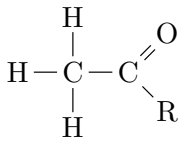
# 大阪医科薬科大学

2024 年度　一般選抜　化学

（2 科目　120 分）

**I** 次の文章を読み，問いに答えよ。必要な場合には次の値を用いよ。原子量 H：1，C：12，N：14，O：16

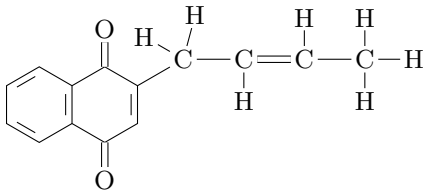
(1)　一般に二重結合を作っている原子の隣の炭素に結合した H は強い塩基が存在すると $H^+$ として外れることが知られている。図のような構造を持つ分子に NaOH と $I_2$ を作用させると，1 つの H が $H^+$ として外れ，$H^+$ の代わりに $I_2$ の 1 つの I が［　ア　］となって結合する。この反応がすべての H に対して繰り返された結果，［　a　］の構造式を持つ化合物 A が生成する。続いて NaOH によって化合物 A が加水分解され，［　b　］の構造式を持つ［　イ　］色の化合物 B が生成する。なお，C=O の C に隣接した R の原子に非共有電子対がある場合は $H^+$ が外れず，化合物 B が生成しない。



(2)　ベンゼンとプロペンを濃硫酸を用いて反応させるとクメンが得られる。クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドとしたのちに硫酸を作用させて分解すると［　ウ　］が得られる。［　ウ　］を混酸と反応させると 5 種類の化合物が得られるが，そのうち分子量が最小で *p*-位に置換基のある化合物を還元して生成した化合物に無水酢酸を作用させると，解熱・鎮痛作用を持つ分子量 151 の化合物 C が得られる。化合物 C の構造は［　c　］であり，ヨードホルム反応を示さない。

(3)　化合物 C は肝臓で酸化を受けて 2 つの H を失い，［　d　］の構造を持つ化合物 D となる。化合物 D は抗酸化物質グルタチオンと共有結合するため，グルタチオンの枯渇による肝障害が化合物 C の副作用として起こる。

問 1　ア～ウに適切な語句や化学式を入れ，a～d に構造式を右図にならって入れよ。なお，この構造式の書き方では環状構造の炭素の記号とそれに結合している水素は省略し，それ以外の水素は結合とともにすべて示している。

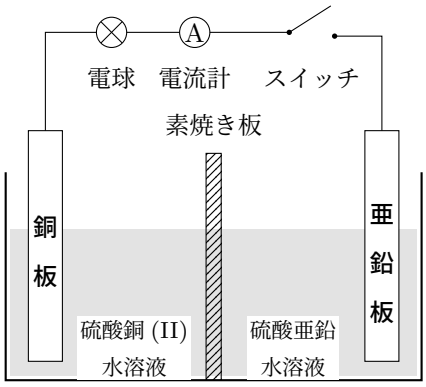


問 2　(2) の下線部の付加反応で生成する化合物は 2 種類が考えられるが，主にクメンが生成する。その理由を答えよ。

問 3　クメンヒドロペルオキシドが作られる際，–O–OH の構造がなぜその炭素原子に生成するかを説明せよ。

**II** 化学の教科書にはアボガドロ定数 $N_A$ や，ファラデー定数 $F$ の値が単位付きで示されており，多くの場合これらを使って問題を解く。ここではこれらの定数を実験によって求めることを試みる。実験によって得られるデータは誤差を含むことに留意して，以下の問いに答えよ。必要な場合には，次の値を用いよ。原子量 Cu：63.5，Zn：65.4

図に示すように，素焼き板で仕切った容器の一方に硫酸銅 (II) 水溶液を，もう一方に硫酸亜鉛水溶液を注ぐ。続いて銅板と亜鉛板をそれぞれ硫酸銅 (II) 水溶液，硫酸亜鉛水溶液に浸し，各金属板，電球，電流計，スイッチを導線で接続する。この回路についてスイッチを 50 分 0 秒の間接続したところ，銅板の質量が 12.7 mg 増加した。スイッチを接続している間，電流計は 12.6 mA を示し続けた。この電流は全て金属の酸化還元反応に使われたとする。




問 1　銅板の表面で起こった反応を，電子 $e^-$ を含むイオン反応式で記せ。

問 2　亜鉛板の表面で起こった反応を，電子 $e^-$ を含むイオン反応式で記せ。

問 3　亜鉛板の質量は増加したか減少したか，解答欄の正しい方を丸で囲め。また，増減した質量を答えよ。有効数字は 3 桁とし，単位とともに答えよ。

問 4　この実験をもとにして，ファラデー定数 $F$ を求めよ。有効数字は 3 桁とし，単位とともに答えよ。

問 5　陽子や電子 1 個のもつ電気量の絶対値を電気素量と呼び，$e$ で表す。$e = 1.60 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$ とするとき，この実験から求められるアボガドロ定数 $N_\mathrm{A}$ の値を答えよ。有効数字は 2 桁とし，単位とともに答えよ。

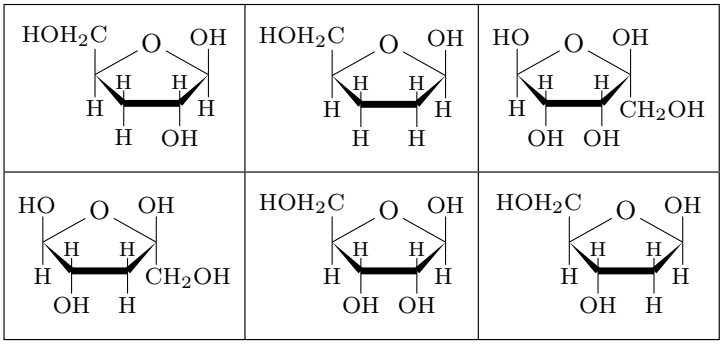
**III** 生物の細胞には核酸と呼ばれる高分子化合物が存在し，遺伝情報の伝達に重要な役割を果たしている。核酸の単量体を［ ア ］といい，窒素を含む環状構造の塩基（以下，塩基）と糖が結合した［ イ ］に，さらに［ ウ ］が結合した構造をもつ。糖と［ ウ ］の結合は，糖のヒドロキシ基と［ ウ ］のヒドロキシ基が［ エ ］縮合することで作られている。

核酸にはリボ核酸（RNA）とデオキシリボ核酸（DNA）があり，糖と［ ウ ］が交互につながった主鎖に塩基が結合している。糖部分は RNA が［ オ ］，DNA が［ カ ］からなる。DNA を構成する塩基は 4 種類からなり，アデニン，［ キ ］，シトシン，［ ク ］である。2 本鎖 DNA は，一方の鎖の塩基と他方の鎖の塩基の間で［ ケ ］結合が形成されている。アデニンと［ ク ］は 2 本の［ ケ ］結合で，シトシンと［ キ ］は 3 本の［ ケ ］結合で塩基対を形成し，安定な二重らせん構造をとっている。なお，問題および解答欄に示す構造式は，環状構造の炭素，および塩基の環状構造の炭素に結合した水素は省略してある。

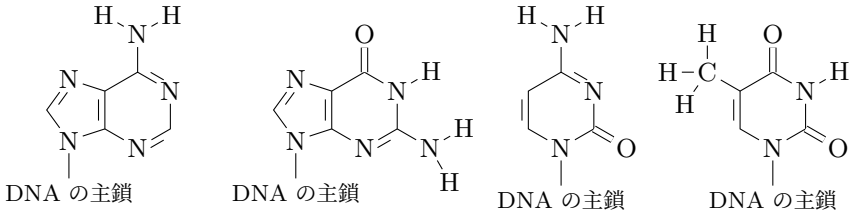
問 1　ア～ケに適切な語句を入れよ。

問 2　解答欄に示した糖のうち RNA に含まれる糖の構造について，主鎖の中で［ ウ ］と縮合するヒドロキシ基を全て丸で囲め。

（注）解答欄には次の図が与えられている。

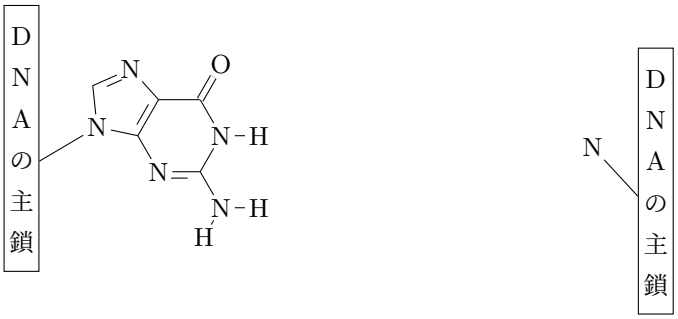


問 3　アデニン，［　キ　］，シトシン，［　ク　］の構造を示す。解答欄の塩基と塩基対形成する塩基を選び，解答欄に適切な位置と向きに書け。また，形成される［　ケ　］結合を点線で示せ。




アデニン　［　キ　］　シトシン　［　ク　］

（注）解答欄には次の図が与えられている。




問 4　ある真核細胞の DNA では，全塩基数に対するアデニンの数の割合が 20 % であった。全塩基数に対するシトシンの数の割合を % で答えよ。

問 5　二重らせん構造をもつ 2 本鎖 DNA 水溶液をゆっくり加熱すると，ある温度で 1 本ずつの DNA 鎖に解離する。全塩基数に対するアデニンの数の割合が 20 % の DNA と 40 % の DNA ではどちらが低い温度で解離するか，理由とともに正しいものを選び記号で答えよ。ただし，2 つの 2 本鎖 DNA の全塩基数は同じとする。

(A)　20 % の DNA。20 % のほうが［　ケ　］結合の数が多い塩基対が多いから。

(B)　20 % の DNA。20 % のほうが［　ケ　］結合の数が多い塩基対が少ないから。

(C)　40 % の DNA。40 % のほうが［　ケ　］結合の数が多い塩基対が多いから。

(D)　40 % の DNA。40 % のほうが［　ケ　］結合の数が多い塩基対が少ないから。

(E)　両方とも同じ温度で解離する。塩基の種類は解離する温度に関係ないから。

**IV** $\alpha$-アミノ酸は，1 つの分子内で，［ ア ］基と［ イ ］基が同一の炭素原子に結合した化合物である。結晶中や水中では，［ ア ］基が［ イ ］基に水素イオンを与えるため，アミノ酸は分子内に正と負の両電荷をもつ［ ウ ］となっている。置換基 R の中にも［ ア ］基をもつアミノ酸は［ エ ］アミノ酸，［ イ ］基をもつアミノ酸は［ オ ］アミノ酸に分類される。

最も簡単な $\alpha$-アミノ酸である［ カ ］では置換基 R が［ キ ］であり，水溶液中では［ ウ ］（A と表す）だけでなく陽イオン（B と表す）そして陰イオン（C と表す）が次のような 2 つの平衡状態にある。

$$\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{A} + \mathrm{H}^+ \quad (1)$$

$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{H}^+ \quad (2)$$

B の量は pH の［ ク ］に伴って多くなり，C の量は pH の［ ケ ］に伴って多くなる。そして B と C の濃度が等しくなり A が最も多くなる時の pH を［ コ ］という。

問 1　空欄に適切な語句を入れよ。ただしキは示性式で示せ。

問 2　式 (1) と (2) それぞれの電離定数 $K_1$，$K_2$ は，各イオンのモル濃度 [A]，[B]，[C]，$[\mathrm{H}^+]$ を用いるとどのような式で表されるか答えよ。また，［ コ ］の pH を $\log_{10} K_1$ と $\log_{10} K_2$ を用いた式で表せ。

問 3　トリペプチド Q は，右の表に示されたアミノ酸のうち異なる 3 種類（X，Y，Z）からできている。X は［ エ ］アミノ酸，そして Z は［ オ ］アミノ酸である。Q に濃硝酸を加えて加熱し，さらにアンモニア水を加えたところ橙黄色を呈した。この反応の名称を答えよ。また，X，Y，Z にふさわしいアミノ酸を右の表より選べ。

| アミノ酸の名称 | –R の示性式 |
|---|---|
| アラニン | $-\mathrm{CH_3}$ |
| グルタミン酸 | $-(\mathrm{CH_2})_2-\mathrm{COOH}$ |
| システイン | $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{SH}$ |
| セリン | $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$ |
| フェニルアラニン | $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{C_6H_5}$ |
| リシン | $-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{NH_2}$ |

問 4　Q を部分的に加水分解して得られたジペプチド Y–Z は，pH 4.0 の条件下で電気泳動するとどうなるか。① 陽極側に移動する，② 陰極側に移動する，③ 移動しない，の中から選んで番号で答えよ。

問 5　スチレンと *p*-ジビニルベンゼンとの共重合体にスルホ基（$–SO_3H$）を導入した樹脂を充填したカラム（筒状の容器）に，アミノ酸 X，Y，Z を含む pH 2.0 の水溶液を流し入れ，すべてのアミノ酸を吸着させた。このカラムに緩衝液を流し，その緩衝液の pH を次第に上げていった場合，溶出されるアミノ酸の順番を X，Y，Z で記せ。また，このような樹脂を何と言うか答えよ。