

## 問題 26. 黙示録の四騎士に対する聖戦

何世紀も前から、カスピ海はその油田によって広く知られている。近年では生物資源の宝庫、特に、特徴ある化学物質の事実上無尽蔵の供給源と見なし得る藻類の宝庫として、研究者らの注目をますます集めている。これらの研究は、黙示録の四騎士—疫病、戦争、飢饉、死—に対する英明たる人類の世界的闘争と呼応するものである。

物質 **X** と **Y** は紅藻の一種 *Asparagopsis armata* から単離された。これらの物質は自然界では希少であり、同種の有機化合物である。**Y** を 1.000 g とり、高温で過剰の酸素中で燃焼させ、生成した無色の気体混合物(25°C, 1 atm)を過剰の水酸化カルシウム水溶液に完全に吸収させたところ、1.620 g の白色沈殿が生成した。上澄みを過剰の硝酸銀水溶液に加えると、1.786 g の有色沈殿が生成した。

(訳注：水酸化カルシウムと硝酸銀の反応による酸化銀（褐色）の沈殿生成は考えないものとする)

また、以下のことも判っている：

- **Y** の燃焼生成物を 150 °C から 0 °C まで冷却しても凝縮相は全く生じなかった。
- 白色沈殿は単一の化合物である。
- **X** と **Y** のモル質量はそれぞれ 275 g/mol 未満である。
- **X** と **Y** のそれぞれ 1 分子に含まれるどの元素の原子数も 3 以下である。

1. 分子式を明示せずに、どの元素が **Y** に含まれる可能性があるか推定せよ。
2. **Y** の分子式を出さずに、1 分子に含まれる元素の原子数を未知数として含む方程式を立てよ。この方程式は **Y** の組成を決定するのに利用することはできるか？
3. 与えられた情報全てを活用して **Y** の分子式を決定せよ。
4. 上の実験で、硝酸銀水溶液のかわりに酸化銀のアンモニア性水溶液を使った場合、沈殿の重量と色は変化するか？これを考えるため、1.0 M NH<sub>3</sub> 水溶液に対する AgBr ( $K_{sp} = 5.4 \cdot 10^{-13}$ ) の溶解度を計算せよ。ただし銀-アンモニア錯体の最初の二段階の逐次生成定数がそれぞれ  $10^{3.32}$  と  $10^{3.92}$  であることを考慮せよ。

1.000 g の **X** に対して上述と同じ分析手順を行ったところ、有色の気体混合物(250 °C, 1 atm)が得られ、過剰の水酸化カルシウム水溶液に通したところで 0.756 g の単一の白色沈殿が生成した。上澄みに硝酸銀水溶液を加えると、また有色沈殿が生成した。

**Y** と **X** の分子は元素が 1 つだけ異なっており、また原子の数は **Y** が 1 多いことが判っている。**X** はエナンチオマー混合物として存在する可能性がある一方、**Y** は幾何異性を示す。さらに、**Y** は 0.1 M KOH 水溶液と室温で反応する。

5. 分子式を導き、**X** の構造を描け。
6. **Y** の全ての可能な幾何異性体を描け。
7. 理論的な考察に基づき、黙示録の四騎士のうち誰が **X** と **Y** によって打ち倒される可能性があるか考えよ。

物質 **Z** (重量比で 41.00% の O を含む) は **X** と **Y** と同種の化合物である。しかし、**Z** はある種の植物の葉からのみ見つかかり、藻類からは得られていない。

**Z** を 1.000 g とり、過剰の酸素中で燃焼させ、生成した無色の気体混合物(25°C, 1 atm)を過剰の水酸化カルシウム水溶液に完全に吸収させたところ、3.065 g の白色沈殿が生成した。対照的に、上澄みを過剰の酸化銀のアンモニア性水溶液に加えても沈殿は生成しなかった。

以下のことがさらに判っている：

- **Z** の燃焼で生じる気体のうちの一つは密度 1.43 g/L (34 °C, 750 Torr) である。
- **Z** の 1 分子に含まれるどの元素の原子数も 3 以下である。

8. **Z** の分子式と構造式を求めよ。

**Z** とそのナトリウム塩の両方は全ての哺乳類にとって高い毒性を持つ。

9. **Z** を生産する組織の部位と、哺乳類における **Z** の代謝経路を知ることができれば、黙示録の四騎士のうちの何人かに対して攻撃できる可能性がある。自分の意見でよいので、誰に対してか答えよ。