

## 問題1：宇宙における生命の略歴

化学は生命の言語である。生命は原子、分子及び原子と分子を含んだ複雑な化学反応に基づいている。それゆえ、原子がどこから来たのかを問うことは極めて自然なことである。広く受け入れられているモデルによれば、宇宙は約**150億年前**にいわゆるビッグバン（大爆発）の際に始まり、それ以来広がり続けている。全体としての宇宙の歴史は、宇宙の冷却にともなう原始的な粒子から複雑な粒子への一連の凝縮過程として概観することができるだろう。もちろん、今日我々が生命であるとしているものは、地球の温和な温度で起きる特別な現象ではある。

軽元素、大部分は水素とヘリウムであるが、これらはビッグバンの後急激に膨張しそれゆえその後急激に冷えていく初期宇宙の中で、最初の数分間の間に形成された。星は宇宙においては特別な物体で、これは温度降下が星の形成の過程で反転するからである。また星は化学において重要である。なぜならば、生命に不可欠な重元素は星の中で作られるからであり、ここでは温度が数千万度を超える。

膨張する宇宙の温度は単純に以下の式によって見積もることができる。

$$T = 10^{10} / t^{1/2}$$

ここで $T$ はケルビン単位 (K) での宇宙の平均温度で、 $t$ は秒単位での宇宙の年齢である。以下の1-1から1-6について有効数字1桁で答えよ。必要とあれば四捨五入せよ。

**注（編集者）：プロトン＝陽子**

- 1-1. (ビッグバンの後) 一秒たった後の宇宙の温度を見積もれ。なおこの時、温度はプロトンや中性子がヘリウム核に融合するには高すぎる。
- 1-2. 約3分後、ヘリウム核の合成がほとんど完了している時の宇宙の温度を見積もれ。
- 1-3. 温度が約3000 K、最初の中性の原子が水素と電子を持ったヘリウム核の組み合わせから形成された時の宇宙の年齢を見積もれ。
- 1-4. 宇宙における最初の安定な分子は、膨張している宇宙の温度が十分に低くなり（おおよそ1000 K）分子中の原子が結合している状態を保つことができるようになってからやっとできうる。温度が約1000Kの時の宇宙の年齢を見積もれ。
- 1-5. 宇宙の年齢が約3億年で最初の星や銀河が生まれた時の宇宙の平均温度を見積もれ。
- 1-6. 現在の宇宙の温度を見積もれ。それが宇宙マイクロ波背景放射測定値（3K）とほぼ同じであることに注目せよ。

1-7. 以下のキーとなる凝縮過程を、膨張している宇宙における原子の99%以上が水素とヘリウムであるという事実に矛盾しないように論理的に並べよ。

a - ( ) - ( ) - ( ) - ( ) - ( ) - ( ) - ( ) - ( ) - ( )

- a. quarks → proton, neutron (クォーク (素粒子) → プロトン、中性子)
- b.  $10^{14}$  cells → human being ( $10^{14}$  細胞 → 人間)
- c. H, C, N, O →  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  (in interstellar space : 星間空間)
- d. proton, helium nucleus + electron → neutral H, He atoms (プロトン、ヘリウム原子核 + 電子 → 中性の水素原子、ヘリウム原子)
- e. proteins, nucleic acids, membrane → first cell (タンパク質、核酸、膜 → 最初の細胞)
- f. proton, neutron → helium nucleus (プロトン、中性子 → ヘリウム原子核)
- g.  $H_2$ , He,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , dust → solar system (水素分子、ヘリウム、メタン、アンモニア、水、塵 → 太陽系)
- h. H, He atoms → reionization, first generation stars and galaxies (水素、ヘリウム原子 → 再イオン化、第一世代の星や銀河)
- i. proton, helium nucleus (light elements) → heavy elements such as C, N, O, P, S, Fe, U; supernova explosion (プロトン、ヘリウム核 (軽元素)) → 炭素、窒素、酸素、リン、硫黄、鉄、ウラン ; 超新星爆発)
- j.  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ , etc.  
→ amino acids, sugars, nucleotide bases, phospholipids on Earth (水素分子、メタン、アンモニア、水など → 地球上のアミノ酸、糖、ヌクレオチド塩基、リン脂質)

## 問題2 宇宙に存在する水素

水素は宇宙にある最も豊富な元素であり、その元素質量の約75%を構成している。残りはほとんどヘリウムであり少量の他の元素もある。水素は量が多いばかりでない。それはすべての他の元素の基本成分である。

水素は太陽のような星に豊富である。それゆえに、1000億を越える星から成る銀河系は水素に富んでいる。星間距離は平均して数光年である。水素はまた星間空間の主な構成成分である。宇宙には約1000億の星雲がある。星雲間の空間は果てしなく広い。例えば、銀河系は最も近い隣のアンドロメダ星雲から200万光年も離れている。水素はまた星雲外の主な構成成分であるが、その水素の数密度は星間空間におけるよりはるかに小さい。星雲間では現時点の温度は2.7Kの宇宙背景放射であるが、そこでの物質の平均密度は約1原子/ $\text{m}^3$ である。

2-1. 星雲間にある水素原子の平均速度、 $(8RT/\pi M)^{1/2}$ , を計算しなさい。

2-2. 水素原子の断面積、 $\pi d^2$ , にその速度を乗じることにより、1秒間に1個の水素原子が通り抜ける衝突円柱の体積を計算しなさい。ここで、 $d$ は水素原子の直径( $1 \times 10^{-8}$  cm)である。その中心が円柱内にある分子はきっと衝突を受けるだろう。

2-3. 上記の体積に数密度を乗じることにより、一個の水素原子が経験する1秒あたりの衝突数を計算しなさい。1個の水素原子が星雲間にある他の原子と出会うためには何年かかるか。

2-4. 星雲間における水素の平均自由行程 $\lambda$ を計算しなさい。 $\lambda$ は衝突の間に1個の粒子が進む平均距離である。

水素原子は星雲内の星間領域では比較的多くて、 $1 \text{ cm}^3$  当たり約1原子である。推定温度は約40Kである。

2-5. 星間空間における水素原子の平均速度を計算しなさい。

2-6. 星間空間における水素の平均自由行程( $\lambda$ )を計算しなさい。

2-7. これらの結果から、宇宙において化学反応が起こりうる確率についてどんなことがいえるか答えなさい。

### 問3：星間分子の分光測定

星間空間<sup>[1]</sup>で原子どうしが出会う確率は小さい。それらが出会う（そういった原子同士の遭遇の大部分は氷<sup>[2]</sup>の表面で起きると考えられている）と、ラジカルや分子が生成される。そんなラジカルや分子は（一部は生命の誕生の一役を担っていると考えられている）、いろいろな分光法で確認される。星間物質が宇宙の背景放射<sup>[3]</sup>を吸収すれば、その吸収スペクトルを観測できる<sup>[4]</sup>。また、高エネルギー状態（励起状態）から出る発光のスペクトルも観測されている。星間空間にある CH や CN など単純な二原子分子は、もう 60 年以上も前に特定された。

- 3-1. 星間空間の背景放射は、黒体<sup>[5]</sup>が出す放射スペクトルに似たエネルギー分布をもつ。ウィーン法則によると、絶対温度  $T$  の黒体が出す放射スペクトルのピーク波長  $\lambda$  は、式  $T \cdot \lambda = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$  に従う。ある星のそばにある温度 100 K の空間を考えよう。100 K の黒体放射スペクトルのピーク波長で光子<sup>[6]</sup> 1 個のエネルギーはいくらになるか、ジュール単位で計算せよ。

双極子モーメントをもつ分子の回転は、電磁波の吸収や放射を生む。分子の回転のエネルギーはマイクロ波領域の電磁波のエネルギーにあたるため、分子の回転に関する分光学をマイクロ波分光学という。二原子分子の回転エネルギー準位  $E_J$  は、 $J$  を回転量子数、 $h$  をプランク定数、 $I$  を慣性モーメント ( $= \mu R^2$ ) として次式に書ける。

$$E_J = J(J+1)h^2/8\pi^2I$$

量子数  $J$  は 0, 1, 2, … の整数値をもつ。 $\mu$  は換算質量といい、二原子分子（原子の質量  $m_1, m_2$ ）なら  $m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$  と表される。 $R$  は原子間の距離（結合距離）である。

- 3-2. 一酸化炭素は、水素分子に次いで 2 番目に多くある星間分子である。回転遷移（回転量子数  $J$  が変化する遷移）のうち、最小エネルギーの遷移はどのような遷移か<sup>[7]</sup>。また、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  分子の最低遷移エネルギーをジュール単位で計算せよ。CO の結合距離は 113 pm である。CO の遷移エネルギーを問 3-1 の放射エネルギーと比べて、そこから推察できることを述べよ。背景放射の温度は吸収・放射スペクトルに影響するため、異なるエネルギー準位にある分子数の分布は、背景放射の温度と関係する。

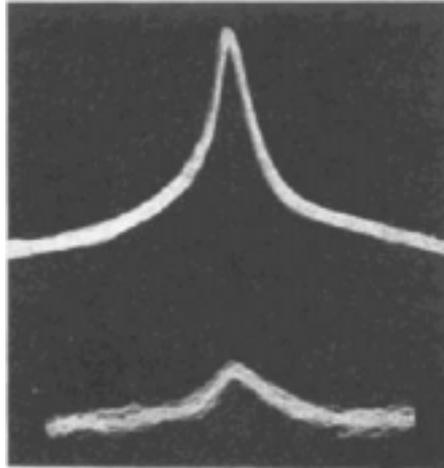


Figure 3-1. 振動数 115,270 MHz で  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  分子が示す最低回転遷移のスペクトル。上は液体空気温度でのスペクトル、下はドライアイス温度でのスペクトル。(Reference: O. R. Gilliam, C. M. Johnson and W. Gordy. *Phys. Rev.* vol. 78 (1950) p.140.)

- 3-3. 回転エネルギー準位を表す式は、水素分子の回転にも当てはまる。ただし、水素分子は双極子モーメントがゼロだから<sup>[8]</sup>、 $\Delta J=1$  の遷移は起こらない。そのかわり、 $\Delta J=2$  のごく弱い遷移が観測される。背景放射のピーク波長における光子エネルギーが水素分子 ( $^1\text{H}_2$ ) の  $J=0$  と  $J=2$  の準位間の遷移エネルギーに等しい星間空間の温度を計算せよ。H-H 間の結合距離は 74 pm とする。

<sup>1</sup> 銀河系内の空間。

<sup>2</sup> 氷は星間空間内に塵として存在している。

<sup>3</sup> 宇宙の全方向から地球に届くマイクロ波域の電磁波。いわゆる「ビッグバン」のなごりだと考えられる。現在では約 3 K の黒体放射スペクトルと一致する。黒体放射とは高温の物質が電磁波を出す現象をいい、豆電球が光るのもフィラメントの黒体放射による。

<sup>4</sup> 「背景放射を光源に使える」と言ってもよい。

<sup>5</sup> どんな波長の電磁波も完全吸収する物体を黒体いう。炭は黒体に近い。電磁波を完全に反射する壁で空洞をつくり、その壁に空けたごく小さな穴を通して見た空洞の内部は黒体とみてよい。黒体から放出される放射を黒体放射と呼ぶ。

<sup>6</sup> 光は波でもあり粒子でもある。粒子とみた光は光子 (photon) の集まりになる。光子 1 個のエネルギー  $E_p$  は、 $E_p=h\nu$  ( $h$  はプランク定数  $=6.63\times 10^{-34}$  J $\cdot$ s,  $\nu$  は波とみた光の振動数  $=c/\lambda$ .  $c$  は光速,  $\lambda$  は真空中の光の波長) と書ける。

<sup>7</sup> 回転遷移は  $J$  の変わる遷移だから、 $J$  の変化に伴うエネルギー変化が最小となる  $J$  値の組を答えればよい。

<sup>8</sup> 同じ水素原子 2 個からでき、分子内に電荷のかたよりががないため、双極子モーメントもゼロとなる。

#### 問題 4 : 太陽中心部における理想気体の法則

地球上の生命は太陽エネルギーのおかげで生まれた。太陽は「主系列星」の一つ、つまり水素を（酸化ではなく核融合で）燃やす典型的な星である。中心部は、質量で水素（ ${}^1\text{H}$ ）が 36%、ヘリウム（ ${}^4\text{He}$ ）が 64% を占める。太陽の中心部は高温・高圧のため、原子はすべての電子を失った原子核として存在する。通常の原子では電子が占めていた広い空間を、陽子（水素原子核）も、ヘリウム原子核も、電子も自由に飛び回っている。こうした状態をプラズマという。太陽中心部の密度は  $158 \text{ g/cm}^3$ 、圧力は  $2.5 \times 10^{11} \text{ atm}$  と推定される。以下の問いに答えよ。

4-1 . 太陽中心部では、体積  $1 \text{ cm}^3$  あたり、陽子、ヘリウム原子核、電子がそれぞれ何 mol ずつ存在するか計算せよ。

4-2 .  $300 \text{ K} \cdot 1 \text{ atm}$  の水素ガス、液体水素、太陽中心部のプラズマにつき、それぞれ、粒子が占めている空間の割合（%）を計算せよ。液体水素の密度は  $0.09 \text{ g/cm}^3$  とする。原子核の半径  $r$  は、 $r = (1.4 \times 10^{-13} \text{ cm}) (\text{質量数})^{1/3}$  で見積もれ。水素原子はボーア半径（ $0.53 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ）に等しい半径の球と見なし、水素分子の体積は水素原子の 2 倍とする。有効数字 1 桁で答えよ。

4-3 . 理想気体の状態方程式を用い、太陽中心部の温度を見積もれ。その結果を、水素原子核からヘリウム原子核への核融合を起こすのに必要な温度（ $1.5 \times 10^7 \text{ K}$ ）と比較せよ。

## 問題 5 : 惑星の大気

太陽系は46億年前に星間ガス雲からできた。星間ガス雲は主に水素とヘリウムから成り、その他少量のガスや塵も含まれる。

- 5-1. 月の石のPb-206とU-238の存在比(質量比)を測定することによって太陽系の年齢を見積もることができる。U-238 が壊変してPb-206に至るまでの全体として核反応を書け。
- 5-2. この核反応の全体としての半減期は、U-238の最初の $\alpha$ 壊変( ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$ )によって決まる。関係する全ての反応の中でこの $\alpha$ 壊変が最も遅いからである。この反応の半減期は $4.51 \times 10^9$ 年である。太陽系の年齢を導くための、月の石のPb-206とU-238の存在比(質量比)を求めよ。

水素とヘリウムは原始地球から抜け出してしまったため、地球では希な元素である。脱出速度は粒子や物体(例えば、気体分子やロケット)が惑星の重力を振り切るために必要な最小の速度である。質量 $m$ の物体の地球からの脱出速度は、物体の重力位置エネルギー $GMm/R$ と運動エネルギー $(1/2)mv^2$ が相等しいとして求めることができる。ここで、両辺の $m$ が相殺されるため、脱出速度は物体の質量に依存しないことがわかる。しかし、惑星の質量には依存する。

$$G: \text{万有引力定数} = 6.67 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$$

$$M: \text{地球の質量} = 5.98 \times 10^{24} \text{ kg}$$

$$R: \text{地球の半径} = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$$

- 5-3. 地球に対する脱出速度を計算せよ。
- 5-4. 常温での水素原子と窒素分子の平均速度 $(8RT/\pi M)^{1/2}$ を計算せよ。これらを地球に対する脱出速度と比較せよ。ただし、気体が宇宙空間に脱出することができるような上層大気では温度が幾分異なる。また、紫外光による水蒸気の光分解によって水素原子を生じる。脱出速度が物体の質量に依存しないにもかかわらず、窒素分子に比べて水素原子の方が脱出しやすい理由を述べよ。

惑星大気の化学組成は、惑星大気の温度(つまり、太陽からの距離や内部温度など)、地殻変動についての活動度、生命の存在などに依存する。

水素からヘリウムへの核融合によって、太陽は熱、光、太陽風を作り出すので、誕生して間もない惑星(水星、金星、地球、火星)はその気体成分(水素、ヘリウム、メ

タン、窒素、水、一酸化炭素など)のほとんどを失った。鉄やニッケルなどの重い元素は重力によってコア(中心核)に濃縮され、放射壊変によって熱を発生したため、惑星の内部温度は上昇した。そして、二酸化炭素や水などの捕捉されていた気体は表面に移行して行った。その後、気体が、ある脱出速度をもって惑星から宇宙空間に徐々に脱出していくが、これは速度分布に依存する。脱出速度を上回る速度をもつ気体分子の分布が大きくなるほど、時間が経てばその気体は脱出しやすくなる。

5-5. 与えられた大気圧と組成のデータにふさわしい惑星の名前に丸をつけよ。

惑星の平均表面温度と半径は次の通りである。

金星: 730 K; 6,052 km 地球: 288 K; 6,378 km 火星: 218 K; 3,393 km  
木星: 165 K; 71,400 km 冥王星: 42 K; 1,160 km

圧力 (気圧)	組成 (%)	惑星
a. > 100	H <sub>2</sub> (82); He(17)	(金星、地球、火星、木星、冥王星)
b. 90	CO <sub>2</sub> (96.4); N <sub>2</sub> (3.4)	(金星、地球、火星、木星、冥王星)
c. 0.007	CO <sub>2</sub> (95.7); N <sub>2</sub> (2.7)	(金星、地球、火星、木星、冥王星)
d. 1	N <sub>2</sub> (78); O <sub>2</sub> (21)	(金星、地球、火星、木星、冥王星)
e. 10 <sup>-5</sup>	CH <sub>4</sub> (100)	(金星、地球、火星、木星、冥王星)

5-6. H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>のルイス構造式を書け。なお、全ての価電子を記すこと。

5-7. 上記の惑星大気の構成物質は、すべて低沸点の原子と分子である。沸点は主に分子全体の極性によって決まり、その分子全体の極性は結合の極性や分子構造によって決まる。無極性分子には分散力(ファンデルワールス力)だけしか働かず、従って、沸点は低くなる。しかし、無極性分子のなかにも沸点の違いがある。H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>について沸点が大きくなる順に並べよ。その順序について説明せよ。

## 問題 6 : 希ガスの発見

問題 5 で扱った  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  をはじめとした分子は原子間の化学結合により形成されている。19 世紀に価数の概念は存在したが、化学結合の裏にひそむこの基本原理は長年明らかにされなかった。皮肉にも、反応性に乏しい希ガスの発見が、希ガス以外の元素がなぜ化学結合を形成するかという問いに手がかりを与えた。

1882 年にレイリーは、プラウトの仮説を検証するため、気体の密度を正確に再決定することを試みた。

6-1. プラウトの仮説とは何か？プラウトはどのような証拠を用いて仮説を支持したか？

(インターネットや他の情報源を使って調べよ)

酸素を除去して高純度な窒素を精製するため、レイリーはラムゼーにより推奨された方法を適用した。空気を液体アンモニア中に通じ、続いて赤熱した銅を含む管に通すと、管内では空気中の酸素がアンモニア分子の水素により消費された。過剰のアンモニアは硫酸を用いて除去した。水も除去された。銅は接触表面積を増加させて用いられ、指示薬としても働いた。すなわち、銅が輝きを呈している間はアンモニアが反応していることを示すことになる。

6-2. アンモニア分子の水素が空気中の酸素を消費する化学当量反応式を示せ。空気の組成(体積比)は、窒素 78%、酸素 21%、アルゴン 1%であるとせよ(レイリーは知らない)。反応式には空気中の窒素とアルゴンを含めて記せ。

6-3. 上記の測定により得られる窒素の密度をもとに窒素の分子量を計算せよ。ここで、レイリーは当初知らなかったことだが、アルゴンは窒素の密度に寄与したとする。(原子量 :  $\text{N} = 14.0067$ ,  $\text{Ar} = 39.948$ )

レイリーは、赤熱した銅に直接空気を通ずることによっても窒素を生成させた。

6-4. 赤熱した銅によって空気中の酸素が消費される化学当量反応式を記せ。反応式には空気中の窒素とアルゴンを含めて記せ。

6-5. 二番目の測定法により得られる窒素の密度をもとに、窒素の分子量を計算せよ。

6-6. レイリーが驚いたことに、二種の方法により得られた密度には約 1/1000 の違いが見られ、その違いは小さいが再現した。6-3 と 6-5 の解答からその違いを明らかにせよ。

6-7. この密度の違いを拡大してみせるため、レイリーはアンモニアを用いる測定において空気の代わりに高純度な酸素を用いた。この変更は密度の違いにどのような影響を与えるか？

6-8. 空気中の酸素のみならず窒素も熱したマグネシウム(銅よりも反応性が高い)との反応により除去された。すると、空気中の約 1%を占める新しい気体が単離された。新しく単離された気体の密度は空気の密度の約( )倍であった。

6-9. 5cc の空気から単離された新しい気体に未知のスペクトルが現れた。最も特徴的であったことは、定圧熱容量と定容熱容量の比( $C_p/C_v$ )が 5/3 と、とりうる最大値を示したことである。この観察結果は、分子運動すべてが( )に由来することを示した。従って、アルゴンは単原子ガスである。

(1) 電子 (2) 振動 (3) 回転 (4) 並進

6-10. 10 m x 10 m x 10 m の大きさの広間内に存在するアルゴンの標準状態における重量を計算せよ。

1894 年にレイリーとラムゼーはアルゴンの発見を発表した。他の希ガス(He, Ne, Kr, Xe)も次々に発見され、周期表には新しいグループが追加された。その結果、レイリーとラムゼーはそれぞれノーベル物理学賞、化学賞を 1904 年に受賞した。

6-11. 元素名にはギリシャ語やラテン語を起源とするものがあり、その元素の特徴や発見の状況を表している。下記の元素名とその意味を結べ。

- |         |        |
|---------|--------|
| ヘリウム ●  | ● 新しい  |
| ネオン ●   | ● 見知らぬ |
| アルゴン ●  | ● 怠慢な  |
| クリプトン ● | ● 隠れた  |
| キセノン ●  | ● 太陽   |

## 問題 7 : 塩の溶解度

金属やその塩の溶解度は、地球の歴史において地球表層の形を変える上で重要な役割を果たしてきた。さらに、溶解度は地球の大気の変化も引き起こした。原始地球大気は二酸化炭素に富んでいた。初期地球の表面温度は、小惑星が次々に衝突することにより水の沸点以上に保たれていた。地球が冷えた時、雨が降り、原始海洋が作られた。金属やその塩が海洋にとけ込んだので、海洋はアルカリ性になり、大気中の二酸化炭素の大部分は海洋に溶け込んだ。炭酸塩鉱物のCO<sub>2</sub>部分は、この原始大気に由来する。

生命は38億年前頃に誕生し、進化により光合成を行うバクテリアが約30億年前に生まれたので、光合成の副産物として酸素分子が作られた。酸素は海洋中の金属イオンと反応したので、溶解度の低い金属酸化物は海底に沈殿し、後にプレートテクトニクスにより陸地となった。鉄やアルミニウム鉱石はかつて、また現在も人類文明において特に重要な原料物質である。

銀のハロゲン化物を例にとり、溶解度について考えてみよう。AgClおよびAgBrの $K_{sp}$  値は、それぞれ、 $1.8 \times 10^{-10}$  と  $3.3 \times 10^{-13}$  である。

7-1. 過剰のAgClを脱イオン水に加えた。固体のAgClと平衡にある水溶液中のCl<sup>-</sup>濃度を計算せよ。また、AgClの代わりにAgBrを加えた場合の水溶液中のBr<sup>-</sup>濃度を計算せよ。

7-2. 0.100 Lの $1.00 \times 10^{-3}$  M Ag<sup>+</sup> 溶液を同容積・同濃度のCl<sup>-</sup> 溶液に加えたとする。この溶液が平衡になった時の溶液中のCl<sup>-</sup>濃度はいくらか。また、全塩化物の何%が溶液中に溶けているか。

7-3. 0.100 Lの $1.00 \times 10^{-3}$  MのAg<sup>+</sup> 溶液を同容積・同濃度のBr<sup>-</sup> 溶液に加えたとする。この溶液が平衡になった時の溶液中のBr<sup>-</sup>濃度はいくらか。また、全臭化物の何%が溶液中に溶けているか。

7-4. 7-2 と 7-3の解答を実験的に検証するのは難しい。これは、溶液の正確な容積や濃度がわからないためである。Ag<sup>+</sup> 溶液の濃度が $1.01 \times 10^{-3}$  Mとして、7-2 と 7-3 の計算をもう一度繰り返してみよ。

次に、 $1.00 \times 10^{-3}$  M Ag<sup>+</sup> 溶液を、Cl<sup>-</sup> および Br<sup>-</sup> の濃度がともに $1.00 \times 10^{-3}$  M の0.100 Lの溶液にかき混ぜながらゆっくりと加えたとして。

7-5. どちらの銀(I)ハロゲン化物がまず沈殿するか。最初の沈殿ができる時の状況を説明せよ。

7-6. 100, 200, および 300 mL の Ag<sup>+</sup> 溶液を加えた後、溶液中および沈殿中に含まれるBr<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> および Ag<sup>+</sup> イオンの割合 (%) を計算せよ。

加えた 体積	% Br (溶液中)	% Br (沈殿中)	% Cl (溶液中)	% Cl (沈殿中)	% Ag (溶液中)	% Ag (沈殿中)
100 mL						
200 mL						
300 mL						

## 問題 8 : アボガドロ数決定のための物理的手法

アボガドロ定数は、化学において基本定数である。しかし、正確にその値が決定されるには長い年月を要し、アボガドロ自身、今日用いられている値は知らない。アボガドロが死去当時、アボガドロ定数は拡散係数や粘性係数などの気体物性より求められ、約 $5 \times 10^{22}$ であった。今日用いられているアボガドロ定数 ( $6.02 \times 10^{23}$ ) は、20世紀初頭により用いられるようになった。

そこで、3つの異なる方法によりアボガドロ定数を求めよ。

8-1. 熱平衡時、ある高さ $h$ において、質量 $m$ を有する分子をひとつ見つける確率は、ボルツマン因子 ( $\exp(-E(h)/k_B T)$ ) に比例する。ここで、 $E(h)$ は重力による位置エネルギー ( $mgh$ 、 $g=9.81\text{m/s}^2$ )、 $k_B$ はボルツマン定数である。ある高さ $h$ における数密度は、下記の示す気体分配関数で表される。

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = \exp\left[\frac{-mg(h-h_0)}{k_B T}\right]$$

(a)直径 $0.5\mu\text{m}$ 、密度 $1.10\text{ g/cm}^3$ の球状の微粒子が温度 $20^\circ\text{C}$ の水中 (密度に $1.00\text{ g/cm}^3$ ) 懸濁している。浮力により補正された微粒子の有効質量 $m$ を求めよ。

(b)有効質量 $m$ の微粒子の数密度は、気体分配関数から算出される。微粒子の垂直分布を測定した結果、垂直距離で、 $6.40 \times 10^{-3}\text{ cm}$ 以上では、高さ $h$ の数密度は高さ $h_0$ の数密度に比べ $1/e$ 倍減少することがわかった。アボガドロ定数を求めよ。

(c)ボルツマン定数と気体定数 ( $R = 8.314\text{ J/mol K}$ )を用いてアボガドロ定数を求めよ。

8-2. アボガドロ定数は、単結晶X線構造解析より求めることが出来る。塩化ナトリウムの骨格構造は図8-1に示すような岩塩型構造をとり、密度 $2.165\text{ g/cm}^3$ 、原子中心からの $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ 間の近接距離は $2.819 \times 10^{-8}\text{ cm}$ である。アボガドロ定数を求めよ。

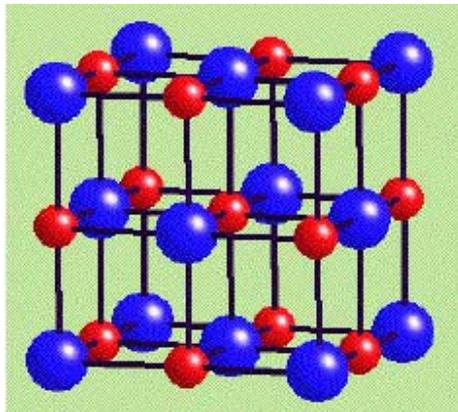


図8-1 塩化ナトリウムの骨格構造

岩塩型構造は、カチオンから構成される面心立方格子とアニオンから構成される面心立方格子が組み合わせて出来る構造である。アニオンとカチオンが交互に単純立方格子の頂点を占有する。また、アニオンは8つの単位格子で共有する頂点に8つの原子と、二つの単位格子で共有する面心中心に6つの原子が占有することから、単位格子中には $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$ で計4個存在する。カチオンも同様に単位格子中には4個存在する。

8-3. 1913年に、ミリカンが行った有名な油滴実験より、電子素量 (電子の電荷) が  $1.593 \times 10^{-19}\text{ C}$  (クーロン) であることが測定された。この値とファラデー定数 ( $1\text{ F(ファラデー)} = 96,496\text{ C}$ ) を用い、アボガドロ定数を求めよ。

## 問題9：電気化学的な方法によるアボガドロ数の決定

アボガドロ数は、正確に12gの炭素<sup>12</sup>Cに含まれる原子の個数と定義されている。CODATA（科学技術データ委員会）の2002年の勧告によれば、アボガドロ数は $6.0221415(10) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。ここで最後の2桁のカッコ内の数字は標準偏差（不確かさ）を示している。

アボガドロ数は電気化学的な方法で決定できる。電流と通電時間を測定し、電解セルに流れた電子の数、すなわち電気量 ( $Q = \text{電流 } I \times \text{通電時間 } t$ ) を求める。銅電極を用いて0.5M硫酸水溶液の電気分解を行う。電気分解の間、アノード（陽極）からは銅が銅イオンとなって溶け出す。この銅イオンは溶液内に拡散する。カソード（陰極）表面では、水溶液中の水素イオン（酸性水溶液であるため含まれている）が還元され、水素ガスが生成される。この実験の結果次のデータが得られた。

アノードの質量減少： 0.3554[g]  
通電電流値： 0.601[A]（一定）  
電気分解時間： 1802[s]

ただし、 $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$  あるいは  $1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ C}$  であり、電子一個の電気量は  $1.602 \times 10^{-19} \text{ [C]}$  である。

- 9-1. アノード、カソード両電極における反応式を書きなさい。
- 9-2. 回路を流れた全電気量を計算しなさい。
- 9-3. 電気分解に関与した電子の個数を計算しなさい。
- 9-4. （反応に関与した）銅原子の質量を計算しなさい。
- 9-5. アボガドロ数を求めなさい。銅の原子量は63.546 g/molである。
- 9-6. この測定から求められたアボガドロ数の誤差は何%か？
- 9-7. 発生した水素ガスを捕集し、その重さからアボガドロ数を求めることも原理的には可能である。発生した水素ガスの重さを計算しなさい。このような、発生した水素ガスの重さからアボガドロ数を求める方法は現実的か？

## 問題10：エンタルピー、エントロピーおよび安定性

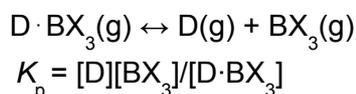
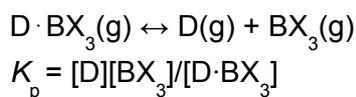
生物系および非生物系における全ての化学変化は熱力学の法則に従う。ある与えられた反応の平衡定数はエンタルピー変化、エントロピー変化および温度により決まるギブズ自由エネルギーによって決定される。

10-1 a~fに当てはまるものを以下から選んで全て( )に書き入れなさい:

平衡定数、 $K_{eq}$   
エントロピー変化、 $\Delta S$   
エンタルピー変化、 $\Delta H$   
自由エネルギー変化、 $\Delta G$

- a. 温度依存性が高い ( )
- b. 結合の強さと密接に関係する ( )
- c. 乱雑さの変化の尺度 ( )
- d. 反応物と生成物の量に関係する ( )
- e. 反応の自発性の尺度 ( )
- f. 熱の吸収あるいは放出の尺度 ( )

気相中におけるドナー分子Dとホウ素化合物 $BX_3$ からなる分子付加化合物の解離では以下の平衡が成り立つ。



- 10-2. 100 における分子付加化合物 $Me_3N \cdot BMe_3$  and  $Me_3P \cdot BMe_3$ の解離定数( $K_p$ )はそれぞれ0.472 と 0.128 atmである。100 における両化合物の解離の標準自由エネルギー変化を計算せよ。また、この温度ではどちらの化合物が安定か答えよ。
- 10-3.  $Me_3N \cdot BMe_3$  と $Me_3P \cdot BMe_3$ の解離の標準エントロピー変化 ( $\Delta S^\circ$ ) はそれぞれ45.7 cal/mol·Kと40.0 cal/mol·K である。両化合物の解離の標準エンタルピー変

化を求めよ。また、どちらの化合物のドナ - 分子とホウ素化合物間の中心結合が強いかわせよ。  $\Delta H$  と  $\Delta S$ は温度依存性がないものとする。

10-4. エンタルピー項( $\Delta H$ )とエントロピー項( $T \Delta S$ )のどちらが100 Kにおけるこれらの付加化合物の全体的な安定性を決めるのにより重要であるか。

10-5. 何で  $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$  が  $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BMe}_3$  に比べて熱力学的に安定になるか。ただし、 $\Delta H$  と  $\Delta S$ は温度依存性が無いものとする。



## 問題12：緩衝溶液中における溶解平衡

生化学反応は、緩衝作用のある水溶液に囲まれた中で進行する。例えば、血液の pH は、炭酸塩・リン酸塩あるいはタンパク質の緩衝作用により、7.4 付近に保たれている。実験室における化学反応も、緩衝溶液中で行われることが多い。そこでこの問題では、緩衝溶液中における溶解平衡について考えることにする。

12-1 25°Cの水 100 mL に、標準状態で440 mL のH<sub>2</sub>S (気体)が溶解し得る。H<sub>2</sub>Sで飽和した水溶液中におけるH<sub>2</sub>Sのモル濃度を計算せよ。ただし、H<sub>2</sub>Sの溶解による水の体積変化はないものとする。

12-2 0.010 M FeCl<sub>2</sub> 水溶液にH<sub>2</sub>Sを吹き込み続け、H<sub>2</sub>Sで飽和した状態で平衡に達したとする。FeS の溶解度積 $K_{sp}$ (FeS)は25°Cにおいて、

$$K_{sp}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8.0 \times 10^{-19} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

H<sub>2</sub>Sの酸解離に対して、

(注:  $K_1, K_2$ は酸解離定数で、それぞれ、酸解離の逐次反応に対する平衡定数)

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] = 9.5 \times 10^{-8} \quad (2)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-] = 1.3 \times 10^{-14} \quad (3)$$

また、水の電離に対して、

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (4)$$

この溶液中で、正電荷の量は負電荷の量とつりあっているので、

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] \quad (5)$$

電荷のつりあいを表す式(5)において無視できるほど少量の項を消去して、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{Fe}^{2+}]$ を求めよ。より多くのFeSを沈殿させるには、溶液のpHは高くするべきか、低くするべきなのか。また、pHを1高くすると、 $\text{Fe}^{2+}$ の濃度はどのように変化するのか。

12-3  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの濃度を 0.010 M から  $1.0 \times 10^{-8}$  M まで下げるには、H<sub>2</sub>Sで飽和し

た溶液の最終的なpHをどのように調節したらよいか。

12-4 上述のような、 $\text{Fe}^{2+}$  の濃度  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  の溶液を得るために、酢酸(HOAc)/酢酸ナトリウム(NaOAc) 緩衝液を用いたい。メスフラスコ中の水に酢酸と酢酸ナトリウムを混合して緩衝液を調製したとする。このとき、酢酸は初期濃度が  $0.10 \text{ M}$  となるように、十分加えられたとする。沈殿反応により  $\text{H}^+$  が生成すること( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS(s)} + 2\text{H}^+$ )を考慮して、平衡に達したのちに  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの濃度が  $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  となるようにするには、酢酸ナトリウムの初期濃度をどのように調節すればよいか。酢酸の酸解離定数は、 $25^\circ\text{C}$ において  $1.8 \times 10^{-5}$  である。

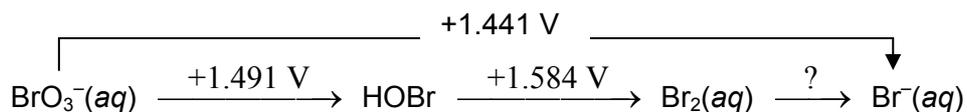
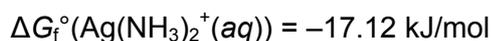
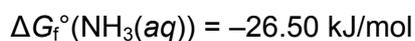
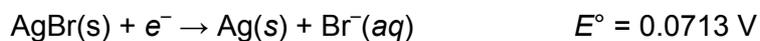
12-5  $\text{H}_2\text{S}$  が吹き込まれると  $\text{FeS}$  が沈殿する。 $\text{H}_2\text{S}$  が吹き込まれる前の緩衝液の pH はいくらか。

問題 13 : 酸化還元電位、ギブス自由エネルギー、溶解度

陽子・中性子・電子は、化学で重要な粒子である。陽子と中性子は原子核をつくり上げ、電子は核外の広い空間を占める。

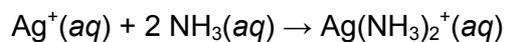
通常の化学変化で中性子の授受は起こらないが、陽子(水素イオン)の授受は酸塩基反応の基礎となり、電子の授受は酸化還元反応の基礎となる。酸化還元反応は生命に必須の反応で、おもな二つに光合成と呼吸作用がある。また、この問題でわかるとおり、酸化還元反応に注目すれば熱力学的な量が求められる。

次の情報をもとに、下記の問いに答えよ。



13-1.  $\Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq}))$ を計算せよ。

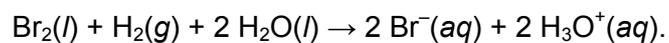
13-2. 25°C で以下の反応が平衡にあると仮定し、その平衡定数を計算せよ.



13-3. 25°C における  $\text{AgBr}(\text{s})$  の溶解度積  $K_{\text{SP}}$  を計算せよ.

13-4. 25°C, 0.100 M アンモニア水溶液に入れた  $\text{AgBr}$  の溶解度を計算せよ.

13-5. 標準水素電極を **負極** とし、全反応が次のようになるガルバニ電池をつくった.



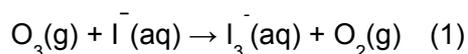
**正極** に  $\text{AgBr}$  が析出して  $[\text{Ag}^+] = 0.0600 \text{ M}$  となるよう銀イオンを加えた. そのとき電池電位は 1.721 V となった. このガルバニ電池の起電力(標準電池電圧)  $\Delta E^\circ$  を計算せよ.

13-6. 25°C の水に臭素が ( $\text{Br}_2(\text{aq})$ ) の形で溶けると考え、臭素の溶解度を見積もりなさい.

#### 問題14 空気中のオゾン濃度の測定

オゾンは生命体の保護に役立っているが、害になることもある。約20億年前に地球の大気中の酸素濃度が大きく増加したときに、上層大気中のオゾン濃度も増加した。こうしてできたオゾン層が、紫外線を効率よくブロックするので生物は陸上で活動できるようになった。最近このオゾン層の減衰が、大規模なオゾンホールとして現れていて、オゾン層の行く末に大きな関心が持たれている。一方、我々が生活している地表付近の環境では、オゾンは健康上有害である。さらにオゾンは光化学スモッグの鍵となる成分でもある。

次のような地表付近の大気中オゾン濃度の簡単な測定法がある。ヨウ化物イオンを含む酸性の水溶液中に空気を吹き込むと、以下のような式（係数は書いていない）で表される反応によって、大気中のオゾンがヨウ化物イオンを三ヨウ化物イオンに酸化する。



試料採取が終わったら、紫外可視分光光度計で254nmの光を測定して、三ヨウ化物イオンの濃度を決定する。

過剰のヨウ化カリウムを含む水溶液10mLに空気を30.0分間吹き込んだ。その時の気圧は750 torrで温度は298K、空気の流速は250 mL min<sup>-1</sup>であった。生成したI<sub>3</sub><sup>-</sup>水溶液を1.1 cmのセルに入れ、光電素子を備えた分光光度計を用いて吸光度を測定した。光電素子の電気抵抗は光の強度に反比例する。ブランクと試料溶液の抵抗値はそれぞれ12.1 kΩと19.4kΩだった。I<sub>3</sub><sup>-</sup>溶液のモル吸光係数は2.4 × 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>だった。気体定数をいろいろな単位で表すと以下のような。R = 8.314472 J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> = 0.08205746 L · atm · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> = 62.3637 L · torr · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> = 1.987 cal · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>

14-1. 式(1)の係数を決定せよ。

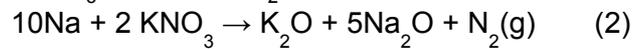
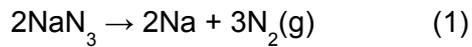
14-2. オゾンのルイス構造式を書け。

14-3. 試料空気中のオゾン量をモル単位で求めよ。

14-4. この実験条件では気体が理想的にふるまうものとして試料空気中に存在していたオゾン量をppb単位で求めよ。

## 問題15 エアバッグにみられる人命救助化学

人々を大怪我や死から防ぐ化学反応がある。自動車のエアバッグ中に急速に大量の窒素ガスを作り出す目的で次の化学反応が利用されている。



15-1. アジ化物陰イオン と窒素分子のルイス構造を示せ。

15-2. 50 °C、1.25 atm において15 Lのエアバッグを満たすのに十分な窒素を作るのに何gのアジ化ナトリウムと硝酸カリウムが必要か？

15-3. まず、ニトログリセリンの分解について化学当量反応式を記せ。また、爆発に用いられるアジ化鉛の分解について化学当量反応式を記せ。さらに、アジ化ナトリウム、ニトログリセリン、およびアジ化鉛 の反応においてどのような類似点があるか示せ。

15-4. 硫酸とアジ化ナトリウムの反応によるアジ化水素酸 (HN<sub>3</sub>) と硫酸ナトリウムの生成反応について、化学当量反応式を記せ。

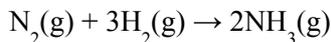
15-5. 60 gのアジ化ナトリウムと3 M 硫酸 100 mL が反応すると、何gのアジ化水素酸が発生するか？

## 問題16：アンモニア合成のための触媒

化学が人類の生活を豊かにするために利用されたもっとも重要な例として、アンモニアの合成があげられる。生態系では数億年にわたり窒素を「固定」して窒素化合物を得てきたが、人類がアンモニアを合成できるようになってから、わずか100年足らずである。

アンモニアはすべてのアミノ酸に必要な窒素源であり、肥料の合成には欠かせないものである。アミノ基は、TNTなどの爆薬に通常見受けられるニトロ基に容易に転換される。世界的には、年間1億トン以上ものアンモニアが合成されていて、硫酸について2番目に多い。しかし、自然界では化学産業で合成される以上のアンモニアが作られている。アンモニアは窒素と水素から合成されるが、窒素分子の化学結合はとても安定であり、適当な合成条件や触媒の使用なしでは作ることができない。20世紀初頭にハーバー-ボッシュ法が高温高压下でのアンモニア合成法として開発された。これは、現在の化学産業でも使用されている。ハーバー（1918）とボッシュ（1931）は、これらの業績によりノーベル化学賞を授与されている。

16-1. 始めに、熱力学的な観点より反応が起きるかどうかが検討しよう。次の反応での系の標準反応エントロピー変化を算出せよ。



$\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ の標準反応エントロピーはそれぞれ191.6、130.7、192.5 J/(K·mol)である。系のエントロピーは増加するか減少するか？もし減少するなら、反応が自然に進行するにはどのような状況でなければならないか？

16-2. 反応が発熱になりそうかどうかを知る為に、酸素と水素から水を得るという同様の反応を考えてみよう。その反応は発熱反応か？標準生成エンタルピー( $\Delta H_f^\circ$ ) (kJ/mol) を用いて、それぞれの化合物を比較せよ。

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 46.11$
$\text{HF}(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 241.82$
$\text{NH}_3(\text{g}) \cdot$	$\cdot - 271.1$

16-3. 上で選んだ標準生成エンタルピー ( $\Delta H_f^\circ$ ) の値を用いて、25°Cでの、系と環境をあわせたエントロピー変化を算出せよ。

16-4. 反応速度も重要な検討項目である。 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ の反応の律速段階は窒素分子の原子化である。原子化の活性化エネルギーが窒素分子の結合エネルギー(940 kJ mole<sup>-1</sup>)であると仮定し、律速段階のA(頻度因子)を10<sup>13</sup> sec<sup>-1</sup>として、アレニウスの法則を用いて800°Cでの原子化の速度定数を算出せよ。触媒により活性化エネルギーが半分になった場合について、同じく800°Cでの速度定数を算出せよ。

化学産業で用いられる触媒の量は莫大である。一日に1,000トンのアンモニアが生産される工場では、100トン以上もの触媒が使われる。ハーバーとボッシュ以来使われてきたFe触媒に加え、Ru触媒がアンモニア合成に使われる。窒素および水素の元素と結合する金属錯体も、液相でのアンモニア合成の均一触媒として研究されている。

16-5. 反応物と、溶解していない金属触媒との反応は、金属触媒の表面で起きる為、触媒の表面積は触媒反応速度に影響を及ぼす。1 kgのFe触媒へ吸着する窒素分子のモル数を算出せよ。触媒は1 μm<sup>3</sup>の立方体(非常に細かい粉末)であり、立方体すべての面に窒素が吸着できるとする。Feの密度は7.86 g/cm<sup>3</sup>であり、窒素1分子の吸着面積は0.16 nm<sup>2</sup>である。

16-6. もし、分子量500 g/moleの可溶性の均一触媒が窒素分子との結合のために合成されたら、1 kgの触媒に何モルの窒素分子が結合するか？一つの触媒分子が一つの窒素分子を結合すると仮定する。問題16-5で計算したFe表面に吸着した窒素分子数と比較せよ。

16-7. 化学産業ではアンモニアは高温高压下で合成されているが、自然界では、大気圧下（～0.8気圧）でアンモニアは合成される。自然界でアンモニアを合成するニトロゲナーゼと呼ばれる酵素は、FeもしくはMoを含む（共同因子を持つ）たんぱく質である。ニトロゲナーゼによるアンモニア合成反応は次の電子移動反応である。
$$\text{N}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$
。16個のATP分子がこの反応で消費される。ATP分子はADPと無機りん酸塩に分解され、30.5 kJ/moleのエネルギーを開放する。ニトロゲナーゼを用いて1モルのアンモニアを合成するのに必要なエネルギーを算出せよ。今日の化学産業では、1モルのアンモニア合成に少なくとも400 kJのエネルギーが使われている。

## 問題17：砂から半導体へ

化学は生命を与え、生活も豊かにする。何千年もの間、人類は砂を有効利用してきた。ガラスは砂から作られた。レンズはガラスから作られ、望遠鏡、顕微鏡、眼鏡や、化学実験のガラス器具を作るのに使われた。

最近になって、砂は半導体の出発原料になった。地球の地殻中に最も豊富な元素の一つがシリコンであり、Si-O結合を有する化合物の中に見つかる。シリカ(SiO<sub>2</sub>)は地表に豊富に存在する。

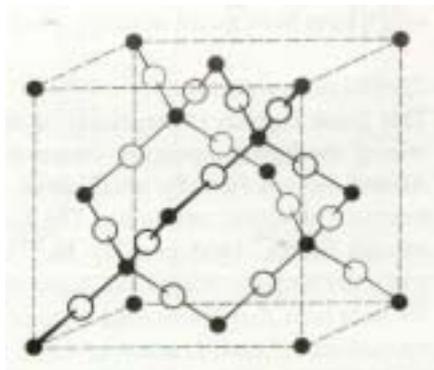
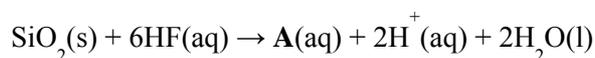


図 17-1. β-クリストバライト（シリカの構造の一つ）

17-1. いくつのSiおよびO原子が、β-クリストバライトの単位格子中に存在するか？

17-2. この構造でのSiの混成軌道を示唆し、O-Si-Oの結合角を推測しなさい。

SiO<sub>2</sub>はとても不活性だが、HFとは反応する。HFとの反応は、ガラスをエッチング（腐食）したり、半導体製造に用いられる。



17-3. Aの分子構造を書きなさい

シリコンは、電気炉でシリカとコークス（炭素の一つの形態）を3000 °Cに加熱することで得られる。

17-4. SiO<sub>2</sub>と炭素の反応式（反応の*均衡式*）を書きなさい。この際、ルイス構造が形式電荷を示す、1種類のガスのみが生成すると仮定しなさい。なお、ルイス構造で表記した場合、形式電荷を有するガスが1種類発生すると仮定しなさい。

17-5. 上の反応で生成するガス分子の分子軌道を描きなさい。

超高純度シリコンを得るために、未精製シリコンは、Cl<sub>2</sub>との反応で“B”に、もしくはHClとの反応で“C”にする。

17-6. SiとCl<sub>2</sub>の反応式（反応の*均衡式*）を書きなさい。

17-7. “B”の分子構造を予測しなさい。

17-8. 次の反応(1)で得られる生成物“C”は、極性が非極性か？Cの三次元構造を描き、双極子モーメントを持つ場合は、その方向を描きなさい。



(1)の逆反応は1000 °Cで自然に起き、超高純度のシリコンが析出する。このシリコンの最後の精製は、ゾーン精製法と呼ばれる融解プロセスにより行われる。このプロセスは、不純物は固相よりも液相により溶解しやすい(図17-2)という事実に基づいている。ゾーン精製の手順は、望ましい純度(不純物濃度0.1 ppb以下)が得られるまで繰り返すことができる。

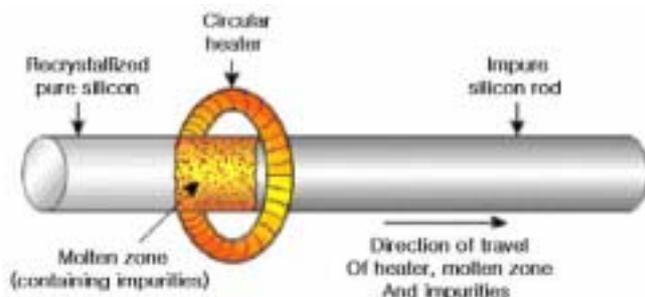


図 17-2 シリコンのゾーン精製



17-9. 不純物濃度が0.1 ppbの時、シリコンウェハ1 gあたり、いくつのシリコン原子が不純物原子に置換されているか？

全ての半導体と同様、高純度のシリコンは最低限の電圧が印加されないと電流を流さないが、その電圧以上では中程度に良く電流を流す。シリコンの半導体特性は、ドーピングにより大きく向上することができる。ドーピングとは、異なる元素を微量添加する事である。

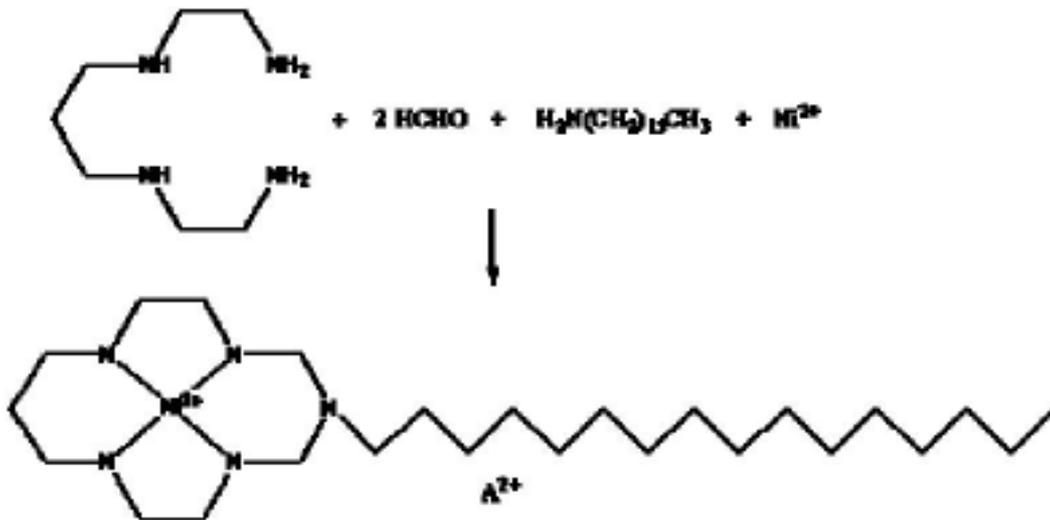
17-10. 固体シリコン中のシリコン原子を少数のホウ素原子が置換すると、電荷キャリア(担体)は何になるか？この種のドーブされた半導体を何と呼ぶか？

17-11. ホウ素原子で一部のシリコン原子を置換した際の導電性の向上を説明できる、バンド構造を描きなさい。その中に、ドーブ後の禁制帯(バンドギャップ)変化を示しなさい。

## 問題18 自己組織化

自己組織化によって有用かつ重要な構造を構築することができる。実際、40億年前には細胞膜の自己組織化により、初めて生命体が形づくられた。自己組織化は、分子レベルから銀河に至るあらゆるスケールにおいて構造の組織化を引き起こす基本的原理である。自己組織化は、既存の系において無秩序な状態にあるパーツから、明確なパターンを有する安定構造を形作る、可逆な過程であると定義される。

幾つかの遷移金属錯体は自己組織化に関与できる。例えば、以下の反応に示すように複数のパーツから、長いアルキル鎖を有するNi錯体をつくることができる。



18-1. Ni(II)カチオン周辺の構造を予測せよ。

18-2. この構造中でのNi(II)種のd-軌道の分裂パターンを用いて、A<sup>2+</sup>が常磁性か否かを決定せよ。

18-3. A<sup>2+</sup>において疎水性を示す部位を示せ。

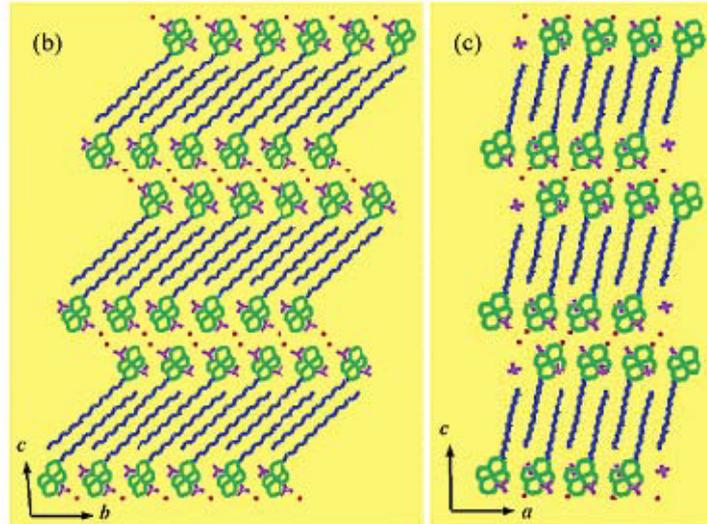
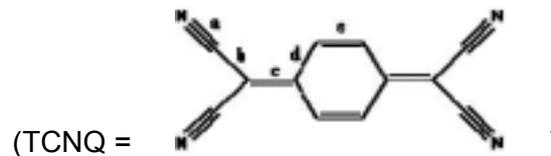


Figure 18-1.  $A^{2+}$  の分子構造と  $A(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  の配列構造。

18-4. このような集積が進行する駆動力は何かを示せ（ヒント：このイオン性化合物である  $A(ClO_4)_2 \cdot H_2O$  は、比重が1よりも大きいにもかかわらず、水の表面に浮くことが知られている）。

TCNQ (7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタン) を含む金属錯体は、磁気的および電気的伝導性の観点から研究対象とされてきた。



その赤外スペクトルは、TCNQ分子の形式的酸化状態や配位状態を判定するのに役立つ。

18-5. 図に示したTCNQ 分子において、最も高い振動数を示すのはaからeのどの結合か示せ。

18-6. TCNQ がラジカルアニオンまで還元された場合、aからeのどの結合が短くなると考えられるか示せ。

図18-2に示したように、 $A^{2+}$  のTCNQ誘導体 ( $[A^{2+}(TCNQ)_2](TCNQ) \cdot (CH_3COCH_3)$ ) も、興味深い構造的な特徴を有する。

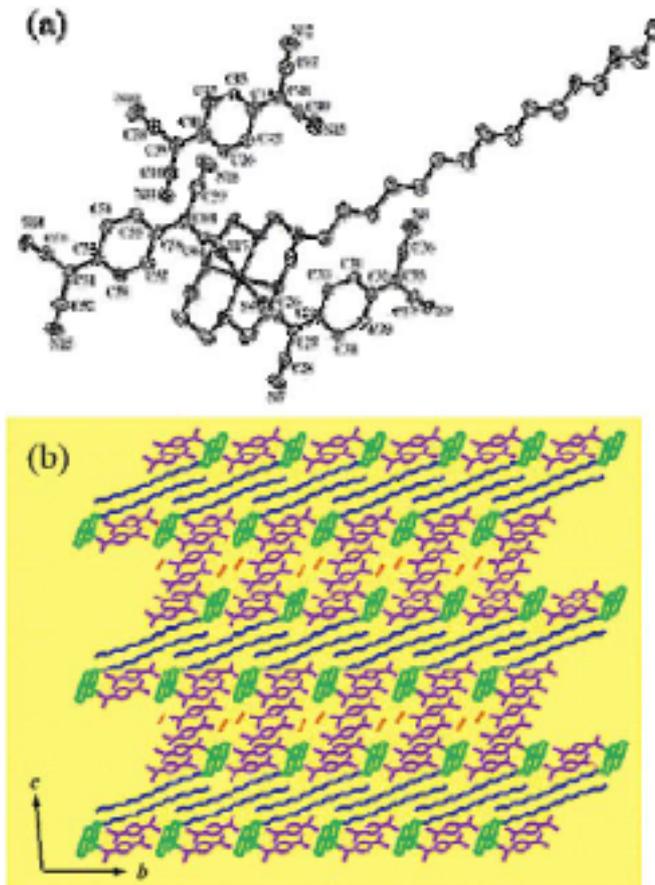


Figure 18-2.  $[A^{2+}(\text{TCNQ})_2](\text{TCNQ} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3)$  の分子構造と充填配列構造

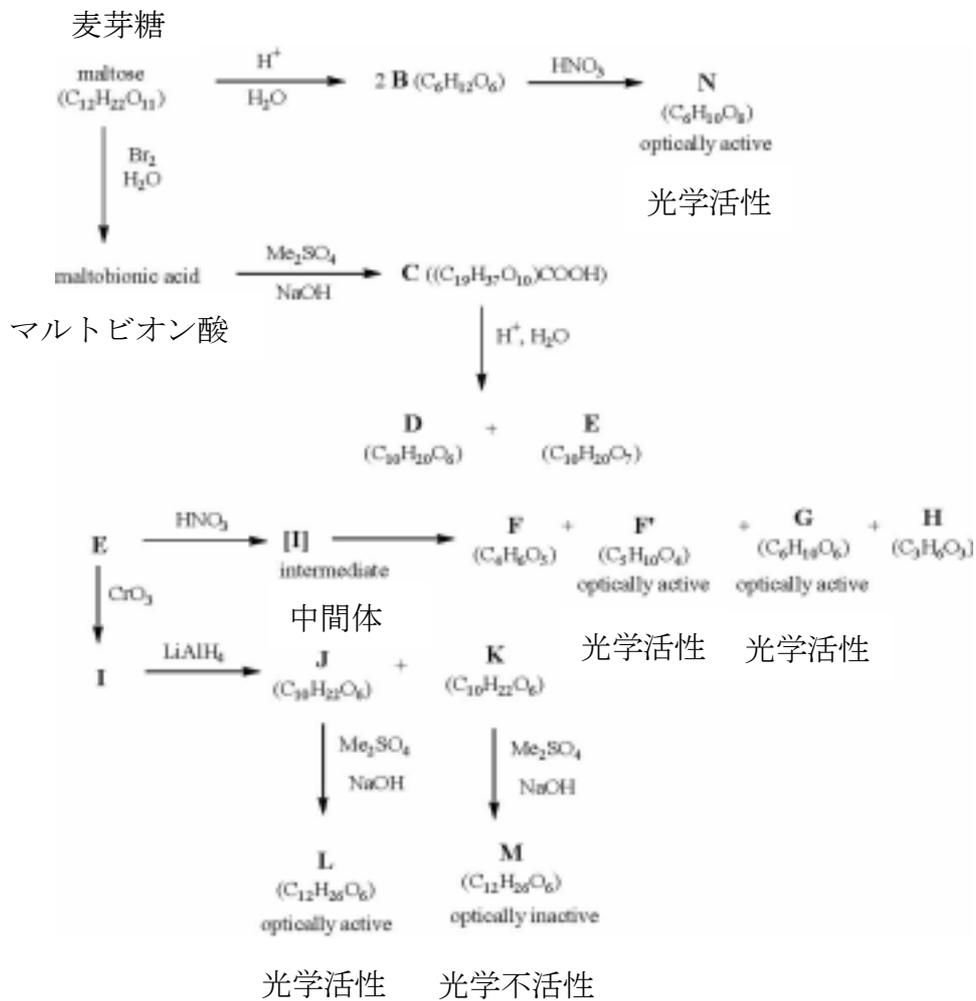
18-7.  $A^{2+}$  のTCNQ誘導体におけるNiの配位数を示せ。

18-8. この構造ではTCNQ分子がお互いに重なっている。こうした組織化の駆動力は何か示せ。

問題19：立体化学（有機合成-1）

麦芽を用いてデンプンを発酵させるとエチルアルコール（エタノール）が生じる。この工程の途中で、麦芽に含まれているジアスターゼという酵素によって、デンプンが加水分解され、麦芽糖（マルトース）という二糖類が生じる。

麦芽糖 ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) はトレンス試薬およびフェーリング試薬を還元する。また、臭素水により酸化されてマルトビオン酸 ( $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$ ) というモノカルボン酸になる。マルトースの構造を明らかにするために、そのさまざまな反応を調べた。

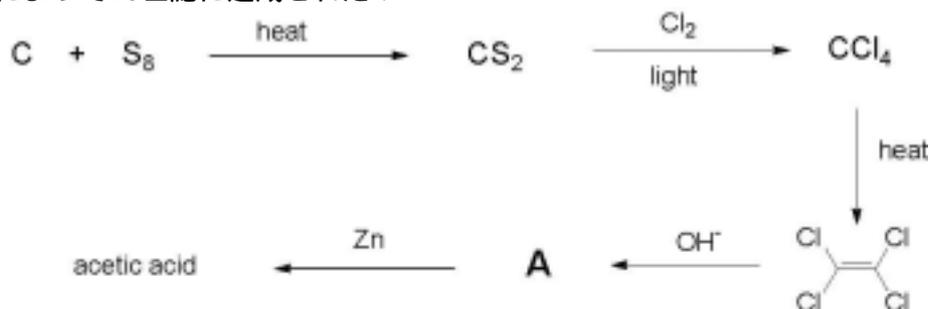


19-1. BおよびD-Nの構造をフィッシャー投影式で描け。

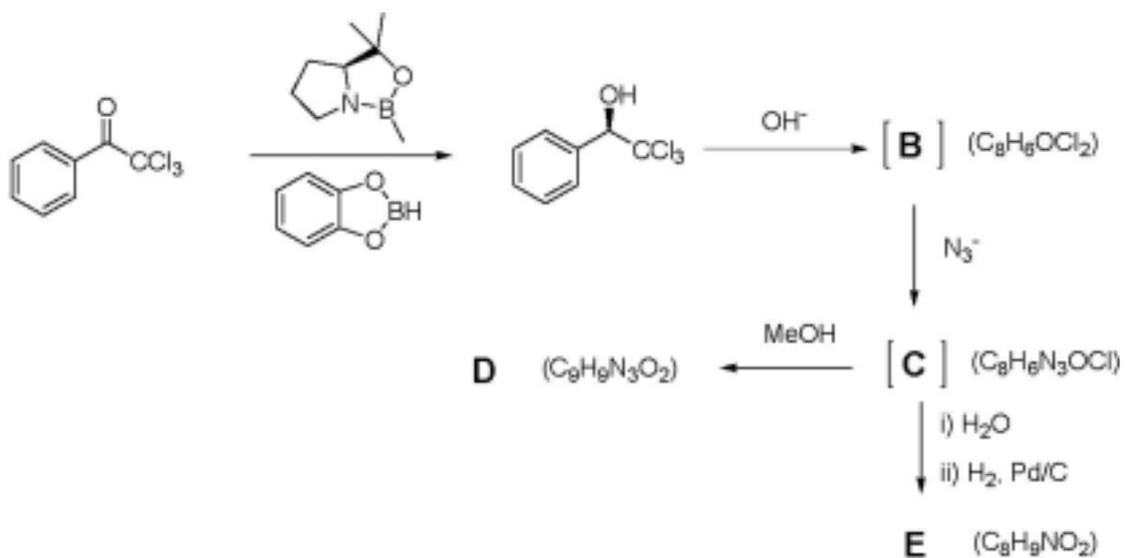
19-2. 麦芽糖、マルトビオン酸およびCの構造をハワースの式で描け。

問題 20: 全合成 (有機合成 2)

有機化合物の最初の全合成は、次のスキームに示したように炭素とイオウを出発原料としてKolbeによって19世紀に達成された。



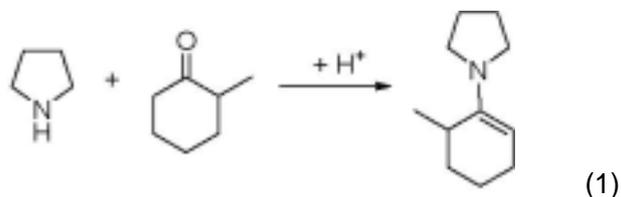
現代の有機合成においても、同様の手法がアミノ酸合成に適用されている。



A-Eの化合物の構造式を書き、R/S表記を用いてDとEの絶対配置を示せ。

## 問題 2 1 : エナミンの化学 (有機合成 - 3)

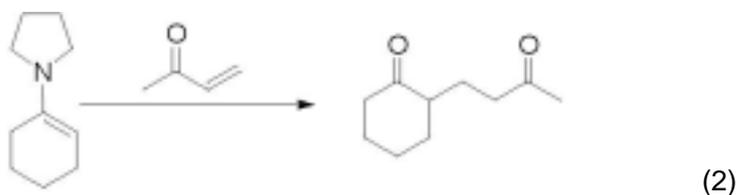
エナミンは、酸触媒の存在下、ケトンと第二級アミンから生成する。



21-1. 酸触媒の存在下で、エナミンが形成される反応機構を示しなさい。(式 1)

21-2. この過程は、酸触媒存在下でベル型の pH 依存性を示す。生成速度が最大になるのは、pH が 3 - 4 である。何故この依存性が現れるのか、適切な理由を示しなさい。

21-3. エナミンは、メチルビニルケトンのような共役エノンと反応して、エナミンの加水分解の後に 1, 5 - ジカルボニル化合物を生成する(式 2)

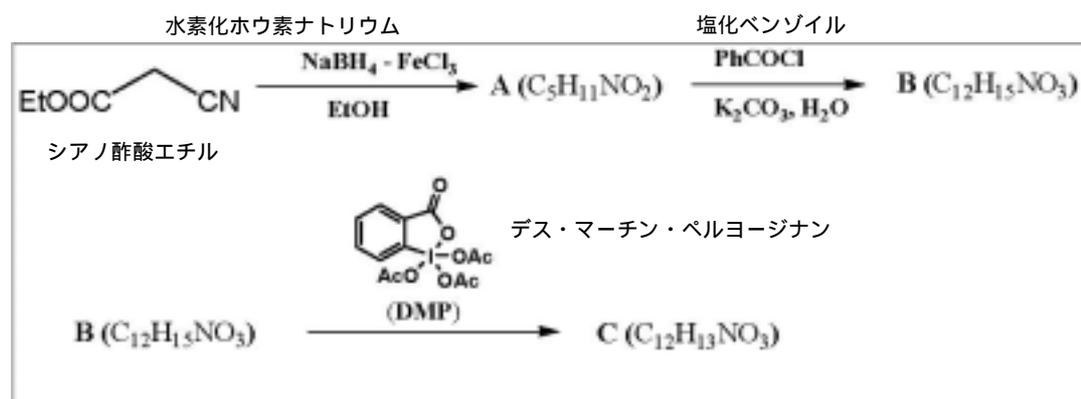


式(2)に示した反応の生成物にはキラル中心がひとつ存在する。この反応が立体特異的な反応であるためには(=生成物として一方の光学異性体だけができるようにするためには)、エナミンのアミノ基にどのような条件が求められるかを示しなさい。

## 問題 22：有機合成における酸化と還元

有機化合物の反応操作において、酸化反応と還元反応は最も重要な反応の一つである。特に、官能基選択的、位置選択的あるいは立体選択的な還元や酸化は標的化合物の効率的な有機合成を設計する上で非常に重要である。天然では、このような選択性は酵素の活性部位の特異的な設計を通して達成されているが、化学変換では、ほとんどの場合、用いる試薬の性質を変えて反応性の微妙な差を引き出すことで実現されている。

次の反応の流れ図は、シアノ酢酸エチルを出発原料とする官能基選択的な還元および酸化反応のよい例である。

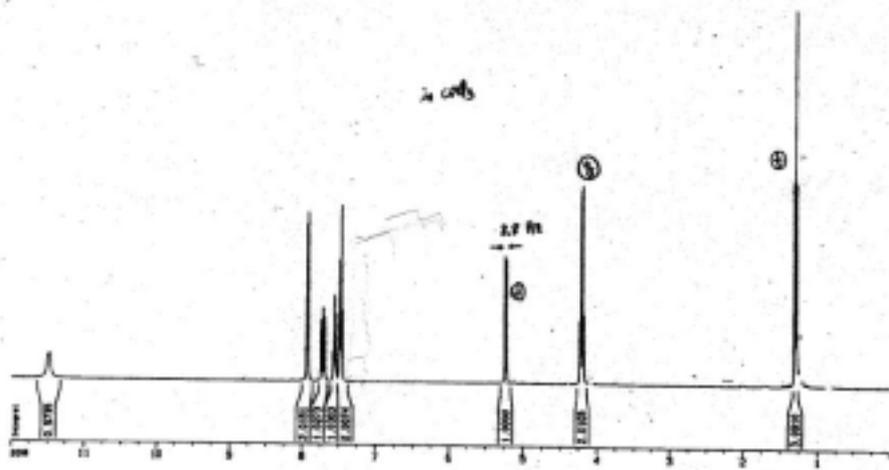


22-1. 塩化鉄(III)の存在下、シアノ酢酸エチルに還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを作用させたところ、一つの官能基の選択的還元が観察された。その生成物(A)を塩化ベンゾイルと反応させたところ、1当量の塩化ベンゾイルが消費されて化合物Bを与えた。化合物AとBの構造を答えなさい。

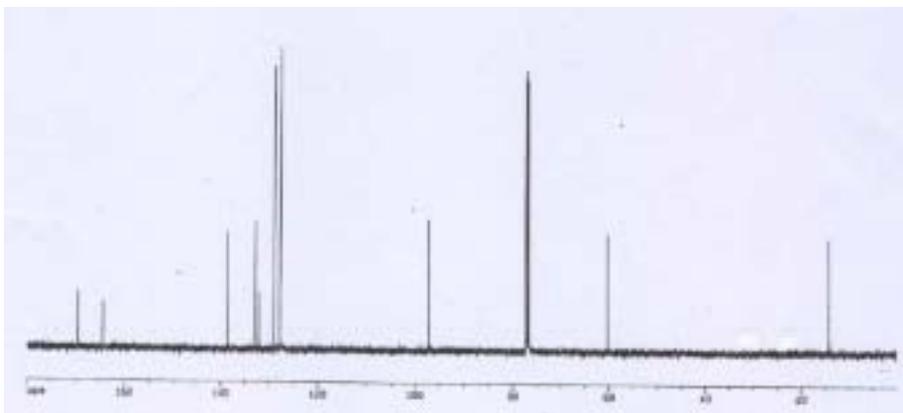
22-2. デス・マーチン・ペルヨージナン (DMP)は強力であるにも関わらず穏やかな酸化剤であり、さまざまな官能基を選択的に酸化できる。化合物BをDMPで酸化したところ、きれいな酸化が進行して化合物Cを与えた。化合物Cの、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IRと質量分析の各スペクトルが得られた。これらのスペクトルデータはきれいな物質変換が起きて単一生成物を与えたことを示している。 $^1\text{H-NMR}$ では5 ppmから6 ppmの間に結合定数  $J = 8.8 \text{ Hz}$  の二重線が観られている。化合物Cの構造を描きなさい。

22-3.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルではひとつのピークの化学シフトが  $\delta = 11.5 \text{ ppm}$  付近に現れている。化合物Cの構造中の、この化学シフトに対応するプロトンに帰属(特定)しなさい。帰属されたプロトンの化学シフトが、この種の官能基の一般的なプロトンの領域( $\delta = 8 \text{ ppm}$  まで)に現れない理由は何か？

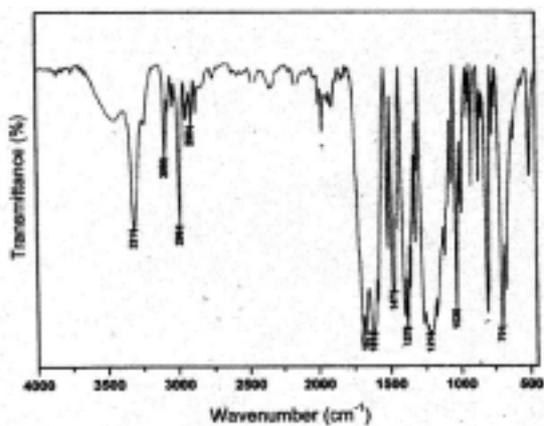
<sup>1</sup>H-NMR of C



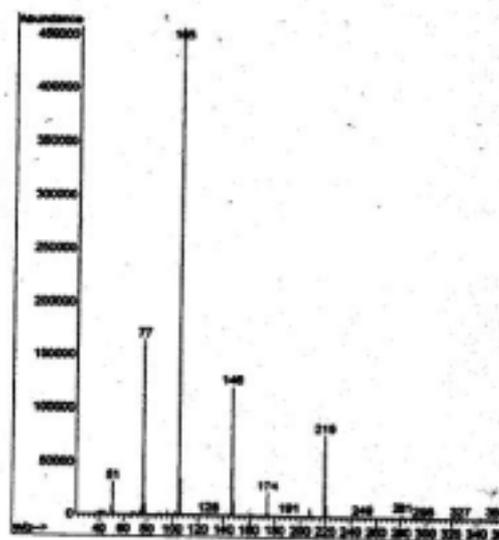
<sup>13</sup>C-NMR of C



IR of C



Mass spectrum of C



### 問題23：不凍タンパク質

地球上では気温が0℃以下になることは珍しくないのだが、生物は水が凍るような状況においてどうして生存できるのだろうか。長く水が凍るような状況におかれる多くの昆虫では、初秋から体内で凍結を防止ような物質が合成されはじめ、初春にはそれらが消滅する。図1に示すのは、凍結を避けている昆虫の体内での季節ごとにおけるグリセロール（注：グリセリンのこと）の含有量である。

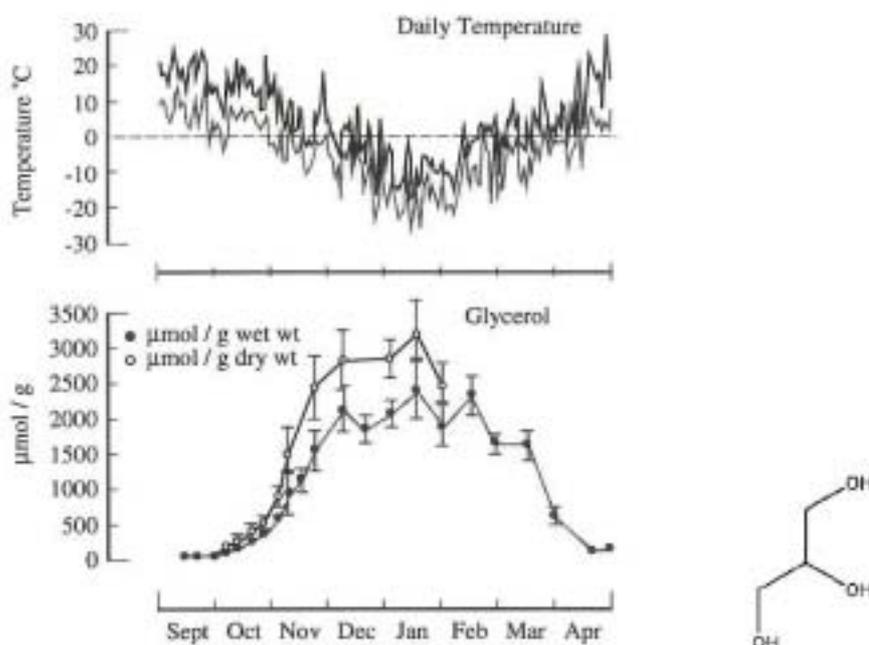


図23-1 . (上)最高気温,最低気温の変動 (下)凍結を回避しているgoldenrod gall moth (注：ガの一種)の幼虫の体内グリセロール含有量。右図はグリセロールの構造式(参照: K.B. Storey and J.M. Story 1988 Physiol. Rev. 68:27)

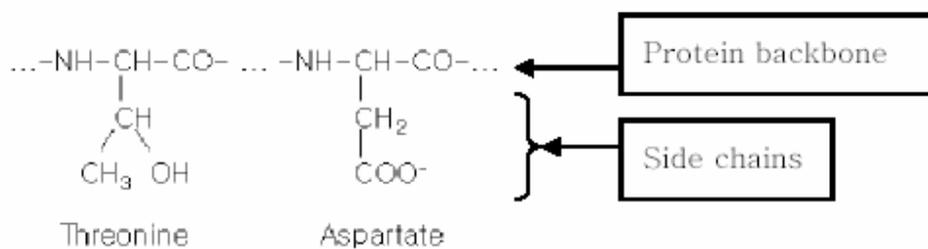
wet wt 生きた状態での質量；dry wt 乾燥質量（ヒント：この差が実際に体液中に溶けて凝固点効果に寄与するグリセロールということになる）

23-1 - 20°Cにおいてグリセロールの濃度による効果だけで昆虫が凍結せずにいられるとしたら、昆虫内でのグリセロールの質量パーセントはいくらか。昆虫の体内は理想溶液であると仮定する。また、このグリセロール濃度での浸透圧はいくらか。その数値についてどのように考えるか説明せよ。

ただし、水の凝固点降下定数は $K_f = 1.86^\circ\text{C}/(\text{mol}/\text{kg})$ . とする。

23-2. 1月の昆虫の生きた状態でのグリセロール含有量は何 $\mu\text{mol/g}$ くらいか。その際の水の凝固点はいくらか。ただし、凝固点降下がグリセロールだけで起こるものと考えよ。

23-3. 凝固点降下剤に加えて、低温の水中で生活する魚類、多くの昆虫などの動物では不凍タンパク質が凍結の防止作用をするものとして存在することが知られている。しかし、不凍タンパク質の濃度効果による凝固点降下は非常に小さい。実験によると、不凍化タンパク質は体内で小さな氷の粒子が成長するのを阻害している。仮にたんぱく質のトレオニンやアスパラギン酸残基の側鎖を化学的に修飾すると、凍結を防止する機能も消失してしまうことも確認されている。氷の粒子と不凍タンパク質との間のどのような相互作用が、凍結を防止する作用に重要であると考えるか。



トレオニン（左）とアスパラギン酸（右）の構造式  
上部がタンパク質の骨格を形成するアミド結合  
下部が側鎖を示している。

## 問題24：人体

人体は細胞によって構成されており，細胞は原子により構成されている．人の体重の約3分の2は水であり，このことは細胞の質量の約3分の2は水であることを意味している．

24-1, 体重が60 kgの人の身体は約 $10^{27}$ の何乗個の原子でできているか答えなさい．水分子中の三つの原子の平均原子量を考慮しなさい．また，君自身の予備知識に基づいて，たんぱく質，脂肪，炭水化物など他の分子中の原子の平均原子量も考慮しなさい．

24-2. 人体は約 $10^{14}$ 個の細胞からなる．すべての人体細胞が立方体で大きさが等しいと仮定し，一般的な体格の人の細胞の平均サイズ（立方体の辺の長さ）を推算しなさい．

24-3 細胞中の中ではすべての原子が均一に分布すると仮定し，細胞中の二つの原子の原子核の距離を推算しなさい．

24-4 純水中の二つの水分子について重心間の距離を推算しなさい．

24-5 純水中の原子の原子核の平均距離を推算しなさい．得られた結果を24-3および24-4の答えと比較しなさい．

## 問題 25: ヘモグロビン

人間の体内のもう 1 つの重要な化合物はタンパク質である。多くのタンパク質は触媒の機能を持つ。一方、ヘモグロビンは肺から身体の離れた部位に酸素を輸送する。

25-1. ヘモグロビンの分子量はおよそ  $67,000\text{g/mol}$  である。血液  $100\text{mL}$  中の赤血球の中のヘモグロビンの量は平均して  $15$  グラムである。血液中のヘモグロビン濃度は ( )M である。

25-2. 我々が呼吸する空気中の 2 個の酸素分子の間の平均距離を見積もりなさい。空気の 21%が酸素であり温度は  $0^\circ\text{C}$  と仮定する。

25-3. ヘンリーの法則は以下のように記載される

$$\text{溶解度} = k_H \times \text{分圧} \quad (k_H: \text{ヘンリー定数})$$

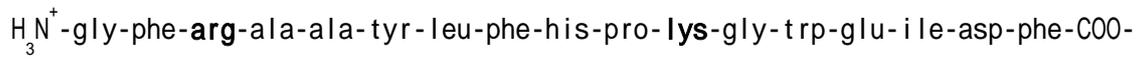
酸素のヘンリー定数は  $1.3 \times 10^{-3}\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$  である。空気と平衡状態にある水に溶解している 2 個の酸素分子の間の平均距離を見積もりなさい。

25-4. 1 つのヘモグロビン分子は最大 4 個の酸素分子と結合することができる。すべてのヘモグロビンが酸素で飽和状態となっているとき、血液中の 2 個の酸素分子の間の平均距離を見積もりなさい。その結果を 25-2 および 25-3 の答えと比較して、酸素分圧が低いときにヘモグロビンがどれくらい効率的に酸素を濃縮して組織に輸送するかを記載しなさい。

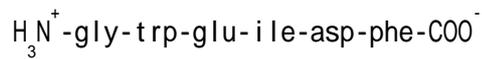
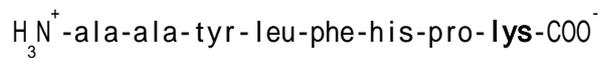
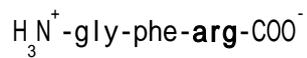
25-5. ヘモグロビン中にはおよそ ( ) 個のアミノ酸がある。アミノ酸の平均的な分子量を用いて、アミノ酸の数を見積もりなさい。また、その数を文献値と比較しなさい。

25-6. ヘモグロビン中にはおよそ ( ) 種類の異なるアミノ酸がある。

25-7. トリプシンはアルギニンとリシンのカルボキシル基の部位でペプチド結合を加水分解する。 例えば以下のペプチドを考える。



トリプシンにより完全に加水分解された場合、以下に示すペプチドの組が生じる。



ジスルフィド結合の還元とアルキル化を行なった後にヘモグロビンを完全に加水分解したとき、トリプシン処理ペプチド(トリプシンによる加水分解で生じるペプチド)の中には平均しておよそ( )個のアミノ酸があると予想される。

25-8. トリプシン処理ペプチドの平均分子量はおよそ( )である。

## 問題 26 : ヘモグロビンの質量分析

26-1 仮に 19 世紀に生きているとした場合、ヘモグロビンの分子量を決定するためにどのような方法を用いるか？説明せよ。

タンパク質のような生体高分子の分子量決定における大きな進歩が、2002年のノーベル化学賞によって広く認知された。2002年ノーベル化学賞は、Fennのエレクトロスプレー・イオン化質量分析 (ESI MS) の開発、および田中耕一のマトリクス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間質量分析 (MALDI-TOF MS) につながる先駆的な研究に対して贈られた。MALDI-TOF MSでは、タンパク質は紫外線を吸収するマトリクス分子の結晶中に埋め込まれた後、紫外光レーザーパルス照射により脱離イオン化する。質量  $M$  のタンパク質からは、電荷 1 のプロトン付加タンパク質イオン  $[M+H]^+$  が主イオン種として生成する。

26-2 分子量が  $67,434 \text{ Da}$  (注: ドルトン。生化学分野などで分子や会合体の大きさを表す相対的質量の単位として用いられる。単位ドルトンは酸素原子の質量の  $1/16$  と定義されるが、近似的には原子質量単位  $\text{AMU}$  と同じように用いることが出来る。) のヘモグロビンを考える。脱離イオン化の後、 $[M+H]^+$  イオンを  $20.000 \text{ kV}$  で加速した。タンパク質イオンのエネルギーをジュール単位で計算せよ。(単位: クーロン  $\times$  ボルト = ジュール) (電気素量:  $e = 1.60218 \times 10^{-19}$  クーロン)

26-3 加速されたタンパク質イオンは、真空にした飛行管を検出器まで  $1.0000 \text{ m}$  飛行する。電気エネルギーはすべて運動エネルギー ( $mv^2/2$ ) に変換された。タンパク質イオンの飛行時間が  $1.3219 \times 10^{-4} \text{ s}$  と決められたとき、この飛行時間計測から求められるヘモグロビンの分子量を計算せよ。また、質量の正確さを ppm 単位で求めよ。

26-4 飛行管は  $25^\circ \text{C}$  にて高真空に調整されている。空気を構成する分子の平均自由行程が飛行管の長さと同じになる時の飛行管中の残留圧力を求めよ。平均自由行程の定義は問題 2 を参照せよ。空気を構成する分子はすべて球形で直径  $2 \text{ \AA}$  とする。

## 問題 27 : 翻訳後修飾

自然は多様なタンパク質を作り出すのに20種類のアミノ酸を使っている。しかしながら、20種類のアミノ酸から作られる多様性だけでは不十分な場合があるため、生体内の多くの酵素によって主としてアミノ酸側鎖が修飾されることで、さらに多様な官能基を作り出している。翻訳後修飾(註1)には多くのタイプがあり、それらはタンパク質間、タンパク質とDNA間、タンパク質とRNA間の分子認識に重要な役割を持っている。これらの修飾は、細胞内シグナル伝達として知られる情報伝達のスイッチを入れる(切る)役目に使われる。

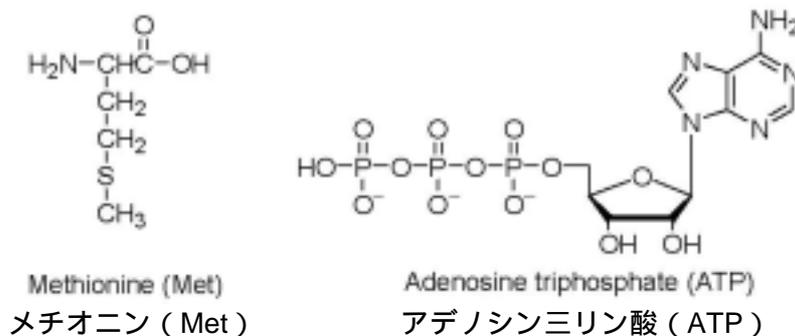
[註1: 翻訳後修飾・・・DNAからメッセンジャーRNAに転写された核酸塩基の配列情報をもとに、タンパク質が合成されることを翻訳と言うが、タンパク質が合成された後に、それを構成しているアミノ酸の側鎖が化学変換(修飾)を受けることがある。これを翻訳後修飾という]

最近、メチル化がリン酸化やグリコシル化(註2)と同じくらい重要な翻訳後修飾であることが分かった。他の修飾と同様、この反応にも脱メチル化という逆反応が存在する。リン酸化やグリコシル化がそうであるように、メチル化と脱メチル化の2つは、生体内でシグナル伝達をオン-オフ(またはオフ-オン)するといった具合に互いに逆にはたらく。しかしながら、天然におけるメチル化と脱メチル化のプロセスは互いにまったく異なる。別の言い方をすれば、これらふたつの反応はそれぞれ酵素によって促進されるが、その機構は、お互いの逆をたどるというわけではない。

[註2: リン酸化やグリコシル化・・・タンパク質の側鎖にある水酸基がリン酸エステルになるのがリン酸化、水酸基などに糖の分子が結合するのがグリコシル化]

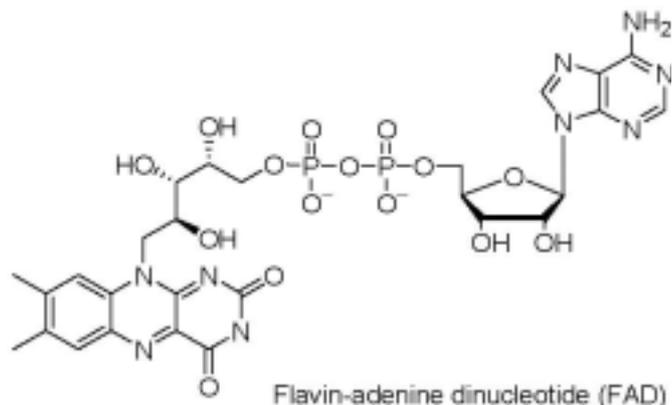
27-1. 20種のアミノ酸のもつ側鎖の官能基がどのようなものかを考えてみた場合に、どの官能基をもったアミノ酸がメチル化-脱メチル化によって多様性を出すのに適しているか? 該当する2種類のアミノ酸を、名前で示せ。

27-2. アミノ酸側鎖のメチル化においては、S-アデノシルメチオニン(SAM)が補因子として使われる。SAMは、メチオニンとATPから作られる。SAMの構造式を書け。



27-3. アミノ酸の側鎖がSAMによってメチル化を受けるメカニズムを示せ。

27-4. 脱メチル化反応は2段階でおこるメカニズムが提唱されている。それにかかわる酵素は、1段階目の反応で補因子としてFADを使う。脱メチル化のメカニズムを示せ。



Flavin-adenine dinucleotide (FAD)

フラビン - アデニン ジヌクレオチド (FAD)

[訳者註：上記のFADの構造式に間違いがある。左下側の3つの環が連結した部分で、右の環に2つのカルボニル基ではさまれたNがあるが、正しくはNHである]

## 問題 28. 酵素反応における遷移状態

酵素（エンザイム）は生命体のための触媒であり，生命が繁栄するために必要な反応をスムーズに行えるよう進化してきた．酵素にある活性部位では，化学変換の遷移状態が立体構造的にも静電氣的にもマッチする空間を与えるように，側鎖部分も含めたアミノ酸残基が進化してきた．したがって，酵素に対するこの遷移状態の結合親和力は，もし計算できるならば非常に大きいはずであり，酵素-遷移状態の複合体の形成により，遷移状態のもつエネルギーは低くなると考えられる．これは反応の活性化エネルギーの低下を意味し，すなわち反応速度を増大させる．複合体を形成する結合定数が計算できれば， $k_{cat}/k_{uncat}$  の計算値からその酵素の活性がどの位高いかを見積もることができる．

人工酵素は，ある一群の化学者にとって最高の研究の対象である．なぜなら，人工酵素を調べることで天然酵素の働きを知ることができるし，化学合成や治療の道具にも使えるからである．抗体触媒はまさにこのような目的のためにつくられた人工酵素の一つである．一般に，抗体は抗原と結合する部位を持っていて，特定の抗原だけに対して高い親和力（ $K_D=10^{-9}\sim 10^{-11}$  M）と高い選択性を示す．この特徴は，人工酵素中の活性部位として利用される．抗原と結合する部位は反応物の種類を見分け，そして特定の反応だけを促進することができる．

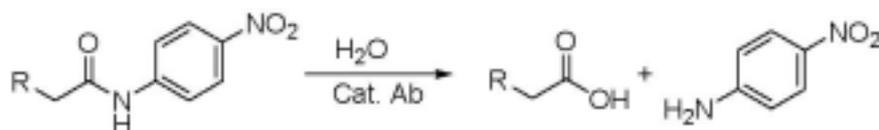
抗体触媒は，化学反応の遷移状態の構造に適応しなければならないので，抗体触媒を作り出すきっかけとなる抗原は，遷移状態の構造に似るように設計し合成する必要がある．しかし，遷移状態というものは非常に不安定な状態であるから，実際に作ることはできない．そのかわり，遷移状態の構造に似てはいるが安定な化合物を作ることはできる．この新しく設計された分子を遷移状態類似物質と呼ぶ．この「遷移状態類似物質」を作り，ネズミの体に注射し，その抗体を作る．適当な免疫反応を得るためには，生理的条件下で，「遷移状態類似物質」の半減期は2週間以上である必要がある．できるだけ多くの抗体を作り出した後，最も強く，かつ選択的に結合する抗体が抗体触媒の候補として選び出される．

28-1 通常の抗体が示す親和力が  $K_D=10^{-6}$  M であったとする．選び出した抗体の一つが，ある「遷移状態類似物質」に対して  $K_D=10^{-13}$  M の親和力を示した

とすると、その「遷移状態類似物質」はその作り出した抗体との結合により、どの位の安定化エネルギーを獲得したと考えられるか？

28-2 「遷移状態類似物質」が真の遷移状態であると仮定する。目的の化学反応のためにこの抗体触媒を使用したとき、どの位の反応速度の増大が見込まれるか？  $k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}}$  の値で答えよ。

抗体触媒による標的反応として、病原性のタンパク質やペプチド（たとえば  $\beta$  アミロイドなど）の選択的な加水分解反応に、多くの科学者が興味を持っている。次の反応が抗体触媒による標的反応とする。妥当な「遷移状態類似物質」をつくるために、アミド結合の加水分解反応の遷移状態を考える。



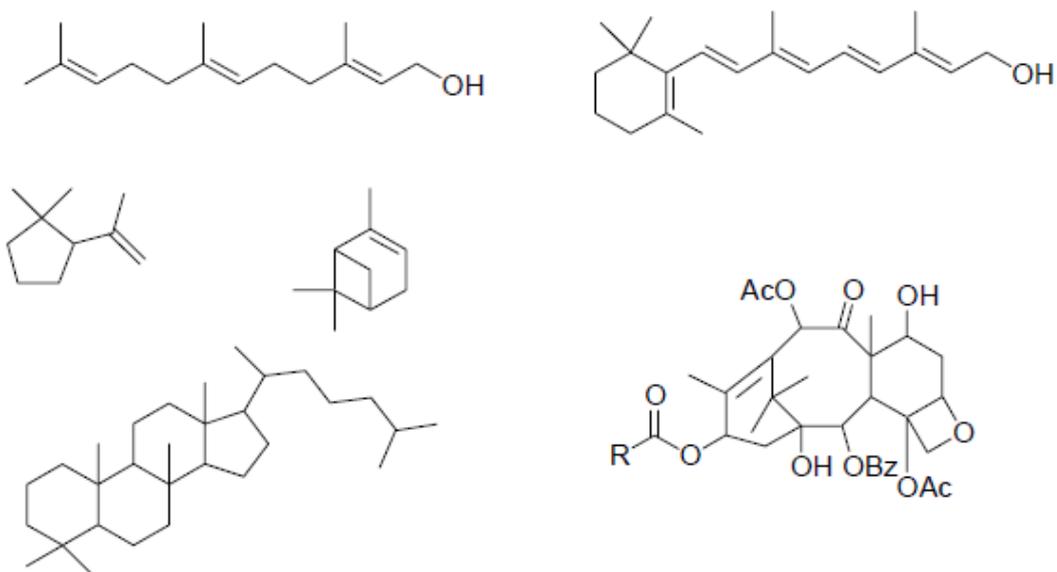
28-3 上記アミド結合の加水分解反応の遷移状態または反応中間体を書け。

28-4 28-3の遷移状態に置き換わる安定な「遷移状態類似物質」を設計せよ。ただし、「遷移状態類似物質」は安定で、しかも遷移状態に似た構造をとっていることを思い出すこと。

## 問題29: 自然のビルディングブロック

天然ゴムはイソプレン、つまり共役ジエンである2-メチル-1,3-ブタジエンからなるポリマーである。イソプレンは天然ゴムばかりではなく、テルペンと呼ばれる幅広い天然物に見られる構成単位であり、そのテルペンの多くはイソプレン単位が頭尾結合でつながった炭素骨格を有している。このことはイソプレン則と呼ばれ、テルペンの構造の解明や、生合成のもととなる化合物の決定に大いに役立っている。

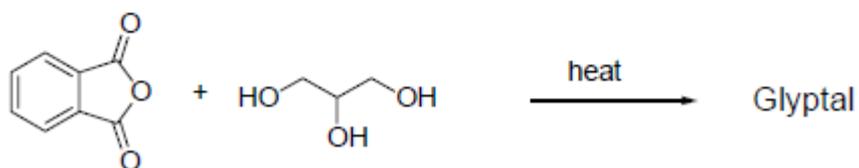
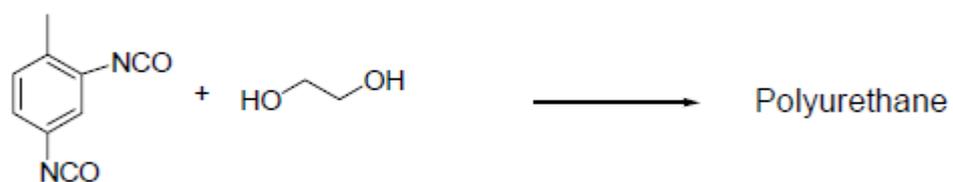
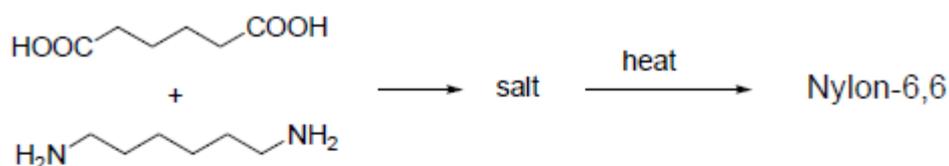
29-1 以下の天然物(テルペノイド)において、イソプレン単位を見つけよ。



[Ac = CH<sub>3</sub>CO- , Bz = PhCO-]

高分子化学においては、繰り返し単位はモノマーと呼ばれ、その繰り返し単位を連鎖重合や逐次重合によりつなぎ合わせるによりポリマーが得られる。下に、逐次重合のいくつかの例を示す。

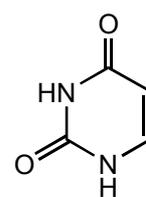
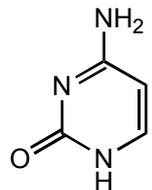
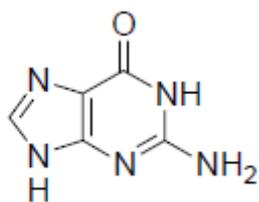
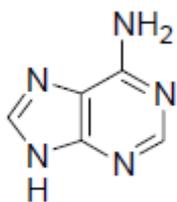
29-2 それぞれの場合に生成するポリマーの繰り返し単位を描け。



salt = 塩(えん), Nylon-6,6 = 6,6-ナイロン, Polyurethane = ポリウレタン, Glyptal = グリプタール(商品名)

Oroが1960年に提唱したように、自然界においても、「生命誕生以前の世界」では宇宙空間に存在するHCNやNH<sub>3</sub>、水などが基本的なビルディングブロックとして用いられ、アデニン、グアニン、シトシン、ウラシルなどの化合物が合成されたのではないかと予想されている。

29-3 これらの塩基のそれぞれの炭素、窒素、および酸素原子が、HCN、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O のどれに由来するか示せ。



問30: 正誤問題

太陽の中心部では水素が最も多く存在する元素である。

周期表の中で水素は中性子を含まないで存在しえる唯一の元素である。これは、原子核内で正電荷を有する陽子同士が結合するには、中性子が必須なことを意味している。

重い原子核では中性子の数は陽子の数を上回るが、これは、陽子間の静電的な反発力が長い距離に及ぶのに対して、陽子と中性子の間の強い核力は短い距離でしか働かないためである。

ヘリウムは宇宙で二番目に多く存在する元素である。水素の原子核(陽子)とヘリウムの原子核( $\alpha$ 粒子)の間の原子数比はおよそ3:1である。

30-5. ヘリウムは、宇宙の歴史における最初の星の内部で、最初に合成された。

30-6.  $\alpha$ 粒子の質量は2x(陽子の質量+中性子の質量)である。

30-7. 宇宙の歴史の中での最初の星の誕生以前に、中性原子がまず形成された。

30-8. アルゴンの発見はオクテット則の発見に先立つものである。

30-9. メンデレーエフの周期表はアルゴンの発見に先立つものである。

30-10. 陽子の発見は電子の発見に先んじている。

30-11. 水素のイオン化エネルギーは水素分子の結合エネルギーよりも大きい。

30-12.  $\text{CO}_2$ (気体)の生成エンタルピーは $\text{H}_2\text{O}$ (気体)の生成エンタルピーのおよそ2倍であるが、これは、 $\text{CO}_2$ では電氣的に陰性な2個の酸素原子が存在するのに対して、水では1個しかないためである。

### 問題 3 1 : 密度測定による二酸化炭素の分子量決定法

#### 序

アボガドロによる原理 (1811年) は基本的な要素を含んでおり, 例えば, 気体の密度測定による分子量決定方法は本原理に基づいている。カニッツァーロは1858年, この気体の密度測定による分子量決定を原子量決定に利用できることを示した。例えば, 一酸化窒素, 亜酸化窒素 (一酸化二窒素), 二酸化窒素の分子量を水素との比較によって, 30,44,46と決定した。これらのデータより, 異なる元素の原子量が推測できるわけである。

気体の密度測定技術は, 19世紀には他にも大きなブレークスルーをもたらした。レイリーとラムゼーは窒素の密度測定時にアルゴンを発見したのである (問題 6 参照)。まもなく新しい元素族を加えて周期律表の完成に至った。アボガドロの原理は通常, 二酸化炭素の密度測定による分子量決定をおこなう次の実験により例示される。この実験はまた理想気体の法則をも用いることになる。

#### 使用する材料

ドライアイス, 水

#### 実験器具

天秤 (0.01g精秤可能なもの)

500mL枝付きフラスコ 2つ

ゴムチューブ

ゴム栓

アルミホイル

メスシリンダー

温度計

気圧計

#### 実験手順

31-1. 室温大気圧雰囲気での二酸化炭素の密度測定に, ドライアスを二酸化炭素源として用いた 2つの実験方法を考案せよ。

31-2. 考えられうる実験誤差の要因を示し, 最小化方法を提案せよ。

31-3. 二酸化炭素の分子量を以下の 2通りで計算せよ。まずは空気との相対密度から求める方法。もうひとつは理想気体の法則を用いる方法の 2通りである。

#### 実験手順 A

1. 室温と大気圧を記録せよ。

2. フラスコの重量を測定せよ。それを重量1とする。

重量1は以下のようなになる。

$$\text{重量1} = \text{重量 (フラスコ)} + \text{重量 (空気)} \quad (\text{式1})$$

3. 粉碎したドライアスをフラスコの底部に入れ, 気化が起こるまで十分待つ。しばらくした後, ドライアイスが残っていないことを確認し, フラスコ内部の温度を測定せよ。アルミホイルでフラスコの口を軽く塞ぎ, 温度が安定するのを待ち, 二酸化炭素を室温大気圧でフラスコ内部を充満させる。フラスコ表面に着いた水滴を拭き取り, 重量を測定せよ。これ

をW2とする。

$$\text{重量2} = \text{重量（フラスコ）} + \text{重量（二酸化炭素）} \quad (\text{式2})$$

4. フラスコの枝の口をゴム栓で密栓せよ。フラスコにいっぱい水を満たし、満たした水の体積をメスシリンダーで測定せよ。これが先ほどのフラスコ内に充満した二酸化炭素の体積Vとなる。本実験条件におけるメスシリンダー内の空気重量、重量（空気），を計算せよ。空気は78%が窒素，21%が酸素，1%がアルゴンとする。空気1モルは29.0グラムとする。重量（フラスコ）を式1と重量（空気）から計算し、式2と重量（フラスコ）から重量（二酸化炭素）を求めよ。

5. 重量（二酸化炭素）と重量（空気）から二酸化炭素の分子量を決定せよ。

ただし、

$$\text{分子量（二酸化炭素）} = 29.0 \times [\text{重量（二酸化炭素）} / \text{重量（空気）}]$$

6. 二酸化炭素の重量を、理想気体の法則より決定せよ。

ただし、

$$pV = [\text{重量（二酸化炭素）} / \text{分子量（二酸化炭素）}] \times RT$$

### 実験方法B

1. ゴムチューブを適当な長さに切り、枝部分をつかって2つのフラスコを接続せよ。一方のフラスコを持ち上げ、充分量の粉碎ドライアイスをつラスコ底部に入れよ。持ち上げた方のフラスコをゴム栓で密栓し、二酸化炭素を枝部を通じてもう片方のフラスコ（低い方）に満たせ。

2. 充分量の二酸化炭素を供給したら、アルミホイルで軽く蓋をしフラスコの重量を測定せよ。本法の特徴は、低い側のフラスコに供給された二酸化炭素が室温、大気圧になる点である。

3. 実験方法Aと同様に、容積Vとフラスコの重量を決定せよ。

4. フラスコ内部の二酸化炭素の重量が一定になるまで繰り返せ。

5. 上記のように二酸化炭素の分子量を決定せよ。

## 問題32：凝固点降下による分子量の決定

### はじめに

気体の密度の正確な測定は、19世紀に気体化合物の分子量の決定のために用いられた。しかしながら、液体や固体の化合物に対しては、いわゆる束一的性質が用いられなければならなかった。ここでは、凝固点降下を使って、いかに19世紀の化学者達が未知の化合物の分子量を見積もり、決定された実験式に基づいて分子式を決定したのかを示す。また、凝固点降下は、電解質の解離におけるアレニウスの理論を検証するためにも用いられる。

### Materials (用意する材料)

氷、塩化ナトリウム、未知の化合物A (グルコース)、未知の化合物B (スクロース)

### Apparatus (装置)

温度計またはデジタル温度計 (0.1°C精度)、ビーカー、試験管、針金 (かき混ぜ棒)

### Procedure (方法)

1. ビーカー中の氷水に十分な塩化ナトリウムを加えて、氷水の温度が約-8 ~ -10°Cになるようにせよ。必要に応じて氷と塩化ナトリウムをさらに加えて、この温度が維持されるようにせよ。
2. 数ミリリットルの水を直径2~3 cm程度の試験管に加えよ。試験管の中に、温度計もしくはデジタル温度計、混合を促進するために一方の端をリング状にして折り曲げたかき混ぜ棒を入れよ。その後、試験管の下半分程度を1. で準備した氷水槽の中に浸す。試料の水をかき混ぜ棒で激しくかくはんしながら、約10分程度、温度変化を観察せよ。温度は最初急激に減少して過冷却温度にまで達し、その後凝固点にむかってやや増加に転ずるはずである。最終的に凝固点では温度が一定となる。ここでの水の凝固点で、温度計またはデジタル温度計を0°Cに校正せよ。
3. 1.00及び2.00重量モル濃度の塩化ナトリウム水溶液を用意せよ。上記と同様な手順に従ってこれらの水溶液の凝固点を決定せよ。3つの測定点 (最初のゼロ温度補正した値 (つまり濃度0)、1.00及び2.00重量モル濃度の溶液の値) を用いて、重量モル濃度に対する凝固点の変化のグラフを描け。傾きから水の (モル) 凝固点降下 $K_f$ と塩化ナトリウムのファントホッフ係数 $i$ の値を決定せよ。

$$-\Delta T_f = K_f m i$$

4. 80 gの水に20 gの未知化合物Aを溶解せよ。また、80 gの水に20 gの未知化合物Bを溶解せよ。これらの溶液の凝固点降下度を求め、重量モル濃度をそれぞれ計算せよ。
5. 計算した重量モル濃度と1,000 gの溶媒 (水) に溶けている化合物のグラム数から両方の

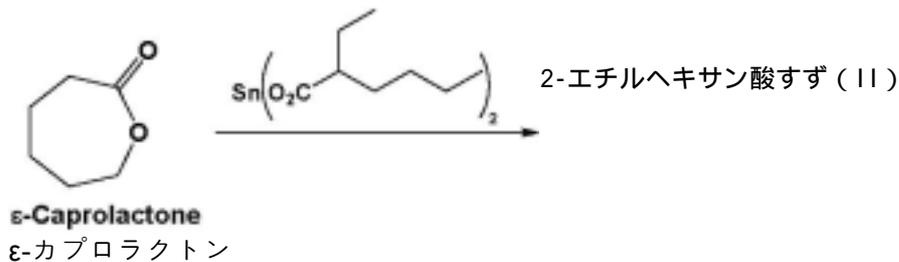
化合物の分子量を計算せよ。

6. 元素分析により化合物は単純な炭水化物であることが示された。両方の化合物の炭素(C)、水素(H)、酸素(O)の質量パーセントは実験誤差内でほとんど同じであった。(C: 40~42%, H: 6~7%, O: 51~54%)。化合物A、Bの分子式をそれぞれ示せ。

### 問題33 : 滴定による高分子の分子量の決定

#### 序

ポリカプロラクトン(PCL)は融点の低い(~60°C)生分解性ポリエステルである。このポリマーは、一般には、2-エチルヘキサン酸すず(II)(オクタン酸第一すず)などを触媒に使ったε-カプロラクトン(ε-CL)の開環重合(ROP)で合成される。

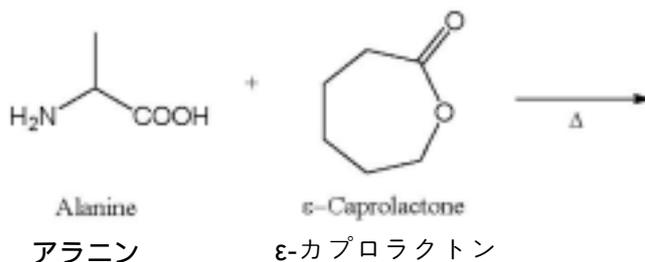


十分な生分解性と低融点をもつPCLは、生分解性複合材料の有用な構成材である。例えば、でんぷんを混ぜたPCLは安価な生分解性のゴミ袋を作るのに用いられている。

PCLは生理的条件下においてエステル結合の加水分解によって分解される。よって、移植用の生体材料としても非常に興味をもたれている。いくつかの国ではPCLは人体内への使用認可を受けており、ドラッグデリバリー、縫合糸、癒着壁及び組織再生修復のための足場素材などに用いられる可能性もある。現時点では、薬物の放出の制御や目標部位だけに選択的に運搬するドラッグデリバリーシステムを実現するために、様々な薬物がPCLのビーズに封入されている。

(補足)ドラッグデリバリーシステムとは、薬物を病変部位だけに選択的に運搬してそこで働かせる手法。ドラッグデリバリーシステムによって、現在は副作用が大きく使用が難しい薬物が安全に使用できたり、薬の効力を有効に作用させたりすることが可能となる。

最近、天然アミノ酸存在下において加熱によりε-CLのROPが進行することが報告された。よって、このようにして得られたPCLの生体適合性及び生体内での安全性は、医学及び薬学的な利用目的を満たすことができる。



この実験では、いろいろな分子量を持つポリマー試料を合成するために、上記のROPの反応を4種類の反応時間で行う。得られる試料の重合度(DP)は比較的低く、また、それぞれのポリマー分子は単純な酸塩基滴定に適した末端基を有する。よって、ポリマーの平均分子量は末端基を分析することによって求めることができる。このような分子量決定を行う際の主な問題点は、そのポリマーの滴定に適する溶媒を見つけることにある。幸い、PCLに適する溶媒系は既に知られている。PCLはイソプロピルアルコール/1,4-ジオキサン混合溶媒( $v/v=1/4$ )中でKOHにより滴定できる。この際、1%のフェノールフタレインのピリジン溶液を指示薬として用いる。ポリマーの数平均分子量( $M_n$ )は、試料の重量と末端基のモル数から以下の式によって計算することができる。

$M_n$  = weight of polymer sample in g / number of moles from end group analysis

$M_n$  = ポリマー試料の重量(g) / 末端基分析より求めたモル数

ある反応時間における重合度(DP)は各ポリマー試料の $M_n$ から次式によって得られる。

$$DP = M_t / M_0$$

$M_t$ ; ある時間tにおける分子量

$M_0$ ; モノマー単位ユニットの分子量

## 薬品

(RとSの記号は薬品の危険性及び安全性を参照)

## L-アラニン

-カプロラクトン(S 23-24/25)

水酸化カリウム(R 22-35, S 26-36/37/39-45)

テトラヒドロフラン(THF, R 11-19-36/37, S 16-29-33)

メタノール(R 11-23/24/25-39/23/24/25, S 7-16-36/37-45)

イソプロピルアルコール(R 11-36-67, S 7-16-24/25-26)

1,4-ジオキサン(R 11-19-36/37-40-66, S 9-16-36/37-46)

1%フェノールフタレイン/ピリジン溶液(R 11-20/21/22, S 26-28)

## 器具

少なくとも0.01gまで精度のある秤、50 mL フラスコ4つ、250 mL ビーカー4つ、試験管、50 mL ビュレット、パストゥールピペット、油浴、ホットプレート付きスターラー、真空オーブン、mg-スケールの秤

### 操作1：無溶媒での開環重合

1. 4つの50 mLの一口丸底フラスコ(RBF)に、それぞれL-アラニン0.13g (1.5 mmol) と  $\epsilon$ -カプロラクトン5.13 g (45 mmol)を入れてよく混ぜた後、油浴中160 °Cで攪拌する。加熱中に加圧にならないように、フラスコには窒素ラインを接続する。
2. 反応1, 5, 12及び24時間後、フラスコのうち1つを油浴より取り出し、室温まで冷却する。反応混合物をテトラヒドロフラン(THF)5 mL に溶解し、メタノール/水( $v/v=4/1$ ) 混合溶媒80 mLに注いでポリマー生成物を沈殿させる。
3. 沈殿したポリマーをろ別し、真空オーブンで数時間乾燥させる。乾燥したポリマー生成物の重量を量る。

### 操作2：KOHによる滴定

1. イソプロピルアルコール/1,4-ジオキサン混合溶媒( $v/v=1/4$ ) を使って、KOH標定溶液(約 0.008 M) を調製する。
2. 上記で得られたポリマー試料をそれぞれイソプロピルアルコール/1,4-ジオキサン混合溶媒( $v/v=1/4$ ) 5.0 mLに溶かす。ポリマー溶液から1.0 mLを取り分けて、1%フェノールフタレイン/ピリジン溶液を4滴加える。そして、KOH標定溶液で滴定する。この滴定を繰り返す。
3. 滴定に使用した滴定液の平均容量から平均分子量(g/mol) の実験値を計算する。
4. 別のポリマー試料を使って、ステップ2と3を繰り返す。

### 問題

24時間後には100%のモノマーが消費され、全てのアミノ酸(アラニン)はポリマーに取り込まれると仮定する。

33-1. アラニンがカプロラクトンを攻撃した場合、生成する化合物の構造を記せ。また、KOHで滴定する意味を説明せよ。

33-2. 反応1, 5, 12及び24時間後に得られるそれぞれのポリマー試料について、収量、滴定に用いたKOHの量(mol)、ポリマー鎖の数、ポリマーの数平均分子量( $M_n$ , g/mol)、ポリマーの重合度を求めよ。

1 h sample  
反応1時間のサンプル  
5 h sample  
反応5時間のサンプル  
12 h sample  
反応12時間のサンプル  
24 h sample  
反応24時間のサンプル  
Polymer yield (g)  
ポリマーの収量(g)

滴定に用いたKOHの容量(ml)

滴定に用いたKOHの量(mmol)

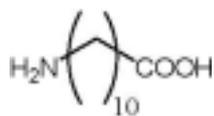
ポリマーの量(mmol)

ポリマーの数平均分子量( $M_n$ ) (g/mol)

ポリマーの重合度

33-3. 反応1, 5, 12及び24時間後に得られるそれぞれのポリマー生成物を構造式を用いて示せ。なお、ポリマー鎖中の繰り返し単位は下記に示す例のように表すこと。

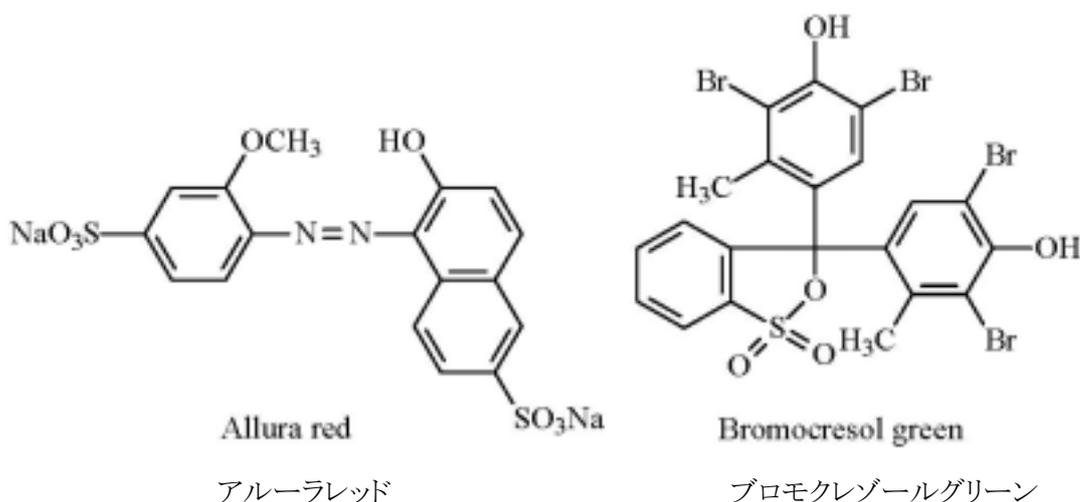
Example) 11-aminoundecanoic acid  
例) 11-アミノウンデカン酸



### 問題34: カラムクロマトグラフィーと分光光度法による色素の分離と定量

#### はじめに

この実験では、塩基型のアルーラレッド(C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, ARと略記)とブロモクレゾールグリーン(C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S, BCGと略記)を混合した少量の液体未知試料を受け取る。パスツールピペットにシカゲルを詰めて作った小さなシリカゲルカラムに、未知試料の一部を入れる。表1に挙げた溶媒を使いながら段階的に溶離させて、色素を分離する。その際、色素を最もよく分離できると期待される二つの溶離液を選ぶ。引き続いて定められた体積に試料を希釈し、可視分光光度法により定量する。全体の実験を構成するそれぞれの要素、すなわちカラムの作製、分離、検量線および未知試料の分析は、定量的な連続希釈法、分光光度計の操作法および色素の分析波長の選定法を知っていれば、容易に行なうことができる。



#### 物質

試薬	濃度	R表記	S表記
アルーラレッド	固体		
ブロモクレゾールグリーン	固体		22-24/25
塩酸	重量濃度(HClとして) 35%	23-34-37	26-45
トリエチルアミン		11-20/21/2-35	3-16-26-29-36/37/39-45
メタノール		11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
酢酸エチル		11-36-66-67	16-26-33
シリカゲル	固体		22-24/25

## 器具

可視分光光度計, 分析天秤, セル(光路長10 mm), 10 mLメスフラスコ12 本, 50 mLメスフラスコ2本, 50 mLビーカー2個, 2 mLパスツールピペット3本, 100  $\mu$ Lマイクロピペット1本, ピペットフィルター

### 操作1:色素原液の調製

これらの色素溶液は, 長時間たつと分解しやすい. そのため, 実験の直前に色素溶液を作らなければならない.

1. ブロモクレゾールグリーン. 正確に秤量した試料(300 mg)を50 mLメスフラスコ中で酢酸エチルに溶解し, これに紫色の塩基形となるよう十分な量のトリエチルアミンを加える.
2. アルーラレッド. 正確に秤量した試料(およそ100 mg)を50 mLメスフラスコ中で約30 mLのメタノールに溶解し, 色素が完全に溶解するまでトリエチルアミンを1滴ずつ加える. 続いてメタノールを標線まで加えて混合物を希釈する. 注意:アルーラレッドは次のようにして, 予め精製しなければならない. ARのナトリウム塩をメタノールに溶解し, 続いてろ過する. この溶液に, 過剰の濃塩酸を加える. およそ30 分後に, 生じたH<sup>+</sup>型の結晶をろ別する.

### 操作2:色素標準溶液の調製

それぞれの色素について, 原液を作るときに用いたものと同じ溶媒を使って原液を10 mLメスフラスコ中で希釈して5つの標準溶液を調製する. AR標準溶液については, 色素が酸型となるように3-4滴の濃塩酸を加える. 標準溶液の濃度は, 原液の濃度の1/10から9/10の範囲にななければならない.

### 操作3:色素の検量線の作製

それぞれの色素について, ppmで表した濃度に対する吸収極大での吸光度を使って, 検量線を作成する.

### 操作4:クロマトグラフカラムの作製

2 mLのパスツールピペットのくびれの部分にグラスウール(もしくは脱脂綿)の小さな栓を詰めて, クロマトグラフカラムを作る. 酢酸エチルでかゆ状にしたシリカゲル(45/70メッシュ)をピペットに加え, 4-5 cmのシリカゲル充填カラムとする.

### 操作5:カラムクロマトグラフィーと定量

1. 40  $\mu$ Lの未知液体をカラムに移す.

2. 表1から選んだ溶離液の数滴を使ってカラムの壁を洗い流し、溶離液をカラムに通す。溶出液を2〜3滴のトリエチルアミンが入った10 mLメスフラスコに集める。
3. 表1から選んだ2番目の溶離液をカラムに通し、3〜4滴の濃塩酸が入った別の10 mLメスフラスコに溶出液を集める。不純物の小さな帯が、カラムの最上部に残ることがある。
4. 塩基型の紫色をした最初のフラクション(分画)を最初の溶離液で希釈して定容する。
5. 酸型の赤色をした2番目のフラクション(分画)を2番目の溶離液で希釈して定容する。
6. 各色素についての検量線からそれぞれの試料の濃度を求め、未知試料中の各色素の量(mg)を求めよ。

表34-1. 候補となる溶離液系

溶離液番号	溶離液 第1セット	溶離液 第2セット
1	酢酸エチル	メタノール
2	メタノール	酢酸エチル
3	酢酸エチル-塩酸 <sup>a</sup> (200:1 v/v)*	メタノール-塩酸 (200:1 v/v)*
4	酢酸エチル-TEA <sup>**</sup> (200:1 v/v)	メタノール-TEA (200:1 v/v)*
5	メタノール-塩酸 (200:1 v/v)	酢酸エチル-塩酸 (200:1 v/v)*
6	メタノール-TEA (200:1 v/v)	酢酸エチル-TEA (200:1 v/v)*

a. 濃塩酸

\* (訳者注: 体積比) \*\* (訳者注: トリエチルアミン)

## 問い

34-1. 試料中のARとBCGのppmで表した濃度はいくらか。

34-2. 分離は順相液体クロマトグラフィー(LC)モード<sup>\*</sup>で行われていることに留意せよ。色素の構造を考慮に入れると、最良の結果を得るためには、どちらの色素を初めに溶離させるとよいか。最初に溶出してくる色素のために、どの溶離液を使うとよいか。説明せよ。

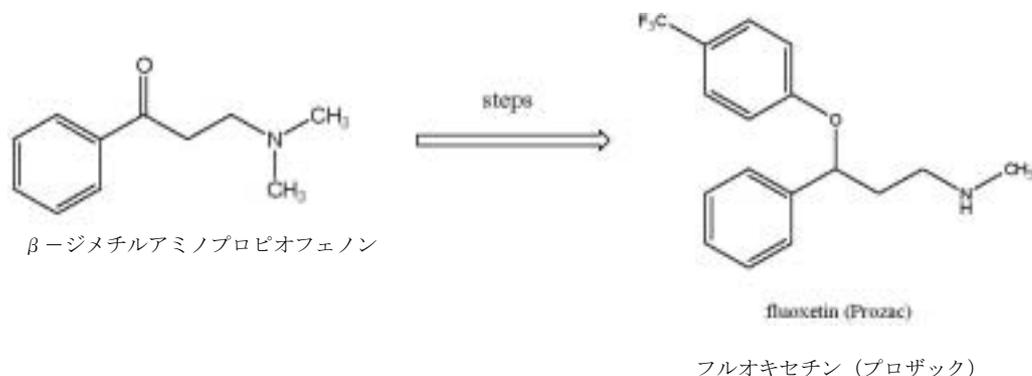
\* (訳者注: 順相液体クロマトグラフィー。極性と非極性の化合物があるとき、非極性の化合物が移動相により分配され、極性の化合物が固定相により分配されて分離される液体クロマトグラフィーのモード)

34-3. 2番目に溶出するのは、どちらの色素か。2番目の色素を溶離するために、どの溶離液を使えばよいか。説明せよ。

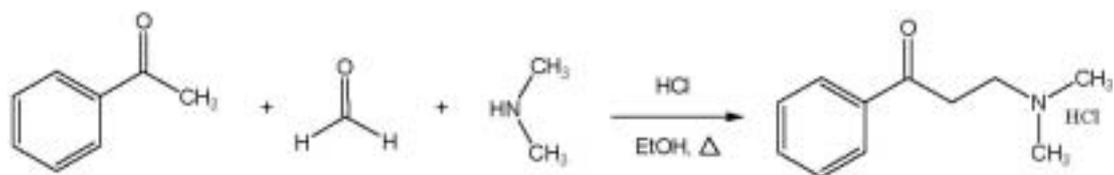
### 問題 3 5 : $\beta$ -ジメチルアミノプロピオフェノン塩酸塩の合成

#### 序文

プロザックは有名な抗うつ剤であり、またうつを軽減することができることから、“幸福の薬”としても知られている。プロザックの活性成分はフルオキセチンである。フルオキセチンは4工程にて $\beta$ -ジメチルアミノプロピオフェノンから合成される。



この標的分子は、3つ、あるいはそれ以上の出発物質をもちいたワンポット反応（ひとつの容器で行われる複数の反応）により合成することができる。ワンポット反応はマルチコンポーネント反応(MCR)としても知られている。古典的な人名反応がMCRで用いられることにより、医薬品の製造において汎用される有機化学反応となった。こうした反応は、低分子の医薬品類似化合物のライブラリー（化合物群）の構築に用いられている。例えば、マンニヒ反応は3つの合成フラグメント（注：ここでは原料と考えるとわかりやすい）からひとつの化合物を合成する「ワンポット」組み合わせ反応である。このMCRは $\beta$ -ジメチルアミノプロピオフェノンの合成にも用いることが可能で、パラホルムアルデヒドとジメチルアミン塩酸塩をアセトフェノンの存在下で混合することにより、直接 $\beta$ -ジメチルアミノプロピオフェノンが得られる。



#### 材料

アセトフェノン(R 22-36, S 26)、濃塩酸(R 23-34-37, S 26-45)、  
ジメチルアミン塩酸塩(R 22-36/37/38, S 26-36/37)、  
パラホルムアルデヒド(R 20/22-37/38-40-41-43, S 26-36/37/39-45)、  
エタノール(R 11, S 7-16)、エチルエーテル(R 12-19-22-66-67, S 9-16-29-33)、  
ヘキサン(R 11-38-48/20-51/53-62-65-67, S 9-16-29-33-36/37-61-62)、  
メタノール(R 11-23/24/25-39/23/24/25, S 7-16-36/37-45)、

酢酸エチル(R 11-36-66-67, S 16-26-33)、炭酸水素ナトリウム、アセトン  
過マンガン酸カリウム(R 8-22-50/53, S 60-61)、塩化亜鉛(Ⅱ)(R 22-34-50/53, S  
26-36/37/39-45-60-61)  
塩化鉄(Ⅲ)(R 22-38-41, S 26-39)、硝酸銀(R 34-50/53, S 26-45-60-61)  
水酸化ナトリウム(R 35, S 26-37/39-45)、アンモニア(R 34-50, S 26-36/37/39-45-61)  
2、4-ジニトロフェニルヒドラジン(R 1-11-22, S 35)、濃硫酸(R 35, S 26-30-45)

## 器具

25 mL 丸底フラスコ、50 mL 三角フラスコ、スターラー、温度調節器、マントルヒーター、  
砂、スタンド、クランプ、クランプホルダー、融点測定器、キャピラリー、かくはん子、  
還流冷却器、ホース、ブフナー漏斗、吸引瓶、ガラス棒、ろ紙、100 mL ビーカー、TLC プ  
レート(シリカゲル 60 F<sub>254</sub>, 層厚: 250 μm, ガラス板上に固定)、マイクロシリンジ、フ  
タ付きの展開層、紫外線ランプ

## 実験手順

ドラフトの中でアセトフェノン 2 mL、ジメチルアミン塩酸塩 0.65 g、及びパラホルムアル  
デヒド 1.76 g を25 mL 丸底フラスコに入れる。このフラスコに 4 mL の 95% エタノー  
ルを加えた後に、40 μL の濃塩酸を加える。かくはん子を入れ、フラスコに還流冷却器を  
取り付けた後、あらかじめ120℃に加熱した砂浴にフラスコを入れ、混合物を2時間加熱還  
流する。反応混合物をすこし冷却し(50-80℃まで)、小さな三角フラスコに移す(注ぎ入  
れること、生成物がピペット内で固まることがあるので、ピペットを用いないこと)。こ  
のフラスコにアセトン16 mLを加えた後、室温まで冷却し、ガラス棒で十分にかくはんする。  
混合物を氷浴につけて、完全に結晶化させた後に、吸引瓶につけたブフナー漏斗を用いて  
ろ過し、固体を4 mL のアセトンで洗う(最後にフラスコに残った固体を移すために 1 mL の  
アセトンを用いてもよい)。漏斗上で最低20分間、生成物を乾燥させた後、生成物の質  
量を測定し、融点を測る。

TLC で展開するために、塩になっていないアミンを炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて有  
機層に抽出する。まず、約0.1 g の生成物を蒸留水に溶解し、溶液を小さな分液漏斗に移  
す。次に、有機溶媒としてエチルエーテルを加え、水層を炭酸水素ナトリウム水溶液を用  
いて中和する。液性の確認にはpH 試験紙を用いること。このようにして、TLC用の有機層  
を得る。TLCの展開は、酢酸エチル：ヘキサン(体積比 2：1)または、酢酸エチル：  
メタノール(体積比 2：1)を用いて行うこと。

## 定性試験

以下の試験を行い、観察結果を報告せよ。

### 1) バイヤー試験(過マンガン酸カリウム): アルケン及びアルキン

(\*この試験は多くのオレフィン、またはアセチレン官能基の存在を明らかにするのに有用  
である)

生成物30 mgを2 mLの水に溶解した溶液に、0.1 M 過マンガン酸カリウム水溶液を滴下した時  
の、結果を報告せよ。

## 2)ルーカス試験:アルコール

(\*この試験は低分子量の第一級、第二級、及び第三級アルコールを識別するのに有用である)

塩化亜鉛136 gを濃塩酸89 mLに氷冷しながら溶解し、ルーカス試薬を調製する。次に、試験管に30 mgの生成物を入れ、ルーカス試薬2 mLを加える。不溶性の塩化アルキルが生成するには時間がかかり、塩化アルキルは溶液層、あるいは乳濁液となるので注意すること。

## 3)塩化鉄試験:フェノール

(\*この試験はフェノールを識別するのに有用である)

水2 mL、またはエタノールと水の混合溶媒2 mLに30 mgの生成物を溶かし、最大3滴の2.5%塩化鉄水溶液を加える。フェノールが存在する場合、たいてい赤、青、紫、あるいは緑色に呈色する。エノールが存在する場合には赤、紫、あるいは茶褐色に呈色する。

## 4)トレンス試薬(銀-アンモニア錯イオン):アルデヒド

(\*この試験はアルデヒドをケトン、あるいは他のカルボニル化合物と識別するのに有用である)

きれいな試験管に5%硝酸銀水溶液2 mL、および10%水酸化ナトリウム水溶液1滴を加える。よく振り混ぜながら、暗色の酸化銀の沈殿がちょうど溶解するまで2 M水酸化アンモニウム溶液を1滴ずつ加える。調製した試薬全量を使い、(液体の試料を一滴または)、生成物30 mgを加え、試験管を振り混ぜて混合し、室温にて20分間放置する。何もおこらない場合には試験管を、水を入れたビーカー中にて35°C、5分間加熱する。

注) トレンス試薬をそのまま保存すると爆発性の物質が生成する可能性があるため、必ず実験直前に調製する。反応液も危険なので保管しない。

## 5)2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試験:アルデヒド及びケトン

(\*この試験はアルデヒドとケトンを識別するのに有用である)

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン3 gを15 mLの濃硫酸に溶解し、この溶液を水20 mLと95%エタノール70 mLの混合溶媒によくかくはんしながら加えて2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬を調製する。100 mgの固体生成物を95%エタノール2 mLに溶解し、この溶液をジニトロフェニルヒドラジン試薬2 mLに加えて、試験管をよく振り混ぜる。もし沈殿が直ちに生成しない場合には、溶液を室温にて15分間放置する。

## 結果

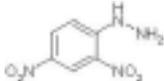
一 試薬及び生成物 (計算の過程も示せ)

試薬 (化合物名)	分子量 (g/mol)	使用したグラム数 (あるいは mL)	使用した mmol 数	当量	物理的性質
生成物 [分子量 = _____ g/mol] 重量: _____ g 収率: _____ %					

一 融点: \_\_\_\_\_ °C (測定値)

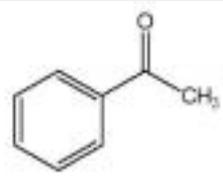
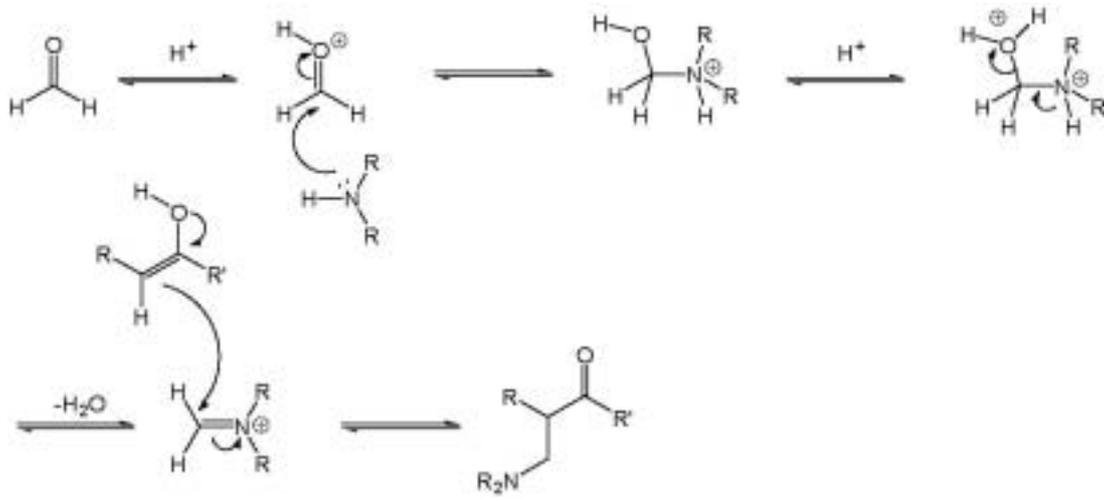
\_\_\_\_\_ °C (文献値)

一  $R_f$  値 ( $R_f$  値およびそれぞれのスポットの大きさ、及び形状を記録せよ)  
(計算の過程も示せ)

試験試薬	試験結果	
	観測結果	予想された結果
1) $\text{KMnO}_4$ (バイヤー試験)		
2) $\text{HCl}$ , $\text{ZnCl}_2$ (ルーカス試験)		
3) $\text{FeCl}_3$ (塩化鉄溶液)		
4) $\text{AgNO}_3/\text{NaOH}/\text{NH}_3$ (トレンス試薬)		
5) 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試験 		

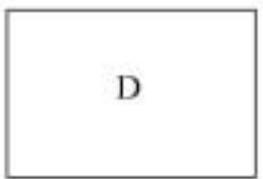
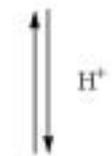
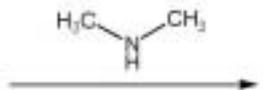
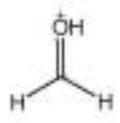
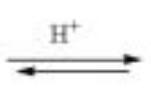
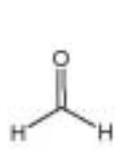
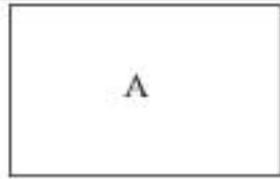
## 問

マンニヒ反応の一般的な反応機構の代表例を以下に記す。反応全体を段階的に説明せよ。試験で行われた反応について機構 (すなわち、電子の“押し出し”) を記述せよ。

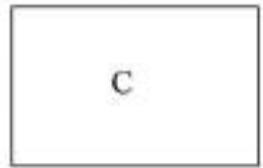


keto-enol tautomerism

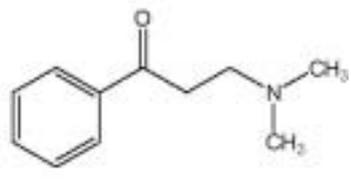
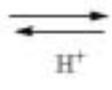
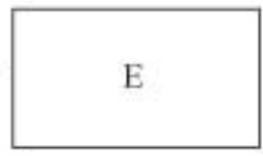
ケト-エノール互変異性



+ H<sub>2</sub>O



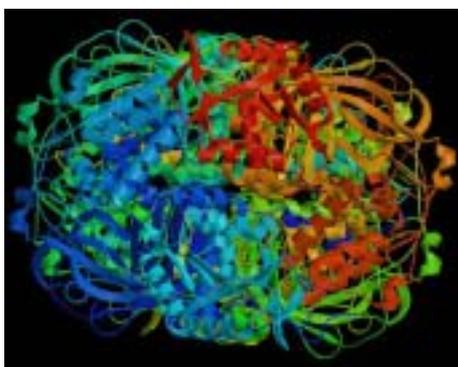
A + D



### 問題36：カタラーゼの酵素反応速度

#### 緒言

触媒反応は、化学および生物学における中心的概念であり、生命および工業プロセスにおいて本質を成すものである。酵素は生化学反応の触媒である。この実験ではジャガイモ中のカタラーゼによる過酸化水素の分解( $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ )のミカエリスメンテン型の反応速度を調べる。カタラーゼはその非常に速い反応速度で有名である。カタラーゼ1分子は1秒間に4000万個の過酸化水素分子を分解することが出来る。このような速い反応速度は活性酸素種の除去および酸化的環境における細胞成分の保護に必要である。下に示した図はX-線構造解析で決められた大腸菌から得られたカタラーゼ3次元構造である。



発生した酸素ガスの物質量はビュレットを用いた体積測定あるいは密閉された反応容器中の圧力変化から決定出来る。反応速度は単位時間に発生する酸素の物質質量として表される。酵素(E)は基質(S)と結合し速度定数 $k_1$ で酵素-基質結合体(ES)を形成する。ESは速度定数 $k_2$ で解離しEとSに戻るか、速度定数 $k_3$ で生成物(P)になる。定常状態のESは以下の速度式に従って決定することが出来る。

$$d[\text{ES}]/dt = k_1([\text{E}]_{\text{tot}} - [\text{ES}])[\text{S}], \quad \text{where } [\text{E}]_{\text{tot}} = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

$$-d[\text{ES}]/dt = k_2[\text{ES}] + k_3[\text{ES}]$$

$$[\text{S}]([\text{E}]_{\text{tot}} - [\text{ES}])/[\text{ES}] = (k_2 + k_3)/k_1$$

$$d[\text{ES}]/dt = k_1([\text{E}]_{\text{tot}} - [\text{ES}])[\text{S}], \quad \text{ここで } [\text{E}]_{\text{tot}} = [\text{E}] + [\text{ES}]$$

$$-d[\text{ES}]/dt = k_2[\text{ES}] + k_3[\text{ES}]$$

$$[\text{S}]([\text{E}]_{\text{tot}} - [\text{ES}])/[\text{ES}] = (k_2 + k_3)/k_1$$

$(k_2 + k_3)/k_1$ はミカエリスメンテン定数 $K_M$ と定義される

[ES]の最後の式を解くと  $[\text{ES}] = [\text{E}][\text{S}]/(K_M + [\text{S}])$ が与えられる。

$v$  を酵素の発生の初速度とする： $v = k_3[\text{ES}]$

もし酵素が全てESで存在すると、 $v$  は最大値  $V_{\max} = k_3[E]_{\text{tot}}$  に近づく  
 これらの式から、ミカエリス-メンテンの式が得られる。

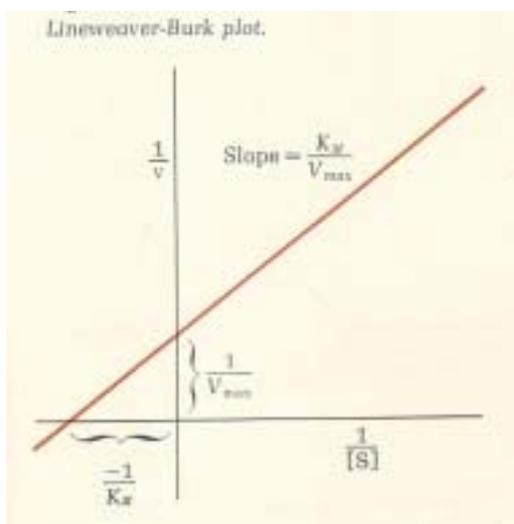
$$v = V_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

$$v = V_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

$K_M$  が  $v = V_{\max}/2$  における  $[S]$  であることは明確である。ミカエリス-メンテンの式の逆数  
 を取るとよく知られているラインウイーバー-バークの式を得ることが出来る。この式  
 は化学で最もよく使われる式の一つである。

$$1/v = (K_M/V_{\max})(1/[S]) + 1/V_{\max}$$

$$1/v = (K_M/V_{\max})(1/[S]) + 1/V_{\max}$$

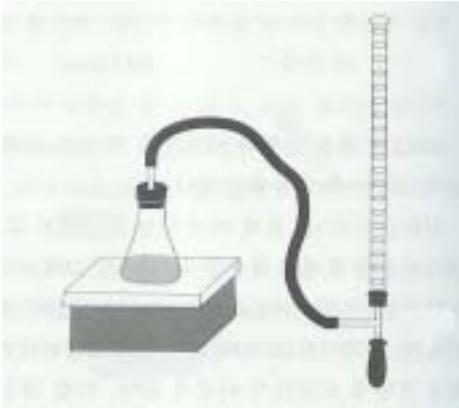


試薬

過酸化水素(R 34, S 28-36/39-45), 新鮮なジャガイモ, カタラーゼ

器具

ミキサー、氷浴、沸騰した湯浴



### 手順

1. 30%の過酸化水素水を脱イオン水で薄めて0.5、1、2、3、4、6%の過酸化水素を調製する。
2. ジャガイモ数切れをほぼ同じ重さの水と混ぜてジャガイモジュースを作る。チーズクロスを使いジュースを絞る。その後氷浴にジュースを入れたままにする。
3. 1.で用意した希釈過酸化水素水30mLにそれぞれ2mLのジャガイモジュースを加え振る。比較対照として30mLの脱イオン水を用いる。
4. 以下に示された装置（上の図）を使用して、発生した酸素の体積を測定する。ゴム球でシャボン玉を作り、室温である体積(例えば20 mL)の酸素ガスを作るのに必要な時間を測定する。
5. 酵素を変性されるために沸騰した温浴で10分間加熱したジャガイモジュースを用い、6%過酸化水素水溶液で同じ実験を行う。
6. もし純粋なカタラーゼが用意できれば、既知濃度(例えば1ミリモル)のカタラーゼを使用して、全ての実験を繰り返す。

### 問題

- 36-1. 過酸化水素 [S]の濃度を計算せよ。
- 36-2. それぞれの[S]に対し与えられた時間で生成した酸素の物質を計算せよ。
- 36-3. それぞれの[S]における $v$ を計算せよ。
- 36-4. [S]に対して $v$ をプロットして極大値に極大値に近づくか確認せよ。
- 36-5.  $K_M$ と $V_{max}$ を求めるためにラインウィーバーバークプロットを作成せよ。
- 36-6. もし $[E]_{tot}$ が分かれば $V_{max} = k_3 [E]_{tot}$ から $k_3$ が計算できる。カタラーゼの1秒あたり代謝回転数はいくらか。