

(平成 31 年度)

生命理工学院 (後期日程)

総合問題

90 分

注意事項

1. 試験開始の合図まで、この冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は合計 12 ページ (表紙 1 ページ, 問題 11 ページ), 答案用紙は 6 ページ, 下書き用紙は 3 ページである。
3. すべての問題を解答すること。
4. 答案用紙のすべてのページに受験番号を記入すること。
5. 解答はすべて答案用紙の所定欄に記入すること。裏面は使用しないこと。
6. 答案用紙の冊子は切りはなさないこと。

問題 1

つぎの問 A および問 B に答えよ。

問 A 高分子化合物に関するつぎの問 1～問 3 に答えよ。

問 1 つぎの文中の空欄 (ア)～(オ)に入る最も適切な語句を記せ。

分子量が約 1 万以上の化合物を高分子化合物とよぶ。多くの高分子化合物は小さな構成単位が繰り返し結合した構造をしている。この構成単位となる小さな分子を (ア) という。多数の (ア) が次々に結合する反応を重合といい、これによって生じる高分子化合物を (イ) とよぶ。また、(イ) を構成する繰り返し単位の数を (ウ) という。

固体の高分子化合物には、分子鎖が規則的に配列した (エ) 部分と分子鎖が不規則に配列した部分が入り混じっている状態をとるものがある。多くの高分子化合物は加熱していくと、ある温度からやわらかくなり変形し始める。この温度を (オ) という。

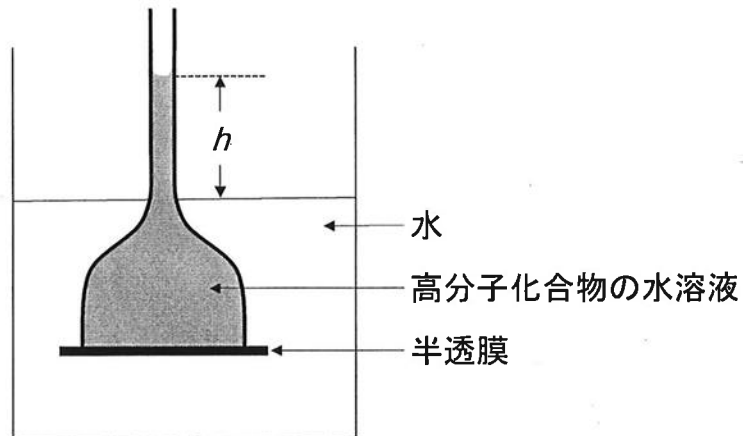
問 2 つぎの (1)～(5) に示す反応は、重合によって高分子化合物が生成する例である。それぞれの反応に対応する最も適切な重合の種類を、以下の語群 (a)～(d) より 1 つ選び、記号で記せ。

- (1) ϵ -カプロラクタムからナイロン 6 が生成する。
- (2) 尿素とホルムアルデヒドから尿素樹脂が生成する。
- (3) テレフタル酸とエチレングリコールからポリエチレンテレフタレートが生成する。
- (4) 酢酸ビニルからポリ酢酸ビニルが生成する。
- (5) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からナイロン 66 が生成する。

[語群] (a) 開環重合 (b) 縮合重合 (c) 付加縮合 (d) 付加重合

問3 高分子化合物の平均分子量の測定に関するつぎの(1)と(2)の間に答えよ。

(1) ある高分子化合物 1.00 g が溶解した水溶液 100 mL の 27°C における浸透圧を、大気圧下 (1.01×10^5 Pa) においてつぎの図に示す装置を用いて測定した。ここで用いる半透膜は水分子のみを通し、溶質は通さない性質をもっている。十分な時間が経過したのち、図中の液柱の高さ h を測定したところ 30.0 mm であった。この高分子化合物の平均分子量を計算過程を示したうえで有効数字 2 桁で答えよ。さらに、この水溶液の凝固点降下度を計算過程を示したうえで有効数字 2 桁で答えよ。ただし、この水溶液の密度を 1.00 g/cm^3 、水銀の密度を 13.6 g/cm^3 、大気圧下での水銀柱の高さを 760 mm、水のもル凝固点降下を $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、気体定数を $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。また、この水溶液は希薄溶液として取り扱い、この高分子化合物は水溶液中で電離しないものとする。



(2) 高分子化合物の平均分子量を求める際には、その溶液の凝固点降下度を測定する方法よりも浸透圧を測定する方法が適切といえる。問3の(1)の内容と結果をふまえて、その理由を70字程度で答えよ。

問 B つぎの文章を読み，以下の問 1～問 4 に答えよ。

著作権処理の関係上，公開しておりません

(Harvey Lodish 著「Molecular Cell Biology, Eighth Edition」より抜粋，一部改変)

*Leonor Michaelis: レオノール ミカエリス (1875-1949)、ドイツの科学者

*Maud Leonora Menten: モード レオノーラ メンテン (1879-1960)、カナダの科学者

問 1 下線部①の英文を和訳せよ。

問 2 英文中の空欄 (ア) および (イ) にあてはまるものとして最も適切なものを以下の語群 (a)～(d) より選び，それぞれ記号で記せ。

[語群] (a) heightening (b) lowering (c) increase (d) decrease

問 3 下線部②の性質をもつヒトの enzyme の名称とその substrate として，最も適切なものを以下の語群 (a)～(j) より選び，それぞれ記号で記せ。

[enzyme の語群]

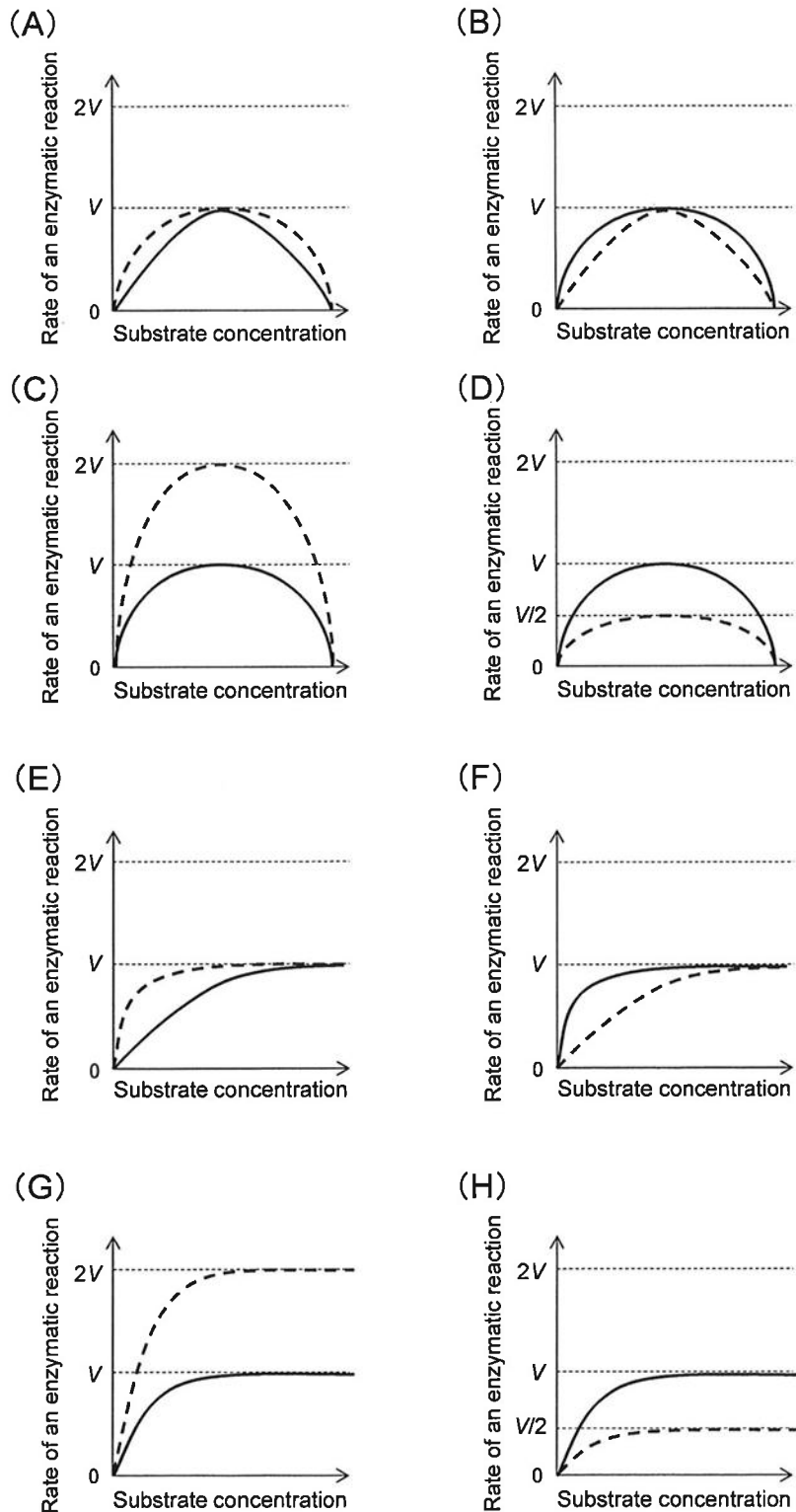
(a) カタラーゼ (b) だ液アミラーゼ (c) トリプシン
(d) ペプシン (e) マルターゼ

[substrate の語群]

(f) 過酸化水素 (g) グルコース (h) 脂肪 (i) タンパク質
(j) デンプン

問4 つぎのグラフは下線部③を[E]として、ある反応における substrate concentration と rate of an enzymatic reaction の関係を示したものである。
 [E] = 1×10^{-10} mol/Lであったときに V_{max} はVとなった。[E] = 1×10^{-10} mol/L (実線) ならびに [E] = 2×10^{-10} mol/L (破線) のときの英文の第2段落の内容に最も合致するグラフを (A) ~ (H) から選び、記号で記せ。

— : [E] = 1×10^{-10} mol/L, - - - : [E] = 2×10^{-10} mol/L



問題 2

つぎの文章を読み、以下の問 1～問 5 に答えよ。

図 1 に示すように、0.50 mol/L の塩化銅(II)水溶液 50.0 mL に 2 つの炭素電極(ア)と(イ)が入れられた電解槽①と、0.50 mol/L の硫酸銅(II)水溶液 50.0 mL に 2 つの炭素電極(ウ)と(エ)が入れられた電解槽②がある。炭素電極(ア)～(エ)の表面積は等しい。

大気圧 1.013×10^5 Pa, 温度 298 K の一定条件の下で、問 1～問 3 に示す電気分解を行った。いずれの電気分解においても、水素は発生しなかった。反応は電流に対して 100% 進行するものとし、電解槽①と電解槽②の溶液自体の電気抵抗は常に等しく、電気分解に伴う電極の表面積の変化は無視できるものとする。ただし、各元素の原子量は $H = 1.0$, $O = 16$, $S = 32$, $Cl = 35$, $Cu = 64$ とせよ。また、電気素量(電子 1 個がもつ電気量)は 1.6×10^{-19} C, アボガドロ定数は 6.0×10^{23} /mol とせよ。

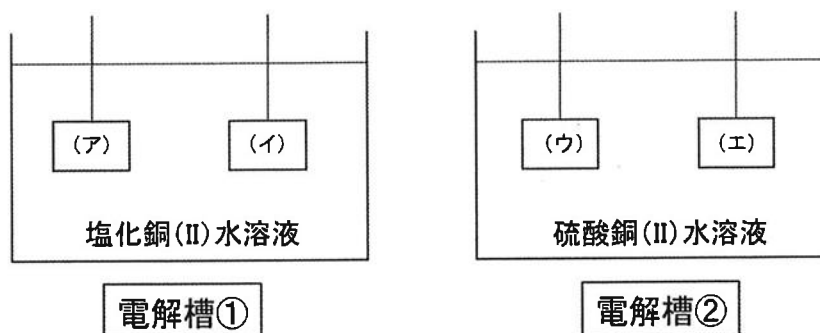


図 1

- 問 1 ある電圧条件下において電解槽①で電気分解を行い、その間の電流値を記録した。最初の 60 秒間では、0.50 A から 0.42 A まで時間に対して一定の傾きで電流値が減少した。電気分解を開始してから 30 秒間に析出した銅の質量を有効数字 2 桁で記せ。
- 問 2 新たに用意した電解槽①と電解槽②を図 2 のように接続した。図の電流計における電流を 10.0 mA に保ち、240 秒間電気分解を行ったところ、電極(ア)～(エ)のうち、2 つの電極表面には銅が析出し、他の 2 つの電極表面からは気体が発生した。各電極表面における反応について、電子 e^- を含む反応式を書け。また、電極(ウ)と電極(エ)それぞれについては、銅が析出した場合には銅の質量を求め、気体が発生した場合には水への溶解を無視してその体積を求めよ。ただし、発生した気体は理想気体とする。解答は有効数字 2 桁とし、単位も記せ。

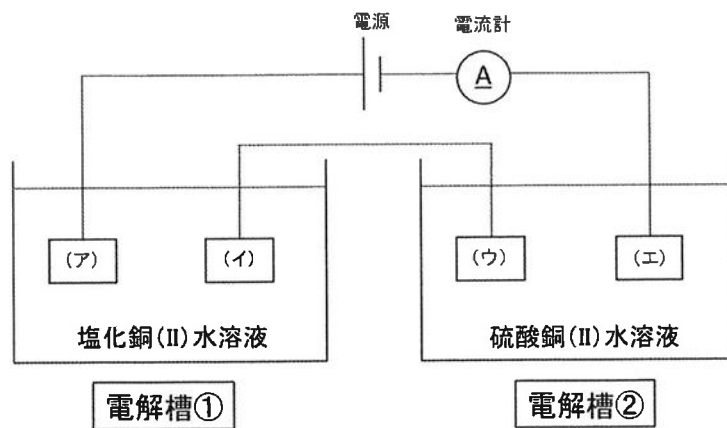


図 2

問 3 問 2 の実験において、すべての電極表面に析出した銅の物質量の総和が n [mol] になったところで通電を終了した。つぎに、この状態の電解槽①と電解槽②を図 3 のように接続し直した（電極（ア）～（エ）の接続に注意せよ）。図の電流計における電流を i [A] に保ち、電気分解したところ、 t 秒後に電解槽②から、気体が発生し始めた。電気分解を開始してから気体が発生するまでの時間 t を求めよ。ただし解答は i, n, F を用いて記せ。

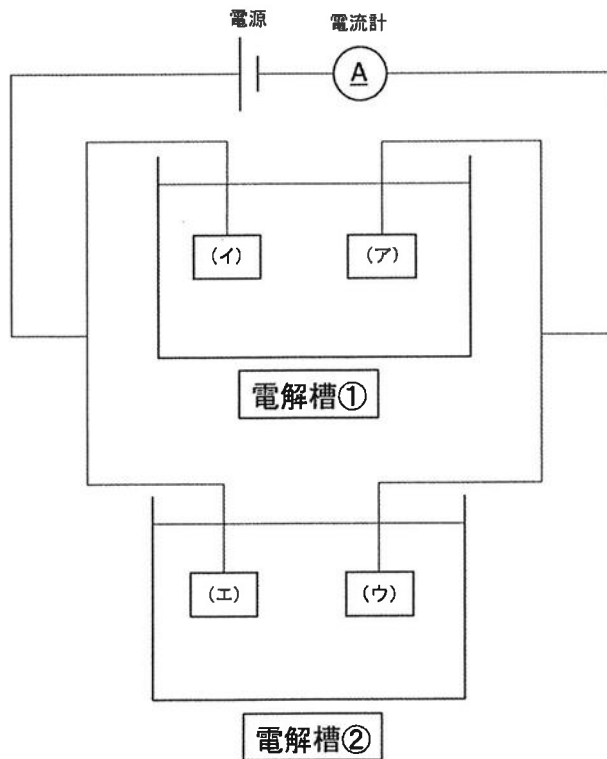


図 3

- 問4 つぎの文章は、問2の電解槽②を例に、水素が発生しなかった理由を考察している。ここでは、水分子以外の酸塩基の電離度を1.0に近似している。この考察を読み、以下の(1)～(4)の間に答えよ。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.3$ 、 $\log_{10} 3 = 0.5$ を用いよ。

「水素が発生しなかった理由の考察」

水素が発生する可能性のあった電極では、銅の析出反応のみが進行していた。したがって、水素発生反応と銅の析出反応との電極電位を比較すれば、水素が発生しなかった理由を説明できる。

この電気分解の条件における銅の析出反応の電極電位は、銅の標準電極電位と変わらず0.34 Vである。一方、水素発生反応の電極電位は電気分解の進行とともに変化する。これは溶液のpHの変化が原因である。電気分解前の溶液のpHを7.0として計算すると、240秒間の電気分解後のpHは(a)に変化している。

化学平衡の理論から、水素発生反応の電極電位は溶液のpHと比例関係にあり、pHが1.0上昇すると-0.059 V変化することがわかっている。また、水素発生反応の電極電位が標準水素電極と同じ0 Vとみなされるのは、pHが(b)の溶液である。これらのことから、電極電位は電気分解の前後で(c) Vから(d) Vに変化したことがわかる。(e)。以上のことから水素が発生しなかったと考えられる。

- (1) (a)に入る数値を小数点以下第1位まで求めて答えよ。解答欄には、計算の根拠となる説明を簡潔に加えつつ、計算過程も記せ。
- (2) (b)に入る適切な数値を答えよ。
- (3) (c)と(d)に入る数値を計算し、有効数字2桁で記せ。
- (4) (e)に入る考察の続きを解答欄に100字程度で記し、「水素が発生しなかった理由の考察」を完成させよ。

- 問5 問1の電気分解後、電解槽①の電極はそのままにして溶液を完全に取り除いた。ここに電極が浸るまで希硝酸を入れ、空气中に放置した。このとき、いくつかの反応が進行し、窒素原子を含む気体が3種類生成した。3種類の気体の分子式を記せ。

問題 3

有機化合物に関するつぎの問 1～問 3 に答えよ。

問 1 一般に不斉炭素原子をもつ化合物には光学異性体（鏡像異性体）が存在する。しかし図 1 の化合物 1 のように不斉炭素原子をもっているも、1 とその鏡像 1' が同一となる場合があり、このような化合物はメソ体とよばれる。

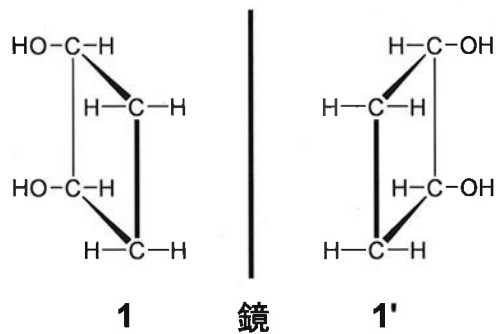
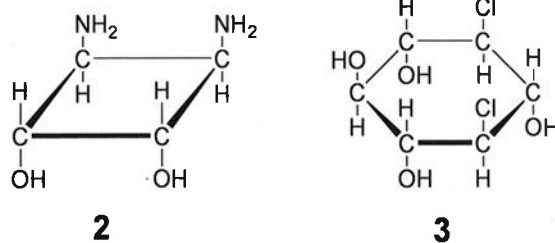


図 1

つぎの化合物 2 と 3 のうち、メソ体であるものには○、メソ体でないものには×を記せ。



問 2 図 2 に示す通り、化合物 X は A、B、C の部分からなり、酸性条件でグリコシド結合を完全に加水分解することによりそれぞれ化合物 D、E、F を 1:1:1 の物質量の比で与える。以下の (1)～(3) の間に答えよ。

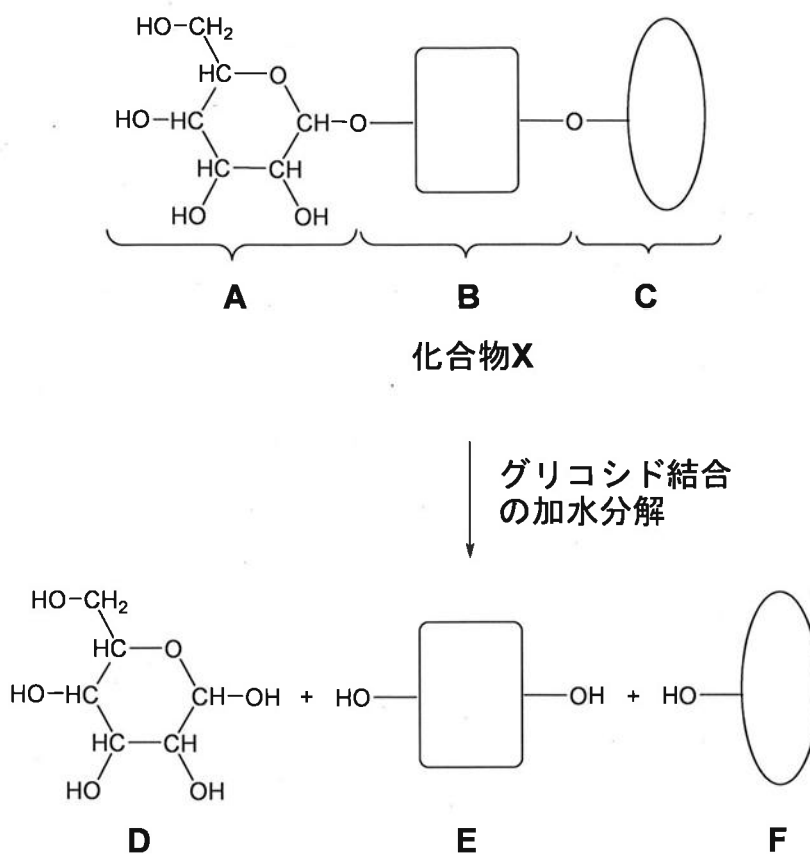


図2

(1) 化合物 F は分子式 $C_6H_{14}N_2O_4$ で表され、シクロヘキサンに置換基を有する化合物であり、つぎの (a) と (b) の記述を満たす。問1の化合物3の表記にならって、化合物 F の構造式を記せ。さらに、解答欄に記した化合物 F の構造式中で、グリコシド結合の加水分解前に B の部分と結合していた可能性のあるヒドロキシ基をすべて丸で囲んで記せ。

- (a) 化合物 F の6つの炭素原子に2つのアミノ基と4つのヒドロキシ基の計6つの置換基がそれぞれ1つずつ結合している。隣り合う炭素原子のこれらすべての置換基はトランス形で結合している。また、2つのアミノ基はシス形で結合している。トランス形、シス形については図3を参考にせよ。
- (b) 化合物 X をアセチル化した後にグリコシド結合のみを加水分解すると、化合物 F の1つのヒドロキシ基を除いて他のすべてのヒドロキシ基 (HO-) およびアミノ基 (H_2N-) がそれぞれ CH_3COO- および CH_3CONH- に変換された化合物が得られる。ただし、これはメソ体ではない。

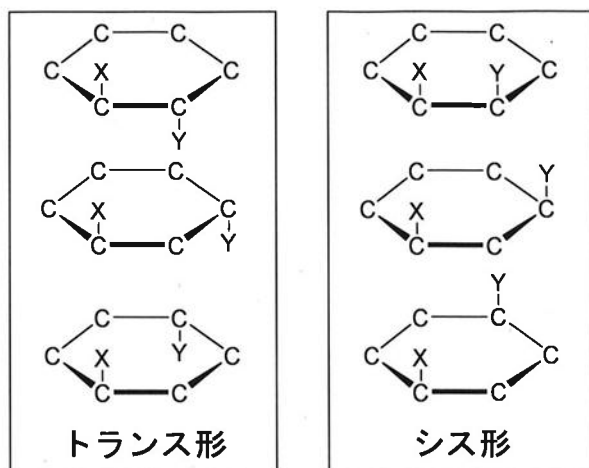
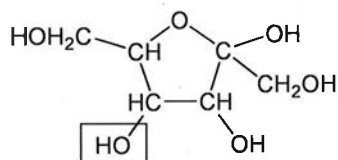


図 3

置換基 X, Y が環を含む面の上下逆側に結合する場合をトランス形, 同じ側に結合する場合をシス形とよぶ。

- (2) ここで化合物 E が図 4 に示すフルクトースであると仮定する。グリコシド結合の加水分解前に、四角で囲ったヒドロキシ基は A もしくは C の部分のいずれかと結合していた。化合物 D の表記にならって、(1) で求めた化合物 F の構造も含めて化合物 X の構造式を記せ。ただし、化合物中の原子または原子団の立体的配置を示す必要はない。



フルクトース

図 4

- (3) 化合物 E は実際にはフルクトースではなく、分子式 $C_6H_{10}O_5$ で表され、環構造として 5 員環を 1 つのみ有し、つぎの (a) ~ (d) の記述を満たす化合物であった。化合物 E の構造式を、化合物 D の表記にならって 1 つ記せ。ただし、化合物中の原子または原子団の立体的配置を示す必要はない。

- (a) 化合物 E は連続する 3 つの炭素原子にそれぞれヒドロキシ基が 1 つずつ結合している構造をもつ。
 (b) 化合物 E は図 5 に示す部分構造をもつ。

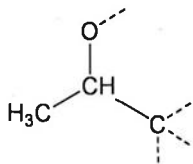


図 5

破線部分は任意の構造である。

- (c) 化合物 E は C=C 結合およびエステル結合をもたない。
 (d) 化合物 E に対して、アルデヒドをカルボン酸に酸化する反応を行うと 2 つのカルボキシ基をもつ化合物 G が得られた。また、G の 2 つのカルボキシ基は異なる炭素に結合していた。

問 3 生ゴム (天然ゴム) の主成分はポリイソプレンであり、イソプレンが重合したものである。つぎの (1) と (2) の間に答えよ。

- (1) 生ゴム中のポリイソプレン鎖は C=C 結合の部分がすべてシス形である。このポリイソプレン鎖中の、イソプレン単位が 3 個結合した構造を下記の図 6 にならって記せ。シス形で結合していることも明示すること。

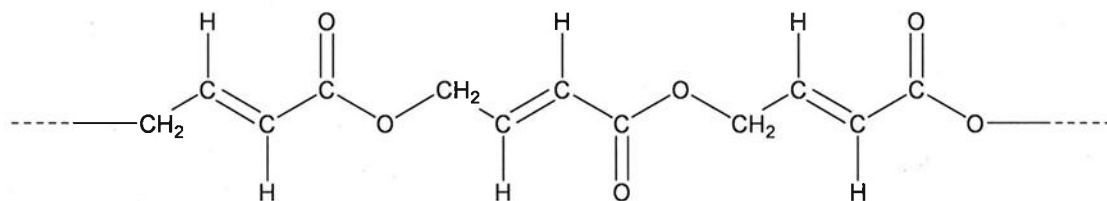


図 6

- (2) C=C 結合の部分がシス形のポリイソプレンは、ゴム特有の弾性がある。ポリイソプレン鎖の構造に着目して、その理由を 70 字程度で答えよ。