第一回東大化学模試

前

化　　学

（配点 60 点）

令和 8 年 9 月 28 日　　9 時 30 分－10 時 45 分

注　意　事　項

1　試験開始の合図があるまで,この問題冊子を開いてはいけません。

2　この問題冊子は全部で 23 ページあります(本文は化学基礎・化学 4〜23 ページ)。落丁，乱丁または印刷不鮮明の箇所があったら，DM で私(@samarium62ch)にお知らせください。

3　解答には，必ず黒色鉛筆(または黒色シャープペンシル)を使用しなさい。

4　解答は，1 科目につき 1 枚の解答用紙を使用しなさい。

5　化学基礎・化学のうちから，1 科目について解答し なさい。

6　**解答用紙の指定欄に，受験番号(表面 1 箇所)を記入しなさい。指定欄以外に，これを記入してはいけません。**

7　**解答は，必ず解答用紙の指定された箇所に記入しなさい。**

8　**解答用紙の解答欄に，関係のない文字，記号，符号などを記入してはいけません。また，解答用紙の欄外の余白には，何も書いてはいけません。記入がある場合は，解答が無効となることがあります。**

9　解答用紙はこちらで用意したものが本模試ページよりダウンロード可能であるが，各自で用意したルーズリーフやコピー用紙等に解答しても構いません。

10　この問題冊子の余白は，草稿用に使用してもよいが，どのページも切り離してはいけません。

11　解答用紙は，持ち帰ってはいけません。

12　試験終了後，問題冊子は持ち帰りなさい。

13　試験終了後，答案を私(@samarium62ch)の DM へ送っていただければ，採点いたします。

14　試験終了後，答案(採点の有無に関わらず)や結果，問題，感想等を X 等へ投稿してもらって構いません。

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）

化学基礎・化学

第 1 問

次の文章を読み、問**ア**～**ケ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	O	S	Ta
原子量	1.0	16	32	181

アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ /mol

我々人類は天然から取れる鉱山資源①や石油資源②，植物・動物由来の物質を利用し，新たな物質を作り出してきた。

天然由来の物質に限らず, 安全に物質を利用するためには精製③という操作が欠かせない。

人類の化学が発達してくると，試料に何が，どのぐらい含まれているかを測定する，分析化学という分野が発展してきた。古典的であるが今でもよく用いられる分析法として，化学反応を用いた滴定④がある。滴定にはその終点を見極めるための指示薬⑤が必要で，pH 指示薬だけでも様々な指示薬が開発されている。

分析化学は毒の検出にも役立った。例えば，古くから毒殺に用いられてきたヒ素 As の検出法として，1836 年にマーシュ法⑥という手法が開発された。しかしこの方法はヒ素と同じ族のアンチモン Sb も検出される⑦ため，さらなる改良がされた。

物質の定量を行う際，その物質に水分⑧が含まれていると実際よりも質量が大きくなってしまうため，しっかりと乾燥(脱水)する必要がある。

〔問〕

ア　下線部①に関連して，銅や銀，金は人類が古くから利用してきた金属である。人類がこれらの金属を古くから利用していたのはなぜか。簡潔に説明せよ。

イ　下線部②に関連して，石油に含まれる硫黄成分を取り除く工程は脱硫と呼ばれる。ある石油 10 トンに含まれる硫黄成分を全て硫化水素にし，その一部を燃焼させて二酸化硫黄とした。この二酸化硫黄と残った硫化水素を反応させ，石油に含まれる硫黄を全て単体の硫黄として回収した。このとき，硫化水素を必要な量燃焼させるのに必要な酸素の質量 kg を有効数字 2 桁で求めよ。ただし，この石油 1.0g あたりには硫黄が 13mg 含まれているとする。

ウ　下線部③に関連して，遷移金属ダイカルコゲナイドと総称される物質の一種で，半導体などの研究にも登場する二硫化タンタル TaS_2 は，化学気相輸送法(CVT)と呼ばれる手法によって精製される。TaS_2 はヨウ素と反応し，ヨウ化タンタル(IV)と単体の硫黄を生成する。この反応の正反応は吸熱反応であり，反応は 750～850℃程度の高温で行う。この温度ではヨウ化タンタル(IV)やヨウ素は昇華し気体として存在している。CVT を行う前の状態と，CVT を行った後の状態を，図 1－1 に示した(1)，(2)および図 1－2 に示した(1)～(4)の中からそれぞれ選べ。

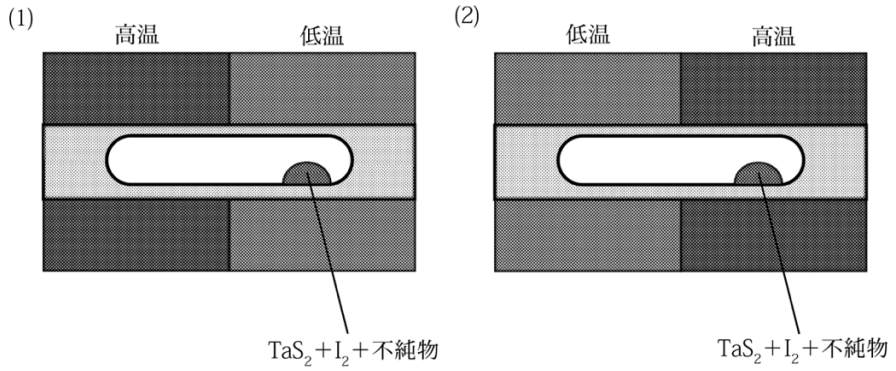


図 1－1　CVT を行う前の状態

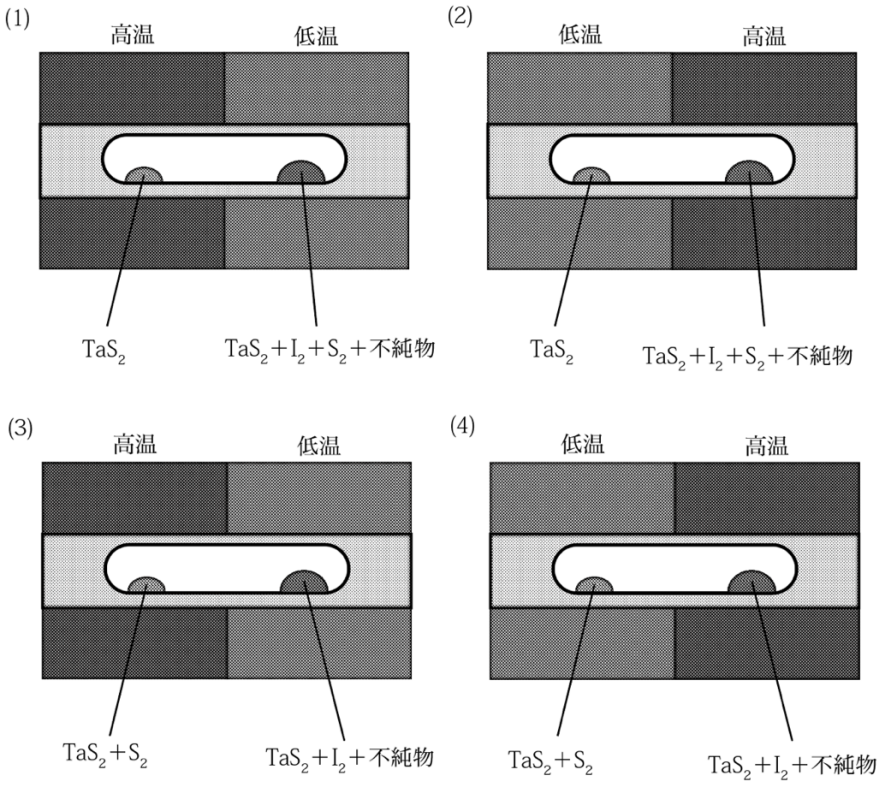


図 1－2　CVT を行った後の状態

エ　**問ウ**に関連して，TaS_2 は図 1－3～図 1－6 に示す構造が層のように積み重なってできている。この薄膜間にはどんな力が働いているか答えよ。また，図 1－3 の正六角形 1 つあたりの面積が 9.1×10^{-20} m^2 のとき，TaS_2 の密度〔$g\cdot cm^{-3}$〕を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。ただし，層を構成する薄膜 1 枚の厚さを 4.0×10^{-10} m，薄膜間の距離を 9.0×10^{-10} m とする。

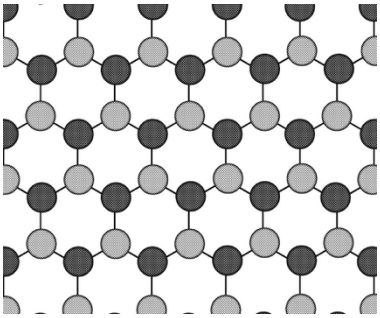


図 1－3　TaS_2 の結晶を上から見た図
正六角形がハチの巣のように連結している。

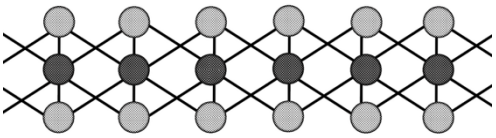


図 1－4　TaS_2 の結晶を横から見た図

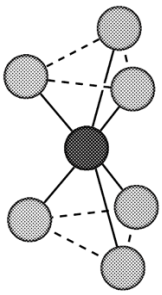


図 1－5　TaS_2 の単位格子

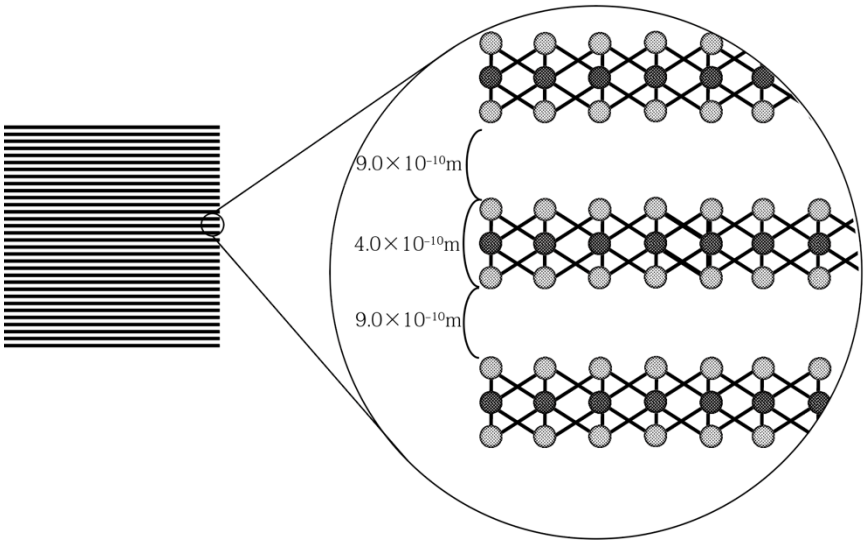


図 1－6　層状の TaS_2

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）

オ　下線部④に関して，滴定によって水溶液中の塩化物イオン濃度を求めるフォルハルト法という方法がある。これは，チオシアン酸銀(Ⅰ)AgSCN が水に難溶の白色沈殿を形成することを利用したものである。塩化物イオンが含まれている水溶液 A 中の塩化物イオン濃度をフォルハルト法によって求めるため，以下の実験 1〜4 を行った。

実験 1：水溶液 A 100 mL に 1.000×10^{-2}〔mol・L^{-1}〕の硝酸銀(Ⅰ)$AgNO_3$ 水溶液 10.00mL を加えると，白色の沈殿が生じた。

実験 2：水溶液をろ過して実験 1 で生じた白色の沈殿を取り除き，ろ液を水溶液 B とした。

実験 3：水溶液 B に少量の硝酸鉄(Ⅲ)$Fe(NO_3)_3$ を加え，1.00×10^{-3}〔mol・L^{-1}〕のチオシアン酸カリウム KSCN 水溶液を加えていくと，白色の沈殿が生じた。

実験 4：チオシアン酸カリウム KSCN 水溶液を 8.90mL 加えると，水溶液 B の色が変わったため，ここを滴定の終点とした。

実験 4 中の下線部ではどのような色の変化が起こったか。また，その色の変化が滴定の終点とみなせる理由を簡潔に説明せよ。また，水溶液 A 中の塩化物イオンのモル濃度〔mol・L^{-1}〕を，有効数字 3 桁で求めよ。

カ　下線部⑤に関して，pH 指示薬 HX は，水溶液中で次のような電離平衡にある。

$$HX \rightleftarrows H^+ + X^- \qquad (1)$$

この電離平衡の平衡定数(酸解離定数)を K〔mol・L^{-1}〕とする。

pH 指示薬 A の平衡定数が $K=1.0\times10^{-5}$〔mol・L^{-1}〕であるとき，この pH 指示薬 A の変色域(色が大きく変わる範囲)の pH として，最も近いものを以下の(あ)〜(く)の中から選べ。また，その答えを選んだ理由を[HX]と[X^-]の比率に着目して説明せよ。

(あ) 3〜4　(い) 4〜5　(う) 5〜6　(え) 6〜7
(お) 3〜5　(か) 4〜6　(き) 5〜7　(く) 6〜8

キ　下線部⑥に関して，マーシュ法は，ヒ素を含む試料に塩酸などの酸と亜鉛などの金属を加え，生じた水素とヒ素を反応させてアルシン(水素化ヒ素)AsH_3 を生じさせ，これを燃焼させ単体のヒ素 As を析出させる方法である。酸化ヒ素 As_2O_3 と水素 H_2 を反応させてアルシンを生成する反応と，アルシンを燃焼させて単体のヒ素を生成する反応をそれぞれイオンを含まない化学反応式で表せ。

ク　下線部⑦の現象は，ヒ素とアンチモンが典型元素であり，典型元素は同じ族ごとに似たような性質を示すことにつながる。典型元素が同じ族ごとに似たような性質を示す理由を簡潔に説明せよ。

ケ　下線部⑧に関連して，水と互いに溶け合わない有機溶媒において，少量の水分が含まれると溶液が濁るようなことがある。このような現象が起こる理由を，水分がどのような状態で存在しているかに注目し，簡潔に説明せよ。

第 2 問

次の文章を読み、問**ア**～**サ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	O	Na	Mg	Ca	Sn
原子量	1.0	16	23	24	40	119

金属イオン①は配位子と配位結合を形成することにより，錯体②を作る。水溶液中では，金属イオンはまず水を配位子として持っており，ここに他の配位子を加えることで，錯体形成③の化学平衡状態となる。

1 つの分子やイオンの中に，金属原子に配位できる部位を 2 つ持つ配位子のことを二座配位子④といい，2 つ以上配位できる部位を持つ配位子は多座配位子と総称される。多座配位子によってできる錯体はキレートと呼ばれ，キレートはキレート効果という⑤，通常の錯体に比べ安定化する効果がある。また，多座配位子の中には配位子が環状であり，環の中に金属イオンを入れることができる⑥ものがある。

〔問〕

ア　下線部①に関して，以下の(1)～(5)の中から，誤りを含むものをすべて選べ。すべて正しい場合には「なし」と答えよ。

(1)　Cu^{2+}は青色を示す傾向にあるが，硫酸銅(Ⅱ)無水物の固体は白色である。

(2)　Ag^{+}のハロゲン化物は全て水に不溶である。

(3)　Zn^{2+}のアンミン錯体の配位数は 4 である。

(4)　Fe^{3+}が硫化水素と反応して Fe^{2+} となる反応は，水溶液が酸性だと起こらない。

(5)　Pb^{2+}は $Cr_2O_7^{2-}$と反応して黄色の沈殿を作る。

イ　下線部②に関連して，両性金属であるスズ Sn は，水酸化ナトリウム水溶液と反応し，スズ原子の酸化数が+4 のヒドロキシド錯体を形成する。2.38g のスズを水酸化ナトリウム溶液に完全に溶かしたとき，消費された水酸化ナトリウムの質量は 1.60g だった。この時生じたスズのヒドロキシド錯イオンのイオン式を答えよ。

ウ　Cu^{2+}は塩化物イオンが多く存在する水溶液中では黄色の$[CuCl_4]^{2-}$を形成する。この水溶液に酢酸鉛(Ⅱ)を加えると，水溶液の色はどうなるか。理由とともに答えよ。なお，沈殿が生じた場合，その沈殿自体の色による水溶液の色変化は考えなくてよい。

エ　下線部③に関して，ニッケルアクア錯体$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$はアンモニアと反応し，アンミン錯体を形成する。この錯形成反応は 6 つの素反応として表される。

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O \quad (1)$$

$$[Ni(H_2O)_5(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + H_2O \quad (2)$$

$$[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+} + H_2O \quad (3)$$

$$[Ni(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \quad (4)$$

$$[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)(NH_3)_5]^{2+} + H_2O \quad (5)$$

$$[Ni(H_2O)(NH_3)_5]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O \quad (6)$$

式(1)～(6)の平衡定数を K_{f1}～K_{f6} とし，これらは逐次生成定数と呼ばれる。例えば，

$$K_{f1}=\frac{[Ni(H_2O)_5(NH_3)^{2+}]}{[Ni(H_2O)_6{}^{2+}][NH_3]}$$

である。

ここで，K_{f1}～K_{f6} の値を次の表 2－1 に記す。表 2－1 からわかる通り，一般的に逐次生成定数は $K_{fn} < K_{fn-1}$ となる傾向がある。

表 2－1　Ni^{2+}アンミン錯体の逐次生成定数

n	K_{fn}	n	K_{fn}
1	5.0×10^{2}	4	1.0×10^{1}
2	2.0×10^{2}	5	5.0
3	5.0×10^{1}	6	1.1

表 2－1 の値を用いて，全生成定数 $\beta_n=\frac{[Ni(NH_3)_6{}^{2+}]}{[Ni(H_2O)_6{}^{2+}][NH_3]^6}$を有効数字 2 桁で求めよ。

オ　**問エ**に関連して，カドミウムアクア錯体$[Cd(H_2O)_6]^{2+}$は臭化物イオンと反応してブロミド錯体を形成する。このとき，逐次生成定数は K_{f1}=36.3，K_{f2}=3.47，K_{f3}=1.15，K_{f4}=2.34 である。**問エ**では一般的に逐次生成定数は $K_{fn} < K_{fn-1}$ となる傾向があると説明したが，この反応では $K_{f4} > K_{f3}$ となっている。この反応において $K_{f4} > K_{f3}$ となる理由を，カドミウムイオンの配位数と錯体の立体構造の変化に注目して簡潔に説明せよ。

カ　下線部④に関して，グリシンのカルボキシ基が水素を放出した陰イオンであるグリシナトイオン($H_2N–CH_2–COO^-$)は二座配位子であり，Cu^{2+}と結合して深青色のビスグリシン銅(Ⅱ)[$Cu(H_2N–CH_2–COO^-)_2$]を形成する。この錯体の構造式を，図 2－1 を参考にして描きなさい。なお，矢印は配位結合を表す。

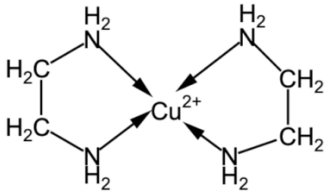


図 2－1　銅に二座配位子であるエチレンジアミンが配位した錯体

キ　下線部⑤に関して，この理由は速度論的な視点及び熱力学的な視点の 2 つの点から説明することができる。Cu^{2+}とエチレンジアミンの反応と，Cu^{2+}とアンモニアの反応を例にして考察した次の文章中の空欄［あ］と［い］には適切な不等号もしくは等号を，［う］と［え］には適切な数値を，［お］には 10～15 字の適切な記述をそれぞれ答えよ。

〔キレート効果について考察した文〕

Cu^{2+}が含まれている水溶液を同量ずつ取り，a〔mol〕のエチレンジアミンを入れた水溶液 A と $2a$〔mol〕のアンモニアを入れた水溶液 B を作った。Cu^{2+}への窒素原子の配位速度は一定であるとすると，Cu^{2+}の配位数が 0→1 となる反応の反応速度は，水溶液 A 中［あ］水溶液 B 中であり，Cu^{2+}の配位数が 1→2 となる反応の反応速度は，水溶液 A 中［い］水溶液 B 中である。

次に熱力学的な視点から考えてみる。Cu^{2+}の配位数が 0→2 となる反応において，反応式を作り，水を無視すると，水溶液 A 中では分子数が［う］→1 となっており，水溶液 B 中では分子数が［え］→1 となっていることがわかる。水溶液 A 中の方が水溶液 B 中よりも［お］ことによるエネルギー的に不利な影響が少ないため，キレートは通常の錯体比べて安定化しやすいと言える。

ク　多座配位子の一例として，EDTA(エチレンジアミン四酢酸)とよばれるものがある。EDTA は図 2－2 のような構造の配位子で，水の硬度を求める際によく用いられる。硬度とは，1L の水に含まれている Ca^{2+} と Mg^{2+} を炭酸カルシウム $CaCO_3$ に換算した濃度のことであり，単位は一般的に〔mg/L〕が用いられる。

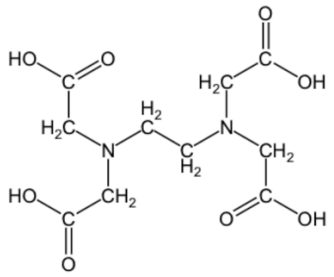


図 2－2　EDTA(エチレンジアミン四酢酸)の構造式

次の式(7)，(8)はそれぞれ Ca^{2+}，Mg^{2+} と EDTA の錯体形成の化学平衡を表した式である。

$$Ca^{2+} + EDTA \rightleftarrows Ca－EDTA \qquad (7)$$

$$Mg^{2+} + EDTA \rightleftarrows Mg－EDTA \qquad (8)$$

この平衡はほとんど錯体側に偏っているため，平衡による反応物の残留は考えなくてよい。次の実験 1～4 の結果から，飲料水 X の硬度〔mg/L〕および Mg^{2+} のモル濃度〔mol/L〕を有効数字 2 桁で求めなさい。計算過程も記すこと。なお，pH=10 では Ca^{2+} も Mg^{2+} も水溶液中に存在するが，pH=12 では Mg^{2+} のみが安定な水酸化物として沈殿する。

実験 1：飲料水 X 20mL をコニカルビーカーにとり，pH を 10 付近に保つ緩衝液と，指示薬である EBT を加え，これを水溶液 C とした。

実験 2：水溶液 C に 5.0×10^{-3}〔$mol\cdot L^{-1}$〕EDTA 水溶液を滴下していくと，12mL 滴下したところで指示薬の色が変化したため，滴定を終了した。

実験 3：飲料水 X 20mL を別のコニカルビーカーにとり，pH を 12 付近に保つ緩衝液と，指示薬である EBT を加え，これを水溶液 D とした。

実験 4：水溶液 D に 5.0×10^{-3}〔$mol\cdot L^{-1}$〕EDTA 水溶液を滴下していくと，8.0mL 滴下したところで指示薬の色が変化したため，滴定を終了した。

ケ　**問ク**の滴定では，式(7)，(8)の平衡が大きく右に偏っていなければ，正確に硬度を求めることができない。M^{n+} ＋ EDTA ⇄ M－EDTA の平衡の平衡定数 K は，キレートの安定性を表す指標でもあるため，安定度定数と呼ばれる。正確に硬度を求めるためには，反応の終点で，M^{n+} の 99.9%以上が M－EDTA の形で存在していることが必要とされる。2.000×10^{-4}〔mol〕の M^{n+} および EDTA を純水に溶かし，pH を 10 付近に保つ緩衝液を加え，100mL の水溶液とした。このとき，EDTA が正確に硬度を求められるための K の最小値を有効数字 4 桁で求めよ。計算過程も記すこと。

コ　下線部⑥に関して，環状の配位子であるクラウンエーテルは，アメリカの化学者であるペダーセンによって発見された。ペダーセンはこの功績により，1987 年のノーベル化学賞を受賞した。

クラウンエーテルは環の中に金属イオンを取り込むことができ，酸素原子が配位子となって錯体を作る。

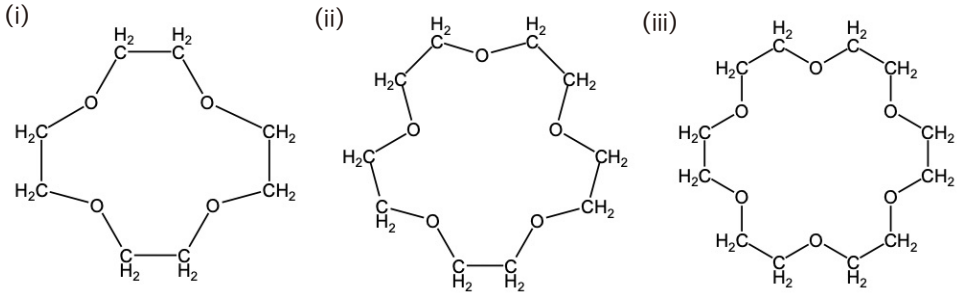


図 2－3　いくつかのクラウンエーテルの構造

金属イオンによって錯体を形成しやすいクラウンエーテルは異なる。Li^+，Na^+，K^+ は図 2－3 中の(i)～(iii)のどのクラウンエーテルと最も錯体を形成しやすいと考えられるか。理由とともにそれぞれ選べ。ただし，同じ選択肢は 1 度しか使えず，金属イオンがどの配位数を取るかは考慮しなくて良い。

サ　**問コ**に関連して，クラウンエーテルは有機溶媒中の有機化合物に無機金属塩を反応させる時に使われる。クラウンエーテルを用いることでこのようなことが可能になる理由を簡潔に説明せよ。

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）

第 3 問

次の文章を読み、問**ア**～**コ**に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O
原子量	1.0	12	14	16

有機化学において，化合物中に含まれる炭素や水素以外の原子をヘテロ原子といい，ヘテロ原子の存在は有機化合物の構造や性質に多様性を持たせている。アルコールやカルボニルに含まれる酸素原子①や，アミノ基やニトロ基に含まれる窒素原子②のほか，ハロゲン原子③もヘテロ原子である。芳香族におけるヘテロ原子の存在は，配向性④にも影響する。

〔問〕

ア　下線部①に関して，炭素数 3～5 で多重結合や環構造を持たず，酸素原子を持たない，あるいは酸素原子を 1 つだけ持つ化合物 A～C に関する次の記述を読み，化合物 A～C のうち，酸素を含むものを全て選び，記号で答えよ。ただし，化合物 A～C は炭素，水素，酸素以外の元素を含まない。

〔化合物 A～C に関する記述〕

化合物 A は大気圧下で沸点が 82.5℃の液体で，引火性が高い。化合物 C は大気圧下，常温(15℃)で気体であり，合成法の一つにエタノールと水酸化ナトリウムおよびヨウ化メチルを用いるものがある。化合物 A～C のうち，不斉炭素原子を持つのは化合物 B のみであった。

イ　下線部②に関して，アミノ基とニトロ基はともに窒素原子を持つ。後の図 3－1 を参考にし，アミノ基とニトロ基の電子式をそれぞれ描きなさい。また，その電子式に基づき，アミノ基は塩基性を示すが，ニトロ基は塩基性を示さない理由を説明しなさい。

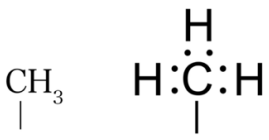


図 3－1　電子式の例（メチル基）

ウ　ヘテロ原子の一種であるリンは，結合する原子次第で主に 2 つの原子価を取れる。例えば，ホスフィン分子中のリン原子の原子価は［あ］で，リン酸分子中のリン原子の原子価は［い］である。［あ］と［い］に当てはまる数値を答えよ。なお，原子価とは構造式を描いたときの原子から伸びる結合の本数である。

エ　ポリアミド繊維の一種であるナイロン 6 は，シクロヘキサノンにヒドロキシアミン NH_2OH を反応させた後，酸触媒を用いて図 3－2 に示すベックマン転移を起こして合成される化合物 D を重合することによって得られる。化合物 D の慣用名を答えよ。また，化合物 D からナイロン 6 を合成する際の重合の種類を答えよ。

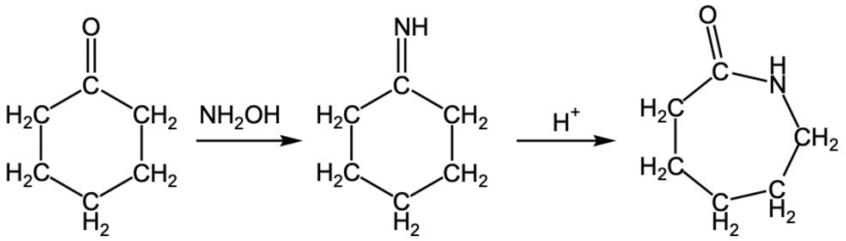


図 3－2　ベックマン転移で化合物 D を合成する経路

オ　コポリアミド 6/12 と呼ばれるナイロンの一種は，化合物 D および化合物 E の共重合によって作られる。シクロヘキサノンとシクロドデカノンの混合物に十分な量のヒドロキシアミンを加えたのちヒドロキシアミンを取り除いて濃硫酸を加え，ベックマン転移によって生じた化合物 D と化合物 E を共重合させると 13.82g のコポリアミド 6/12 が生成した。消費されたヒドロキシアミンの質量は 3.3g だったとき，用いたシクロヘキサノンの質量を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記すこと。ただし，全ての反応は完全に進行したものとし，コポリアミド 6/12 の末端は考慮しなくてよい。

カ　アルコールに濃塩酸と塩化亜鉛(Ⅱ)$ZnCl_2$ を加えると，図 3－3 のようにヒドロキシ基が脱離してカルボカチオン(炭素原子上に正の電荷が乗ったもの)が生じた後，塩素原子に置換された化合物が生じる。この化合物は水に溶けにくいため，白色～黄色の濁りや油状物として現れる。このとき，沈殿の生じやすさによってアルコールの構造を絞ることができ，この方法はルーカス試験と呼ばれる。また，カルボカチオンの安定性は図 3－4 のように第 3 級＞第 2 級＞第 1 級である。

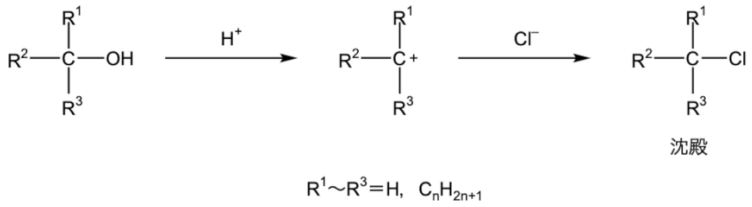


図 3－3　塩化亜鉛(Ⅱ)はヒドロキシ基に配位し，脱離させやすくする効果がある。

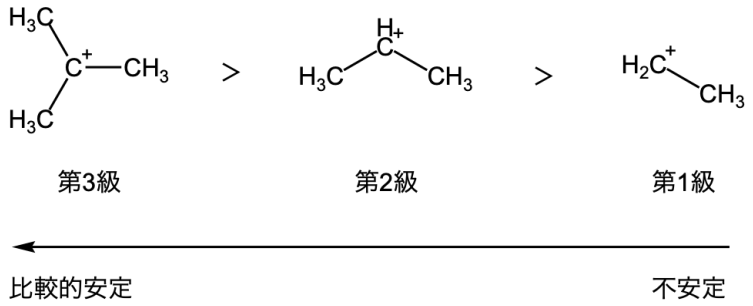


図３－４　カルボカチオンの安定性

ここで，分子式 $C_5H_{12}O$ の化合物 F～J の構造を決定するため，ルーカス試験を含む以下の実験１～5 を行った。化合物 F～J の構造式を，図３－5 を参考にして描け。

実験 1:化合物 F～J に濃塩酸と塩化亜鉛(Ⅱ)を加えると,化合物 F はすぐに濁った。数分放置していると，化合物 G，H は濁った。化合物 I，J は放置するだけでは変化が起こらなかった。

実験 2：化合物 G～J に不斉炭素原子が含まれているかを調べると，化合物 H～J のみ不斉炭素原子を持っていることがわかった。

実験 3：化合物 G，H に濃硫酸を加え，分子内脱水すると，それぞれ化合物 K，L が主生成物として得られた。

実験４：化合物 K，L を調べると，化合物 K はシス–トランス異性体を持ち，化合物 L はシス–トランス異性体を持たなかった。

実験５：25℃で化合物 I，J をそれぞれ内圧 1.00×10^4 Pa の容器 A，B に入れておき，しばらくした後容器 A，B の内圧を測定すると容器 A は 3.70×10^4 Pa，容器 B は 1.04×10^4 Pa となった。なお，内圧測定時，化合物 I，J の一部は液体として存在しており，気液平衡の状態にあった。また，化合物 I，J の液体の体積は容器の体積に比べて無視できるほど小さかった。

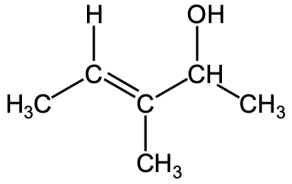
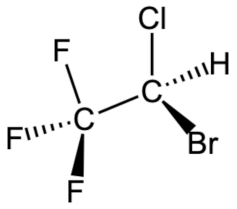


図３－５　構造式の描き方の例

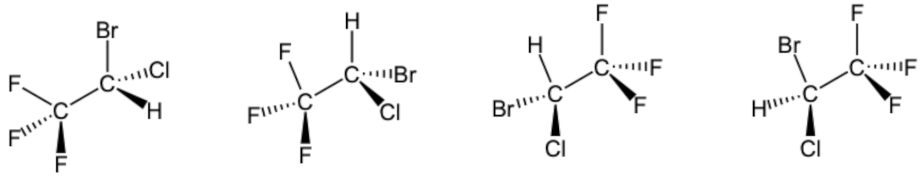
キ　下線部③に関連して，図 3－6 の化合物 M はハロタンと呼ばれる麻酔薬の鏡像異性体うちの一つである。化合物 M の鏡像異性体を図 3－7 中の化合物 N～Q の中から選び，N，O，P，Q いずれかの記号で答えよ。なお，図中の太線及び破線はそれぞれ紙面手前もしくは奥に結合が伸びていることを表しており，化合物 N～Q には同一の化合物も含まれている。



化合物 M

ハロタンの鏡像異性体のうちの一つ

図 3－6



化合物 N　　化合物 O　　化合物 P　　化合物 Q

図 3－7

ク　下線部④に関して，芳香族化合物における配向性にはオルト・パラ配向性とメタ配向性がある。配向性に関する次ページの考察中の空欄［　う　］，［　か　］には適切な不等号を，［　え　］，［　き　］には適切な言葉を，［　お　］には当てはまる化合物を一つ，それぞれ答えよ。また，図 3－9 の空欄［　く　］～［　こ　］に当てはまる構造を，図 3－8 を参考にして描け。

〔配向性に関する考察〕

芳香族化合物にはトルエンやフェノール，アニソールなどがある。これらの化合物はそれぞれメチル基，ヒドロキシ基，メトキシ基がベンゼン環に結合している。ここで，ベンゼン環に直接結合している原子を A，その隣に結合している原子を B とする。例えばフェノールでは A =O，B=H である。これらのオルト・パラ配向性を示す芳香族化合物において，A と B の電気陰性度を比較すると，A [う] B である。そのため，A はベンゼン環へ電子を [え]，図 3－8 のような共鳴と呼ばれる量子力学的な重ね合わせの効果が起こる。なお，⟷は共鳴を表す。

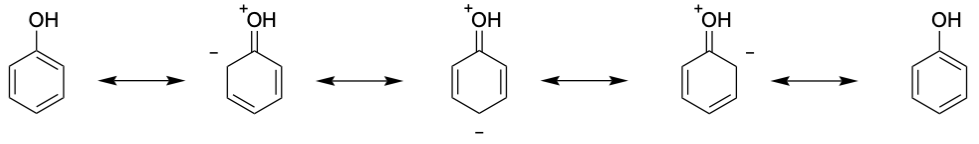


図 3－8　フェノールを例にした共鳴構造

この共鳴があることにより，オルト位とパラ位が負の電荷を持ち，オルト・パラ配向性を示すことになる。実際，ベンゼン環への置換反応は，正の電荷を持ったイオンなどによって引き起こされることがわかっている。

また，この理論では，[お] などがオルト・パラ配向性を示す理由を説明できないが，これは [お] において，ベンゼン環に結合している原子が，自身の非共有電子対をベンゼン環へ [え]，図 3－8 のような共鳴を起こすからであると解釈できる。

同様にニトロベンゼンなどのメタ配向性を示す芳香族化合物において，A と B の電気陰性度を比較すると，A [か] B である。そのため，A はベンゼン環から電子を [き]，図 3－9 のような，ベンゼン環を構成する炭素原子上に正の電荷が乗った構造を含む共鳴が起こる。これによって，メタ配向性を示すことになる。

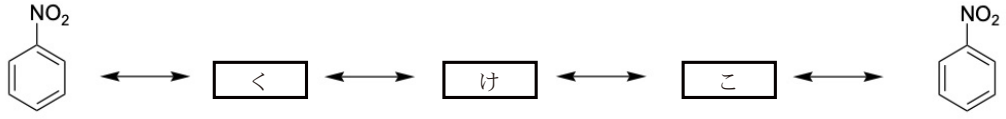


図 3－9　ニトロベンゼンを例にした共鳴構造

ケ　**問ク**に関連して，ベンゼンに陽イオン X^+を反応させて分子式 C_6H_5X の化合物を合成する反応の反応速度をv_1〔mol L^{-1} s^{-1}〕，フェノールに陽イオン X^+を反応させて分子式 C_6H_5OX の化合物を合成する反応の反応速度をv_2〔mol L^{-1} s^{-1}〕，ニトロベンゼンに陽イオン X^+を反応させて分子式 $C_6H_4NO_2X$ の化合物を合成する反応の反応速度をv_3〔mol L^{-1} s^{-1}〕，とするとき，v_1〜v_3の関係はどうなるか。以下の(1)〜(6)の中から選べ。また，それを選んだ理由を，図 3−8 と**問ク**で補った図 3−9 をふまえて説明せよ。

(1)　$v_1 < v_2 < v_3$　　(2)　$v_1 < v_3 < v_2$　　(3)　$v_2 < v_1 < v_3$

(4)　$v_2 < v_3 < v_1$　　(5)　$v_3 < v_1 < v_2$　　(6)　$v_3 < v_2 < v_1$

コ　化合物 R のように，3 つの異なる置換基を持つアミンにおいて，非共有電子対を 1 つの置換基と考えると，このアミンの窒素原子は 4 つの異なる置換基を持っており，不斉炭素原子ならぬ不斉窒素原子となりそうである。しかし，実際は化合物 R は鏡像異性体を持たず，窒素原子は不斉窒素原子とならない。しかし，化合物 S には鏡像異性体が存在し，窒素原子は不斉窒素原子となる。また，窒素原子上に正の電荷が乗っている陽イオン T でも，鏡像異性体が存在する。陽イオン T の鏡像異性体のうち片方を単離して遊離させたとしても，鏡像異性体のない化合物 U が得られる。以上の現象が起こる理由となる，非共有電子対を持つアミンが持つと推測される性質を簡潔に説明せよ。

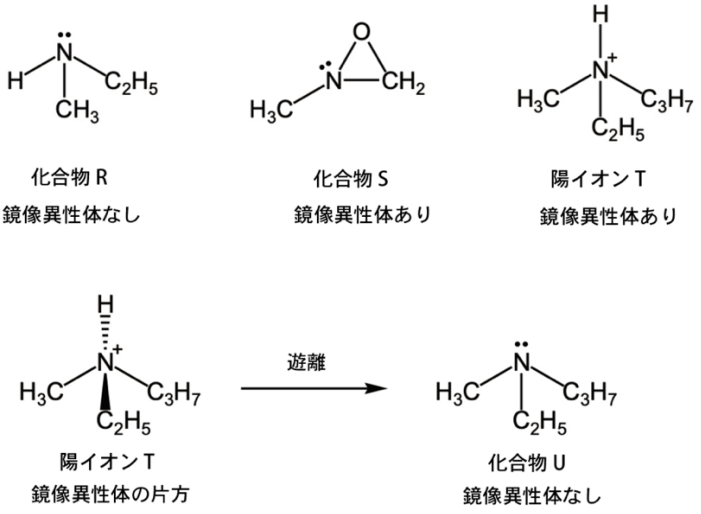


図 3−9　化合物 R，S の構造と陽イオン T から化合物 U の遊離

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）

計　算　用　紙

（切り離さないで用いよ。）