

化 学

必要なら次の数値を用いよ。

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 水のモル凝固点降下： $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol}$

気体定数： $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

常用対数： $\log 2 = 0.30$ $\log 3 = 0.48$ $\log 7 = 0.85$

1

問 1 単体や化合物中の原子の酸化の程度は酸化数と呼ばれる整数で表される。

酸化数の決め方の規則に従って炭素(C)の酸化数を考えよう。

- イ) CH_4 は最も還元された C を持っている。C の酸化数はいくらか。
- ロ) CO_2 は最も酸化された C を持っている。C の酸化数はいくらか。
- ハ) 化合物 $\text{C}_l\text{H}_m\text{O}_n$ (l, m, n は 0 または正の整数) について、分子中の C の酸化数の総和(s)を表す公式を作れ。
- ニ) プロパン分子について s を求め、その結果を用いて「プロパン分子中の各 C の酸化数がすべて等しいということはありません」と証明せよ。
- ホ) プロパンの構造式を書き、分子中の各 C に番号をつけ、それぞれの酸化数を推定してその根拠を説明せよ。
- ヘ) グルコースの完全燃焼の反応式を書き、燃焼による C の酸化数の平均値の変化を求めよ。
- ト) C の酸化数の平均値と比較して、下の化合物のうちで酸化の程度がグルコースより低いものをすべて選べ。

エタノール アセトアルデヒド 酢酸

問 2 反応式 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{D} + \text{E} + 10 \text{ kJ}$ で表される反応がある。左辺→右辺を正反応、その逆を逆反応とする。この反応について下のチ)とリ)に答えよ。

チ) ある触媒を用いたときに正反応の活性化エネルギーが 40 kJ であった。

この触媒の存在下での逆反応の活性化エネルギーを求めよ。

リ) ある温度で反応が平衡に達している場合、温度を上げると反応はどちらに進むか。説明を加えて述べよ。ただし使用温度範囲では上記の反応以外の変化は起きないものとする。

問 3 3種の液

F : 蒸留水,

G : 0.02 mol/l 塩酸,

H : 0.02 mol/l 酢酸ナトリウム水溶液

がある。

又) F と G の等量混合液の pH を計算せよ。

ル) G と H の等量混合液の pH を計算せよ。

ただし, 又) とル) においては水の電離は無視し, 塩化水素および酢酸ナトリウムは 100 % 電離しているとせよ。この場合の酢酸の電離定数として $K_a = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/l を用いよ。

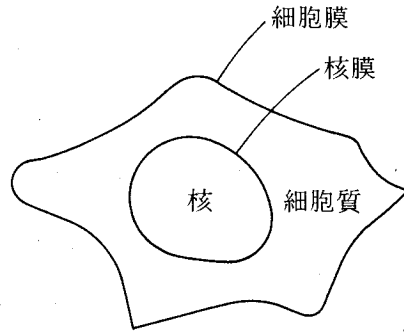
2 次の〔解説〕および〔実験〕を読んで問4～14に答えよ。

〔解説〕

分子量の大きい分子を高分子という。たとえば、ダイヤモンドの1個の単結晶(原子の並び方が端から端まで規則的な、ひと続きの結晶)は1個の高分子と考えることができる。しかし合成高分子や生体高分子は、単結晶のようないわば塊状の高分子ではなく、分子量が数百以下の小さい分子(低分子)が構成単位となって多数つながったものであるから、鎖状あるいはひも状である。枝分かれがあれば樹枝状または網状になる。枝分かれないものを直鎖状高分子という(真っすぐになっているという意味ではない)。構成単位と構成単位をつないでいる化学結合を切断して高分子を分解するには H_2O を作用させる(加水分解)ことが多い。

タンパク質はアミノ酸(構成単位)がペプチド結合によって多数つながった直鎖状高分子である。非常に種類が多いがその代表的なものは酵素であり、生体触媒として生体内のほとんどすべての反応を円滑に進めるという重要な機能を果たしている。

DNAは核酸の一種で、遺伝情報の保持という生命にとって最も本質的な役割を担っている高分子である(図1)。構成単位は図2に示した4種類の物質、デオキシアデニル酸、デオキシシチジル酸、デオキシグアニル酸、チミジル酸である。これら4種類の物質は、まとめてヌクレオチドと呼ばれる。各ヌクレオチドは、Xとデオキシリボースからなる共通の構造に、各ヌクレオチドに特有な塩基が共有結合したものである。これらが図3で示すように次々と結合して高分子になっている。



真核細胞

図 1 DNA が存在する場所

DNA は、真核細胞(細胞質内に核膜に囲まれた核を持つ細胞)では主に核内に存在する。細胞膜と核膜を破碎したのちタンパク質を除いて、アルコールを加えると DNA が沈殿する。

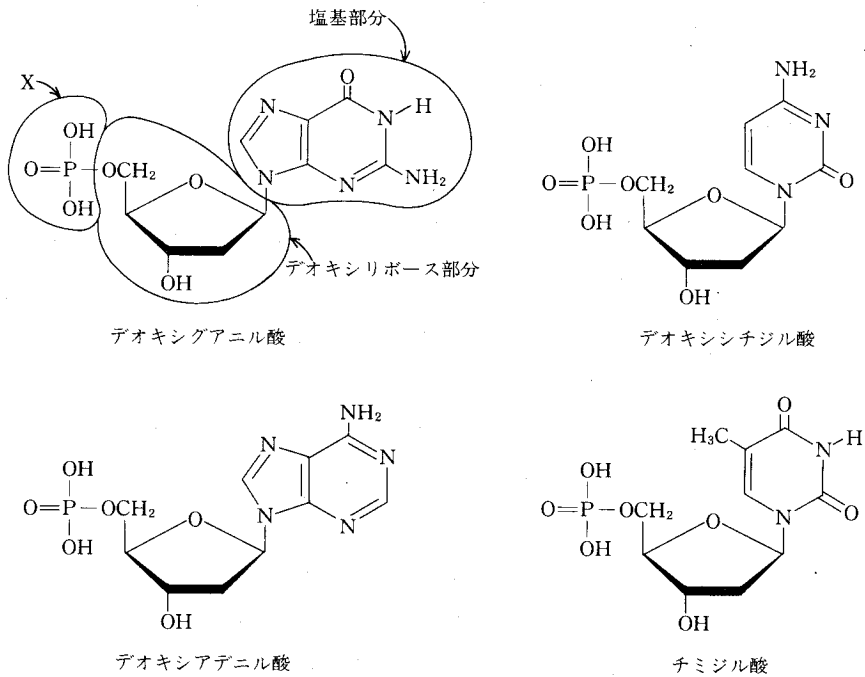


図 2 DNA の構成単位(ヌクレオチド)

環状構造の角にある原子は O と N のみ記し、C およびその C に結合している H は省略した。N を含んだ有機化合物の中には、NH₃ と同様にプレンステッドの塩基の性質を示すものがあるので、これを塩基または有機塩基と呼んでいる。4 種類の塩基の存在比は DNA によって異なる。

同様に続く

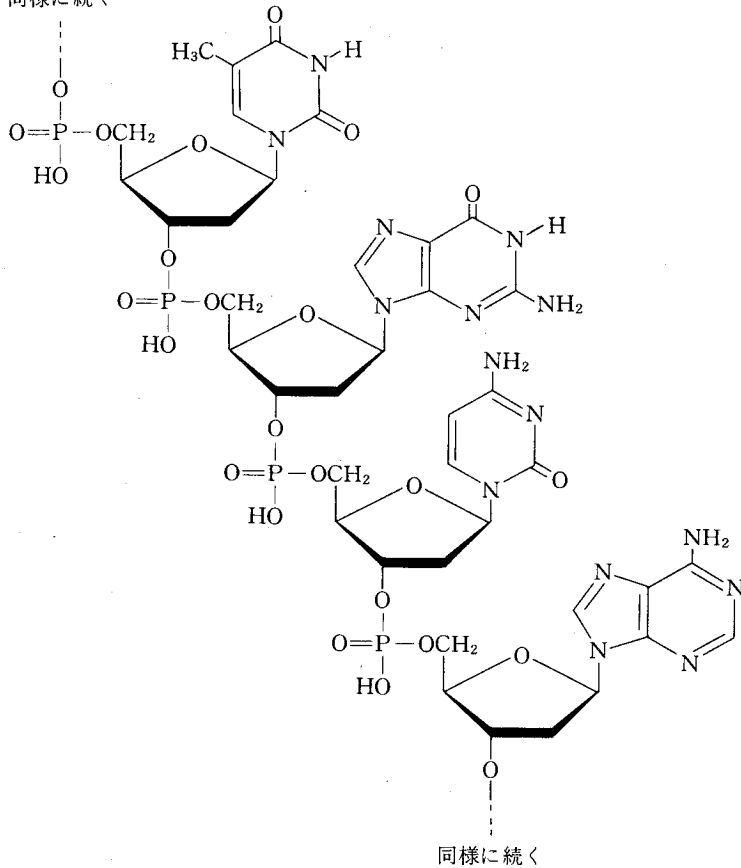


図 3 ヌクレオチドが重合した状態

たとえばヒトの細胞内では、各染色体あたり平均約 1.3×10^8 個ものヌクレオチドが直鎖状に結合した状態で存在している。

〔実験〕

ある動物細胞から DNA を抽出し、その構成を調べるために次の実験を行った。

〈実験 1〉 0.10 g の DNA を試験管にとり、1 mol/l 塩酸を加えた後、100°C で 1 時間加熱し加水分解を行った。この反応条件で加水分解可能な共有結合部位(図 4 に矢印で示されている)はすべて分解された。加水分解の後塩酸を蒸発させて除き、水も蒸発させて乾固し、加水分解産物を得た。この加水分解産物を 10 g の蒸留水に完全に溶解し、この水溶液の凝固点を測定したところ、 -0.17°C であった。

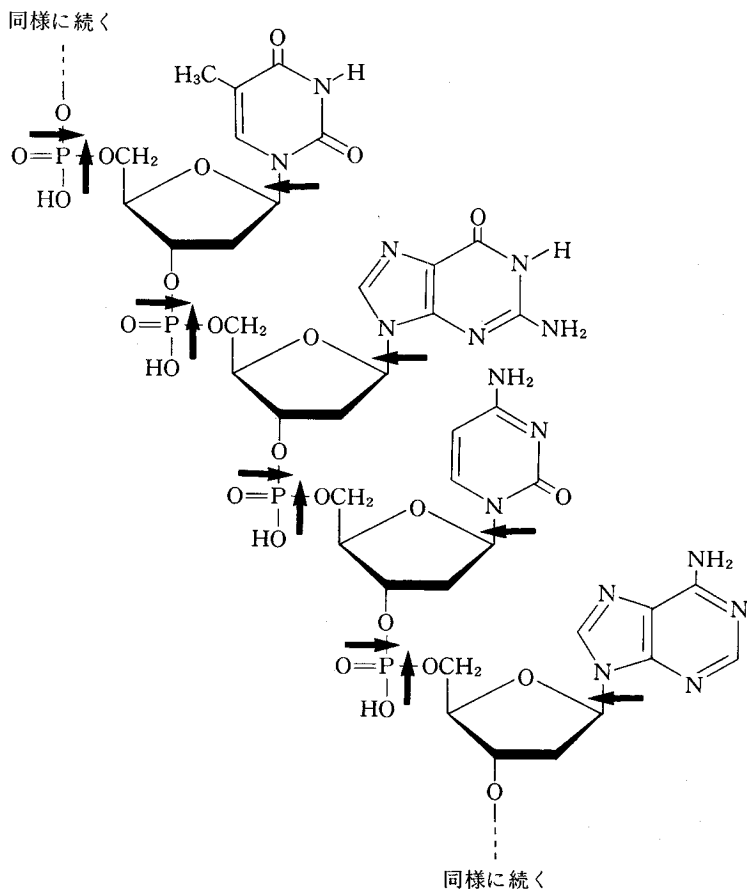


図 4 1 mol/l 塩酸(100°C)による加水分解部位

〈実験 2〉次に、〈実験 1〉と同じ DNA 0.10 g ずつを新しく二本の試験管 Y, Z に取り、いずれも 10 ml の緩衝液(注 1)に溶解した。試験管 Y にはエンドヌクレアーゼ(注 2)を加えて 37°C で 30 分間 DNA の加水分解を行ったのち、100°C で 5 分間加熱して酵素の触媒作用を失わせた。試験管 Z には試験管 Y と同量の酵素(ただしすでに 100°C で 5 分間加熱して触媒作用を失わせたもの)を加えた。試験管 Y, Z 中の溶液の浸透圧を 27°C で測定し、その差を求めると 0.28 atm であった。

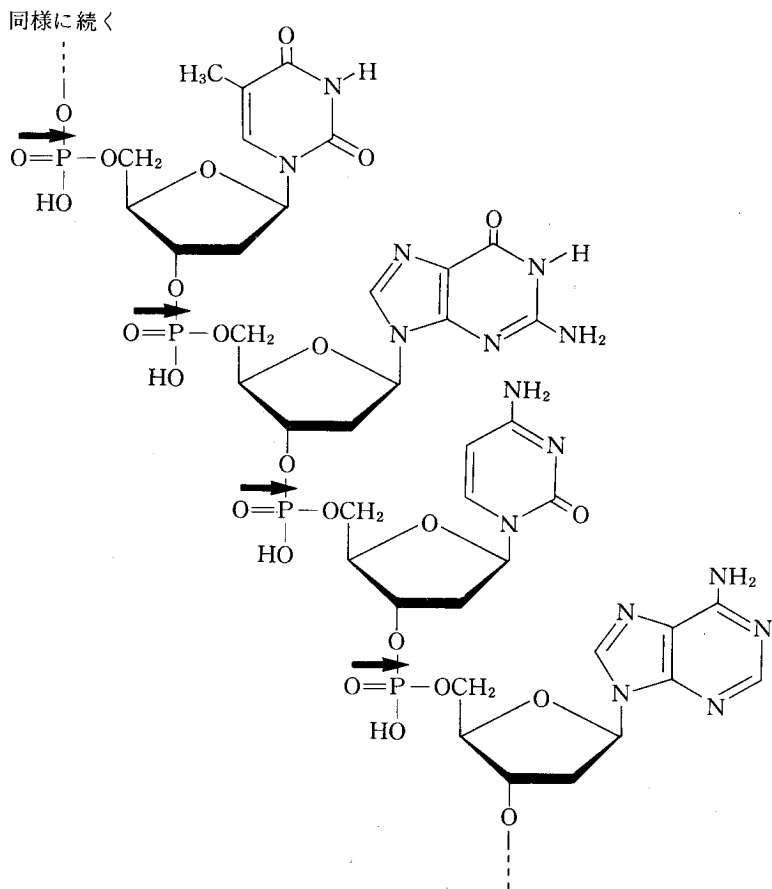


図 5 エンドヌクレアーゼによる加水分解部位

(注 1) 緩衝液は、酵素作用に適した環境を保つために用いる。

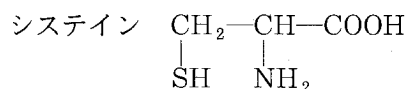
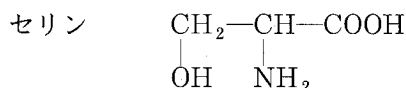
(注 2) エンドクレアーゼは DNA の加水分解を触媒する酵素の一種である。図 5 中にこの酵素の作用により加水分解可能な共有結合部位が矢印で示されている。

問 4 1カラット(= 0.2 g)のダイヤモンドの単結晶の分子量を求めよ。

問 5 ダイヤモンドの結晶の中で原子と原子を結びつけている化学結合の名称を述べよ。

問 6 ダイヤモンドの同素体を挙げよ。

問 7 次の二つのアミノ酸(セリンとシステイン)の各1分子がペプチド結合した場合の構造式をすべて書け。



問 8 加水分解の例を低分子で考えよう。酢酸エチル： $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の加水分解の反応式を書き、生成物の物質名を述べよ。

問 9 酵素について以下の文から正しいものをすべて選び番号で示せ。

- 1) 酵素は特定の反応を選択的に触媒することが多い。
- 2) 酵素は触媒する反応の平衡定数を変える。
- 3) 酵素は触媒する反応の反応熱を低下させる。
- 4) 酵素を構成するタンパク質が変性する条件下では、酵素反応の速度が低下することが多い。
- 5) 酵素反応の速度は温度に依存しないことが多い。
- 6) 酵素反応の速度は水素イオン濃度(pH)に依存しないことが多い。

問10 上の文中 X に物質名を入れよ。

問11 <実験1>で得られた加水分解産物は何種類の分子の混合物か。

問12 <実験1>の最後に得られた水溶液中の加水分解産物(混合物)の全濃度(重量モル濃度)を計算せよ。ただしこの計算では、すべての分子種は電離していないと仮定せよ。

問13 [実験]で用いた DNA 中のヌクレオチドの平均分子量を計算せよ。加水分解における水分子の付加による重量の変化は無視せよ。

問14 <実験2>で、この酵素の作用により加水分解可能な共有結合の何%が実際に分解されたかを計算せよ。DNA および酵素は少量なので<実験2>で溶かしたときの液量の増加は無視できるとせよ。また、溶液が希薄なので、重量モル濃度の値とモル濃度の値は等しいとせよ。