

# 化 学 (問題用紙 1) 問題用紙は 3 枚

必要があれば次の値を使用せよ。標準状態 (0°C, 1気圧) での気体 1 mol の体積 22.4 L, 原子量 H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0

I 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 以下の(a)~(d)の気体の発生を伴う化学反応に関する記述において, 空欄 (ア) ~ (シ) に適切な語句や数値を入れるとともに, その化学反応式をかけ。ただし, (イ), (エ), (ク), (サ) には気体の名称を答えよ。

- (a) (ア) カリウムは無色の結晶で, 酸化マンガン (IV) を触媒として加えて 400°C ぐらいに加熱すると (イ) が発生する。このとき, 塩素原子の酸化数は +5 から (ウ) に変化する。
- (b) 硫酸酸性下のシュウ酸水溶液に二クロム酸カリウム水溶液を加えると (エ) が発生する。このとき, (オ) 原子の酸化数が (カ) から +4 に変化する。
- (c) (キ) ナトリウムの水溶液に塩酸を加えると (ク) が発生する。このとき, 塩素原子の酸化数は (ケ) から 0 に変化するものと, -1 から 0 に変化するものがある。
- (d) (コ) 硝酸と銅を反応させると無色の (サ) が発生する。このとき, 窒素原子の酸化数は +5 から (シ) に変化する。

問(2) 滴定に関する以下の設問(a)~(d)に答えよ。答えの有効数字は3桁とする。

- (a) 0.100 mol/L 酢酸水溶液 100 mL に 0.050 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液を加え, 混合した。この溶液 15.0 mL をフェノールフタレインを指示薬として 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 13.5 mL で終点となった。加えた酢酸ナトリウム水溶液は何 mL か。ただし, 混合溶液の体積は, もとの溶液の体積の和で表されるものとする。
- (b) ある量のアンモニアを 0.100 mol/L 塩酸水溶液 100 mL に完全に吸収させた後, この溶液 15.0 mL をメチルオレンジを指示薬として 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ, 10.2 mL で終点となった。吸収させたアンモニアの体積は標準状態で何 mL か。ただし, アンモニアの吸収に伴う溶液の体積変化は考慮しなくてよい。
- (c) 0.100 mol/L 塩酸水溶液 100 mL に無水酢酸(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>Oを加えて溶解させた。この溶液 15.0 mL をフェノールフタレインを指示薬として 0.100 mol/L 水酸化カリウム水溶液で滴定したところ, 18.6 mL で終点となった。加えた無水酢酸の重さは何 g か。ただし, 無水酢酸の溶解に伴う溶液の体積変化は考慮しなくてよい。
- (d) 炭酸ナトリウムに炭酸水素ナトリウムを一定の割合で混合した。この混合物 0.250 g を水に溶かしフェノールフタレインを指示薬として 0.100 mol/L 塩酸で滴定したところ, 終点までに 21.5 mL を要した。次に, この混合物 0.200 g を水に溶かしメチルオレンジを指示薬として同様に滴定したところ, 終点までに 36.5 mL を要した。この混合物中の炭酸ナトリウムの質量パーセント濃度は何%か。

# 化 学 (問題用紙 2)

II 次の文章を読み、以下の設問(a)~(j)に答えよ。

天然に存在するアミノ酸A(図1)は分子内に酸性を示すカルボキシ基と塩基性を示すアミノ基をあわせもち、以下の式(1)、(2)に示す2つの電離平衡によって水溶液中では陽イオンA<sup>+</sup>、分子内で電荷が分離した(ア)A<sup>±</sup>、または、陰イオンA<sup>-</sup>として存在する。平衡組成は水素イオン濃度[H<sup>+</sup>]によって変化し、(イ)陽イオンと陰イオンの濃度が等しくなる条件では大半がA<sup>±</sup>として存在する。このときの水素イオン指数pHをアミノ酸Aの(エ)という。アミノ酸Aの2つの電離定数K<sub>1</sub>とK<sub>2</sub>を表1に示す。



アミノ酸	A	B
K <sub>1</sub>	10 <sup>-2.3</sup>	10 <sup>-2.0</sup>
K <sub>2</sub>	10 <sup>-9.7</sup>	10 <sup>-10.6</sup>
K <sub>1</sub> ' (C末端)*	10 <sup>-3.4</sup>	10 <sup>-3.0</sup>
K <sub>2</sub> ' (N末端)*	10 <sup>-8.0</sup>	10 <sup>-9.4</sup>

\*アミノ酸A, Bが三量体の末端にあるとき

$$(1) \quad A^+ \rightleftharpoons A^\pm + H^+, \quad K_1 = \frac{[A^\pm][H^+]}{[A^+]}$$

$$(2) \quad A^\pm \rightleftharpoons A^- + H^+, \quad K_2 = \frac{[A^-][H^+]}{[A^\pm]}$$

寒天状のゲルに空間的なpH勾配を保つ処理を施し、これにアミノ酸Aの水溶液を含ませて両端に電圧をかけると、pHの低い場所のA<sup>+</sup>は陰極に、高い場所のA<sup>-</sup>は陽極に向かって移動を開始する。この現象を(ウ)という。これらはpHが(イ)と一致する位置に達したところで正味の電荷をもたないA<sup>±</sup>に変化して移動しなくなるため、最終的にアミノ酸Aはすべてその位置に集まる。別の天然のアミノ酸B(図1)も2つの電離平衡を示すが、表1の電離定数K<sub>1</sub>とK<sub>2</sub>の違いからわかるように、アミノ酸Aとは(エ)が異なるため、AとBの混合物を含むゲルの両端に電圧をかけると2種類のアミノ酸はそれぞれ異なる位置に集まる。それゆえ、移動に十分な時間が経過した後に染色によってゲル中のアミノ酸を検出すると、図2に示すようにAとBが着色した2本のバンドとして現れる。

図1

次に、アミノ酸A, Bがもつ(ロ)カルボキシ基とアミノ基(アミノ酸BのNH基を含む)の脱水縮合によって生じる三量体を考える。いま、アミノ酸Aが2分子とアミノ酸Bが1分子からなる三量体の分子配列をN末端から順に記述すると、A-A-B、(エ)、(オ)の3種類が可能である。これらの混合物を含むゲルの両端に電圧をかけたところ、図3のように(イ)陽極に近い側からX, Y, Zの3本のバンドに分離した。一方、三量体を構成するAとBの比が決まっていなかった場合には、3分子ともAの場合や3分子ともBの場合まで含めると、可能な分子配列は(カ)種類ある。(4)アミノ酸AとBで構成される可能な三量体をすべて含む混合物で実験をした場合、ゲルに現れるバンドの数は(キ)本になると予想される。ただし、三量体において分子間の結合に使われずに残っているカルボキシ基(C末端)とアミノ基(N末端)の電離定数K<sub>1</sub>', K<sub>2</sub>'は、表1に示すように、もとのアミノ酸AとBの電離定数K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>とは値が異なる。また、三量体の電離定数K<sub>1</sub>', K<sub>2</sub>'は分子配列によらず一定であると、三量体の(イ)は表1の電離定数K<sub>1</sub>', K<sub>2</sub>'の組み合わせのみで決まるものとして考えよ。



図2

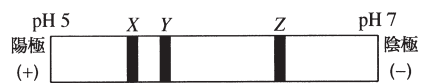


図3

- (ア)~(キ)にあてはまる適切な語句や記号または数値を答えよ。
- アミノ酸の検出に使われる呈色反応の名称を答えよ。
- アミノ酸Aについて、A<sup>+</sup>, A<sup>±</sup>, A<sup>-</sup>の構造式を示せ。
- 下線部(1)の条件での[H<sup>+</sup>]を、K<sub>1</sub>とK<sub>2</sub>を用いた式で表せ。
- 下線部(1)の条件でのpHを、pK<sub>1</sub>とpK<sub>2</sub>を用いた式で表せ。ただし、pK<sub>1</sub> = -log<sub>10</sub> K<sub>1</sub>, pK<sub>2</sub> = -log<sub>10</sub> K<sub>2</sub>とする。
- 下線部(1)の条件でのpHは、アミノ酸AとBについてそれぞれいくらか。小数点第1位まで求めよ。
- 下線部(2)に関連して、アミノ酸分子同士が脱水縮合して生じるアミド結合を何と呼ぶか。
- 下線部(3)の位置Zに集まる三量体の構造式を、分子内で電荷が分離した形式で示せ。
- 下線部(4)の実験で、陰極に最も近い位置に集まる三量体の分子量はいくらか。2種類以上の三量体が同じ位置に重なる場合は、それらの分子量をすべて挙げよ。
- 下線部(4)の実験で、分子量が最も大きい三量体が集まる位置のpHはいくらになると予想されるか。小数点第1位まで求めよ。

# 化 学 (問題用紙 3)

Ⅲ 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 核酸に関する次の文章を読み, 以下の設問(a), (b)に答えよ。

核酸はすべての生物に存在し, 遺伝情報を次の世代に伝え, [ 1 ] の合成に関与する有機化合物である。核酸には [ 2 ] (DNA)と [ 3 ] (RNA)とがある。核酸は, 塩基が結合した糖とリン酸を含むヌクレオチドを構造単位としてこれが重合したものである。

二本の鎖状のDNAは, 一方の鎖中の塩基と他方の鎖中の塩基との間で水素結合を形成して, 網のように互いに巻きあわされた [ 4 ] 構造をとっている。このとき, 水素結合を形成する塩基の対は決まっている。すなわち, 図1に示すように, DNA分子の塩基にはアデニン (A), チミン (T), グアニン (G), シトシン (C) の4種類があるが, AとTおよびGとCが, それぞれ複数の水素結合により塩基対を構成する。なお, 図1の各塩基の  $\boxed{\text{N-H}}$  の部分は, この位置で糖の1位の-OH基と脱水縮合していることを表している。

(a) [ 1 ] ~ [ 4 ] にもっとも適切な語句を入れよ。

(b) AとTおよびGとCの塩基対を適切な配置で描き, 塩基間に形成される水素結合を…で表せ。その際, 塩基の構造に  $\boxed{\text{N-H}}$  の位置を図示せよ。

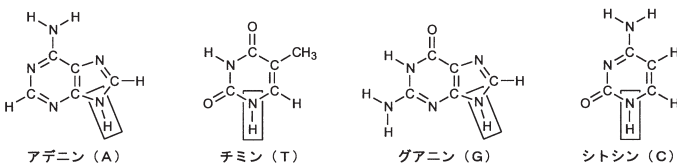
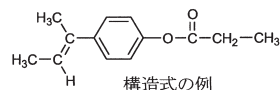


図1 塩基の構造

問(2) 次の設問(a)~(d)に答えよ。有機化合物の構造式は右の例にならって示せ。

(a) 炭素と水素からなる有機化合物A 4.20 mg を完全燃焼させたと, 二酸化炭素が13.17 mg, 水が5.46 mg得られた。また, この化合物Aの分子量は98であった。化合物Aの組成式および分子式を求めよ。



(b) 化合物Aの分子構造を調べるためにオゾン分解反応を行った。オゾン分解反応とは, 図2に示すように, アルケンに酸化剤のオゾン $\text{O}_3$ を作用させ, オゾニドとよばれる不安定な物質を生成し, これを亜鉛などの還元剤で処理して2種類のカルボニル化合物を得る反応である。その結果, 図3の反応経路に示す通り, 化合物Aから炭素数4個のケトンBと炭素数3個のアルデヒドCが生成した。化合物Aの可能な構造式をすべて示せ。また, ケトンBおよびアルデヒドCの構造式を示せ。

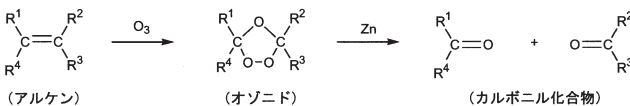


図2 オゾン分解反応 ( $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素または炭化水素基をあらわす)

(c) ケトンBのヨードホルム反応を行ったところ, 化合物Dのナトリウム塩が得られた。一方, アルデヒドCの銀鏡反応を行ったところ, 化合物Dのアンモニウム塩が得られた。化合物Dの構造式を示せ。

(d) ケトンBの還元反応を行ったところ, 化合物Eが得られた。次に, その化合物Eの分子間脱水反応を行ったところ, 化合物Fが得られた。さらに, 化合物Eの分子内脱水反応を行ったところ, 化合物Gが得られた。化合物Eおよび化合物Fの構造式を示せ。また, 化合物Gの可能な構造式をすべて示せ。

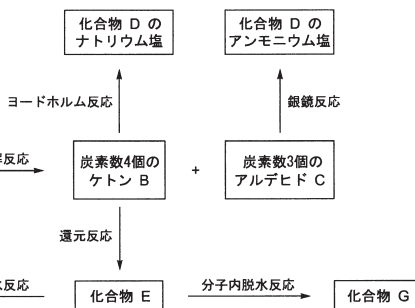


図3 化合物Aの反応経路