

前期日程試験

平成 24 年度医学科入学試験問題

# 化 学

〔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ない。
- 2 解答用紙に受験番号を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、10 ページからなっている。落丁、乱丁及び印刷不鮮明な箇所等があれば、手を上げて監督者に知らせなさい。
- 4 この問題冊子の白紙と余白は、適宜下書きに使用してもよい。
- 5 解答は、すべて別紙「解答用紙」の指定された場所に記入すること。
- 6 この問題冊子は持ち帰ること。

化 学

< 正 誤 表 >

◆問題冊子

▶ ①の表1中

【誤】 式量(g/mol)

【正】 式量 ※ 「(g/mol)」を削除

▶ ③の問題文「実験2-2」の文章中(9頁14行目)

【誤】 化合物Mの分子式は  $C_{12}H_{18}O_4$  であった。

【正】 化合物Mの分子式は  $C_{10}H_{18}O_4$  であった。

◆解答用紙

③〔6〕

【誤】 化合物X

【正】 未知試料X

1 アルカリ金属の単体は他の金属と比較して、軟らかくて融点が高いという特徴を持っている。ナトリウムの性質に関する次の文章を読んで、設問〔1〕～〔5〕に答えなさい。各反応は理想的に進行したとする。気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、大気圧  $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$  とする。H、O の原子量はそれぞれ 1.0、16 とする。計算問題はすべて計算過程を示し、有効数字は 2 桁で答え、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$  とせよ。

表 1 にナトリウム単体と塩化ナトリウムの性質をまとめた。図 1 は溶融した塩化ナトリウムから電気分解によってナトリウムを生産するための特殊な装置の概略図である。

表 1

|                                | ナトリウム                    | 塩化ナトリウム  |
|--------------------------------|--------------------------|--|
| 式量 (g/mol)                     | 23                       | 59   |
| 標準条件下での密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.97                     | 2.2  |
| 結晶構造                           | 体心立方格子                   | 面心立方格子   |
| 格子一片の長さ (nm)                   | 0.43                     | 0.56   |
| 融点 (°C)                        | 98                       | 801  |
| 構成粒子の半径 (nm)                   | $r(\text{Na}) = \square$ | $r(\text{Na}^+) = 0.12$<br>$r(\text{Cl}^-) = 0.16$ |

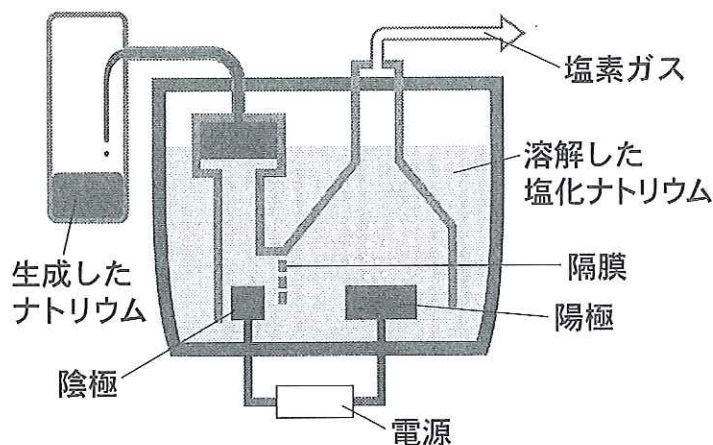


図 1

図2の装置は大気圧の下におかれている。容器は水3.6gが入っており、滑らかに動くフタおよび容器との熱の出入りはないものとする。この時の容器内の温度は、27℃であった。ナトリウム単体0.46gを素早く投入し速やかにフタをして、設置したところ気体が発生し、図2の右のようになった。反応開始時にはフタと液面の間に気体は存在しないとする。水の気化熱は、41 kJ/mol とする。

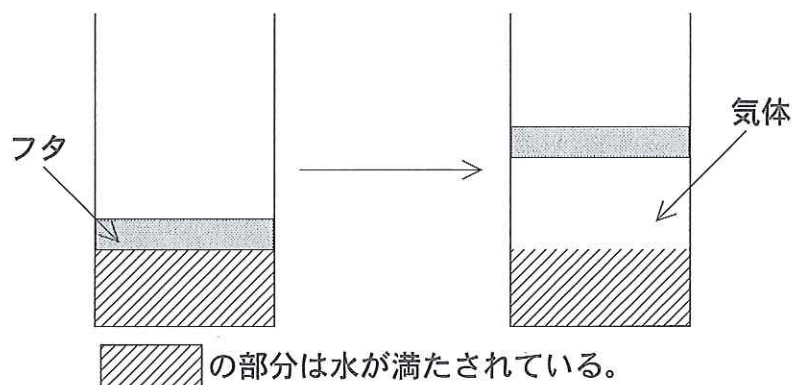


図 2

反応終了後、容器内の温度は77℃で平衡に達していた。この温度での水の蒸気圧は、 $4.2 \times 10^4$  Pa である。反応させた容器から液体を2.0g抜き取り、熱を加えて温度上昇を測定したところ、温度を5℃上昇させるのに45Jの熱量が必要であった。

### 設 問

- [1] ナトリウムの半径を計算して求め、ナトリウムイオン半径との違いについて説明せよ。構成粒子は球であり、最短距離にある構成粒子は互いに接触することとせよ。
- [2] 図1の装置はナトリウム単体の生成と回収が効率よく行える仕組みを備えている。効率よく回収するための仕組みのうち、一つを説明しその仕組みが有効である理由を書きなさい。
- [3] 図2において、発生した気体と水蒸気を理想気体として、反応後の容器内の気体の体積を求めよ。ただし、発生した気体の反応溶液への溶解度は無視してよい。
- [4] 水蒸気が水から気化するのに必要とした熱量を求めよ。
- [5] 水と反応させた容器の液体の温度上昇に必要な熱量を求めよ。ただし熱による溶液温度上昇の比率は反応過程を通して一定だったとする。



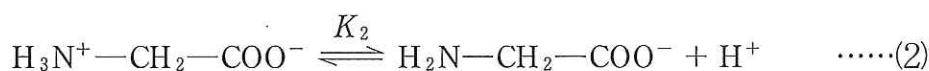
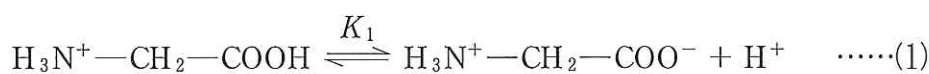
- 2 以下のアミノ酸・酵素に関する文章を読み、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。[A]は溶質 A のモル濃度 (mol/L) を表す。[H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>—CH<sub>2</sub>—COOH], [H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>—CH<sub>2</sub>—COO<sup>-</sup>], [H<sub>2</sub>N—CH<sub>2</sub>—COO<sup>-</sup>] はそれぞれ, [Gly<sup>+</sup>], [Gly<sup>±</sup>], [Gly<sup>-</sup>] と表わしてよい。数値は有効数字 2 桁で答えよ。

図 1 はアミノ酸の一般的な化学構造と部分の名称を示している。アミノ酸は同一分子内にアミノ基とカルボキシ基を持っているため、酸と塩基両者の性質を示す。

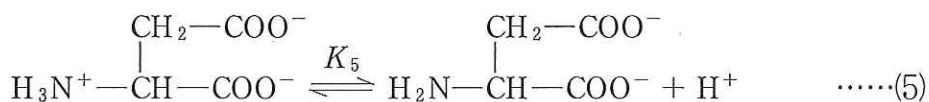
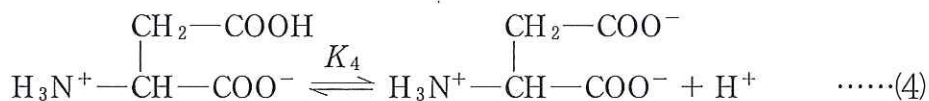
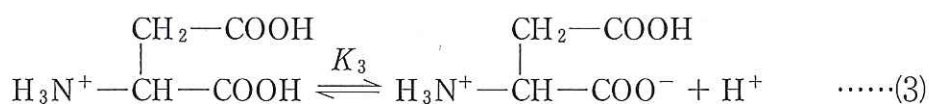


図 1

式(1), (2)はアミノ酸(a)の水溶液における酸・塩基反応を表している。pH に依存して、陽イオン, 陰イオン, 双性イオンの 3 種類の状態が存在する。これらの荷電状態間は平衡にあり, 各平衡定数をそれぞれ  $K_1$ ,  $K_2$  とする。これらの平衡混合物の電荷が全体として 0 になっているときの pH を等電点といい,  $pI$  と表す。 $pK_1 = -\log_{10}K_1$ ,  $pK_2 = -\log_{10}K_2$  と書くと,  $pI = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$  と表される。



式(3)~(5)に示されるアミノ酸(b)の塩酸塩の水溶液を強塩基で滴定したとき, 滴定反応は式(3)~(5)の順番にそって進行する。(ただし, 式中では塩基との中和反応を省略している。)側鎖のカルボキシ基と  $\alpha$ -カルボキシ基の酸としての強さは異なるため, アミノ酸(b)の水溶液では pH に依存して 4 種類の荷電状態が存在する。式(3)~(5)で表される平衡定数をそれぞれ  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_5$ , とする。



あるペプチド A を希塩酸により完全に加水分解すると、側鎖として図 2 の構造を持った 4 種類の異なるアミノ酸(a)~(d)を同じ物質質量ずつ持つことがわかった。

|     | (a) | (b)                  | (c)   | (d)   |
|-----|-----|----------------------|---|---|
| R = | H   | CH <sub>2</sub> COOH | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> |

図 2

ペプチド A を図 3 のような性質を持つタンパク質加水分解酵素 Y と Z で処理した。反応が完全に進行したのち、生成物を pH 7 の緩衝液に溶解した。溶解液をろ紙上で電気泳動を行い観察された結果を図 4 にまとめた。

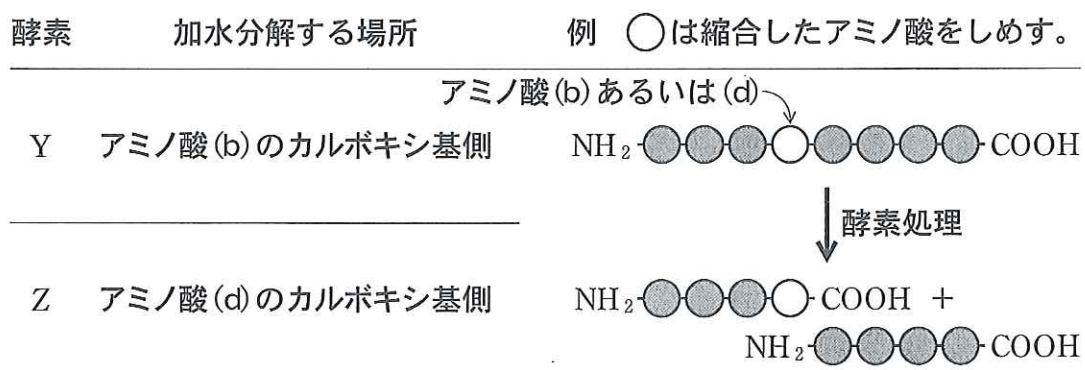
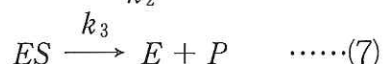
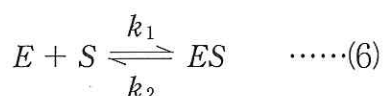


図 3

| 酵 素 | 名 前    | アミノ酸の<br>個数 | 電気泳動での<br>移動方向 | 不斉炭素の<br>個数 |
|-----|--------|-------------|----------------|-------------|
| な し | ペプチド A | 4           | 移動せず           | 4           |
| Y   | 生成物 1  | 2           | 陽 極            | 1           |
|     | 生成物 2  | 2           | 陰 極            | 3           |
| Z   | 生成物 3  | 3           | 移動せず           | 2           |
|     | 生成物 4  | 1           | 移動せず           | 2           |

図 4

一般的な酵素触媒反応では、まず酵素(E)と基質(S)とが結合して酵素基質複合体(ES)が形成され、ついで基質が生成物(P)に変換されると同時に酵素から離れる。式(6)、(7)は、この機構を反応式として表したものである。



酵素反応が式(6)、(7)に従うとき、反応速度  $V \left( = \frac{d[P]}{dt} \right)$  は式(8)で表すことができる。ここで、 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  はそれぞれ式(6)、(7)中に示した各反応過程の速度定数であり、 $[E]_T$  は反応に用いた酵素の濃度である。

$$V = \frac{k_3[E]_T[S]}{K_m + [S]} \quad \dots\dots(8) \quad K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad \dots\dots(9)$$

式(8)は酵素の量を一定にしたとき、酵素反応速度は基質濃度が高いほど大きくなるが、基質濃度がある濃度以上になると反応速度は一定値に近づくことを示している。その速度を最大反応速度といい、概要を図5に示す。この最大反応速度は式(8)において、 $[S]$  が  $K_m$  に比べて十分大きいとき、すなわち  $\frac{[S]}{K_m + [S]} \approx 1$  の時の値であり、最大反応速度  $V_{\max}$  は

$$V_{\max} = k_3[E]_T \quad \dots\dots(10)$$

と表される。

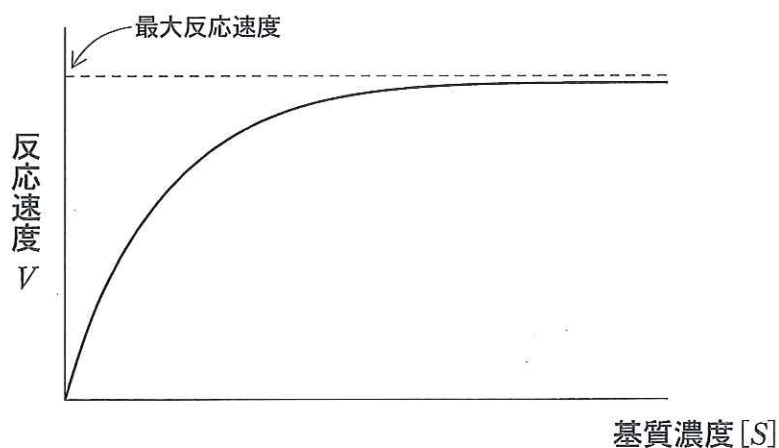


図 5

設 問

[1]  $pK_2$  を, pH とアミノ酸(a)のイオン濃度を用いて表せ。また,  $pK_2 = \text{pH}$  の時,  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$  と  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$  との濃度比を求めよ。

[2]  $\text{pH} = \frac{2}{3} pI$  における  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$  と  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  との濃度比を求めよ。

ただし,  $pK_1 = 2.3$ ,  $pK_2 = 9.7$  とする。また,  $10^{0.1} = 1.3$ ,  $10^{0.2} = 1.6$ ,  $10^{0.3} = 2.0$ ,  $10^{0.4} = 2.5$ ,  $10^{0.5} = 3.2$ ,  $10^{0.6} = 4.0$ ,  $10^{0.7} = 5.0$ ,  $10^{0.8} = 6.3$ ,  $10^{0.9} = 7.9$  とせよ。

[3] 以下の中から適切な大小関係を表しているものを下の(1)~(9)の記号で答え, その理由を示せ。

- |                                    |                                    |
|------------------------------------|------------------------------------|
| (1) $pK_3 = pK_4 = pK_5$           | (2) $pK_3 > pK_4 > pK_5$           |
| (3) $pK_3 < pK_4 < pK_5$           | (4) $pK_3 = pK_4 > pK_5$           |
| (5) $pK_3 > pK_4 = pK_5$           | (6) $pK_3 < pK_4 = pK_5$           |
| (7) $pK_3 = pK_4 < pK_5$           | (8) $pK_3 < pK_4$ かつ $pK_4 > pK_5$ |
| (9) $pK_3 > pK_4$ かつ $pK_4 < pK_5$ |                                    |

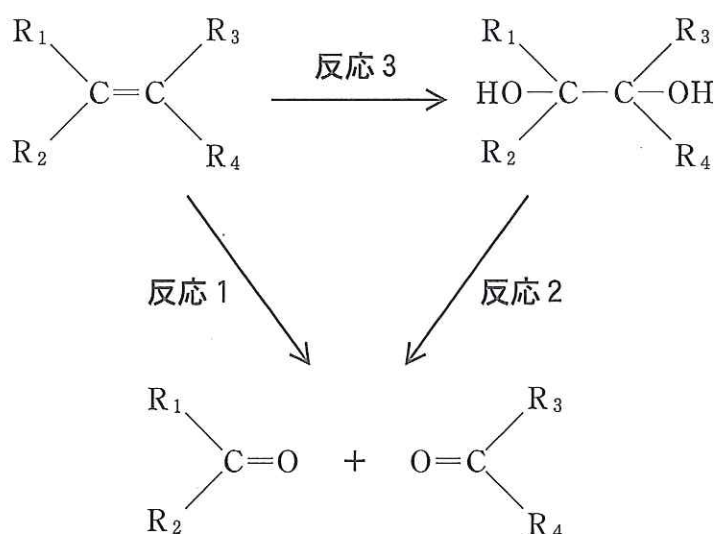
[4] ペプチド A の化学構造式をかきなさい。ただし荷電していない状態でのよい。



- [5] 酵素全体の濃度が一定の時, 反応速度が最大反応速度の  $\frac{1}{4}$  であるときの基質濃度  $[S]$  を  $K_m$  を用いて表せ。
- [6] 酵素 Y と Z を同じ酵素濃度・同一条件の下, 基質と混合した。その条件下で酵素 Y と Z は互いに同一の  $k_1$  と  $k_2$  であり, 酵素 Y の  $k_3$  は酵素 Z の  $k_3$  の 2 倍であった。解答欄の薄い実線のグラフが酵素 Y の基質濃度  $[S]$  に対する速度  $V$  のグラフとする時, 酵素 Z のグラフの概形を書き入れよ。

- 3 次の文章を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。ただし、原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $P = 31$ ,  $S = 32$  とする。

下の反応 1—3 では炭素間の二重結合から最終的に二つのカルボニル化合物が得られる。これらの反応を利用した実験 1, 2 を行った。なお,  $R_{1-4}$  が窒素を含む官能基である場合, その官能基は以降の反応の前後で変化しなかったものとする。



### 実験 1

1 mol の化合物 A は, 反応 1 を経て 2 mol の化合物 B を与えた。化合物 B は 酢酸カルシウムを空気を断って熱分解すると得られる化合物であった。

ア 化合物 C は反応 2 を経て, 化合物 D と化合物 E とを与え, これらは共に銀鏡反応を示した。化合物 E は化合物 D よりも分子量が小さかった。化合物 D は触媒を用いてエチレンを酸素で酸化して得られる化合物であった。<sub>イ</sub>

### 実験 2—1

未知試料 X を分析した結果、質量百分率は C : 69.1 % ; , H : 12.0 % , N : 5.8 % , O : 13.1 % であり、分子量は 243 であった。未知試料 X は反応 1 を経て、化合物 F と化合物 G とを与えた。未知試料 X は反応 2 を経て、化合物 H と化合物 I とを与えた。また、未知試料 X は反応 3 , 引き続いて、反応 2 を経ると、化合物 G , 化合物 H , 化合物 J を与えた。

これらの化合物のうち化合物 F , H , I , J は銀鏡反応を示したが、化合物 G は銀鏡反応を示さなかった。化合物 G , H , J をさらに酸化したところ、化合物 G は反応の前後で変化せず、化合物 H からは化合物 K が生成し、化合物 J からは化合物 L が生成した。

### 実験 2—2

化合物 L の分析を行った結果、分子式は  $C_6H_{10}O_4$  であり、直鎖状であることが判明した。化合物 L にエタノールを加え、触媒として少量の濃硫酸存在下で加熱して化合物 M を得た。化合物 M の分子式は  $C_{12}H_{18}O_4$  であった。

化合物 K の分子式は  $C_3H_7NO_2$  であり、タンパク質を構成するアミノ酸の一種であることが分かったが、平面偏光を回転させなかった。

化合物 G は分析の結果、分子式  $C_5H_{10}O$  を与えた。化合物 G を還元したところアルコールを含む化合物 N が生成した。化合物 N に不斉炭素原子は存在しなかった。

### 設 問

- 〔1〕 下線部ア、イの化学反応式を書きなさい。
- 〔2〕 化合物 A と C の構造式を書きなさい。
- 〔3〕 未知試料 X の分子式を求めなさい。
- 〔4〕 化合物 G , K , L の構造式をその構造式に決定した過程とともに書きなさい。
- 〔5〕 下線部ウの反応において、実際には化合物 L と化合物 M , 分子式  $C_8H_{14}O_4$  で表される化合物 O の 3 種類の化合物が得られる。これら 3 種類の混合物から化合物 M のみを取り出す方法を書きなさい。

〔6〕 未知試料 X の構造式を書きなさい。

〔7〕 未知試料 X は何種類の立体異性体が存在しえるか答えなさい。