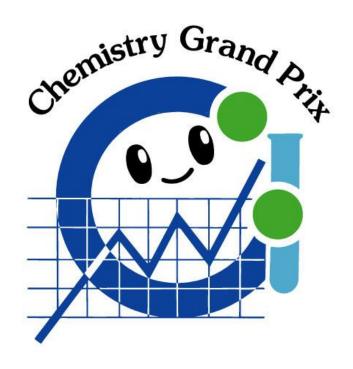
化学グランプリ 2018

一次選考問題

解答例と解説



主 催: 日本化学会 「夢・化学-21」委員会



1

<<解答例>>

- 問ア Q1 ②、Q2 ⑥、Q3 ⑤
- 問イ Q4 ⑥、Q5 ①、Q6 ⑦
- 問ウ Q7 ⑦、Q8 ④ (完答)
- 問エ Q9 ②、Q10 ⑧、Q11 ⑧ (完答)
- 問才 Q12 ②、Q13 ⑧、Q14 ⑧ (完答)
- 問カ Q15 ①、Q16 ⑦、Q17 ⑥ (完答)
- 問キ Q18 ②
- 問ク Q19 ④、Q20 ⑦、Q21 ⑥ (完答)
- 問ケ Q22 ②
- 問コ Q23 ②
- 問サ Q24 ④
- 問シ Q25 ②、Q26 ⑨ (完答)
- 問ス Q27 ④、Q28 ⑨ (完答)
- 問セ Q29 ③
- 問ソ Q30 ⑤
- 問夕 Q31 ①、Q32 ⑤、Q33 ⑨ (完答)
- 問チ Q34 ②
- 問ツ Q35 ⑥
- 問テ Q36 ②
- 問ト Q37 ③
- 問ナ Q38 ④
- 問二 Q39 ⑧、Q40 ② (完答)
 - Q41 ③、Q42 ① (完答)
- 問ヌ Q43 ⑤
- 問ネ Q44 ②

<<解説>>

酸性を示す身近な物質はたくさんある。酸とは何かという定義は時代とともに拡張されてきた。本間で扱うアレニウス(S. A. Arrhenius)による酸・塩基の定義は、それまでのあいまいとした酸・塩基の定義を、自然科学的に明確な根拠をもった定義へと発展させるものであるといえる。アレニウスは、この酸・塩基の定義を含めた電解質溶液の理論に関する研究により、1903年ノーベル化学賞を受賞している。一方で、アレニウスの定義では代表的な塩基であるアンモニアが塩基として定義できないが、ブレンステッド(J. N. Brønsted)とローリー(T. M. Lowry)によって酸・塩基の定義が拡張され、アンモニアも塩基として定義できるようになった。さらに、ルイス(G. N. Lewis)によって、酸は非共有電子対を受け取る分子やイオン、塩基は非共有電子対を与える分子やイオンとして定義が拡張され、有機化学反応の機構の理解が大きく進んだ。

水溶液中での酸・塩基の強さは水素イオン指数 pH を用いて数値として表すことができ、化学平衡に基づく考察が必要になるが、客観的な比較などが可能になる。実社会でも、食品の pH や胃薬、虫刺され、酸性雨など、様々な場面で酸・塩基や pH は登場する。本問では扱っていないが、緩衝溶液(pH の変動が少ない溶液)は、弱酸と弱酸の塩、もしくは弱塩基と弱塩基の塩からできるが、人間の血液なども含めて、生物の体内の液体はほとんどすべてが緩衝溶液であるといってもよい。

また、酸の強さを示す方法として、高校で学習する pH を拡張したものに酸度関数というものがあり、この酸度関数は酸塩基指示薬をうまく使うと測定することができる。特に、本間で扱っているように、水溶液でない(非水溶媒の)溶液における酸性・塩基性を考えるときに有効である。さらに、溶液だけでなく、固体表面上の酸性・塩基性を考える際にも適用でき、工業用触媒の開発や機構解明などに大きく貢献している。

問ア・イ

アレニウスは、酸とは水に溶けて水素イオン(H^+)を出すことができる物質であり、アルカリとは水に溶けて水酸化物イオンを(OH^-)出すことができる物質であると、定義した

酸性の度合いは水溶液中の水素イオンの濃度で示すことができる。水素イオンの濃度を表す方法に水素イオン濃度の逆数の常用対数を取るというものがある。これが pH である。水素イオンの濃度が 10^{-6} mol/L の水溶液の pH は 6 である。

高校の教科書ではpHは0から 14の間で議論することが多いが、pHは負の値になったり、 14 よりも大きな値になることもある。また、25℃ではpH=7のときが中性で、7より小さいと酸性になるが、中性のpHは温度によって変化する。

問ウ~ク

塩化水素の分子が水に溶けているときの反応も厳密には以下のような可逆反応である。

$$HCl + H2O \equiv H3O+ + Cl-$$

ただ、この平衡はきわめて右に偏っていて事実上完全に進行すると考えてよい。

酢酸の電離平衡において平衡定数は次式になる。

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm CH_3C00}^-][{\rm H}^+]}{[{\rm CH_3C00H}]}$$
 (1)

ここで、水そのものの電離からの水素イオンが無視できるので、酢酸分子から酢酸イオンが生じるたびに水素イオンが生じるとみなせ、酢酸イオンの濃度は水素イオンの濃度に等しい。また、電離していない酢酸分子の濃度はC-xになる。これらを式(1)に代入すると

$$K_{\rm a} = \frac{x^2}{C - x} \tag{2}$$

となり、Cに比べてxが無視できるほど小さいとすると、

$$K_{\rm a} = \frac{x^2}{C} \tag{3}$$

となる。

式(3) で、 K_a に $10^{-4.76}$ 、C に $10^{-1.00}$ mol L^{-1} を代入すると、 $x=10^{(-4.76-1.00)/2}=10^{-2.88}$ mol L^{-1} になり、pH の値は 2.88 となる。

また、式(3) において、x に $10^{-4.00}$ mol L⁻¹ を代入すると酢酸イオンの濃度と酢酸分子の濃度の比(x/C)の値は $10^{-4.76+4.00}$ = $10^{-0.76}$ となる。

式 (3) から C の値を $\frac{1}{100}$ 倍に薄めると、 K_a の値は一定なので、x の値が $\frac{1}{10}$ になることがわかる。

同濃度の酢酸と酢酸ナトリウムを同体積混ぜるということは、式(3) において酢酸分子と酢酸イオンが同濃度であるという意味になるので、このときの水素イオン濃度(x) は K_a に等しくなるので、 $pH=pK_a$ となる。

問ケ~ス

指示薬を酸と見なして次式を考えると

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

次の平衡定数が成り立つ。

$$K_{\rm In} = \frac{[\rm In}^-][\rm H^+]}{[\rm HIn]}$$

この式の両辺の逆数の常用対数を取ると

$$pK_{In} = pH - log_{10} \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

となり、これを変形すると

$$pH = pK_{In} + log_{10} \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

ここで、
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$
 が 10 や $\frac{1}{10}$ になると、 10 のときは \log_{10} $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1$ で、 $\frac{1}{10}$ のときは \log_{10}

 $\frac{[In^-]}{[HIn]}=-1$ となる。このような条件では事実上濃い方の色のみが見えるようになる。した

がって、p $K_{
m In}$ が 3.9 ならば変色域は 3.9-1 = 2.9 から 3.9+1 = 4.9 の間であるとわかる。

ちなみに pK_{ln} が 3.9 のブロモフェノールブルーの変色域の文献値((H29 年)理科年表)は 3.0 – 4.6 である。

問セ~チ

指示薬 B が水素イオンと結びついた BH⁺から水分子への水素イオンの移動を考えると以下の平衡が成り立っている。

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$$

ここで BH^+ は酸と見なせる。ここで電離定数 K_a は以下のようになる。

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm B}][{\rm H}^+]}{[{\rm BH}^+]}$$

この K_a に $\frac{[BH^+]_O}{[B]_O}$ をかけると

$$h_{\rm O} = \frac{[\rm B][\rm H^+][\rm BH^+]_{\rm O}}{[\rm BH^+][\rm B]_{\rm O}} \tag{4}$$

となり、この式(4)の両辺の逆数の対数を取ると

$$Ho = pK_a - log_{10} \frac{[BH^+]_0}{[B]_0}$$
 (5)

この Ho が酸度関数であり、水が無かったり、溶媒が水でなかったりした場合でも使える酸の強さを示す値である。いま、Ho が-11.94 である 100%硫酸に、 pK_a が-11.35 の指示薬p--トロトルエンを加えると、p--トロトルエンにおける $\frac{[BH^+]o}{[B]o}$ の値は $10^{0.59}$ となる。このことから、分子状態 (B) よりもイオンの状態 (BH^+) の方が多く存在することがわかり、この指示薬はイオン状態の色である黄色を示すと考えられる。

問ツ~ト

この酸度関数と pH の関係は次のようにして考えると良い。

ある物質を同じ濃度 [B] になるように、水ではない溶媒と水に溶かしたとする。物質の溶媒中での状態は、水でない溶媒の中と水中では同じとは限らないため、実効的な物質の濃度は、水でない溶媒と水中では異なることが多い。そこで、まず、水ではない溶媒中で

の濃度と水溶液中の濃度の関係を $[B]_0 = \gamma_B[B]$ として、同様に $[BH^+]_0 = \gamma_{BH^+}[BH^+]$ とし、これらを式(5)に代入すると

$$Ho = -\log_{10} \frac{[B][H^{+}]}{[BH^{+}]} - \log_{10} \frac{\gamma_{BH} + [BH^{+}]}{\gamma_{B}[B]}$$

= pH - log₁₀ $\frac{\gamma_{BH} + \gamma_{B}}{\gamma_{B}}$

となる。 γ_{BH^+} と γ_B は水溶液中では 1 となるので、水溶液中では Ho = pH という関係が得られる。

この関係は塩基でも成り立つか検討してみると、

$$A^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HA + H_2O$$

において、塩基である A-について

$$H_{-} = -\log_{10} \frac{[A^{-}][H^{+}]}{[HA]} - \log_{10} \frac{\gamma_{HA}[HA]}{\gamma_{A^{-}}[A^{-}]}$$

= $-\log_{10} [H^{+}] - \log_{10} \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^{-}}}$

となり、 γ_{HA} も γ_{A} -も水溶液中では1となるので、

$$H_{-} = pH$$
となる。

問ナ・ニ

最後に固体触媒上での酸の強度を表すのに酸度関数が使われていることについて考えてみる。 H_0 において $[BH^+]_0 = [B]_0$ になったときを考えると

$$Ho = pK_a$$

となる。これを最高酸度関数と呼ぶ。

この値を求めるのに、色素を加えて色の変化が起こるかを調べ、最高酸度関数がどの範囲 にあるかを調べるという方法がある。

いま、 SiO_2 -MgO という触媒では、ジシンナマルアセトン(pKa=-3.0)を黄色から赤色に変えるが、アントラキノン ($pK_a=-8.2$) の色を変えることはできないということだから、最高酸度関数は $-8.2 \le Ho \le -3.0$ ということがわかる。

問ヌ・ネ

 SiO_2 - ZrO_2 (最高酸度関数は-11.35<Ho \le -8.2) と SiO_2 -MgO (最高酸度関数は-8.2 \le Ho \le -3.0) では、 SiO_2 - ZrO_2 の方が酸性として強い。(Ho の値が小さいほど酸として強いのは pH との関係からもわかる。)したがって A は SiO_2 - ZrO_2 である。酸の強い方が 2 - プロパノールの脱水反応が早いということは、この反応は水素イオンの付加が影響していると推測 される。したがって <math>B は水素イオン (H^+) である。

そして、 SiO_2 - ZrO_2 における ZrO_2 の割合を変えても反応速度は変化しなかったことから ZrO_2 の割合は水素イオンの 2-プロパノールへの付加反応には関係しないと考えられる。

固体酸を触媒とする工業的反応にクラッキングがあり、石油精製の重要なプロセスである。クラッキングは、石油中の軽油分や高沸点留分を分解してガソリン留分を得る反応であり、主反応は炭化水素分子の炭素-炭素結合が切断される反応である。クラッキングの触媒は、固体酸触媒の酸度評価を通じて開発が進み、シリカーアルミナ(SiO_2 - Al_2O_3)を主成分とする粘土(白土)から非晶質のシリカーアルミナ(SiO_2 - Al_2O_3)になり、現在では結晶性のアルミノケイ酸であるゼオライトが用いられている。

2

<<解答例>>

問ア Q45 ③、Q46 ①、Q47 ③、Q48 ①
問イ Q49 ③、Q50 ⑥、Q51 ⑦、Q52 ⑧、Q53 ②、Q54 ③、Q55 ④、Q56 ③
問ウ Q57 ①、Q58 ③、Q59 ④、Q60 ③、Q61 ①、Q62 ②、Q63 ⑥、Q64 ③、Q65 ④、Q66 ③、Q67 ④、Q68 ①、Q69 ④、Q70 ③
問工 Q71 ③、Q72 ①、Q73 ②
問オ Q74 ③、Q75 ①、Q76 ②、Q77 ②

<<解説>>

今回の問題は、"On the Nature of Allosteric Transitions: A Plausible Model" (Monod, Wyman, and Changeux, J Mol Biol, 1965, 12, 88-118)を参考に作成しました。著者の一人であるジャック・モノーはフランスの生物学者で、ヘモグロビンが酸素分子を結合する際に見られるアロステリック制御というモデル(問工に記載した内容)を示したほかに、原核生物における遺伝子発現の制御単位であるオペロンという概念(分子生物学の教科書には必ず記載があるので、興味のある方はどうぞ)を提案した一人で、1965年にノーベル生理・医学賞を受賞しています。「偶然と必然」という科学哲学に関する有名な著書も残しており、昔の研究者は様々な分野で一流の活躍をしていたことがよくわかります。

さて、本問題の導入部にも記載したように、酸素分子は私たちが生きていくためには必要不可欠です。それは、私たちの体(細胞)にあるミトコンドリアで、生体エネルギーであるアデノシン三リン酸(ATP、一度は耳にしたことがあるでしょう)を生み出すために酸素分子が必要だからです。詳しい話は「呼吸鎖」とか「酸化的リン酸化」などをキーワードに調べてもらえればよいのですが、話をものすごく簡略化すると、ATPを合成するためには、電子を受け取る何らかの物質が必要なのです。私たちが行なっている酸素呼吸では、酸素分子が電子を受け取って水分子に還元されることで ATP が合成されています。「酸素分子じゃなくても、電子を受け取ることができれば ATP を合成できるのでは?」と思われた方は大正解。実は、酸素分子の代わりに、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、あるいは、鉄など様々な物質を利用して電子を受け取り、呼吸して生育する生物(多くが細菌ですが)が存在します。

話が随分と横道にそれましたが、とにかく私たちには酸素分子が必要です。問題文の通り、肺でのガス交換によって体内に取り込まれた酸素分子は、赤血球中のヘモグロビンと結合して動脈を通じて体中に運ばれます。酸素分子濃度が低い部分まで運ばれてくると、酸素分子がヘモグロビンから解離して、細胞・組織に供給されます。しかし、体を動かす際には非常に多くの ATP (x + y) を消費するために、筋肉には (x + y) をあらかじめ蓄えておく必要があります。その役割を果たすのがミオグロビン(Mb)です。例えば、マッコウクジラは一度の呼吸で 1 時間も潜水できることが知られていますが、それは全身の筋肉に大量の Mb を持っているので、多くの (x + y) を筋肉に蓄えておくことができるためです。本問題は、Hb から Mb に酸素分子が運搬される際の特徴を化学的な視点から考えて見たものです。それでは前置きはこの程度にして、解答の解説を以下に進めていきます。

Q45: Hb や Mb は「鉄イオン」を持っています。具体的にはプロトポルフィリンと呼ばれる環状 化合物の中心に二価の鉄イオンが結合した「ヘム」が Hb や Mb と結合しており、鉄イオンに酸素分子が結合します。具体的な構造は、ウィキペディアなどで調べてください。鉄 不足で貧血になるのは、Hb にヘムが供給されなくなり、酸素分子を効率よく運搬できなくなるためです。また、ヘムは赤い色をしているので、ヘムを結合した Hb を含む血液は赤いのです。ただし、牛肉や豚肉(そして、我々の筋肉も)が赤いのは、血液に由来する赤色(つまり、Hb の色)に起因するのではありません。筋肉に多量に含まれる Mb に結合

したヘムの赤色に由来しています。

Q46: 本文中の式(1)-(3)を利用すれば、容易にわかると思います。解離定数は、その名の通り、「解離」の度合いを示すと考えてください。つまり、解離定数の値が大きくなるほど、解離しやすい反応だということを示しています(逆に、小さな解離定数は解離しにくいことを示す)。式(3)の分子と分母をひっくり返すと(つまり、解離定数の逆数)、会合定数と呼ばれ、「会合」の度合いを示します。会合定数の値が大きくなるほど、会合しやすい反応だということです。教科書によっては、解離定数と会合定数が混在していてわかりにくい場合がありますので、ご注意を。

Q47:
$$f_{\text{MbO2}} = \frac{[\text{Mb·O}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{Mb·O}_2]}$$
 と $K_{\text{Mb}} = \frac{[\text{Mb}][\text{O}_2]}{[\text{Mb·O}_2]}$ を利用すれば解くことができます。

Q48: ①か④で迷うかもしれませんが、Q47の答えである③は、以下のように直角双曲線の形をしていることがわかりますので、グラフにすると①が正解です。

$$f_{\text{MbO2}} = \frac{[0_2]}{K_{\text{Mb}} + [0_2]} = 1 - \frac{K_{\text{Mb}}}{K_{\text{Mb}} + [0_2]}$$

Q49, 53:

導入が長くて戸惑った方もいるかもしれません。式(12)を少し変形すると、以下のような式になります。

$$\begin{aligned} & \left[hb_{A}{}^{1}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] = \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] \times \frac{[O_{2}]}{K_{hb}} \\ & \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{1}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] = \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] \times \frac{[O_{2}]}{K_{hb}} \\ & \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{1}hb_{D}{}^{0} \right] = \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] \times \frac{[O_{2}]}{K_{hb}} \\ & \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{1} \right] = \left[hb_{A}{}^{0}hb_{B}{}^{0}hb_{C}{}^{0}hb_{D}{}^{0} \right] \times \frac{[O_{2}]}{K_{hb}} \end{aligned}$$

これら 4 つの式を足すと、左辺は式(14)に示す通りに $[Hb^1]$ となり、右辺にある $[hb_A^0hb_B^0hb_C^0hb_D^0]$ が $[Hb^0]$ ですから、

$$[Hb^1] = 4 \times \frac{[O_2]}{K_{hb}} \times [Hb^0]$$

となります。

Q50, 51, 52:

考え方としては、先ほどの Q49,53 の解説に記した 4 つの式がヒントになります。式 (16) について考えて見ましょう。 $[Hb^2]$ というのは、 hb_A , hb_B , hb_C , hb_D の 4 つのサブユニット

のいずれか2箇所に O_2 が結合した状態です。表記が煩雑になるので、各々のサブユニットに O_2 が結合した状態を1、結合していない状態を0として、 hb_A , hb_B , hb_C , hb_D の順番に O_2 の結合状態を表すとしましょう。例えば、 hb_A と hb_B にのみ O_2 が結合した状態は(1,1,0,0) と表すことができます。

(1,1,0,0) になるためには、(1,0,0,0) から hb_B に O_2 が結合するか、あるいは、(0,1,0,0) から hb_A に O_2 が結合するかのいずれかが考えられます。つまり、

$$(1,1,0,0) = (1,0,0,0) \times \frac{[O_2]}{K_{\text{hb}}}$$

$$(1,1,0,0) = (0,1,0,0) \times \frac{[O_2]}{K_{hb}}$$

と表されます。あとは組み合わせの問題だということに気付きましたか?

全て書き出してみてもよいですが、式の数は合計で12個となるはずです(4つのサブユニットのうち2つのサブユニットに O_2 が結合する組み合わせは $_4C_2$ =6通りで、それぞれの状態に対して2つの式を立てることができます)。12個の式を足し算すると、左辺には同じ状態(例えば(1,1,0,0))が2回ずつ、右辺には同じ状態(例えば(1,0,0,0))が3回ずつ足された式になっているはずです。よって、以下のような式が得られます。

$$2 \times [Hb^2] = 3 \times [Hb^1] \times \frac{[O_2]}{K_{hb}}$$

次に、式(17)について考えましょう。4つのサブユニットのうち3つのサブユニットに O_2 が結合する組み合わせは ${}_4C_3=4$ 通りで、それぞれの状態になるためには、3つのパターンがあることがわかります。例えば、(1,1,1,0)になるためには、(0,1,1,0), (1,0,1,0), (1,1,0,0)のいずれかから、所定のサブユニットに O_2 が結合すればよいということです。よって、1 2個の式を立てることができて、全てを足し算すると、左辺には同じ状態(例えば(1,1,1,0))が3回ずつ、右辺には同じ状態(例えば(0,1,1,0))が2回ずつ足された式になっているはずです。よって、以下のような式が得られます。

$$3 \times [Hb^3] = 2 \times [Hb^2] \times \frac{[O_2]}{K_{bb}}$$

式 (18) は非常に簡単で、上記と同じやり方に従うと、4つの式を立てることができて、左辺は (1,1,1,1) が4回、右辺は(1,1,1,0), (1,1,0,1), (1,0,1,1), (0,1,1,1) の足し合わせとなるので、以下のような式が得られます。

$$4 \times [Hb^4] = 1 \times [Hb^3] \times \frac{[O_2]}{K_{hb}}$$

Q54, 55, 56:

式(15)-式(18)を式(19)に代入すれば計算できるので省略します。

Q57: Q46 の解説で述べましたが、解離定数の意味がわかっていれば簡単です。解離定数が小さいほど、結合しやすいということを意味します。Hb から Mb に O_2 が移るためには、Mb の方が O_2 と結合しやすい、つまり、Mb の解離定数 (K_{Mb}) の方が Hb のそれ (K_{hb}) よりも小さければ良いことになります。

Q58 - Q63:

考え方は Q49 - Q53 と全く同じです。

Q64 - Q70:

面倒ですが、丁寧に計算することで求めることもできますし、Q64-Q67 については、勘が良ければ、式(20)で表される基本形からの類推で解答することもできます。

Q71: 本文中にも書きましたが、Hb は酸素分子を結合することで構造を変化させます。X 線結 晶構造解析を駆使することで、その構造変化の詳細を初めて明らかにしたのがマックス・ペルーツです。これまでに解析されたタンパク質構造の原子座標は、「PDB (Protein Data Bank)」というところに集められていますが(論文発表するには PDB に登録することが 求められています)、その PDB のウェブサイトに酸素分子結合に伴う Hb の構造変化が簡 単な動画で公開されていますので、ご覧になってください(https://pdbj.org/mom/41)。 ちなみに、世界で初めて X 線結晶構造解析がなされたタンパク質は Hb ではなくて Mb で、解析を行なったジョン・ケンドリューはマックス・ペルーツとともにノーベル化学賞を受賞しています。Mbと Hb は構造生物学の初期には大活躍(今でも超重要な研究対象!)したタンパク質だと言えます。

さて、本文の図 2 に示した MWC モデルのポイントは、酸素分子との親和性が高い状態と低い状態の 2 つの状態(それぞれ、R と T)を考えた点にあります。酸素分子濃度が低い環境では、Hb は酸素分子を解離しやすい、つまり、酸素分子との親和性が低いということですから、 $[T^0]>>[R^0]$ と考えることができます。一方で、酸素分子濃度が高い環境では、Hb は酸素分子を結合する、つまり、酸素分子との親和性が高いですから、 $[T^4]<<[R^4]$ と考えることができます。R と T の間の平衡定数 $K_0 \sim K_4$ は、式(21)のように、分子が T で分母が R であることに注意すると、 $K_0 > K_1 > K_2 > K_3 > K_4$ と設定するのが妥当だと言えます。

Q72, 73:

協同効果(アロステリック効果)は、タンパク質の高度な機能を理解する上で非常に重要な現象で、「タンパク質の機能が他の化合物によって調節されること | と表現されます。例

えば、タンパク質 A は基質 B を生成物 C に変換する機能を持っているとしましょう。さらに、タンパク質 A は化合物(エフェクター)D を結合することができるとします。この時、D が結合することで $B\rightarrow C$ の反応が促進されたり、抑制されたりした場合に、D はタンパク質 A の機能に対してアロステリック効果を示すと言われます。

Hb は基質を生成物に変換する酵素としての機能はありませんが、酸素分子(基質とも考えられますね)を結合するという機能を持っていると言えます。メカニズムはどうであれ、Hb は酸素分子を結合すると、酸素分子との親和性がさらに高くなり、酸素分子の結合が促進されますので、酸素分子は Hb にとって基質でもありエフェクターでもあると言えます。一方で、Mb には酸素分子を結合する場所が一つしかありませんので、一つの酸素分子を結合すれば、それで終わりです。つまり、酸素分子を結合した Mb が、他の Mb 分子の酸素親和性に影響を与えるわけではありません。よって、Mb における酸素分子結合では、アロステリック効果は見られません。

アロステリック効果を定性的に理解することは比較的容易なのですが、反応モデルを立てて厳密に解こうとすると、非常に煩雑になります。しかも、用いるパラメータの数も多くなり、実験で得られるデータの精密さ(誤差の大きさ)を考えると、必ずしも、実験データを解析するためには良い手法と言えません。そこで、式(28)のような「ヒルの式」と呼ばれる経験式(なんらかのモデルに基づいた理論式ではない)を使って、アロステリック効果の程度を評価することがよく行われます。Q48 の解説と同じように式を変形すると、

$$f_{\text{HbO2}} = \frac{[O_2]^{\text{n}}}{K_{\text{app}} + [O_2]^{\text{n}}} = 1 - \frac{K_{\text{app}}}{K_{\text{app}} + [O_2]^{\text{n}}}$$

となります。実際にグラフにして見てもわかると思いますが、n>1 の場合、 $[O_2]$ が小さい時には f_{HbO2} の変化量は小さいですが、 $[O_2]$ が大きくなると、 f_{HbO2} の変化量が大きくなり、さらに $[O_2]$ が大きくなると、 f_{HbO2} は一定値に漸近することがわかります。つまり、Q75 の①や②のようなグラフの形になります。このような変化はアルファベットのS(ほんとはギリシア文字のシグマ $_S$)に似ていますので、シグモイド様の変化と呼ばれます。ちなみに、Hb の酸素解離曲線を表すヒル係数は 2.8 から 3.0 付近だとされていますが、その値は問才にもあるボーア効果によって変化します。もうお分かりかと思いますが、n=1 の時には Mb の酸素解離曲線を示す Q47 と同じ形になり、アロステリック効果は見られません。

ヒルの式において、n > 1 の時には「正の協同性がある」といい、エフェクターが結合すればするほど、タンパク質機能が促進することを示しています。一方で、n < 1 の時には「負の協同性がある」といい、エフェクターが結合すればするほど、タンパク質機能が抑制されることを示しています。

Q74 - Q77:

Q71の解説でも紹介したように、Hbの構造は酸素分子の結合に伴って変化します。酸素分子を解離した構造が T 状態、酸素分子を結合した構造が R 状態を表していると考えられますが、それぞれの状態には特有の構造的特徴が見られます。タンパク質の構造は水素結合、静電的相互作用、疎水的相互作用など様々な化学的な力のバランスの下にできていますが、T 状態を安定にするような変化がヘモグロビンに加わると、酸素分子を解離しやすくなりますし、逆に R 状態を安定にする(あるいは、T 状態を不安定にする)ような変化が加わると、酸素分子を結合しやすくなります。問題文にあるように、pH 低下や 2,3-DPG はいずれも T 状態を安定化しますので、Hb から酸素分子を解離しやすくします。

ちなみに、赤血球には核がないことは有名ですが、ミトコンドリアもありません。解説の一番最初に述べましたが、ミトコンドリアは酸素呼吸が行われる場所ですので、もし赤血球にミトコンドリアが存在すると、せっかく取り込んだ酸素分子が Hb に渡るのではなく、ミトコンドリアで消費されてしまいます。しかし、ミトコンドリアがないと、生体エネルギーである ATP が合成されないという問題が残ります。実は、赤血球では酸素呼吸ではなく解糖系(グルコースを分解する反応)と呼ばれるシステムを利用して ATP を産生していることが知られています。2,3-DPG は解糖系における中間代謝物ですので、赤血球には、他の細胞に比べて非常に多くの2,3-DPG が含まれています。私たちは、貧血になったり、高地に移動したりと、低酸素状態になることがありますが、その際には2,3-DPG 量が増加し、ヘモグロビンからの酸素分子供給を促進するとも言われています。

最後に、グロビンスイッチングについての問題を出しました。 γ サブユニットから β サブユニットへのシフトが進まないと、大人になっても胎児型のヘモグロビン(HbF)の発現が続く遺伝性高胎児ヘモグロビン症を発症しますが、病的な症状が出るわけではないそうです(日常生活において全く問題がない)。一方で、 β サブユニットに異常が認められる鎌形赤血球症や β サラセミアと呼ばれる病気は、重篤な貧血症で死に至る可能性があります。そのような患者も胎児の頃には、問題のない γ サブユニットを合成し、正常なヘモグロビン(HbF)を持っていたわけですから、 γ サブユニットの発現を復活させれば、病気を治すことができる可能性があります(実際にそのような研究もなされています)。

また、最近は iPS 細胞が話題になることも多くなってきました。分化した細胞を一旦「リセット」して、様々な細胞に分化させることができますが(例えば、皮膚の細胞から神経細胞を作ることができる)、もし iPS 細胞から赤血球を作ることができれば、献血の必要がなくなるかもしれません。ただ、iPS 細胞を赤血球に分化させると、 β サブユニットではなく胎児型の γ サブユニットを発現し、グロビンスイッチングが不完全であるという問題 が ある そうです (https://www.cira.kyoto-u.ac.jp/j/pressrelease/news/140804-132459.html)。

<<解答例>>

- 問ア Q78 ⑤、Q79 ⑦
- 問イ Q80 ③
- 問ウ Q81 ②
- 問エ Q82 ⑤
- 問才 Q83 ①
- 問力 Q84 ②
- 問キ Q85 ①
- 問ク Q86 ⑦、Q87 ④
- 問ケ Q88 ⑥
- 問コ Q89 ①
- 問サ Q90 ④
- 問シ Q91 ②
- 問ス Q92 ②
- 問セ Q93 ②
- 問ソ Q94 ⑤
- 問タ Q95 ⑤
- 問チ Q96 ②、Q97 ④
- 問ツ Q98 ®
- 問テ Q99 ⑥
- 問ト Q100 ①、Q101 ③ (完答)
 - Q102 ①、Q103 ①、Q104 ② (完答)
- 問ナ Q105 ⑤
- 問二 Q106 ①
- 問ヌ Q107 ③
- 問ネ Q108 ①

<<解説>>

原子番号が同じで質量数が異なる原子どうしを同位体とよぶ。

本問では、同位体の中でも原子核が不安定で、放射線を出して他の原子に壊変する放射性同位体 (ラジオアイソトープ)の性質、壊変の特徴 (半減期)、同位体トレーサー法 (放射年代測定)、エネルギー、医療への利用などを扱った。教科書では1ページ足らずの内容であり、原子力発電の事故などから敬遠されがちな放射性同位体だが、上手に活用すれば我々の生活をより豊かにしてくれる可能性を秘めている。本問を通じて、放射性同位体に関して考えるきっかけになってくれることを期待している。

問ア~ウ

原子番号が同じ原子でも、中性子数が異なるため質量数の異なる原子同士を同位体とよぶ。 水素の同位体の1つである 3 H は質量数が3のため、陽子1個、中性子2個を持つ。

同位体は質量が異なるが、その化学的性質はほぼ同じである。

問工

水分子は水素原子 2 個と酸素原子 1 個から成り立つ。水素原子 2 個の選び方は質量数の組み合わせが(1・1)、(1・2)、(1・3)、(2・2)、(2・3)、(3・3)の6 通り、酸素原子の選び方は質量数が 1 6、1 7、1 8 の 3 通りであるため、考えられる水分子の種類は $6 \times 3 = 1$ 8 種類となる。

問才

一般に同位体の化学的性質はほとんど同じであるが、水素の場合、大きく変わることがある。 一気圧における $^2 ext{H}_2^{16} ext{O}$ の沸点は $^1 ext{O}$ 101 $^1 ext{C}$ 2、融点は $^1 ext{A}$ 3.8 $^1 ext{C}$ 1になることが知られている。

問力・キ

 α 線の放出は、陽子 2 個と中性子 2 個が原子核から出て行く現象である。これは 4 He の原子核がそのまま放出されることを意味する。

一方、 β 線の放出によって質量数が同じで原子番号が1増加するため、原子核中の中性子が陽子に変化することがわかる。

問ク

 235 Uに起きた α 崩壊の回数をx回、 β 崩壊の回数をy回とすると、次式が得られる。

4x = 235 - 207

2x-y=92-82

これを解くことにより、x=7 (回)、y=4 (回) と求められる。

問ケ

それぞれの原子核が持つ陽子数と中性子数は次のようになる。

³He・・・陽子2個、中性子数1個

¹⁷O・・・陽子8個、中性子数9個

41Ca・・・陽子20個、中性子数21個

58Ni・・・陽子28個、中性子数30個

118Sn・・・陽子50個、中性子数68個

²⁰⁸Pb・・・陽子82個、中性子数126個

よって、²⁰⁸Pbが陽子数と中性子数がともに魔法数であることがわかる。

問コ

ひとつひとつの原子核が崩壊する過程は独立事象なので、 $\triangle t$ 後に崩壊する原子数は pN_0 個である。

問サ

$$N(n \triangle t) = (1-p)N\{(n-1) \triangle t\} = (1-p)^n N_0$$

問シ

$$\log_2 N(t) = \log_2 (1 - p)^n N_0 = \log_2 (1 - p)^{\frac{t}{2}t} N_0$$

よって

$$\log_2 \frac{N(t)}{N_0} = \log_2 (1 - p)^{\frac{t}{\triangle t}}$$

問ス

条件より、式を変形すると次のようになる。

$$\log_2 \frac{N(t)}{N_0} = \frac{t}{\Delta t} \log_2 (1 - p) = t \cdot -\frac{1}{T}$$

$$\frac{N(t)}{N_0} = 2^{-\frac{t}{T}} \quad \sharp \, \mathcal{V}$$

$$N(t) = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T}}$$

問セ

底の変換を用いて式を変形すると次のようになる。

$$\frac{1}{T} = -\frac{\log_2(1-p)}{\triangle t} = -\frac{\log_e(1-p)}{\triangle t \cdot \log_e 2} \cdot \cdot \cdot \boxed{}$$

ここで、 $\triangle t$ が限りなく 0 に近いということは、 $\triangle t$ 間の崩壊確率 p も限りなく 0 に近づく。よって、|p| << 1 より、 $\log_e(1-p) = -p$ と近似できる。

したがって、①式を変形すると次式のようになる。

$$\frac{1}{T} = -\frac{\log_{e}(1-p)}{\angle t \cdot \log_{e} 2} = \frac{p}{\angle t \cdot \log_{e} 2} = \frac{\lambda}{\log_{e} 2} \cdot \cdot \cdot 2$$

②式から $e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$ が得られる。

問ソ

β線の放出によって質量数が同じまま原子番号が1増加するため、¹⁴Nに変化する。

問タ

活動が停止した時期をx年前とおくと次式が成り立つ。

問チ

 40 Ar は気体であるため、堆積岩生成前のマグマや溶岩の状態では 40 K から壊変した 40 Ar は岩石中に取り込まれず、大気中に放出される。一方で、堆積岩生成後に 40 K から壊変した 40 Ar は岩石に取り込まれたままになる。

問ツ

壊変定数は原子核が単位時間あたり壊変する確率を表した値である。よって、 40 K から壊変した 40 Ar と 40 Ca の原子数比は壊変定数の比に等しいため、次式で求められる。

40
Ar : 40 Ca = 5.8×10^{-11} : 5.0×10^{-10} = 1 : 8.6

一方、壊変しないで残った 40 K の原子数は 40 Ar の原子数の 3.1 倍存在するため、 40 K が残った割合は次式で求められる。

$$\frac{3.1}{1+8.6+3.1} = 0.24 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

したがって、堆積岩が生成されたのは

12.5×2=25 億年前と求められる。

問テ

- a 石炭や石油などの化石燃料の燃焼によって、¹⁴C を含まない炭素が二酸化炭素という形で大気中に拡散するため、¹⁴C の濃度は減少する。オーストリアの科学者スース (Hans Eduard Suess) によって提唱されたため、この現象をスース効果とよぶ。
- b 核実験を行うと、人工的に放射性炭素が大気中に放出される。よって ¹⁴C の割合は増加する。 この現象を Bomb 効果(爆弾効果)とよぶ。
- c 問題文より、¹⁴C の生成には宇宙線が関与している。したがって、宇宙線の強度が増加すれば、¹⁴C の生成効率は上昇するため、¹⁴C の割合は増加する。

したがって、bとcが ¹⁴Cの割合が増加する要因となる。

問卜

酸素原子とケイ素原子の原子量比は次式で求められる。

16.0:28.1 = 4:7

酸素の全質量がケイ素の1.7倍より、酸素原子とケイ素原子の原子数の比は次式で求められる。

$$\frac{1.7}{4}$$
: $\frac{1}{7}$ = 2.975 : 1

したがって、最も簡単な整数比で表すと3:1となる。

また、酸素のイオン半径がケイ素のイオン半径の 3.3 倍より、酸素原子とケイ素原子の体積比は次式で求められる。

$$(3.3)^3 \times 2.975 : 1 = 106.9 : 1$$

したがって、解答の形式に合わせて最も簡単な整数比で表すと、1.1×10²:1となる。

※地殻中において酸素やケイ素は単体で存在せず、二酸化ケイ素 SiO_2 という化合物で存在している。 SiO_2 は、ケイ素と酸素の電気陰性度の差が大きいため、Si-O の結合はかなりイオン結合性を含んだ共有結合であると考えられる。したがって、二酸化ケイ素の結晶構造は中心に Si^{4+} があり、その周囲に 4 個の O^{2-} が取り囲んでできた四面体が連結して大きな結晶構造を作っている。

問ナ

ればならない。したがって、

反応式を整理すると、左辺を $^{235}_{22}$ U1個の質量に、右辺は $^{92}_{36}$ Kr と $^{141}_{56}$ Ba が1個、中性子2個の質量の和とすることができる。よって、質量差は次式で求められる。

 $3.901 \times 10^{-25} - (1.526 \times 10^{-25} + 2.339 \times 10^{-25} + 1.674 \times 10^{-27} \times 2) = 0.00252 \times 10^{-25} \, kg$ ここで、足し算や引き算の有効数字を考える際、有効数字の末位が最も高いくらいに合わせて解答する。与えられた数値はすべて小数点以下 3 桁のため、小数点以下 4 桁目を四捨五入しなけ

 $0.00252 \times 10^{-25} = 0.003 \times 10^{-25} = 3 \times 10^{-28}$ kg となる。

※このように、結果が 0 に極端に近くなる加減算を行った時に、有効数字の桁数が減少する現象を「桁落ち」という。今回のケースでは、与えられた数値がすべて有効数字 4 桁に対し、計算結果が有効数字 1 桁になっている。

問二

 $^{235}_{92}$ Uと中性子 $^{1}_{0}$ nが 1 個ずつ反応して生じるエネルギーは Δmc^{2} で求められる。したがって、1 mol ずつ反応して生じるエネルギーは次式で求められる。

 $3 \times 10^{-28} \times (3.00 \times 10^8)^2 \times 6.02 \times 10^{23} = 1.62 \times 10^{13} = 2 \times 10^{13} \text{ J}$

※石油 1 トン (物質量に換算すれば、数千~数万 mol) あたりの燃焼熱がおよそ 4.2×10^{10} J で あるため、核反応で得られるエネルギーがいかに大きいか計算によって実感できる。

問ヌ

中性子線は電荷を持たない(電気的に中性である)ため、他の物質を透過する際にその物質を 構成している原子にエネルギーを与えて、電子をはじきとばす電離作用は弱い。

一方で、原子が持つ電子とは相互作用しないため、透過力は強く、遮蔽するには水やコンクリートが必要になる。

問ネ

照射量の調節によって癌細胞を選択的に死滅させることができると記述されているため、正常 細胞の方が放射線に対する耐性が強いことが予想できる。この要因として、癌細胞は正常細胞よ り分裂頻度が高く増殖しやすいが、機能や形態がはっきりと定まっていない未分化細胞が多いた めと考えられている。しかし、近年では放射線にある程度耐性を持つ癌細胞の報告もあり、最適 な放射線治療へ向けての研究が進められている。

4

<<解答例>>

- 問ア Q109 ①、Q110 ③ (完答)
- 問イ Q111 ④
- 問ウ Q112 ②
- 問工 Q113 ③
- 問才 Q114 ①、Q115 ① (完答)
- 問力 Q116 ④
- 問キ Q117 ③
- 問ク Q118 ④
- 問ケ Q119 ④ または ⑤
 - Q120 ④、Q121 ⑧ (完答)
 - Q122 ③、Q123 ⑨ (完答)
- 問コ Q124 ⑥
- 問サ Q125 ⑤
- 問シ Q126 ①
- 問ス Q127 ①、Q128 ① (完答)
 - Q129 ①、Q130 ④、Q131 ①、Q132 ⑦、Q133 ⑧ (完答)

<<解説>>

多くの高校教科書には、アセチレン 3 分子が反応してベンゼンが生成するとの記述がある。そこで本問題では、この反応が有機合成化学の分野でどのように用いられているかについて、その一部を紹介する内容を導入部分とした。次いで、比較的最近報告されたアルカンからベンゼン環を構築する方法(R. Ahuja et al. Nature Chem. 3, 167–171 (2011))を題材にした。いずれの反応も反応式を書くだけならそれほど複雑でもないが、実際に反応を選択的に進行させるには、適切な金属錯体を触媒に用いる必要があり、それらの開発を目的に多くの研究がなされてきた。

アセチレンからベンゼン環を構築する場合、置換基をもつアセチレンであるプロピンなどのアルキンを反応させることによって、置換ベンゼンを合成できるが、置換基の位置による異性体の混合物となる可能性がある。問題では、この異性体の生成について問うた。また、分子内に三重結合を3つもつ分子によってベンゼン環を構築すると、ベンゼン環に2つの環が連なった分子が合成できる。このような環が連なった構造は天然物によく存在するため、この反応も問題として紹介した。

アルカンからベンゼン環を構築する反応では、反応中における中間生成物の生成量の推移をグラフ化し、そのグラフの意味するところを考えてもらう問題を出題した。また、類似の出発物質を用いたときの生成物の構造を類推する形式の問題も出題した。

最後に、これらの有機化合物を同定する手段の一つとして質量分析を題材とした。最近の高校教科書にも一部記載があるが、質量分析は有機化合物の構造を決定するのに重要な役割を果たす分析手法で古くから知られている。問題文中にもあるように、初期の質量分析法では天然および合成高分子のような分子量が大きい分子の測定は困難であったが、マトリクス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)やエレクトロスプレーイオン化(ESI)などのソフトなイオン化法により、それらの分子量の測定が可能となった。この測定法の開発は重要な発見であり、ノーベル化学賞の受賞対象となり、MALDI法の開発者として田中耕一氏(島津製作所)は2002年のノーベル化学賞受賞者の一人となっている。こういったことにも興味をもって欲しいと思い出題した。

問ア

一つのアルキンの向きを固定したとき、残りの二つの向きの組み合わせは4通りあり、そのうち一つのみがIを与え、残りの三つはIIを与える。初見では1:1や対称型の方が多いというイメージがあったかもしれないが、それぞれの組み合わせを書き出せば容易に分かったと思う。

問イ

2種類のアルキンが 2:1 で反応した生成物に置換基の位置による異性体はないので、全部で 4種類となる。

問ウ

置換基が R (CH_2OCH_3) のアルキンが n 分子、置換基が E $(COOCH_3)$ のアルキンが(3-n)分子反応したとすると、生成物の分子量が 370 であるから、

 $370 = 72 + 45 \times 2n + 59 \times 2(3-n)$ が成り立ち、これを解くと n = 2 となる。

よって、R が四つ、E が二つとなり、二つの E が両隣にくることを合わせて考えると②となる。ここで紹介した反応は、R. Takeuchi, Y. Nakaya, *Org. Lett.* **5**, 3669–3652 (2003)で報告されている。 [Ir(cod)Cl₂] と 表 さ れ る イ リ ジ ウ ム 錯 体 (cod は シ ク ロ オ ク タ ジ エ ン の 略) に 、 1,2-bis(dipentafluorophenylphosphino)ethane というリン化合物を配位子として加えた触媒を用いることで上記の生成物が優先的に得られる。 興味深いことに、加える配位子を別のリン化合物である 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane に変えると、選択性が逆転し、置換基 R のアルキン 1 分子と置換基 E のアルキン 2 分子が反応した生成物が優先的に得られる。このように、反応によっては、適切な

問工

三重結合の間の炭素数からベンゼン環以外の二つの環構造はともに 5 員環であることがわかり、 あとはその位置がどこになるか気をつけて考えれば③となる。

配位子を用いて反応の選択性を制御し、目的の化合物をつくりわけることが可能となっている。

問才

最初にトリインの構造を考えてから、エステルが加水分解された構造を考えればできる。 問工と逆の生成物から原料へとたどる考え方になるが、エステル結合が切れたものが選択肢なの で少し難しかったかもしれない。生成物から原料へとたどる考え方は逆合成と呼ばれ、天然物合 成では必須の考え方である。

ここで紹介した alcyopterosin E の合成戦略は、実際に B. Witulski, *et al. Chem. Comm*, 2984–2985 (2002)で報告されているものである。alcyopterosin E は、亜南極の深海に生息するサンゴから産出されるセスキテルペノイド(二次代謝物の一つ)の一種である。

問力

ヘキサンとベンゼンの分子式は、それぞれ C_6H_{14} 、 C_6H_6 であるから、ベンゼンになるときに 1 分子あたり 8H、すなわち 4 分子の水素(H_2)が外れている。3,3-ジメチル-1-ブテン 1 分子は 1 分子の水素と反応するので、その総数は 4 分子となる。

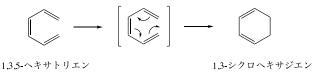
問キ

少し見にくいが、反応の初期は(c)が多く、次第に(a)が増えて、その後それぞれ減少していくのに対して、(b)は徐々に増えていくことから、(c)が最初に生成する中間体 A、(a)が中間体 B で、(b)がベンゼンと判断できることから、③が答えとなる。

問ク

水素分子が外れる反応としては、二重結合の形成に加えて環化も考えられる。したがって、分子式だけからだと①~⑤のいずれもが環化の可能性があることになるが、図 4 の上の文章で「水素が外れる反応には Ir 触媒が関与し、水素が外れる反応の形式はどの段階も同様である。」と書いているので、仮に環化の際に水素が外れるとすると、4 回環化がおこることになり不適切である。よって水素が外れているときは二重結合が形成されていると考えられ、④以外は除外される。

中間体 A は二重結合を一つもつ鎖式炭化水素であるヘキセン、中間体 B は二重結合を二つもつ鎖式炭化水素であるヘキサジエン、中間体 C は 1,3,5-ヘキサトリエン、中間体 D は 1,3-シクロヘキサジエンという化合物である。なお、この反応において生成するヘキセンおよびヘキサジエンは、二重結合の位置および立体に基づくいくつかの異性体の混合物である。下図に示す 1,3,5-ヘキサトリエンから 1,3-シクロヘキサジエンへの環化反応は、熱エネルギーによって進行し、発熱的である。1,3,5-ヘキサトリエンのように三つの二重結合がそれぞれの間に一つの単結合を挟んで並んだ構造があるときに、このような環化反応が進行する。この反応では、反応式中の [] に示すように結合の開裂と形成に関与する 6 個の電子が環状に配列することで反応の進行が有利となる (矢印は電子対の動きを示す)。この段階はイリジウム触媒が関与していないと考えられている。



問ケ

オクタンおよびデカンの反応から、この反応の特徴は、炭素原子数に変化はなく、直鎖状のアルキル基を置換基としてもつ一置換あるいは 1,2-二置換のベンゼンが生成することがわかる。したがって生成するのは、ヘキシルベンゼン、1-メチル-2-ペンチルベンゼン、1-ブチル-2-エチルベンゼン、1,2-ジプロピルベンゼンの 4 種類であると判断できることから、問(あ)は④となる。ただ

し、実際には生成が認められていないが、与えられた情報だけからでは、ヘキシルベンゼンのヘキシル基がさらに環化したときに生じると考えられるビフェニル(フェニルベンゼン)を否定することができないため、5種類とした解答(⑤)も正解とした。

また、生成量がもっとも多いのは 1-メチル-2-ペンチルベンゼンであり、もっとも少ないのはヘキシルベンゼンであることも判断できる。 なお実際には、ドデカンを反応させたときには、ベンゼンも相当量(1-メチル-2-ペンチルベンゼンに次いで多い)生成することが報告されている。

質量スペクトルは、初見の生徒が多かったのではないかと思う。問題文の説明が少し不十分なところがあったかもしれないが、横軸 m/z の z はイオンの価数を示している。問題文をよく読んでもらえればわかったと思うが、電子衝撃法では、通常 1 価のカチオン(z=1)が生じるので、分子イオンピークの値は、そのまま分子量と読みかえてよい場合が多い。一方、**問シ**や問**ス**のようにエレクトロスプレー法では多価のイオンが生じやすく、z の値に注意する必要がある。

問コ

エチルベンゼンの例から、ベンジルカチオンと同様のカチオンが安定に生じると予想される。質量スペクトル(i)では、m/z =91 に大きくピークが出ており、これはベンジルカチオンである。質量スペクトル(ii)、(iii)にもm/z=91 のピークが見られるがその強度は小さい。このことから質量スペクトル(i)は、エチルベンゼン同様、一置換ベンゼンと推定され、ブチルベンゼンと考えられる。質量スペクトル(ii)では、m/z=119 に大きくピークが出ており、これはメチルラジカルが脱離したものと予想される。1,2-ジエチルベンゼンでは、メチルラジカルが脱離するとベンジルカチオン同様のイオンが生じるので、質量スペクトル(ii)は1,2-ジエチルベンゼンと考えられる。質量スペクトル(iii)では、m/z=105 に大きくピークが出ており、1-メチル-2-プロピルベンゼンのプロピル基からエチルラジカルが脱離してベンジルカチオン同様のイオンが生じたと考えると矛盾がなく、以上のことから正解は⑥となる。ベンジルカチオンの安定性は、陽イオンとなっている炭素原子に結合しているベンゼン環がこの正電荷を安定化するはたらきをもっていることに由来している。

$$-e^{-}$$

$$m/z = 91$$

$$-e^{-}$$

$$m/z = 105$$

$$-e^{-}$$

$$-e^{-$$

問サ

ハロゲン元素の同位体に注目する。簡単のため、 37 CI の 35 CI に対する存在量を 0.3、 81 Br の 79 Br に対する存在量を 1 として考える。全てのハロゲン原子が存在量の最も多い同位体でできている分子の存在量を 1 (= 1^{3})とすると、3 個のハロゲン原子のうち 1 個だけ+2 の同位体となっている分子の存在量は、 $0.3\times1^{2}+1\times1\times1+1\times1\times1=2.3$ となる。同様に、3 個のハロゲン原子のうち 2 個が+2 の同位体となっている分子の存在量は、 $0.3\times1^{2}+1\times1\times1+1\times1=2.3$ となる。また、3 個のハロゲン原子全でが+2 の同位体となっている分子の存在量は、 $0.3\times1\times1+1\times1^{2}=1.6$ となる。また、3 個のハロゲン原子全でが+2 の同位体となっている分子の存在量は、 $0.3\times1^{2}=0.3$ となる。したがって m/z=268、270、272、274 の強度比は、およそ 1:2.3:1.6:0.3 (= 43:100:70:13)となり、これと合致するのは⑤である。

問シ

質量スペクトルの横軸は m/z なので、3 価のイオン(z=3)では、同位体ピーク間の幅は $1\div3=0.33$ となるため、③と④は除外される。1 価のイオンでは、水素イオンが 1 個付加しているのに対し、3 価のイオンでは水素イオンが 3 個付加しているので、この分を考慮すると 3 価のイオンに由来するピークのうち最も強度の強いピークの m/z の値は、(1059.56+3)÷ 3=354.186 = 354.19(あるいは、(1060.57+2)÷ 3=354.19)となり、正解は①である。

ここで取り上げた bradykinin は、9 個のアミノ酸からなるペプチドであり、組織損傷により生成される発痛物質の一つである。その構造を下図に示す。

問ス

n 価のイオンの m/z の値を M_1 、(n+1)価のイオンの m/z の値を M_2 とし、もとのタンパク質の分子量を M、水素の原子量を 1 とすると次の式が成り立つ。

 $M_1 = (M+n) / n$

 $M_2 = (M + n+1) / (n+1)$

これらの式からMを消去してnについて整理すると、

 $n = (M_2 - 1) / (M_1 - M_2)$

となる。この式に与えられた値を代入すると、n=1288.9/128.9 であるから、n は 10 となる。また、 $M=1418.8\times 10-10=14178$ または $M=1289.9\times 11-11=14178$ と求められる。

なお、ここで問題としたタンパク質は、乳清タンパク質の一つである α -lactalbumin (α -ラクトアルブミン) であり、123 個のアミノ酸から構成されている。