



化学グランプリ 2012

一次選考問題

2012年7月16日（月・祝）

13時30分～16時（150分）

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまって下さい。
3. 問題冊子は21ページ、解答用マークシートは1枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は**1**から**4**まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄はQ1からQ129まであり、問題**1**から**4**まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催 :

日本化学会

「夢・化学-21」委員会



必要があれば、下記の数値を用いること。

なお、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

$$(例) \quad J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = J / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

原子番号：

H: 1							He: 2
Li: 3	Be: 4	B: 5	C: 6	N: 7	O: 8	F: 9	Ne: 10
Na: 11	Mg: 12	Al: 13	Si: 14	P: 15	S: 16	Cl: 17	Ar: 18

原子量：

H: 1、Li: 7、C: 12、N: 14、O: 16、Na: 23、Al: 27、Si: 28、S: 32、Cl: 35.5、Ca: 40、Ti: 48、Fe: 56、Se: 79、Te: 128

アボガドロ定数 (N_A) : $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

標準状態 (0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) での気体 1 mol の体積 : 22.4 L

円周率 : $\pi = 3.14$

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使ってください。
訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消してください。
解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア Q1 にあてはまる語句を選びなさい。

- ① 水 ② 氷 ③ 水蒸気

氷を選ぶ場合 :

Q1	①	●	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

(問題文) ・・・ の値は Q2 . Q3 $\times 10^{\span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">Q4 Q5 である。$

問イ Q2 ~ Q5 にあてはまる数字を答えなさい。

9.4×10^7 と答える場合 :

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	●	⑩
Q3	①	②	③	●	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	●
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	●	⑧	⑨	⑩

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。

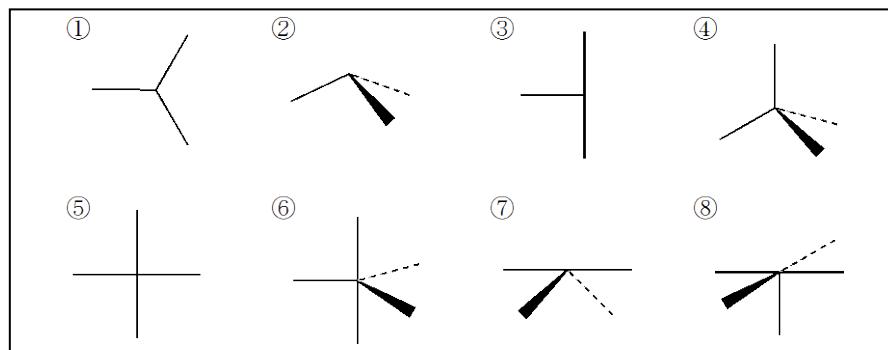
解答欄： Q1 ~ Q23

化合物の構造を予想したり説明したりする上で有効な考え方 「原子価電子対反発則」がある。これは、共有結合を形成する共有電子対や、結合をつくれていない電子対（非共有電子対）が、お互いの負電荷の反発を最小にするように、できるだけ離れた位置を占めるという考え方である。さらに、共有電子対と非共有電子対を比べると、非共有電子対は一つの原子のみに引きつけられるので、その回りに比較的大きく広がる傾向があるが、共有電子対は二つの原子に引きつけられるので、それぞれの原子の回りではあまり広がらず、原子から離れて位置する傾向がある。従って、非共有電子対は共有電子対に比べて、他の電子対とより強く反発すると考える。例えば、メタンでは、炭素原子の回りに等価なQ1つの共有電子対が存在するので、 $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ は 109.5° 、またアンモニアでは、窒素原子の回りにQ2つの共有電子対、Q3つの非共有電子対が存在するので、 $\angle \text{H}-\text{N}-\text{H}$ は $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ より少し小さい 106.7° となることが理解できる。同じようにして、 BF_3 、 PCl_5 の構造はそれぞれQ4、Q5と推定できる。

問ア Q1、Q2、Q3にあてはまる数字を答えなさい。

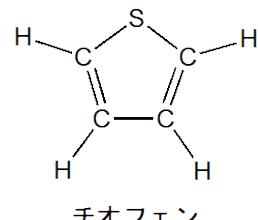
問イ Q4、Q5にもっともよくあてはまる構造を、選択肢1の①～⑧から一つ選び、番号で答えなさい。ただし、太線は紙面の手前に向いた結合、点線は紙面の奥に向いた結合をそれぞれ示すものとする。

選択肢1



さて、_aQ6族元素である硫黄（sulfur）は古代から知られる元素で、その名前はサンスクリット語の「火のもと（sulvere）」に由来する。その単体は火山、温泉などにおいて黄色の結晶として産出され、火薬やマッチの原材料などとして私たちの身の回りで利用してきた。火山が多い日本では古くから硫黄鉱山の開発が進められてきたが、昭和30年代に入って、_b石油からチオフェンなどの硫黄化合物を除くプロセスの副産物として硫黄が大量に生産されるようになると、国内の硫黄鉱山は閉山に追い込まれた。このほかにも硫黄は、金属硫化物、硫酸塩など様々な形で産出される。現代から1000年以上前の鍊金術師たちは、鉄ミヨウバン（ $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）や_c緑礬（りょくばん、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）などの硫酸塩を乾留して硫酸を製造したという。

また、われわれの体を構成するQ7の中にも硫黄は含まれている。髪の毛や爪を燃やすと嫌な



チオフェン

においていがするのは、それらの中に含まれている硫黄が原因である。さらに、多くの生物が、無機硫黄化合物の酸化や還元によってエネルギーを得ている。例えば、鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* は 水中で黄鉄鉱（二硫化鉄） FeS_2 を硫酸鉄(III)へと酸化すると同時に、自らの繁殖にとって好ましい酸性条件を作り出す。 逆に、硫酸還元細菌 *Desulfovibrio* などは、嫌気性条件（酸素のない条件）で有機物をエネルギー源として硫酸塩を硫化物に還元し、深海における硫化物鉱石の生成などに関与している。このような自然界における硫黄原子の流れを硫黄循環という。

問ウ **Q6** にあてはまる数字を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 14 ② 15 ③ 16 ④ 17 ⑤ 18

問エ **Q7** にあてはまる物質を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 炭水化物 ② タンパク質 ③ 油脂（脂肪） ④ 核酸

問オ 硫黄に関するつぎの文章(あ)～(え)のうち、正しいものはどれか。以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。 **Q8**

- (あ) 斜方硫黄とゴム状硫黄は同位体である。
(い) 硫化水素を水に溶かすと弱塩基性を示す。
(う) 銀製の食器を輪ゴムで束ねると、食器が黒ずむ。
(え) 二硫化炭素 CS_2 は折れ曲がった分子である。

- ① (あ) ② (い) ③ (う) ④ (え) ⑤ (あ)と(い) ⑥ (あ)と(う)
⑦ (あ)と(え) ⑧ (い)と(う) ⑨ (い)と(え) ⑩ (う)と(え)

問カ 下線部 a について、**Q6** 族元素の水素化合物を沸点が低い順に並べたものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q9**

- ① $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$ ② $\text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$
③ $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{O}$ ④ $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{S}$

問キ つぎの語句(あ)～(え)のうち、沸点が問カで答えた順になる理由と関係するものはどれか。

以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。 **Q10**

- (あ) 分子量 (い) イオン結合 (う) 水素結合 (え) 結晶性

- ① (あ) ② (い) ③ (う) ④ (え) ⑤ (あ)と(い) ⑥ (あ)と(う)
⑦ (あ)と(え) ⑧ (い)と(う) ⑨ (い)と(え) ⑩ (う)と(え)

問ク 下線部 b について、硫黄化合物が含まれたまま石油を燃焼させたときに起こりうる問題として適当でないものはどれか。以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q11**

- ① 酸性雨 ② 不完全燃焼 ③ 燃焼設備の劣化

問ケ 下線部 b に述べた反応過程は以下の通りである。まずナフサ、ガソリン、灯油など石油留

分を、ニッケル、コバルト、モリブデンなどの金属とアルミナなどからなる触媒の存在下で水素と反応させ、石油留分中の硫黄を硫化水素として分離する（水素化脱硫）。得られた硫化水素はまず反応条件を制御しながらその一部を燃焼させ、二酸化硫黄へと変換する。こうして生成した二酸化硫黄を残りの硫化水素と触媒によって反応させ、硫黄单体を得る。

水素化脱硫によって標準状態で 20 L の硫化水素が得られたとする。これを上記のように処理して最大量の硫黄を得るために必要な酸素の体積は標準状態でどれだけか。ただし、硫化水素、酸素は理想気体と近似してよい。

Q12 **Q13** L

問コ 下線部 c の操作では、乾留によって生じる **Q14** が水と反応して硫酸が得られる。

Q14 にあてはまる化合物を以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。

- ① 硫化水素 ② 硫化鉄(II) ③ 硫化鉄(III) ④ 硫黄单体 ⑤ 二酸化硫黄
⑥ 三酸化硫黄 ⑦ 亜硫酸 ⑧ 亜硫酸鉄(II) ⑨ 硫酸鉄(II) ⑩ 硫酸鉄(III)

問サ 下線部 d の反応で、60 g の黄鉄鉱を酸化するのに必要な酸素の質量を有効数字 2 桁で答えなさい。

Q15 **Q16** g

原子価電子対反発則を用いて、硫黄化合物の構造を予想してみよう。

問シ 斜方硫黄における $\angle S-S-S$ の大きさとして最も適当なものを選択肢 2 から一つ選びなさい。

Q17

選択肢 2

- | | | | | |
|----------|---------|----------|----------|----------|
| ① 90° | ② 93°程度 | ③ 107°程度 | ④ 109.5° | ⑤ 112°程度 |
| ⑥ 117°程度 | ⑦ 120° | ⑧ 123°程度 | ⑨ 135° | ⑩ 180° |

問ス 斜方硫黄と同じく環状構造をもつが、分子式の異なる分子 S_6 が知られている。つぎの炭化水素のうち、その炭素骨格の形が S_6 に最も近いものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。

Q18

- ① ベンゼン ② シクロヘキセン ③ シクロヘキサン

問セ 四フッ化硫黄 SF_4 の形として最も適当な構造を選択肢 1 から一つ選びなさい。 **Q19**

ある種の金属硫化物は、その構造中の隙間にアルカリ金属イオンなどを取り込むことができる。このようなホスト化合物に対する金属イオンの挿入反応は、リチウムイオン二次電池などとも関連して重要である。二硫化チタン TiS_2 、二硫化モリブデン MoS_2 と黄鉄鉱（二硫化鉄） FeS_2 の構造を図 1 に示す。前者には硫黄が硫化物イオンとして含まれているのに対して、後者には $S-S$ 結合をもったジスルフィドイオン S_2^{2-} として含まれている。

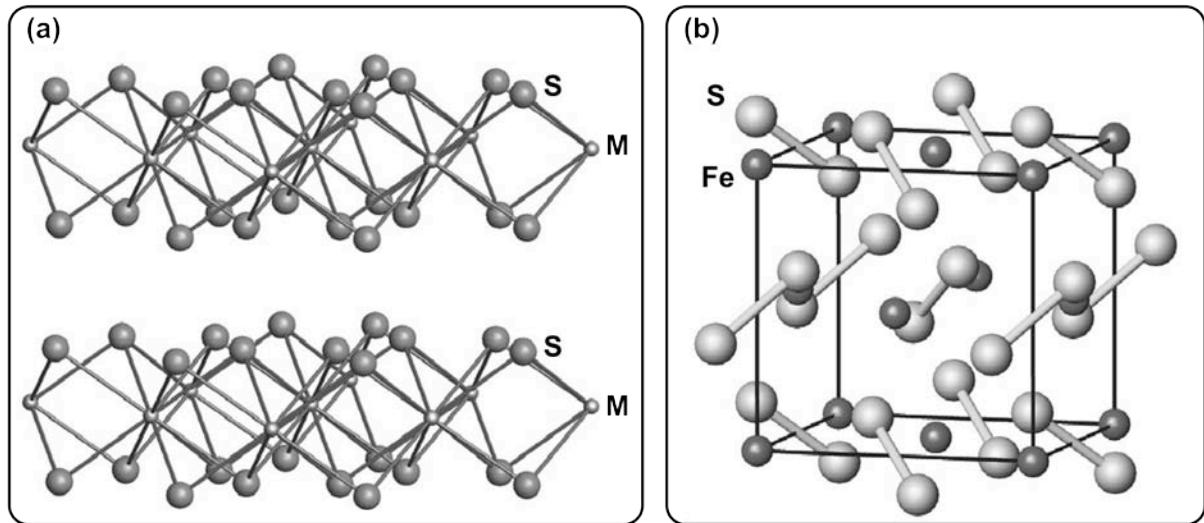


図1 (a) 二硫化チタン、二硫化モリブデンの構造 (Mはチタンまたはモリブデンを表す) (b) 黄鉄鉱の構造

二硫化チタンに対して次のようにしてリチウムイオンを取り込ませた。まず、十分な量の過塩素酸リチウム LiClO_4 を用意し、これを、電気分解を受けにくく、リチウム塩を溶解することができる極性有機溶媒である炭酸プロピレンに溶かした。この溶液に対して、陽極に金属リチウム、陰極に 44.8 mg の二硫化チタンを用いて 1.00 mA の電流を 193 分間通電すると、陰極の質量が変化した。このとき、流れた電流 I と通電時間 t を用いて、電極を通った電子数 (=電極に取り込まれたイオンの電荷の総和) を It/F と求めることができる。ここで F はファラデー一定数である。つぎの間に答えよ。ただし、電流効率は 100% であるとする。

問ソ これらの硫化物中のモリブデン、鉄の酸化数として最も妥当なものをそれぞれ以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。モリブデン : Q20、鉄 : Q21

- ① -4 ② -3 ③ -2 ④ -1 ⑤ 0 ⑥ +1 ⑦ +2 ⑧ +3 ⑨ +4

問タ 下線部 e について、通電後の陰極の組成式を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、ファラデー一定数 F は $96500 \text{ s A mol}^{-1}$ とする。 Q22

- ① TiS_2 ② $\text{Li}_{0.30}\text{TiS}_2$ ③ $\text{Li}_{0.60}\text{TiS}_2$ ④ LiTiS_2 ⑤ $\text{Li}_{1.2}\text{TiS}_2$ ⑥ $\text{Li}_{2.0}\text{TiS}_2$

問チ つぎの文章(あ)～(う)のうち誤っているものはどれか。以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q23

- (あ) 下線部 e の反応で、リチウムイオンは硫黄原子で挟まれた TiS_2 層の間に入る。
 (い) 二硫化モリブデンは固体潤滑剤として用いることができる。
 (う) 黄鉄鉱では、鉄イオンとジスルフィドイオンが塩化ナトリウム型の構造を形作っている。
 ① なし ② (あ) ③ (い) ④ (う) ⑤ (あ)と(い) ⑥ (あ)と(う)
 ⑦ (い)と(う) ⑧ すべて

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄： Q24 ~ Q71

量子力学の発展は、20世紀における最も大きな科学分野の成果の一つであり、それは化学の分野にも大きな影響をもたらした。本問では、前期量子論を取上げて、それを基礎に原子や分子の性質がどのように理解されるかを考えることとする。

量子力学の第一歩として、プランク（M. Planck）による量子仮説と、アインシュタイン（A. Einstein）による光量子説が重要である。プランクは、高温物質の発光現象について検討し、光のエネルギーが光の振動数 ν に比例すると考えて、物質の温度と放出される光の特性（スペクトル）を説明した。プランクの考えは、「光のエネルギーは、連続ではなく光の振動数と関係してとびとびの値をもつ」ということに基づいている。エネルギーがとびとびの値をとることを「量子化」としていると呼ぶ。アインシュタインは、プランクの考えをもとに「光が粒子としての性質をもつ」と考えることで、光電効果と呼ばれる現象を矛盾なく説明できることを見出した。それ以降、光は、古くから知られていた波としての性質（波動性）とエネルギーをもった粒子（粒子性）としての性質を兼ね備えた「量子」として広く認知されるようになった。(1) 式はアインシュタインの提唱した光量子説を表す式である。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、 E は光の粒子 1 個のエネルギー、また h ($= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$) はプランクが求めた定数である。 c ($= 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) は光速、 λ は光の波長である。

問ア 下線部 a は、黒体放射と呼ばれる現象である。黒体放射の例として誤っているものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q24

- ① 鉄の棒を高温に加熱した時に放たれる光
- ② 月の光
- ③ 太陽光
- ④ 白熱電球の光

問イ 波長 300 nm の光の粒子 1 個のエネルギーを求めなさい。

Q25 . Q26 Q27 $\times 10^{-}$ Q28 Q29 [J]

水素原子のエネルギーは連続的な値をもつではなくとびとびの値をもつ。これは、電子が「量子」であることと関係している。ここからは、水素原子について考える。ボーア（N. Bohr）は、水素原子の特性を説明するために、原子の中心に正電荷 ($+e$) をもつ小さな核がありその周りを負電荷 ($-e$) の電子が回転運動しているとする古典モデル（図 1）に、ボーアの量子化条件を取り入れて、新しい原子モデルを提案した。このモデルでは、質量 m_e の電子が原子核から距離 r を保って速度 v で円運動をしているので、遠心力 ($m_e \frac{v^2}{r}$) とクーロン引力 ($k_0 \frac{e^2}{r^2}$) が釣り合いで次の関係式が成立する。

$$m_e \frac{v^2}{r} = k_0 \frac{e^2}{r^2} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで、 k_0 ($= 8.99 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^2$) はクーロンの法則の定数である。また、ボアが導入した量子化条件は、次の関係式で表される。

$$m_e r v = \frac{n \hbar}{2\pi} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

ここで、 \hbar はプランク定数、 n は正の整数である。

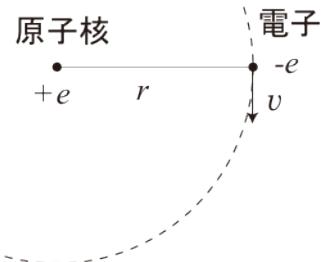


図 1 水素原子の古典モデル

原子の全エネルギー E_n は、運動エネルギー $\frac{1}{2} m_e v^2$ と位置エネルギー $-k_0 \frac{e^2}{r}$ の和である。(2) 式を用いると、全エネルギー E_n と距離 r との間に、次の関係式が成り立つ。

$$E_n = \frac{1}{2} m_e v^2 - k_0 \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2} k_0 \frac{e^2}{r} - k_0 \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} k_0 \frac{e^2}{r} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

問ウ 距離 r は原子半径に等しい。原子半径 r として正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。[Q30]

$$\textcircled{1} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_0 m_e e^2} \quad \textcircled{2} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_0 m_e^2 e^2} \quad \textcircled{3} \quad r = \frac{4\pi^2 k_0 e^2}{n^2 h^2 m_e} \quad \textcircled{4} \quad r = \frac{4\pi^2 k_0 m_e e^2}{n^2 h^2}$$

問エ $n=1$ のときの原子半径 r を計算しなさい。ただし、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とする。

$$[Q31] \cdot [Q32] \times 10^{-} [Q33] [Q34] [\text{m}]$$

(4) 式に問ウの解を代入すると原子のエネルギーが n に依存すること、つまりその値がとびとびであることが分かる。したがって、 n は原子のエネルギーの違いを表す良い指標となる。 E_n を軌道エネルギー、そのエネルギーの値をエネルギー準位と呼ぶ。またその状態を、エネルギー状態、電子状態などと呼ぶ。

問オ 軌道エネルギーとして正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。[Q35]

$$\textcircled{1} \quad E_n = -\frac{n^2 h^2 m_e}{8\pi^2} \quad \textcircled{2} \quad E_n = -\frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e} \quad \textcircled{3} \quad E_n = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e^2 e^4}{n^2 h^2} \quad \textcircled{4} \quad E_n = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e^2 e^4}{n^2 h^2}$$

水素原子をガラス管に封入し放電させると発光が観察される。発光をスペクトル分析すると、いくつかの輝線が観測される(図2)。放電により、水素原子は高エネルギー状態になる。原子は、高エネルギー状態 (E_2) から低エネルギー状態 (E_1) に変化(遷移)するときに、光を放出する(図3)。放出される光のエネルギー ($h\nu$) は、二つのエネルギー状態間のエネルギー差 ($E_2 - E_1$)

に等しい。つまり、放電で観測される発光スペクトルは、水素原子のエネルギー構造を反映する。

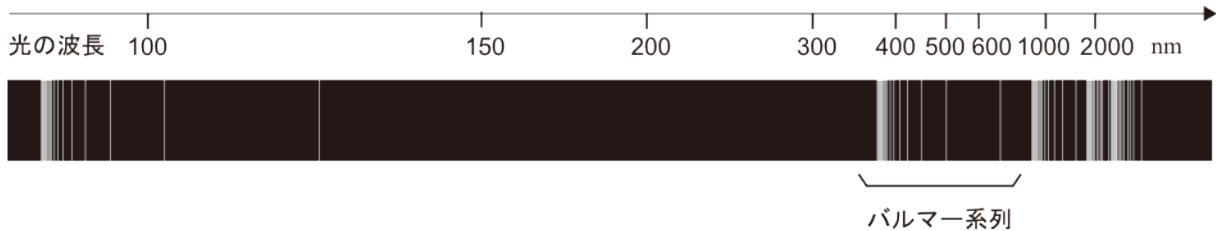


図2 水素原子の発光スペクトル

リュードベリ (J. Rydberg) は、経験的に水素原子の発光波長が (5) 式で説明できることを見いたしました。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ここで、 n_1 、 n_2 は正の整数、 λ は光の波長を表す。 R はリュードベリ定数である。

問力 $n_1 = 1$ 、 $n_2 = 2$ のとき、発光波長は 121.6 nm である。

リュードベリ定数 R を計算しなさい。

Q36 . Q37 Q38 Q39 $\times 10$ Q40 [m⁻¹]

問キ $n_1 = 2$ 、 $n_2 = 3$ 、 4 、 5 … の系列をバルマー系列と呼ぶ。バルマー系列が収束する波長を求めなさい。

Q41 Q42 Q43 [nm]

問ク 問キのエネルギーを電子ボルト単位 (eV) で求めなさい。ただし、1 原子あたりのエネルギー -1 eV ($= 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$) は、1 mol あたりのエネルギー 96.5 kJ に相当する。

Q44 . Q45 Q46 [eV]

ボーアモデルは、水素原子の発光スペクトルを非常に良く説明することができる。つまり、リュードベリ定数はボーアモデルを用いて求めることができる。

問ケ リュードベリ定数 R を正しく表すように適当な選択肢を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。ただし、Q47 には定数を、Q48 から Q54 には乗数を入れるものとする。

$$R = \boxed{\text{Q47}} \boxed{\text{Q48}} \pi \boxed{\text{Q49}} k_0 \boxed{\text{Q50}} m_e \boxed{\text{Q51}} e \boxed{\text{Q52}} c \boxed{\text{Q53}} h \boxed{\text{Q54}}$$

- ① -3 ② -2 ③ -1 ④ 0 ⑤ 1 ⑥ 2 ⑦ 3 ⑧ 4 ⑨ 8

問コ イオン化エネルギーは、 $n = 1$ の状態にある電子を無限遠に取り去るのに必要なエネルギー

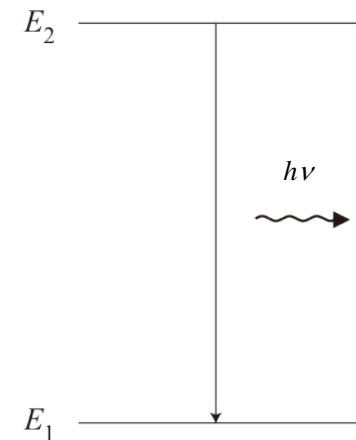


図3 高エネルギー状態 E_2 から低エネルギー状態 E_1 に遷移するときに光 ($h\nu$) が放出される

に等しい。水素原子のイオン化エネルギーを eV 単位で求めなさい。

Q55 Q56 . Q57 [eV]

一部の希ガスを除いてほとんどの元素は、原子同士が結合することにより窒素や酸素のような二原子分子からたんぱく質や糖類などのより複雑で巨大な分子を形成する。二つの水素原子が互いに近づくと水素分子が生成する。このとき、水素分子は水素原子と比べてエネルギー的に安定である。原子から分子を形成する際に生じる安定化のエネルギーは、分子の結合エネルギーに相当する。分子の結合エネルギーを計算する方法の一つに熱化学方程式がある。熱化学方程式では化学反応あるいは物質の三態の状態変化の際に生じる熱量について、発熱反応を正、吸熱反応を負の値と定義している。例えば、水素と酸素との化学反応式 ($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$) では、熱化学方程式は以下のように表される。



熱化学方程式を用いると、直接観測することが困難な化学反応であっても発熱反応か吸熱反応かを判定することができる。水素分子から水素原子を生成する反応を熱化学方程式で書き表すと以下のようになる。



問サ (7) 式の Q58 に適当な選択肢を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

① + ② - ③ × ④ ÷ ⑤ ±

同様の方法で、二原子分子の結合エネルギーが決定できる。塩素分子の結合エネルギーは、242 kJ mol⁻¹ である。水素分子と塩素分子が反応すると HCl が生成する。このとき発生する生成熱は HCl 1 molあたり 92.0 kJ である。H—Cl の結合エネルギーは水素分子、塩素分子の結合エネルギー、また HCl の反応熱を用いて、エネルギー保存則 (ヘルスの法則) から計算できる。

問シ HCl の結合エネルギーを kJ mol⁻¹ 単位で表しなさい。

Q59 Q60 Q61 [kJ mol⁻¹]

問シで求めた HCl の結合エネルギーは、水素分子と塩素分子の各結合エネルギーを平均化した値よりも大きな値となる。これは、分子の内部では電荷の偏り (分極) があり、それにより付加的な結合エネルギーの安定化が起こるからである。ポーリング (L. Pauling) は、分子の結合エネルギーを利用して、分子内の電荷の偏りを相対値として評価する方法を考案した。これは、ポーリングの電気陰性度として知られているもので、(8) 式を用いて求めることができる。

$$|x_A - x_B| = \left[D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots \quad (8)$$

ここで、 x_A 、 x_B はそれぞれ原子 A、B の電気陰性度を示す。また、 D_{AB} 、 D_{AA} 、 D_{BB} は、それぞれ分子 AB、AA、BB の結合エネルギー（単位 eV）を表す。

問ス Cl 原子の電気陰性度を求めなさい。ただし $x_H = 2.2$ とする。

Q62 . Q63

水素原子と同じように、分子や固体にもエネルギー準位が存在し、高エネルギー状態から低エネルギー状態に遷移するときに発光が観測される。発光ダイオード (LED)、有機電界発光 (EL) ディスプレイ、ホタルの光はこのような電子状態の変化による発光である。この二つのエネルギー状態間のエネルギー差（エネルギーギャップ）は分子や固体ごとに異なる固有の値となる。

問セ LED は赤、黄、青のように決まった色で発光する。これら三色の LED を構成する材料のエネルギーギャップの大きさはどのような順になるか、適当な選択肢を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q64

- ① 赤>黄>青 ② 赤>青>黄 ③ 黄>赤>青 ④ 黄>青>赤 ⑤ 青>赤>黄 ⑥ 青>黄>赤

発光過程とは逆に、物質は光を吸収することにより低エネルギー状態から高エネルギー状態に遷移する。太陽電池では、光の吸収により電子をエネルギーの低い軌道から高い軌道に遷移させ、励起させた電子のエネルギーを電流として取り出す。光エネルギーから電流（電気エネルギー）への変換を効率よく行なうことができる太陽電池の開発が進められており、すでに製品化されているものもある。しかし、現在の太陽電池はエネルギーの変換効率がまだ充分とは言えず、より高効率の太陽電池の開発が期待されている。

太陽光には、可視光線を主体に様々な波長の光が含まれている。単一の光吸収材料から成る太陽電池では、その材料のエネルギーギャップに相当する波長よりも高エネルギー側の光（波長幅で数百 nm 程度）を利用することができる。より広い波長範囲の光を利用すれば、太陽電池の効率を上げることができる。さまざまなエネルギーギャップを持つ複数の光吸収材料を組み合わせることで、太陽光の吸収波長範囲を広くすることができる。最近、このアイデアに基づいて三つの材料を組み合わせて太陽電池を作り 40% を超える変換効率が達成された。この電池では、光が入射し電池の中を進行する順に、材料 A（エネルギーギャップ 1.88 eV）、材料 B（エネルギーギャップ 1.42 eV）、材料 C（エネルギーギャップ 0.88 eV）と並べて、太陽光を効率よく活用できるように工夫した。材料 A、B、C が光を吸収する波長の幅（帯域）は、それぞれ 250 nm、220 nm、550 nm である。

問ソ この太陽電池全体が吸収できる光の波長のおおよその範囲（Q65 Q66 Q67 nm から Q68 Q69 Q70 Q71 nm）を求めなさい。ただし、Q65 Q66 Q67 nm < Q68 Q69 Q70 Q71 nm とする。

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄 : Q72 ~ Q105

ケイ素（Si）は地殻中に酸素（O）に次いで多く存在する元素である。単体のSiは天然には存在せず、主に酸化物（シリカ： SiO_2 ）として存在する。シリカは自然界では石英などの鉱物として産出し、その基本構造単位は図1(a)のように表される。ケイ素に結合する4個の酸素それぞれが、隣接するケイ素と共有されており、三次元の網目構造をとっている。結晶全体として電気的につりあっている。

一方、様々な岩石を構成するケイ酸塩は、ケイ素陽イオン（ Si^{4+} ）と酸化物イオン（ O^{2-} ）から成る四面体構造のオルトケイ酸イオン（ SiO_4^{4-} ）が連結してできたイオンの塩である。オルトケイ酸イオンの構造を図1(b)に示す。オルトケイ酸イオン同士が互いに酸素原子を共有して結合すると、様々な陰イオンが生じる。図1(c)は、オルトケイ酸イオンが2個結合したイオンを模式的に示したものである。これをもとに考えると、無数のオルトケイ酸イオンがそれぞれ4つの酸素原子を共有して結合するとシリカになるとみなすことができる。

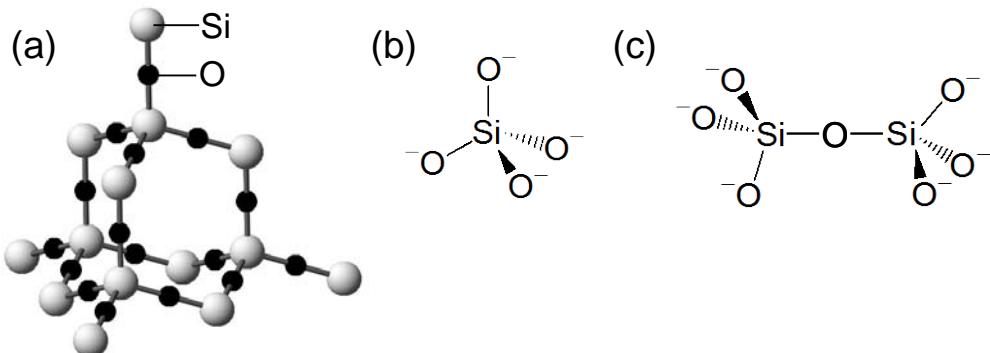


図1 (a) シリカの構造 (b) オルトケイ酸イオン (c) オルトケイ酸イオンが2個連結したイオン

問ア 下線部aに関し、地表から10マイル（約16km）下までの岩石圈（質量93.06%）、水圏（質量6.91%）、大気圏（質量0.03%）における元素の存在率（質量パーセント）をクラーク数と呼ぶ。クラーク数第1位である酸素（O）、第2位であるケイ素（Si）のクラーク数は、それぞれ、49.5、25.8である。クラーク数10位までに入らない元素を、以下の①～⑧の中から二つ選びなさい。

Q72 Q73

- ① アルミニウム ② ニッケル ③ カルシウム ④ 水素 ⑤ ナトリウム ⑥ マンガン ⑦ カリウム ⑧ マグネシウム

問イ 下線部bで述べられているイオンのイオン式 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ のQ74… x 、Q75… y 、Q76… z にあてはまる整数を答えなさい。

ゼオライト(日本語名:沸石)の科学は、スウェーデンの鉱物学者クルーンステット (A. F. Cronstedt) が玄武岩中に不思議な性質の鉱物を発見したことに始まる。この物質は加熱すると大量の水を発生することからギリシア語の“沸騰する石”にちなんでゼオライトと名付けられた。現在ではこの名称は、結晶性の多孔質アルミニノケイ酸塩の総称として用いられている。ゼオライトの結晶構造中では、シリカの c 部のケイ素がアルミニウム (Al) に置き換わっており、このアルミニウムの四面体は負の残余電荷を有する。図 2 に示すように、ケイ素やアルミニウムの四面体は三次元的に連結してネットワーク構造を形成し、ネットワーク内には細孔が存在する。細孔の存在により、d 吸着作用、e イオン交換作用、f 触媒作用が発現し、ゼオライトは工業材料として広く利用されている。天然ゼオライトは高温高圧下、非常に長い時間をかけて生成されるが、今日では、より穏和な条件下、数時間～数日間程度で人工的に合成する方法が開発されている。この場合、有機分子やイオンをゼオライトの合成時に「鋳型」として埋め込み、合成終了時にこれを除去することで、細孔を作り出すという手法をとる。

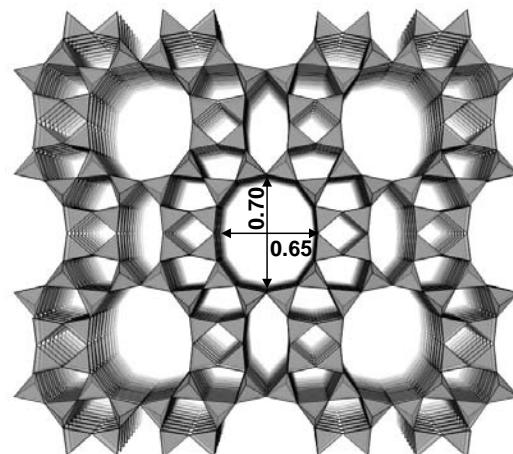


図 2 ゼオライト (モルデナイト) のネットワークと細孔構造。四面体の中心、頂点にはそれぞれ、ケイ素 (あるいはアルミニウム)、酸素が位置している。細孔の短径 (0.65 nm)、長径 (0.70 nm)。

問ウ 下線部 c に関連する以下の文を読み、**Q77**～**Q79** にあてはまる数字や用語を、以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

アルミニウムは **Q77** 値の陽イオンになり、その陽イオンの電子配置は希ガスである **Q78** と同じである。従って、アルミニウムの四面体は **Q79** 値の負の残余電荷を有し、ゼオライトの細孔には、この電荷を中和するために、ナトリウムイオン (Na^+) やカリウムイオン (K^+) などが含まれる。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ He ⑦ Ne ⑧ Ar ⑨ Kr

ゼオライトの組成式は $\text{Na}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{O}_d$ と表される。問工、問才に答えなさい。

問工 組成式中の Na と Al の関係、すなわち a と b の関係は、問ウより明らかである。そこで、 d を a と c を用いて表すと **Q80** という関係式が成立する。**Q80** にあてはまる関係式として適切なものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① $2a + 2c = d$ ② $3a + c = d$ ③ $a + 3c = d$ ④ $5a - c = d$ ⑤ $5c - a = d$

問才 ゼオライト $\text{Na}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{O}_d$ の元素分析を行った結果、Na の含有量が全重量の約 1/8 であることがわかった。 a と c の整数比として適切なものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q81

- ① $a : c = 1 : 2$ ② $a : c = 3 : 2$ ③ $a : c = 3 : 5$ ④ $a : c = 2 : 3$ ⑤ $a : c = 3 : 4$

問力 Na-A 型と呼ばれるゼオライトの組成式は $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ である。A 型ゼオライトは、ケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3) 及びアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) を水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液中で加熱すると生成する。以下の反応式にあてはまる整数を答えなさい。Q82～Q89
 Q82 Q83 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Q84 Q85 NaAlO}_2 + \text{Q86 Q87 H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O} + \text{Q88 Q89 NaOH}$

問キ 下線部 d、e の物性を利用した材料として、それぞれ適切な例を、以下の①～⑥の中から二つずつ選びなさい。下線部 d : Q90 Q91 下線部 e : Q92 Q93
 ① 乾燥剤 ② 接着材 ③ 洗剤 ④ 肥料 ⑤ 脱臭剤 ⑥ 液晶ディスプレイ

下線部 f に関し、反応物や生成物の大きさがゼオライトの細孔と同程度の場合、細孔と分子の形状の幾何学的関係により反応そのものが影響を受ける。これを形状選択性とよぶ。例えば、細孔内に入りにくい分子の反応は制限され、容易に入ることのできる分子の反応が優先される。Ca-A 型と呼ばれるゼオライトにおいては、図 3 に示す直鎖の(a)ノルマルヘプタンは細孔内に吸着されて分解反応がおこるが、同じ分子量の(b)2-メチルヘキサンは側鎖にメチル基をもつ枝分かれ構造をしており、立体的に混み合っているので反応しない。

一方、反応生成物のうち、細孔内において十分に動き回れる小さな分子は、細孔外に出ることができるが、大きすぎる分子は、いったん小さな分子に変換されてから外に出るため、結果として選択性が生じる場合もある。このような例として、トルエンの不均化反応がある。これはトルエンのメチル基が他のトルエンに移動する反応で、2 分子のトルエンからベンゼンとキシレンが生成する。キシレンの酸化によりフタル酸が得られるが、これは各種医薬品や高分子の原料として利用されることから、トルエンの不均化反応は工業的に重要な反応である。

問ク トルエンの不均化反応を、ゼオライトを触媒として行った場合、最も多く生成すると考えられるキシレンのメチル基の位置について最適な組み合わせを、図 4 を参照し、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。Q94

- ① 1 と 2 ② 1 と 3 ③ 1 と 4 ④ 1 と 3 と 5 ⑤ 1 と 2 と 3 ⑥ 1 と 3 と 4

東北地方太平洋沖地震に伴い発生した東京電力福島第一原子力発電所からの放射性物質の漏洩は、大きな社会問題となっている。放出された放射性物質の一つとしてセシウム ^{137}Cs が挙げられる。大気や土壤中の放射性セシウムは、陽イオン ($^{137}\text{Cs}^+$) として存在する場合が多い。ゼオライトのイオン交換作用を利用すると、 $^{137}\text{Cs}^+$ が回収される。

$^{137}\text{Cs}^+$ を 10 ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg L}^{-1}$) 含む水が 30 mL ある (溶液 A)。ここに、ゼオライトの一種であるチャバザイト (組成式 $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$) を 0.3 g 加えて 24 時間攪拌すると、水中の $^{137}\text{Cs}^+$ の

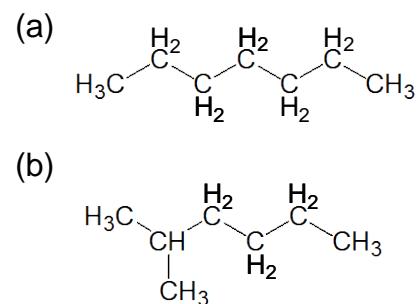


図 3 (a) ノルマルヘプタンと(b) 2-メチルヘキサンの分子構造

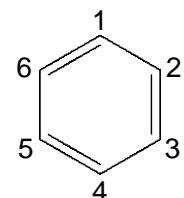


図 4 芳香環の置換基部位の位置

量が溶液 A の値の 8% となった。以下の問ケ～問シに答えなさい。

問ケ 溶液 A に含まれる ^{137}Cs の量は $2.19 \times 10^{-\boxed{Q95}}$ mol である。 $\boxed{Q95}$ にあてはまる乗数を答えなさい。

問コ チャバザイトに含まれる Ca^{2+} が、チャバザイトの電気的中性を保ったまますべて Cs^+ に交換されるとすると、チャバザイトが吸着できる $^{137}\text{Cs}^+$ の量は $\boxed{Q96}$ mol である。 $\boxed{Q96}$ にあてはまる数値を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 1.25×10^{-4} ② 7.53×10^{-4} ③ 1.51×10^{-3} ④ 1.67×10^{-3}

問サ 24 時間後にチャバザイトが吸着した $^{137}\text{Cs}^+$ の量は、問コで求めた値の $\boxed{Q97}\%$ である。 $\boxed{Q97}$ にあてはまる数値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 0.13 ② 1.3 ③ 13 ④ 78 ⑤ 87 ⑥ 92

問シ ゼオライトによる水中の $^{137}\text{Cs}^+$ の除去に関する説明のうち不適当なものを、以下の①～⑤の中から二つ選びなさい。 $\boxed{Q98}$ $\boxed{Q99}$

- ① 高い $^{137}\text{Cs}^+$ 除去率を達成するために、ゼオライトを大過剰に加える必要がある
② ゼオライトから水中に溶出した陽イオン (Ca^{2+}) の濃度が高く、これを処理する必要がある
③ 環境中の水は多種類の陽イオンを含むため、実際の $^{137}\text{Cs}^+$ 除去率は文中の値より低い
④ 流水中の $^{137}\text{Cs}^+$ 除去率は文中の値より低い
⑤ $^{137}\text{Cs}^+$ はゼオライトの細孔に吸着されると放射性を失うので、安全に保管できる

金属イオン (M^{n+}) は、アンモニア (NH_3)、水 (H_2O) や塩化物イオン (Cl^-) などの分子やイオンと配位結合を行い、錯イオンを形成する。金属イオンに配位結合する分子やイオンを配位子、その数を配位数とよぶ。図 5 に様々な錯イオンの構造を示す：_g 錯イオン(a)は 2 配位で直線形、錯イオン(b)は 4 配位で正方形、錯イオン(c)は 4 配位で正四面体、錯イオン(d)は 6 配位で正八面体構造をとる。

配位子のなかには 2 か所以上で金属イオンと結合できるものがあり、これを多座配位子とよぶ。例えば図 6 に示す多座配位子は、2 か所のカルボキシラート ($-\text{COO}^-$) で別々の金属イオンと結合できる。近年、金属イオンと多座配位子により、図 7 に示す配位高分子とよばれる連続構造を持つ化合物が合成されて

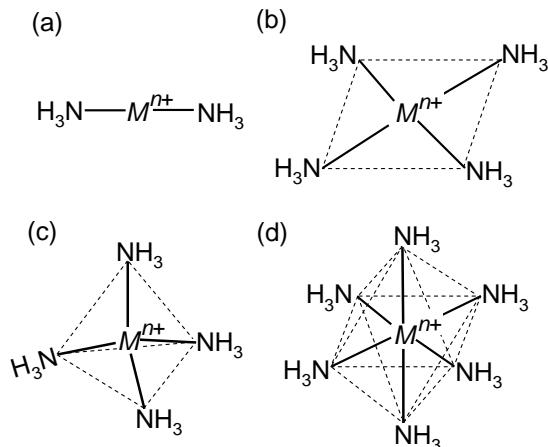


図 5 様々な錯イオンの構造

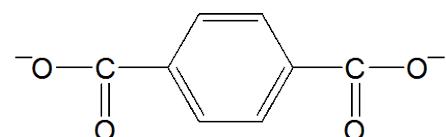


図 6 多座配位子の例 (テレフタル酸イオン)

いる。配位高分子はゼオライトのような規則的な細孔を持ち、金属イオンや配位子の選択による精密な構造設計が可能であることから、新しい吸着作用や触媒作用が期待されている。

問ス 下線部 g について、錯イオンが(a)

Q100 (b) **Q101** (c) **Q102** (d)

Q103 の構造をとるとき、中心の金属イオンとして最も適切なものを、以下の①～⑥の中から一つずつ答えなさい。

- ① Mg^{2+} ② Zn^{2+} ③ Co^{3+} ④ Cu^{2+}
 ⑤ Na^+ ⑥ Ag^+

問セ 図7に示した配位高分子の原料は、酢酸亜鉛とテレフタル酸である。これらの原料をエタノールに溶解させ、脂肪族アミンを加えて加熱することにより目的とする

配位高分子が得られる。脂肪族アミンを加える理由として最も適切なものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q104**

- ① 酢酸亜鉛の加水分解を促進させるため
 ② テレフタル酸のプロトンの電離を促進させるため
 ③ 原料の溶解性を向上させるため
 ④ 亜鉛イオン (Zn^{2+}) の還元を防ぐため
 ⑤ テレフタル酸の還元を防ぐため

問ソ 図7に示した配位高分子の細孔の直径は 0.80 nm である。直径のより大きな細孔を持つ配位高分子を合成したい。原料の工夫として最も適切なものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q105**

- ① より半径が大きな金属イオンを用いる
 ② より配位数が大きな金属イオンを用いる
 ③ テレフタル酸は二座配位子なので、三座配位子であるベンゼントリカルボン酸を用いる
 ④ ベンゼン環が二つ単結合でつながったビフェニルのジカルボン酸を用いる

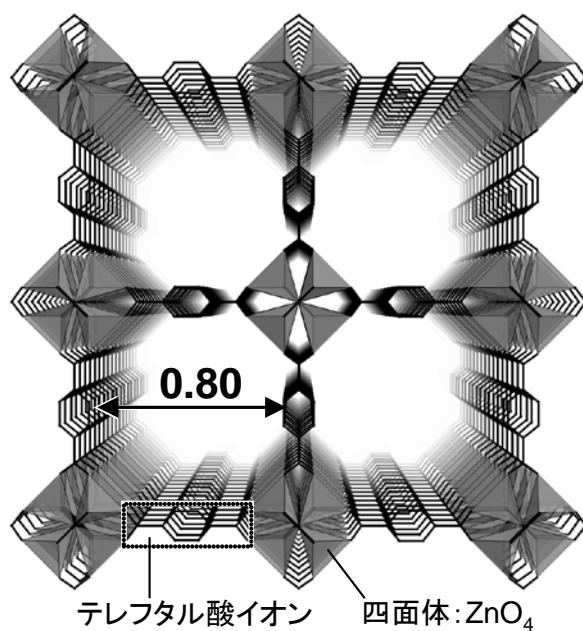


図7 配位高分子（組成式： $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$ ）の構造。四面体の中心、頂点にはそれぞれ、亜鉛、酸素が位置している。配位子はテレフタル酸イオンである。細孔の直径は 0.80 nm である。

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。

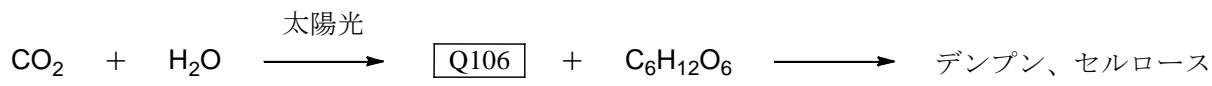
解答欄：Q106～Q129

炭水化物は自然界のいたる所に存在し、生命に欠くことのできない化合物である。食物中の砂糖やデンプン、木材や紙の主成分であるセルロースは、ほとんど純粋な炭水化物である。リン酸や脂質と結合した炭水化物は細胞膜の一部を形成し、また他のものは遺伝情報を伝達するDNA中に見いだされる。ここでは、炭水化物の化学について考えてみよう。

代表的な炭水化物であるグルコースの分子式は $C_6H_{12}O_6$ であり、初めは「炭素の水和物」 $C_6(H_2O)_6$ として考えられたことが、炭水化物という名前の由来である。今日では、炭水化物という用語は、多くのヒドロキシ基(-OH)をもつアルデヒドやケトンのうち、分子式 $C_m(H_2O)_n$ を満たす化合物一般に使われ、糖類、または糖質とも呼ばれる。

炭水化物は緑色植物により、光合成の過程で合成される。この光合成の過程において、太陽光が二酸化炭素をグルコースに変換するためのエネルギーを供給する。次に、植物がデンプンまたはセルロースの形で貯蔵するため、多数のグルコース分子が化学的に結合される。

問ア 下線部の変化を以下のように表したとき(ただし係数は省略してある)、Q106に適する化合物の化学式を以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。



- ① H_2 ② C ③ O_2 ④ CO_2 ⑤ CO ⑥ CH_4 ⑦ H_2O

すべての炭水化物は不斉炭素原子をもっている。メタン CH_4 は炭素原子を中心とした正四面体構造をとるが、その水素原子を異なる原子や原子団で置換し、4種類の異なる置換基が結合した分子を考えると、立体配置が異なる互いに重ね合わせることができない2種類の分子ができる(図1)。これらは分子式が同じなので、立体異性体という関係にある。このとき、四面体の中心にある炭素原子を特に不斉炭素原子といい、図1の(a)と(b)の分子は互いに鏡像の関係にあるので、鏡像異性体(エナンチオマー)と呼ばれる。鏡像異性体を区別して表すために、四面体の中心にある炭素原子からの結合を実線や破線、くさび線を用いて立体的に表すことが多い。このとき、実線は紙面上に、くさび線は紙面より前に、破線は紙面より後ろにある結合を表す。

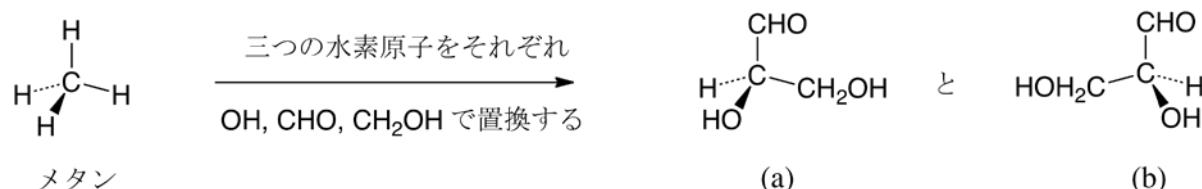


図1 メタンの正四面体構造と鏡像異性体

一方、この立体異性体を示すための表示法として、1891年、ドイツの化学者エミール・フィッシャー(H. Emil Fischer)は四面体の炭素原子を平面に投影して表示する方法を考案した。このFischer投影式は、糖やアミノ酸などの立体配置を表す標準的な手段となっている。Fischer投影式では、四面体の不斉炭素原子は2本の直交する線で表される。左右の水平線は紙面の手前に向いている結合を、また、上下の垂直の線は紙面の裏側に向いている結合を表している(図2)。炭水化物において、この立体配置の違いは大変重要な意味をもつ。

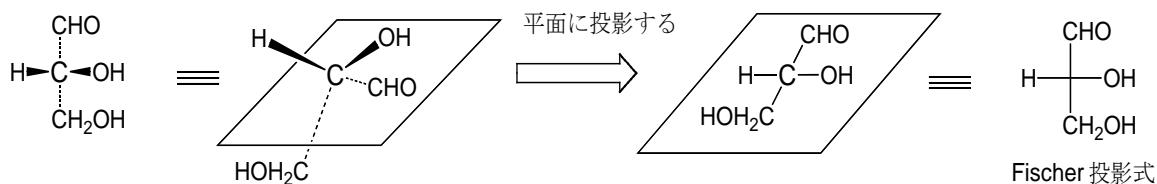
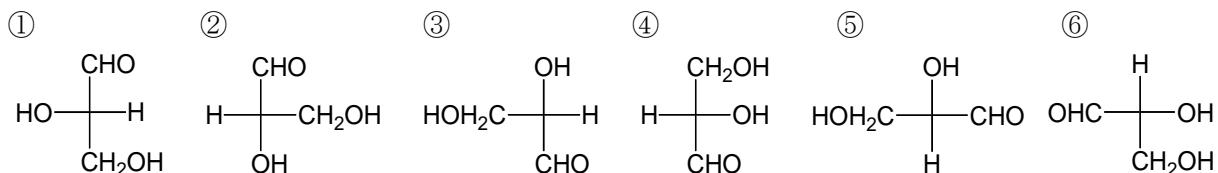


図2 Fischer投影式の表し方

問イ 図2の立体配置と同じ分子を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q107



天然に存在する糖では、それぞれの不斉炭素原子に対し2種類の立体配置が考えられる。天然に存在するグルコースはD-グルコースであり、そのFischer投影式を図3に示す。このD-という表記は、カルボニル基(C=O)から最も遠くにある不斉炭素原子の立体配置がD-グリセルアルデヒドと同じであり、Fischer投影式でカルボニル基が上部にくるように表したときOH基が右側にくることを示している。

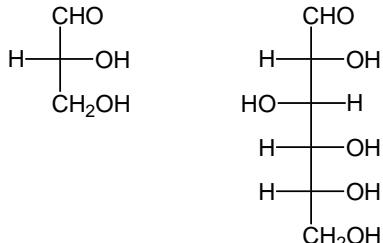


図3 D-グリセルアルデヒド(左)とD-グルコース(右)のFischer投影式

問ウ グルコースにはいくつの不斉炭素原子があるか、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

Q108

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 0

鏡像異性体では、通常の物理的性質や化学的な性質は等しく、旋光性などの光学的性質が異なる。光学的性質が異なる異性体を、光学異性体とも呼ぶ。不斉炭素原子を2個以上含む光学異性体では、鏡像関係にない光学異性体であるジアステレオマーが存在する。さらに、一ヵ所の不斉炭素原子の立体配置だけが異なるジアステレオマーをエピマーという。

問工 D-グルコースには **Q109** 種類のジアステレオマーが存在し、**Q110** 種類のエピマーが存在する。**Q109** と **Q110** に適する数を以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 2 ② 4 ③ 6 ④ 8 ⑤ 10 ⑥ 12 ⑦ 14 ⑧ 16 ⑨ 18 ⑩ 0

多くの糖は、カルボニル基から三つあるいは四つ離れた炭素原子に結合するヒドロキシ基(-OH)と反応して、下に示す反応機構によって環状ヘミアセタールを生成する。このとき、カルボニル基から新たに不斉炭素原子が生じ、生成物は 2 種類のアノマーと呼ばれる立体異性体となる。例えば、D-グルコースの環状構造は、下の図4の (a)、(b) のようになる。また、新たに生じた不斉炭素原子を、特にアノマー炭素原子と呼ぶ。

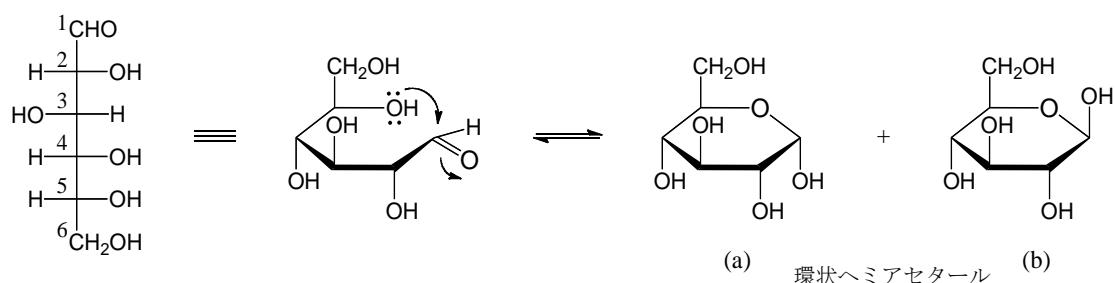


図4 D-グルコースの環状構造(左の Fischer 投影式の中に付した数字は、それぞれの炭素原子の位置番号を示している。また、右の三つの構造式では、-CHO と-CH₂OH 以外の炭素原子に結合する水素原子は省略している。)

環状構造をもつ糖では、5 員環の糖をフラノース、6 員環の糖をピラノースといい、接尾語として命名する。したがって、(a)を α -D-グルコピラノース、(b)を β -D-グルコピラノースと命名する。 α と β は、アノマー炭素原子の立体配置を示したもので、それぞれ図4の(a)と(b)に示した立体配置に対して適用する。また、図4の(a)、(b)のような環状構造の表し方をハース(Haworth)投影式という。この表記法では、環部分を斜め上から見た遠近法で表し、環の酸素原子を上側に、アノマー炭素原子を右側に置いて表す。

問才 D-グルコースの 5 員環構造のひとつである β -D-グルコフラノースを、Haworth 投影式を用いて表した(図5)。このとき、[A]～[D]に適する化学式を、以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- [A] **Q111** 、 [B] **Q112** 、 [C] **Q113** 、 [D] **Q114**

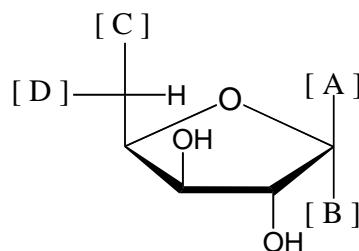


図5 Haworth 投影式で表した β -D-グルコフラノース

- ① H ② OH ③ C=O ④ CHO ⑤ CH₂OH ⑥ COOH

多数の α -D-グルコピラノースが 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基の間で水分子が脱離することで直鎖状に結合したものがデンプンに含まれるアミロースで、 β -D-グルコピラノースが直鎖状に結合したものがセルロースである(図 6)。

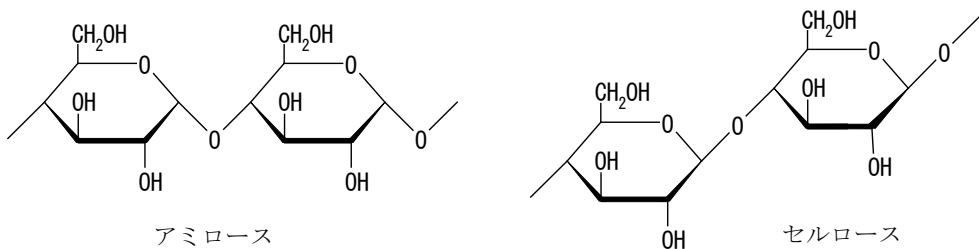


図 6 アミロースとセルロースの部分構造

また、アミロースと同じ結合の仕方で、数個の α -D-グルコピラノースが環状に結合した化合物をシクロデキストリン(cyclodextrin, CD)という。シクロデキストリンは、1891 年にヴィリエ(A. Villiers)によって発見され、1903 年にシャルディンガー(F. Schardinger)によって、この化合物が環状構造をもったオリゴ糖(少糖)であることが明らかにされた。現在では、CD はジャガイモやトウモロコシのデンプンに酵素を作用させて製造される。シクロデキストリンには、6 分子のグルコースから構成される α -シクロデキストリン(α -CD)、7 分子からなる β -シクロデキストリン(β -CD)、8 分子からなる γ -シクロデキストリン(γ -CD)などがある。 α -CD の構造式と模式的な立体構造を図 7 に示す。 α -CD の立体的な構造は、底の抜けたバケツを伏せたように見える。

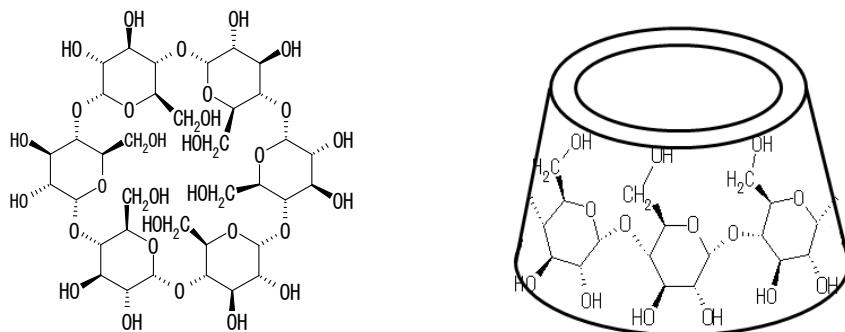


図 7 α -シクロデキストリン(α -CD)の構造式(左)と模式的な立体構造(右)

問力 CD は水溶性であり、空洞の内部に様々な有機化合物を取り込むことができる。これは、外部が(a)性をもち、空洞の内部が(b)性をもっているためである。図 7 を参考にして、(a)と(b)に適する語句の組み合わせ((a)、(b))を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q115

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ① (酸化、還元) | ② (還元、酸化) | ③ (疎水、親水) | ④ (親水、疎水) |
| ⑤ (可塑、硬化) | ⑥ (硬化、可塑) | ⑦ (陽、陰) | ⑧ (陰、陽) |

CD 分子の空洞に他の分子を取り込む性質を「包接」といい、そのような性質をもつ分子をホスト分子という。空洞の大きさと取り込まれる分子(ゲスト分子という)の大きさなどによって、包接され易さが異なる。この性質は、食品や医薬品、化粧品、生活用品など様々な分野で利用され

ている。たとえば、「わさび」に含まれる揮発性の高い香りや辛みの成分が失われないようにしたり、水に溶けにくい医薬品をCDに包接させて水に溶けやすくしたり、不安定で分解しやすい医薬品を安定化するためなどに利用されている。

右の図8のグラフは、 β -CDに包接された3種類の香気成分(アリルイソチオシアナート(AITC)、リモネン、ヒノキチオール)が温度50°C、湿度75%において、時間の経過と共に、徐々に放出(徐放)される様子を示している。なお、AITCはわさびやからしの辛味成分、リモネンは柑橘類の果皮に含まれる精油成分、ヒノキチオールはスギやヒノキなどの針葉樹の精油成分である。

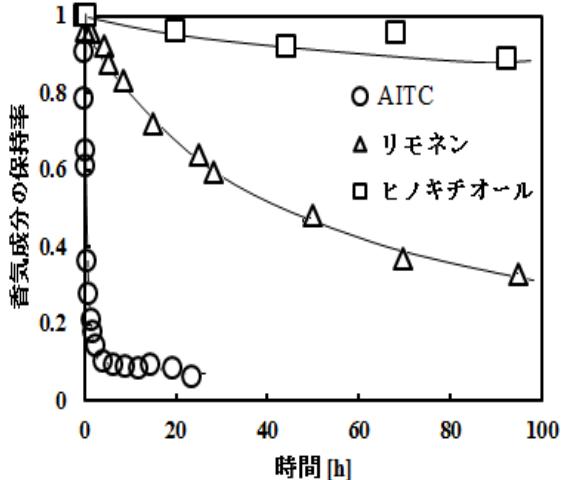


図8 徐放特性に及ぼすフレーバーの種類の影響
(乾燥糖質の構造と包括フレーバー徐放特性の解析より作成)

問キ 図8のグラフの説明として、下の(a)～(e)の文のうち、適切である場合は①を、適切でない場合は②をそれぞれマークしなさい。

[Q116] ~ [Q120]

- (a) CDに包接される強さは、香気成分によって異なる。 [Q116]
- (b) α -CD、 γ -CDを用いても、同様の結果が得られる。 [Q117]
- (c) AITCは β -CDに強く包接されている。 [Q118]
- (d) リモネンは、時間の経過と共に、少しづつ放出されている。 [Q119]
- (e) ヒノキチオールは強く β -CDに包接されており、全く放出されない。 [Q120]

さらに、CDが有機分子を取り込む性質は、反応の促進にも利用されている。2-アントラセンカルボン酸を水中で光照射すると二量化する。このとき、鏡像異性体は区別しないものとすると、次の4種類の反応生成物(化合物A～D)が得られる(図9)。

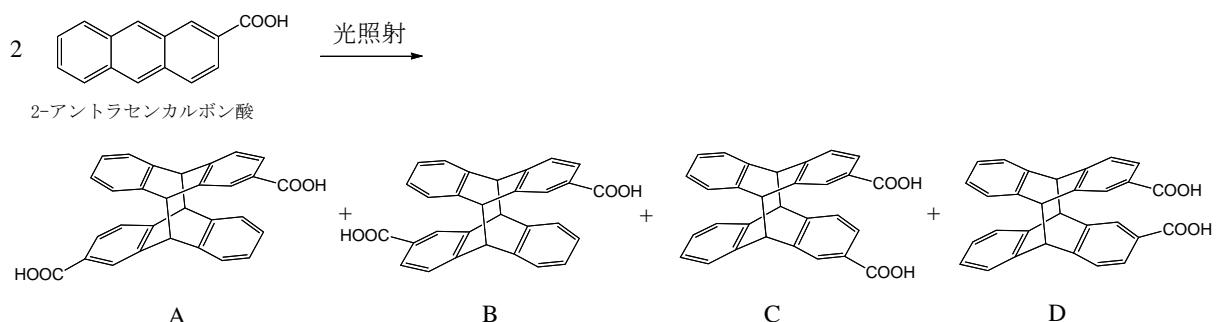
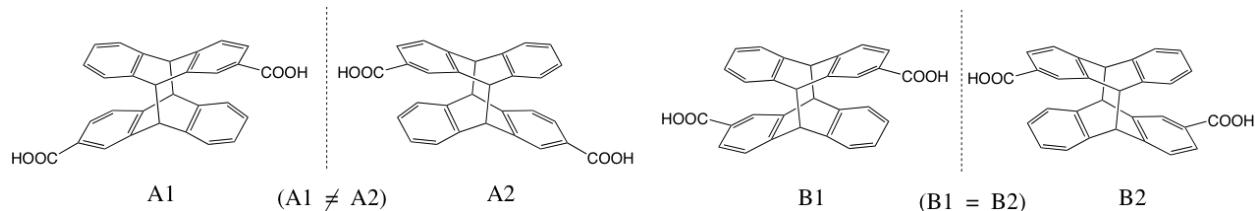


図9 2-アントラセンカルボン酸の光照射による二量化反応

このとき、カルボキシ基(-COOH)がアントラセン骨格の長軸方向に対してお互いに逆向きになった化合物 A と B について考えると、下図に示すように化合物 A には鏡像異性体 A1 と A2 が存在するが、B には鏡像異性体は存在しない。



問ケ カルボキシ基がお互いに同じ方向を向いた化合物 C および化合物 D について、正しい記述を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q121

- ① 化合物 C には鏡像異性体が存在するが、化合物 D には鏡像異性体が存在しない。
- ② 化合物 C には鏡像異性体が存在しないが、化合物 D には鏡像異性体が存在する。
- ③ 化合物 C にも、化合物 D にも鏡像異性体が存在する。
- ④ 化合物 C にも、化合物 D にも鏡像異性体は存在しない。

空洞の大きさの違いにより、 γ -CD の空洞内には 2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が芳香環を重ねるようにして同時に入ることが可能であるが、 α -CD の小さい空洞内には 2-アントラセンカルボン酸は入りにくい。

問ケ γ -CD を加えたときの反応速度を a、 α -CD を加えた場合の反応速度を b、CD を加えないときの反応速度を c とすると、a、b、c の大小を正しく表しているのはどれか。以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 Q122

- ① $a > b > c$
- ② $a > c > b$
- ③ $b > a > c$
- ④ $b > c > a$
- ⑤ $c > a > b$
- ⑥ $c > b > a$
- ⑦ $a > b = c$
- ⑧ $b > a = c$
- ⑨ $c > a = b$

問コ γ -CD を加えない場合、化合物 A、B、C、D の生成比は 32 : 40 : 10 : 18 であり、 γ -CD を加えた場合、その生成比は 40 : 40 : 8 : 12 となった。この結果から考えて、以下の文の Q123 と Q124 に適する語句を()内の①～③の中からそれぞれ一つ選びなさい。

2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が 1 分子の γ -CD の空洞内に同時に入って反応するとき、アントラセン骨格の長軸方向に対してカルボキシ基が同じ方向になったものが、逆向きになったものに比べて Q123 (① 多い ② 少ない ③ 変わらない) ことが分かる。また、 γ -CD を入れないときと比べると、カルボキシ基が同じ方向にある割合は Q124 (① 増えている ② 減っている ③ 変わらない) ことが分かる。

問サ 2-アントラセンカルボン酸の二量化生成物は、 γ -CD の場合は化合物 A～D の 4 種類の異性体がそれぞれ生成するが、 β -CD を用いると、[Q125] のみが優先的に生成する。これは、 β -CD と 2-アントラセンカルボン酸の 2:2 包接錯体が生成し、そこで二量化が起こるためである。この 2:2 錯体では、2 分子の β -CD はバケツの広い口が向かい合わせになるように位置している(図 10)。

[Q125] に最も適切であると考えられる化合物を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 化合物 A ② 化合物 B ③ 化合物 C ④ 化合物 D

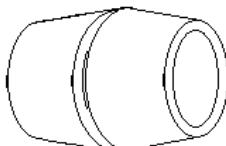


図 10 β -CD と 2-アントラセンカルボン酸 2:2 包接錯体の β -CD 分子のみを示した模式図

γ -CD にアミノ基($-\text{NH}_2$)を 2 個つけた修飾 γ -CD I および II を反応に用いた(図 11)。アミノ基とカルボキシ基は互いに引きつけ合うものとして、次の間に答えなさい。

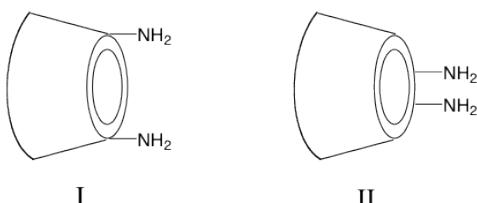


図 11 2 個のアミノ基に修飾された γ -CD

問シ 修飾 γ -CD I および II を用いたときの化合物 A～D の生成比として、適切と考えられるものを以下の①～⑥の中からそれぞれ一つ選びなさい。 γ -CD I [Q126] γ -CD II [Q127]

- ① 20 : 40 : 10 : 30 ② 25 : 35 : 30 : 10 ③ 50 : 45 : 2 : 3
④ 40 : 40 : 10 : 10 ⑤ 60 : 20 : 5 : 15 ⑥ 30 : 55 : 10 : 5

γ -CD を用いないとき、化合物 A の鏡像異性体 A1 と A2 は等量生成する。一方 γ -CD は光学活性(一对の鏡像異性体のうちの片方)なので γ -CD を用いたときは、A1 と A2 の生成量には偏りがある可能性がある。この偏りを表す指標に鏡像体過剰率(%ee)を用いる。例えば、A1 と A2 の生成比率が 80 : 20 であれば、鏡像体過剰率は $80 - 20 = 60$ として 60 %ee と表す。

問ス γ -CD を用いて反応したところ、化合物 A における鏡像体過剰率は 42%ee となり、鏡像異性体 A1 の方が多かった。この化合物 A の鏡像体過剰率を、百分率を用いた A1 の生成比率で表すと何%になるか、2 衍の整数で答えなさい。

[Q128] [Q129] %