

令和 3 年度

理 科

問 題 冊 子

化 学

[注意] 必要な時は次の値を用いよ。原子量は、水素 1.0, 炭素 12, 窒素 14, 酸素 16, ナトリウム 23, 硫黄 32, カリウム 39, ヨウ素 127, 気体定数は、 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

第 1 問 次の文章を読んで、問い(問 1 ~ 5)に答えよ。

血小板(けっしょうばん)は、血液に含まれる細胞の一種であり、血管が損傷した時に集合してその傷口をふさぎ、止血する作用をもつ。この細胞の集合にはトロンボキサン A_2 とよばれる分子(以下、「分子 A」と略す)が関与しているが、血小板の細胞表面には分子 A に対する受容体分子 B(以下、「分子 B」と略す)が存在し、分子 A が分子 B に結合することにより細胞内に情報を伝えている。分子 A と分子 B の結合と解離については、以下の平衡状態が成立している。



平衡状態における遊離型の分子 A, 遊離型の分子 B および結合型 AB のモル濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, $[AB]$ とすると、平衡定数 $K(\text{L}/\text{mol})$ は以下の式で表される。

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \dots \dots (2)$$

受容体分子 B の総濃度を $[B_{\text{total}}]$ とすると、 $[B_{\text{total}}]$ は以下の式で表される。

$$[B_{\text{total}}] = [B] + [AB] \quad \dots \dots (3)$$

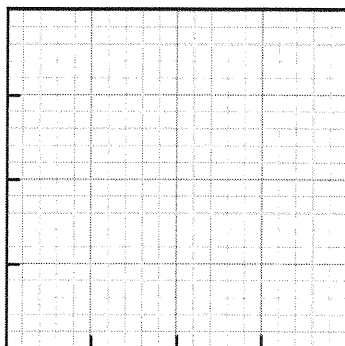
1 mL の溶液中に 1.0×10^8 個の血小板細胞が入るよう調製し、様々な濃度の分子 A を添加して、結合型 AB のモル濃度を調べたところ、表のような結果となった。分子 A の添加による溶液量の変化は無視できるものとする。

表 分子 A の添加量と結合型 AB のモル濃度

A の添加量 (mol/L)	結合型 AB のモル濃度 (mol/L)
5.8×10^{-9}	0.8×10^{-10}
20.2×10^{-9}	1.8×10^{-10}
70.3×10^{-9}	2.8×10^{-10}

問1 式(2)と式(3)から、結合型と遊離型の比($\frac{[AB]}{[A]}$)は、結合量([AB])のどのような関数として表されるかを書け。

問2 表の結果から、平衡定数 K を有効数字 2 桁で求めよ。問1の答えからグラフの縦軸と横軸を適切に考えることにより、 K を簡単に求めることができる。下記の升目を使用しグラフを書いてもよい。



問3 血小板の細胞ごとの分子 B の数に差はないと考え、細胞 1 個あたりの分子 B の数を求めよ。ただし、アボガドロ数は 6.0×10^{23} とする。答えは有効数字 2 桁で求めよ。

問4 以下の文章の下線部の反応を化学反応式で表せ。ただし、活性中心付近のセリン側鎖を除いたシクロオキシゲナーゼの残りの部分は X で表し、 $X-CH_2-OH$ のように表記すること。

解熱鎮痛作用のある内服薬として広く使われているアスピリン(アセチルサリチル酸)は、分子 A の生体内での合成を阻害するため、血液が凝固して血管をつまらせるのを防ぐ薬としても使われている。アスピリンは、分子 A の生成にかかわるシクロオキシゲナーゼという酵素の活性中心(活性部位)の近くにあるセリン側鎖とエステルが交換する反応を起こして、この酵素の活性を抑えることがわかっている。アスピリンの反応前後でシクロオキシゲナーゼをプロテアーゼで分解して活性中心付近のセリンを含むペプチドの分子量を調べたところ、アスピリンの反応後には分子量が 42 増加していた。

問5 文中の空欄(あ)～(お)にあてはまる適切な語句を書け。

シクロオキシゲナーゼのような酵素は、多数のアミノ酸でできたタンパク質を主体とした高分子化合物である。酵素が触媒として作用する物質を(あ)といい、(あ)が酵素の活性中心に結合することにより、触媒反応が進行する。酵素はそれぞれに特有で複雑な立体構造をつくって生体内で機能しているが、立体構造の維持にペプチド結合の >N-H と >C=O との間の(い)結合が重要な役割を果たしている。また、システインの側鎖間の(う)結合が立体構造の維持に重要な場合もみられる。酵素の立体構造は pH によって変化するため、酵素ごとに最もよく働く pH がある。これを(え) pH という。酵素に熱などを作用させると、立体構造を保っている(い)結合などが切れ、分子の形状が変化する。これを(お)といい、これにより活性中心の構造が大きく変化すると、酵素は(あ)を受け入れることができなくなり、活性を失う。

第2問 次の文章を読んで、問い(問1～10)に答えよ。

以下のいずれかのカルボン酸から構成される分子量 884 の油脂に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱することで、完全に加水分解させた。反応液を冷却し、①塩酸を加えて液性を pH が約 2 の酸性としたのち、ジエチルエーテルを加えて分液ろうとに移し、よく振り混ぜてしばらく静置すると、上層と下層に分離した。得られたカルボン酸を分析すると、②2 種類のカルボン酸が異なる比率で含まれていた。

パルミチン酸(C₁₅H₃₁COOH) ステアリン酸(C₁₇H₃₅COOH) オレイン酸(C₁₇H₃₃COOH)
リノール酸(C₁₇H₃₁COOH) リノレン酸(C₁₇H₂₉COOH)

ただし、これらのカルボン酸はいずれも異性体が存在せず、それぞれ単一であるものとする。

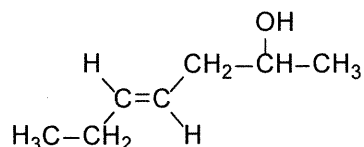
問1 ヨウ素価とは、油脂 100 g に付加するヨウ素の質量をグラム単位で表した数値である。この油脂のヨウ素価を計算し、小数点以下 1 位まで答えよ。

問2 この油脂 100 g に付加する水素は最大何 L か。1.01×10⁵ Pa, 27 °C の条件の下で有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水素は理想気体として振る舞い、カルボニル基には付加しないものとする。

問3 理想気体と実在気体で異なる点を 1 つ挙げよ。

問4 下線部①の操作は、カルボン酸と何を分離するための操作か。化合物名と構造式を答えよ。ただし、無機塩については考慮しなくてよい。構造式は、下記の構造式の例にならって書け。

構造式の例



問5 カルボン酸が移行するのは、以下の(ア)～(エ)のうちどれか。1 つ選んで記号で答えよ。

- (ア) 上層のジエチルエーテル層
- (イ) 下層のジエチルエーテル層
- (ウ) 上層の水層
- (エ) 下層の水層

問 6 下線部①では、塩酸によってアルカリ性水溶液を中和点をこえて酸性にしている。もし、塩酸を加えずに次に続く分液ろうとを用いた操作を行うと、どのような現象が起こるか。含まれる化合物の化学構造式から推測できることを書け。

問 7 下線部②の 2 種類のカルボン酸はどれとどれか。融点の高い順にその名称を答えよ。

問 8 この油脂は、立体異性体を含めて考えると、可能性として何種類あるか。

問 9 この油脂 10.0 g から、収率 100%で得られたカルボン酸を中和するために必要な 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の量は、何 mL か。有効数字 2 桁で答えよ。

問 10 上記とは別の 1 価カルボン酸 A の 0.10 mol/L 水溶液 100 mL に対して、固体の水酸化ナトリウム 400 mg を加えて完全に溶解させた。この溶液の pH を小数点以下 1 位まで答えよ。ただし、このカルボン酸の K_a (酸の電離定数) は 9.0×10^{-6} mol/L であり、加えた水酸化ナトリウムによる体積の変化はないものとする。また、この温度での水のイオン積 K_w は 1.0×10^{-14} mol²/L² とする。必要な時は、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$, $\log_{10} 3.0 = 0.48$ の近似値を用いよ。

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～5)に答えよ。

結晶中のグルコース分子は六員環の環状構造をもつが、水溶液中のグルコース分子は、1種類の鎖状構造と、 α -グルコースと β -グルコースの2種類の環状構造が平衡状態で存在する。グルコースが鎖状構造をとった際に、ホルミル基(アルデヒド基)を構成する炭素原子を1位とし、順に6位まで番号を付け、炭素原子を区別する。環状構造では(あ)位の炭素原子につく酸素原子が、1位の炭素原子と結合し六員環を形成する。

デンプンは多数の α -グルコースが結合した構造をもつ。グルコースの間の結合を(い)結合という。デンプンのうち温水に溶解しやすい成分は(う)とよばれ、直鎖状構造をもち、(え)位と(お)位の炭素原子につく酸素原子で(い)結合が形成されている。温水にも溶けにくい成分は(か)とよばれ、直鎖状構造に加えて、枝分かれ構造をもつ。枝分かれの部位のグルコースでは(え)位と(お)位と(き)位の炭素原子につく酸素原子で(い)結合が形成されている。

α -グルコースと違い β -グルコースは、6位の炭素原子を六員環の上側に位置するように環状構造を考えると、(え)位の炭素原子につくヒドロキシ基が環の(く)を向いている。 β -グルコースからなる多糖は(け)とよばれ、水に溶けないが、テトラアンミン銅(II)イオンを含む(こ)に溶解、この溶液を希硫酸中へ細孔から押し出すと再び(け)に戻る。この繊維を(さ)または(し)という。

デンプン量や多糖の分子量、枝分かれ構造は、近年では機器分析によって測定されているが、以下の実験でも求めることができる。

(実験1-1) 0.3 g から 0.4 g の範囲で正確にはかったヨウ素酸カリウム W_1 (g) を水に溶かして全量を 250 mL とし、その 25 mL にヨウ化カリウム 2 g、10 mol/L の硫酸 2 mL を加え、Y (mol/L) のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定を行った。終点は V_1 (mL) であった。

(実験1-2) デンプンを含む試料 W_2 (g) を加水分解し、グルコースとした。二価の銅イオンを含む指示薬を反応させて、 Cu_2O の沈殿を生じさせ、ヨウ素酸カリウムとヨウ化カリウム、硫酸を含む一定量のヨウ素を発生させる溶液を加えたのち、実験1-1で濃度を決定した Y (mol/L) のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定を行ったところ、 V_2 (mL) で滴定の終点となった。デンプンを含む試料を加えずに同じ実験をしたところ V_3 (mL) で滴定の終点となった。

(実験2) 図のように中央部を半透膜で仕切ったU字型のガラス管の右側に W_3 (g)の多糖を入れた水溶液 V_4 (mL)を、同じ高さになるように左側に純水 V_4 (mL)を入れた。液面の高さに変化がなくなるまで放置したところ、左右の液面差が L (cm)になった。ガラス管の内側の断面積は A (cm²)である。

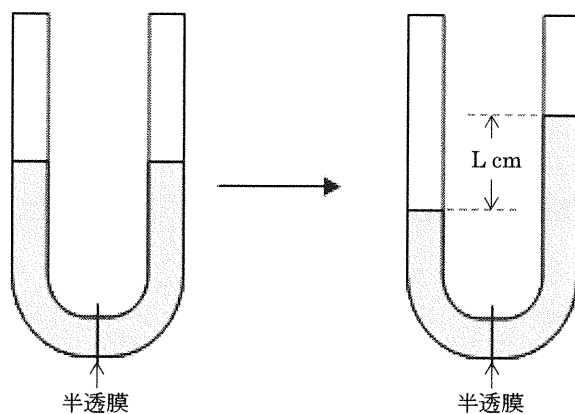
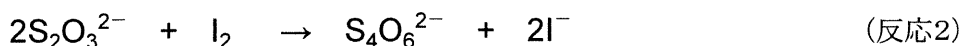


図 ガラス管の側面図

(実験3) 平均分子量が 6.48×10^5 のデンプン W_4 (g)を、ヨウ化メチルを用いてすべてのヒドロキシ基をメチル化($-\text{OH}$ を $-\text{OCH}_3$ へ変換)したのちに、酸を用いて加水分解すると、グルコースに2~4個のメチル基が導入された3種類の単糖(単糖1, 単糖2, 単糖3)が主に生じた。得られた重量は、多い順に、単糖1が4.00 g, 単糖2が0.24 g, 単糖3が0.21 gであり、単糖1, 単糖2, 単糖3のモル比はほぼ $k:1:1$ であった。

問1 空欄(あ)～(し)に入る適切な語句または数字を答えよ。

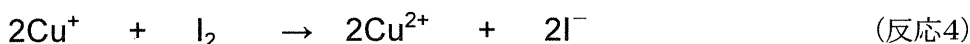
問2 実験1-1においては、以下の酸化還元反応が進行する。



(1) 反応式の係数 $x_1 \sim x_5$ を答えよ。

(2) チオ硫酸ナトリウム水溶液の濃度 Y (mol/L) を, W_1 , V_1 を用いて数式で表せ。係数は有効数字 2 桁で表せ。

問3 実験1-2では、まず加水分解で生じたグルコースにより二価の銅イオンを還元して酸化銅(I)とし、過剰量のヨウ素を加えて銅を再び酸化する。その後、余ったヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定することによって、還元された銅イオンおよびグルコース量を求める。ここでは、問2の反応1, 反応2の他に、以下の反応3, 反応4が進行する。



試料中のデンプン以外の成分は反応に影響がなく、デンプンの分子式は $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ で表され、グルコース 1 mol あたり x_6 (mol) の二価の銅イオンを還元するものとして、試料中のデンプンの質量パーセント濃度 (%) を, V_2 , V_3 , Y , W_2 , x_6 を用いて数式で表せ。係数は有効数字 2 桁で表せ。

問4 実験2において、温度は 27 °C, 気体定数を R (Pa·L/(mol·K)), 大気圧を P (Pa), P (Pa) の大気圧での水銀柱は H (cm), 水銀の密度を c (g/cm³), 液の移動による水溶液の密度の変化はなく 1.0 g/cm³ で一定, 液の蒸発はないこととする。多糖の分子量を, A , W_3 , V_4 , L , R , c , P , H を用いて数式で表せ。係数は有効数字 2 桁で表せ。

問5 実験3において、グルコースの 1 位の炭素に結合したメキシ基(-OCH₃)は不安定であり、加水分解してヒドロキシ基に戻り、ほかのメキシ基は酸による加水分解を受けないこととする。

(1) 実験3の文中の k の値を、小数点以下 1 位を四捨五入した整数で答えよ。

(2) このデンプンにおいてグルコース単位が何個ごとに 1 個の枝分かれをもつか、小数点以下 1 位を四捨五入した整数で答えよ。