



化学グランプリ 2016
二次選考 問題冊子
2016年8月19日(金)
時間：13：00～17：00(240分)

問題冊子は、この表紙および草稿・実験メモ用ページを含めて34ページから構成されています。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。

※注 WEB公開に合わせて実験メモ用ページは削除し、19ページ構成にしました。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身につけてもらうことを願っています。

試験開始の合図までの間、以下の手順および注意事項と裏表紙の実験上の注意事項を必ず読むこと。

手順および注意

1. 13：00の開始の合図で始め、17：00の終了の合図で実験・レポートの作成(解答)を終え、レポート冊子を提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
2. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
3. 実験とレポート作成は同時に進めても構わない。全体を合わせて4時間(13：00～17：00)になるように時間を配分すること。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入し、解答はすべてレポート冊子に記入すること。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンシルを用いて問題冊子のメモ欄に記録すること。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
6. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出ること。
7. 問題冊子は各自持ち帰ること。レポート冊子、試薬や器具類は持ち帰ってはならない。

参加番号		氏名	
------	--	----	--

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

共催 科学技術振興機構(JST)、高等学校文化連盟全国自然科学専門部、名古屋大学

後援 文部科学省、経済産業省







実験に必要な試薬類と器具類 一覧表

実験室内では、「実験用保護メガネ」と「白衣」は常時着用してください。




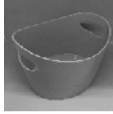
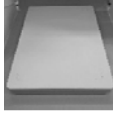


試薬類と器具類（実験台上のトレー内）

試薬名	容器	内容量	数量	使用	
0.5 mol L ⁻¹ D-グルコース水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 1, 2	
0.5 mol L ⁻¹ D-フルクトース水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 1, 2	
0.5 mol L ⁻¹ D-ガラクトース水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 1, 2	
0.5 mol L ⁻¹ D-マンノース 水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 1, 2	
0.5 mol L ⁻¹ 未知試料水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 1, 2	
4.0 mol L ⁻¹ 酢酸ナトリウム水溶液	60 mL プラスチックボトル	20 mL	1	実験 2	
展開液 (アセトニトリル、2-プロ パノール水溶液)	ねじ口容器	10 mL	1	実験 1	
塩化フェニルヒドラジ ニウム	試験管 (0.25 g 秤量済み) (試験管立て)	0.25 g	5	実験 2	
器具名	規格		数量	使用	
丸型ケース	10 mL		5	実験 1	
シリカゲル TLC プレート	10 cm × 5 cm ポリ袋入り		1	実験 1	

キャピラリー管	4 μ L バイアル瓶入り	5	実験 1	
バイアル瓶	使用済みキャピラリー管廃棄用	1	実験 1	
スポイト	2 mL	5	実験 1	
練習用 TLC プレート	2.5 cm \times 2 cm ポリ袋入り	1	実験 1	
プレート持ち運び用 ケース		1	実験 1	
メスピペット	5 mL	6	実験 2	
ピンセット		1	実験 1, 2	
鉛筆		1	実験 1, 2	
定規	15 cm	1	実験 1	
ラベルシール	35 片	1	実験 1, 2	
ストップウォッチ		1	実験 1, 2	
ガラス棒	20 cm	5	実験 2	

安全ピペッター		1	実験 2	
油性サインペン		1	実験 1, 2	
はさみ		1	問題 4	
分子モデル提出用 ポリ袋	28 cm × 20 cm	1	問題 4	

器具類 (実験台上)

器具名	規格	数量	使用	
手袋		1	実験 1, 2	
ティッシュ		1	実験 1, 2	
廃液入れ		1	実験 1, 2	
ごみ入れ		1	実験 1, 2	
分子模型セット		1	問題 4	
ビーカー	200 mL 沸騰石入り ホットプレート上	1	実験 2	
試験管差し	ホットプレート上	1	実験 2	

共通器具（実験台上）

器具名など	使用
ホットプレート（湯浴用、実験台上、4名共用）	実験 2

共通試薬類と器具類（ドラフト室）

試薬名	容器	内容量	使用	
発色剤 （アニリン、ジフェニルアミン、 エタノール、リン酸混合溶液）	発色剤用バット	< 50 mL	実験 1 （ドラフト）	
器具名など		使用		
ホットプレート（発色用、ドラフト内）		実験 1		
発色剤（トレイ入り、ドラフト内）		実験 1		

必要があれば、以下の数値を用いること。

原子量

H: 1.0、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、Na: 23.0、Cl: 35.5

テーマ 1. 不斉炭素による鏡像異性体および立体異性体の発現

不斉炭素によって鏡像異性体^{*1}および立体異性体^{*2}が生成することについて、以下の説明文と問題 1~4 を解答することで理解を深めよう。

1,2-プロパンジオールの 1 級アルコールをカルボキシ基に酸化すると乳酸が生成する。乳酸の 2 級アルコールの炭素は結合している四つの置換基が全て異なるので不斉炭素となり、乳酸には二つの異性体、すなわち鏡像異性体が存在する。同様のことをグリセリンで考えてみると、グリセリンを酸化して得られたグリセルアルデヒドにも二つの鏡像異性体が存在する。不斉炭素の立体的な関係を表示する方法として、塗りつぶされたくさび状と破線になったくさび状の結合をつかった構造式を用いることがある。図 1 の構造式で、塗りつぶされたくさび状と破線になったくさび状の結合は、それぞれ紙面より手前側と奥側に伸びている結合を意味する。通常の実線で表された二つの結合はいずれも紙面上にあることを意味する。

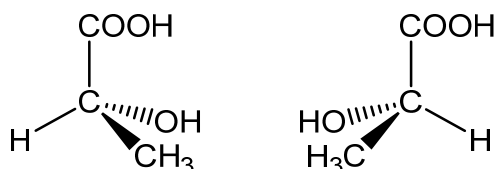
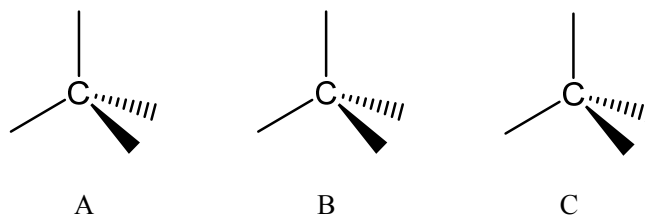


図 1 乳酸の二つの鏡像異性体

問 1 与えられた 2 級アルコール炭素に関する正四面体構造（下図）を使って、グリセリンの構造式を A に、また、A で 1 級アルコールの任意の一方だけをホルミル基（アルデヒド基）に酸化して得られるグリセルアルデヒドの構造式を B に記しなさい。もう一度 A に戻って、今度は先に選ばなかったもう片方の 1 級アルコールの炭素を酸化して得られるグリセルアルデヒドの構造式を C に記しなさい。



¹ 鏡像異性体：互いに鏡像の関係にある異性体。光学異性体と呼ばれることもある。

² 立体異性体：平面構造は同じだが 3 次元分子構造が異なるために生じる異性体をいう。今回取り上げる糖のように複数の不斉炭素が存在するために生じる狭義の立体異性体（ジアステレオマーとも呼ばれる）以外に、置換基をもったシクロアルカンで見られる立体異性体（シス/トランス異性体）もある。

ここで、B と C は互いに鏡像異性体の関係になる。このような鏡像異性体の 3 次元構造を 2 次元である紙面上に表す方法の一つとして Fischer 投影式が使われている。Fischer 投影式では図 2 (1) のように、正四面体構造において四つの置換基 a~d のうち、紙面上に a、紙面から奥向き方向に d、残りの b と c が紙面から手前方向になるように置く。このように配置したものから Fischer 投影式図 2 (2) が作られる。この Fischer 投影式で、不斉炭素は結合線の交点で表され、そこから伸びる縦（上下）方向の結合は紙面上または紙面より奥向きに伸びていることを意味する。また横（左右）方向に伸びている二つの結合はそれぞれ手前向きに伸びていることを表す約束である。二つ以上の不斉炭素をもった化合物（図 2(3)）を Fischer 投影式で表すときは、図 2(4) のように縦方向に不斉炭素をつないでいく。図 2(4) では、置換基 a と f は紙面の奥側、b, c, d, e は紙面より手前側にあることを示している。

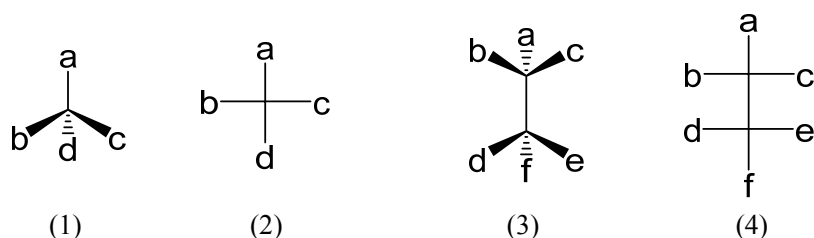


図 2 不斉炭素の 3 次元表記と Fischer 投影式

問 2 問 1 で作成したグリセルアルデヒド B の構造を、ホルミル基を最上部に 1 級アルコールの置換基が最下部になるように炭素-炭素結合を縦方向につなげた形の Fischer 投影式で記しなさい。

Fischer 投影式は糖の立体的な構造を考える上で便利である。アルドース³では、炭素原子をホルミル基の炭素から 1 級アルコール炭素に向かって上から下向きに配置した Fischer 投影式を使う。グリセルアルデヒドの Fischer 投影式で、不斉炭素に結合しているヒドロキシ基が右側にあるものを D 体、左側にあるものを L 体と定義する。D 体である D-グリセルアルデヒドのカルボニル炭素を 2 級アルコールに変化させ、ここに新たにもう 1 個ホルミル基を結合させると、2 個の不斉炭素をもった、例えば図 3 に示す D-エリトロースのようなテトロース（四炭糖）が得られる。D-エリトロースの Fischer 投影式でも、1 級アルコールに隣接した不斉炭素ではヒドロキシ基は右側である。ホルミル基が結合する不斉炭素の構造が Fischer 投影式で D-エリトロースとは異なるものが存在する。これは D-トレオースであり、D-エリトロースとは互いに立体異性体の関係となる。同様に L-グリセルアルデヒドからは L-エリトロースと L-トレオースが得られる。ここで、D-エリトロースと L-トレオースの関係も立体異性体となり、D-エリトロースと L-エリトロース、ならびに D-トレオースと L-トレオースは互いに鏡像異性体になる。

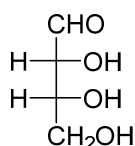


図 3 D-エリトロースの Fischer 投影式

テトロースの例から分かるように、分子内に 2 個の不斉炭素が存在する化合物には四つの異性体が存在する。不斉炭素を増やしていけば、 n 個の不斉炭素を含む化合物には最大 2^n 個の異性体が存在し、このとき立体異性体と鏡像異性体の数はそれぞれ 2^{n-1} 個となる。一方、酒石酸 $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$ も 2 個の不斉炭素をもつが、鏡像異性体の関係にある(−)-酒石酸と(+)-酒石酸およびこれらとは立体異性体の関係にあるメソ酒石酸の三つの化合物しか存在しない。メソ酒石酸に鏡像異性体は存在しないことは、Fischer 投影式で構造式が面対称であることから分かる。(−)-酒石酸は D-トレオースのホルミル基と 1 級アルコールの両方をカルボン酸に酸化した化合物に相当する。

問 3 L-エリトロース、D-トレオース、メソ酒石酸の構造を Fischer 投影式で記しなさい。

³ アルドース：末端がホルミル基になった糖

3次元的な分子構造を考えるツールとして分子モデルは有用である。市販されている分子モデルには様々なものがあるが、今回は分子の構造が直観的に理解しやすい棒球モデルを使う。棒球モデルでは原子を球、結合を棒で表す。与えられた分子模型セットの中には様々な原子（色付きの球）と長さの異なる結合が入っている。球にあけられた穴に棒を差し込むことで、原子と結合を模した分子モデルを組み立てることができる。黒（直径 22 mm）、白（直径 17 mm）、赤（直径 22 mm）の球がそれぞれ炭素、水素、酸素の各原子となる。セットには多種類の結合が含まれているが、長さ 32 mm と 18 mm の結合を使うことで実際の分子を約 2×10^8 倍に拡大したスケールでモデルを組み立てることができる。二重結合は 32 mm の結合を曲げて 2 本使うことで組み立てられる。

問 4 分子模型セットを使って、各自に指定された分子（別配布の参加番号シールに記載）の分子モデルを組み立てなさい。以下の表 1 を参考にしながら、与えられたセット内で**適切な球と棒**を用いて分子モデルを組み立てること。

なお、参加番号シール①を分子モデル提出用ポリ袋に貼り、組み立てた分子モデルを入れ、実験台の邪魔にならないところに置くこと。さらに参加番号シール②をレポート冊子の 4 ページに貼ること。

表 1 いろいろな結合の標準的な結合長

O-H	0.10 nm
C-H	0.11 nm
C-C	0.15 nm
C-O	0.14 nm
C=O	0.12 nm

テーマ 2. 立体異性体の構造分析

立体異性体における化学的性質の違いや、それを利用して立体異性体の構造を解析する方法、自然界に存在する物質の構造などについて、ヘキソース（六炭糖）に関する二つの実験を行い、問題5～11を解答することで考えよう。

D-エリトロースまたはD-トレオースのようなテトロースの炭素鎖を一つ伸ばすと、リボ核酸(RNA)の構成要素であるD-リボースのようなペントース（五炭糖）ができる（図4）。さらに、ペントースから炭素鎖を一つ伸ばすとヘキソースとなる。天然に存在するペントースおよびヘキソースのほとんどはD体であり、生物が利用している不斉炭素をもった化合物では、鏡像異性体の一方のみが選ばれていることが多い。

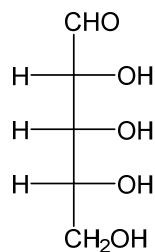


図4 D-リボースの Fischer 投影式

問5 天然に存在するタンパク質やペプチドを構成している20種類のアミノ酸でも、アミノ酸の側鎖を示すRが水素であるグリシンを除き、他の全てのものには不斉炭素が存在する。生物がタンパク質を造るために用いるアミノ酸は、図5にFischer投影式を示したような構造のものだけで、それらの鏡像異性体が使われることはない。天然のタンパク質でこのように不斉炭素の構造が単一のアミノ酸のみが使われる理由を考察しなさい。

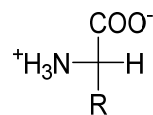


図5 タンパク質構成アミノ酸の Fischer 投影式

一般に立体異性体では、例えば溶解度や化学反応性のような化学的性質、沸点や融点などの物理的性質がそれぞれ異なるので、これらの違いを利用して立体異性体を区別することが可能である。ヘキソースを用いた実験を通して立体異性体についての理解を深めよう。標準サンプルとして D-グルコース、D-フルクトース、D-ガラクトース、および D-マンノースの 4 種のヘキソース、そして未知試料が与えられている。図 6 には標準サンプルの Fischer 投影式が示してある。**未知試料として与えられているものは、標準サンプルとして与えた 4 種のヘキソースのうちの一つである。**実験 1 では、薄層クロマトグラフィーによって 4 種のヘキソースと未知試料の展開の様子を観察する。実験 2 では、機器分析が発展する以前に糖の立体構造を決定する重要な方法として用いられていたオサゾンの合成を 4 種のヘキソースおよび未知試料について行い、糖の構造の違いに基づくオサゾンの生成を観察して考察する。最終的には与えられた未知試料がどのヘキソースであるかを推定してもらいたい。

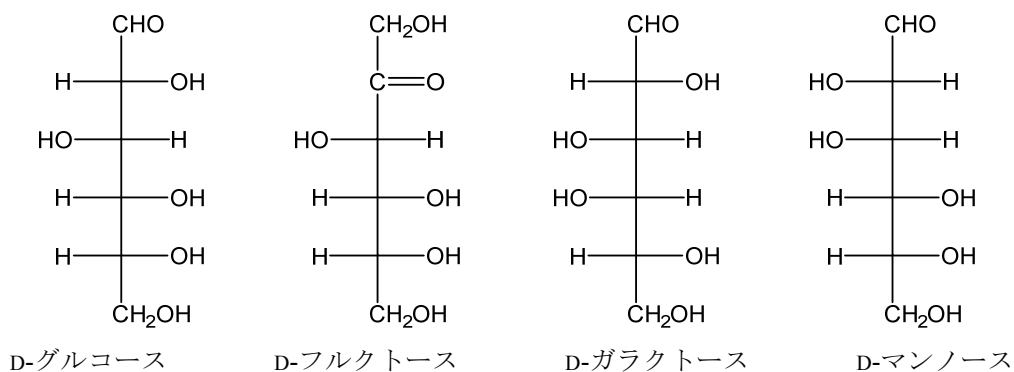


図 6 ヘキソースの Fischer 投影式

実験1：ヘキソースの薄層クロマトグラフィー（TLC）

薄層クロマトグラフィー（thin-layer chromatography, TLC）は、様々な有機化合物について既知物質との比較同定に用いたり、純度を調べたりすることによく利用される。実験には、粒度の揃ったシリカゲル微粉末をアルミシートの表面に均一に塗布したプレートを用いる。毛管現象によってシリカゲル層を移動する溶媒に伴ってプレートに置かれたサンプルも移動するが、その速度はサンプルのシリカゲル層に吸着された水への分配⁴のされやすさの違いに依存する。そのため、一定条件下でのサンプルのシリカゲル層上の移動距離を比べることでサンプルの違いを知ることができる。無色の糖は、そのままではシリカゲル層上での位置を知ることができないが、発色剤と反応させて有色のスポットとすることで位置を知ることができる。サンプルの移動距離は次の式（1）のように定義された Rf 値で比較する。なお、同じ発色剤を用いてもサンプルの違いにより異なる色に発色する可能性があるため、Rf 値が似通っていても区別できることもある。

$$\text{Rf 値} = \frac{\text{サンプルの移動距離}}{\text{展開液の移動距離}} \quad (1)$$

それでは、4種のヘキソースと未知試料について、薄層クロマトグラフィーを行ってみよう。

試薬と器具（実験台上トレイ内）

0.5 mol L ⁻¹ D-グルコース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-フルクトース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-ガラクトース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-マンノース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ 未知試料水溶液入りプラスチックボトル			
展開液（アセトニトリル、2-プロパノール、水の混合溶液）（ねじ口容器入り）			
シリカゲル TLC プレート（ポリ袋入り）		キャピラリー管（バイアル瓶入り）	
バイアル瓶（使用済みキャピラリー管入れ）		丸型ケース（水溶液小分け用）	
練習用プレート（ポリ袋入り）		プレート持ち運び用ケース	
スポイト	ピンセット	手袋	鉛筆
油性サインペン	定規	ラベルシール	ストップウォッチ

試薬と器具（ドラフト内）

発色剤（アニリン、ジフェニルアミン、エタノール、リン酸の混合溶液）

⁴ 分配：物質を互いに混ざり合わない2種類の溶媒に加えたとき、それぞれの溶媒に一定の割合で溶けこむ現象をいう。例えば、水と1-オクタノールを分液ロートに入れサンプルを加えて振り混ぜると、親油性の物質は1-オクタノールに、親水性の物質は水に多く溶け込む。

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) シリカゲル TLC プレート（以下、プレート）のおもて面に図 7 のように鉛筆で線、印をつける。ただし、力を入れて鉛筆をあてるとプレートに塗布されたシリカゲルが削れるので、なるべく力を入れないようにして線、印をつけること。また、シリカゲルが塗布された面に汚れが付着しないよう注意すること。

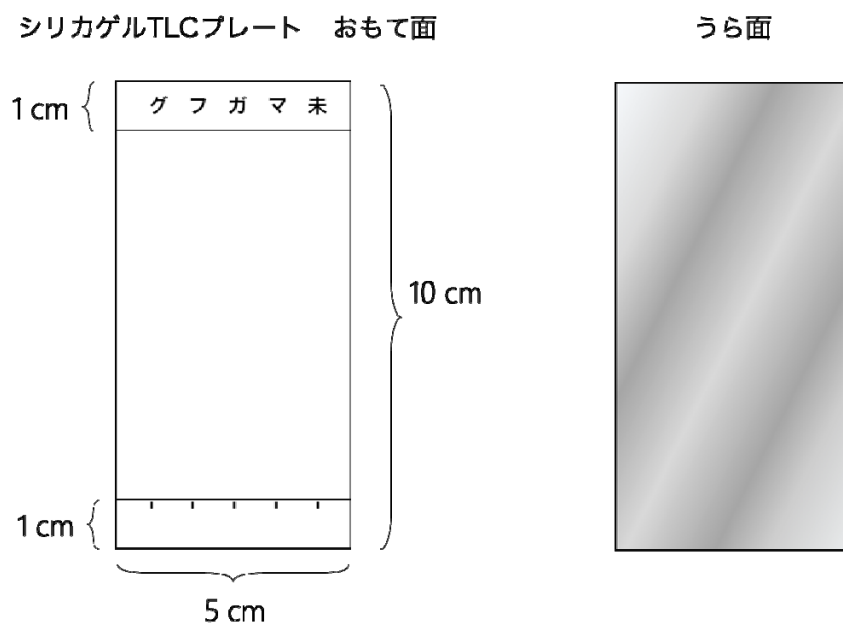


図 7 線、印を書き入れたシリカゲル TLC プレート

- (2) 0.5 mol L^{-1} D-グルコース水溶液が入ったプラスチックボトルから、スポイトで丸型ケースに少量（約 2 mL）の水溶液を移す。キャピラリー管の横を持ち、先端をゆっくり溶液に浸け、毛管現象を利用して管内に水溶液を吸い上げる（図 8 参照）。
- (3) 練習用プレートにキャピラリー管の先を垂直に軽く押し付け、溶液のスポット（直径 1–2 mm）をつける練習をなさう。使用後の練習用プレートは元の袋に戻すこと。
- (4) キャピラリー管に 0.5 mol L^{-1} D-グルコース水溶液を吸い上げ、プレートのグルコースの位置に対応する下部の印の上に軽く押し付け、溶液のスポットを 1 回つける。
- (5) キャピラリー管を交換し、フルクトース、ガラクトース、マンノースおよび未知試料水溶液についても同様の作業（2）および（4）を繰り返す、TLC プレート上に合計 5 か所のスポットをつけること。なお、使用したキャピラリー管は「使用済みキャピラリー管」と書かれたバイアル瓶に入れ、未使用のものと混同しないようにすること。

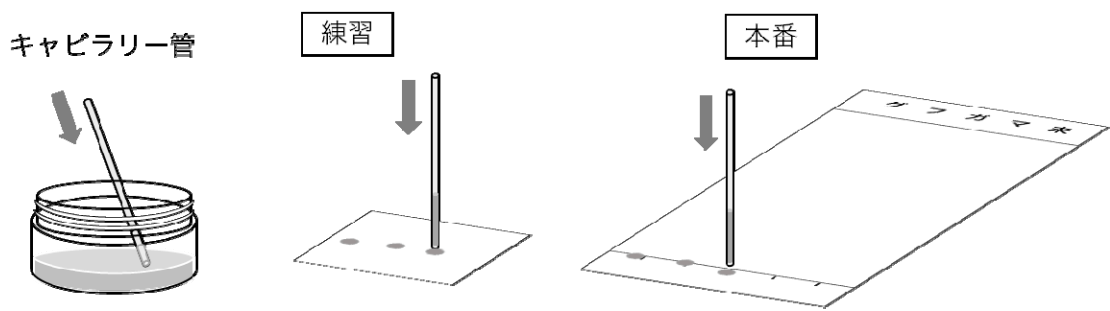


図 8 キャピラリー管に水溶液を吸い上げ、練習用プレートと本番用プレートにスポットをつける様子

- (6) スポットが乾いたところで、展開液が入ったねじ口容器のふたを開け、プレートの上部を持ち、プレート側面が容器の側面に触れないように静かに置く。ふたを開けている時間が長くなるように素早く行うこと。波を立てないように注意しながら蓋をする。このとき強く蓋を閉めすぎないこと。ストップウォッチで計時を開始し、この時間を展開開始時間とする。20分以上展開させると、液面がプレートの上端に達してしまうため、上部の線(上から1 cm)に達した時点で展開を終了する。展開中は液面を揺らさないよう、実験台上の邪魔にならず、ホットプレートから離れたところに静置させること。
- (7) 上部の線に達し展開が終了したところで蓋を開け、ピンセットを使用してプレートを取り出し、プレート下部についた展開液をティッシュでふき取る。ねじ口容器のふたをする。必要に応じて、展開液が達した高さがわかるように鉛筆で印をつける。持ち運び用ケースにプレートのおもて面を上にして入れ、このケースとピンセットを持ちドラフト室へ移動する。
- (8) ケースのふたを開け、ドラフト内の指定された位置で展開液を乾燥させる。監督者の指示に従い、トレーに入った発色剤にプレートを浸し、素早く取り出す。プレートの裏面(銀色の面)についた発色剤をティッシュで軽くふき取り、プレートをホットプレート(100℃に設定)上で加熱し、発色させる。およそ2-3分で発色する。
- (9) 実験台に戻り、発色した点を囲うように鉛筆でスポットの外形を描き、その重心(目測でよい)を決定する。下部のスポットをつけた位置から重心までの距離および下部のスポットをつけた位置から展開液が達した距離の値をそれぞれ定規を用いて計測する。
- (10) 計測が終了したプレートは元のポリ袋に入れる。試験が終了する前までに、両面テープでレポート冊子の12ページに貼ること。

問 6 発色後の色およびスポットの様子が分かるように、プレートのスケッチを描きなさい。また、4種のヘキソースおよび未知試料それぞれについて、Rf値を算出し記入しなさい。

実験 2 : オサゾンの合成

糖 1 分子に対して 3 分子のフェニルヒドラジンが反応すると、オサゾンという結晶性の化合物が得られる。同時にこの反応では、水 2 分子、アンモニアとアニリンがそれぞれ 1 分子、副生する。一般に、糖分子は水溶液から結晶化しにくく、結晶であっても幅広い量の水分を含みやすいため明確な融点を示しにくい。これに対してオサゾンは、融け始め温度から融け終わりまでの温度幅が狭い（明確な）融点をもった結晶となるので、糖を比較同定する目的に昔から用いられてきた。

アルドースのオサゾンは、糖分子のホルミル基と隣接する 2 級アルコール炭素の位置で、炭素—窒素二重結合を介して 2 分子のフェニルヒドラジンが結合している。図 9 にフェニルヒドラジンと D-グルコースのオサゾンの構造式を示した。オサゾンにおける炭素—窒素二重結合生成はカルボニル基とアミノ基との脱水縮合によるものである。ケトース⁵のオサゾンは、ケトンの炭素とその隣の末端にある 1 級アルコール炭素の位置にフェニルヒドラジンが結合している。糖のようにカルボニル基の隣の炭素に水素とヒドロキシ基が結合している化合物では、図 10 に示したようにエノール構造の 1 種であるエンジオールを経る異性化が起こり構造が変化する。そのため、ケトースであってもアルドースと同じようにオサゾンを作ることができる。カルボニル基 (C=O) 以外にも炭素—窒素二重結合 (C=N-R) をもった化合物であっても、同様の異性化が起こりカルボニル基 (C=O) と炭素—窒素単結合 (C-NH-R) をもった化合物となる。

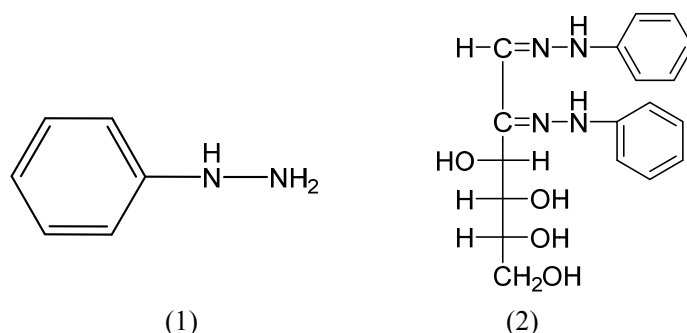


図 9 (1) フェニルヒドラジンと (2) D-グルコースのオサゾン

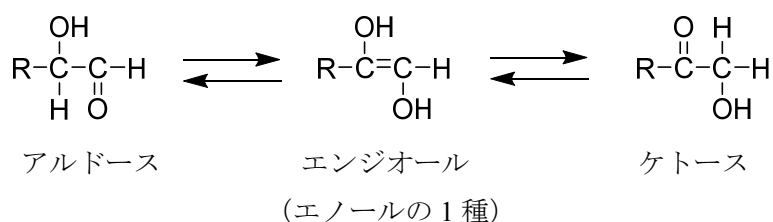


図 10 エンジオールを経由したアルドースとケトース間の異性化

問 7 オサゾンを合成する反応で、生成物であるオサゾンに含まれないフェニルヒドラジン分子の働きについて説明しなさい。

⁵ ケトース：ケト基を含んだ糖。天然に存在するものでは Fischer 投影式で上から 2 番目の炭素がカルボニル基になる。

それでは、4種のヘキソースと未知試料について、オサゾンの合成を行ってみよう。

試薬と器具（机上のトレー内）

0.5 mol L ⁻¹ D-グルコース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-フルクトース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-ガラクトース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ D-マンノース水溶液入りプラスチックボトル			
0.5 mol L ⁻¹ 未知試料水溶液入りプラスチックボトル			
4.0 mol L ⁻¹ 酢酸ナトリウム水溶液入りプラスチックボトル			
塩化フェニルヒドラジニウム (0.25 g 秤量済み、試験管入り)			
メスピペット	ガラス棒	安全ピペッター	手袋
鉛筆	油性サインペン	ラベルシール	ストップウォッチ

試薬と器具（実験台上）

ホットプレート（共用）	
ビーカー（ホットプレート上）	試験管差し（ビーカー上）

実験操作（実験を始める前に、実験用保護メガネ、手袋、白衣を着用すること）

- (1) ラベルシールに「グルコース」と記入し、塩化フェニルヒドラジニウムが入った1本の試験管の上部に貼る。同様のラベルをフルクトース、ガラクトース、マンノース、未知試料についても作成し、残りの試験管4本にそれぞれ貼る。
- (2) 安全ピペッターを取り付けたメスピペットを使用して、4.0 mol L⁻¹ 酢酸ナトリウム水溶液を5本の試験管それぞれに1.0 mLずつ加える。つぎに、メスピペットを交換し、グルコースと記した試験管に0.5 mol L⁻¹ グルコース水溶液を1.0 mL加える。同様の作業をフルクトース、ガラクトース、マンノース、未知試料についても行う。ガラス棒を用いて試験管の粉末のかたまりをつぶすようにしながら、かき混ぜる。このとき試験管内の粉末が溶けきらなくてもよい。ガラス棒は試験管に差したままでよい。また、5サンプルがなるべく同条件になるように、手早く行うこと。
- (3) 試験管5本をホットプレート上の湯浴用ビーカー内に試験管差しを利用して固定し、加温する。試験管の底が湯浴用ビーカーの底に触れないよう注意すること。このときを反応開始とし、ストップウォッチで計時を開始する。加熱開始後すぐにガラス棒でかき混ぜ、変化を観察する。**ホットプレート表面は高温になっているので、加熱面やその近くに触れないように注意すること。**

- (4) 各糖のオサゾンが生成すると黄色の沈殿が生成する。時々ガラス棒でかき混ぜながら、それぞれの糖について試験管内の変化を観察すると同時に、反応開始時間から黄色の沈殿が生成し始めるまでにかかった時間を計測する。黄色い沈殿が十分に生成するのを確認した後は、過度な加熱を防ぐために、該当する試験管を湯浴から取り出し元の試験管立てに戻すこと。このとき、火傷しない様に熱や蒸気に十分に注意すること。

問 8 与えられた 4 種のヘキソースおよび未知試料それぞれについて、試験管内の変化の様子を記しなさい。また、黄色い沈殿が生成し始めるまでに要した時間を記入しなさい。

問 9 未知試料は与えられた 4 種のヘキソースのうちのいずれかである。実験 1 および実験 2 の結果から未知試料が何かを推定し、推定に至った理由を述べなさい。

問 10 D-マンノースと D-ガラクトースそれぞれのオサゾンについて、文献に与えられた融点は 205 °C および 204 °C である。この程度の融点差では、結晶の融点をそのまま測定して違いを決めることは現実的に困難である。D-グルコースのオサゾンの標準サンプルを使って、D-マンノースのオサゾンと D-ガラクトースのオサゾンを実験的に区別する方法について、実施すべき実験の方法と、どのような結果が得られればいずれであるかが判定できるかについて説明しなさい。

問 11 赤血球に含まれるタンパク質であるヘモグロビンには、リシンのように側鎖にアミノ基をもったアミノ酸も含まれている。血液中のグルコースは、一部がこのようなタンパク質に含まれるアミノ基と脱水縮合を起こし、HbA1c (グリコヘモグロビン) という物質に変化する。血液中の D-グルコースの濃度 (血糖値) が高いほど HbA1c の濃度は高くなる。赤血球の寿命は約 120 日なので、HbA1c 濃度を測定すれば採血時点以前に血糖値が高い状態にあったことを知ることができる。ヘモグロビンの化学式を $\bullet-NH_2$ のように略記したものを使って、D-グルコースとの反応によって HbA1c が生成する反応を式で示しなさい。ここで HbA1c では、ヘモグロビンは D-グルコースのホルミル基であった炭素と炭素-窒素単結合でつながっている。

問題は以上です。

後片付けについて

試験終了後に、後片付けの時間が別に設けられている。試験で使用した器具や薬品類の持ち帰りは**不正行為**とみなす。

1. 実験 1 で使用したねじ口容器に入った展開液は、ドラフト内の廃液入れに入れること、容器はドラフトに設置された指定の産業廃棄物用の箱に捨てること。
2. プラスチックボトル、丸型ケースに残った水溶液は実験台上の廃液入れに捨てること。メスピペットとスポイトの中に残った溶液も、同様に廃液入れに捨てること。
3. 実験 2 で使用した試験管の沈殿は実験台上の廃液入れに捨てること。試験管内に少量の沈殿物が残留しても構わない。
4. 使用済み試験管、ガラス棒、キャピラリー管の入っていたバイアル瓶、使用済みキャピラリー管（バイアル瓶入り）は指定したガラス用廃棄物入れに捨てること。
5. 薬品がついた器具（プラスチックボトル、丸型ケース、メスピペット、スポイト、練習用プレート、プレート持ち運び用ケース）はすべて指定の産業廃棄物用の箱に捨てること。
6. ホットプレート上のビーカーはそのままでよい。
7. 実験台上の廃液入れ内の廃液は、指定した廃液タンクに捨てること。
8. ごみ入れ内のごみ、余ったラベルシールは指定した産業廃棄物用の箱に捨てること。
9. 使用した実験器具等をもとの器具用のトレイに入れること。
（ピンセット、鉛筆、定規、ストップウォッチ、安全ピペッター、油性サインペン、はさみ、試験管立て）
10. 最後に、実験室に備え付けの雑巾を使って実験台の上を拭くこと。その際、分子モデルを壊さないように気を付けること。片付けが終わったら手袋を産業廃棄物用の箱に捨て、着席して指示を待つこと。

片付けは以上です。おつかれさまでした。

実験上の注意事項

1. 実験室で実験を行うときは、実験用保護メガネ、手袋、白衣を必ず着用すること（保護メガネは眼鏡の上から着用可能）。手袋の大きさが合わない場合は、監督者に申し出ること。また、手袋が使用できなくなった場合も、監督者に申し出ること。
2. 実験は各自で行うこと。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
3. 開始の合図の後、まず試薬類と器具類一覧表を参照し、**特に各自の実験台に配布されたトレー内に必要なものが揃っているかを確認**すること。不足している場合は、監督者に申し出て補充を受けること。
4. 試薬と器具を確認後、問題文の全体をよく読み、実験や設問の内容を確認し、時間配分をよく考えて取り組むこと。
5. 原則として、用意された試薬や器具などは与えられた量の中で実験すること。もし不足した場合には、監督者に申し出て補充することができるが、減点の対象となることがあるので、注意すること。ただし、手袋の追加は減点の対象としない。