

次の文章を読み、問1～4に答えよ。(配点30)

水溶液中における二価の酢素 H_2A の電離平衡は、次の①式と②式で表される。



①式および②式の電離平衡における電離定数は、それぞれ K_1 および K_2 である。成分のモル濃度を $[\text{H}_2\text{A}]$ のように表すと、 K_1 と K_2 はそれぞれ次の式で表される。 $K_1 = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$ ---(3) $K_2 = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$ ---(4)

平衡状態における分子種 H_2A の存在比を f とすると、 f は次の式で表される。

$$f = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} \quad \text{---(5)}$$

この式は、 K_1 、 K_2 、 $[\text{H}^+]$ を用いると、次のようになる。 $f = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + 1 + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}}$ ---(6)

⑥式は、 f が水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ に依存して大きく変化することを示す。すなわち、 $[\text{H}^+]$ が非常に小さくなると、 f の値は $\frac{1}{2}$ に近づき、 $[\text{H}^+]$ が非常に大きくなると $\frac{1}{3}$ に近づく。ある $[\text{H}^+]$ のときに f は最大になり、このときの $[\text{H}^+]$ は、電離定数(K_1 、 K_2)を用いて $\frac{K_1 + K_2}{2}$ と表される。

さて、マレイン酸とフマル酸とは $\frac{K_1}{K_2} > 1$ の性質の関係にあり、表のように両者の電離定数 K_1 、 K_2 は異なる。マレイン酸の場合、 pH が3.8のとき f は最大で、その値は $\frac{1}{2}$ に近く、フマル酸の f の最大値よりも大きい。これは、マレイン酸では分子種 H_2A において分子内で水素結合が形成されるためであり、その結果、フマル酸に比較して、第一段階の電離は①②ア 起こりにくく、① 起こりやすく、第二段階の電離は①②ア 起こりにくく、① 起こりやすい。

表 マレイン酸とフマル酸の電離定数(25℃)

	$K_1(\text{mol/L})$	$K_2(\text{mol/L})$
マレイン酸	1.8×10^{-4}	1.5×10^{-5}
フマル酸	1.4×10^{-4}	2.9×10^{-4}

問1 文中の()に、適切な式、語句または数値を記入せよ。また「---」のうちからは適したものを選んで、その記号を答えよ。

問2 $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + 2\text{H}^+$ の反応の平衡定数は、 K_1 、 K_2 を用いると、どのように表されるか。

問3 下線部の分子種の構造式を書け。

問4 純粋な水や、酸・塩基の濃度の小さい水溶液では、温度が一定であれば、水のイオン積 K_w は定数として扱われる。

(1) 定数としてよい理由を述べよ。

(2) 25°C での K_w はいくらか。

次の文章を読み、問1～3に答えよ。(配点30)

- ①) セリチル酸に加水反応を反応させると、解熱・鎮痛作用のある化合物ができる。
②) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から、縮合重合の繊維ができる。
③) エタノールに濃硫酸を加えて130～140℃に加熱すると、揮発性の化合物ができる。
④) 天然甘味料の一種は、グルコースとフルクトースからできる。
⑤) タンパク質は、多数のアミノ酸が結合してできる。

(1)～(5)のプロセスにおいては、すべて新しい結合が生じる。それぞれの結合の一般名は、(1)□□結合、(2)□□結合、(3)□□結合、(4)□□結合、(5)□□結合である。これら5つのプロセスは、いずれも□□反応に分類できる。

問1 文中の□□に適当な語句を入れよ。

問2 反応①および②の化学反応式を書け。

問3 反応③の生成物と同様、ニトログリセリンや塩酸アジラトトリウムも□□といわれる。どのような化合物を□□とよぶのか。

問4 次のアークの文中の下線部に誤りがあれば、その語句を指摘して訂正せよ。文中に誤りがなければ、○を記せ。

ア タンパク質は高分子化合物であるが、水素結合やジスルフィド結合などにより複雑な立体構造をしている。

イ タンパク質に、熱や重金属イオンなどを作用させると、凝固したり沈殿したりする。これを変性という。

ウ タンパク質の水溶液を塩基性にしたのも、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると、赤褐色になる。これをキサントプロテイン反応という。

問5 ある生物物を合成しようとするとき、最終生成物から逆算した出発物質が見つかるまで、段階ずつ進んで合成法を考えしていくと有効なことが多い。

いま、油男くんと賢子さんが右の化合物Aを合成する方法を議論している。

化合物B～Fの構造式を書け。



油男 「Aは、 $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$ を用いてBから合成するか、 CH_3OH 、 H_2SO_4 を用いてCから合成するかの2通りが考えられるね。」

賢子 「Bは、 Sn 、 HCl を用いてDから合成することができそうだけれど、この反応の間に加水分解が起こることはないのかしら。Eは CH_3OH 、 H_2SO_4 を反応させてもBを合成できそうよ。」

油男 「でも、アミノ基は一般に酸化されやすいから、Eを CH_3OH 、 H_2SO_4 に加熱するのは得策ではないかもしれないよ。だから、Aの合成はCからの経路を考えるほうがいいんじゃないかな。」

賢子 「Cは、 $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$ を用いてEから合成することができね。Eは Sn 、 HCl を用いてFから合成することができそうだし、Fは KMnO_4 、 KOH を用いてp-ニトロトルエンから合成できるね。p-ニトロトルエンは試薬棚にあるから、出発物質として使えるわ。」

油男 「ということは、合成経路として、p-ニトロトルエン→F→E→C→Aが考えられるということだね。」

賢子 「ほおにもっと良い経路があるかもしれないから、先生に相談してみましょう。」