

2017（平成29）年度

大阪大学医学部医学科

学士編入学試験問題

【化 学】

問 題 冊 子

（注 意）

- 1 問題冊子及び解答用紙は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
- 2 受験番号は、解答冊子の表紙及び各解答用紙の受験番号欄に左詰めで、正確に記入すること。
- 3 問題冊子は、表紙を除き7枚ある。ただし、1枚目、6枚目及び7枚目は白紙である。
- 4 問題冊子又は解答用紙の落丁、印刷の不鮮明等がある場合は、解答前に申し出ること。
- 5 解答は、解答用紙の指定されたところに記入すること。枠からはみ出してはいけない。問題冊子に解答しても採点されません。
- 6 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してよい。
- 7 問題冊子は、持ち帰ること。

I. 以下の文章を読んで、問 1～問 3 に答えなさい。

デオキシリボ核酸（DNA）が二重らせん構造を有することは、ワトソン・クリックにより、1953 年に提案された。その過程でフランクリンによる繊維 DNA の X 線回折データを利用したことが良く知られている。コンピューターのない当時は、結晶によって作り出された X 線回折写真を解析するのに、結晶格子面を半透明の鏡（反射格子面）とみなし、結晶を反射格子面が間隔 d で積み重なったもので近似した解析法が用いられている。

結晶は単位格子が集まったものだが、原子で作られる面の集まりと見ることもできる。実際の結晶では、互いに平行で等間隔の距離で結晶面が無数にならんでいる。このような 1 組の面の集合を結晶格子面と言う。これを表したいときに使うのがミラー指数である。結晶格子面の中で、単位格子の原点を通らず原点に最も近い結晶格子面を選ぶと、結晶面が結晶軸 a , b , c を a/h , b/k , c/l で切る平面に平行である時、 h , k , l は常に有理数となるが、これらに一定数を乗じて互いに素な整数としたものをミラー指数といい、 (hkl) で表わす。等価な面群は、 $\{hkl\}$ の様に中かっこ $\{\}$ で括り表す。

問 1. 図 1 のように波長 λ の X 線が、距離 d 離れた 2 枚の反射格子面で回折した場合、距離 R にあるスクリーン上の回折斑点の距離 r と d の関係を求めなさい。ただし、散乱角 θ は、十分小さいものとする。

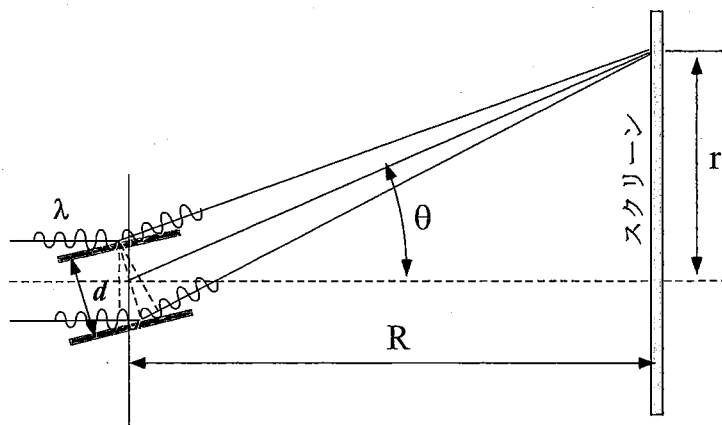


図 1

(I の続き)

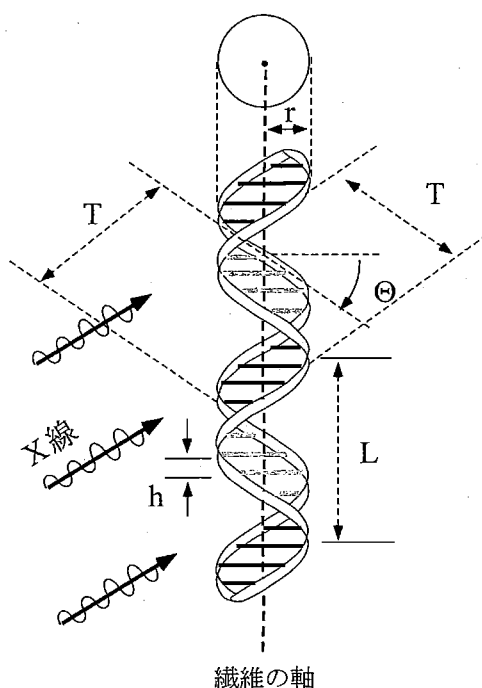
問 2. 単位格子の辺の長さが L である立方格子の $\{h\ k\ l\}$ 格子面の X 線回折斑点像について説明しなさい。また、立方格子の X 線回折斑点像の特徴についても説明しなさい。必要な場合は、以下の公式を用いなさい。

三辺が a , b , c の三角形の面積 S は、

$$S = 1/4 \times \sqrt{(a^2 + b^2 + c^2)^2 - 2(a^4 + b^4 + c^4)},$$

三角錐の体積は、(底面積 \times 高さ $\div 3$) で与えられる。

問 3. 図 2 を参考にして、DNA が二重らせん構造を有する場合に期待される DNA の X 線回折像を (図 1 において $\lambda R = 2$ として) 回答欄に図示し、ワトソン・クリックが、どのようにして DNA が二重らせん構造を有するとの考えに至ったかを、DNA らせん構造 (らせんの傾き (Θ), らせんが一回転する距離 (L), らせん半径 (r), 塩基間距離 (h)) と関連づけて説明しなさい。ただし、DNA 分子軸は繊維の軸と並行になるように配向していて、X 線は分子軸に垂直方向から入射するとする。また、 T は、らせんによる反射格子面の間隔を表す。



II. 以下の文章を読んで、問 1 ～問 4 に答えなさい。

ギブスエネルギー G は、 $G \equiv U + pV - TS$ で定義される。ここで U は内部エネルギー、 S はエントロピーを表す。モル量として書くと、その圧力変化は、モル体積 (V_m) を用いて、次の様に表される： $G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$ 。また、混合物中の物質 J について、その化学ポテンシャルは、部分モルギブスエネルギーとして定義される。

$$\mu_J \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

純物質 A の気体の蒸気圧を p_A^* と書くと、その化学ポテンシャル $\mu_A(g)$ は、次の様に表される： $\mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^*$ 。ここで、 μ_A^\ominus は、1bar の純粋な気体を表す標準化学ポテンシャルと呼ばれる。

また、純液体 A の化学ポテンシャルを μ_A^* と書くと、平衡状態では気-液二相の化学ポテンシャルは等しいので、 $\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^*$ となる。

一方、溶質が溶けた溶液 (A のモル分率 (χ_A)) 中の A の化学ポテンシャル $\mu_A(\chi_A)$ は、蒸気圧が p_A に変わるので、次の様に表される： $\mu_A(\chi_A) = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A$ 。

さらに、溶液がラウールの法則に従う場合、 p_A/p_A^* は混合液中の A のモル分率 (χ_A) に比例するので、次の様になる： $\mu_A(\chi_A) = \mu_A^* + (\text{ア})$ 。

一般的に、圧力 p の溶液中での分子 A の化学ポテンシャルは、次の様に表される： $\mu_A(\chi_A, p) = \mu_A^*(p) + (\text{イ})$ 。

また、化学ポテンシャルに対する圧力の効果は、モル体積 (V_m) の圧力変化を無視できるとすると次の様に表される： $\mu_A(p_0 + \Pi) = \mu_A^*(p_0) + (\text{イ})$ 。

問 1. (ア), (イ) に当てはまる式を記入しなさい。

問 2. ラウールの法則を分子論的に説明しなさい。

（Ⅱの続き）

問 3．図 1 の様に，純溶媒 A と溶媒 A に溶質 B が溶けた希薄溶液が，半透膜で仕切られている。平衡状態における浸透圧（ Π ）と溶質 B の濃度との関係を導出しなさい。ただし，半透膜は溶媒分子 A のみを自由に通すことができる。また，圧力によるモル体積の変化を無視できるとする。必要な場合には，公式 $\ln(1-x) \approx -x$ を用いなさい。

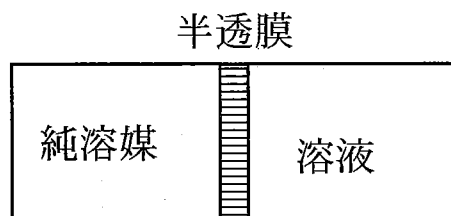
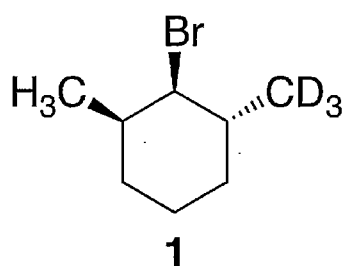


図 1

問 4．蒸留水を単独で点滴に用いてはいけない理由を説明しなさい。ただし，細胞膜は半透膜であるとする。

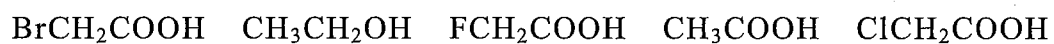
Ⅲ．問 1 ～問 3 に答えなさい。

問 1．下図の化合物 **1** の 2 種類のいす形立体配座を示しなさい。



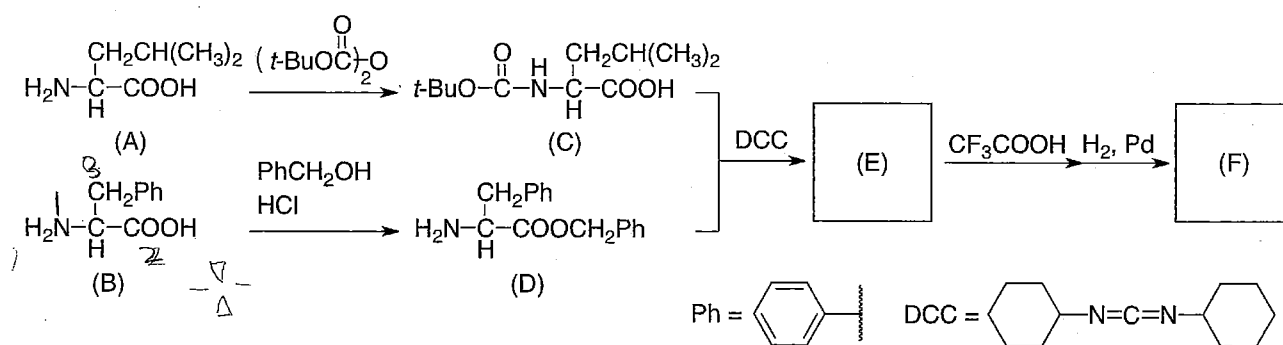
問 2．化合物 **1** を $t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ ($t\text{-Bu} = \text{tert-butyl}$) で反応させた時の主生成物を示し、それが生成する理由を反応機構や解説文とともに示しなさい。ただし、反応機構の詳細がわかるように電子の移動を曲がった矢印で示すこと。

問 3．以下の 5 つの化合物を、酸性度が高い順に不等号を用いて並べ、その順になる理由を説明しなさい。



【化学】 6/7 ページ

IV-1. α -アミノ酸に関する以下の一連の反応について、以下の問 1 ~ 問 4 に答えなさい。



問 1. α -アミノ酸 (A), (B) の名称を答えなさい。

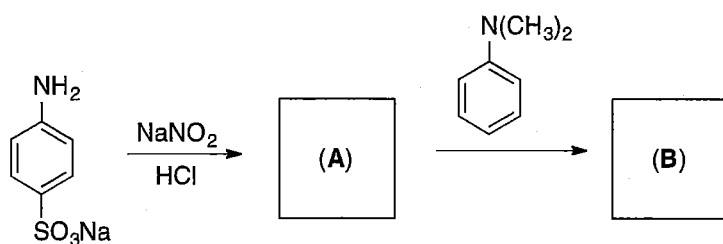
問 2. 化合物 (E) の構造式を示しなさい。ただし、立体構造は問わない。

問 3. ラセミ体の (A) と (B) を用いて上記の反応をおこなった場合、(F) には鏡像異性体も含めて何種類の立体異性体があるかを答えなさい。

問 4. 問 3 で得られた立体異性体のうち、ヒトの体内で主に見出される立体配置のものの構造式を破線-くさび形表記で書き表し、それぞれのアミノ酸の絶対配置を *RS* 表記法で示しなさい。

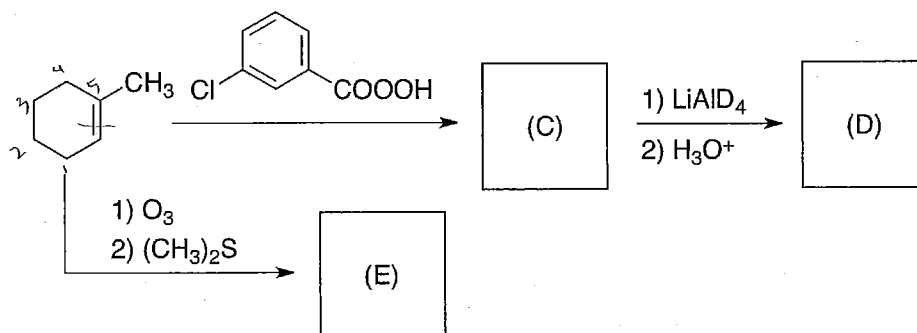
IV-2. 以下の問 1 ~ 問 3 の空欄 (A) ~ (F) にあてはまる主生成物を構造式で示しなさい。ただし、化合物 (C), (D) については立体構造がわかるように書き表しなさい。

問 1.



(IV-2 の続き)

問 2.



問 3.

