

(平成 30 年度)

第 7 類 (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 10 ページ (表紙 1 ページ, 問題 9 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

以下の英文と合成ポリペプチド X に関する記述ア～キを読み、問 1 ～ 問 6 に答えよ。原子量としては、H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.0 を用いよ。

Twenty α -amino acids are the monomers from which proteins are made. These amino acids contain at least two different chemical groups able to react with each other to form a *covalent linkage. In the amino acids these are the NH_2 and COOH groups. The characteristic linkage in the protein is the peptide linkage whose formation can be imagined to occur by the splitting out of water between the carboxyl of one amino acid and the amino group of another.

The amino acids are differentiated, one from another, by the structures of their *side chain groups. These groups are of varying size and chemical structure. ⁽¹⁾The side chain groups fill much of the space in the interior of a protein molecule and also protrude from the external surfaces of the protein where they determine many of the chemical and physical properties of the molecule. Table 1 shows the structures of the side chains of the amino acids commonly found in proteins. The complete structure is given for proline.

The chain formed by polymerization of amino acid molecules provides the primary structure of a protein. Each monomer unit in the chain is known as an amino acid residue. This term acknowledges the fact that each amino acid has lost one molecule of H_2O during polymerization. To be more precise, the number of water molecules lost is (2) (3) than the number of residues. The amino acid composition varies greatly among proteins. A typical *globular protein contains all or most of the 20 amino acids. The majority are often present in roughly similar amounts but histidine, cysteine, methionine, tyrosine, and tryptophan tend to be less abundant than the others. ⁽⁴⁾The average molecular weight of the 20 amino acids is approximately 138. However, the molecular weight of a large protein can be estimated from the number of amino acids in the protein by assuming that each residue adds 110~115.

D.E. Metzler 著 “Biochemistry 2nd edition”から引用改変

*covalent linkage 共有結合

*side chain 側鎖

*globular 球状の

Table 1 アミノ酸の名称, 分子量, 等電点および側鎖の構造式
(Proline はアミノ酸全体の構造式を示している)

名称 分子量 等電点	Alanine 89 6.00	Arginine 174 10.76	Asparagine 132 5.41	Aspartic acid 133 2.77	Cysteine 121 5.07
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$
名称 分子量 等電点	Glutamic acid 147 3.22	Glutamine 146 5.65	Glycine 75 5.97	Histidine 155 7.59	Isoleucine 131 6.02
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
名称 分子量 等電点	Leucine 131 5.98	Lysine 146 9.74	Methionine 149 5.74	Phenylalanine 165 5.48	Proline 115 6.30
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}-\text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$
名称 分子量 等電点	Serine 105 5.68	Threonine 119 6.16	Tryptophan 204 5.89	Tyrosine 181 5.66	Valine 117 5.96
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

- ア ポリペプチド X は Table 1 のアミノ酸を用いて合成されており、その分子量は 994 である。
- イ ポリペプチド X のペプチド結合をすべて加水分解すると a, b, c, d の 4 種類の化合物が得られ、化合物 a, b および c の物質量は等しかった。
- ウ ポリペプチド X を還元した後、水酸化ナトリウムを加えて加熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると黒色沈殿が生じた。
- エ 化合物 a をエタノールと反応して得たエステル化合物の分子量は、化合物 b の分子量と等しかった。
- オ 化合物 a と d はそれぞれ不斉炭素原子を 2 個もつ。
- カ スルホ基をもつイオン交換樹脂を充填したカラムに、化合物 a, b および c を溶解した pH 8.0 の緩衝液を流すと、化合物 c より先に化合物 a と b がカラムから流出した。
- キ 10.6 mg の化合物 c を濃硫酸中で加熱分解して分子中の窒素原子をすべて⁽⁵⁾硫酸アンモニウムとした。次に、水酸化ナトリウムを加えて加熱し、発生した気体を 1.20×10^{-2} mol/L の硫酸水溶液 30.0 mL にすべて溶解させた。この硫酸水溶液を、 2.00×10^{-1} mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ 2.38 mL を要した。

問 1 下線部 (1) を 80 字以内で和訳せよ。

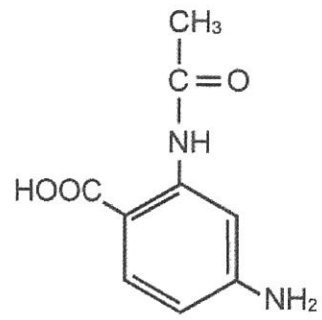
問 2 空欄 (2) と (3) に合う適切な英単語をそれぞれ答えよ。

問 3 下線部 (4) について、110~115 という値を用いる理由として英文から考えられることを 80 字以内の日本語で記せ。

問 4 下線部 (5) の硫酸アンモニウムの物質量を求めよ。答案用紙には計算過程も記すこと。

問 5 化合物 a, b および c の名称を Table 1 から選んで英語で答えよ。

問 6 化合物 d の構造式を以下の例にならって記せ。ただし、立体異性体は考慮しなくてよい。



構造式の例

問題 2

次の文章を読み、以下の問 1 ～ 問 5 に答えよ。

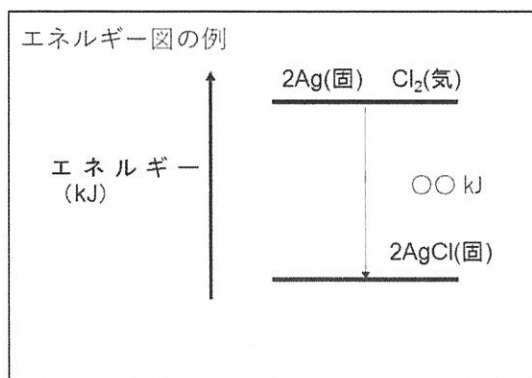
私たちのからだでは、摂取したグルコース $C_6H_{12}O_6$ は、いくつかの化学反応を経由して分解される。これらの化学反応の過程において、呼吸によりからだに取り込んだ酸素を利用し、グルコースは最終的に二酸化炭素と水になる。この反応はグルコースの燃焼反応に相当する。

一方、これとは逆向きの反応に相当するのは光合成である。光合成では、光を利用して二酸化炭素と水からグルコースと酸素を生成する。光を化学反応に利用する過程では、色素分子が光を吸収し励起状態となり、光のエネルギーは色素分子内の電位差に変換される。さらに、この電位差を利用して、いくつかの酸化還元反応が連鎖的に進行する。

問 1 グルコースの燃焼反応の化学反応式を記せ。

問 2 問 1 の燃焼反応は、酸化還元反応であり、グルコースの酸化反応と酸素の還元反応に分けられる。それぞれの反応について、電子 (e^-) を含めた化学反応式を記せ。また、グルコース 1 分子の燃焼反応において授受される電子数を記せ。

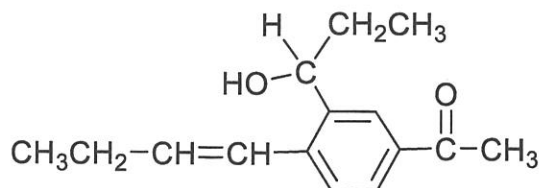
問 3 $25^\circ C$, $1.013 \times 10^5 Pa$ において、グルコース (固), CO_2 (気), H_2O (液) の生成熱はそれぞれ $1273 kJ/mol$, $394 kJ/mol$, $286 kJ/mol$ である。同温同圧におけるグルコース (固) の燃焼熱 (単位 kJ/mol) を求めよ。解答用紙には、熱化学方程式および例に示したようなエネルギー図を記せ。ただし、 C (黒鉛), O_2 (気), H_2 (気) の生成熱は $0 kJ/mol$ とする。



- 問 4 グルコースの燃焼反応の逆反応を光のエネルギーにより進行させるとする。このとき、問 3 で求めた燃焼熱に相当するエネルギーを波長 680 nm の光で与えることにした。グルコース 1 分子当たりの生成に必要な光子数を有効数字 2 桁で求めよ。解答用紙には、計算過程を記し、計算式は単位を含めて表記せよ。ただし、光のエネルギーは全て熱に変換されたとする。また、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、プランク定数は $6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、光の速度は $3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ とする。
- 問 5 光合成において、波長 680 nm の光を用いてグルコース 1 分子を生成する場合、最低限必要な光子数は、問 4 で求めた光子数と一致せず、問 2 で求めた電子数と等しい。光子数が問 2 で求めた電子数と等しくなる主な理由を 100 字程度で書け。

問題 3

次の文章を読み、以下の問 1 ~ 問 9 に答えよ。原子量としては、H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0 を用いよ。構造式は以下の例にならって答えよ。



構造式の例

問1 一置換芳香族化合物 **A** とホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させると樹脂原料であるノボラックが得られる。一方、酸触媒の存在下で 188 mg の化合物 **A** と 58.0 mg のアセトンとを反応させたところ、上述と類似の反応が完全に進行し、アセトン 1 分子に対し 2 分子の化合物 **A** がいずれもパラ位で反応した化合物 **B** (分子式: $C_{15}H_{16}O_2$) 228 mg が得られた。化合物 **A** および化合物 **B** の構造式を記せ。

問2 化合物 **A** に関する以下の記述のうち正しいものをすべて選び記号で記せ。

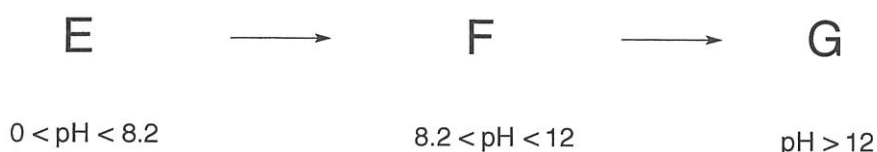
- 塩化鉄(III)の薄い水溶液を加えると紫色に呈色する。
- 塩化水素と反応して塩を作り水に溶ける。
- 25°C, 常圧で液体である。
- ナトリウムと反応して水素を発生する。
- A** の水溶液に適量の臭素水を加えると白色沈殿が生じる。

問3 *o*-キシレンを出発原料とした以下の反応により、化合物 **C** を経て化合物 **D** が得られる。化合物 **D** の名称を記せ。



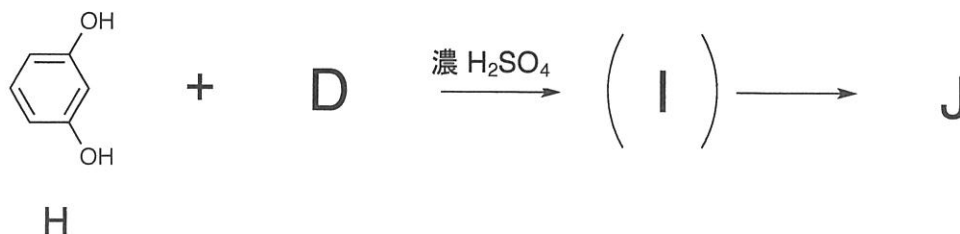
問 4 化合物 **A** は化合物 **D** と酸触媒の存在下で、問 1 で述べたアセトンと類似の反応を起こし、エステル結合をもつ化合物 **E** を与えた。63.6 mg の化合物 **E** (2.00 mmol) を酸化銅(II)の存在下で完全燃焼したところ、176 mg の二酸化炭素と 25.2 mg の水が生成した。化合物 **E** に炭素、水素、酸素のみが含まれる場合、その組成式および構造式を記せ。

問 5 化合物 **E** は pH 指示薬として知られており、その水溶液に水酸化ナトリウムを加えた場合、以下のような 2 段階の構造変化を起こす。pH が極めて高い場合 (pH > 12) に生じる生成物 **G** の分子式は $C_{20}H_{13}O_5Na_3$ であった。**G** の構造式を記せ。

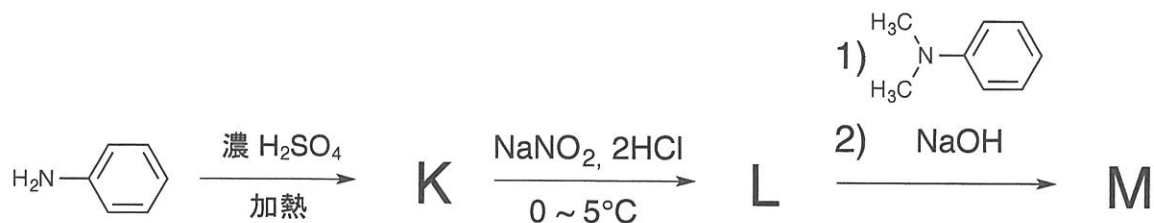


問 6 pH に応答した化合物 **E** の呈色は、化合物 **E** が化合物 **F** に変化したときに顕著に起こる。これは、化合物 **F** における化学結合の様式が化合物 **E** とは大きく異なり、単結合を介して連結した (共役した) 二重結合の数が増大するためである。詳しく調べたところ、化合物 **F** の分子式は $C_{20}H_{12}O_4Na_2$ であり、環状構造の中に含まれるケトン基を有することがわかった。化合物 **F** の構造式を記せ。

問 7 化合物 **A** の代わりに化合物 **H** を用い、酸触媒の存在下で化合物 **D** との反応を試みたところ、化合物 **E** と類似の構造をもつ化合物 **I** を経て化合物 **J** (分子式: $C_{20}H_{12}O_5$) が得られた。化合物 **J** に強塩基を加えて得られる生成物は生体分子の標識等に用いられる蛍光分子の基本骨格として知られている。化合物 **J** の構造式を記せ。



問 8 化合物 E は塩基性指示薬として利用されるが、下記の合成経路により得られる化合物 M は代表的な酸性指示薬として知られている。化合物 M の構造式を記せ。



問 9 化合物 M は pH 3.1~4.4 の範囲で色調が黄色 (pH 4.4) から赤色 (pH 3.1) に変化する。pH 3.1 における構造式を記せ。