

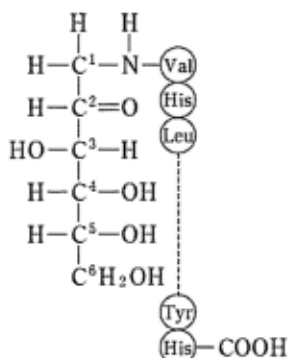
# 問題訂正指示書

12時 30分開始

教科(科目)名 【 化学 】

2

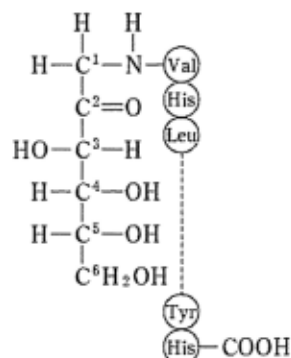
1. 問題冊子の17ページ：図2-1 安定型 HbA<sub>1c</sub>の構造式



( 誤 )

安定型 HbA<sub>1c</sub>

( 正 )



安定型 HbA<sub>1c</sub>

2. 問題冊子の18ページ：表2-1

( 誤 )

表2-1

| $t$ (日)               | 0     | 30    | 60   | 90   | 120  | 150  |
|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| HbA <sub>1c</sub> (%) | 14.10 | 10.10 | 8.10 | 7.10 | 6.60 | 6.60 |

( 正 )

表2-1

| $t$ (日)               | 0     | 30   | 60   | 90   | 120  | ... | 180  |
|-----------------------|-------|------|------|------|------|-----|------|
| HbA <sub>1c</sub> (%) | 10.60 | 8.60 | 7.60 | 7.10 | 6.85 | ... | 6.60 |

## 問題訂正指示書

12時 30分開始 教科(科目)名 【 化学 】

### 3. 問題冊子の19ページ：問6

以下の問題に差し替えてください。

**問6** 下線部(e)について、表2-1から安定型HbA<sub>1c</sub>の半減期を整数(日)で求めよ。ただし、安定型HbA<sub>1c</sub>の基準値からの増加分の濃度を[HbA<sub>1c</sub>]とすることに注意せよ。また、式(2)を用いて $t=15$ 日のときのHbA<sub>1c</sub>値を小数点以下第1位まで求めよ。必要に応じて $\sqrt{2}=1.41$ ,  $\log_e 2=0.69$ を用いよ。

③

### 4. 問題冊子の20ページ 5行目

( 誤 ) 400~800 nm

( 正 ) 400~750 nm

### 5. 問題冊子の20ページ：表3-1

最終行 (750~800 赤紫 緑) を削除する。

# 問題補足指示書

12時 30分開始 教科(科目)名 【 化学 】

## 問題補足

問題冊子の24ページ 2行目

「五員環」とは5個の原子からなる環構造のこと。

## 平成 31 年度入学者選抜個別(第 2 次)学力検査問題

# 理 科

### 注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. この冊子は、全部で 36 ページあり、第 1 ～ 3 ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
5. 入学志願票に選択を記載した 2 科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が 2 か所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机の上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

# 化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0    Li = 6.9    C = 12.0    N = 14.0    O = 16.0

Na = 23.0    Cl = 35.5    K = 39.1    Ca = 40.1    Cu = 63.5

Zn = 65.4    Ag = 108

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$      $\log_{10} 3 = 0.48$      $\log_{10} 7 = 0.85$      $\log_{10} 11 = 1.04$

$\log_{10} 13 = 1.11$      $\log_{10} 17 = 1.23$      $\log_{10} 19 = 1.28$      $\log_{10} 23 = 1.36$

$\log_e 10 = 2.30$  (e = 2.718)

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

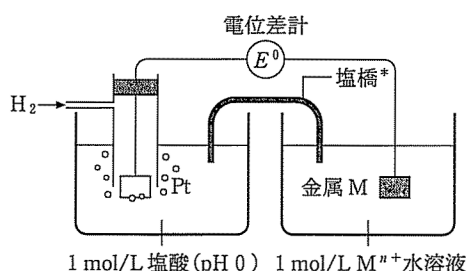
**1** 次の文を読み下の問に答えよ。

金属の陽イオンへのなりやすさは、25 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で水素が水素イオンになる性質の強さと比較して、数値で表すことができる。これを標準電極電位といい、電圧の単位(V)で表す。金属電極の標準電極電位を表1-1に示す。

表1-1 金属電極の標準電極電位

| 電池反応   | 標準電極電位(V) |
|--|-----------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$      | - 3.05    |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$      | - 2.71    |
| $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | - 0.76    |
| $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$  | 0(基準)     |
| $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | + 0.34    |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$      | + 0.80    |

標準電極電位を実験で求めるには、  
 図1-1に示すように、左側に標準水素電極、右側に求めたい金属電極との組み合わせで電池を作り、そのときの起電力が金属電極の標準電極電位となる。1つの電極とその周りの電解液からできた電極部を半電池といい、任意の2つの半電池の組み合わせで作った電池の起電力



\*塩の水溶液を寒天などで固めたもの。両電解液を電気的につなぐはたらきをする。

図1-1 標準電極電位の求め方

は、右側の半電池の標準電極電位から、左側の半電池の標準電極電位を差し引くことで求めることができる。

ダニエル電池の構成(電池式)は(-)Zn|ZnSO<sub>4</sub>aq|CuSO<sub>4</sub>aq|Cu(+)で表され、ダニエル電池の起電力は、表1-1の標準電極電位から  $E^0 = +0.34\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = 1.10\text{ V}$  として求めることができる。ただし、このときの起電力は電解質溶液中の Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> の濃度が 1 mol/L の場合の値であり、電解質の濃度に応じて起電力は変化する。理論的には、ネルンストの式を用いて起電力  $E$  を求めることができ、ダニエル電池では以下の式で与えられる。

$$E = E^0 - (0.059/n) \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} (25\text{ }^\circ\text{C}) \quad \dots\text{式}(1)$$

ここで  $E^0$  は標準起電力で、標準電極電位から求めた 1.10 V となる。また  $n$  はそれぞれの電極で起こる電子  $e^-$  を用いたイオン反応から消去された電子  $e^-$  の係数で、ダニエル電池では  $n = 2$  となる。

さらに、異なる金属  $M_1$ 、 $M_2$  で構成される電池において、金属イオンの価数が2価と1価の場合は、電池反応  $M_1 + 2M_2^+ \rightarrow M_1^{2+} + 2M_2 (n = 2)$  に対して、ネルンストの式は、

$$E = E^0 - (0.059/n) \log_{10} \frac{[\text{M}_1^{2+}]}{[\text{M}_2^+]^2} (25\text{ }^\circ\text{C}) \quad \dots\text{式}(2)$$

で与えられる。

金属の種類や電解液の濃度が電池の起電力にどのように関係するかを調べるために、亜鉛、銅、銀を用いて、以下の実験を 25 °C、 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$  にて行った。

(実験1) 3つのビーカーに1.0 mol/L 硫酸亜鉛水溶液, 1.0 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液, 1.0 mol/L 硫酸銀水溶液をそれぞれ100 mL入れて, それぞれ亜鉛板, 銅板, 銀板を浸して, 3つの半電池を作った。2つのビーカーの間を塩橋でつなぐことにより, 亜鉛と銅, 亜鉛と銀, 銅と銀の組み合わせで3種類の電池ができた。それぞれ図1-2のように電池(電池①~③)の起電力を電位差計で測定したところ, 表1-2の結果が得られた。

(実験2)別の3つのビーカーに, 0.10 mol/L 硫酸亜鉛水溶液, 0.10 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液, 0.10 mol/L 硫酸銀水溶液をそれぞれ100 mLずつ入れて, それぞれ亜鉛板, 銅板, 銀板を浸して半電池を作った。電解液が1.0 mol/Lの半電池と0.10 mol/Lの半電池を組み合わせると, 9通りの電池ができるが, 表1-2のように6つの電池(電池④~⑨)を作り, そのうちの⑥~⑨の起電力の結果を表1-2に記した。

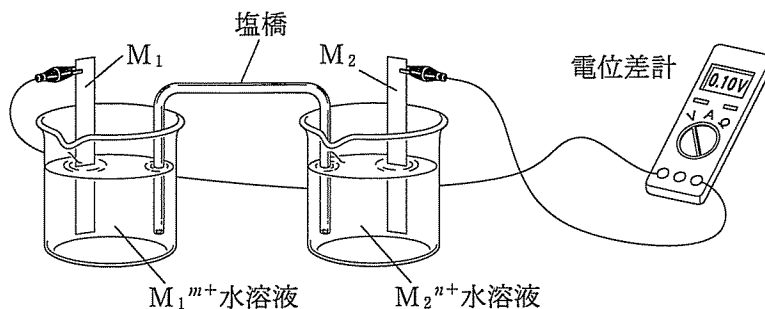


図1-2 電池の起電力の測定( $M_1$ ,  $M_2$ は任意の金属)

表 1-2 起電力の測定結果

| 電池 | 左 側                             | 右 側                             | 起電力    |
|----|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| ①  | Zn Zn <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Cu Cu <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | 1.10 V |
| ②  | Zn Zn <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Ag Ag <sup>+</sup> (1 mol/L)    | 1.56 V |
| ③  | Cu Cu <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Ag Ag <sup>+</sup> (1 mol/L)    | 0.46 V |
| ④  | Zn Zn <sup>2+</sup> (0.1 mol/L) | Cu Cu <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | ( ア )  |
| ⑤  | Zn Zn <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Cu Cu <sup>2+</sup> (0.1 mol/L) | ( イ )  |
| ⑥  | Zn Zn <sup>2+</sup> (0.1 mol/L) | Ag Ag <sup>+</sup> (1 mol/L)    | 1.59 V |
| ⑦  | Zn Zn <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Ag Ag <sup>+</sup> (0.1 mol/L)  | 1.50 V |
| ⑧  | Cu Cu <sup>2+</sup> (0.1 mol/L) | Ag Ag <sup>+</sup> (1 mol/L)    | 0.49 V |
| ⑨  | Cu Cu <sup>2+</sup> (1 mol/L)   | Ag Ag <sup>+</sup> (0.1 mol/L)  | 0.40 V |

M|M<sup>m+</sup> : 金属板 | 電解液中の金属イオン(その濃度)

(実験 3) 1.0 mol/L 硫酸銀水溶液を 2.0 mol/L アンモニア水で正確に 10 倍に希釈した。この溶液を電解液としてビーカーに準備し、銀板を浸して、左側の半電池とした。右側には、0.10 mol/L 硫酸銀水溶液に銀板を浸した半電池を置き、これらの 2 つを組み合わせる構成される電池⑩の起電力を測定した。

問 1 Ag, Cu, Zn, H<sub>2</sub>, Li をイオン化傾向の高い順番に並べかえよ。

問 2 銅と銀の組み合わせで作った電池の構成(電池式)と化学反応式を示せ。ただし、イオン式は用いないこと。電池の構成(電池式)の書き方は、文中のダニエル電池を参照すること。塩橋を用いた場合は、一般的には 2 本の縦線 || を用いることになっているが、ここでは 1 本線 | で代用してよいものとする。

問 3 表 1-2 の空欄(ア)と(イ)を埋めよ。



問 4 (1) 電池②と電池⑦の起電力を比べると、電池⑦の方が 0.06 V 低い。その理由を述べよ。

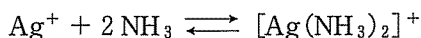
(2) 左側に 0.10 mol/L 電解液の銅電極、右側に 0.10 mol/L 電解液の銀電極を組み合わせた電池の起電力は、左右の電解液が 1 mol/L のときに比べてどうなるか。(ア)~(ウ)から 1 つ選び、その理由を答えよ。

(ア) 高い                      (イ) 同じ                      (ウ) 低い

問 5 左側に 1.0 mol/L 電解液の銀電極、右側に 0.10 mol/L 電解液の銀電極を組み合わせて、起電力を測定した。このときの起電力は次のどれになるか。次の中から 1 つ選べ。解答欄には記号のみを記せ。

(ア) -0.06 V    (イ) -0.03 V    (ウ) 0.00 V    (エ) 0.03 V    (オ) 0.06 V

問 6 実験 3 で電池⑩の左側の電解液中の銀イオンはアンモニアと錯イオンを形成する。



この平衡式に質量作用の法則もしくは化学平衡の法則をあてはめると、

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K = 1.7 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2}$$

の関係式が成り立つ。ここで、 $K$  は平衡定数で、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$  はジアンミン銀(I)イオンのモル濃度、 $[\text{Ag}^+]$  は遊離の銀イオンのモル濃度、 $[\text{NH}_3]$  は遊離のアンモニアのモル濃度を表す。

アンモニアの揮発による減少はないものとして、電解液中の  $[\text{NH}_3]$  と  $[\text{Ag}^+]$  をそれぞれ mol/L の単位を用いて有効数字 2 桁で答えよ。ただし、アンモニアは  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  と一部  $\text{NH}_4^+$  が生じるが、ここではその影響は無視してよいものとする。計算の際、電解液中の銀イオンはほとんど錯イオンになっていることに注意せよ。

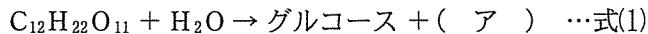
問 7 実験 3 における電池⑩の起電力を V の単位で小数点以下第 2 位まで求めよ。



2 次の文を読み下の間に答えよ。

< 血糖 >

砂糖は甘みをもつ調味料であり、主な成分はスクロース(ショ糖)  $C_{12}H_{22}O_{11}$  である。スクロースは二糖類であり、食物とともに摂取された後、小腸壁の酵素で式(1)に従って加水分解され、2種類の単糖になる。



加水分解後、単糖は小腸から吸収される。(ア)は生体への毒性があるため、肝臓ですみやかに代謝される。グルコースは血液中に比較的長時間とどまるため、血液中グルコース濃度が血糖値とされている。清涼飲料水は多量の砂糖を含むことがある。通常(ア)の大きさ(200 mL)の缶コーヒーは、100 mLあたり約7 gの砂糖を含み、飲用後に血中のグルコース濃度(血糖値)を上昇させる。

血糖値が高くなりすぎると、糖尿病となり、血管障害や糖尿病性昏睡を引き起こすこともある。一般に健康なヒトでは高血糖状態を避けるための対策がある。血糖値が高い場合、膵臓からインスリンが分泌され、グルコースが肝臓などに取り込まれ、血糖値を下げる。また、糖尿病治療のために血糖値を下げる薬も使用される。血糖値は食事の影響をうけて変動している。血糖値は血液 100 mL 中に含まれるグルコースの質量を mg の単位で表したものである。1 dL は 100 mL であり、空腹時血糖値 126 mg/dL 以上、随時血糖値(任意の時間の血糖値)で 200 mg/dL 以上は糖尿病型とされる。

< 糖化ヘモグロビンの生成 >

ヘモグロビン(Hb)は赤血球中に含まれるタンパク質である。ヒト Hb では 2本の  $\alpha$  鎖と 2本の  $\beta$  鎖で作られたヘモグロビン A (HbA) が大部分を占める。HbA<sub>1c</sub> はグルコースが HbA の  $\beta$  鎖 N 末端のアミノ酸の**パリン**に非酵素的化学反応で安定的に結合した糖化ヘモグロビンである。高血糖状態が持続すると、図 2-1 のように HbA<sub>1c</sub> が生成する。この反応機構はメイラード反応と呼ばれ、

最初は不安定型 HbA<sub>1c</sub> が生成し、アマドリ (Amadori) 転位後、安定型 HbA<sub>1c</sub> となる。<sup>(c)</sup> この安定型 HbA<sub>1c</sub> は糖尿病の診断や血糖値のモニターに用いられる。HbA<sub>1c</sub> 値は HbA の存在量に対する安定型 HbA<sub>1c</sub> の存在量の比率で示され、単位は百分率 (%) である。つまり、HbA<sub>1c</sub> 値が 5.8 % というのは、血液中の HbA のうち 5.8 % が安定型 HbA<sub>1c</sub> に変化していることを示す。HbA<sub>1c</sub> 値の基準値の上限は 6.5 % であり、6.5 % を超えると糖尿病型とされる。

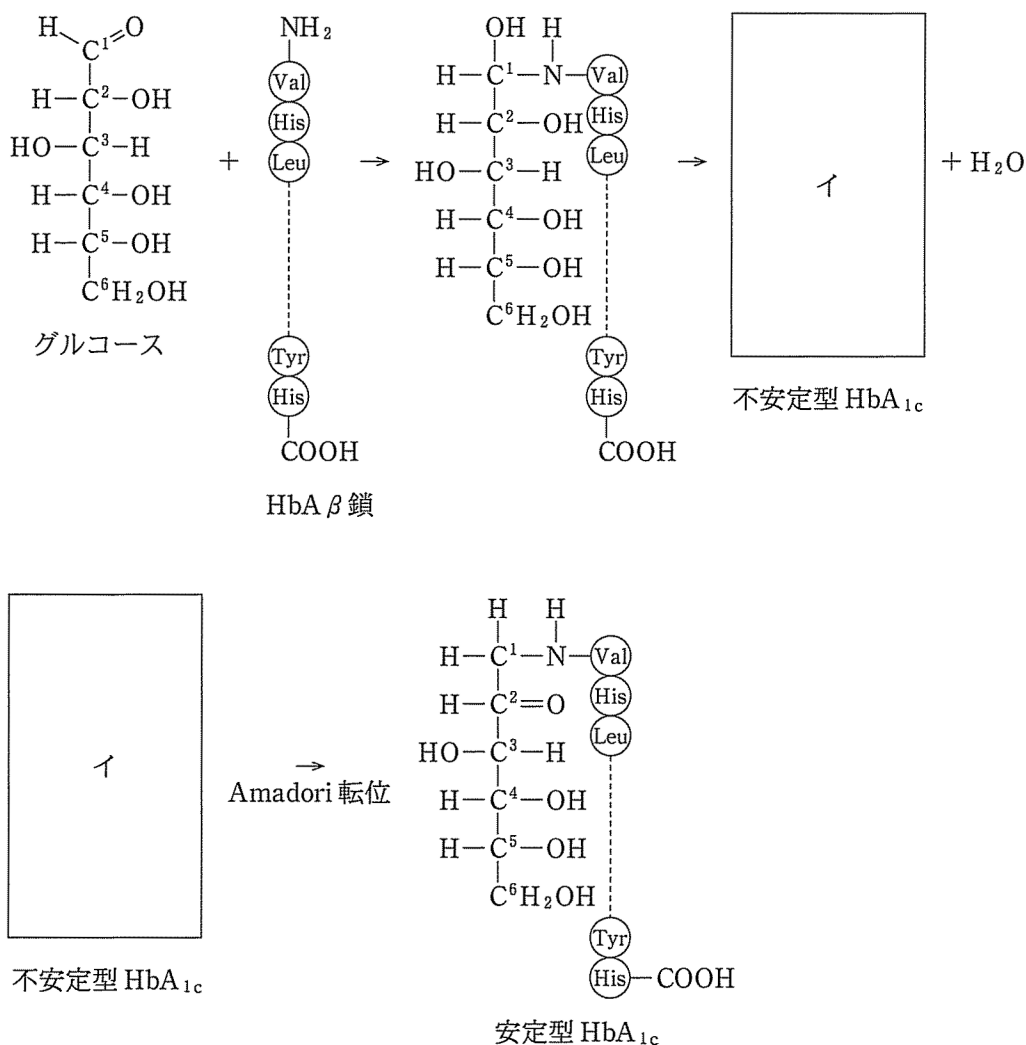


図 2-1 糖化ヘモグロビンの生成機構(ヘモグロビンは β 鎖以外は省略)

<安定型 HbA<sub>1c</sub> の分解>

糖尿病患者の血糖値が高血糖状態からほぼ正常化した場合、安定型 HbA<sub>1c</sub> はすぐには分解しないため、血糖値よりも時間的に遅れて、HbA<sub>1c</sub> 値が指数関数的に減少して、基準値に到達する。安定型 HbA<sub>1c</sub> の基準値からの増加分の濃度を [HbA<sub>1c</sub>] とすると、安定型 HbA<sub>1c</sub> の分解は次の式に従うことがわかっている。

$$\text{HbA}_{1c} \xrightarrow{k} \text{HbA}_{1c} \text{ の分解産物}$$

$$\log_e [\text{HbA}_{1c}] / [\text{HbA}_{1c}]_0 = -k \times t \quad \cdots \text{式(2)}$$

ただし、時間  $t$  における安定型 HbA<sub>1c</sub> の基準値からの増加分の濃度を [HbA<sub>1c</sub>],  $t = 0$  の時の濃度を [HbA<sub>1c</sub>]<sub>0</sub>, 速度定数を  $k$  とする。

ある患者は血糖値が 280 mg/dL であり、糖尿病と診断された。抗糖尿病薬やインスリン投与により、約 1 週間で血糖値はほぼ基準値(基準値よりやや高い治療の目標値)に近づいた。以降も治療を継続し、このほぼ基準値が保たれた。この患者の血糖値がほぼ基準値になった日を  $t = 0$  として、HbA<sub>1c</sub> 値の変動を表 2-1 に示す。

表 2-1

| $t$ (日)                  | 0     | 30    | 60   | 90   | 120  | 150  |
|--------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| HbA <sub>1c</sub><br>(%) | 14.10 | 10.10 | 8.10 | 7.10 | 6.60 | 6.60 |

治療継続によって、この患者の HbA<sub>1c</sub> 値は基準値上限近くの 6.6 % に到達していることがわかった。[HbA<sub>1c</sub>] が初濃度 [HbA<sub>1c</sub>]<sub>0</sub> の  $\frac{1}{2}$  にある時間を安定型 HbA<sub>1c</sub> の半減期とする。表 2-1 から安定型 HbA<sub>1c</sub> の半減期がわかる。  
(e)

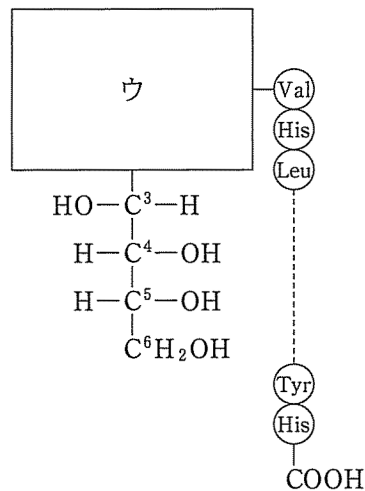
問 1 (1) 図 2-1 のグルコース中の炭素原子 C<sup>1</sup>~C<sup>6</sup> の中で、不斉炭素原子をすべて答えよ。

(2) (ア) の名称と鎖状構造の構造式を書け。

問 2 下線部(a)について、この缶コーヒー 1 缶(200 mL)は、100 mL あたり 7.00 g のスクロースを含み、すべてのスクロースが式(1)に従って加水分解され、血中グルコース(血糖)になったとして、成人の血液量を 5.00 L とすると、増加する血糖値(mg/dL)はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

問 3 下線部(b)について、バリンはイソプロピル基を有する分子式  $C_5H_{11}NO_2$  のアミノ酸である。構造式を書け。

問 4 下線部(c)の不安定型 HbA<sub>1c</sub> (図 2-1 の空所イ) の構造式の一部を下に示す。構造式の中のウを完成せよ。



問 5 下線部(d)の Amadori 転位は以下のように説明される。文中の(エ), (オ)に入る用語を書け。

炭素 C<sup>2</sup> に結合する水素 H と(エ)基の水素 H が炭素 C<sup>1</sup> と窒素 N へ再配置され、カルボニル基を持つ(オ)である安定型 HbA<sub>1c</sub> を緩徐に生成する。

問 6 下線部(e)について、表 2-1 から安定型 HbA<sub>1c</sub> の半減期を整数(日)で求めよ。ただし、安定型 HbA<sub>1c</sub> の基準値からの増加分の濃度を [HbA<sub>1c</sub>] とすることに注意せよ。また、式(2)を用いて  $t = 10$  日の際の HbA<sub>1c</sub> 値を小数点以下第 1 位まで求めよ。必要に応じて  $10^{-0.1} = 0.79$  を用いよ。

3 次の文を読み、下の問に答えよ。設問は 25℃、 $1.013 \times 10^5$  Pa において行うものとする。

私たちの身の回りには様々な色をもつ物質が存在している。物質の色が見える理由は、光と物質との相互作用から説明することができる。光は電磁波の一種であり、私たちの目に見える光(可視光)は、波長がおおよそ 400~800 nm(ナノメートル、 $10^{-9}$  m)である。

物質の色が見える仕組みの 1 つは、物質が可視光を吸収することで起こる。固体の物質に白色光(太陽光や蛍光灯の光のように、様々な波長の光が含まれた光)を当てたとき、物質が白色光の中のある特定の波長領域の可視光を吸収すると、その他の吸収されない可視光を反射する。これを人間の目が色として認識する。物質が吸収する光の色と人間の目が認識する色の間には、表 3-1 に示したような補色の関係がある。例えば、青く見える物質は、主に黄色の光を吸収する物質(色素)を含んでいるので、人間の目はそれ以外の残った光を、黄色の補色である青色として認識する。物質が液体の場合は、液体に吸収されずに透過してきた光の色を液体の色と認識する。可視光よりも短い波長の紫外線や長い波長の赤外線の色を物質が吸収した場合は、残りの光は白色光のままとなるため、物質が固体の場合は白色光の反射によって白色に見え、物質が液体の場合は無色に見える。

表 3-1 光の波長と色の関係

| 吸収する光の波長(nm) | 吸収する光の色 | 観察される色(補色) |
|--------------|---------|------------|
| 400~435      | 紫       | 緑黄         |
| 435~480      | 青       | 黄          |
| 480~490      | 緑青      | 橙          |
| 490~500      | 青緑      | 赤          |
| 500~560      | 緑       | 赤紫         |
| 560~580      | 黄緑      | 紫          |
| 580~595      | 黄       | 青          |
| 595~610      | 橙       | 緑青         |
| 610~750      | 赤       | 青緑         |
| 750~800      | 赤紫      | 緑          |

物質がどのような波長の光を吸収するかは、その分子構造と深い関係がある。光を吸収する分子構造の1つとして、炭素原子どうしあるいはその他の構成原子との間の二重結合および単結合が交互に連なった構造が挙げられ、このような構造を「共役系」という。共役系中の二重結合をつくる電子は単結合部分も含めて共役系全体に広がって分布している。表3-2に様々な長さの共役系を有する直鎖状炭化水素とそれらが最大に吸収する光の波長(吸収極大波長： $\lambda_{\max}$ )を示した。共役系に含まれる二重結合(共役二重結合)の数  $n$  の増大とともに、吸収極大波長は長波長側に移動し、各化合物は吸収極大波長に応じた色を呈す。ただし、実際には物質が吸収する波長には幅があるが、本問題では吸収極大波長のみが呈色に影響するものとする。このような現象は、鎖状化合物に限ったことではなく、表3-3に示したように、ベンゼン、ナフタレン、及び3個のベンゼン環が直線状に連なったアントラセンのような共役系を有する環状化合物でも同様に見られ、吸収極大波長は化合物ごとに固有の値を示す。共役系を含む身近な物質の例として、ニンジンやカボチャなど緑黄色野菜に多く含まれる $\beta$ -カロテン(図3-1)やトマトに含まれるリコペンが挙げられる。これらは抗酸化作用などを有す天然色素である。また、 $\beta$ -カロテンは生体内でビタミンAに変換されるため、プロビタミンAとも呼ばれる。ビタミンAは視覚や皮膚・粘膜の維持などに重要な役割を果たし、欠乏すると夜盲症(夜間の視力障害)になることが知られている。pH指示薬として使われるフェノールフタレインやメチルオレンジも共役系を含む色素である。


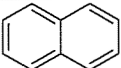
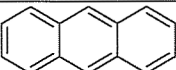


表 3-2 共役系を有する直鎖状炭化水素と吸収極大波長 ( $\lambda_{\max}$ )

| $n$ | 化合物名       | 分子式            | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|-----|------------|----------------|-----------------------|
| 1   | エチレン       | $C_2H_4$       | 165                   |
| 2   | ブタジエン      | $C_4H_6$       | 217                   |
| 3   | ヘキサトリエン    | $C_6H_8$       | 268                   |
| 4   | オクタテトラエン   | $C_8H_{10}$    | 304                   |
| 5   | デカペンタエン    | $C_{10}H_{12}$ | 334                   |
| 6   | ドデカヘキサエン   | $C_{12}H_{14}$ | 364                   |
| 7   | テトラデカヘプタエン | $C_{14}H_{16}$ | 390                   |
| 8   | ヘキサデカオクタエン | $C_{16}H_{18}$ | 410                   |
| 10  | イコサデカエン    | $C_{20}H_{22}$ | 450                   |

$n$  : 共役系に含まれる二重結合 (共役二重結合) の数

表 3-3 共役系を有する環状化合物と吸収極大波長 ( $\lambda_{\max}$ )

| 化合物名   | 構造式   | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|--------|---|-----------------------|
| ベンゼン   |  | 255                   |
| ナフタレン  |  | 286                   |
| アントラセン |  | 375                   |

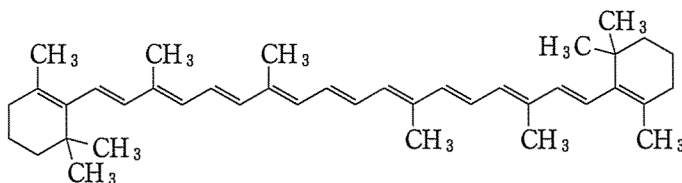


図 3-1  $\beta$ -カロテンの構造式

問 1 表 3-2 について、以下の問いに答えよ。

- i) ヘキサトリエン(融点  $-12^{\circ}\text{C}$ 、沸点  $79^{\circ}\text{C}$ )について、表 3-1 を参考にして示す色を答えよ。
- ii) イコサデカエンについて、表 3-1 を参考にして示す色を答えよ。
- iii) ヘキサトリエン(1,3,5-ヘキサトリエン)の幾何異性体の構造式をすべて示せ。

問 2 5 個のベンゼン環が直線状に連なったペンタセン  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$ ) は、表 3-3 の化合物群と同様に、含まれるすべての二重結合が共役二重結合である。ペンタセンの構造式を表 3-3 の表記にならって記せ。また、ペンタセンの示す色を答えよ。

問 3 下線部(a)および図 3-1 について、 $\beta$ -カロテンは小腸上皮細胞の酵素の作用により酸化的に開裂され、2 分子のレチナールに変換される。さらに、レチナールが還元されるとレチノールと呼ばれる、第一級アルコールが生成する。レチノールは  $330 \text{ nm}$  付近に吸収極大波長を示す。他方、レチナールが酸化されるとカルボン酸であるレチノイン酸が生成する。レチナール、レチノール、レチノイン酸はいずれもビタミン A として機能する。

- i) レチナールの構造式を図 3-1 の表記にならって記せ。
- ii) レチノールの分子式を示せ。
- iii) レチノイン酸の分子式を示せ。

問 4 下線部(b)について、フェノールフタレインは酸性条件下では、図 3-2 に示した構造 I をとり、無色である。塩基性条件下では、中央の五員環の C—O 結合が切れ、同時に二重結合の一部が移動し、H<sup>+</sup> が外れることにより、赤色を呈する構造 II となる。構造 II の構造式を完成させよ。

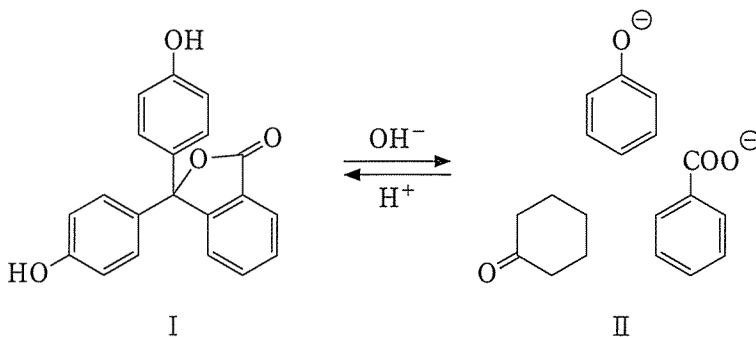
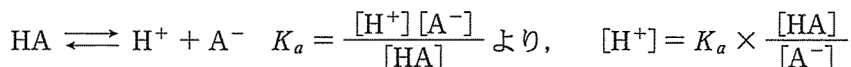


図 3-2

問 5 ある pH 指示薬を 1 価の酸 HA (フェノールフタレインの構造 I にあたる) で表すと、水溶液中で次の電離平衡となる。



ただし、 $K_a$  は HA の電離定数である。溶液中の  $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  の値が 10 を超えると溶液は HA の色を示し、 $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$  の値が 0.10 より小さくなると溶液は  $\text{A}^-$  の色を示す。したがって、 $\boxed{\text{ア}} \leq [\text{HA}]/[\text{A}^-] \leq \boxed{\text{イ}}$  の範囲では HA と  $\text{A}^-$  の色が同時に現れ、これを指示薬の変色域と呼ぶ。

i) ア、イに当てはまる数値を記入せよ。

ii) フェノールフタレインの電離定数  $K_a$  は  $3.2 \times 10^{-10}$  mol/L である。

フェノールフタレインの変色域の pH の範囲を小数点以下第 1 位まで求めよ。

