

令和 4 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、酸素16、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1～8)に答えよ。

炭素、水素、酸素の原子のみで構成される化合物Aと1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を完全に反応させたのち、中和して生成物を解析したところ、化合物B、C、Dが1 : 1 : 1のモル比で得られた。

- ・1.000 gの化合物Aを十分な酸素の存在下で完全燃焼させたところ、水0.648 g、二酸化炭素2.464 gが得られた。
- ・化合物Bは酸性官能基をもち、ケクレが1865年に提唱した環状構造を分子内に含んでいることが分かった。また加熱することで、分子量が18小さい化合物Eに変化した。
- ・化合物Cあるいは化合物Dを硫酸と160℃で反応させると、いずれも同じアルケンFが生じた。
- ・化合物Dはヨードホルム反応を起こした。

問1 水酸化ナトリウム水溶液を調製する際に、水酸化ナトリウムは、試薬瓶の蓋を開けてからできる限り素早く取り扱う必要がある。その理由を簡潔に述べよ。

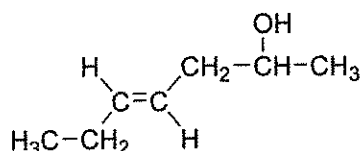
問2 化合物Aの組成式を求めよ。

問3 二酸化炭素2.464 gは、1.0気圧、25℃で何Lか計算せよ。答えは有効数字2桁で求めよ。

問4 化合物Bは上記の方法以外でも合成できる。分子量110以下の化合物を原料として、化合物Bを合成する方法を簡潔に述べよ。

問5 化合物Bには、官能基の結合する位置が異なる異性体が存在する。それら異性体すべての構造式を書け。構造式は、下記の構造式の例にならって書け。ただし、化合物Bの構造式は書かないこと。

構造式の例



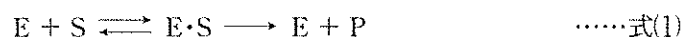
問 6 化合物 E の名称を答えよ。

問 7 化合物 A、化合物 D、アルケン F の構造式を書け。構造式は、問 5 の構造式の例にならって書け。

問 8 化合物 B は、ある溶媒中で、一定の比率で 2 分子が会合する。この溶媒 100 g に化合物 B を 3.00 g 溶解させた時の凝固点降下度は、 $0.600\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。化合物 B が会合している比率を整数 (%) で答えよ。ただし、この溶媒のモル凝固点降下は $3.50\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ であり、化合物 B は電離しないものとする。また会合とは、分子が分子間力によって集合し、1 つの分子のようにふるまう現象をいう。

第2問 次の文章を読んで、問い(問1～5)に答えよ。

式(1)に示すように、酵素(E)は反応を起こす特定の分子構造(活性部位)をもち、反応の相手である基質(S)と活性部位で結合し、酵素-基質複合体(E・S)を形成する。次に、この複合体の中で反応が起こり、生じた生成物(P)は酵素から分離し、酵素は再利用される。



生成物が生じる反応の反応速度(v)は、基質濃度($[S]$)の値が小さい状況では $[S]$ に比例して上昇するが、 $[S]$ が大きくなると一定の値に収束する。この最大速度を V_{\max} とし、 V_{\max} の $\frac{1}{2}$ の速度を与える基質濃度として定義されるミカエリス定数(K_m)を用いて、反応速度 v は式(2)(ミカエリス・メンテンの式)で表される。

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]} \quad \dots\dots \text{式(2)}$$

ある酵素について基質濃度を変化させて、生成物が生じる反応の反応速度 v を測定した。その結果、表1の実験結果が得られ、これをグラフにしたのが図1である。実験結果からさらに $\frac{v}{[S]}$ を求めた。 $\frac{v}{[S]}$ に対して v をグラフにすると、図2の直線的な関係が得られた。

表1 基質濃度($[S]$)と反応速度(v)の実験データ

$[S]$ (mol/L)	v (mol/(L・min))
0.3×10^{-4}	230
0.5×10^{-4}	335
1.0×10^{-4}	500
2.0×10^{-4}	670
4.0×10^{-4}	810

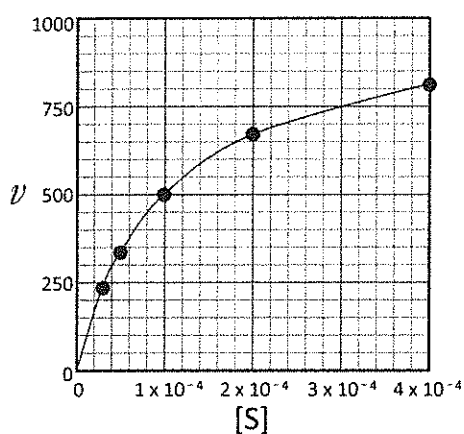


図1 基質濃度($[S]$)と反応速度(v)

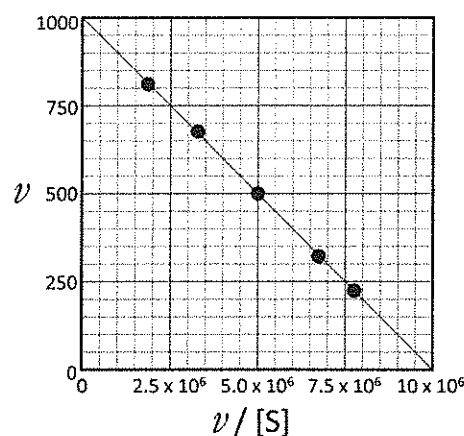
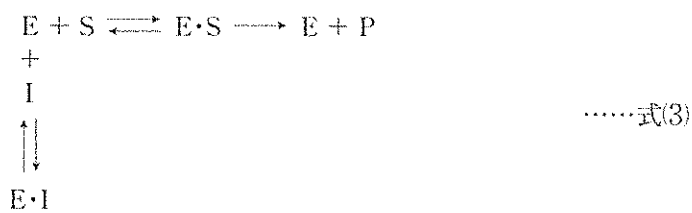


図2 $\frac{v}{[S]}$ と反応速度(v)

問 1 実験結果から、以下の値を求めよ。有効数字 2 桁で単位をつけて答えよ。

- (1) 最大速度 (V_{\max})
- (2) ミカエリス定数 (K_m)

問 2 阻害剤 (I) とは、酵素の反応系に入れておくと、本来の基質に対する反応を進行しにくくする作用 (阻害作用) を示すものである。阻害剤には、医薬品として使われているものもある。例えば、血圧上昇に関与するアンギオテンシン変換酵素を阻害するカプトプリルは、高血圧の治療薬として使われている。阻害作用には幾つかの種類があるが、カプトプリルの阻害は式(3)で表され、競合阻害といわれる。



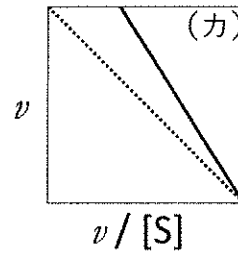
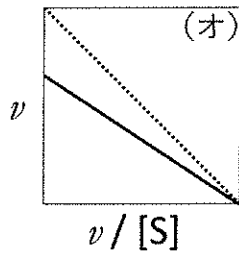
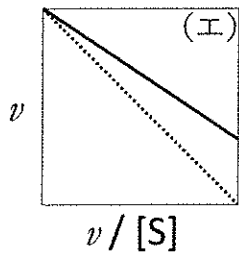
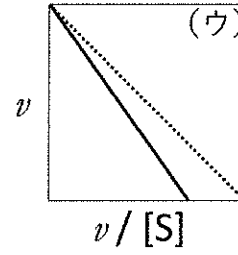
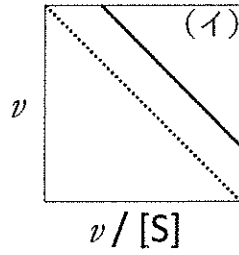
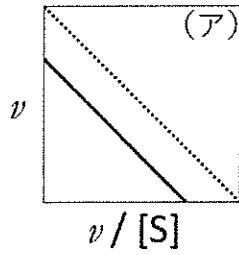
酵素-阻害剤複合体 ($E \cdot I$) の解離定数 (K_i) は、酵素の濃度 ($[E]$) と阻害剤の濃度 ($[I]$) そして酵素-阻害剤複合体の濃度 ($[E \cdot I]$) を用いて、式(4)で表される。

$$K_i = \frac{[E][I]}{[E \cdot I]} \quad \dots\dots \text{式(4)}$$

競合阻害の場合、阻害剤が存在する時のミカエリス定数 (K_m') は、阻害剤のない時のミカエリス定数 (K_m)、 $[I]$ 、 K_i を用いて、式(5)で表される。

$$K_m' = K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) \quad \dots\dots \text{式(5)}$$

一方、酵素反応の最大速度(V_{\max})は競合阻害の場合、阻害剤が存在しても変わらない。競合阻害の場合、阻害剤が存在する時に $\frac{v}{[S]}$ に対して v をグラフにすると、どのような直線となるか。下図の(ア)～(カ)の中から1つ選び、その記号を答えよ。ただし、図中の点線は阻害剤がない場合の直線を示す。



問 3 ヒトの血液中には図 3 に示すアンギオテンシン I と呼ばれるペプチドが存在し、アンギオテンシン変換酵素によりアンギオテンシン II が生成する。この時、アンギオテンシン I のフェニルアラニンとヒスチジンの間のペプチド結合が加水分解され 2 つのペプチドが生成するが、分子量の大きいペプチドがアンギオテンシン II と呼ばれる。アンギオテンシン II を構成しているアミノ酸を、表 2 のアミノ酸の一文字表記で、アルファベット順にすべて答えよ。

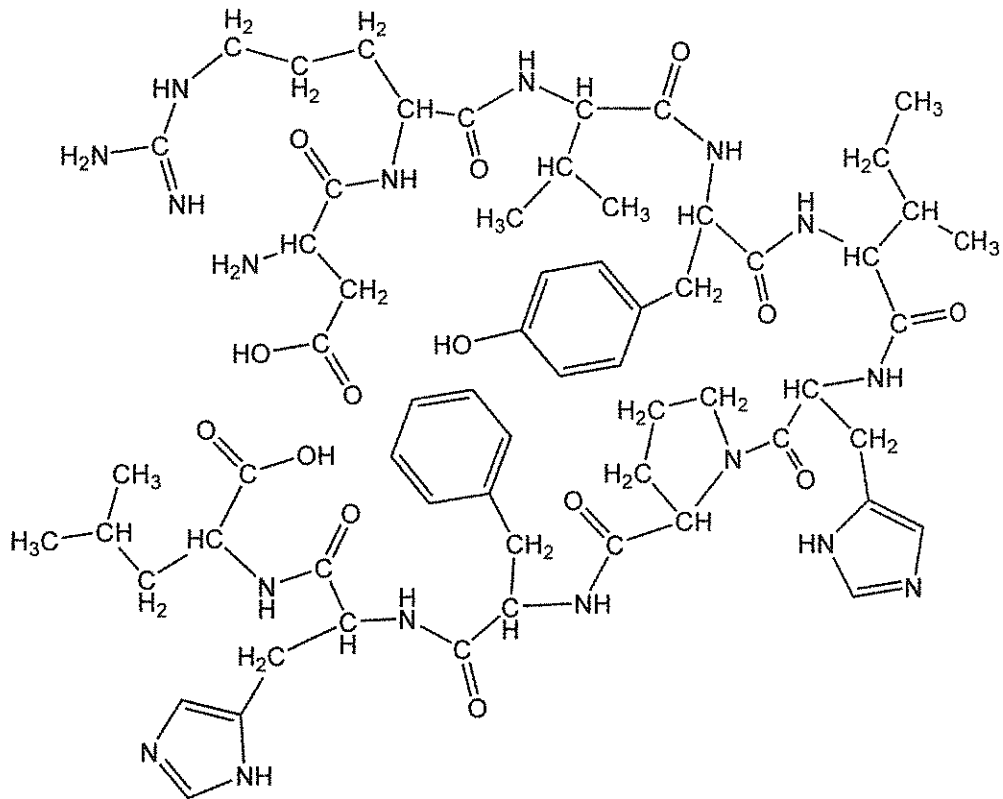


図 3 アンギオテンシン I の構造

表2 アミノ酸の分子量と側鎖(-R)の構造

名称	一文字表記	分子量	-R
アスパラギン	N	132	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
アスパラギン酸	D	133	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$
アラニン	A	89	$-\text{CH}_3$
アルギニン	R	174	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$
イソロイシン	I	131	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
グリシン	G	75	$-\text{H}$
グルタミン	Q	146	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$
グルタミン酸	E	147	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
システイン	C	121	$-\text{CH}_2-\text{SH}$
セリン	S	105	$-\text{CH}_2-\text{OH}$
チロシン	Y	181	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$
トリプトファン	W	204	$-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$
トレオニン	T	119	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
バリン	V	117	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$
ヒスチジン	H	155	$-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$
フェニルアラニン	F	165	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
プロリン	P	115	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{NH}$ [] が -R
メチオニン	M	149	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$
リシン	K	146	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$
ロイシン	L	131	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$

-R は、アミノ酸を $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{R}$ と表した時の基(側鎖)である。

問 4 アンギオテンシンⅡは強い血管収縮作用をもち、血圧を上昇させる。カプトプリルはアンギオテンシン変換酵素を阻害し、アンギオテンシンⅡの生成を抑えるため、高血圧の治療薬として使われる。アンギオテンシンⅡは通常、血液中に $22 \text{ pg/mL}^{(\text{註})}$ 以下で存在するが、種々の疾患があると異常値を示すので、血液検査によって濃度を調べることもある。アンギオテンシンⅡの血液中の濃度が 21 pg/mL の時のモル濃度を、有効数字2桁で求めよ。

^(註) pg は 10^{-12} g

問 5 文中の空欄(ア)~(ク)にあてはまる適切な語句を書け。

酵素のように、反応の前後でそれ自身は変化しないが反応速度を大きくするような物質を、触媒という。多くの化学反応では、反応が起こるためには各反応に応じた一定のエネルギーが必要である。これを(ア)エネルギーという。触媒を用いると(ア)エネルギーがより小さい新たな(イ)で反応が進むため、反応速度が大きくなる。化学変化に伴って発生または吸収する熱量を(ウ)という。(ウ)は反応物と生成物のもっているエネルギーの(エ)で決まり、(イ)によらないため、触媒を用いても(ウ)の値は変化しない。

水溶性の酵素の多くは直径が数 nm から数十 nm の大きさの粒子であり、多くの水分子と水和した(オ)コロイドである。それぞれの粒子は同種の電荷を帯び、それらの反発力によって水溶液中で分散している。しかし、硫酸アンモニウムなどの電解質を多量に加えると、水和している水分子が電解質のイオンに奪われ、粒子が集まって沈殿する。このような現象を(カ)という。この硫酸アンモニウムによる沈殿物を少量の緩衝液に溶かし、セロハンの袋に入れて硫酸アンモニウムを含まない緩衝液に浸しておくと、酵素は袋の中に残り、硫酸アンモニウムは外に出ていく。セロハンに開いている微細な穴の大きさは 1 nm 程度であり、酵素の大きさよりも小さいからである。このようなセロハンのような膜を(キ)膜といい、(キ)膜を利用してコロイド粒子と小さな溶質を分離する操作を(ク)という。

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～7)に答えよ。

身のまわりには天然高分子や合成高分子が数多く使用され、生活に欠かせない存在である。例えば、最も生産量が多い合成高分子であるポリエチレン(PE)は、レジ袋などの包装材料に使用される。しかし、製造方法により異なる構造をもったPEが得られ、異なる特徴をもつ。PEは、その密度により高密度ポリエチレン(HDPE、密度約 0.94 g/cm^3)と、低密度ポリエチレン(LDPE、密度約 0.91 g/cm^3)に大きく分けられる。HDPEは金属触媒による常温での重合で、LDPEは高温・高圧下での重合により製造される。レジ袋はHDPEで作られており、強い強度をもっているが透明度は低い。^(ア)また食品用包装フィルムなどに使用されるポリエチレンはLDPEであり、柔軟で透明度が高い。^(イ)

また、アクリル系の高分子は透明度が高く、有機ガラスや光学材料として有用である。その1つであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、光ファイバーやコンタクトレンズなどの材料として使用される。さらに、高分子Aはチューインガムのベース材料などに利用されるとともにアルカリ水溶液で処理をすると、洗濯のりや接着剤に利用される高分子Bに変換できる。高分子Bをホルムアルデヒド水溶液で処理をすると、繊維などに用いられるビニロンが得られる。

合成高分子は重合により合成され、分子量分布をもつ混合物として得られる。したがって、得られた高分子の分子量は平均分子量として求められる。

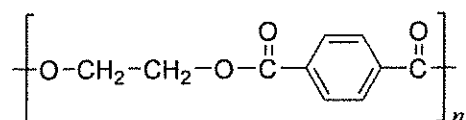
問1 下線部(ア)、(イ)では、HDPEとLDPEの性質の違いを説明している。下記の選択肢の中で、

HDPEとLDPEの構造について正しく説明しているものを1つ選び、その記号を答えよ。

- (a) HDPEは枝分れが少なく結晶部分が少ないが、LDPEは枝分れが多く結晶部分が多い。
- (b) HDPEは枝分れが少なく結晶部分が多いが、LDPEは枝分れが多く結晶部分が少ない。
- (c) HDPEは枝分れが多く結晶部分が少ないが、LDPEは枝分れが少なく結晶部分が多い。
- (d) HDPEは枝分れが多く結晶部分が多いが、LDPEは枝分れが少なく結晶部分が少ない。

問2 PMMAの高分子の構造式を、下記の高分子の構造式の例にならって書け。

高分子の構造式の例



問3 PEやPMMAなどを合成する重合反応の名称を書け。

問4 PEやPMMAは加熱により軟化し、成型することができる。このような高分子は何と呼ばれるか。その名称を書け。

問5 高分子A、高分子Bの名称を書け。ただし、略称での解答は不可とする。

問 6 核磁気共鳴法 (NMR; Nuclear Magnetic Resonance) とは、水素原子 ^1H や炭素原子 ^{13}C の原子核が強い磁場中で電磁波を吸収する現象 (核磁気共鳴) を利用した分析方法である。吸収される電磁波の波長は、分子内の原子核の環境 (結合している原子の種類や、さらにその先に結合している原子の種類や数など) によって異なるため、有機化合物の基本的な構造を知ることができる。水素原子 ^1H の原子核を観測対象とする NMR を ^1H NMR という。*t*-ブチルメチルエーテル (図 1) の ^1H NMR の測定結果 (スペクトル) を図 2 に示す。図 1 の構造式中のメチル基の ㉑ で示す水素原子は、図 2 のスペクトルにおいて化学シフト約 3.2 ppm のシグナルとして観測される。図 1 の構造式中の *t*-ブチル基の ㉒ で示す水素原子は、図 2 のスペクトルにおいて化学シフト約 1.2 ppm のシグナルとして、㉑ の水素原子のシグナルとは区別されて観測される。図 2 のスペクトルにおいて、㉑ のシグナルの面積と ㉒ のシグナルの面積の比率は 1 : 3 となり、分子中のそれぞれの水素原子の数に比例する。平均分子量は ^1H NMR スペクトルの測定により求めることができる。

今、高分子 A の一方の末端に *t*-ブチル基を結合させた高分子 C がある。この高分子 C の平均分子量を求めるために ^1H NMR スペクトルを測定した。その結果、側鎖のメチル基と末端の *t*-ブチル基の水素原子のシグナルは区別されて観測され、そのシグナルの面積の比は、 $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3)_3 = 160 : 1$ であった。

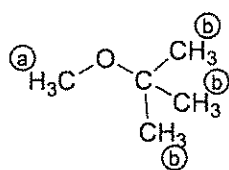


図 1 *t*-ブチルメチルエーテルの構造式

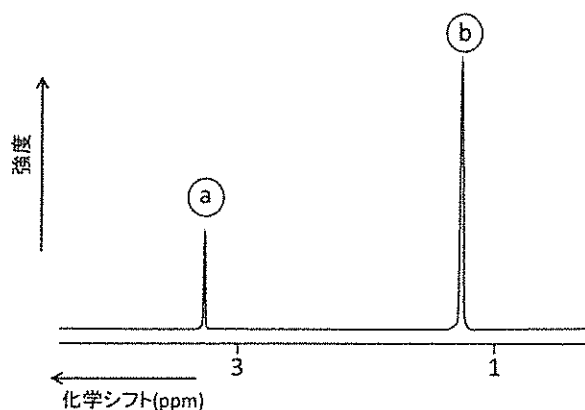
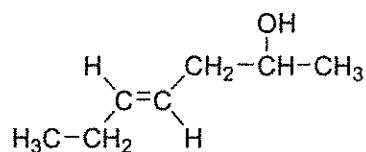


図 2 *t*-ブチルメチルエーテルの ^1H NMR のスペクトル

- (1) 高分子 A の原料となるモノマーの構造式を、下記の構造式の例にならって書け。

構造式の例



- (2) 高分子 C は平均して何個のモノマーが結合していると考えられるか。整数で答えよ。
 (3) 高分子 C の平均分子量を、高分子 A の原料モノマーの分子量を x として数式で表せ。ただし、高分子の末端の構造に由来する分子量は考慮しなくてよい。

問 7 高分子 A の原料のモノマーとエチレンの共重合体(高分子 D)は、耐衝撃性に優れた材料として知られる。その性質は共重合する 2 つのモノマーの比率に依存する。この比率は、熱重量分析によって求めることができる。熱重量分析は、温度上昇に伴う質量変化を観測するものである。高分子 D の熱重量分析を行った結果、250 °C から 400 °C の間で 25 % の重量の減少が認められた。この減少は、高分子 D のうち高分子 A の構成単位すべてから、分子量 y の物質が失われたことによるものである。この高分子 D に含まれるエチレンの重量の比率(%)を、高分子 A の原料モノマーの分子量 x と、 y を用いて数式で表せ。