

化学問題 I

次の文(A), (B)を読んで, 問1~問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (A) ダイヤモンドと黒鉛はいずれも炭素原子のみからなる物質であるが, 色, 硬さ, 電気伝導性など多くの性質がたがいに異なっている。このように, 同じ元素でできているのに性質の異なる物質のことを ア という。

図1は, ダイヤモンドと黒鉛の結晶構造を表したものである。ダイヤモンドの結晶は一辺が0.36 nmの立方体を単位とする構造をもつ。炭素原子の4個の価電子はすべて, 隣接する炭素原子とのC-C結合に使われ, それらすべてのC-C結合は等価である。黒鉛では, 4個の価電子のうち イ 個がダイヤモンドと同様なC-C結合に使われ, 炭素原子は正六角形の網目構造からなる平面状の層を

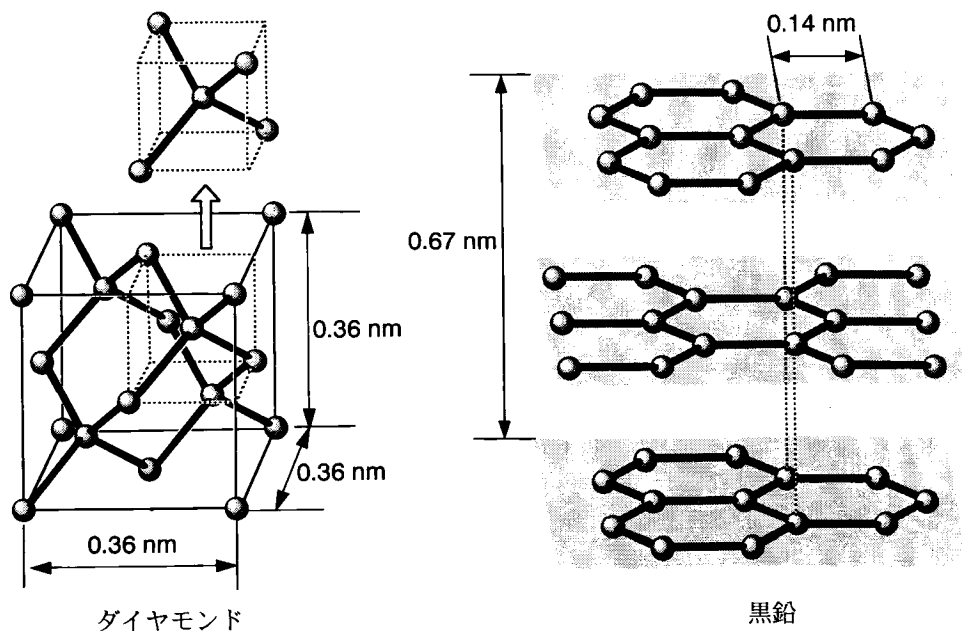


図 1

形成する。残りの価電子は層内を自由に動き回ることができる。層と層とは、**ウ**力によってゆるやかに結合している。このような、結晶構造や炭素原子間の化学結合の違いが、ダイヤモンドと黒鉛の間のさまざまな性質の違いを生み出している。

黒鉛とダイヤモンドは反応のしやすさも大きく異なる。黒鉛は空气中で加熱すると容易に燃焼するが、ダイヤモンドを燃焼させるには、酸素中で高温に加熱しなくてはならない。

(B) ダイヤモンドが炭素原子のみからなることを確かめるために、図2の装置を用いて、以下の実験を行った。

実験1 石英管の中に、あらかじめ^{ひょう}秤量したダイヤモンドの薄片を入れ、酸素を流しながら高温に加熱すると、ダイヤモンドは白熱した。

実験2 石英管を通った気体はすべて、濃度 0.0050 mol/l の水酸化バリウム水溶液 100 ml に通した。すると水溶液が白濁した。白熱したダイヤモンドが無くなったのち、酸素の流れを止めて静置すると、やがて白い沈殿が得られた。

実験3 上澄み液の 10 ml をとり、フェノールフタレイン溶液を数滴加えると赤色になった。これを、 0.010 mol/l の塩酸で滴定したところ、ちょうど 6.0 ml を加えたところで無色になった。これから、実験に用いたダイヤモンドに含まれる炭素の質量を求めると、あらかじめ秤量したダイヤモンドの質量と一致し、ダイヤモンドが炭素原子のみからなることが確かめられた。

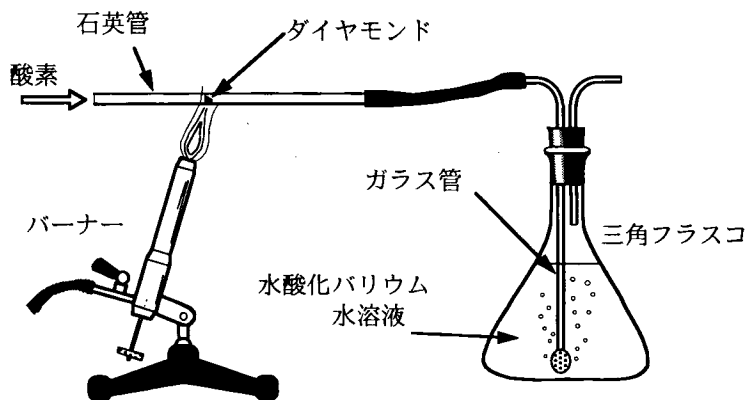


図 2

問 1 文中の **ア** ~ **ウ** に適切な語句または数字を記入せよ。

問 2 表 1 はダイヤモンドと黒鉛の性質を比較したものである。表中の **エ** , **オ** には適切な語句を, **a** ~ **e** には適切な数値を記入せよ。炭素の原子量は 12.0, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とする。 $\sqrt{3} = 1.7$ とせよ。結合エネルギーは次のとおりである。C-C 結合 : 357 kJ/mol, O=O 結合 : 498 kJ/mol, C=O 結合 : 804 kJ/mol。

表 1

	ダイヤモンド	黒鉛
色	無色	黒色
電気伝導性	エ	オ
炭素原子間の結合距離 (nm) (有効数字 2 けた)	a	0.14
密度 (g/cm ³) (有効数字 2 けた)	3.5	b
燃焼熱 (kJ/mol) (有効数字 3 けた)	c	394
12.0 g 中に含まれる結合をすべて切断 するのに必要なエネルギー (kJ) (有効数字 3 けた)	d	e

問 3 文(B)中の下線で示した現象を化学反応式で表せ。

問 4 文(B)の実験で用いたダイヤモンド小片の質量 (mg) を, 有効数字 2 けたで求めよ。ただし, ダイヤモンドは完全燃焼し, このとき生成した気体はすべて水酸化バリウムと反応したものとする。

化学問題 II

次の文を読んで、問1～問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。
ファラデー定数は 96500 C/mol ，気体定数は $0.082 \text{ l}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

イオン交換膜を用いた電気透析(電気分解)法は、海水の淡水化や製塩などに広く利用されている。これは、陽イオン交換膜が陽イオンのみを、陰イオン交換膜が陰イオンのみを透過することを利用している。この方法の原理を理解するために、図1に示す電解槽を用いて、実験A、Bを行った。電解槽は2枚の陽イオン交換膜と1枚の陰イオン交換膜で4室に仕切り、I室に炭素電極(陽極)、IV室に鉄電極(陰極)を装着した。

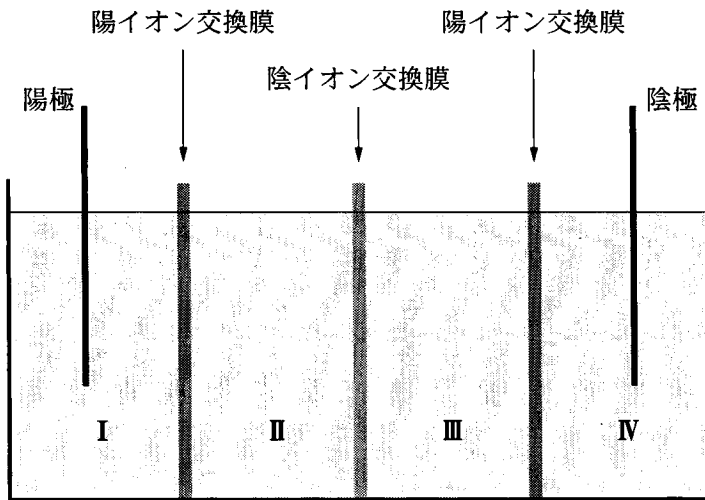


図 1

実験A 4つの室に0.10 mol/l塩化ナトリウム水溶液をそれぞれ2.0 lずつ入れ、一定の電流を通すと、陽極から気体 **ア** が、陰極から気体 **イ** が発生し、I室とIV室のpHが変化した。I室のpH変化は、このとき発生した気体の一部が、反応式 **ウ** に従って水と反応したことによるものである。

5.0時間通電後、IV室で発生した気体の全体積は、1.0 atm、20℃で、1.2 lであった。また、塩化ナトリウム濃度は、II室で **a** mol/l、III室で **b** mol/lになった。ただし、IV室で発生した気体は塩化ナトリウム溶液には溶けないものとする。

実験B I室とIV室に0.10 mol/l塩化ナトリウム水溶液を2.0 lずつ、II室とIII室に0.10 mol/l酢酸ナトリウム水溶液を2.0 lずつ入れた。酢酸ナトリウム水溶液はアルカリ性を示す。これは酢酸ナトリウムの電離で生じた酢酸イオンの一部が水と反応して、水酸化物イオンを生じるためである。実験Aと同電流値で同時間通電を行った後、各室の溶液のpHを測定すると、その値は次の大小関係を示した。

I室	エ	II室
II室	オ	III室
III室	カ	IV室

問 1 文中の **ア** ~ **ウ** に適切な化学式, あるいは反応式を記入せよ。

問 2 実験 A, B の電気透析に用いた電流は何アンペアか。数値を有効数字 2 けたで答えよ。

問 3 文中の **a** と **b** に適切な数値を小数点以下 2 けたで記入せよ。ただし, 水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。また, 各室の溶液の体積は変化しないものとする。

問 4 文中の下線部①と②を化学反応式で記せ。

問 5 濃度 0.10 mol/l の酢酸ナトリウム水溶液の pH を, 酢酸の電離定数 K_a (mol/l) と水のイオン積 K_w ($(\text{mol/l})^2$) を用いた式で記せ。ただし, 酢酸の濃度は十分小さく, 酢酸イオンの濃度は 0.10 mol/l と等しいとしてよい。

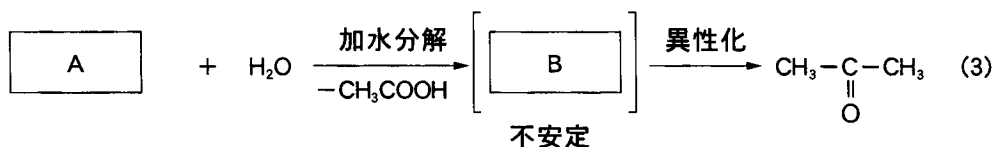
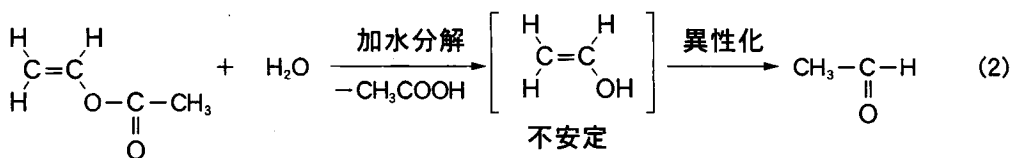
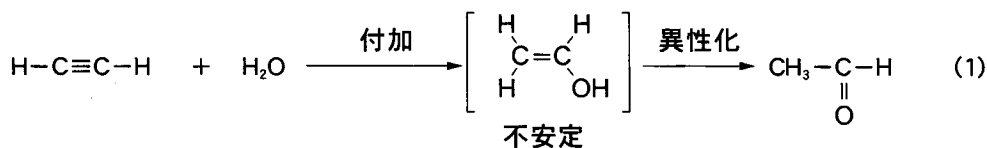
問 6 文中の **エ** ~ **カ** に大小関係を示す記号 $<$, $>$, $=$ のいずれかを記入せよ。

問 7 実験 B で, 電解後の II 室と III 室の pH の差の絶対値を有効数字 2 けたで答えよ。ただし, 水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。必要ならば $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。

化学問題 III

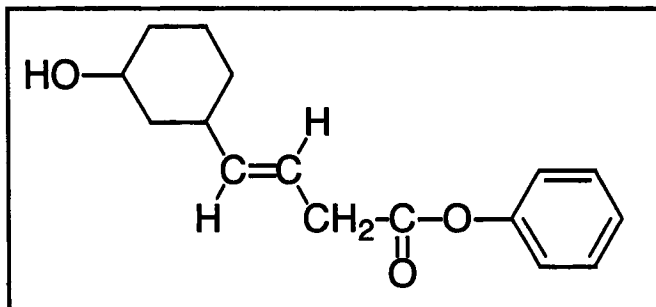
次の文(I)，(II)を読んで，問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (I) 炭素—炭素二重結合の炭素原子にヒドロキシル基が結合している構造をもつ化合物はエノールと総称されるが，一般に不安定で，カルボニル基をもつ安定な構造異性体(ケト形という)に変化する。ビニルアルコールは，最も単純なエノールであり，式(1)に示すように，硫酸水銀(II)を触媒とするアセチレンへの水の付加で生成するほか，式(2)のように，酸触媒による酢酸ビニルの加水分解でも生成するが，すぐにアセトアルデヒドに異性化する。また，式(3)に示すように酢酸エステルAを加水分解すると，エノールBが生成するが，すぐにアセトンに異性化する。



問 1 化合物AおよびBの構造式を、記入例にならって記せ。

記入例：



問 2 フェノールは、図1の破線で囲んだ部分構造に着目すると、エノール形の化合物である。しかし、異性化してケト形になる一般的なエノール形の化合物とは異なり、フェノールには特殊な条件下でのみケト形の異性体が存在することが知られている。図1の破線で囲んだ部分構造に対応する、フェノールのケト形異性体の構造式を、問1の記入例にならって記せ。

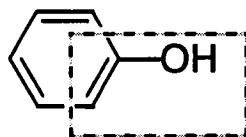
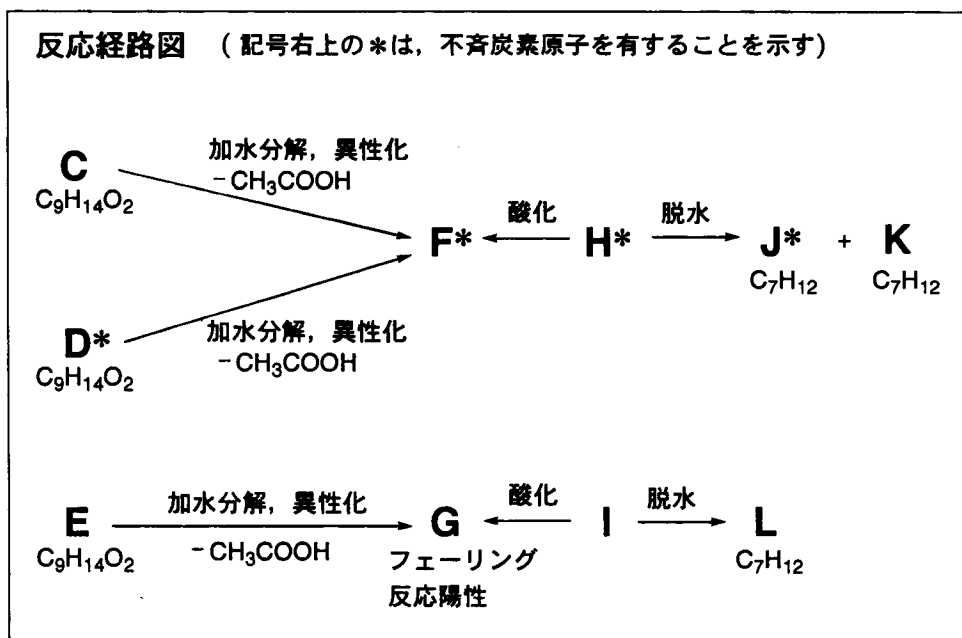


図 1

(II) 下の反応経路図に示したように、分子式 $C_9H_{14}O_2$ の六員環構造を有する酢酸エステル C、D および E を酸触媒存在下で加水分解すると、いずれも異性化をともなって、C および D からは化合物 F と酢酸が、E からはフェーリング反応に陽性の化合物 G と酢酸が得られた。また、F および G はシクロヘキサン骨格をもつアルコール H および I を酸化することでも得られた。H を酸性条件下で脱水させると、化合物 J と K の混合物になり、同様に I を脱水させると化合物 L のみを得られた。J、K および L はいずれも六員環構造と二重結合を有する分子式 C_7H_{12} の炭化水素であった。D、F、H および J は不斉炭素原子をもつのに対し、C、E、G、I、K および L は不斉炭素原子をもたない。



以下の問3～問5の構造式を、問1の記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。

問3 六員環構造と二重結合をもつ分子式 C_7H_{12} の炭化水素には4種類の構造異性体が存在する。これらの構造式をすべて記せ。

問4 アルコールHの構造式を記せ。

問5 C、DおよびEの構造式を記せ。

化学問題 IV

アミノ酸とペプチドに関する以下の文(A)～(C)を読んで、問1～問5に答えよ。
 解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(A) α -アミノ酸は図1の構造式で示され、一般にL型およびD型の一对の光学異性体が存在する。アミノ酸は水溶液中では数種のイオン構造をとり、それらの存在比は溶液のpHに依存する。^①

2個のアミノ酸分子の間で、一方の分子のカルボキシル基と他方の分子のアミノ基の部分により生じたアミド結合がペプチド結合である。複数のアミノ酸分子が、順次、ペプチド結合により結合した化合物をペプチド、多数重合したものを特にポリペプチドとよぶ。 α 炭素原子に結合したアミノ基をもつ末端がN末端、カルボキシル基をもつ末端がC末端である。

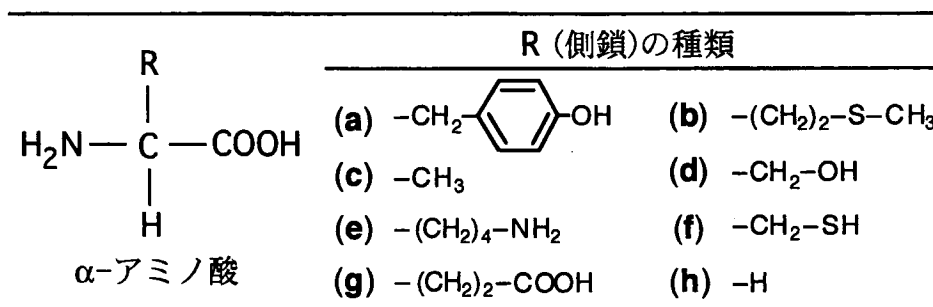


図 1

(B) 生体にひろく分布するグルタチオンは、(i) 鎖状トリペプチドで、図1に示したアミノ酸のうちの3つ(X, YおよびZ)から構成され、(ii) 通常のペプチド結合のほかに、図1のR(側鎖)に含まれる官能基が関与するアミド結合により、アミノ酸どうしが結合している。アミノ酸Xは分子間でジスルフィド結合を形成して2量体となることができる。^②(iv) アミノ酸Yは不斉炭素原子をもたない。(v) 1 molのアミノ酸Zを完全にエステル化するには、2 molのメタノールが必要である。(vi) グルタチオンを部分加水分解すると、アミノ酸XおよびYからなるジペプチド

が得られ、その N 末端はアミノ酸 X であった。(i)~(vi)の知見よりグルタチオンの構造式がわかる。

2 分子のグルタチオンは、ア されるとジスルフィド結合が形成されて 2 量体となり、この 2 量体は イ されると単量体に戻る。このような単量体と 2 量体の間の相互変換は、グルタチオンが生体内で機能するために必要な化学変化である。

(C) 複数のポリペプチドの間で架橋構造が形成されているタンパク質 P の、細胞内での合成過程を考える。まず 110 個の α -アミノ酸が、ペプチド結合により重合して、1 本のポリペプチドが合成される。次に、ある酵素により、A24 (最初に合成されたこのポリペプチドの N 末端から数えて 24 番目のアミノ酸を A24 と表す。以下同様。)と A25 の間のペプチド結合が加水分解され、大小 2 本のポリペプチドに切断される。このうち小さい方のポリペプチドは分解除去される。一方、大きい方のポリペプチド内では 3 つのジスルフィド結合が A31 と A96, A43 と A109, A95 と A100 の間で形成される。最後に、A53 と A54 の間、A89 と A90 の間のペプチド結合が、それぞれ別の加水分解酵素により切断される。

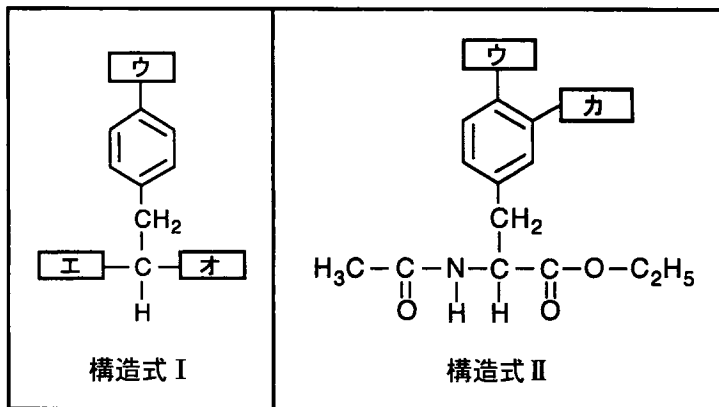
このようにペプチド結合の切断とそれにより生じたペプチド鎖の除去、およびジスルフィド結合の形成が順序正しく起こる過程を経て、複数のポリペプチドが架橋構造により連結された、特定の立体構造をもつタンパク質 P が完成する。^③

問 1 文中の **ア** , **イ** に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部①に関連してチロシンに関する次の文章(a), (b)を読み, 下の**構造式 I**, **構造式 II**中の **ウ** ~ **カ** に入るべき原子団を, 電離状態がわかるように記入せよ。チロシンの R (側鎖) は図 1 (a) に示している。

(a) チロシンの弱アルカリ性水溶液に二酸化炭素を充分吹き込んで, 溶液の pH を 6 (弱酸性) とした。この溶液中におけるチロシンの主要な電離状態は **構造式 I** で示される。

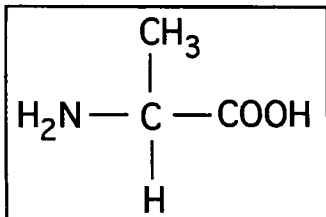
(b) チロシンのアミノ基をアセチル化し, さらにカルボキシル基をエステル化した化合物と, *p*-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化して得られるジアゾニウム塩を, 水酸化ナトリウム水溶液中 0℃ で反応させると橙色(だいたい色)の化合物が得られた。弱酸性条件下 (pH 6) でのこの化合物の主要な電離状態は **構造式 II** で示される。



問 3 下線部②に関連する(1), (2)の問いに答えよ。

(1) このジスルフィド結合によって形成された**アミノ酸 X**の 2 量体の構造式を, 記入例にならって記せ。ただし, 立体異性体は示さなくてよい。

記入例:



- (2) アミノ酸Xが、L型およびD型の混合物の場合、この2量体には何種類の立体異性体が存在するか。その数を記せ。

問 4 グルタチオンの構造式を、問3の記入例にならって記せ。ただし立体異性体は示さなくてよい。

問 5 下線部③に関連する(1)、(2)の問いに答えよ。

- (1) タンパク質Pの架橋構造として、最も適切な模式図を下の(あ)~(え)から選び、その記号を記せ。
- (2) (1)で選択した模式図において●で示した箇所に入るN末端のアミノ酸を記入例にならって記せ。(記入例：A25)

模 式 図

(あ)

(い)

(う)

(え)

ポリペプチド鎖は波線、ジスルフィド結合は太線で表しているが、それらの長さは、実際の分子の長さを反映するものではない。また、N末端アミノ酸は○または●で示し、C末端はCOOHで示している。