

化 学 (その1)

注 意 事 項

1. 解答は所定の解答用紙の解答欄に記入せよ。
2. 問題 **1** ~ **4** を通じ、その必要があれば、次の数値を用いよ。

原子量：H：1.00，C：12.0，N：14.0，O：16.0，Na：23.0，S：32.0，Ca：40.0，

Cu：63.5，Zn：65.4

1

タンパク質は、おもにポリペプチドからなり、特定の立体構造をもつ高分子化合物である。ポリペプチドにおけるアミノ酸の配列順序を、タンパク質の一次構造という。ポリペプチド鎖は、ペプチド結合間の(1)結合により、規則的な立体構造をとる。これを二次構造という。
(2)構造は、(1)結合によって固定されるらせん構造を指す。一方、(3)構造は、
(a) (1)結合によって固定されるひだ状の平面構造を指す。二次構造の(2)構造や(3)構造はさらに複雑に折れ曲がり、側鎖間のイオン結合や(4)などによって特定の立体構造に固定される。これを三次構造という。三次構造をもつ複数の(5)が組み合わさった構造を四次構造という。二次構造、三次構造、四次構造をまとめて、タンパク質の高次構造という。生体内ではたらくタンパク質には、三次構造までをもつものと四次構造までをもつものがある。

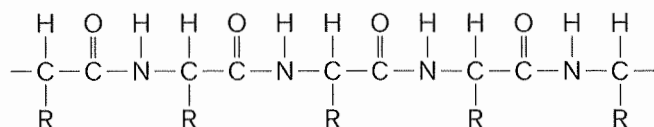
水溶性のタンパク質が水に分散すると、(6)コロイドになる。これに多量の電解質を加えると、水和している水分子が奪われて、(7)により沈殿する。また、タンパク質に希酸を加えて加熱したりタンパク質分解酵素を作用させたりすると、(8)されて構成成分の α -アミノ酸などが生じる。タンパク質に熱・酸・塩基・重金属イオン・アルコールなどを加えると、タンパク質の立体的な構造が変化して凝固や沈殿が起こる。これをタンパク質の(9)という。

問 1 (1) ~ (9)に入る適切な語句を答えよ。

問 2 下線部(a)について、次の問いに答えよ。

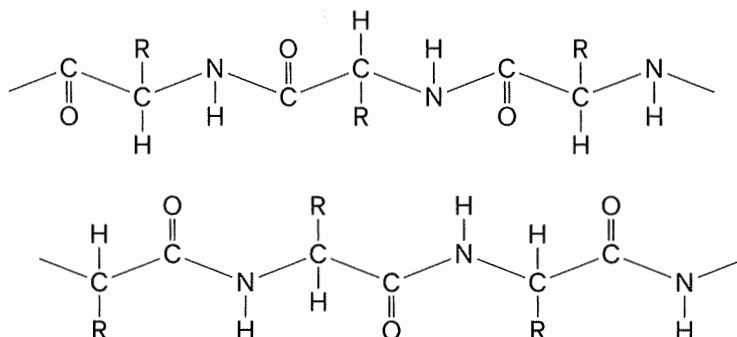
- 1) 下図のポリペプチドが(2)構造を形成した場合、(1)結合の起点・終点となる原子を1箇所丸で囲い、それぞれ点線で繋げ。

図



2) 下図は、逆平行に並んだポリペプチド鎖で、(3) 構造を形成している。(1) 結合の起点・終点となる原子を3箇所丸で囲い、それぞれ点線で繋げ。

図



問 3 次の3つの反応はタンパク質の確認試験に関する記述である。反応の名称および試薬の名称を答えよ。また、に入る適切な官能基の名称を答えよ。

[反応1] タンパク質の溶液に薄い水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えて混ぜた後、試薬 A を少量加えると、赤紫色に呈色する。

[反応2] タンパク質の溶液に試薬 B を加えて加熱すると黄色になり、さらに、冷却後試薬 C を加えて塩基性になると橙黄色になる。

[反応3] タンパク質の溶液に試薬 D を加えて温めると、赤紫～青紫色に呈色する。これは が試薬 D と反応することによって起こる。

問 4 ある食品 5 g を濃硫酸とともに加熱し、含有する窒素をすべて硫酸アンモニウムに変換した。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、発生した気体を 1.0 mol/L の希硫酸 30 mL 中に完全に吸収させた。残った硫酸を 2.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、20 mL を要した。発生した気体の名称を答えよ。また、タンパク質中には窒素が質量パーセントで 16 % 含まれているとして、この食品中に含まれるタンパク質の質量パーセントを求めよ。解答は四捨五入のうえ有効数字を3桁とせよ。

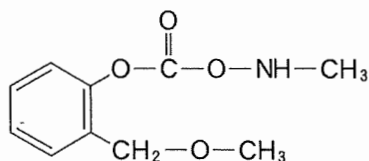
問 1 次の設問に答えなさい。

分子式が $C_8H_8O_2$ で表されるベンゼン環を持ったエステル化合物には ア 種類の
^(a)構造異性体が想定される。これらの構造異性体の中で銀鏡反応陽性の化合物は イ 種
^(b)類存在し、ヨードホルム反応陽性の化合物は ウ 種類存在する。
^(c)

1) ア ~ ウ に入る適切な数値を答えなさい。存在しない場合は「0」と答えよ。

2) (a)の構造異性体を1種類だけ精製し、これに鉄粉を触媒として塩素を作用させると分子式 $C_8H_7O_2Cl$ であらわされる塩化物が生じた。例を参考にして、この際生じる塩化物の構造異性体の種類が最も少なくなる(a)の構造式を答えよ。なお、本設問に関して、塩素化の際の配向性は無視できるものとする。

例



3) (b)について、例を参考にして反応に最低限必要な異性体側の化学構造と、これが反応して変化した後の化学構造を答えよ。また、この反応は構造異性体にある水溶液を加えると起こる。この水溶液の名称を答えよ。

(例) $R-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

4) (c)について、例を参考にして反応に最低限必要な異性体側の化学構造と、これが反応して変化した後の化学構造を答えよ。また、この反応に要する無機物質の名称をすべて答えよ。

例 $R-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

問 2 次の設問に答えよ。

化合物 X はベンゼン環を有する分子式 $C_9H_{10}O_2$ のエステル化合物であり、次の①～③の特徴を併せ持つ。

- ① 不斉炭素原子を有する。
- ② 加水分解で酸性化合物を生じる。
- ③ 加水分解により生じる芳香族化合物を塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応させても呈色反応は起らない。

1) (d)の名称を答えなさい。また、この反応で生じる芳香族化合物のベンゼン環に直接結合するメチル基の数を答えよ。ただし、解答が芳香族化合物の名称であった場合は、置換基のオルト-, メタ-, パラ-配置は特定しなくて良い。

2) 仮に(e)の呈色反応が起こった場合、どのような官能基が存在すると想定されるか答えよ。

化 学 (その2)

3 次の文章を読み、設問A～Cに答えよ。

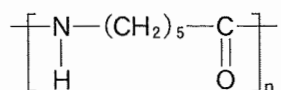
設問A

スチレンに少量の *p*-ジビニルベンゼンを加えると共重合がおこり、架橋構造を有する不溶性の網目状樹脂が得られる。この共重合体に濃硫酸を用い、構造内のベンゼン環の水素原子を酸性官能基であるスルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)で置換した。このときのスルホン化は、ここでは共重合体中のすべてのスチレン単位のベンゼン環に対して、パラ位でのみ起こるものとする。この樹脂をガラス管に詰め、塩化ナトリウム水溶液を管に通すと、水溶液中の陽イオンである(a)は樹脂に結合した。一方、樹脂からは水溶液中の陽イオンと交換された(b)が出され、樹脂を詰めた管からの流出液として(c)の水溶液が得られた。このような働きをもつ合成樹脂を陽イオン交換樹脂という。

問 1 (a)～(c)に入る最も適切なイオン式あるいは化学式を答えよ。

問 2 この陽イオン交換樹脂の構造式を例に従い答えよ。ただし共重合体のスチレンの重合度を m 、*p*-ジビニルベンゼンの重合度を n とし、共重合体のスルホン化はスチレン単位のすべてのベンゼン環に対してパラ位でのみ起こるものとする。

(例) ナイロン6



設問B

問 設問Aの方法に従い、陽イオン交換樹脂の生成を行った。スチレン 156 g に対し、物質質量比 5 : 1 (スチレン : *p*-ジビニルベンゼン) となるように *p*-ジビニルベンゼンを用い、混合して反応させたところ、単量体の全量が反応し、共重合体(ポリスチレン樹脂)を得た。次に得られた共重合体に濃硫酸を用いてスルホン化処理を行い 273 g のポリスチレンスルホン酸樹脂を得た。このときのスルホン化は、ここでは共重合体中の一部のスチレン単位のベンゼン環に対して、パラ位でのみ起こるものとする。共重合体中のスチレン単位のベンゼン環の何%がスルホン化されたか整数値で答えよ。小数点以下の値が出た場合、四捨五入せよ。

設問 C

上記にて得られた陽イオン交換樹脂(ポリスチレンスルホン酸樹脂)をガラス管に詰めて作成したカラムに、濃度不明の塩化カルシウム水溶液 30 mL を通じ流出液を回収した。続けて純水にてカラム内の樹脂を十分に洗いその洗浄液も集めた。流出液と洗浄液を合わせた回収液を、0.025 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ 80 mL を要した。

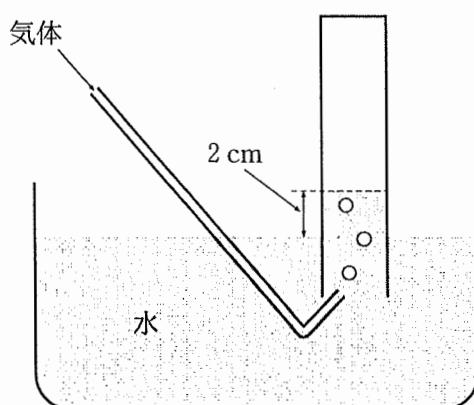
問 1 設問の実験で用いたポリスチレンスルホン酸樹脂の化学式を $R-(SO_3H)_n$ としたとき (R は樹脂の炭化水素部分)、樹脂の中で起こっている反応をイオン反応式で答えよ。

問 2 カラム内の樹脂により水溶液中のカルシウムはすべて交換されたとした場合、もとの塩化カルシウム水溶液 30 mL に含まれるカルシウムイオンは何 g か。小数点以下第 2 位まで答えよ。小数第 3 位以降の値が出た場合には四捨五入せよ。



問 1 水上置換で気体を集める実験を行ったところ、水上置換によって捕集された気体の体積が 300 mL となったときの管内と管外の液面差は、図のように管内の方が管外より 2.00 cm 高くなった。実験は 27 °C で行い、捕集した気体は水に溶けないものとする。捕集した気体の物質量[mol]を四捨五入のうえ有効数字 3 桁で答えよ。なお、大気圧は 1.00×10^5 Pa (760 mmHg)、水の密度は 1.00 g/cm^3 、水銀の密度は 13.5 g/cm^3 であり、27 °C における飽和水蒸気圧は 3.50×10^3 Pa とする。

また、気体定数 $R = 8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。



問 2 ダニエル電池を放電したところ、正極の質量が 7.62 g 増加した。放電前の電解液(硫酸銅(II)水溶液)は 0.30 mol/L、1.5 L であり、放電後に電解液の体積は変わっていないものとしたとき、電解液(硫酸銅(II)水溶液)のモル濃度を小数点以下第 2 位まで求めよ。小数点第 3 位以降の値が出た場合には四捨五入せよ。

問 3 2.00 mol の SO_2 と 1.00 mol の O_2 を一定容積の容器内で温度を一定にして反応させたところ $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$ で表される反応が進行し、 SO_3 が 1.80 mol になったところで平衡状態になった。この反応のこの温度における圧平衡定数 K_p を四捨五入のうえ有効数字 3 桁で単位とあわせて答えよ。なお反応開始時の混合気体の全圧を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

問 4 炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)と炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)の混合物 60.1 g に十分量の希塩酸を作用させると、14.56 L の二酸化炭素が発生した。これらの反応は 0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ にて行われたとする。混合物中の Na_2CO_3 と NaHCO_3 はそれぞれ何 g ずつであったか。小数点以下第 1 位まで求めよ。小数点第 2 位以下の数値が出た場合には四捨五入せよ。なお、0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における気体のモル体積は 22.4 L/mol とする。

問 5 体心立方格子の結晶構造をもつある金属は、格子の一辺の長さが $4.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ で密度が 1.2 g/cm^3 であった。この金属原子の原子量を四捨五入のうえ有効数字 2 桁で求めよ。必要であれば以下の数値を使用せよ。

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ ，円周率 π ：3.14， $\sqrt{2}$ ：1.41， $\sqrt{3}$ ：1.73