宮崎大学

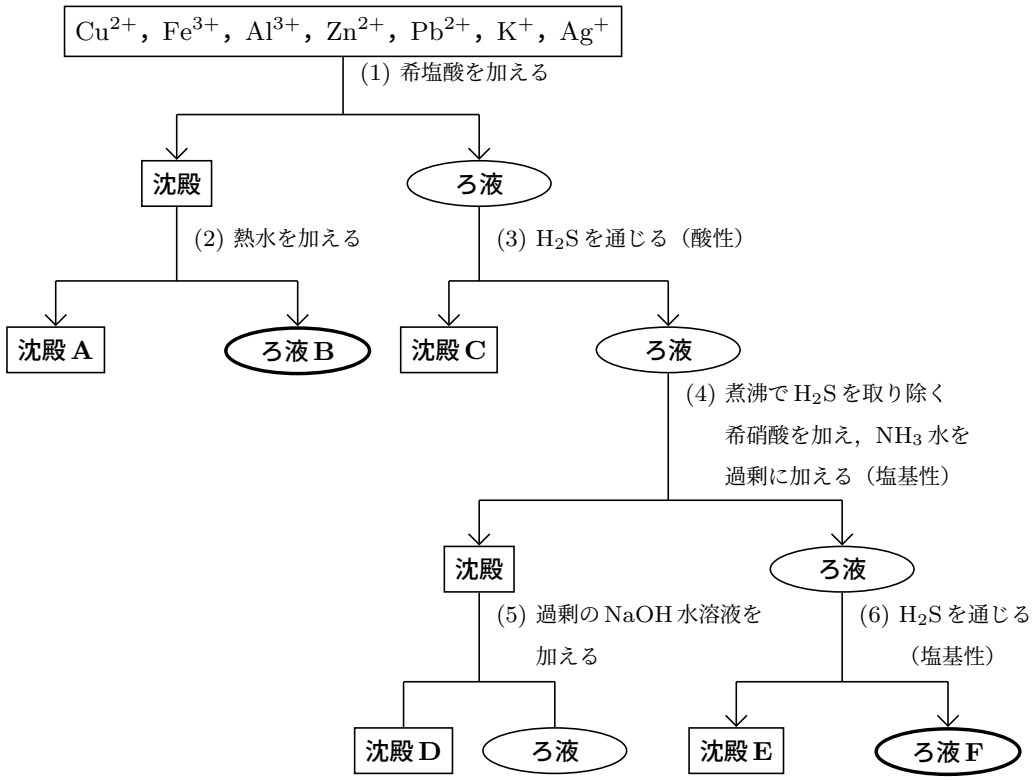
2021 年度　後期日程　化学

（90 分）

注意事項

1〜3 のうちから 2 問を任意に選択して解答しなさい。また，4 および 5 の 2 問は必ず解答しなさい。

1 下に示す金属イオンを含む水溶液の系統分離について，下の各問に答えよ。



問 1　沈殿 A に光を当てたときに起こる化学反応式を記せ。

問 2　ろ液 B に含まれる金属イオンのイオン式を記せ。また，このイオンを確認する方法を簡潔に述べよ。

問 3　沈殿 C，沈殿 D，沈殿 E の組成式と沈殿の色をそれぞれ記せ。

問 4　操作 (4) において，希硝酸を加える理由を簡潔に述べよ。

問 5　ろ液 F に含まれる金属イオンのイオン式を記せ。また，このイオンを確認する方法を簡潔に述べよ。

問 6　次の (a)〜(g) の記述の中で，正しいものを 2 つ選び，記号で答えよ。

(a) Fe^{3+} を含む水溶液に $K_4[Fe(CN)_6]$ を加えると濃青色の沈殿が生成する。

(b) Ag_2O に過剰のアンモニア水を加えると，溶けて淡緑色の溶液となる。

(c) K はイオン化傾向が小さいので，天然では単体として存在する。

(d) Cu を空気中，1000 ℃以下で加熱すると，赤色の酸化銅 (I) が生成する。

(e) $Zn(OH)_2$ は酸や強塩基の水溶液にも溶ける両性酸化物と呼ばれる。

(f) Pb は硝酸や強塩基の水溶液に溶ける両性金属である。

(g) Al の酸化力を利用して酸化鉄 (III) から鉄の単体を得る方法をテルミット反応という。

問 7　次の (1)〜(4) の記述に該当する金属を下の金属群から選び，元素記号で記せ。

(1) 軽くて硬く，さびにくい性質を持つ。酸化物は光触媒として用いられる。

(2) 融点は極めて高く，耐熱性が大きいので白熱電球のフィラメントとして用いられる。

(3) 装飾品や自動車の排気ガス浄化用の触媒として用いられる。

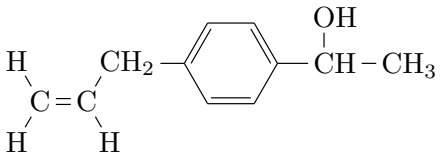
(4) ランタン (La) との合金は，水素吸蔵合金として用いられる。

金属群

［アルミニウム，チタン，金，鉄，白金，タングステン，スズ，コバルト，ニッケル，マンガン］

2 次の文章を読み，下の各問に答えよ。ただし，構造式は例にならって記せ。

構造式の例：



化合物には分子式が同じでも構造の異なる異性体が存在する。分子式 $C_4H_{10}O$ で表されるアルコールは化合物 A〜D の 4 個が存在し，同じ分子式のエーテルでは［ ア ］個が存在する。分子式の同じアルコールとエーテルで沸点を比べると，エーテルの方が低い。エーテルの 1 つであるジエチルエーテルは，生物に対し［ イ ］作用がある。

化合物 C は［ ウ ］級アルコールで，化合物 A〜D の中で最も沸点が低く，また酸化を受けにくい。

化合物 A〜D に濃硫酸を加えて加熱すると，分子内で脱水反応が進行し，分子式 C_4H_8 の化合物が生成する。その生成物は，化合物 A から 1-ブテン，化合物 B と C からは化合物 E，化合物 D からは化合物 F，G と 1-ブテンの 3 つの化合物が得られる。

1-ブテンや化合物 E〜G のように C=C 結合を持つ化合物は，オゾン O_3 と反応させた後，亜鉛で処理するとカルボニル化合物を与える①。例えば 1-ブテンからは，ホルムアルデヒドとプロピオンアルデヒド CH_3CH_2CHO が生成する。

1-ブテンと化合物 E〜G は［　エ　］炭化水素であるが，同じ分子式 C_4H_8 をもつ環式炭化水素は 2 個存在する。

問 1　空欄［　ア　］〜［　エ　］に最も適切な語句もしくは整数を記せ。

問 2　化合物 B と D の名称を記せ。

問 3　下線部①の反応でスチレンを用いて行ったとき，得られる 2 つの化合物の名称を記せ。

問 4　プロピオンアルデヒドについて，次の (a)〜(e) から適切なものを全て選び，記号で答えよ。

(a) 2-プロパノールに硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加え，蒸留することで得られる。

(b) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて穏やかに加熱すると銀が析出する。

(c) 焼いた銅線につけて加熱すると青緑色の炎色反応が見られる。

(d) 過マンガン酸カリウムで酸化すると酪酸が得られる。

(e) ヨウ素 I_2 と水酸化ナトリウム水溶液に加えて加熱すると黄色沈殿を生じる。

問 5　1-ブテンと臭素 Br_2 との反応の化学反応式を構造式で記せ。また，化合物に不斉炭素原子があれば炭素の左肩に＊印（例 $^*C$）を付けよ。

問 6　ベンゼン環の炭素原子に直接ヒドロキシ基が結合したフェノールは，アルコールとは異なる性質を示す場合がある。次の (a)〜(e) の中で，エタノールとフェノールで共通するものを全て選び，記号で答えよ。

(a) 臭素水を加えても脱色は見られない。

(b) ナトリウム Na と反応し，水素 H_2 が発生する。

(c) 無水酢酸と反応し，エステルが生成する。

(d) $FeCl_3$ 水溶液を加えると呈色する。

(e) 水溶液は中性を示す。

3 次の文章を読み，下の各問に答えよ。

単糖の一種であるグルコースは，多くの動植物の体内に貯蔵され，生物体のエネルギー源になる。また，蜂蜜や熟した果実に多く含まれ，水によく溶け，甘味を持つ。グルコースの性質は，グルコース水溶液にフェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿①を生じること，アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると［ア］反応を示すことで調べられる。水溶液中のグルコース分子は，2 種類の［イ］構造と 1 種類の［ウ］構造の合計 3 種類が平衡状態で存在する。

グルコースを含む二糖として，マルトース，ラクトース，スクロースが挙げられる。これらは 2 つの単糖が［エ］結合によりつながった構造を持つ。スクロースに［オ］という酵素を作用させると単糖を生じる。

グルコースを含む多糖としてデンプンがある。デンプンは，多数の［カ］-グルコースが 1 位と 4 位の –OH で脱水縮合した［キ］，1 位と 4 位のほか 1 位と 6 位の –OH で脱水縮合した［ク］の 2 つの成分からなる。

また，植物の細胞壁を構成するセルロースは多数の［ケ］-グルコースが脱水縮合した構造を持つ多糖である。セルロースは分子内および分子間に多くの［コ］結合が形成され，強い繊維状の物質となる。

問 1　文章中の空欄［ア］～［コ］にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2　下線部①の赤色沈殿の化学式を記せ。また，この反応はグルコースに含まれる炭素原子が形成する官能基に起因する。この官能基の名称を記せ。

問 3　0.1 mol/L のマルトース，0.2 mol/L のラクトース，0.5 mol/L のスクロースを含む水溶液 A をつくり，次の実験を行った。ただし実験 1，2 の反応は完全に進行し，反応の前と後での水溶液の体積変化は無視できるものとする。

実験 1：　水溶液 A に［オ］とラクターゼを加えて最適条件下で酵素を作用させ，水溶液 B を得た。

実験 2：　水溶液 A に希硫酸を加えて加水分解し，水溶液 C を得た。

以下の (1)～(3) に答えよ。

(1) 実験操作前の水溶液 A に含まれる糖の中で，フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿を生じるものをすべて記せ。

(2) 水溶液 B に含まれるすべての単糖の種類と濃度〔mol/L〕を例にならって記せ。濃度は小数第 1 位まで求めよ。

例　0.1 mol/L のグルコース

(3) 水溶液 C に含まれるすべての単糖の種類と濃度〔mol/L〕を (2) の例にならって記せ。濃度は小数第 1 位まで求めよ。

問 4　デンプンはヨウ素デンプン反応を示すが，セルロースはヨウ素デンプン反応を示さない。この理由を両者の立体構造の違いの観点から 75 字以内で記せ。

問 5　分子量 7.2×10^5 のデンプンは，何個のグルコース分子からできたものか。その個数を有効数字 2 桁で求めよ。また，45 g のデンプンを水に溶かし希硫酸を加えて加熱し，完全に加水分解すると何 g のグルコースが得られるか整数値で求めよ。

4 次の文章を読んで，以下の各問に答えよ。なお，構造式については記入例にならって示せ。

記入例：

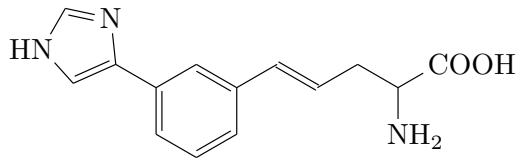


図 1 に示す反応はクリック反応と呼ばれ，金属触媒存在下でアジド化合物とアルキン間で進行しトリアゾール化合物を与える化学反応である。「クリック」は，シートベルトがカチッと音を立ててロックされるように，素早く確実な結合を作る様子をたとえた言葉である。クリック反応は高分子材料や医薬品の開発など，広範な分野において機能性分子の創製に利用されている。しかしながら，高濃度の金属触媒条件は毒性などが問題となり，生細胞への応用には適さない。最近では，図 2 に示すシクロオクチン化合物を用いることで金属触媒を必要としないクリック反応が開発された。これにより細胞内での化学修飾に応用が可能となった。最近では，アミノ酸側鎖をアジド化合物やアルキンで置換した非天然アミノ酸を用いた研究も報告されている。

生体内で重要な役割を担っているアミノ酸のひとつとして，アミノ酸 X がある。図 3 はアミノ酸 X からアドレナリンへの生合成過程とアミノ酸 X の分解過程を示している。アミノ酸 X から生合成されるアドレナリンは，副腎髄質から分泌されるホルモンの一種であり，昇圧薬として利用される。アドレナリンは図 3 に示すようにアミノ酸 X から 4 段階のそれぞれの酵素による化学反応を経て生合成される。酵素 2 による反応では化合物 A に加え，［ a ］が生成する。またアミノ酸 X はアセト酢酸および化合物 E へ分解される。

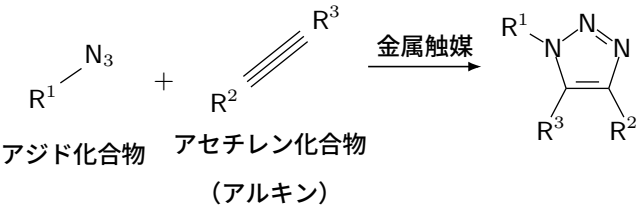


図 1　クリック反応　R^1，R^2，R^3 は置換基または H

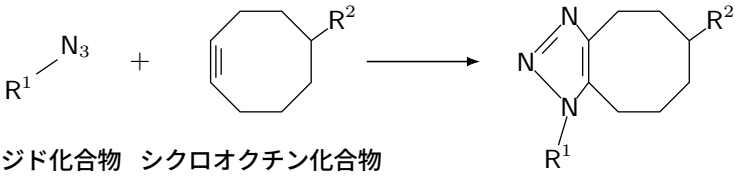


図 2　金属触媒を必要としないクリック反応　R^1，R^2 は置換基

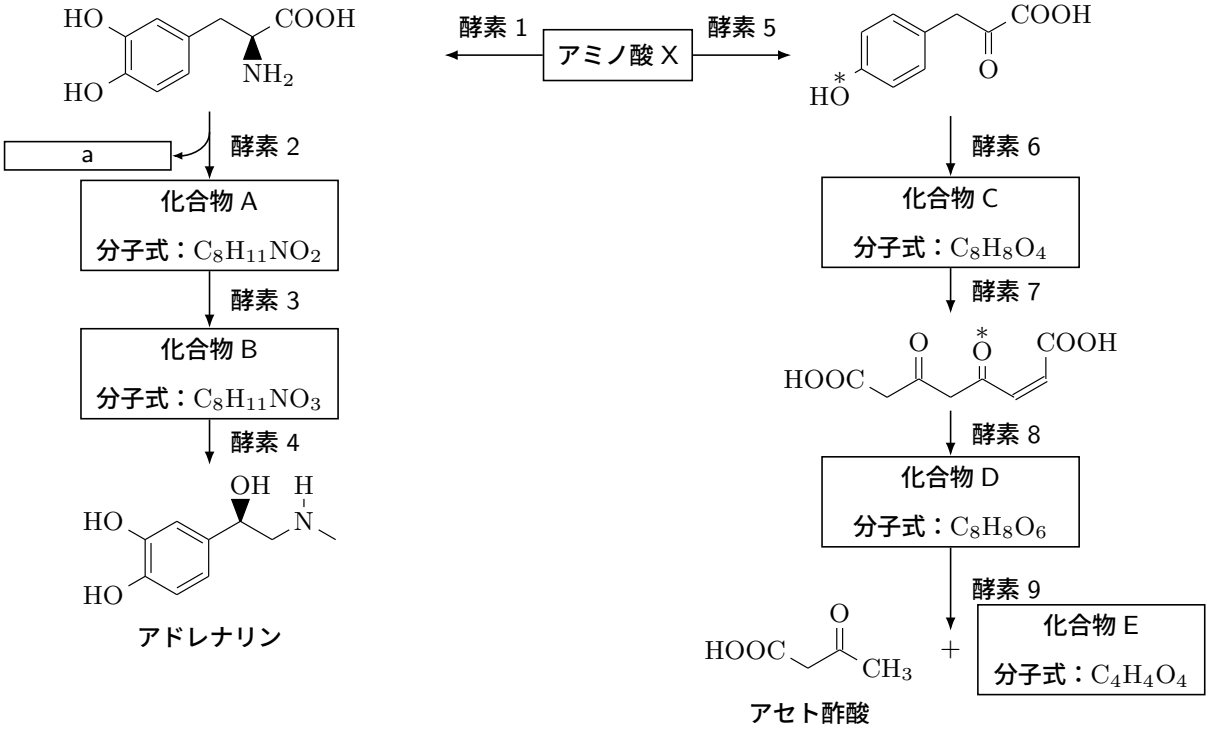
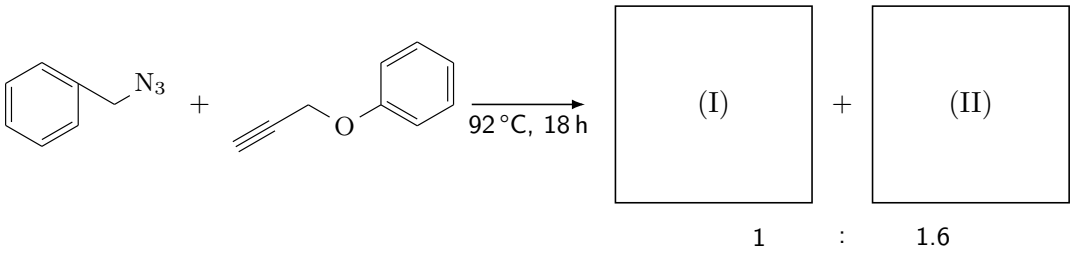


図 3　アミノ酸 X からアドレナリンへの生合成過程とアミノ酸 X の分解過程

問 1　図 1 に示すクリック反応は金属触媒を用いる代わりに熱を与えることでも進行する。下図はその一例であり，生成物は分子量が同じ 2 つの化合物を 1 : 1.6 の比で与える。この反応における 2 つの異性体 (I) および (II) の構造式を記せ。



問 2　図 4 はクリック反応について，金属触媒を用いた場合と用いなかった場合の活性化状態の変化を示したものである。なお，図中の α はアジド化合物，β はアルキン，γ は反応生成物を示す。以下の (1) および (2) に答えよ。

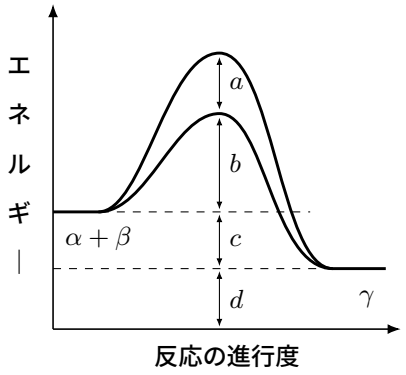


図 4　反応経路図

(1) 図 4 の a〜d の記号を用いて，以下の①〜④のエネルギーを表せ。

① 触媒を用いた場合の活性化エネルギー

② 触媒を用いなかった場合の活性化エネルギー

③ $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ の反応が起こるときの反応熱

④ 触媒を用いなかった場合の $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ の反応が起こるとしたときの活性化エネルギー

(2) 図 2 の反応は図 1 の反応と比較して，図 4 の $\alpha + \beta$ のエネルギーが大きくなるため，触媒を

必要としない。図 2 の反応においてなぜ $\alpha + \beta$ のエネルギーが大きくなるのか，その理由を説明せよ。

問 3　文章中の空欄［　a　］にあてはまる化合物名を記せ。

問 4　化合物 A，B のうち，不斉炭素原子を持たないものはどちらか。記号とともに構造式を記せ。

問 5　化合物 C の構造式を記せ。ただし，化合物 C はベンゼン環を有する化合物である。また，図 3 中の＊で示される酸素原子は同一の酸素を示す。

問 6　化合物 E について，以下の (ア)〜(ウ) に答えよ。

(ア) 化合物 E の化合物名および構造式を記せ。

(イ) 化合物 E と立体異性体の関係にある化合物 F の名称を記せ。

(ウ) 化合物 E と化合物 F の融点を比較するとどちらの化合物の方が高いか，記号で記せ。

問 7　アミノ酸 X の名称および構造式を記せ。

問 8　アミノ酸 X とグリシンを縮合したジペプチド 23.8 g を十分量の塩酸に溶解させた後，加熱して加水分解させた。これを濃縮して過剰の塩化水素と水を完全に除くと，何 g のアミノ酸塩酸塩が残るか，有効数字 3 桁で求めよ。

5 次の文章を読み，下の各問に答えよ。必要があれば表の値を用い，構造式は**大問 4** の構造式の記入例にならって示すこと。

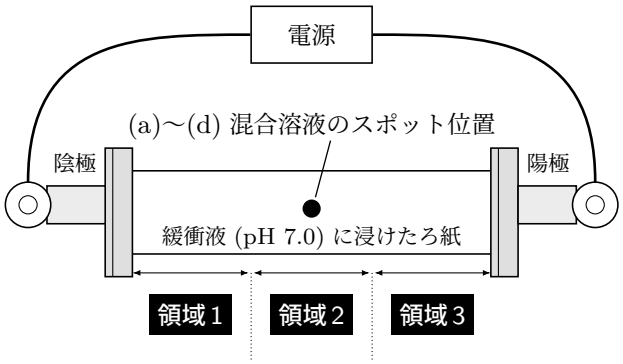
タンパク質はアミノ酸がペプチド結合で連結した高分子である。以下の実験 I 〜IV は，アミノ酸やタンパク質の混合溶液から各成分を水溶液中で分離，精製する操作と結果を示したものである。

表

アミノ酸名称	分子量
(a) グリシン	75
(b) アラニン	89
(c) グルタミン酸	147
(d) アルギニン	174

タンパク質名称	分子量	等電点
(e) 卵白リゾチーム	14,500	pH 11.1
(f) ヒトヘモグロビン	64,500	pH 7.1

実験Ⅰ アミノ酸 (a)〜(d) の混合溶液の分離をろ紙電気泳動法により試みた。ろ紙を緩衝液 (pH 7.0) に浸けてから，ろ紙中央部分（下図の●印）にアミノ酸混合溶液をスポットし電気泳動した。その結果，(a)〜(d) のうち 2 種類はろ紙の同じ領域に移動し，他の 2 種類はそれぞれ異なる領域に移動した。

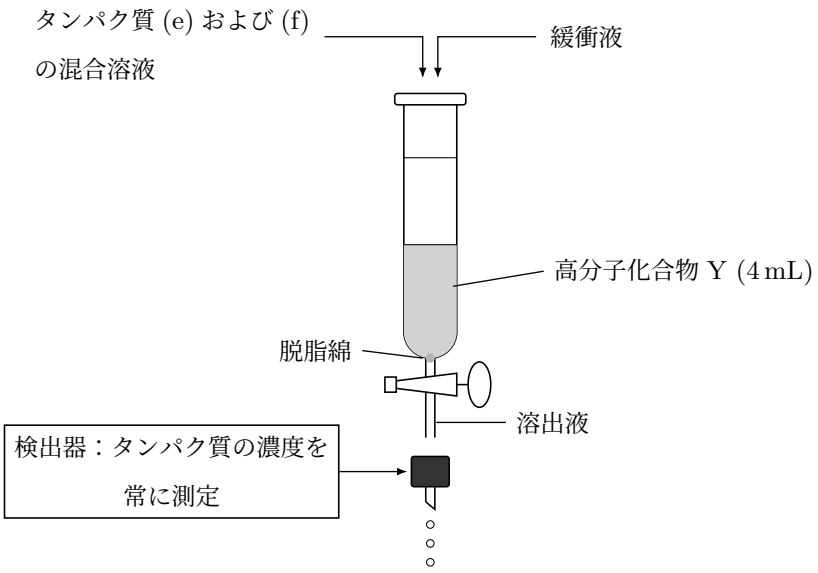


実験Ⅱ グリシンとアラニンが一つずつ連結したジペプチドを合成し分離した。次に，このジペプチドを材料として直鎖状ポリペプチドを合成し，単一の直鎖状ポリペプチドを分離した。得られた直鎖状ポリペプチド 65.8 g を完全に加水分解したところ，グリシンは 37.5 g 含まれていたことが分かった。

実験Ⅲ スチレンと *p*-ジビニルベンゼンを共重合させ高分子化合物 X を得た。さらに，高分子化合

物 X を濃硫酸と反応させて高分子化合物 Y を得た。

実験IV　実験IIIで得られた高分子化合物 Y 4 mL を活性化（再生）処理後に下図のようにガラスの筒（カラム）に詰め，タンパク質の分離を試みた。緩衝液 (pH 6.0) に溶解したタンパク質 (e) および (f) の混合溶液 (1 mL) を高分子化合物 Y の上から流して吸着させた。次に緩衝液 (pH 6.0，10 mL) を上から流し，溶出液に含まれるタンパク質の濃度を常に測定しながら順次 2 mL ずつ 5 本の試験管に溶出液を集めた。続いて 0.5 mol/L 塩化ナトリウムを含む緩衝液 (pH 6.0，10 mL) を上から流し，同様に溶出液を試験管 5 本に集めた。最後に 1 mol/L 塩化ナトリウムを含む緩衝液 (pH 6.0，10 mL) を上から流し，同様に溶出液を試験管 5 本に集めた。



問 1　以下の (1)，(2) に答えよ。

(1) 実験 I はアミノ酸の電離平衡を利用している。

あるアミノ酸の水溶液中での電離平衡は式①と式②の二段階で表される。

式①・・・$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B} + \mathrm{H}^+$

式②・・・$\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{H}^+$

水溶液中でアミノ酸の電荷の総和が 0 になるときの pH を等電点という。このアミノ酸における電離定数は，式① $K_1 = 5.0 \times 10^{-3}$ mol/L，式② $K_2 = 2.0 \times 10^{-10}$ mol/L である。このアミノ酸の等電点を小数第 1 位まで求めよ。

(2) 実験 I でアミノ酸 (a)〜(d) が泳動された領域として最も適切な領域を記せ。

問 2　以下の (1)，(2) に答えよ。

(1) 実験Ⅱの波下線で示したジペプチドの中性溶液 (pH 7.0) 中での構造式を記せ。

(2) 実験Ⅱで合成した直鎖状ポリペプチドの分子量および何個のジペプチドから構成されていたかを整数値で求めよ。

問 3　実験Ⅲで得られた高分子化合物 Y の化学構造の一部を記せ。

問 4　以下の (1)〜(5) に答えよ。

(1) 一般にタンパク質の検出には呈色反応が利用できる。タンパク質の呈色反応に関する下記の文章の空欄［　ア　］〜［　ク　］に最も適切な語句を記せ。

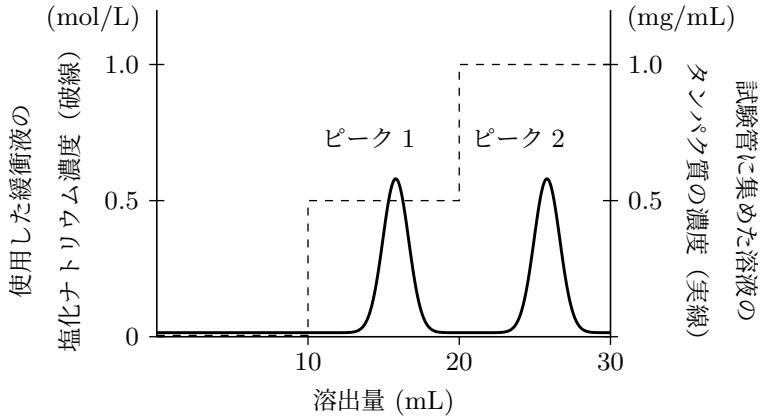
タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え，さらに［　ア　］水溶液を加えると赤紫色になる。この反応を［　イ　］反応という。

タンパク質水溶液に濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後に，［　ウ　］水溶液を加えると黒色沈殿を生じる。この反応はタンパク質を構成するアミノ酸として［　エ　］が含まれていたことを示す。

タンパク質水溶液に［　オ　］を加えて加熱すると黄色になり，さらにアンモニア水などを加えて塩基性にすると橙黄色になる。この反応は［　カ　］反応と呼ばれ，タンパク質を構成するアミノ酸である［　キ　］や［　ク　］などを検出できる。

(2) 実験Ⅳで測定したタンパク質の濃度と溶出量の関係をプロットすると下図が得られた。このような図をクロマトグラムと呼ぶ。このクロマトグラムにおいて，タンパク質の濃度ピーク 1 および 2 のピーク総量はそれぞれ 4 mL であり，それぞれのタンパク質を 2 本の試験管に集めたことを表している。つまり，ピーク総量とはタンパク質が溶出しはじめてから溶出が終わるまでに得られた溶出液量を指すものとする。

下図においてタンパク質の濃度ピーク 1 を示す試験管には，表に示した (e) と (f) のどちらのタンパク質が含まれているか，記号で答えよ。



(3) 実験Ⅳで吸着したタンパク質が塩化ナトリウムによって溶出する理由を 60 文字以内で説明せよ。

(4) 実験Ⅳに用いる緩衝液の pH だけを 9.0 に変更し，その他の条件は実験Ⅳと同じにした。この場合のクロマトグラムを予想し，図示せよ。なお，(2) と同様に一つのピーク総量として 4 mL が得られ，pH の変更によるタンパク質の変性および沈殿は考慮しないものとする。また，実験に用いたそれぞれのタンパク質は，等電点から ±pH 1.5 以上異なる溶液中において電離の状態がすべての分子で同一となっているものとする。

(5) 実験Ⅳにおいて用いた高分子化合物 Y を，実験Ⅲで得られた高分子化合物 X にトリメチルアンモニオメチル基（$-CH_2N^+(CH_3)_3 \cdot OH^-$）を導入した化合物に変更した。その他の条件は実験Ⅳと同じにした。この場合のクロマトグラムを予想し，図示せよ。なお，(2) と同様に一つのピーク総量として 4 mL が得られたものとする。また，実験に用いたそれぞれのタンパク質は，等電点から ±pH 1.5 以上異なる溶液中において電離の状態がすべての分子で同一となっているものとする。

（注）(4)・(5) の解答欄には次の方眼が与えられている。

