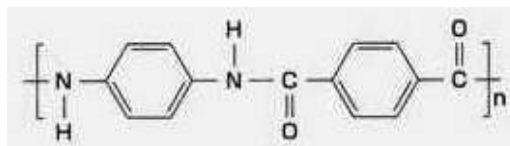


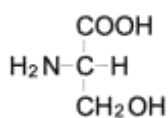
## 日医 2013 化学 略解

- I 問1 ア：触媒 イ：褐色 ウ：不動態 問2 +8  
 問3 気体A：NO 気体B：NO<sub>2</sub> 問4 1.3 mol 問5 414 kJ  
 問6 0.58 L 問7 O<sub>2</sub> 問8  $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- II 問1  $E_{af} = E_3 - E_1$  問2  $E_{ar} = E_3 - E_2$  問3  $Q = -\frac{E_2 - E_1}{2}$   
 問4 42.9 kJ/mol 問5  $\frac{2Q}{2.303RT} + \log_{10} \frac{A_f}{A_r}$  問6 3, 8
- III 問1 ア：酸無水物 イ：エステル ウ：アミド エ：エーテル  
 問2 ヘキサメチレンジアミン 問3



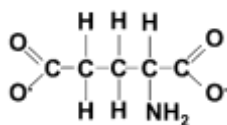
(図は <http://www.knak.jp/japan/aramid.htm> より引用)

- 問4 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 問5 マレイン酸 問6 セリン  
 問7 (以下) 問8 3, 5

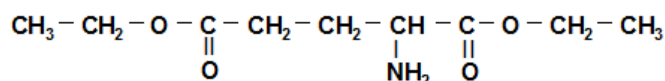


(図は <http://ebn.arkray.co.jp/disciplines/term/serine/> より引用)

- IV 問1 グルタミン酸の 2 つのカルボキシ基のうち、α位でなく γ位のカルボキシ基がペプチド結合に用いられている。(50 字)  
 問2 ジスルフィド結合 問3 1, 3, 4  
 問4 pH2:グルタミン酸,システイン,グリシン pH4:システイン,グリシン pH7:なし  
 問5 (図は <https://www.nies.go.jp/kanko/news/25/25-3/gh5r5k000001ef9d-img/03.gif> より引用)



- 問6 構造式：(図は WEB 上で見つからなかったため自作)



重さ : 1.4 g

## 配点

- I 問1～3 各2点 問4～6 各4点 問7、8 各3点 (2×6 + 4×3 + 3×2)  
 II 各4点 (4×6)  
 III 問1～6 各2点 問7、8 各3点 (2×9 + 3×2)  
 IV 問1 4点 問2 2点 問3 4点 問4 各2点 問5、6 各3点  
 (4 + 2 + 4 + 2×3 + 3×2)

## I

### 原則 1. 酸化数 → 問 2 に利用

化合物中のある着目した原子の酸化の程度を表した数値のことを、酸化数と言う。通常、電氣的に中性な化合物であれば、化合物全体の酸化数を 0 とし、化合物中の水素原子、酸素原子の酸化数をそれぞれ +1、-2 とし、他の原子の酸化数を計算すればよい。例えば、 $\text{HNO}_3$  (硝酸) 中の N (窒素原子) の酸化数は、 $0 - \{(+1) \times 1 + (-2) \times 3\} = +5$  となる。

### 原則 2. 原子量と分子量 → 問 6 に利用

炭素原子 C の相対質量を 12 としたときの原子 1 個の相対質量のことを原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O の原子量の有効数字 2 桁の値は、それぞれ 1.0、14、16 である。また、分子 1 個を構成する原子の原子量の総和を分子量と言う。例えば、マレイン酸  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$  となる。

### 原則 3. 物質量とモル質量 → 問 4・問 6 に利用

物質を構成している粒子 (原子、分子、イオン等) の個数をもとに表現した物質の数量を、物質量と呼ぶ。物質量は、次式で表される。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{粒子の個数}}{6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}}$$

また、同一種類の粒子 1 mol あたりの質量のことをモル質量と呼ぶ。原子 (分子、イオン) のモル質量は、原子量 (分子量、式量) に単位 g/mol をつけたものである。例えば、 $\text{CO}_2$  の分子量は 44 であるから、 $\text{CO}_2$  のモル質量は 44 g となる。また、次式のように、物質の質量をモル質量で割ったものは物質量となる。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{物質の質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}}$$

例えば、 $\text{CO}_2$  88g の物質量は、 $\text{CO}_2$  のモル質量が 44 g であるから、 $\frac{88 \text{ [g]}}{44 \text{ [g/mol]}} = 2 \text{ [mol]}$  と計算できる。

### 原則 4. 不動態 → 問 1 に利用

金属の表面に緻密な酸化膜が生じたことにより、金属の内部が保護されている状態のことを、不動態と言う。例えば、希硝酸と反応する Fe、Ni、Al 等の金属は、濃硝酸に対しては表面に酸化膜ができるため、不動態となって反応しない。

## 問 1

### 【方針】

硝酸の製造過程や特徴などを記述した問題文の中にある空欄なので、硝酸に関する知識にもとづき、空欄に入るべき語句を考える。なお、空欄ウは、「原則 4. 不動態」の知識を利用する。

### 【解説】

白金を触媒として  $\text{NH}_3$  を酸化すると  $\text{NO}$  が得られる。ゆえに、アは「触媒」である。硝酸は光によって分解するため褐色びんに入れて保存する。ゆえに、イは「褐色」である。濃硝酸中では、 $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Al}$  等は不動態を作るため溶けない。ゆえに、ウは「不動態」である。

## 問 2

### 【方針】

「窒素原子の酸化数の変化量を」という文言があるので、「原則 1. 酸化数」の知識を利用して解く。

### 【解説】

化合物中の酸化数は  $\text{H}$  が +1、 $\text{O}$  が -2 で、化合物トータルの酸化数は 0 である。ゆえに、 $\text{NH}_3$  中の  $\text{N}$  の酸化数は -3、 $\text{HNO}_3$  中の  $\text{N}$  の酸化数は +5 となり、窒素原子  $\text{N}$  の酸化数の変化量は +8 となる。

## 問 3

### 【方針】

気体 A、B の化学式を問うているので、アンモニアから硝酸を製造する過程における反応式をもとにして解く。

### 【解説】

①の反応式は  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  であるから、気体 A は  $\text{NO}$  である。②の反応式は  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  であるから、気体 B は  $\text{NO}_2$  である。

## 問 4

### 【方針】

「何 mol の硝酸が生成しますか」という文言があるので、硝酸製造過程の反応式をもとにし、「原則 3. 物質質量とモル質量」の知識を利用して計算する。

### 【解説】

①→②の過程で、 $\text{NH}_3$  1 mol は  $\text{NO}$  1 mol に変化した後、 $\text{NO}_2$  1 mol になる。また、③の反応式は、 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  であるから、 $\text{NO}_2$  3 mol は  $\text{HNO}_3$  2 mol に変化する。したがって、①→②→③と反応を進めると、 $\text{NH}_3$  1 mol は  $\text{HNO}_3$   $\frac{2}{3}$  mol に変化する。ゆえに、生成される硝酸は  $2.0 \times \frac{2}{3} = 1.33 \approx 1.3$  [mol] である。

### 問5

#### 【方針】

問題文中に「表 各物質の生成熱」が掲載されているので、この表中にある生成熱と硝酸生成における熱化学方程式から、反応熱を計算する。

#### 【解説】

熱化学方程式は  $\text{NH}_3(\text{気}) + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_3(\text{液}) + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) + Q[\text{kJ}]$  である。反応熱  $Q$  は (右辺の生成熱の和) - (左辺の生成熱の和) である。表中の生成熱を使って計算すると、 $Q = (174 + 286) - 46 = 414 [\text{kJ/mol}]$  となる。

### 問6

#### 【方針】

「アンモニアをすべて硝酸に変化させたとき」という文言があるので、 $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  の物質量は等しいことがわかる。この点に着目し、「原則2. 原子量と分子量」と「原則3. 物質量とモル質量」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

$\text{NH}_3$  を  $\text{HNO}_3$  に 100%変えた場合、 $\text{NH}_3$  と  $\text{HNO}_3$  の物質量は同じになる。そこで、まず  $\text{NH}_3$  の物質量を求める。 $\text{NH}_3$  の物質量を  $n [\text{mol}]$  とおいて、気体の状態方程式  $PV = nRT$  に  $P = 1.013 \times 10^5 [\text{Pa}]$ 、 $V = 220 [\text{L}]$ 、 $R = 8.314 [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] = 8.314 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ 、 $T = 273 + 25 = 298 [\text{K}]$  を代入すると、 $1.013 \times 10^5 \times 220 = n \times 8.314 \times 10^3 \times 298$  となるので、この式より、 $n = 8.995 [\text{mol}]$  と求まる。次に、70%硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) の  $25^\circ\text{C}$  における体積を  $x [\text{L}]$  とおくと、 $\text{HNO}_3$  の分子量が 63 であるので、 $\text{HNO}_3$  の物質量は  $x \times 10^3 \times 1.4 \times \frac{70}{100} \times \frac{1}{63} = \frac{980}{63}x [\text{mol}]$  と表せる。これは  $8.995 [\text{mol}]$  と等しいから、 $\frac{980}{63}x = 8.995$  となる。これを解いて、 $x = 0.578 \approx 0.58 [\text{L}]$  と求まる。

### 問7

#### 【方針】

「無色の気体」という文言があるので、濃硝酸が光で分解するときの反応式を書き、反応後の物質の中から無色の気体になる物質を見つける。

#### 【解説】

濃硝酸が光で分解するときの反応式は  $4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  である。したがって、反応後に発生する気体は赤褐色の  $\text{NO}_2$  と無色の  $\text{O}_2$  の2つなので、答えは  $\text{O}_2$  である。

### 問8

#### 【方針】

銀と濃硝酸の反応に関する知識を利用して解く。

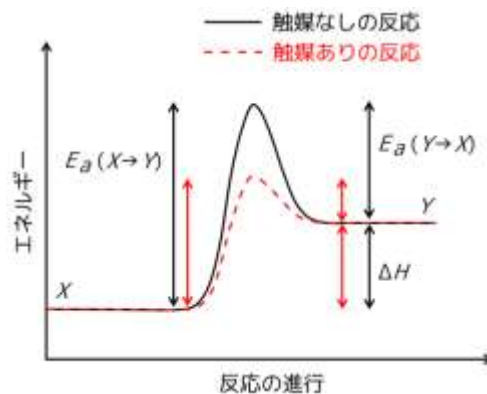
**【解説】**

銀は濃硝酸等の酸化力の強い酸に溶け、酸化数+ I の化合物を生成する。濃硝酸の場合の反応式は、 $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$  である。

## II

### 原則 5. 活性化エネルギーと反応熱 → 問 1 ~ 問 3 に利用

一般に、化学反応  $X \rightleftharpoons Y$  において、その反応に必要なエネルギーは、下図のように変化する。すなわち、正反応 ( $X \rightarrow Y$ ) が進行するためには、正反応の活性化エネルギー  $E_a(X \rightarrow Y)$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要があり、逆反応 ( $Y \rightarrow X$ ) が進行するためには、逆反応の活性化エネルギー  $E_a(Y \rightarrow X)$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要がある。なお、正反応と逆反応の活性化エネルギーの差  $\Delta H = E_a(X \rightarrow Y) - E_a(Y \rightarrow X)$  を反応熱と言う。反応熱が正の場合は吸熱反応 (下図の場合)、反応熱が負の場合は発熱反応である。また、触媒のある化学反応では、触媒なしの場合に比べて、活性化エネルギーを小さくすることができる。



(図は

<https://ja.wikibooks.org/wiki/%E9%AB%98%E7%AD%89%E5%AD%A6%E6%A0%A1%E5%8C%96%E5%AD%A6%E2%85%A1/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E5%8F%8D%E5%B F%9C%E3%81%AE%E9%80%9F%E3%81%95> より引用)

### 原則 6. アレニウスの式 → 問 4 ・ 問 5 に利用

アレニウスの式は、ある絶対温度  $T$  における化学反応の速度  $k$  を予測する式のこと、

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

と言う形で表される。ここで、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $A$  は頻度因子である。ただし、実用的には上式の両辺の常用対数をとった次式が使われることが多い。

$$\log_{10} k = -\frac{E_a}{2.3RT} + \log_{10} A$$

### 原則 7. 濃度平衡定数 → 問 5 ・ 問 6 に利用

化学反応が、次式のような可逆反応

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  ( $A, B, C, D$  は物質の化学式、 $a, b, c, d$  は各物質の係数を表す)  
 で表され、しかも平衡状態にあるとき、濃度平衡定数  $K_C$  は次式で表せる。ただし、上式の正反応 ( $\rightarrow$ ) と逆反応 ( $\leftarrow$ ) における反応速度を、それぞれ  $k_f$ 、 $k_r$  とおいた。

$$K_C = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad ([A], [B], [C], [D] \text{ は平衡状態における各物質のモル濃度を表す})$$

### 問 1 ・ 問 2

#### 【方針】

「活性化エネルギーを  $E_{af}$  および  $E_{ar}$  とする」という文言があるので、問題文にある図にもとづき、「原則 5. 活性化エネルギーと反応熱」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

問題文にある図より、正反応の活性化エネルギー  $E_{af}$  は  $E_3 - E_1$  で、逆反応の活性化エネルギー  $E_{ar}$  は  $E_3 - E_2$  である。

### 問 3

#### 【方針】

「原則 5. 活性化エネルギーと反応熱」の知識を利用して解く。ただし、問題文には「熱化学方程式を  $X = \frac{1}{2}Y + \frac{1}{2}Z + Q$  と定義する」という文言がある一方で、問題文にある図と「化学反応式(1)」では反応物が「 $2X$ 」で生成物が「 $Y + Z$ 」となっているので、反応熱  $Q$  は図から読み取れる値の半分になる点に注意する。また、 $Q$  の符号にも注意する。

#### 【解説】

問題文にある図、化学反応式(1)、熱化学方程式より、反応熱  $Q$  は  $X$  が 1 mol 生成されるときの熱量であり、この反応は吸熱反応であることがわかる。したがって、 $Q = -\frac{E_2 - E_1}{2}$  となる。

### 問 4

#### 【方針】

「反応速度は 10.0 倍に増加」という文言から、反応速度の対数 ( $\log_{10} k_f$ ) は +1 だけ増加することに気づく。この点を踏まえ、「原則 6. アレニウスの式」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

温度が 280K から 320K に上昇したとき、正反応の速度定数  $k_f$  は 10 倍になる。このことと、 $k_f$  と活性化エネルギー  $E_{af}$  の関係式： $\log_{10} k_f = -\frac{E_{af}}{2.303RT} + \log_{10} A_f$  を用いると、次の 2 式が成り立つ。なお、280K の  $k_f$  を  $k_{280}$  とおいた。

$$\log_{10} k_{280} = -\frac{E_{af}}{2.303R \times 280} + \log_{10} A_f \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$\log_{10} 10k_{280} = 1 + \log_{10} k_{280} = -\frac{E_{af}}{2.303R \times 320} + \log_{10} A_f \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

②式から①式を引くと、 $1 = -\frac{E_{af}}{2.303R} \left( \frac{1}{320} - \frac{1}{280} \right) = -\frac{E_{af}}{2.303R} \times \frac{280-320}{320 \times 280} = \frac{E_{af}}{2.303R} \times \frac{1}{2240}$  となるから、

$E_{af} = 2.303R \times 2240 = 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 2240 = 42.89 \approx 42.9$  [kJ/mol] と求まる。

## 問5

### 【方針】

問題文中の  $\log_{10} k_f$  や  $\log_{10} k_r$  の式は  $Q$  を含まない式であるが、問1～問3の結果を使えば  $Q$  を含む式に変形できることに気づく。この点を踏まえ、「原則6. アレニウスの式」と「原則7. 濃度平衡定数」の知識を利用して解く。

### 【解説】

$\log_{10} K_C = \log_{10} \frac{k_f}{k_r} = \log_{10} k_f - \log_{10} k_r = \left( -\frac{E_{af}}{2.303RT} + \log_{10} A_f \right) - \left( -\frac{E_{ar}}{2.303RT} + \log_{10} A_r \right)$  である。

この式に、問1の  $E_{af} = E_3 - E_1$  と問2の  $E_{ar} = E_3 - E_2$  を代入すると、

$\log_{10} K_C = \left( -\frac{E_3 - E_1}{2.303RT} + \log_{10} A_f \right) - \left( -\frac{E_3 - E_2}{2.303RT} + \log_{10} A_r \right) = -\frac{E_2 - E_1}{2.303RT} + \log_{10} \frac{A_f}{A_r}$  となるから、

問3の  $Q = -\frac{E_2 - E_1}{2}$  を使って、 $\log_{10} K_C = \frac{2Q}{2.303RT} + \log_{10} \frac{A_f}{A_r}$  と表すことができる。

## 問6

### 【方針】

問題文にある選択肢1～11は、反応温度を上げたときの  $K_C$ 、 $k_f$ 、 $k_r$  の変化について述べたものである。したがって、 $K_C$ 、 $k_f$ 、 $k_r$  を表す各式を利用して、各選択肢の正誤を判断する。なお、「原則7. 濃度平衡定数」の知識も適宜参考にする。

### 【解説】

まず、問5で求めた式より、 $Q$  が負（吸熱反応）である場合、反応温度を上げると  $K_C$  が増加することがわかる。したがって、選択肢1～4のうち、正しいのは3だけである。また、 $\log_{10} k_f$  や  $\log_{10} k_r$  の式より、反応温度を上げると、 $k_f$  と  $k_r$  はともに増加することがわかる。ただし、 $K_C \left( = \frac{k_f}{k_r} \right)$  は増加するので、 $k_f$  の増加の割合の方が  $k_r$  の増加の割合より大きい。したがって、選択肢5～11のうち、正しいのは8だけである。



### III

原則 2. 原子量と分子量 (前述) → 問 4 に利用

原則 8. 有機化合物の官能基 → 問 1・問 8 に利用

化合物の特性を示す原子団 (または原子) を官能基と呼ぶ。構造式が似ている 2 つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 (-OH)	アルコール (※ 1、※ 2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 (-CO - OH)	カルボン酸 (※ 2、※ 3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 (-NH <sub>2</sub> )	アミン (※ 3)	アニリン
アルデヒド基 (-CO - H)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 (-CO -)	ケトン	アセトン
ニトロ基 (-NO <sub>2</sub> )	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 (-SO <sub>2</sub> - OH)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 (-CN)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 (-SH)	—	システイン
エーテル結合 (-O -) (※ 1)	エーテル (※ 1)	ジメチルエーテル
エステル結合 (-CO - O -) (※ 2)	エステル (※ 2)	酢酸メチル
アミド結合 (-CO - NH -) (※ 3)	アミド (※ 3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 (-S - S -)	—	シスチン

(※ 1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。

(※ 2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。

(※ 3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

#### 問 1

##### 【方針】

「ア～エの総称でよばれる」と言う文言があるので、ア～エは同族体の名称であることに気づく。この点を踏まえ、「原則 8. 有機化合物の官能基」の知識を利用して解く。

##### 【解説】

アは 2 つのカルボン酸が縮合してできるものなので、酸無水物である。イはカルボン酸と

アルコールが縮合してできるものなので、エステルである。ウはカルボン酸とアミンが縮合してできるものなので、アミドである。エは 2 つのアルコールが縮合してできるものなので、エーテルである。

## 問 2

### 【方針】

「ナイロン 66 (6,6-ナイロン) が得られた」という文言があるので、ナイロン 66 に関する知識をもとにして解く。

### 【解説】

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸がナイロン 66 の原料であるから、化合物 B はヘキサメチレンジアミンである。

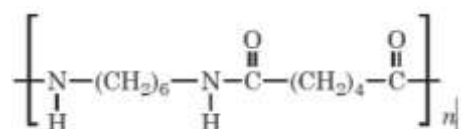
## 問 3

### 【方針】

「アラムド繊維とよばれる芳香族ポリアミドが得られる」という文言があるので、アラムド繊維に関する知識をもとにして解く。

### 【解説】

アラムド繊維は、ナイロン 66 (下図) の、 $(\text{CH}_2)_6$  と  $(\text{CH}_2)_4$  をベンゼン環に置き換えたものである。



(図は

<http://www.suginami.ac.jp/prints/upload/..%5Csilss%5C%E5%8C%96%E5%AD%A6%E3%80%80%E7%AC%AC64%E8%AC%9B%E3%80%80%E5%90%88%E6%88%90%E9%A B%98%E5%88%86%E5%AD%90%E5%8C%96%E5%90%88%E7%89%A9%E2%91%A1.pdf#search='%E3%83%8A%E3%82%A4%E3%83%AD%E3%83%B366+%E6%A7%8B%E9%80%A0%E5%BC%8F'>より引用)

## 問 4

### 【方針】

「化合物 C は窒素を含まず、その分子量は 116 であった」という文言があるので、化合物 C の化学式は  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  という形をしており、その分子量が 116 であることに気づく。このことを踏まえて、「原則 2. 原子量と分子量」の知識を利用して解く。

### 【解説】

まず、化合物 C およびその燃焼物の重量から化合物 C を構成する各元素の重量を計算する

と、C (炭素) が  $8.8 \times \frac{12.0}{44.0} = 2.4$  [mg]、H (水素) が  $1.8 \times \frac{2.0}{18.0} = 0.2$  [mg]、O (酸素) が  $5.8 - (2.4 + 0.2) = 3.2$  [mg]となる。つぎに化合物 C の分子式を  $C_xH_yO_z$  と仮定すると、 $x:y:z$  は各元素の (重量)÷(原子量) の比となるから、 $x:y:z = \frac{2.4}{12.0} : \frac{0.2}{1.0} : \frac{3.2}{16.0} = 1:1:1$  であることがわかる。なお化合物 C の分子量は 116 であるから、 $x = y = z = \frac{116}{12.0+1.0+16.0} = 4$  と求まる。したがって、化合物 C の分子式は  $C_4H_4O_4$  である。

## 問 5

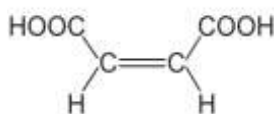
### 【方針】

問 4 の結果より化合物 C の分子式は  $C_4H_4O_4$  であるから、 $C_4H_4O_4$  という分子式を有するマレイン酸とフマル酸が化合物 C の候補となることに気づく。このことを踏まえ、マレイン酸とフマル酸の違いに関する知識をもとにして、どちらが該当するかを考える。

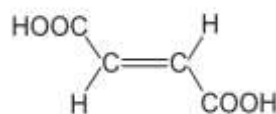
### 【解説】

分子式  $C_4H_4O_4$  のカルボン酸には、シス形のマレイン酸 (下図の左側) およびトランス形のフマル酸 (下図の右側) という一对の幾何異性体がある。このうち、 $160^\circ\text{C}$  の加熱により脱水するものはマレイン酸である。

[マレイン酸]



[フマル酸]



(図は

<https://ja.wikibooks.org/wiki/%E9%AB%98%E7%AD%89%E5%AD%A6%E6%A0%A1%E5%8C%96%E5%AD%A6I/%E8%84%82%E8%82AA%E6%97%8F%E5%8C%96%E5%90%88%E7%89%A9/%E3%82%AB%E3%83%AB%E3%83%9C%E3%83%B3%E9%85%B8>より引用)

## 問 6 ・ 問 7

### 【方針】

「エチレングリコールが生じた」という文言があるので、エチレングリコールの構造式をもとにして化合物 D の構造式を割り出せることに気づく。この点を踏まえて、問題文にあるニンヒドリン反応の図を利用して解く。また、セリンに関する知識をもとにして、割り出した構造式からセリンと言う名称を導く。

### 【解説】

まず、化合物 D がニンヒドリンと反応して生じたアルデヒドを還元するとエチレングリコール (構造式:  $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ) になることから、このアルデヒドの構造式は

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$  であることがわかる。さらに、問題文にあるニンヒドリン反応の図から、このアルデヒドの元になっている化合物 D ( $\alpha$ -アミノ酸の一種) の構造式は  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$  となることもわかる。この構造式から、化合物 D はセリンである。

#### 問 8

##### 【方針】

「化合物 A には表のイに含まれる結合が存在する」という文言があるが、イはエステル結合であるので、化合物 A にはエステル結合がある、と気づく。また、化合物 A を加水分解すると化合物 B (ジアミン) を生じるので、化合物 A にはアミド結合があることもわかる。これらのことを踏まえ、「原則 8. 有機化合物の官能基」の知識を利用して解く。

##### 【解説】

化合物 A は 3 つの化合物 B、C、D が 2 つの縮合により結合した構造をもち、この 2 つの縮合はエステル結合とアミド結合である。ただし、化合物 A を構成する化合物 B、C、D の並び方は、問題文の選択肢のように 6 通り考えられる。しかし、ジアミンである B が中央に配置された場合、B-C 間・B-D 間の縮合はいずれもアミド結合になり、化合物 A はエステル結合を含まなくなってしまう。したがって、化合物 A の構造として適さない選択肢は、B が中央にくる 3 と 5 である。

## IV

- 原則 2. 原子量と分子量 (前述) → 問 6 に利用  
原則 3. 物質質量とモル質量 (前述) → 問 6 に利用  
原則 8. 有機化合物の官能基 (前述) → 問 2・問 3・問 6 に利用

### 原則 9. アミノ酸の等電点と電離定数 → 問 4・問 5 に利用

一般に、水溶液中のアミノ酸は、双生イオン、陽イオン、陰イオンと言ったイオンの形で存在するが、水溶液の pH がある値になったとき、各イオンの共存する平衡混合物の電荷は全体として 0 になる。このときの pH を、アミノ酸の等電点と言う。等電点では、アミノ酸のほとんどが双生イオンとなっている。そのため、アミノ酸水溶液に電極を浸して電圧を加える電気泳動実験を行うと、アミノ酸が陽極へも陰極へも移動しないことが確認できる。なお、水溶液の pH が等電点より小さい (大きい) 場合、アミノ酸のほとんどが陽 (陰) イオンとなるため、陰 (陽) 極へ移動する。ところで、水溶液中のあるアミノ酸のモル濃度  $[AM]$  とその陰イオンのモル濃度  $[AM^-]$  および  $H^+$  イオンのモル濃度  $[H^+]$  の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_a = \frac{[AM^-][H^+]}{[AM]}$  が定義できる。この定数  $K_a$  を電離定数と言う。

## 問 1

### 【方針】

問題文にある図 (グルタチオンの構造) を見ると、グルタミン酸とシステインのペプチド結合には、グルタミン酸の  $\alpha$  位でなく  $\gamma$  位のカルボキシ基が使われていることに気づく。この点に着目して、解答を作成する。

### 【解説】

2つのカルボキシ基 ( $\alpha$  位と  $\gamma$  位) をもつグルタミン酸が他のアミノ酸とペプチドをつくる場合、通常は  $\alpha$  位のカルボキシ基がペプチド結合に使われる。ところが、グルタミン酸などのアミノ酸からなるペプチドの 1 つであるグルタチオンでは、グルタミン酸の  $\gamma$  位のカルボキシ基がそのペプチド結合に使われている。以上の内容を 50 字以内でまとめる。文例を解答に示す。

## 問 2

### 【方針】

「上図に示すような還元型として存在している」という文言から、グルタチオンの構造のどの部分が還元型かを考えると、チオール基 ( $-SH$ ) が還元型であることに気づく。この点を踏まえ、「原則 8. 有機化合物の官能基」の知識を利用して解く。

### 【解説】

チオール基（ $-SH$ ）をもつシステインは、容易に酸化されてジスルフィド結合（ $S-S$ ）をもつシスチンに変化する。システインを含むグルタチオンもチオール基（ $-SH$ ）をもつので、酸化されるとジスルフィド結合（ $S-S$ ）をもつようになる。

### 問3

#### 【方針】

1～6の選択肢は、いずれも特定の官能基や元素などを検出するための方法（反応）に関する記述であることに気づく。この点を踏まえ、各種の検出方法に関する知識や「原則8. 有機化合物の官能基」の知識をもとにして、各選択肢の正誤を判別する。

#### 【解説】

グルタチオンの水溶液に1の反応を行った場合、アンモニア（ $NH_3$ ）が発生して湿った赤色リトマス紙が青くなる（アルカリ性を示す）ので、1は正しい。2は、ベンゼン環をもつ分子を検出するためのキサントプロテイン反応の操作であるが、グルタチオンはベンゼン環を含まないので、誤りである。3は、硫黄を検出するための硫黄反応の操作である。グルタチオンは硫黄（ $S$ ）を含むので、正しい。4は、還元性物質を検出するためのフェーリング反応の操作である。グルタチオンは還元性のあるチオール基（ $-SH$ ）を含むので、正しい。5は、フェノール性ヒドロキシ基を検出するための塩化鉄（III）反応の操作である。グルタチオンはフェノール性ヒドロキシ基を含まないので、誤りである。6は、 $CH_3-CO-$  や  $CH_3CH(OH)-$  を検出するためのヨードホルム反応の操作である。グルタチオンは、 $CH_3-CO-$  や  $CH_3CH(OH)-$  を含まないので、誤りである。以上より、1、3、4が正しく、他は誤りである。

### 問4

#### 【方針】

問題文の中に等電点とpHが明記されているので、等電点とpHの大小関係を調べれば解答できることに気づく。なお、「原則9. アミノ酸の等電点と電離定数」の知識を適宜参考にする。

#### 【解説】

pHが等電点より低い水溶液中のアミノ酸は、陽イオンとなって陰極に移動する。したがって、pH2の水溶液中ではグルタミン酸、システイン、グリシンが陰極に移動し、pH4の水溶液中ではシステイン、グリシンが陰極に移動し、pH7の水溶液中では陰極に移動するアミノ酸はない。

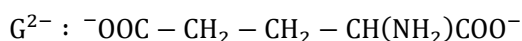
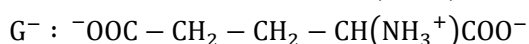
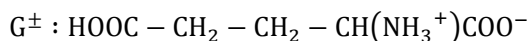
### 問5

#### 【方針】

問4の結果および「pH12の水溶液」という文言から、本問では水溶液中のグルタミン酸のほとんどが陰イオンになっていることに気づく。このことを踏まえて、「原則9. アミノ酸の等電点と電離定数」の知識を利用して解く。

### 【解説】

グルタミン酸の双生イオン、1価陰イオン、2価陰イオンの存在比率を、電離定数の値を使って求める。はじめに、双生イオンを  $G^\pm$ 、1価陰イオンを  $G^-$ 、2価陰イオンを  $G^{2-}$  とおくと、各イオンの構造式は、



となっている。まず、 $G^\pm$  と  $G^-$  の間の化学反応式は  $G^\pm \rightleftharpoons G^- + \text{H}^+$  であるから、 $G^\pm$ 、 $G^-$ 、 $\text{H}^+$  の平衡時のモル濃度  $[G^\pm]$ 、 $[G^-]$ 、 $[\text{H}^+]$  と電離定数  $K_a$  の間に、次式が成り立つ。

$$K_a = \frac{[G^-][\text{H}^+]}{[G^\pm]} = 5.6 \times 10^{-5} \dots\dots\textcircled{1}$$

同様に、 $G^-$  と  $G^{2-}$  の間の化学反応式は  $G^- \rightleftharpoons G^{2-} + \text{H}^+$  であるから、 $G^-$ 、 $G^{2-}$ 、 $\text{H}^+$  の平衡時のモル濃度  $[G^-]$ 、 $[G^{2-}]$ 、 $[\text{H}^+]$  と電離定数  $K_a$  の間に、次式が成り立つ。

$$K_a = \frac{[G^{2-}][\text{H}^+]}{[G^-]} = 2.1 \times 10^{-10} \dots\dots\textcircled{2}$$

pH12 より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-12}$  である。この値を①と②に代入すると、 $\frac{[G^-]}{[G^\pm]} = 5.6 \times 10^7$ 、

$\frac{[G^{2-}]}{[G^-]} = 2.1 \times 10^2$  となる。これらの式より、 $G^\pm$  の量は極めて少なく、 $G^-$  の量も  $G^{2-}$  に比

べて僅かであり、ほとんどが  $G^{2-}$  になっていることがわかる。したがって、グルタミン酸の2価陰イオンの構造式  $^-\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) \text{COO}^-$  が、答えとなる。

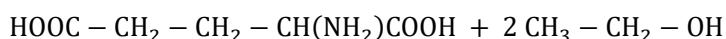
## 問6

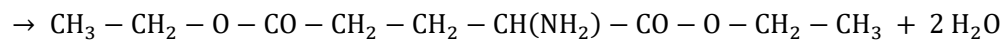
### 【方針】

問題文にある「グルタミン酸」と「エタノール」という語句から、カルボン酸の一種であるグルタミン酸がエタノールと反応してエステルを生成することに気づく。この点を踏まえて、「原則2. 原子量と分子量」、「原則3. 物質質量とモル質量」と「原則8. 有機化合物の官能基」の知識を利用して解く。

### 【解説】

グルタミン酸の量に比べるとエタノールの量は十分多いので、次式で表される反応が完全に進行して、グルタミン酸がもつ $\alpha$ 位と $\gamma$ 位のカルボキシ基 ( $-\text{COOH}$ ) はともにエステル化される。なお、エステル化された生成物の構造式は、次式中に記載したとおりである。





また、上式より、グルタミン酸の分子量が 147 で生成物の分子量が 203 であることがわかる。したがって、グルタミン酸 1.0 g から生ずる生成物の理論的最大量を計算すると、

$$\frac{1.0}{147} \times \frac{1}{1} \times 203 = 1.38 \approx 1.4 \text{ [g]} \text{ となる。}$$