

東京慈恵会医科大学

理 科

〈監督者の指示があるまで開いてはいけない〉

1. 出願時に選択した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収します。
3. 試験開始後、まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を正しく記入しなさい。
4. 試験開始後、速やかに問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
落丁や乱丁があった場合は、手を挙げなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は試験終了後、持ち帰ってもよい。
ただし、試験途中では持ち出してはいけない。

問 題 目 次

物 理	1	～	7	ページ
化 学	8	～	17	ページ
生 物	19	～	28	ページ

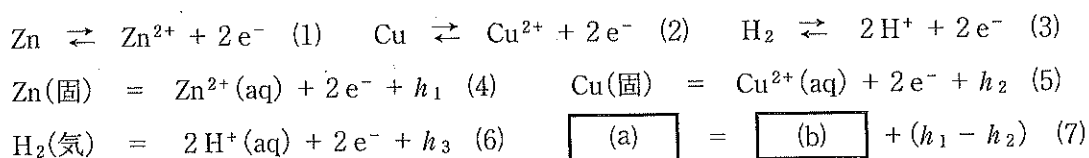
化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。構造式は、問題に現れる構造式にならって記せ。必要ならば、次の数値を用いよ。
原子量：H：1.00， C：12.0， N：14.0， O：16.0， P：31， Fe：56。

1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

亜鉛板と銅板を希硫酸に浸すと金属板間に電圧(電位差)を生じる。この電池はボルタ電池と呼ばれ、亜鉛板が ア 極であり銅板が イ 極である。しかし、ボルタ電池は通電させてしまうと急激に電圧が下がるので、実用的ではなく、ダニエルによりイオン浸透性の隔壁を用いたダニエル電池が発明された。ボルタ電池でもダニエル電池でも、回路開放時の起電力は1.1Vで等しいが、これは、電極板上でいずれも、(1)・(2)式のような平衡反応が起きているからである。しかし、ボルタ電池では通電してしまうと、銅板表面に微量付着していた Cu^{2+} イオンがすぐに消費され銅電極上での反応が(3)式のような反応に変わるので、これに伴い起電力も低下するが、この反応の活性化エネルギーが大きい^①ため、それを乗り越えるときに電気エネルギーが消費されるのでさらに電圧が低下する。

電池の起電力はどのように決まるのであろうか。(1)～(3)式の反応の熱化学方程式は、(4)～(6)式であり、(4)・(5)式を用いると(7)式ようになる。この反応エネルギーの差($h_1 - h_2$) [kJ]が起電力の原因である。ただし、これらの反応エネルギー $h_1 \sim h_3$ には、反応熱に加えて大学入学後に学ぶエントロピーという要素も関係するので、反応熱とは一致しないが、ここでは簡単のためこの反応エネルギーと反応熱を同等に扱う。また、この反応エネルギーの差($h_1 - h_2$)を打ち消す方向に電極間に起電力以上の電気エネルギーに相当する電圧を印加すると電気分解が起こる。ダニエル電池の構成で電気分解するとき、亜鉛板が ウ 極であり銅板が エ 極である。



(1)・(2)式は金属元素のイオン化を示す式であるから、 h_1 や h_2 は元素のイオン化エネルギーのように見えるが、実際の反応熱 h_1 や h_2 には、実験では求められない気体イオンの水和熱が含まれ、他のデータから求めなければならない。例えば、図1のように、ヘスの法則を利用して熱化学方程式を環状に並べて書いた $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ の生成熱(h_4)を含む熱化学サイクルには $\text{Zn}^{2+}(\text{気})$ と $\text{Cl}^-(\text{気})$ の水和熱が含まれる。

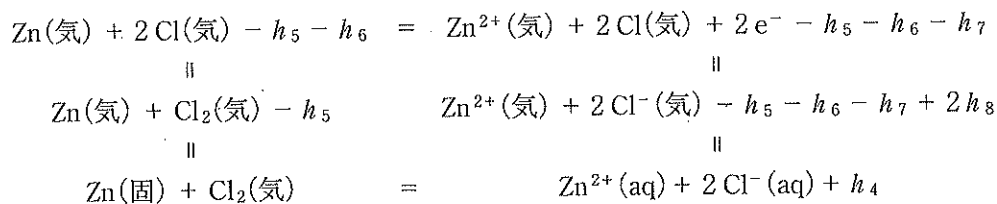


図1 塩化亜鉛(II)の熱化学サイクル

(6)式の反応の反応エネルギー値 h_3 を基準の 0 kJ/mol として、(4)式や(5)式の h_1 や h_2 に相当する反応エネルギーを標準状態(25℃)で各々比較対照し、電子 1 mol 当たりの各金属の酸化還元反応について調べ、大小の順に並べると、表1のようになる。表の左に行くほど酸化反応が大きな発熱反応となり、この金属の順番が **オ** である。表1には、水や水酸化物イオン、塩化物イオンの酸化反応の値も加えた。この表は、水や塩化水素の電気分解エネルギーを越えるエネルギーが必要な塩の電気分解は水溶液中では行うことができず、**カ** 電解が必要になることを示している。

表1 酸化反応(水中)の標準状態での反応エネルギー

酸化される物質・イオン	Mg	Zn	Fe	Ni	H ₂	Cu	4 OH ⁻	Pd	Pt	2 H ₂ O	2 Cl ⁻
電子数	2	2	2	2	2	2	4	2	2	4	2
電子 1 mol 当たりのエネルギー [kJ/mol]	460	74	42	25	0	- 33	- 40	- 95	- 115	- 120	- 130

問1 空欄 **ア** ~ **カ** に適する語句を答えよ。

問2 (1) 下線部①で消費されてしまった電気エネルギーは、どのように使われるか、以下の(a)~(e)の中から最も適するものをひとつ選び記号で答えよ。

- (a) 銅電極上で発生する水素の物質量を増加させる。
- (b) 銅電極上で発生する水素の物質量を減少させる。
- (c) 亜鉛電極上でも水素を発生させる。
- (d) 電極板から水素気泡が離れる速度を低下させる。
- (e) 電池溶液温度を上昇させる。

(2) この電圧低下は、水素(H₂)の解離を促進する金属触媒、すなわち、アルケンの水素化還元反応の触媒に用いられる金属を電極に用いることで避けられる。表1の金属の中から適切な電極材料をひとつ選んで元素記号で答えよ。

問3 (7)式の空欄 **(a)** **(b)** に入る化学式を書け。

問4 図1について、以下の(1)~(3)に答えよ。ただし、(1)の(i)、(2)の(i)は元素記号で答えよ。

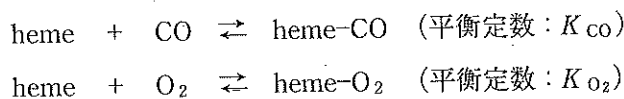
- (1) h_5 は、(i)何の(ii)何熱と呼ばれるエネルギーか。
- (2) h_8 は、(i)何の(ii)何と呼ばれるエネルギーか。
- (3) Zn^{2+} (気)と 2 Cl^- (気)の水和熱の合計を、記号 $h_4 \sim h_8$ を用いて示せ。

問5 表1を用いて、空気マグネシウム電池[(-)Mg(固)|NaCl(aq)|O₂(気)|金属(+)]における(7)式に相当する熱化学方程式を記せ。この電池反応の生成物は $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ である。なお、酸素(O₂(気))の還元には、水(H₂O(液))が必要である。また「金属(+)」は導電するために必要であり酸化剤ではない。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

鉄(${}_{26}\text{Fe}$)は、遷移元素の中では地球に最も多量に存在する。 ${}_{24}\text{Cr}$ や ${}_{25}\text{Mn}$ に見られる最高酸化数から考えられるように、 $\text{Fe}(0)$ から Fe (ア)まで存在できると考えられるが、鉄では、 Cr (イ)や Mn (ウ)のように、酸化によりエ殻電子の一部とオ殻電子のすべてが失われてアルゴンと等電子構造になることはない。生命の維持には鉄は必須で、生体では種々の形態で鉄が利用されている。生体中には配位子を伴った錯体(錯イオンと、錯イオンでも、中心金属イオンと配位子イオンの電荷の中和が起こり全体として電荷を失った分子をあわせて錯体という)としても数多く存在する。

血液中で酸素を運搬するヘモグロビンというタンパク質では、図1のようなヘム(heme)と呼ばれる鉄錯体を利用される。実際には Fe-N 結合に区別はないが、構造式中、鉄原子のイオンの価数(II)をはっきりさせるため、イオン結合性の結合は太い実線(≡)，配位結合性の結合は破線(⋯)で示している。したがって、 k 価にイオン化した原子に結合する太い実線は最大 k 本である。シアニド鉄(II)酸イオンの例からわかるように、 Fe^{2+} イオンの配位数はカであるので、ヘムには、まだ配位子が結合できる。空いている配位位置に分子状酸素(O_2)が配位結合する。しかし、この配位結合は弱いので、酸素濃度が低い組織では容易に酸素が解離する。一酸化炭素(CO)が空気に含まれているとき、これは、 Fe^{2+} と強く配位結合して解離しないので、ヘモグロビンの作用を阻害する。その解離平衡を、



とすると、平衡定数 K_{CO} と K_{O_2} の比($K_{\text{CO}}/K_{\text{O}_2}$)は234である。

図2のような構造式の分子は、鉄-硫黄クラスターと呼ばれる錯体で、呼吸に関係する鉄硫黄タンパク質に含まれ、可逆的な電子移動により、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間で変化する酸化還元反応を行う。図2中、Cysとは硫黄原子を有するアミノ酸であるシステインで、これを介してタンパク質に結合している。

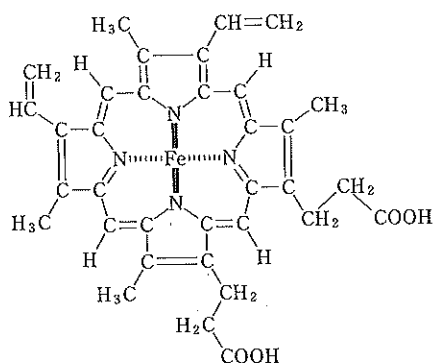


図1 ヘムの構造式

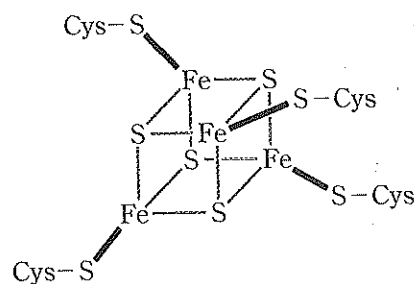


図2 鉄-硫黄クラスター

以上のように、鉄イオンは生命維持に必須であるので、細胞内に鉄を貯蔵したり、効率的に輸送したりする機構が必要である。細胞内ではフェリチンという水溶性タンパク質がこの役を担っている。フェリチンは棒状タンパク質 24 個が組み合わさって中空の球状構造(分子量 4.4×10^5)を構成しており、その中空内部に $\text{FeO}(\text{OH})$ と $\text{FeO}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ が微結晶として $n : 1$ の比で蓄えられる。その分子量は最大約 9.0×10^5 に達するので、フェリチン 1 分子には最大 4.5×10^3 個の鉄原子が蓄えられる。

問 1 空欄 ~ に適する数字・文字を答えよ。

問 2 下線部①の平衡定数比から、一酸化炭素の分圧が大気圧 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) の何%のとき、ヘモグロビンの酸素に対する結合能力が、一酸化炭素が空気に含まれないときの 10%になるか。ただし、気体はすべて理想気体とし、空気中の酸素分圧は大気圧の 20%とする。

問 3 (1) 下線部②の鉄-硫黄クラスターが最も還元された状態における分子全体のイオン電荷を数字で答えよ。

(2) この時の結合状態を図 1 にならって、S-Fe 結合を、イオン結合性の結合は太い実線で、配位結合性の結合は破線で、解答欄の構造式中の灰色の価標ガイドに沿って記せ(構造式には既に太い実線 4 本が描かれている)。

問 4 フェリチンに含まれる鉄イオンの電荷は次(a)~(c)のうちいずれか、記号で答えよ。

(a) + 2

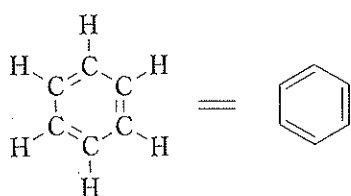
(b) + 3

(c) + 2 と + 3 の混合

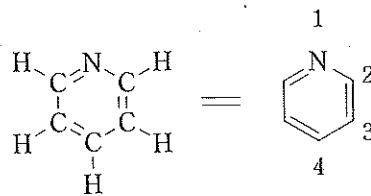
問 5 下線部③の n (一桁の整数) を求めよ。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

芳香族化合物の炭素の一部が窒素に置き換わったものは、芳香族複素環式化合物と呼ばれ、核酸塩基にも見られる。芳香族複素環式化合物のもっとも簡単なものは、ベンゼン(構造式 A)の6個の炭素原子のうち、ひとつが窒素原子に置き換わったピリジン(構造式 B)である。



構造式 A



構造式 B

ピリジン骨格を持つイソニアジド(化合物 F)は、結核の薬として用いられる。イソニアジドを合成する経路の一つを図1に示す。ピリジンの4位にメチル基を有する化合物 C を出発物質として、(1)式の反応により酸素官能基を持つ化合物 D に変換する。次に、(2)式の反応により化合物 D を化合物 E に変換する。次いで、(3)式の反応により、化合物 E から、目的化合物であるイソニアジド(化合物 F)が得られる。

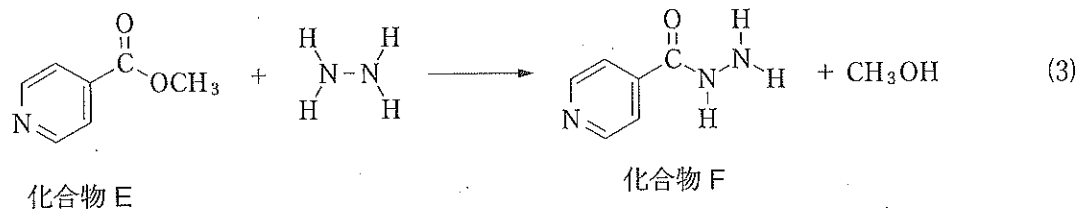
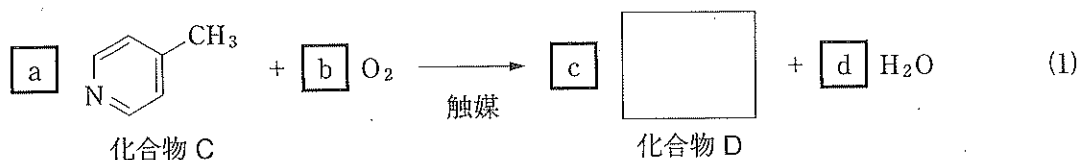


図1 イソニアジド(化合物 F)の合成経路

有機合成反応では、目的化合物が100%得られないことが多い。反応収率を(4)式で定義すると、例えば、出発物質を a mol 用いた場合、生成物が a mol 生成するはずの反応で、実際には $0.8a$ mol 得られた場合の反応収率は80%となる。イソニアジド(化合物F)の合成を目的として、(1)式、(2)式、(3)式の反応をその順番に従って行う場合、(1)式で得られた化合物Dの全量を(2)式の出発物質として用い、同様に、(2)式で得られた化合物Eの全量をそのまま、(3)式の出発物質として用いる。

$$\text{反応収率(\%)} = \frac{\text{得られた目的生成物の物質質量}}{\text{出発物質の物質質量}} \times 100(\%) \quad (4)$$

実際の合成において、(2)式の反応終了後、反応混合物を分析すると、メタノールと触媒、水のほかに、未反応だった化合物Dおよび化合物Eが含まれるのみであった。この混合物から化合物Eを取り出すために、次の操作を行った。①メタノールを蒸発させて除いた。②蒸発しなかった残りの成分に 水溶液を加えた。③この混合物にジエチルエーテルを加えた後、目的物をジエチルエーテルで抽出した。④ジエチルエーテル層を塩化ナトリウムの飽和水溶液で洗浄した。⑤ジエチルエーテル層を乾燥後、ジエチルエーテルを蒸発させて除くことで、純粋な化合物Eを得た。

問1 化合物Dの構造式を示せ。

問2 空欄 ~ に適する、最小の係数(正の整数)を記せ。

問3 (2)式の反応に用いられる触媒としてふさわしい物質の名称を答えよ。

問4 図1の合成経路に基づいて、化合物Fを274 mg 合成するには、出発物質の化合物Cは何 mg 必要か答えよ。ただし、(1)式、(2)式、(3)式の反応収率は、それぞれ、80%、80%、100% であるとする。

問5 下線部の操作に関して以下の問い(i)(ii)に答えよ。

(i) 下線部の操作において、水層に用いる水溶液として利用できる、空欄 に適するものを以下の(ア)~(カ)からすべて選べ。

- | | | |
|----------|----------------------------------|------------------------------|
| (ア) HCl | (イ) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | (ウ) Na_2CO_3 |
| (エ) NaCl | (オ) Na_2SO_4 | (カ) NaHCO_3 |

(ii) 問題(i)で選んだ水溶液を用いる理由を35字以内で述べよ。

問6 化合物Dは、化合物Cとは異なる他の化合物を出発物質に用いても、(1)式と同様の酸化反応によって合成することができる。その化合物をひとつ考え、その構造式を記せ。

問7 ピリジンのように、ベンゼン環の炭素原子の一つが窒素原子に置き換わった化合物は、アンモニアと同様に弱塩基として働く。弱塩基である化合物Cの水溶液の25℃における電離定数が $K_b = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ であるとする、化合物Cの0.010 mol/L水溶液の(i)水酸化物イオンの濃度、および、(ii)このときの水溶液のpHを求めよ。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

デンプンは単糖の α -グルコースが脱水縮合した構造の多糖である。デンプンはヨウ素デンプン反応を示す一方、 α -グルコースは、平衡関係にある鎖状構造が **ア** 基を有するのでフェーリング液に対して還元性を示す。デンプンには、枝分かれのない直鎖状構造で分子量が比較的小さいアミロースと枝分かれ構造があり分子量が比較的大きいアミロペクチンがある。アミロペクチンを単純化してモデル化した構造式を図1に示す。図中、 a 、 b 、 c は、整数ではあるが、一定の値ではなくデンプン全体としては平均値で表される。図1で灰色に塗った部分構造 **1** は α -1,4-グリコシド結合であり、このほかに、同じく灰色に塗った部分構造 **2** の **イ** グリコシド結合により枝分かれ構造を形成している。 α -グルコースの縮合した多糖は希酸あるいは酵素によって単糖のグルコースに加水分解できる。希酸によるデンプンの加水分解と比べると、酵素による加水分解反応には、加水分解反応速度を最大とする最適 **ウ** と最適 **エ** を有するという特徴がある。デンプンと同様に、 α -グルコースが脱水縮合した構造の多糖として、枝分かれ構造が多くヒト体内で合成され肝臓などに貯蔵される **オ** がある。

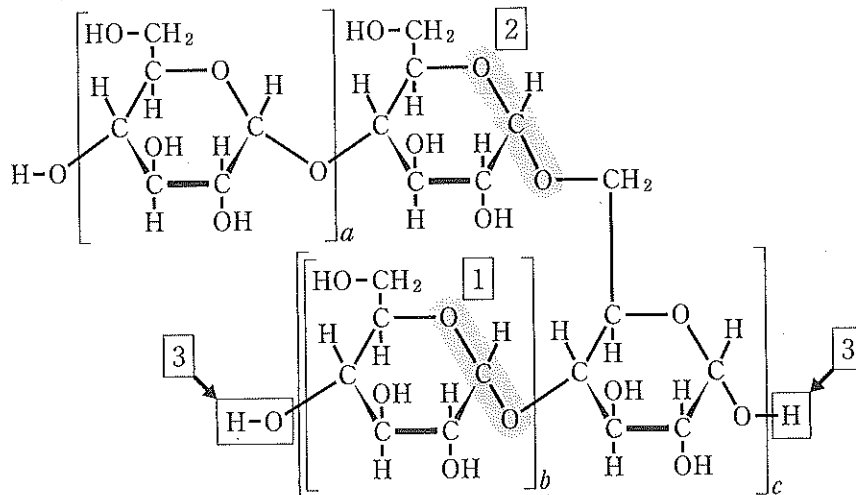
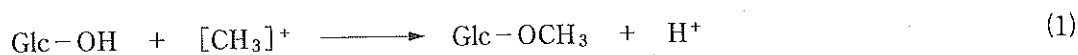


図1 枝分かれのある多糖の構造モデル

枝分かれ構造の枝分かれ率を、全グルコース単位数に対する枝分かれしているグルコース単位数の比率と定義して、⁽ⁱ⁾ アミロペクチンである高分子試料Aと、**オ** である高分子試料Bの2種類の多糖試料についてその枝分かれ率を分析する。アミロペクチンや **オ** の構造を図1に示す枝分かれ構造モデルであると仮定すると、高分子試料A・Bの分子量はともに大きく、図1の c は十分に大きい整数であるので、⁽ⁱⁱ⁾ **3** に示すふたつの末端のグルコース単位の反応を考慮する必要はない。高分子試料A・Bがもつすべてのヒドロキシ基を、(1)式で示す反応によりメトキシ基(-OCH₃)に変換した後に、希酸でグリコシド結合をすべて加水分解した。この加水分解ではメトキシ基は変化しない。



(Glc は、このヒドロキシ基が結合している試料の高分子の残りの部分である。)

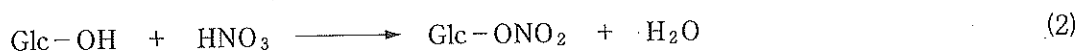
試料 A 4.860 g, 試料 B 6.480 g から、この加水分解の後に、それぞれ、表 1 に示す 3 種の生成物 C・D・E が得られた。

表 1 2 種類の多糖試料 A・B とそのメトキシ化後に加水分解して得られた生成物の分析結果

試料		A	B
種類		アミロペクチン	オ
質量		4.860 g	6.480 g
生成物 C(分子量: M)		0.260 g	0.832 g
生成物の質量	生成物 D(分子量: $M + 14.0$)	6.105 g	7.104 g
	生成物 E(分子量: $M + 28.0$)	0.295 g	0.944 g

高分子試料 A・B の場合と同様の分析を、アミロース試料に対して行った。すなわち、ヒドロキシ基をすべてメトキシ基に変換した後に、希酸でグリコシド結合をすべて加水分解し、生成物を分析した。

デンプンと同じくグルコースを単糖構成単位とする多糖にセルロースがある。セルロースは、 β -グルコースが 1,4-グリコシド結合を介して直鎖状に縮合した構造をしている。セルロースでは、硝酸を触媒とともに作用させて、(2)式に示すようなヒドロキシ基を硝酸エステル化したニトロセルロースを合成することができる。



問 1 空欄 ~ に適する語句を答えよ。

問 2 高分子 A・B および生成物 C・D・E のうちフェーリング液に対して還元性を示すものをすべて、化合物の記号で答えよ。ただし、下線部(ii)の事実注意到注意せよ。

問 3 下線部(i)の枝分かれ率を試料 A と試料 B で比べると、(A の枝分かれ率) : (B の枝分かれ率) = 1 : x であった。 x の値を有効数字 2 桁で答えよ。

問 4 下線部(iii)の分析によって得られるアミロースに関する知見は何か。①どの生成物の、②どの数値から、③アミロースについてどのような知見が得られるかを、①②③をすべて含めて 60 字以内で記せ。①については、表 1 に記された化合物記号(生成物 C など)を用いて答えよ。

問 5 あるニトロセルロース試料を元素分析したところ、これに含まれる窒素(N)の質量分率は13%であった。このニトロセルロースでは、 β -グルコース1単位当たり平均何個のヒドロキシ基が硝酸エステル化されているかを有効数字2桁で答えよ。なお、このニトロセルロースの分子量は十分大きいので、末端の分子構造を考慮する必要はない。