

聖マリアンナ医科大学

令和2年度

14時10分～16時40分

理 科 問 題 冊 子

科目名	頁
物 理	1 ～ 6 頁
化 学	8 ～ 11 頁
生 物	12 ～ 18 頁

注 意 事 項

1. 試験開始の合図〔チャイム〕があるまで、この注意をよく読むこと。
2. 試験開始の合図〔チャイム〕があるまで、問題冊子ならびに解答用紙は開かないこと。
3. 試験開始の合図〔チャイム〕の後に問題冊子ならびに選択した科目に拘わらず解答用紙の全ページの所定の欄に受験番号と氏名を記入すること。
4. 解答はかならず定められた解答用紙を用い、それぞれ定められた位置に問題の指示に従って記入すること。また、解答用紙に解答以外のことを書かないこと。
5. 解答はすべて黒鉛筆を用いてはっきりと読みやすく書くこと。
6. 解答用紙のホチキスはずさないこと。
7. 質問は文字が不鮮明などときに限り受け付ける。
8. 問題冊子に、落丁や乱丁があるときは手を挙げて交換を求めること。
9. 試験開始6.0分以内および試験終了前1.0分間は、退場を認めない。
10. 試験終了の合図〔チャイム〕があったとき、ただちに筆記用具を置くこと。
11. 試験終了の合図〔チャイム〕の後は、問題冊子ならびに解答用紙はいずれも表紙を上にして、通路側から解答用紙、問題冊子の順に並べて置くこと。いっさい持ち帰ってはならない。なお、途中退場の場合は、すべて裏返しにして置くこと。
12. 選択科目の変更は認めない。
13. その他、監督者の指示に従うこと。

受験番号		氏 名	
------	--	-----	--



化学

[注意] 必要があれば、次の値を用いよ。

原子量：H=1.0 C=12 N=14 O=16 S=32 Cu=64 I=127 Pt=195
 $\log_{10}2=0.301$ $\log_{10}3=0.477$ $\log_{10}7=0.845$

1 田中耕一氏(2002年ノーベル化学賞受賞)は生体高分子のイオン化に成功し、タンパク質の質量分析を可能にした。現在、医学研究で広く利用されている飛行時間型の質量分析では、水素イオン $^1\text{H}^+$ を付加してイオン化した生体高分子を真空中で加速させ、一定距離を飛行する時間を測定する。このイオンの飛行時間はイオンの式量(m)をイオンの価数(z)で除した値(m/z)の平方根に比例するので、飛行時間から m/z の値、すなわちイオン化したアミノ酸やペプチドの式量を得て、アミノ酸やペプチドの種類を決定できる。分子に $^1\text{H}^+$ が1個付加したイオンを記号[分子+H] $^+$ で表すこととする。また、分析対象のアミノ酸またはペプチドを構成するアミノ酸は、表1に示す16種類に限るものとして、下記の問いに答えよ。

表1 分析対象のアミノ酸

種類	略号(3文字) : 分子量		
塩基性アミノ酸	Lys : 146	Arg : 174	
硫黄を含むアミノ酸	Cys : 121	Met : 149	
芳香族アミノ酸	Phe : 165	Tyr : 181	Trp : 204
その他のアミノ酸	Gly : 75	Ala : 89	Ser : 105
	Pro : 115	Val : 117	Leu : 131
	Ile : 131	Asp : 133	Glu : 147

[1] Ala のカルボキシ基と Gly のアミノ基がペプチド結合したジペプチド Ala-Gly について、次の問いに答えよ。

Ala は3個の、Gly は2個の炭素原子から構成されるアミノ酸である。

- Ala-Gly の構造式を、すべての元素記号と価標を省略せずに、解答欄の例にならって描け。
- Ala-Gly の光学異性体は何種類あるか。
- 質量分析で得られる $[\text{Ala-Gly}+\text{H}]^+$ の m/z の理論値を求める式を、アミノ酸の分子量(表1)を参照して記し、その答を整数値で記せ。

[2] アミノ酸配列が不明なペプチド A とペプチド B について、次の実験1~実験4を行い、呈色の有無を表2に示した。次頁の問いに答えよ。トリプシンは塩基性アミノ酸の、キモトリプシンは芳香族アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合をそれぞれ加水分解する酵素である。また、酵素自身は加水分解されず、酵素による基質の加水分解は完全に起こるものとする。

実験1 : ニンヒドリン水溶液を加えて温めた。

実験2 : 水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、薄い硫酸銅(II)水溶液を加えた。

実験3 : 濃硝酸を加えて加熱した後、これにアンモニア水を加えた。

実験4 : 濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えた。



表2. 呈色の有無

	実験1	実験2	実験3	実験4
ペプチドA	有	無	有	有
ペプチドB	有	有	有	無

1) ペプチドAの質量分析で得られる[ペプチドA+H]⁺のm/zとして予想される最小値と最大値を求めよ。また、それぞれに含まれるアミノ酸を分子量の大きい順に表1にならって略号(3文字)で記せ。

2) ペプチドBをトリプシンまたはキモトリプシンで加水分解し、得られた生成物の質量分析を行った。[トリプシンによる生成物+H]⁺(実線)と[キモトリプシンによる生成物+H]⁺(破線)のm/zの値を図1に示す。加水分解に用いた酵素とアミノ酸の分子量(表1)を考慮して、m/zの値から構成されるアミノ酸の種類を絞り込み、解答欄に示す生成物とペプチドBのアミノ酸配列を決定せよ。

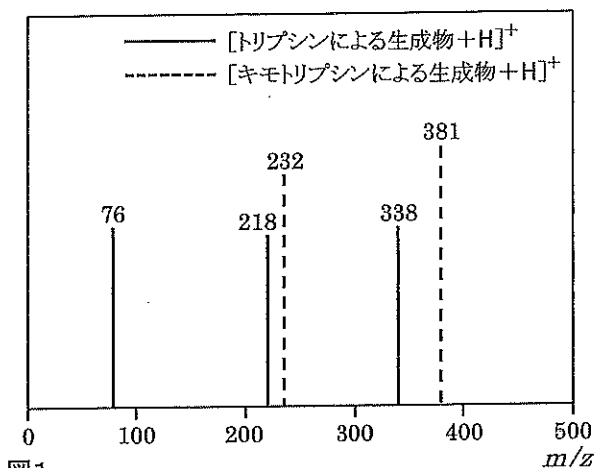


図1

[3] トリプシン、キモトリプシンを構成するアミノ酸には Cys (表1) が含まれる。これらの酵素における Cys の役割を、活性部位に言及して3行以内で記せ。

2 下記の問いに答えよ。

- [1] 水溶性タンパク質に富む豆乳に塩化マグネシウムを主成分とする^{にがり}苦汁を加えると豆腐ができる。この理由を、キーワードとして「水和」と「コロイド」を用いて3行以内で説明せよ。
- [2] 白金電極を用いて 100 mL の硫酸銅(II)水溶液 (25℃、pH4.0) を電気分解したところ、陽極で 2.5×10^{-6} mol の酸素が気体で発生した。この陽極で起こる反応をイオン反応式で表し、電気分解後の硫酸銅(II)水溶液 (25℃) の pH を小数第1位まで求めよ。ただし、硫酸は完全に電離するものとし、電気分解による水の量の変化や、発生した気体の水への溶解は無視できるものとする。
- [3] 水素 0.50 mol とヨウ素 0.50 mol の混合気体を 2.0 L の密閉容器に入れて一定温度に保ったところ、ヨウ化水素が 0.60 mol 生じて平衡状態になった。反応の前後で容器の容積は変わらず、この条件(温度・圧力)では、すべての成分は気体として存在しているものとする。ヨウ化水素が生じる反応を正反応とし、この温度における濃度平衡定数 K_c を有効数字2桁で求めよ。解答の過程も簡潔に示すこと。
- [4] 耐熱耐圧容器(容積 10.0 L) に封入したエタン (17℃、 1.00×10^5 Pa) を 627℃ に加熱したところ、エチレンと水素が発生し、容器内の圧力は 3.60×10^5 Pa になった。このエタンの酸化反応を化学反応式で記せ。また、他の分子は発生しなかったものとして、酸化したエタンの割合(%)、生じたエチレンの質量%をそれぞれ有効数字3桁で求めよ。ただし、すべての気体は理想気体としてふるまい、加熱により容器の容積は変わらないものとする。



3 結晶 X の水への溶解で生じる熱量を測定するために、発泡ポリスチレン製の容器に温度計とかき混ぜ棒を入れて（以下、容器と表記する）、次の実験1、実験2を行った。

実験1：実験室（25℃）に放置してあった容器に水 25 mL を入れてかき混ぜ、水の温度を測定すると 25℃であった。さらに水 25 mL（55℃）を加えてかき混ぜると水と容器の温度は共に 39℃となった。

実験2：実験1で使用した水 50 mL の入った容器を実験室（ t ℃）に放置し、翌日温度を調べたところ、水と容器の温度は共に t ℃であった。ここに 2.0 g の結晶 X（ t ℃）を加え、かき混ぜて溶かしながら 30 秒毎に水溶液の温度を測定した。水の温度の測定を開始（0 秒）してから 60 秒後に結晶 X を容器に加えた実験の結果を表3に示す。ただし、結晶 X は温度測定時間内に完全に溶解したものとする。

表3 水溶液の温度変化

時間 [秒]	0	30	60	90	120	150	180	210	240
温度 [℃]	t	t	t	$t+1.0$	$t+5.0$	$t+8.0$	$t+9.0$	$t+8.5$	$t+8.0$

時間 [秒]	270	300	330	360
温度 [℃]	$t+7.5$	$t+7.0$	$t+6.5$	$t+6.0$

水の密度は温度によらず 1.0 g/mL、すべての水溶液の比熱は 4.2 J/(g・K) とし、固体の溶解による水溶液の体積変化、水の蒸発、かき混ぜることによる発熱は無視できるものとして、下記の問いに答えよ。

[1] 実験1の結果から、容器（温度計・かき混ぜ棒を含む）の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱量 C [J/K] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、周囲への放熱は短時間のため無視し、水（55℃）から放出された熱は、容器および水の温度上昇にすべて使われたものとする。解答の過程も簡潔に示すこと。

[2] 実験2について、次の問いに答えよ。

1) 表3に示す測定値を方眼に打点し、温度が時間とともに変化するようすをグラフに表せ。

2) 結晶 X が完全に溶解したのは温度の測定を開始してから何秒後と考えられるか。【選択肢】から一つ選び、記号で記せ。

【選択肢】 (ア) 90～120 秒 (イ) 120～150 秒 (ウ) 150～180 秒
 (エ) 180～210 秒 (オ) 210～240 秒 (カ) 240～270 秒

[3] 結晶 X の水への溶解で生じた全熱量 Q_1 [kJ] と水温の上昇に使われた熱量 Q_2 [kJ] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、結晶 X の溶解中の周囲への放熱は、溶解後の周囲への放熱に近似できるものとする。解答の過程も簡潔に示すこと。

[4] 結晶 X に換えて、硝酸アンモニウムを水に溶解したときの水溶液の温度変化の概要をグラフに表し、結晶 X の水への溶解とは異なる理由を 1 行で説明せよ。ただし、硝酸アンモニウムは温度測定時間内に完全に溶解し、実験2と同程度の水溶液の温度変化が観測できたものとする。



4 $C_6H_4(COOH)_2$ で表される芳香族化合物の異性体 A、B を用いて次の実験1～実験3を行った。下記の問いに答えよ。

実験1：(a)異性体 A を加熱すると、分子内で脱水して酸無水物が生成した。この酸無水物は、染料や合成樹脂などの製造に広く用いられる。一方、(b)異性体 B を加熱しても酸無水物は生成しなかった。

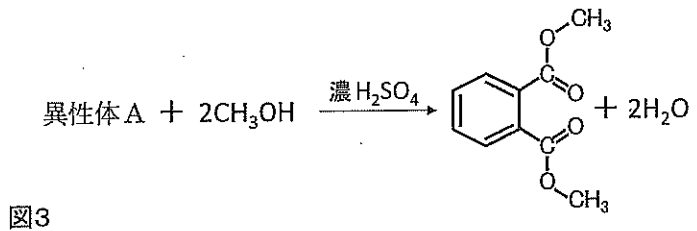
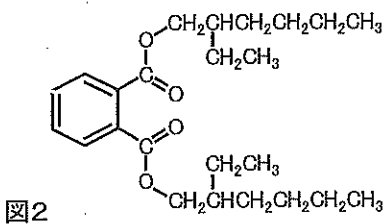
実験2：(c)異性体 A とアルコール Y との分子間で脱水反応を行ったところ、水に不溶の化合物 C が得られた。化合物 C は熱可塑性樹脂に柔軟性を与える添加剤として工業的に広く使用されている。

実験3：(d)異性体 B とエチレングリコール (1,2-エタンジオール) との縮合重合により、ポリエチレンテレフタレート (PET) が得られた。PET はペットボトルや合成繊維の原料として日常生活において汎用されている。

[1] 下線部(a)を化学反応式で記せ。ただし、芳香族化合物は図2にならって記せ。

[2] 下線部(b)の理由を1行で説明せよ。

[3] 図2に化合物 C の構造式を示す。図3に示す異性体 A とメタノールとの脱水反応を参考にして、下線部(c)の反応に用いたアルコール Y の系統的な命名法に基づいた名称と示性式を記せ。



[4] 化合物 C の構造式におけるエステル結合をすべて選び、それぞれ線で囲め。

[5] 下線部(d)を化学反応式で記せ。ただし、高分子化合物は図4にならった構造式で、低分子化合物は有機化合物を示性式で、無機化合物を分子式でそれぞれ記すこと。

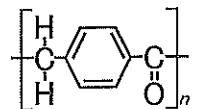


図4

[6] 平均分子量 48000 の PET のエステル結合がすべて加水分解された時、1分子の PET から生じる異性体 B の平均分子数を求める式と、その答を整数値で記せ。ただし、高分子鎖の末端の存在は無視してよいものとする。解答の過程も簡潔に示すこと。

