 CO_2 が 6.16g，水 H_2O が 1.26g 生成し，また窒素 N_2 ガスが 0.28g 発生した。①～⑧のうち，**X** の組成式として適切なものを選び，①～⑧の番号で答えよ。なお，**X** 中の N 原子は燃焼により全て N_2 となったと考えて良い。また原子量は $\text{H}=1.0$ ， $\text{C}=12.0$ ， $\text{N}=14$ ， $\text{O}=16.0$ とする。

- ① $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ ② $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ ③ $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ ④ $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_3$
 ⑤ $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ ⑥ $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NO}_3$ ⑦ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ ⑧ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_3$

問 3 分子式が $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で表される分子の構造異性体には，カルボキシ基 ($\begin{smallmatrix} \text{—C—OH} \\ || \\ \text{O} \end{smallmatrix}$)

を持つ分子が 2 種類，エステル結合 ($\begin{smallmatrix} \text{—C—O—C—} \\ || \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) を持つ分子が 4 種類存在する。

(1)，(2)の設問に答えよ。但し構造式は次の例にならい，メチル基は $-\text{CH}_3$ ，メチレン基は $-\text{CH}_2-$ ，ヒドロキシ基は $-\text{OH}$ のようにまとめて良いが，炭素間二重結合 $\text{C}=\text{C}$ やカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ は略さず記せ。



- (1) カルボキシ基を持つ 2 種類の分子の構造式をそれぞれ記せ。
 (2) エステル結合を持つ分子のうち，強い還元性を持ち銀鏡反応を示す分子が 2 種類存在する。この 2 種類の分子の構造式をそれぞれ記せ。

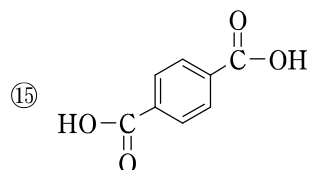
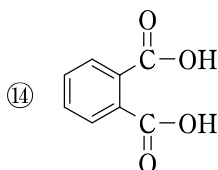
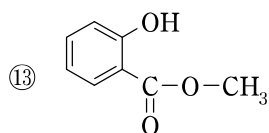
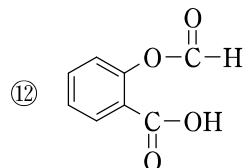
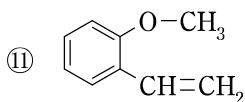
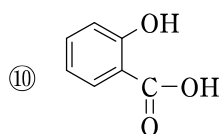
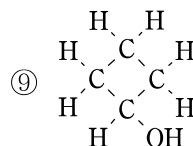
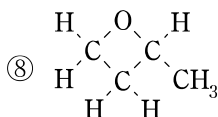
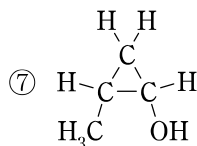
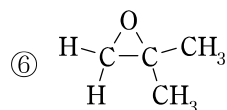
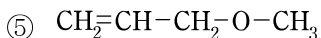
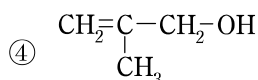
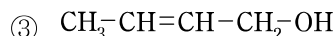
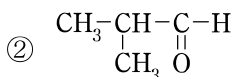
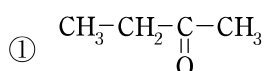
計 算 用 紙

※第 1 問の問題は次のページにも続きます。

問4 選択群①～⑮に示す化合物のうち、(1)～(7)のそれぞれに適する化合物をすべて選び、①～⑮の番号で答えよ。それぞれ1つまたは2つの正解がある。なお選択群①～⑨に示す化合物は何れも分子式は C_4H_8O である。

- (1) 幾何異性体（ジアステレオ異性体（ジアステレオマー）も含む）が存在する。
- (2) 鏡像異性体（光学異性体）が存在する。
- (3) 臭素を容易に脱色するが、金属ナトリウムを加えても気体が発生しない。
- (4) フェーリング液（硫酸銅(II)及び水酸化ナトリウム及びロッシェル塩の混合水溶液）を加えて加熱すると、赤褐色沈澱が生じる。
- (5) 塩化鉄（III）水溶液に入れると紫系の色を呈する。
- (6) ヨウ素と水酸化ナトリウムを加えて加熱すると黄色沈澱が生じる。
- (7) 加熱により容易に分子内脱水して新たに5員環構造を形成する。

【選択群】



計 算 用 紙

※第 1 問の問題は次のページにも続きます。

問 5 1 分子中にアミノ基 -NH_2 とカルボキシ基 -COOH をもち、これらの官能基及び水素原子が同一の炭素原子に結合した構造を持つ化合物を α -アミノ酸 (右図) という。いくつかの α -アミノ酸 (**R** (側鎖と呼ぶ) の構造が異なるもの) を図 1 に示す。

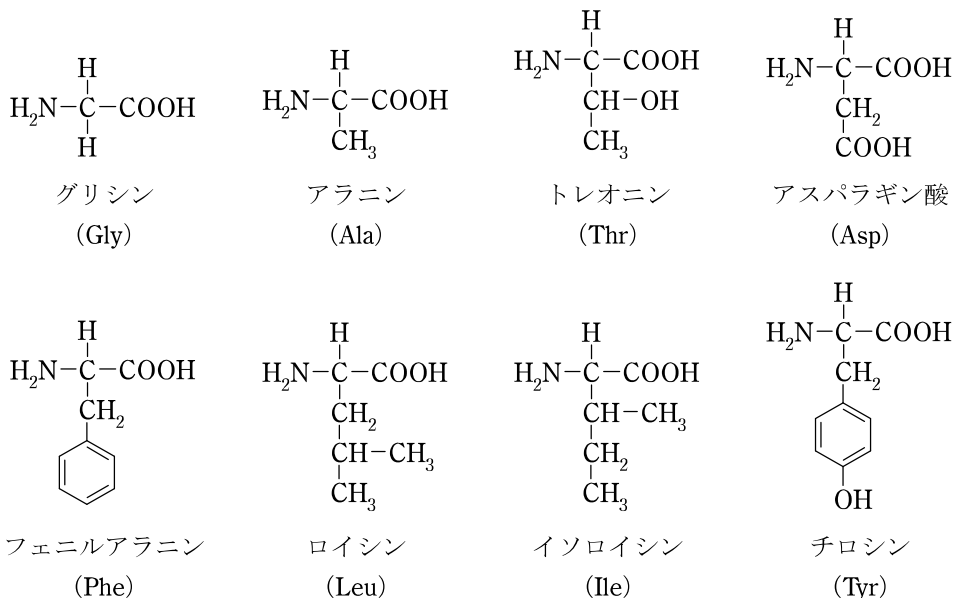
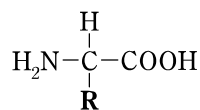


図 1 α -アミノ酸の化学構造式

α -アミノ酸は、分子間でアミノ基 -NH_2 とカルボキシ基 -COOH が縮合してアミド結合した分子が形成でき、一般に「ペプチド」と呼ぶ。例えばアラニン (Ala) とアスパラギン酸 (Asp) とフェニルアラニン (Phe) が 1 分子ずつ計 3 分子が鎖状にアミド結合した分子 (トリペプチドと呼ぶ) を考える。この場合、下図のように Ala-Asp-Phe の順で結合したものと Phe-Asp-Ala の順で結合したものなどは互いに異なるため、立体異性体を考えなければ合計 6 通りのものが存在しう。

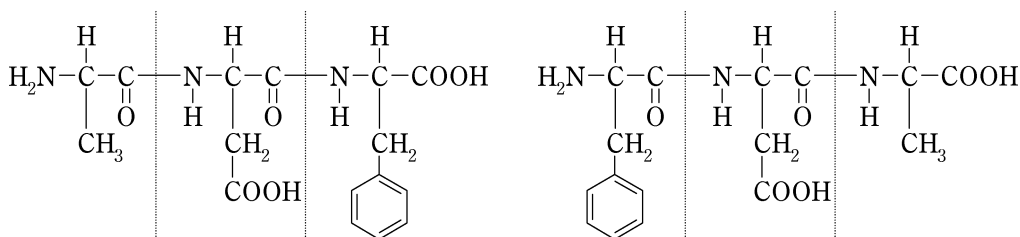


図 2 Ala-Asp-Phe の順、Phe-Asp-Ala の順で結合したトリペプチド

アミノ基は弱塩基性基，カルボキシ基は弱酸性基であるため，水溶液中で α -アミノ酸は電離平衡に至る。アラニン (Ala) の場合，次のように表される。

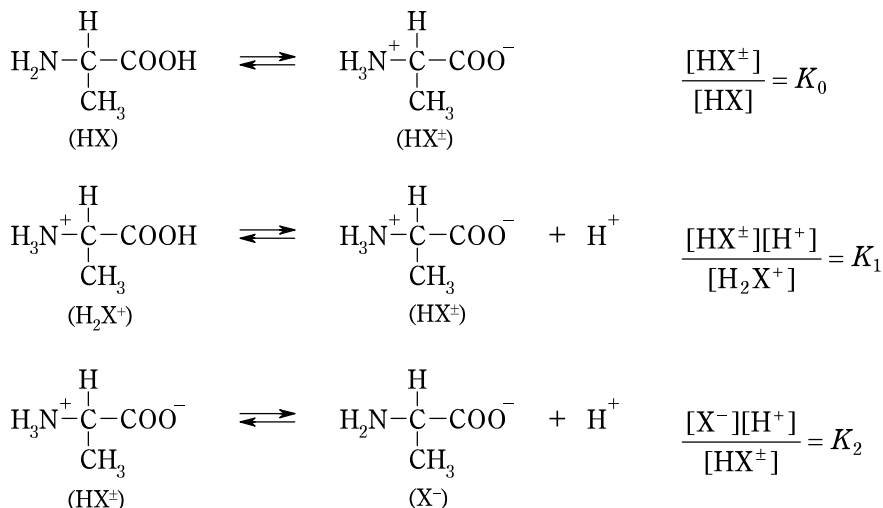
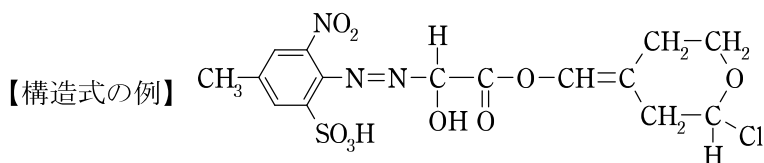


図 3 アラニン (Ala) の水溶液中での電離平衡

K_0 ， K_1 ， K_2 は各段階の電離定数であり，アラニン (Ala) の場合 $K_0 = 10^6$ ， $K_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ， $K_2 = 10^{-10} \text{ mol/L}$ であるとする。

- (1) 図 1 の α -アミノ酸のうち，①鏡像異性体（光学異性体）が存在せず，旋光性を示さないもの，②不斉炭素原子を 2 つ持ち，4 種類の立体異性体が存在するものをそれぞれ全て選び，「Ala」等の略号で記せ。
- (2) ①グリシン (Gly) とアラニン (Ala) とフェニルアラニン (Phe) とロイシン (Leu) が 1 分子ずつ，②グリシン (Gly) とアラニン (Ala) が 2 分子ずつの計 4 分子が鎖状にアミド結合した分子（テトラペプチドと呼ぶ）として何通りのものが考えられるか，①・②それぞれの個数を答えよ。但し，立体異性体及びアミド結合やエステル結合による環状構造を持つものは考えなくて良い。
- (3) アラニン (Ala) を pH = 6.0 に保たれた緩衝液に溶かした時，この緩衝液中で
$$[\text{HX}]:[\text{HX}^\pm]:[\text{H}_2\text{X}^+]:[\text{X}^-] = \boxed{\text{①}}:1:\boxed{\text{②}}:\boxed{\text{③}}$$
 となる。①～③に適切な数値を「 10^n (n は整数)」の形式で記せ。

問 1～2 の各小問に答えよ。解答は解答用紙のそれぞれ指定された枠内に「答のみ」記せ。なお、構造式を記すときは、以下の例にならい、メチル基は $-\text{CH}_3$ 、メチレン基は $-\text{CH}_2-$ 、ヒドロキシ基は $-\text{OH}$ と記してよいが、炭素間二重結合 $\text{C}=\text{C}$ やカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ は略さずに記せ。



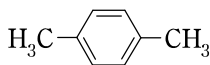
問 1 以下の(1)～(4)の反応でそれぞれ得られる適切な有機化合物の構造式を記せ。

なお下に、(1)～(4)で用いる下線を引いた有機化合物の構造式を示す（但し、今後は大学入試を含め記載されないことが多いので、覚えておいて欲しい）。

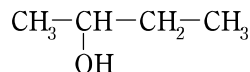
- (1) ベンゼンに光（紫外線）をあてながら塩素 Cl_2 を作用させて得られる、全部で 9 つの立体異性体を持つ化合物。
- (2) p-キシレンに硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を作用させて得られる、ポリエチレンテレフタレート（PET）の原料となる芳香族化合物。
- (3) 2-ブタノールを濃硫酸とともに 160°C に加熱して主に得られる、臭素の四塩化炭素溶液を脱色し、2 種の幾何異性体が存在する化合物。
- (4) サリチル酸に無水酢酸を作用させて得られる、塩化鉄(III)水溶液で呈色せず、解熱鎮痛作用を持つ芳香族化合物。



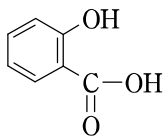
ベンゼン



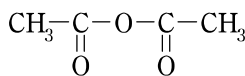
p-キシレン



2-ブタノール



サリチル酸

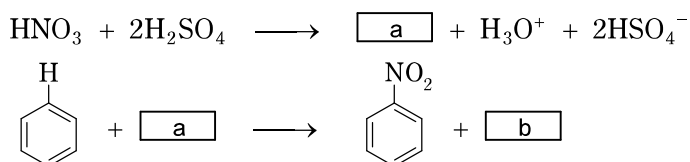


無水酢酸

問2 次のⅠ・Ⅱの文章を読み、以下の(1)～(4)の設問に答えよ。

Ⅰ 濃硝酸と濃硫酸の混合物を用いて、芳香族化合物のベンゼン環にニトロ基 $-\text{NO}_2$ を導入する反応があり、この反応はニトロ化と呼ばれる。

ニトロ化は次のように進行する。まず、濃硝酸 HNO_3 と濃硫酸 H_2SO_4 から陽イオン $\boxed{\text{a}}$ が生じ、この陽イオンがベンゼン環と反応してニトロ化合物と $\boxed{\text{b}}$ が生じる。これはベンゼン環に対する置換反応である。



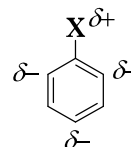
ベンゼン環に置換基が存在する場合、ベンゼン環に電荷の偏りが生じる。ベンゼン環に対する置換反応は、陽イオン種が関与する反応であるから、負電荷の偏りがある部分では置換反応が起こりやすく、正電荷の偏りがある部分では置換反応が起こりにくい。

ベンゼン環にどのような電荷の偏りが生じるかは、置換基によって異なり、二つの傾向がある。したがって、置換反応が起こりやすい位置にも二つの傾向（配向性という）があることになり、以下のように分類される。

[置換基の配向性]

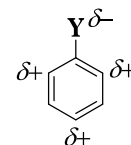
① オルト、パラ配向性

置換基 X が ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ 、アミノ基 $-\text{NH}_2$ 、アルキル基 $-\text{C}_n\text{H}_m$ などの場合、右図のように置換基のオルト位、パラ位に負電荷の偏りが生じるため、主にオルト位とパラ位で置換反応が起こるようになる。



② メタ配向性

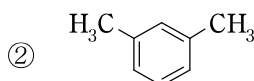
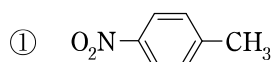
置換基 Y が ニトロ基 $-\text{NO}_2$ 、スルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、カルボキシ基 $-\text{COOH}$ などの場合、右図のように置換基のオルト位、パラ位に正電荷の偏りが生じるため、これらの位置での置換反応が起こりにくく、主にメタ位で置換反応が起こるようになる。



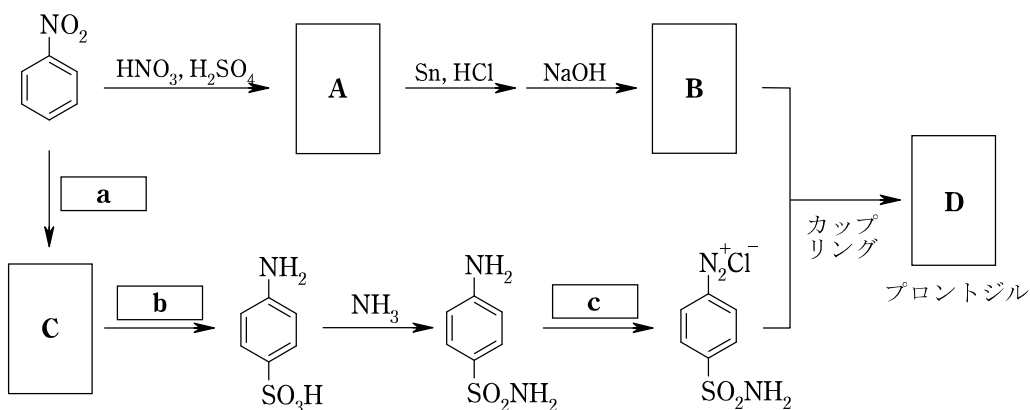
※第2問の問題は次のページにも続きます。

また、ベンゼンの二置換体に対する置換反応では、2 つそれぞれの置換基の配向性を考慮することによって、反応の起こりやすい位置を予測することができる。但し、メタ二置換体の 2 つの置換基で挟まれた位置には、置換基の立体障害を主な理由として置換反応が起こりにくい。

- (1) 文中の空欄 a , b に適切な化学式を記せ。
- (2) 次の①及び②の化合物をニトロ化したときの主生成物（ベンゼンの三置換体）として考えられる化合物を、それぞれ構造式で記せ。



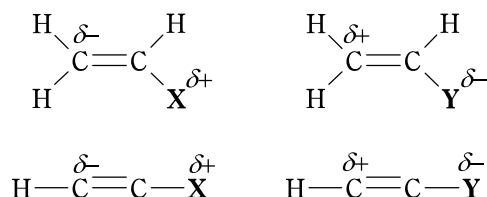
- (3) 次の図は抗菌剤の一つであるサルファ剤の開発のきっかけとなったプロントジル（分子式： $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ ）の合成経路図であり、合成の流れ、反応に必要な薬品、反応名などが記してある。配向性に注意して、a ～ c に該当する反応試薬を下の①～⑧から選び①～⑧の番号で、図中の A ～ D に適切な構造式を記せ。但し反応試薬は重複して使用してよく、構造式中の置換基は電離（イオン化）していない形で書け。なお **A** はベンゼンの二置換体である。



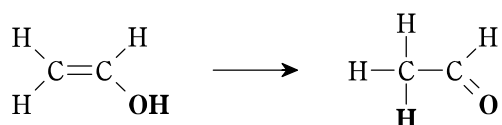
【反応試薬】

- | | | |
|--|---------------------------------------|---------------------------|
| ① HNO_3 , H_2SO_4 | ② HCl , NaNO_2 (氷冷) | ③ H_2SO_4 |
| ④ NaOH | ⑤ NH_3 | ⑥ KMnO_4 |
| ⑦ Sn , HCl と反応させた後、 NaOH を加える | ⑧ CO_2 (高温・高圧) | |

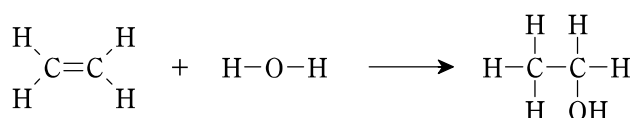
II 置換基の存在による電荷の偏りは、ベンゼン環以外にも見られる。エチレン（エテン）やアセチレン（エチン）の水素原子の代わりに、I で示したオルト，パラ配向性の置換基 **X** やメタ配向性の置換基 **Y** が導入されている場合も，炭素間二重結合 $C=C$ や三重結合 $C\equiv C$ に電荷の偏りが生じる。



特に炭素間二重結合 $C=C$ に **X** の一つであるヒドロキシ基 $-OH$ が結合している場合，ヒドロキシ基の水素原子が正に帯電しているため，これが負電荷の偏りのある炭素原子に結合した構造の分子に変化する。

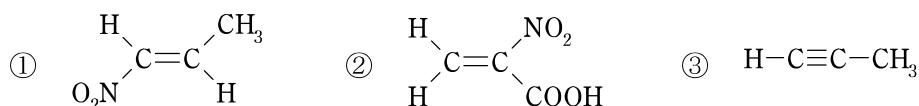


また炭素間二重結合や三重結合を持つ分子に，適当な触媒を用いて水分子 H_2O を作用させた場合，水分子から水素イオン H^+ が生じ，この水素イオンが一方の炭素原子に結合し，その後，他方の炭素原子に水酸化物イオン OH^- が結合する。



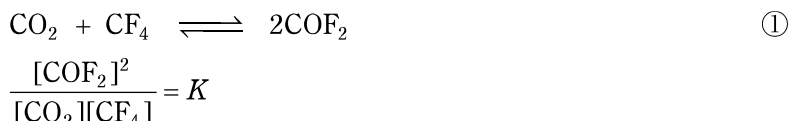
この反応も陽イオン種が関与する反応であるから，負電荷の偏りがある部分に陽イオンが結合した化合物が主に生成し，正電荷の偏りがある部分に陽イオンが結合した化合物は生成しにくい。

(4) 次の①～③の化合物に，適当な触媒を用いて水分子 H_2O を作用させた時に主に生成すると考えられる化合物をそれぞれ構造式で記せ。

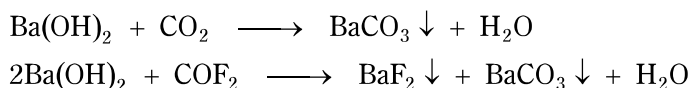


以下の問 1～2 の設問に答えよ。

問 1 二酸化炭素 CO_2 とテトラフルオロメタン CF_4 は常温では反応しないが、白金触媒の存在下、温度を 1000°C にすると、次の反応①によりフッ化カルボニル COF_2 を生じ、平衡に至る。



1000°C において、①の反応が平衡状態にある混合気体を、標準状態 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 273K) の体積に換算して 4.48L とり、十分量の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に通じたところ、 CO_2 と COF_2 がそれぞれ次のように反応して沈澱を生じた（下向きの矢印は沈澱を意味する）。



反応せずに残った気体は、標準状態 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 273K) の体積に換算して 2.24L であった。また沈澱に酢酸を加えて温めたところ BaF_2 （式量 175）だけが固体として残り、これを十分に乾燥して質量を測定したところ 8.75g であった。

なお、①の反応が平衡状態にある混合気体を取り出した後の操作は素早く行い、操作の途中で①の反応が生じることは考えなくて良い。また BaCO_3 , BaF_2 の水への溶解度は非常に小さく、その溶解量は無視して良い。気体は全て理想気体とし、標準状態 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 273K) での気体 1mol の体積を 22.4L とする。なお数値は何れも有効数字 2 桁の数値 ($a.bc \cdots \times 10^n$ と表される数値 (但し $1 \leq a.bc \cdots < 10$, n は整数) の c を四捨五入して「 $d.e \times 10^n$ 」のように表した数値 (但し $n=0$ の場合, 「 $\times 10^0$ 」は記さなくて良い)) で答えよ。

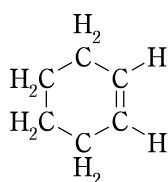
- (1) 取り出した混合気体中のフッ化カルボニル COF_2 の物質量は何 mol か。
- (2) 取り出した混合気体中のテトラフルオロメタン CF_4 の物質量は何 mol か。
- (3) ①の反応の 1000°C における平衡定数 K の値はいくらか。

計 算 用 紙

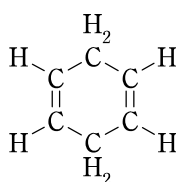
※第3問の問題は次のページにも続きます。

問2 右表にいくつかの標準的な結合エネルギーを示す。またシクロヘキセン C_6H_{10} , 1,4-シクロヘキサジエン C_6H_8 , シクロヘキサン C_6H_{12} の構造式を次に示す。これらの分子及び水素分子中の各結合の結合エネルギーの値は表の値に等しいとして良い。なお以下の設問で各物質は全て気体と考えて良く、また物質の状態は記さなくて良い。

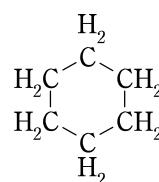
結合	結合エネルギー
H-H	436 kJ/mol
C-H	412 kJ/mol
C-C	348 kJ/mol
C=C	607 kJ/mol



シクロヘキセン



1,4-シクロヘキサジエン

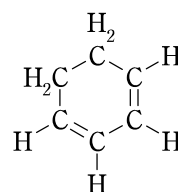


シクロヘキサン

- (1) シクロヘキセン C_6H_{10} に水素 H_2 が付加してシクロヘキサン C_6H_{12} が生じる反応を、熱化学方程式で示せ。
- (2) 1,4-シクロヘキサジエン C_6H_8 に水素 H_2 が付加してシクロヘキサン C_6H_{12} が生じる反応を、熱化学方程式で示せ。
- (3) 右図に 1,3-シクロヘキサジエン C_6H_8 の構造式を示す。

また、1,3-シクロヘキサジエンの生成熱は -64 kJ/mol (64 kJ/mol の吸熱), 1,4-シクロヘキサジエンの生成熱は -74 kJ/mol (74 kJ/mol の吸熱) である。

このとき、1,3-シクロヘキサジエンに水素が付加してシクロヘキサンが生じる反応の反応熱は、(2)の反応熱に比べて何 kJ/mol 大きくまたは小さくなるか、「● kJ/mol 大きくなる」等の文章で答えよ。



1,3-シクロヘキサジエン

- (4) (3)に示した 1,3-シクロヘキサジエンと 1,4-シクロヘキサジエンとで生成熱や水素が付加した時の反応熱が異なることは、主に両者の炭素間の結合状態がやや異なることを理由とする。炭素間の結合状態がどのように異なるか、図を用いて説明せよ。

計 算 用 紙