

圧倒的な分析力!!

YMS直前朝ビラ演習問題

(直前講習テキスト抜粋)

で大的中!!

問題【III】

演習問題

直前講習会テキスト

p.32~34演習問題3

次の設問に答えなさい。ただし、原子量は H: 1.0, C: 12, N: 14, O: 16 とする。

研究室にあった構造式が不明な化合物 A の構造を明らかにするために以下の実験を行った。化合物 A は、エステル結合およびアミド結合を有し、炭素、水素、酸素および窒素から構成されている。化合物 A を水酸化ナトリウムにて加水分解後、実験Ⅲ～実験Ⅵの分離操作を行うことによって、3 種類の化合物 B, C, D を得た。化合物 B, C, D は全てベンゼン環を有していた。以下の文章を読み、(1)～(13)の各設問に答えなさい。この際、空欄〔ア〕には最も適当な語句を解答群 I から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、空欄〔①〕～〔③⑥〕に当てはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。必要のない桁には 0 をマークしなさい。ただし、アミド結合を有する化合物は水酸化ナトリウムにてエステル結合と同様、加水分解を受けるものとする。

芳香族エステル・アミドの加水分解!

〔実験Ⅰ〕 エステル結合およびアミド結合を有し、炭素、水素、酸素および窒素からなる化合物 A を元素分析した結果、C が 77.2 %, H が 6.2 %, N が 3.8 % であった。

〔実験Ⅱ〕 化合物 A 3.73 g を少量のエタノールに溶解した後、水酸化ナトリウム水溶液で化合物 A を完全に加水分解するのに、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20.0 mL を必要とした。その結果、3 種類の化合物 (化合物 B, C, D) を 1 : 1 : 1 の物質量の比で含む混合物が得られた。

〔実験Ⅲ〕 実験Ⅱで得られた混合物に塩酸を加えて pH2 とし、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜた後、静置し、水層①と有機層①に分離した。

〔実験Ⅳ〕 実験Ⅲで得られた水層①は、水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH12 とし、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜたのち、静置し、水層②と有機層②に分離した。有機層②よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 B が得られた。

〔実験Ⅴ〕 実験Ⅲで得られた有機層①は、水酸化ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜた後、静置し、水層③と有機層③に分離した。有機層③よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 C が得られた。

〔実験Ⅵ〕 実験Ⅴで得られた水層③は、HCl 水溶液を加えて pH2 とし、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜた後、静置し、水層④と有機層④に分離した。有機層④よりジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 D が得られた。

〔実験Ⅶ〕 化合物 D は加熱すると、容易に分子内で脱水して酸無水物 E を与えた。また、化合物 D は濃硫酸を触媒としてエタノールと加熱すると、 $C_{13}H_{16}O_4$ の分子式を有するエステル F を与えた。ただし、化合物 D は三置換ベンゼンである。

〔実験Ⅷ〕 化合物 C 12.2 mg を燃焼させると、二酸化炭素 35.2 mg, 水 9.00 mg が生成した。化合物 C の分子量は 150 以下であった。

〔実験Ⅸ〕 化合物 B に希塩酸を加え、冷却下 $NaNO_2$ を作用させるとジアゾニウム塩が生成した。さらにナトリウムフェノキシド水溶液を作用させると、赤橙色の p-ヒドロキシアゾベンゼン骨格を持つ化合物を生成した。

冬期講習テキスト6日目p.65～66

C-2 多糖の枝分かれの計算!!

次の文を読み、問いに答えよ。

グルカンとはグルコースから構成される多糖の総称である。天然の多糖の中でもっとも多量に存在しており、 α -グルコースが縮合重合した α -グルカンと β -グルコースが縮合重合した β -グルカンの二種類がある。

ある菌体から未知の α -グルカンを分離し、精製した。この α -グルカンは主鎖が直鎖状で、ところどころにグルコース単位1個からなる枝をもつ構造をしていた。分子量は 2.3×10^5 であった。

この α -グルカンの結合様式を調べる目的で、一定量の精製した α -グルカンをメチル化剤で徹底的にメチル化し、 α -グルカンのヒドロキシル基の水素をすべてメチル基に置換、即ち、 $-\text{OH}$ 基をすべて $-\text{OCH}_3$ 基にした。次にこのような処理をした試料のグルコース単位間のエーテル結合を希硫酸で完全に加水分解した。

ただし、この加水分解条件では $\text{CH}_3\text{O}-$ 基は変化しないものとする。加水分解後の生成物を分析すると、化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲがそれぞれモル百分率(モル%)9.1%、81.8%、9.1%で得られた。ここで、化合物Ⅰはグルコースの炭素番号2, 3, 4, 6位の4箇所のヒドロキシル基が、化合物Ⅱは2, 3, 4位の3箇所のヒドロキシル基が、化合物Ⅲは2, 4位の2箇所のヒドロキシル基がメチル化されたものである。なお、この α -グルカンの主鎖の各末端に位置していたメチル化糖は少量であり、無視しうるものとする。

問題【Ⅳ】

冬期講習テキスト4日目p.76～78

問7 一般に速度定数 k と反応温度 T との関係は $\log k = C - \frac{E_a}{2.3RT}$ で表せる。ここで C は定数、 R は気体定

数、 E_a は活性化エネルギーである。

ある反応で表2の値を得た。これについて次の設問(1)、(2)に答えよ。

表2 $\log k$ と T の関係

$\log k$	$T[\text{K}]$
6.0	300
6.3	320
6.7	370
7.0	400

問題【Ⅲ】

アレニウスプロット!!

(1) 表2の値を用いて、 $\log k$ と $\frac{1}{T}$ の関係を図示せよ。答は解答用紙に記入すること。

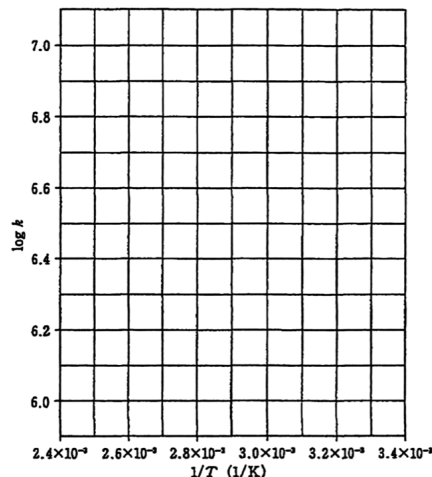


図 $\log k$ と $1/T$ の関係

冬期講習テキスト
からも大的中

(2) この反応の活性化エネルギーを求めよ。有効数字2桁で答えよ。

東北医科薬科大学 医学部

解答速報は**YMS**WEBにも掲載しています!

<http://www.yms.ne.jp/>

【化学（解答）】

【Ⅰ】

- 問 1 チタンは軽量でありながら強度が高いため、幅広く利用されている金属である。酸化物は非常に安定であり、白色顔料や光触媒として用いられる。(答) ①
- 問 2 パラジウムはニッケルと同じ 10 族金属であり、 PdCl_2 はエチレンを酸化してアセトアルデヒドを製造するヘキストワッカー法における触媒の 1 つとして用いられる。(答) ⑦
- 問 3 ニッケルやパラジウムと同じ 10 族金属なので白金である。(答) ⑧
- 問 4 TiO_2 は光触媒としての活性が高く、紫外線をエネルギー源として酸化反応を引き起こす。(答) ②
- 問 5 チーグラールとナッタは比較的低温・低圧でエチレンを付加重合できる触媒を開発した。生成物は結晶部分の多い高密度ポリエチレンである。(答) ③
- 問 6 下線部 c) のエチレンの酸化反応は $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$ と表せるので、気体 A はエチレン、気体 B は O_2 である。生成した CH_3CHO は $\frac{1100 \text{ kg}}{44 \text{ g/mol}} = 25 \text{ kmol}$ なので、気体 A および B の標準状態における体積は、それぞれ次のようになる。

$$25 \text{ kmol} \times \frac{2}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 560 \text{ kL}, \quad 25 \text{ kmol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 280 \text{ kL} \quad \dots (\text{答}) ②$$

- 問 7 Pd^{2+} の物質量は $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 2000 \text{ L} = 1.00 \text{ mol}$ で、100 h で CH_3CHO が 25 kmol 生成したので、アボガドロ定数を N_A として次のように求まる。

$$\frac{25 \text{ kmol} \times N_A \times \frac{1 \text{ min}}{100 \text{ h}}}{1 \text{ mol} \times N_A} = \frac{25 \times 10^3}{100 \times 60} = 4.17 \quad \dots (\text{答}) ⑤$$

- 問 8 硝酸の工業的製法であるオストワルト法では、 NH_3 を燃焼させて NO を生成させるときに白金を用いる。また、自動車の排気ガスを浄化するのに用いられる三元触媒には、白金、パラジウム、ロジウムが含まれる。なお、アンモニアの製造では Fe_3O_4 、メタノールの製造では ZnO 、石油のクラッキングではゼオライトなどが触媒として用いられる。(答) ⑦
- 問 9 ① 黄銅 (Cu と Zn の合金) なら正しい。② ジュラルミン (Al に少量の Cu や Mg を添加した合金) なら正しい。③ 白銅 (Cu と Ni の合金) なら正しい。④ 正しい。⑤ 洋銀 (洋白ともいう) (Cu と Zn, Ni の合金) なら正しい。(答) ④

【Ⅱ】

- 問 10 反応速度式を $v = k[\text{H}_2]^a[\text{Br}_2]^b$ と置く。実験 1 と実験 2 より、 $[\text{H}_2]$ が一定のとき $[\text{Br}_2]$ を 4 倍にすると v が 2 倍になっていることから $b = 0.5$ と分かる。また、実験 1 と実験 3 より、 $[\text{Br}_2]$ が一定のとき $[\text{H}_2]$ を 4 倍すると v が 4 倍になっていることから $a = 1$ と分かる。(答) ⑤

【注】反応速度定数 k の単位から $a + b = 1.5$ と求まるので、これを用いてもよい。

問 11 反応速度式は $v = k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{0.5}$ となる。例えば、実験 1 の値を用いて次のように計算できる。

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{0.5}} = \frac{1.10 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L} \times (1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L})^{0.5}} = 1.96 \times 10^{-3} \text{ L}^{0.5}/(\text{mol}^{0.5} \cdot \text{s}) \quad \dots (\text{答}) \textcircled{3}$$

問 12 触媒を添加したり温度を高くしたりすると k は増加するが、濃度には依存しない。気体反応では気体の分圧を大きくしたり、固体反応では固体の表面積を大きくしたりするほど、 v は大きくなる。(答) ⑦

問 13 (4) 式は一次関数で、その傾きから E_a が求められる。

$$-\frac{E_a}{2.30R} = -6000 \text{ K}, \quad \therefore E_a = 6000 \times 2.30 \times 8.31 \text{ J/mol} = 1.15 \times 10^2 \text{ kJ/mol} \quad \dots (\text{答}) \textcircled{3}$$

問 14 (4) 式を 27°C および 47°C の場合に適用すると、それぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned} \log_{10} k_{27} &= -6000 \text{ K} \times \frac{1}{300 \text{ K}} + \log_{10} A, \quad \log_{10} k_{47} = -6000 \text{ K} \times \frac{1}{320 \text{ K}} + \log_{10} A \\ \therefore \log_{10} \frac{k_{47}}{k_{27}} &= \log_{10} k_{47} - \log_{10} k_{27} = -6000 \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right) = 1.25 \quad \dots (\text{答}) \textcircled{5} \end{aligned}$$

問 15 触媒を添加すると、反応経路が変化することにより活性化エネルギーは減少するが、反応熱は変化しない。また、酵素反応では最適温度があり、反応速度定数が温度に対して単調増加しないので、アレニウスの式には従わない。さらに、多段階反応において、それを構成する素反応の中には可逆反応もあるため、一般には、反応全体の反応速度は各素反応の反応速度の単純和にはならない。(答) ②

【Ⅲ】

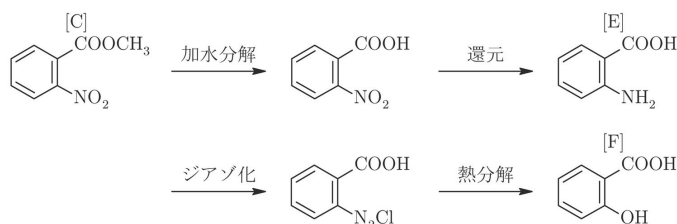
問 16 a (ジエチルエーテル) と d (酢酸エチル) は水にほとんど溶けず分離する。ともに密度は水の密度よりも小さいので上層になる。b (クロロホルム) も水にほとんど溶けないが下層になる。(答) ③

問 17 c (エタノール) と e (酢酸) は水と任意の割合で混和する。(答) ⑨

問 18 よく振り混ぜないと、分離が不十分となる恐れがあるので、① と ③ は誤りである。分液漏斗には後の操作で水を入れるので、乾燥させておく必要はないから ④ は誤りである。なお、すりガラスの部分はあらかじめ水でぬらして滑らかに動くようにしておくこと。激しく振り混ぜた後はしばらく静置し、完全に二層に分離するまで待つ必要があるから ⑤ は誤りである。正しいのは ② で、ガラス栓が抜けないように下から手で支えながら(空気が閉じていることも確認して)分液漏斗を逆さにし、コックを解放する。(答) ②

問 19 選択枝の分子式から化合物 D は N 原子を 1 個持つ芳香族化合物と分かる。実験 (8) より、化合物 D の分子量は $\frac{14}{0.1284} = 109$ と決定する。C 原子は $\frac{109 \times 0.6604}{12} = 6$ 個、H 原子は $\frac{109 \times 0.0647}{1} = 7$ 個、O 原子は $\frac{109 - (12 \times 6 + 1 \times 7 + 14 \times 1)}{16} = 1$ 個と分かるので、化合物 D の分子式は $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$ と決定する。なお、酸素の組成比は 14.65 % であることから、O 原子と N 原子が同数であることは計算せずとも分かるだろう。(答) ③

問 20 実験 (9) より、化合物 C は加水分解を受けるのでエステル結合かアミド結合を有し、さらにニトロ基も存在することも分かる。ここで化合物 C は分子内にメチル基を有している炭素数 8 のベンゼン二置換体という条件から、2 つの置換基は $-\text{NO}_2$ と $-\text{COOCH}_3$ と決定できる。これを加水分解した後、 $-\text{NO}_2$ が還元されて $-\text{NH}_2$ となったのが化合物 E である。実験 (10) より、化合物 E をジアゾ化して生成するジアゾニウム塩を熱分解して生成した有機化合物が F であるが、これには $-\text{OH}$ が存在し、実験 (13) と合致する。つまり、化合物 F は $-\text{OH}$ と $-\text{COOH}$ によるベンゼン二置換体である。実験 (11) でオルト効果が認められたことから、化合物 F はオルト二置換体のサリチル酸である。

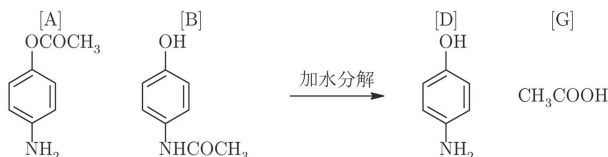


1 分子の化合物 E (o-アミノ安息香酸) を実験 (10) においてジアゾ化してから熱分解すると、1 分子の N_2 を発生するので、求める標準状態における体積は次のようになる。

$$\frac{0.500 \text{ g}}{137 \text{ g/mol}} \times 1 \times 22.4 \text{ L/mol} = 8.18 \times 10^{-2} \text{ L} \quad \dots (\text{答}) \textcircled{5}$$

問 21 *p*-アミノ安息香酸は細菌が葉酸を合成する原料であり、スルファニルアミドを骨格構造に持つサルファ剤は、この合成酵素を阻害して抗菌作用を示す。(答) ⑥

問 22 実験 (12) で赤紫色を呈した化合物 A, D, E はアミノ基を持つ。また、実験 (13) で青～赤紫色を呈した化合物 B, D, F はフェノール性ヒドロキシ基を持つ。よって、化合物 D は $-\text{NH}_2$ と $-\text{OH}$ によるベンゼン二置換体であるが、ここで実験 (6) を考慮すると、パラ二置換体であることが分かる。また、化合物 D は実験 (7) の加水分解により得られた化合物であるから、化合物 G は炭素数 2 のカルボン酸である酢酸と決まる。さらに、実験 (1) ～ (5) の分液操作により、化合物 A は塩基性、化合物 B は酸性、化合物 C は中性と分かる。実験 (12) と (13) を考慮して化合物 A と B の構造も確定する。化合物 B はアセトアミノフェン、化合物 F はサリチル酸で、ともに解熱鎮痛作用を持つ（後者は現在医薬品としては用いられていない）。(答) ⑦

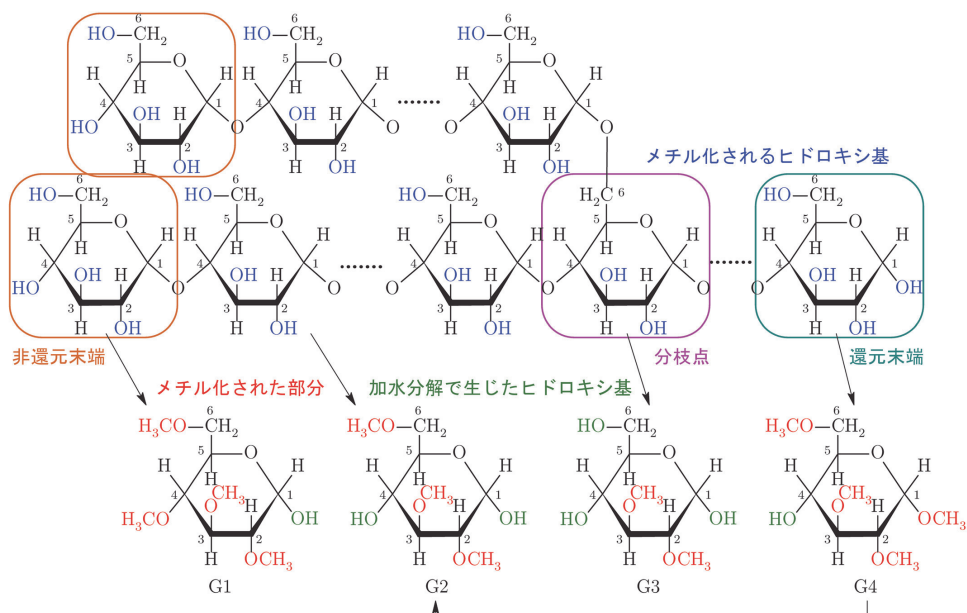


【IV】

問 23 末端を無視すれば $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ と表せる。(答) ⑤

問 24 アミロースはグルコース単位 6 個で 1 回転する左巻きのらせん構造をしている。ヨウ素デンプン反応では可視光線の吸収があるため青色を呈する。らせん構造の割合が多いほどヨウ素デンプン反応は強くなるので、アミロースの方がアミロペクチンよりも青色が濃い。(答) ⑥

問 25 同じ質量パーセント濃度の水溶液で比較した場合、分子量の小さいものほど質量モル濃度が大きくなるので、凝固点降下度も大きくなる。それが最大なのは凝固点が最も低い G3 である。以上より、分子量が大きい順に G1, G2, G3 となる。加水分解前の化合物 B でグリコシド結合していた部分は加水分解されると $-\text{OH}$ を生じるが、そうでない部分は $-\text{OCH}_3$ となっている。非還元末端では 2, 3, 4, 6 位がメチル化, 分枝点では 2, 3 位がメチル化, それ以外の部分では 2, 3, 6 位がメチル化されているので, それぞれ G1 (分子量 236), G3 (分子量 208), G2 (分子量 222) に対応することが分かる。よって, a, c, d は正しい。枝分かれのない構造では非還元末端が 1 個あるが, これに分枝点を 1 個増やした構造を考えると, 非還元末端が 1 個増えて 2 個になる。よって, 分枝点が m 個のとき非還元末端は $m + 1$ 個となるから, b は誤りである。(答) ⑩



【注】還元末端からは上図に示す G4 が一旦生成するが、1 位の $-\text{OCH}_3$ だけはさらに加水分解を受けて G2 へと変化する。

問 26 加水分解で得られた G1, G2, G3 の物質量は、それぞれ $\frac{0.519 \text{ g}}{236 \text{ g/mol}} = 2.20 \text{ mmol}$, $\frac{10.7 \text{ g}}{222 \text{ g/mol}} = 48.2 \text{ mmol}$, $\frac{0.458 \text{ g}}{208 \text{ g/mol}} = 2.20 \text{ mmol}$ なので、約 1 : 22 : 1 である。(答) ⑧

問 27 分枝点に由来するのは G3 なので、その割合は $\frac{1}{1+22+1} = \frac{1}{24}$ である。(答) ④

問 28 アミロペクチンの重合度 n は $162n = 6.48 \times 10^5$ より $n = 4.00 \times 10^3$ と分かる。よって、アミロペクチン 1 分子中の分枝点の個数は $4.00 \times 10^3 \times \frac{1}{24} = 167$ である。(答) ⑤

【化学（講評）】

初年度である昨年と同様の形式で、問題数も 28 で同じであった。計算問題の比率も昨年並みである。直前講習で指摘した通りの傾向であったので、受講生は落ち着いて取り組めたのではないだろうか。

【Ⅰ】はチタン、パラジウム、白金に関連して様々な知識が要求された。触媒や合金についての知識で差が付いた可能性がある。計算問題は難しくないが、単位変換に注意が必要である。

【Ⅱ】は反応次数が小数を含む反応を扱っていてやりにくかったかもしれないが、誘導に従っていけば無理なく解答できる。アレニウスプロットは YMS の冬期講習で扱っている。

【Ⅲ】は芳香族化合物の分離を含む構造決定で、何と直前講習で同じ趣旨の問題を演習した（ピラも配布）！初めに設問全体に目を通しておくと、見通しが立てやすいことが多い。構造が完全に確定していなくても解答できる設問があることが多いので、失敗した人は今後注意したい。

【Ⅳ】はアミロペクチンの枝分かれに関する問題で応用的であるが、YMS 生は類題を冬期講習と通期で演習しているので、解答の方針はすぐ立てられたことと思う。

全体としては標準的な問題が多いが、【Ⅲ】や【Ⅳ】のように思考力を要する問題や、【Ⅰ】での細かい知識を要する問題があったことを考慮すると、80 % は得点したいところである。

YMS勝利への大逆転講座

医大別直前講習会

二次試験対策講座

・昭和Ⅱ 2/21(火)~2/28(火) ・東北医科薬科 2/11(水)

・埼玉(後) 2/9(木)~2/11(土) **申し込み受付中!**

詳細はホームページをご覧ください。お電話にてお問い合わせください。

TEL

医学部専門予備校 **03-3370-0410**

YMS

www.yms.ne.jp

東京都渋谷区代々木1-37-14