



化学グランプリ 2018

一次選考問題

2018年7月16日（月・祝）

13時30分～16時（150分）

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまって下さい。
3. 問題冊子は34ページ、解答用マークシートは1枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は**1**から**4**まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄はQ1からQ133まであり、問題**1**から**4**まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本問題の無断複製・転載を禁じます

なお本文中で特に指定がない場合は、下記の数値を用いること。

また、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

(例) $J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = J / (\text{K} \cdot \text{mol})$

原子量：

H: 1.00、C: 12.0、O: 16.0、Si: 28.1

アボガドロ定数 (N_A) : $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

真空中の光速 (c) : $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使って下さい。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消して下さい。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

- ① 水 ② 氷 ③ 水蒸気

氷を選ぶ場合 :

Q1	①	●	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

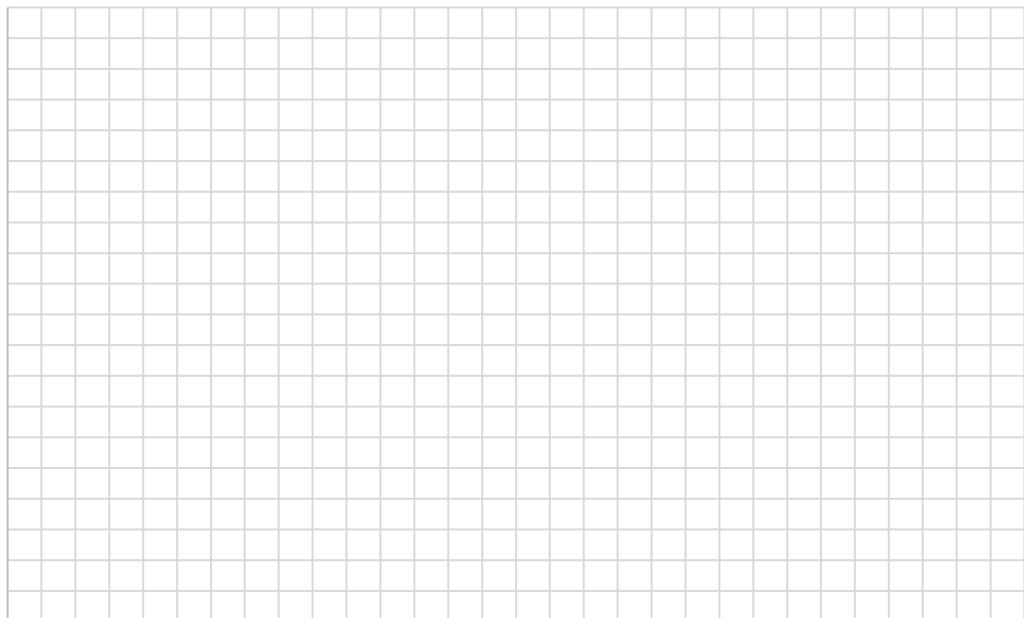
(問題文) ・・・ の値は **Q2** . **Q3** $\times 10^{**Q4** \cdot **Q5**}$ である。

問イ **Q2** ~ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

9.4×10^7 と答える場合 :

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	●	⑩
Q3	①	②	③	●	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	●
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	●	⑧	⑨	⑩

以下の方眼紙は自由に使ってよい。



1

次の文章を読み、以下の問（問ア～ネ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄：[Q1]～[Q44]

レモンやお酢が酸っぱいのは [Q1] と呼ばれる物質が含まれるからである。アレニウス (S. A. Arrhenius) は、[Q1] とは水に溶けて [Q2] を放出する物質であり、アルカリとは水にとけて [Q3] を放出する物質であると定義した。[Q2] の濃度が 0.10 mol L^{-1} である水溶液は [Q1] 性であるが、 $0.0000010 \text{ mol L}^{-1}$ ($= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) の水溶液は中性に近い水溶液である。

この [Q2] の濃度を表わす方法に水素イオン指数 pH ($= -\log_{10}[\text{H}^+]$) というものがある。 $[\text{H}^+]$ は H^+ のモル濃度である。例えば [Q2] の濃度が $0.0000010 \text{ mol L}^{-1}$ ($= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) のとき、この水溶液の pH は [Q4] になる。高校の教科書では pH の値は主に [Q5] から 14 の範囲で扱っていて、 25°C では pH が [Q6] より大きい値の水溶液はアルカリ性である。

また、ブレンステッド (J. N. Brønsted) は、 H^+ を相手に与える分子やイオンを酸と、 H^+ を相手から受け取る分子やイオンを塩基と定義した。

例えば、塩化水素を水に溶かしたとき、式(1)のような反応が起こっている。塩化水素が水素イオン (H^+) と塩化物イオン (Cl^-) に電離し、式(1)から、塩化水素分子は H^+ を水分子に与えたことになる。つまり、塩化水素分子は酸で水分子は塩基ということになる。



また、酢酸を水に溶かしたとき、式(2)の反応が起こっている。この反応は酢酸分子 (CH_3COOH) から水素イオンが水分子 (H_2O) に移る反応と同時に、酢酸イオン (CH_3COO^-) がオキソニウムイオン (H_3O^+) から水素イオンを受け取って酢酸分子になる反応も起こっている。



このような可逆反応において、正反応と逆反応の速度が同じになると、反応に登場する分子やイオンの濃度は一定の値になって変化しなくなる。この状態を平衡状態と呼ぶ。

式(2)の反応が平衡状態のとき、温度が一定ならば、式(3)で示される K_a は一定の値を取り、これを電離定数と呼ぶ。各分子やイオンのモル濃度は [] を用いて表している。例えば、酢酸分子のモル濃度は $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ である。また、オキソニウムイオン (H_3O^+) は水素イオンで表記する。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3)$$

$C \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ の酢酸水溶液を調製したとき、電離して生じた水素イオン濃度を $x \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$ とすると式(3)は以下のように表すことができる。

$$K_a = \frac{\boxed{\text{Q7}}}{\boxed{\text{Q8}}} \quad (4)$$

このとき、もし、 C に比べて x が無視できるほど小さいとき、式(4)は次のように近似できる。

$$K_a = \frac{x^2}{C} \quad (5)$$

$10^{-1.00} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液において式(5)の関係が成り立つとき、 25°C における酢酸の K_a の値が $10^{-4.76}$ であるとすると、 25°C における $10^{-1.00} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液中の酢酸イオンの濃度は $10^{-[\text{Q9} \cdot \text{Q10} \cdot \text{Q11}]}$ である、pH は $[\text{Q12}]$. $[\text{Q13}]$ $[\text{Q14}]$ である。

また、このとき式(3)から pH が 4.00 のときの水溶液中の酢酸イオンのモル濃度と酢酸分子のモル濃度の比 $(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]})$ の値は $10^{-[\text{Q15} \cdot \text{Q16} \cdot \text{Q17}]}$ となることがわかる。

25°C で $10^{-1.00} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液を 100 倍に薄めると、 $[\text{H}^+]$ はもとの水溶液の $[\text{H}^+]$ の $[\text{Q18}]$ 倍になる。

$10^{-1.00} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸水溶液に同濃度の酢酸ナトリウム水溶液を同体積混ぜたとき、その水溶液の pH の値は $[\text{Q19}]$. $[\text{Q20}]$ $[\text{Q21}]$ になる。

問ア **Q1**～**Q3** に入る適切な語句を、以下の①～⑧の中から一つずつ選びなさい。

- ① 塩 ② 酸 ③ 塩基 ④ アルカリ ⑤ OH^- ⑥ H^+ ⑦ Cl^- ⑧ CH_3COO^-

問イ **Q4**～**Q6** に入る適切な数値を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問ウ **Q7** と **Q8** に入る適切な式を、以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ① $C+x^2$ ② $C+x$ ③ C ④ $C-x$ ⑤ $C-x^2$ ⑥ x ⑦ x^2 ⑧ Cx ⑨ Cx^2

問エ **Q9**～**Q11** に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問オ **Q12**～**Q14** に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問カ **Q15**～**Q17** に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問キ **Q18** の値として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① $\frac{1}{100}$ ② $\frac{1}{10}$ ③ $\frac{1}{2}$ ④ 1 ⑤ 2 ⑥ 10 ⑦ 100

問ケ **Q19**～**Q21**に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

濃度既知の酸の水溶液を使って、濃度未知の塩基の水溶液の濃度を求める方法に中和滴定がある。この中和滴定で中和が完了したこと（中和の終点）を知るのにpH指示薬を用いることができる。

pH指示薬は、酸あるいは塩基の性質を持つ色素（有機化合物）である。例えば、フェノールフタレインでは、分子の状態とイオンの状態で色が異なる。ここで、指示薬の色素をHInで表すと、水溶液中で式(6)のような平衡状態にあると考えられる。



ここで、HInの状態では無色で、電離してIn⁻の状態で有色になるとすると、HInは弱酸と見なせるので、酸性の水溶液中では式(6)でHInが多い状態になっていて水溶液は無色であるが、塩基性の水溶液では式(6)でIn⁻が多い状態になるので水溶液は有色になる。

この平衡における電離定数は式(7)になる。

$$K_{In} = \frac{[In^-][H^+]}{[HIn]} \quad (7)$$

式(7)の両辺の逆数の常用対数をとて変形すると、

$$pH = pK_{In} + \log_{10} \frac{[H^+]}{[In^-]} \quad (pK_{In} = -\log_{10} K_{In}) \quad (8)$$

となり、[H⁺]の値が変わると**Q23**が変わる。HIn、In⁻の両方が異なる色をもつ場合でも色調の変化が観察されるが、双方の濃度比が10倍以上になると、全体がほぼ濃い側の色に見えるようになることが多い。すなわち、この場合は、**Q23** ≥ 10 であればIn⁻の色（塩基性色）が観察され、**Q23** ≤ 0.1 ではHInの色（酸性色）が観察される。その中間のpHの範囲では酸性色と塩基性色の中間の色調を示す。このpHの範囲を指示薬の変色域という。つまり、pH指示薬の変色域のpHの値は、指示薬のpK_{In}に対して、 $pK_{In} \pm [Q24]$ の範囲だとわかる。この考えでいくと、プロモフェノールブルー（pK_{In} = 3.9）の変色域は、**Q25**・**Q26**（酸性側）～**Q27**・**Q28**（塩基性側）であると予想され、これは文献値にかなり近い。

問ケ **Q22**に入る式として適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① $\frac{[HIn]}{[In^-]}$ ② $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ ③ $\frac{[H^+]}{[HIn]}$ ④ $\frac{[HIn]}{[H^+]}$ ⑤ $\frac{[HIn]}{[H^+][In^-]}$ ⑥ $\frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$
 ⑦ $\frac{[In^-]}{[H^+][HIn]}$ ⑧ $\frac{[H^+][HIn]}{[In^-]}$

問コ **Q23**に入る式として適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$ ② $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ ③ $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{HIn}]}$ ④ $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{H}^+]}$ ⑤ $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{H}^+][\text{In}^-]}$ ⑥ $\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$
⑦ $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{H}^+][\text{HIn}]}$ ⑧ $\frac{[\text{H}^+][\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$

問サ **Q24**の値として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① 0.1 ② 0.2 ③ 0.5 ④ 1 ⑤ 2 ⑥ 5 ⑦ 10

問シ **Q25**と**Q26**に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問ス **Q27**と**Q28**に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

この指示薬は中和滴定の終点を見極めるのに使われるだけでなく、濃硫酸のような溶媒の水が少なくて水素イオンが電離していないような場合や、水でない溶媒中での酸性の度合いを表す方法にも使われる。

水ではない溶媒に酸 HA が溶けているところへ、弱塩基である指示薬を加えると、HA から指示薬 B に水素イオン (H⁺) が付く。

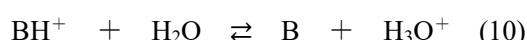


このとき、 $\frac{[\text{BH}^+]_0}{[\text{B}]_0}$ (₀を添えることで水ではない溶媒中での濃度という意味にしている) という比

の大きさから HA の酸としての強さを知ることができる。この比はいくつかの方法で測定することができる。では、この数値が水溶液中での水素イオン濃度の大小で示す酸性の度合いとどのような関係であるかを考えてみよう。

この指示薬 B の水溶液中での以下の式(10)の平衡における平衡定数に $\frac{[\text{BH}^+]_0}{[\text{B}]_0}$ をかけることで、HA の酸としての強さを水溶液中の水素イオン濃度の大小に置き換えようとしたのがハメット (L. P. Hammett) の酸度関数 (H_0) である。

以下の式(10)は酸である**Q29**の水中での電離平衡とみなすことができる。



この式(10)の電離定数は式(3)と同様に考えると以下のようになる。

$$K_a = \boxed{Q30} \quad (11)$$

この K_a に $\frac{[BH^+]_0}{[B]_0}$ をかけると式(12)になる。

$$h_0 = K_a \times \frac{[BH^+]_0}{[B]_0} \quad (12)$$

式(12)の両辺の逆数の常用対数をとると式(13)になり、これを酸度関数 (H_0) と呼ぶ。酸度関数は水がない状態での酸の強さを示す。

$$H_0 = -\log_{10} h_0 = pK_a - \log_{10} \frac{[BH^+]_0}{[B]_0} \quad (13)$$

100 %の硫酸の H_0 は -11.94 である。いま、指示薬として p -ニトロトルエン ($pK_a = -11.35$) を 100 %の硫酸に加えたとすると $\frac{[BH^+]_0}{[B]_0}$ は $10 \boxed{Q31} \cdot \boxed{Q32} \boxed{Q33}$ になることがわかる。また、 p -ニトロトルエンは、分子状態では無色、イオン状態では黄色であるので、100 %の硫酸中での p -ニトロトルエンの色は $\boxed{Q34}$ と推測される。

問セ $\boxed{Q29}$ に入る化学式として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① AH ② A⁻ ③ BH⁺ ④ B ⑤ A ⑥ H₂O ⑦ H₃O⁺

問ソ $\boxed{Q30}$ に入る式として適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、オキソニウムイオンは水素イオンで表現している。

- ① $\frac{[BH^+]}{[B][H^+]}$ ② $[B][H^+][BH^+]$ ③ $\frac{[H^+]}{[B][BH^+]}$ ④ $\frac{[H^+][BH^+]}{[B]}$ ⑤ $\frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$
⑥ $\frac{[B]}{[H^+][BH^+]}$

問タ $\boxed{Q31}$ ～ $\boxed{Q33}$ に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問チ $\boxed{Q34}$ に入る適切な語句を、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① 無色 ② 黄色 ③ 赤色 ④ 橙色 ⑤ 緑色 ⑥ 紫色 ⑦ 青色

この酸度関数と pH はどのような関係なのかを考えてみる。

実際には同じ濃度で溶かしているにも関わらず、溶媒が異なると溶液の中での実質的な作用が異なる。この違いを表す係数として、 γ_B を式(14)のように導入する。

$$[B]_0 = \gamma_B [B] \quad (14)$$

γ_{BH^+} も同様に定義すると、式(13)と式(14)から以下のようないかがわかる。

$$H_0 = -\log_{10} [H^+] - \log_{10} \left(\frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} \right) \quad (15)$$

ここで、この溶液を水で希釈していくと γ_B も γ_{BH^+} も 1 に近づいていくので、 H_0 と pH の関係は式(16)になる。

$$H_0 = \boxed{Q35} \quad (16)$$

この関係を示すのに酸を例に議論してきたが、塩基でも同様に考えることができるか検討してみる。まず、式(9)を塩基 B と色素 HA における水素イオンのやりとりを示していると見なす。



つぎに、色素 HA の水溶液中での平衡を示す式(17)を考える。



この式(17)の左向きの反応での塩基は $\boxed{Q36}$ であり、式(12)から式(15)までの変形と同様の変形を行うと式(18)が得られ、塩基の酸度関数は、この H_- で定義される。

$$H_- = \boxed{Q37} - \log_{10} \left(\frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \right) \quad (18)$$

つまり、塩基においても式(16)と同様の関係が成り立つと言える。

問ツ $\boxed{Q35}$ に入る式として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① $-pH$ ② $-\frac{1}{pH}$ ③ $-\frac{1}{10}pH$ ④ $\frac{1}{10}pH$ ⑤ $\frac{1}{pH}$ ⑥ pH ⑦ $10pH$

問テ **Q36**に入る化学式として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① AH ② A⁻ ③ BH⁺ ④ B ⑤ A ⑥ H₂O ⑦ H₃O⁺

問ト **Q37**に入る式として適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① $-\log_{10} \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]}$ ② $-\log_{10} \frac{[AH]}{[A^-]}$ ③ $-\log_{10} [H^+]$ ④ $-\log_{10} [OH^-]$
 ⑤ $-\log_{10} [A^-]$ ⑥ $-\log_{10} [OH^-][A^-][AH]$

この酸度関数は、溶液だけでなく固体の表面が持つ酸（あるいは塩基）の強さを評価することにも適用できる。とくに触媒表面の酸性はその触媒の働きと強く関係することがあり、その測定には重要な意味がある。

固体触媒の表面の酸の強度を調べる方法として、触媒を指示薬で着色する方法がある。

式(13)を用いて考えると、触媒の表面で指示薬が変色するということは、BH⁺と B の平衡が偏つて、BH⁺と B の割合が変わることを意味する。例えば、ある触媒表面で B と BH⁺が同じ濃度で存在するとき、式(13)から次の式(19)が導かれる。

$$H_o = \boxed{Q38} \quad (19)$$

この**Q38**の値を最高酸度関数と呼ぶ。したがって、このような色素を見つければ、最高酸度関数を評価することができる。実際に使える色素の種類には限りがあり、このようならちょうどよい色素を見つけることは困難だが、変色のおこる色素とおこらない色素を見つけることで、最高酸度関数の範囲を絞り込むことができる。

このことを具体的に見てみると、SiO₂-MgO という触媒は、ジシンナマルアセトンを黄色から赤色に変色するが、アントラキノンを無色から黄色にすることができない。つまり、SiO₂-MgO という触媒の最高酸度関数は表 1 から **Q39** . **Q40** $\leq H_o \leq -$ **Q41** . **Q42** と言える。

表 1 指示薬と pK_a

指示薬	変色	pK _a
メチルレッド	黄色から赤色	+4.8
ベンゼンアゾフェニルアミン	黄色から紫色	+1.5
ジシンナマルアセトン	黄色から赤色	-3.0
アントラキノン	無色から黄色	-8.2
p-ニトロトルエン	無色から黄色	-11.35

同様に SiO₂-ZrO₂ の最高酸度関数を調べると $-11.35 < H_o \leq -8.2$ であることがわかっている。この二つの触媒を使って 2-プロパノールの脱水反応を行ったところ、酸として強い**A**の方が同じ温度での反応速度が 2 倍も大きかった。このことから、この脱水反応は**B**の 2-プロパノールへの付加が律速ないし速度に強く影響していると考えられる。また、**A**における**Q44** の割合を

変えても最高酸度関数は変化しなかったことから、**Q44**の割合は**B**の2-プロパノールへの付加には関係ないとわかる。

問ナ **Q38**に入る式として適切なものを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

- ① $pK_a - \log_{10} [H^+]$ ② $pK_a - \log_{10} [OH^-]$ ③ $pK_a - \log_{10} [H^+][OH^-]$
④ pK_a ⑤ $pK_a + \log_{10} [H^+]$ ⑥ $pK_a + \log_{10} [OH^-]$ ⑦ $pK_a + \log_{10} [H^+][OH^-]$

問ニ **Q39**～**Q42**に入る適切な数を、以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問ヌ **A**と**B**にあてはまる語句の組み合わせとして適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q43**

- ① **A** : SiO₂-MgO **B** : H⁺
② **A** : SiO₂-MgO **B** : OH⁻
③ **A** : SiO₂-MgO **B** : H₂O
④ **A** : SiO₂-MgO **B** : H₃O⁺
⑤ **A** : SiO₂-ZrO₂ **B** : H⁺
⑥ **A** : SiO₂-ZrO₂ **B** : OH⁻
⑦ **A** : SiO₂-ZrO₂ **B** : H₂O
⑧ **A** : SiO₂-ZrO₂ **B** : H₃O⁺

問ネ **Q44**に入る化学式として適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① H ② ZrO₂ ③ MgO ④ H⁺ ⑤ OH⁻ ⑥ O

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～オ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄：[Q45]～[Q77]

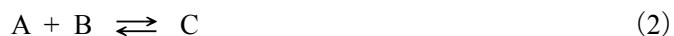
私たちは、空気のおよそ 21%を占める酸素分子（O₂）を、意識することなく肺へと吸い込むことで生きている。肺から血液中に取り込まれた O₂は、赤血球に含まれるヘモグロビン（Hb）という O₂運搬タンパク質と結合し、動脈を通って末梢の組織に運ばれる。また、筋肉には O₂を貯蔵するタンパク質であるミオグロビン（Mb）が多量に存在しており、筋肉を取り囲む血管にたどり着いた O₂結合型 Hb から Mb へ O₂が供給される。Mb に O₂を渡した Hb は静脈血を通じて肺へと戻り、再び O₂と結合する。つまり、Hb は O₂の結合・解離という二つの相反する現象をうまく制御することで、Mb への O₂運搬を可能にしている。それでは、化学平衡論を利用して、Hb から Mb への O₂運搬に関する特徴を考えてみよう。

問ア 以下の文章を読んで、[Q45]～[Q48]にあてはまる最も適切なものをそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

Hb や Mb は [Q45] を有する金属結合タンパク質で、[Q45] は O₂を結合・解離する部位として機能する。Mb は一分子あたりに一つの O₂を結合することができるため、O₂結合型 Mb (Mb・O₂) が形成する反応式は次のように表すことができる。



一般的に式 (2) のように表される会合反応を記述する際、よく用いられるパラメータの一つに解離定数 K があり、式 (3) のように定義される（問題1の電離定数 K_a は酸解離定数とも呼ばれており、解離定数の一種である）。



$$K = \frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{C}]} \quad (3)$$

そこで、Mb への O₂結合を表す式 (1) の解離定数を K_{Mb} とすると、 K_{Mb} は [Q46] と表され、すべての Mb 分子のうち、O₂を結合したもの (Mb・O₂) の割合 (f_{MbO_2}) は [Q47] と表すことができる。よって、 f_{MbO_2} を O₂濃度に対してプロットすると（酸素解離曲線と呼ばれる）、O₂濃度の増加にともなって、O₂結合型 Mb の割合は [Q48] のように増加する。

[Q45]

- ①コバルトイオン ②亜鉛イオン ③鉄イオン ④銅イオン ⑤カルシウムイオン

Q46

$$\textcircled{1} \frac{[\text{Mb}][\text{O}_2]}{[\text{Mb}\cdot\text{O}_2]}$$

$$\textcircled{2} \frac{[\text{Mb}\cdot\text{O}_2]}{[\text{Mb}][\text{O}_2]}$$

$$\textcircled{3} \frac{[\text{Mb}]+[\text{O}_2]}{[\text{Mb}\cdot\text{O}_2]}$$

$$\textcircled{4} \frac{[\text{Mb}\cdot\text{O}_2]}{[\text{Mb}]+[\text{O}_2]}$$

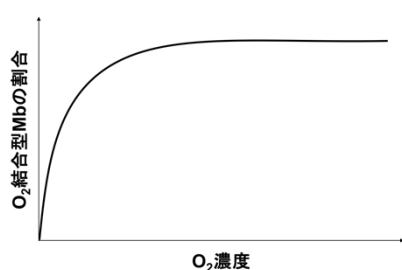
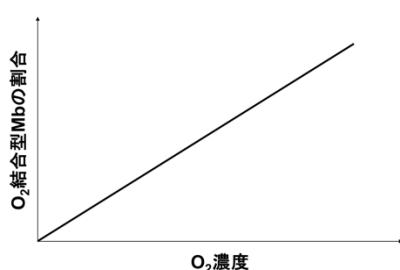
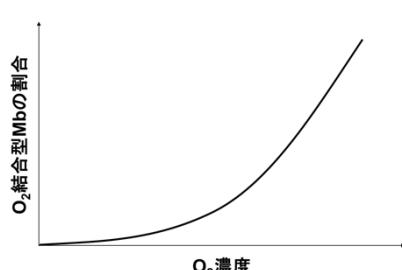
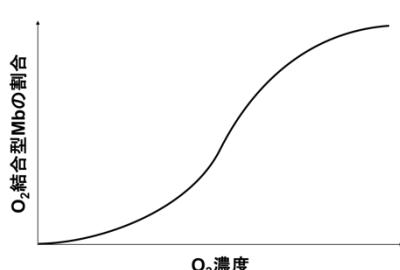
Q47

$$\textcircled{1} \frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{Mb}}\cdot[\text{O}_2]}$$

$$\textcircled{2} K_{\text{Mb}}\cdot[\text{O}_2]$$

$$\textcircled{3} \frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{Mb}}+[\text{O}_2]}$$

$$\textcircled{4} \frac{K_{\text{Mb}}+[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]}$$

Q48**①****②****③****④**

問イ 以下の文章を読んで、**Q49**～**Q56**にあてはまる最も適切なものをそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

次に、Hb の酸素解離曲線を表す式を導出してみよう。Hb は四つのタンパク質（サブユニット）からなる四量体で、各々のサブユニットは Mb と非常に類似した構造を有する（図 1）。Mb と同様に、Hb の各々のサブユニットは一分子の O₂を結合できるので、一つの Hb には四つの O₂まで結合することが可能である。

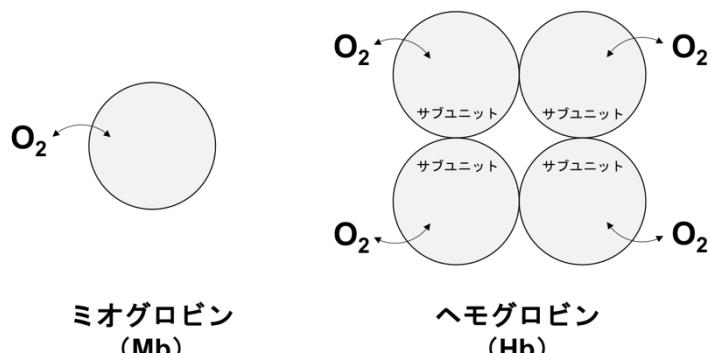
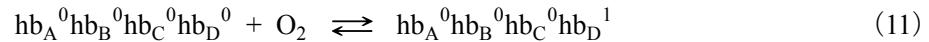
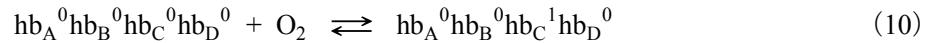
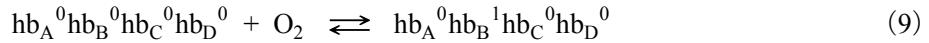
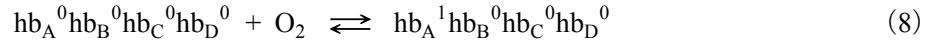


図 1 Mb および Hb の酸素結合様式の模式図

よって、Hb に O₂ が結合する反応は次のように表すことができる。ただし、Hb の右肩に示す数字は、Hb と結合している O₂ の数を示す。



それではまず、一分子の Hb に一分子の O₂ が結合する反応 (4) について考えてみよう。O₂ の結合に対して、四つのサブユニットは同じように振る舞うと仮定し、それぞれを hb_A, hb_B, hb_C, hb_D と名付けると、式 (4) は以下の四つの反応の足し合わせとして考えることができる。



なお、サブユニットに結合している O₂ の数を、各々のサブユニットの右肩に示した。サブユニットと O₂ の解離定数を K_{hb} とすると、

$$\begin{aligned} K_{\text{hb}} &= \frac{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0][\text{O}_2]}{[\text{hb}_A^1 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0]} = \frac{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0][\text{O}_2]}{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^1 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0]} \\ &= \frac{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0][\text{O}_2]}{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^1 \text{hb}_D^0]} = \frac{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0][\text{O}_2]}{[\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^1]} \end{aligned} \quad (12)$$

と表すことができる。さらに、

$$[\text{Hb}^0] = [\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} [\text{Hb}^1] &= [\text{hb}_A^1 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0] + [\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^1 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^0] \\ &\quad + [\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^1 \text{hb}_D^0] + [\text{hb}_A^0 \text{hb}_B^0 \text{hb}_C^0 \text{hb}_D^1] \end{aligned} \quad (14)$$

であるから、以下の関係式を導くことができる。

$$[\text{Hb}^1] = \boxed{\text{Q49}} \times \boxed{\text{Q53}} \times [\text{Hb}^0] \quad (15)$$

同様に、O₂ を結合するサブユニットの組み合わせに注意すると、

$$[\text{Hb}^2] = \boxed{\text{Q50}} \times \boxed{\text{Q53}} \times [\text{Hb}^1] \quad (16)$$

$$[\text{Hb}^3] = \boxed{\text{Q51}} \times \boxed{\text{Q53}} \times [\text{Hb}^2] \quad (17)$$

$$[\text{Hb}^4] = \boxed{\text{Q52}} \times \boxed{\text{Q53}} \times [\text{Hb}^3] \quad (18)$$

と表すことができる。ただし、O₂の結合によって K_{hb} の値に変化はないものとする。

Q49 **Q50** **Q51** **Q52**

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc} \textcircled{1} & 1 & \textcircled{2} & 2 & \textcircled{3} & 4 & \textcircled{4} & 6 & \textcircled{5} & \frac{1}{2} & \textcircled{6} & \frac{3}{2} & \textcircled{7} & \frac{2}{3} & \textcircled{8} & \frac{1}{4} & \textcircled{9} & \frac{1}{6} \end{array}$$

Q53 ① $\frac{K_{\text{hb}}}{[\text{O}_2]}$ ② $\frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{hb}}}$ ③ $K_{\text{hb}} \cdot [\text{O}_2]$ ④ $K_{\text{hb}} \cdot [\text{O}_2]^2$

Hb に存在するすべての O₂ 結合部位に対して、O₂ が結合している割合 (f_{HbO_2}) は、

$$f_{\text{HbO}_2} = \frac{1 \times [\text{Hb}^1] + 2 \times [\text{Hb}^2] + 3 \times [\text{Hb}^3] + 4 \times [\text{Hb}^4]}{4 \times ([\text{Hb}^0] + [\text{Hb}^1] + [\text{Hb}^2] + [\text{Hb}^3] + [\text{Hb}^4])} \quad (19)$$

で表されるので、 $\frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{hb}}}$ を a とすると、 f_{HbO_2} は次のように表すことができる。

$$f_{\text{HbO}_2} = \frac{\boxed{\text{Q54}}}{\boxed{\text{Q55}}} = \boxed{\text{Q56}} \quad (20)$$

Q54 **Q55**

$$\begin{array}{cccccccc} \textcircled{1} & (1+a)^3 & \textcircled{2} & (1-a)^3 & \textcircled{3} & a \times (1+a)^3 & \textcircled{4} & (1+a)^4 \\ & & & & & & & \textcircled{5} & (1-a)^4 \\ & & & & & & & & \textcircled{6} & a \times (1+a)^4 \end{array}$$

Q56 ① $\frac{K_{\text{hb}}}{[\text{O}_2] + K_{\text{hb}}}$ ② $K_{\text{hb}} \cdot [\text{O}_2]$ ③ $\frac{[\text{O}_2]}{K_{\text{hb}} + [\text{O}_2]}$ ④ $\frac{K_{\text{hb}} + [\text{O}_2]}{[\text{O}_2]}$

問ウ 以下の文章を読んで、**Q57** ~ **Q70** にあてはまる最も適切なものをそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

それでは、Mb、および、Hb の酸素解離曲線を示すと考えられる**Q47** と **Q56** をもとにして、Hb から Mb への O₂ 運搬を説明できるだろうか？上述のように、O₂ を結合した Hb は、O₂ 濃度の低い筋肉において Mb に O₂ を渡す必要があることから、 K_{hb} (Hb のサブユニットと O₂ の解離定数) と K_{Mb} (Mb と O₂ の解離定数) が**Q57** の関係にあれば、Hb に結合した O₂ が Mb に渡ると考えられる。しかし、筋肉で O₂ を手放した Hb は、静脈を通って O₂ 濃度の高い肺へと戻り、再び O₂ を結合する必要があることも考慮しなければならない。つまり、 K_{hb}

と K_{Mb} の違いだけでは、Mb への O_2 運搬を説明できても、肺における Hb への効率的な O_2 結合を説明することができない。

Q57 ① $K_{\text{Mb}} < K_{\text{hb}}$ ② $K_{\text{Mb}} > K_{\text{hb}}$ ③ $K_{\text{Mb}} = K_{\text{hb}}$

そこで、Hb の O_2 運搬について、モノー (J. Monod)、ワイマン (J. Wyman)、シャンジュー (J. P. Changeux) の三名によって提出された「MWC モデル」を少し簡略化して考察してみよう。まず、Hb には、 O_2 との親和性が高い R と O_2 との親和性が低い T の二つの状態があると考える (各々の状態に結合している O_2 の数を上付きの添字で表す)。次に、R⁰ と T⁰ は独立しているわけではなく、互いに以下のようない平衡関係が成立すると仮定する。

$$\text{R}^0 \rightleftharpoons \text{T}^0 : \text{平衡定数 } K_0 = \frac{[\text{T}^0]}{[\text{R}^0]} \quad (21)$$

さらに、R 状態、あるいは、T 状態にある Hb のサブユニットと O_2 との解離定数を、それぞれ K_R 、および、 K_T とし、**Q49** ~ **Q53** を算出した際と同じように考えると、以下の式が成立する。ただし、 O_2 の結合によって、 K_R や K_T の値に変化はないものとする。

$$[\text{R}^1] = \boxed{\text{Q58}} \times \boxed{\text{Q62}} \times [\text{R}^0] \quad [\text{T}^1] = \boxed{\text{Q58}} \times \boxed{\text{Q63}} \times [\text{T}^0] \quad (22)$$

$$[\text{R}^2] = \boxed{\text{Q59}} \times (\boxed{\text{Q62}})^2 \times [\text{R}^0] \quad [\text{T}^2] = \boxed{\text{Q59}} \times (\boxed{\text{Q63}})^2 \times [\text{T}^0] \quad (23)$$

$$[\text{R}^3] = \boxed{\text{Q60}} \times (\boxed{\text{Q62}})^3 \times [\text{R}^0] \quad [\text{T}^3] = \boxed{\text{Q60}} \times (\boxed{\text{Q63}})^3 \times [\text{T}^0] \quad (24)$$

$$[\text{R}^4] = \boxed{\text{Q61}} \times (\boxed{\text{Q62}})^4 \times [\text{R}^0] \quad [\text{T}^4] = \boxed{\text{Q61}} \times (\boxed{\text{Q63}})^4 \times [\text{T}^0] \quad (25)$$

Q58 **Q59** **Q60** **Q61**

① 1 ② 2 ③ 4 ④ 6 ⑤ $\frac{1}{2}$ ⑥ $\frac{3}{2}$ ⑦ $\frac{2}{3}$ ⑧ $\frac{1}{4}$ ⑨ $\frac{1}{6}$

Q62 **Q63**

① $\frac{K_R}{[\text{O}_2]}$ ② $\frac{[\text{O}_2]}{K_R}$ ③ $K_R \cdot [\text{O}_2]$ ④ $K_R \cdot [\text{O}_2]^2$ ⑤ $\frac{K_T}{[\text{O}_2]}$ ⑥ $\frac{[\text{O}_2]}{K_T}$ ⑦ $K_T \cdot [\text{O}_2]$ ⑧ $K_T \cdot [\text{O}_2]^2$

これらを利用して、 $\frac{[\text{O}_2]}{K_R} = a$ 、および、 $\frac{K_R}{K_T} = c$ とすると、 f_{HbO_2} は次のように表される。

$$f_{\text{HbO}_2} = \frac{1 \times [\text{R}^1] + 2 \times [\text{R}^2] + 3 \times [\text{R}^3] + 4 \times [\text{R}^4] + 1 \times [\text{T}^1] + 2 \times [\text{T}^2] + 3 \times [\text{T}^3] + 4 \times [\text{T}^4]}{4 \times ([\text{R}^0] + [\text{R}^1] + [\text{R}^2] + [\text{R}^3] + [\text{R}^4] + [\text{T}^0] + [\text{T}^1] + [\text{T}^2] + [\text{T}^3] + [\text{T}^4])}$$

$$= \frac{\boxed{\text{Q64}} + K_0 \times \boxed{\text{Q66}}}{\boxed{\text{Q65}} + K_0 \times \boxed{\text{Q67}}} \quad (26)$$

Q64 **Q65**

- ① $(1+a)^3$ ② $(1-a)^3$ ③ $a \times (1+a)^3$ ④ $(1+a)^4$ ⑤ $(1-a)^4$ ⑥ $a \times (1+a)^4$

Q66 **Q67**

- ① $(1+ac)^3$ ② $(1-ac)^3$ ③ $ac \times (1+ac)^3$ ④ $(1+ac)^4$ ⑤ $(1-ac)^4$ ⑥ $ac \times (1+ac)^4$

ここで、R状態の方がT状態よりもO₂との親和性が高いことから、cは非常に**Q68**と考えることができるため、 f_{HbO_2} は次の式で表される。

$$f_{\text{HbO}_2} = \frac{a}{(1+a) + \boxed{\text{Q69}}} \quad (27)$$

Q68 ①小さい ②大きい

- Q69** ① $K_0 \left(1 + \frac{1}{a}\right)$ ② $\frac{K_0}{1+a}$ ③ $\frac{K_0}{(1+a)^2}$ ④ $\frac{K_0}{(1+a)^3}$

この結果を、 f_{MbO_2} を表す**Q47**と比較すると、O₂濃度が低い領域では、**Q69**の寄与によって、 f_{HbO_2} は f_{MbO_2} よりも小さくなる一方で、O₂濃度が高くなると、**Q69**の寄与が徐々に小さくなり、 f_{HbO_2} は f_{MbO_2} と同程度に高くなる。つまり、HbはO₂濃度の高い肺でO₂を効率よく結合できるのに対して、O₂濃度の低い筋肉ではO₂を解離してMbに運搬することをうまく説明できる。

例えば、筋肉、ならびに、肺での酸素分圧(O₂濃度に比例)は、それぞれ 2.6×10^3 [Pa]、および、 1.3×10^4 [Pa]程度とされているので、筋肉でのaを1、肺でのaを5としてみる。HbのサブユニットはMbと類似の構造を有している(図1)ことから、 K_R と K_{Mb} は等しいと仮定し、さらに、R⁰とT⁰の平衡定数である K_0 を仮に25とする。その結果、**Q47**と式(27)から計算される、表1の(あ)～(え)に入る数字として最も適切な組み合わせは**Q70**となる。つまり、O₂親和性に違いのある二つの状態(RとT)を考え、O₂を結合する前にはO₂との親和性の低いT⁰が優勢に存在すると仮定することで、HbからMbへのO₂運搬をうまく説明できる。

表1 各組織におけるO₂を結合したMbおよびHbの割合

肺 (a = 5)	筋肉 (a = 1)
f_{MbO_2} (あ) *	(う)
f_{HbO_2} (い)	(え)

*肺にMbはほとんど存在しないので、仮想的な値である。

Q70

- ① (あ) 0.6 (い) 0.6 (う) 0.2 (え) 0.1
 ② (あ) 0.7 (い) 0.6 (う) 0.5 (え) 0.2
 ③ (あ) 0.8 (い) 0.8 (う) 0.5 (え) 0.2
 ④ (あ) 0.9 (い) 0.7 (う) 0.4 (え) 0.3

問工 以下の文章を読んで、**Q71**～**Q73**にあてはまる最も適切なものをそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

それでは、Hb に R や T といった異なる二つの状態が本当に存在するのであろうか？それを X 線結晶構造学を駆使することで研究を進めたのが、1962 年にノーベル化学賞を受賞したペルーツ (M. F. Perutz) である。ペルーツは、O₂結合型と未結合型の Hb の結晶構造を比較することで、O₂を結合することによる Hb の構造変化（4つのサブユニットの相対的な位置が変化する）を見出した。

そこで、Hb の酸素解離曲線をより感覚的に捉えてみると、O₂親和性が高い R と低い T の二つの状態に対して、O₂が一分子ずつ結合していく様子は図 2 のように表すことができる。これまででは、R⁰ と T⁰ の間の平衡（平衡定数 : K₀）のみを考慮していたが、O₂を結合したあとも、R と T は平衡にあるはずである。

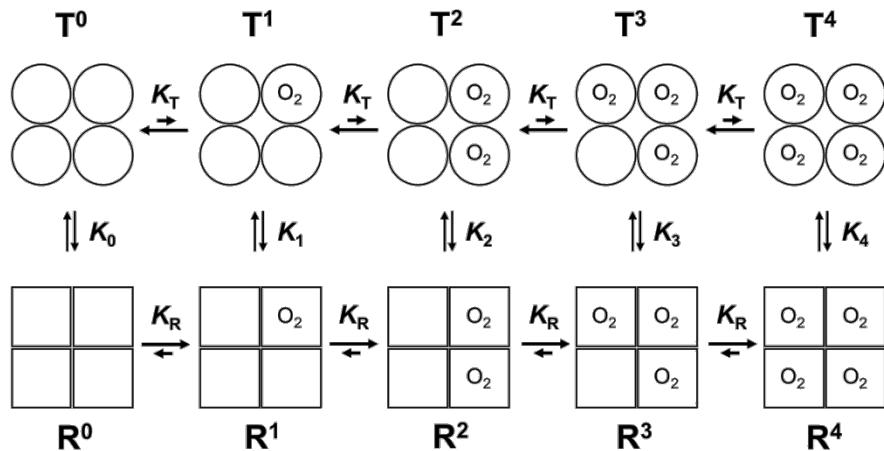


図 2 R と T の平衡を考慮に入れた Hb への O₂結合反応モデル。

なお、○と□は T および R 状態にあるサブユニットを示す。

図 2 に示したように、平衡定数 K₁～K₄を K₀と同様に定義する。O₂未結合型 Hb は T 状態、O₂結合型 Hb は R 状態として結晶化されることを考慮すると、K₀～K₄の間には**Q71**の関係が考えられる。

Q71

- ① $K_0 = K_1 = K_2 = K_3 = K_4$ ② $K_0 < K_1 < K_2 < K_3 < K_4$ ③ $K_0 > K_1 > K_2 > K_3 > K_4$

O_2 を結合する前のHbは、ほぼ全てT⁰にあると考えられる。ここで、T状態への O_2 親和性は低いと考えているものの、一分子の O_2 が結合してT¹になったとしよう。その場合、 K_0 と K_1 には大幅な違いがないと想定されるので、 O_2 親和性の高いR⁰やR¹へ変化するHb分子は極めて少ないであろう。つまり、最初の O_2 がHbに結合する反応は、非常に起こりにくい反応であると考えられる。

しかし、 O_2 濃度がさらに高くなると、T²やT³もわずかに生じると考えられ、[Q71]の関係から、R²やR³へと変化する可能性も高くなるはずである。R²やR³の O_2 親和性は高いことから、 O_2 の結合がさらに進行し、R⁴が形成すると考えられる。つまり、 O_2 濃度の増加にともなって、はじめは O_2 を結合しにくい（解離しやすい）ものの、ある程度以上の濃度になると O_2 の結合が劇的に促進されるというHbの酸素解離曲線の特徴をうまく理解することができる。

実験的に得られる酸素解離曲線からHbやMbの O_2 親和性を評価する際には、以下の近似式がよく用いられる。

$$f_{\text{MbO}_2} \text{ あるいは } f_{\text{HbO}_2} = \frac{[\text{O}_2]^n}{K_{\text{app}} + [\text{O}_2]^n} \quad (28)$$

ヒル係数と呼ばれるnは、 O_2 の結合にともなう O_2 親和性の変化（協同効果、アロステリシティ）を表し、 K_{app} は O_2 結合反応における「見かけの」解離定数を表す。Hbの場合には、 O_2 が結合すればするほど、 O_2 との親和性は高くなることから、[Q72]の式(28)によって酸素解離曲線を記述することができる。一方、Mbに O_2 が結合しても、他のMb分子と O_2 の親和性は変化しない（協同効果は見られない）ので、Mbの酸素解離曲線は[Q73]の式(28)によって説明される。

[Q72] [Q73] ① $n > 1$ ② $n = 1$ ③ $n < 1$

問才 以下の文章を読んで、[Q74]～[Q77]にあてはまる最も適切なものをそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

Hbは生体内の環境に応じて O_2 との親和性を柔軟に変化させることができる。例えば、代謝が盛んに行われている部位では、エネルギー源であるアデノシン三リン酸(ATP)産生のために多くの O_2 が必要とされるが、Hbはそのような部位に対して優先的に O_2 を供給できる。Hbによる O_2 供給のメカニズムとして、以下の（あ）～（う）に当たる語句として適切な組み合わせは[Q74]である。

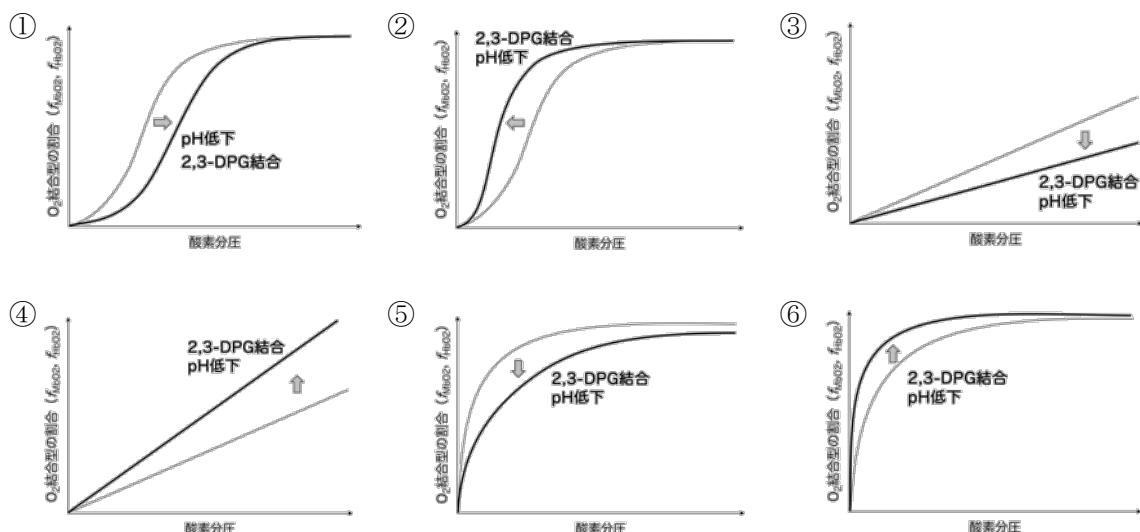
- 1 : 代謝によって生じた二酸化炭素が体液に溶け込むことで、周囲のpHが低下する。
- 2 : pHが低下すると、T状態が安定化する（水素結合の形成などによる）。
- 3 : $K_0 \sim K_4$ が（あ）なるために K_{app} が（い）し、Hbからの O_2 解離が促進される。

4 : pH低下の他にも、赤血球に多く含まれる2,3-DPG (2,3-ジホスホグリセラート) は、Hbに結合することで (う) を安定化し、O₂解離を促進することが知られている。

- Q74**
- | | | |
|-----------|--------|---------|
| ① (あ) 小さく | (い) 増大 | (う) T状態 |
| ② (あ) 小さく | (い) 減少 | (う) R状態 |
| ③ (あ) 大きく | (い) 増大 | (う) T状態 |
| ④ (あ) 大きく | (い) 減少 | (う) R状態 |

pHの低下や2,3-DPGの結合がHbの酸素解離曲線に及ぼす効果は「ボーア効果」と呼ばれ、グラフに示すと **Q75** のように表される。ちなみに、このボーア効果は、原子模型を提唱したあのニールス・ボーア (N. Bohr) の父であるクリスチャン・ボーア (C. Bohr) が見出した現象である。

- Q75**



また、羊水に囲まれている胎児は、外界の空気を吸い込むことができないため、母親から O₂ の供給を受ける。母親の血管と胎児の血管が近接している胎盤において、互いの血液が決して混ざりあうことなく、母親由来の O₂ 結合型 Hb から胎児の Hb へと O₂ が渡される。

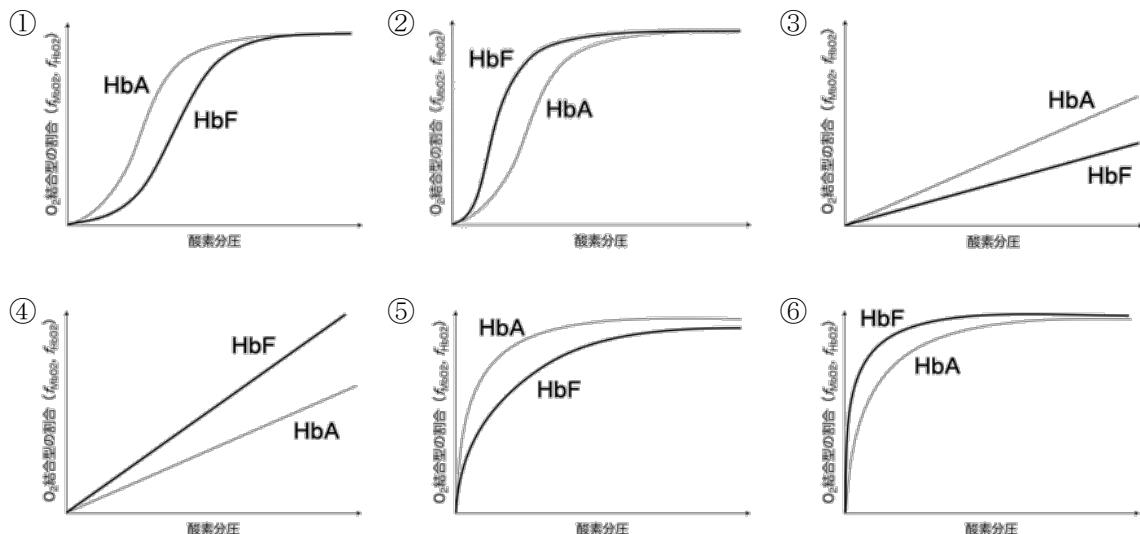
実は、胎児は成人（母親）とは少し異なる Hb をもっている。Hb は四つのサブユニットからなると述べたが、正確にいようと、成人の Hb (ヘモグロビン A, HbA) は、二つのαサブユニットと二つのβサブユニットという異なるサブユニットからなる ($\alpha_2\beta_2$)。一方で、胎児の Hb (ヘモグロビン F, HbF) は、二つのαサブユニットと二つのγサブユニットからなり ($\alpha_2\gamma_2$)、βサブユニットとγサブユニットはアミノ酸の配列が少し異なっている。βサブユニットがγサブユニットに置き換わることで、Hb への 2,3-DPG の結合は弱くなることが知られている。よって、2,3-DPG を多く含む赤血球中では、HbF と HbA の K_{app} の関係は **Q76** となり、それぞれの酸素解離曲線を示すグラフは **Q77** のように表され、O₂ 濃度が低い条件では、HbA に結合した O₂ は HbF へと効率よく移動することが可能になる。ただし、出生後一年以内にγサブ

ユニットは合成されなくなり、 β サブユニットが代わりに合成されることで、ほぼ全ての HbF は成人型の HbA に置き換わる（グロビンスイッチング）。

Q76

- ① 互いに等しい
- ② HbF の K_{app} の方が HbA のそれより小さい
- ③ HbF の K_{app} の方が HbA のそれより大きい

Q77



以上のように、Hb による O_2 運搬という非常に重要な生体反応について、化学平衡論的な見地から議論を進め、Hb に関するいくつかの興味深い特徴を紹介した。全ての生命現象は分子が関わる化学反応として取り扱うことが可能であることから、「生物」を「化学」の視点から見る面白さをこれからも感じてもらいたい。

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～ネ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄： **Q78**～**Q108**

原子番号が同じ原子でも、**Q78**の数が異なるため**Q79**の異なる原子が存在する。これらの原子のことを互いに同位体であるという。例えば、水素の同位体には**Q79**が1、2、3のものが存在し、それぞれ¹H、²H、³Hと表される。³Hには、**Q80**個の**Q78**が含まれている。同位体は多くの元素に存在し、電気的に中性であれば、**Q81**。

問ア **Q78**、**Q79**にあてはまる語句を、以下の①～⑦の中から一つずつ選びなさい。

- ① 原子量 ② 分子量 ③ 式量 ④ 陽子
⑤ 中性子 ⑥ 電子 ⑦ 質量数

問イ **Q80**にあてはまる数値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 0 ② 1 ③ 2 ④ 3 ⑤ 4 ⑥ 5

問ウ **Q81**にあてはまる記述として正しいものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 質量が等しく、電子数も同じである
② 質量は互いに異なるが、電子数は同じである
③ 質量が等しいが、電子数は互いに異なる
④ 質量も電子数も互いに異なる

問エ 水素と同様に酸素にも同位体が存在し、その中でも¹⁶O、¹⁷O、¹⁸Oは安定同位体として知られている。このことから、3種類の水素の同位体¹H、²H、³Hと3種類の酸素の同位体¹⁶O、¹⁷O、¹⁸Oから生じる水分子の種類は何通りになるか。正しいものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。**Q82**

- ① 6 ② 9 ③ 12 ④ 15 ⑤ 18 ⑥ 21

問オ 一般的に、¹Hと¹⁶Oから生じる水を軽水とよび、²Hと¹⁶Oから生じる水を重水とよぶ。

軽水と重水の融点や沸点に関する記述として正しいものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。**Q83**

- ① 重水の方が融点も沸点も高い
② 重水の方が融点も沸点も低い
③ 融点は重水の方が高いが、沸点は軽水の方が高い
④ 融点は軽水の方が高いが、沸点は重水の方が高い

同位体の中には、原子核が不安定で放射線と呼ばれる粒子や電磁波を出して壊れ、^a他の安定な原子に変わる（放射性崩壊する）ものがある。それらを放射性同位体（放射性同位元素）という。放射性崩壊は壊変ともいわれる。

放射線は、物質を透過し、物質中の原子から電子をはじき飛ばして原子をイオンにするはたらき、すなわち電離作用がある。また、写真フィルムを感光させたり、蛍光物質を光らせたり、物質に化学変化を起こさせたりする。

放射性同位体から出た放射線は、磁場の中で三つの異なる進み方をする。このうち、磁場の中で正電荷を持つ粒子のように曲がるものα線、負電荷を持つ粒子のように曲がるものβ線、直進するものをγ線という。

α線の放出は、原子核から陽子2個と中性子2個が出ていく現象である。これは**Q84**が持つ陽子と中性子が出ていく現象である。この現象はα崩壊といい、原子核は質量数が4、原子番号が2だけ小さくなる。

β線の放出は、原子核中の中性子が**Q85**に変化するとき電子が飛び出す現象である。この現象をβ崩壊(β⁻崩壊)ともいい、質量数が同じで原子番号が1だけ大きくなる。

崩壊後の原子核は不安定である場合が多く、安定な原子になるまでα崩壊やβ崩壊が起り、よりエネルギーの低い原子に変わり続ける。このとき、余分なエネルギーが電磁波として放出されることがある。これはγ線である。γ線の放出においては、原子番号も質量数も変化しない。

放射線にはこの他にも、中性子の放出である中性子線やγ線とは異なる電磁波の放出であるX線が存在する。

問力 **Q84** にあてはまる元素名を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 水素 ② ヘリウム ③ リチウム ④ ベリリウム

問キ **Q85** にあてはまる語句を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 陽子 ② 電子 ③ ニュートリノ ④ 光子

問ケ $^{235}_{92}\text{U}$ はα崩壊とβ崩壊が起きることにより、安定な $^{207}_{82}\text{Pb}$ になる。α崩壊とβ崩壊が何回起きたか。正しいものを、以下の①～⑧の中から一つずつ選びなさい。

α崩壊・・・**Q86** 回 β崩壊・・・**Q87** 回

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

問ケ 下線部aについて、「魔法数」が存在する。現在認められている魔法数は2、8、20、28、50、82、126であり、魔法数だけの陽子数や中性子数を持つと、原子核が非常に安定になることが知られている。このことから、特異的に安定と考えられる原子核として正しいものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。**Q88**

- ① ^3_2He ② $^{17}_8\text{O}$ ③ $^{41}_{20}\text{Ca}$ ④ $^{58}_{28}\text{Ni}$ ⑤ $^{118}_{50}\text{Sn}$ ⑥ $^{208}_{82}\text{Pb}$

不安定な原子からできている物質で、原子核が崩壊によって他の原子核に変わると、もとの原子核の数が半分になるまでの時間はそれぞれの原子核で決まっている。この時間を半減期という。半減期は原子核に固有の値をとる。

初めの原子核の数 N_0 、時間 t 後に壊れないで残っている原子核の数 $N(t)$ を用いて半減期との間の関係式を導いてみよう。

まず、ある原子核 1 個が時間 Δt の間に崩壊する確率を p とする。この原子核が最初の時刻 $t=0$ に N_0 個あったとすると、 Δt 後に崩壊する原子核の数は **Q89** 個である。よって、崩壊せずに残った原子核の数は $N(\Delta t) = N_0 - \boxed{\text{Q89}}$ となる。同様にして、十分な時間 $n\Delta t$ 後の崩壊せずに残った原子核の数は $N(n\Delta t) = \boxed{\text{Q90}}N_0$ と表せる。ここで、 $n\Delta t = t$ とおき、底を 2 とする

対数をとると、 $\log_2 \frac{N(t)}{N_0} = \boxed{\text{Q91}}$ が得られる。 $\log_a M^k = k \log_a M$ という関係式と、 $0 < p < 1$ 、

$-\frac{\log_2(1-p)}{\Delta t} = \frac{1}{T}$ を用いて対数を外すと $N(t) = \boxed{\text{Q92}}$ が得られる。

次に T について、底を e とする対数に変換することを考える。 e は自然対数の底とよばれ、底が 10 の常用対数と次のような関係性が成り立つ。

$$\log_e x = 2.303 \log_{10} x$$

また、底の変換に関しては、次のような関係性が成り立つ。

$$\log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a}$$

Δt を限りなく 0 に近づけることを考え、 $|x| \ll 1$ のとき、 $\log_e(1+x) = x$ と近似できることを利用し、 $\frac{p}{\Delta t} = \lambda$ (壊変定数) とおくと、 $\boxed{\text{Q93}} = \frac{1}{2}$ が得られるため、 T が半減期を表していることがわかる。

問コ **Q89** にあてはまる数式を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① pN_0 ② $\frac{p}{N_0}$ ③ $(1-p)N_0$ ④ $\frac{1-p}{N_0}$

問サ **Q90** にあてはまる数式を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① np ② p^n ③ $n(1-p)$ ④ $(1-p)^n$

問シ **Q91** にあてはまる数式を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① $-\log_2(1-p)^{\frac{t}{\Delta t}}$ ② $\log_2(1-p)^{\frac{t}{\Delta t}}$ ③ $-\log_2 \frac{t}{\Delta t}(1-p)$ ④ $\log_2 \frac{t}{\Delta t}(1-p)$

問ス **Q92** にあてはまる数式を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① $N_0 \cdot 2^{\frac{t}{T}}$ ② $N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T}}$ ③ $N_0 \cdot 2^{\frac{T}{t}}$ ④ $N_0 \cdot 2^{-\frac{T}{t}}$

問セ **Q93** にあてはまる数式を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① $e^{\lambda T}$ ② $e^{-\lambda T}$ ③ $e^{\frac{1}{\lambda T}}$ ④ $e^{-\frac{1}{\lambda T}}$

前述のように、放射性同位体の壊変する速さが同位体ごとに決まっているため、放射性同位体の存在割合を調べることによってその物質が作られたおおよその年が推定できることがある。

このような方法を同位体トレーサー法という。同位体トレーサー法の例をいくつか紹介しよう。

炭素の放射性同位体である ^{14}C は大気中の **Q94** が、地球に降り注ぐ宇宙線と反応して生成する。 ^{14}C は大気中の炭素（二酸化炭素）のおよそ $1.0 \times 10^{-10}\%$ の割合で存在し、植物の場合、光合成を通じて体内に取り込まれる。しかし、枯れたり伐採されたりして植物の活動が停止すると、 ^{14}C の取り込みも停止する。 ^{14}C は 5730 y （年）の半減期で β 線を放出して壊変し、**Q94** に変化する。したがって、ある植物の化石中に含まれる炭素のうち、 ^{14}C の割合が $6.3 \times 10^{-12}\%$ の割合で存在したとき、この植物はおよそ **Q95** 年前に活動が停止したといえる。

^{14}C の他にも、地殻中における主要元素の一つである ^{40}K を用いて堆積岩が形成された年代を推定することができる。 ^{40}K が壊変すると一部は ^{40}Ar に変化し、残りは ^{40}Ca に変化する。 ^{40}Ar に壊変するとき、軌道にある電子が原子核に取り込まれ、原子核内の陽子と反応して中性子に変わる。このような壊変を電子捕獲という。 ^{40}Ar は気体なので、堆積岩の生成過程の際に生じた ^{40}Ar は **Q96** が、堆積岩生成以降に生じた ^{40}Ar は **Q97** ため、 ^{40}K と ^{40}Ar の原子数が求められれば、年代を推定することができる。 ^{40}K が ^{40}Ar に変化するときの壊変定数を $5.8 \times 10^{-11}\text{ y}^{-1}$ 、 ^{40}K が ^{40}Ca に変化するときの壊変定数を $5.0 \times 10^{-10}\text{ y}^{-1}$ とし、測定によって ^{40}K の原子数が ^{40}Ar の原子数の 3.1 倍であったとき、この堆積岩は **Q98** 億年前に生成されたと考えられる。

問ソ **Q94** にあてはまる原子核を、以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。

- ① ^{13}B ② ^{13}N ③ ^{13}O ④ ^{14}B ⑤ ^{14}N
⑥ ^{14}O ⑦ ^{15}B ⑧ ^{15}N ⑨ ^{15}O

問タ **Q95** にあてはまる数値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 7.2×10^2 ② 1.4×10^3 ③ 2.9×10^3 ④ 1.1×10^4
⑤ 2.3×10^4 ⑥ 4.6×10^4

問チ **Q96**、**Q97** にあてはまる語句を、以下の①～④の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

ただし、同じ記号を二度用いてもよい。

- ① 大気中で反応する
② 大気中に放出される
③ 岩石中で反応する
④ 岩石中に取りこまれる

問ツ **Q98** にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。ただし、 ${}^{40}\text{K}$ の半減期を 12.5 億年とする。

- | | | | |
|-------|--------|--------|-------|
| ① 2.3 | ② 3.1 | ③ 4.7 | ④ 6.3 |
| ⑤ 9.3 | ⑥ 12.5 | ⑦ 18.8 | ⑧ 25 |

問テ 下線部 b について、大気中における ${}^{14}\text{C}$ の割合は変動する場合がある。 ${}^{14}\text{C}$ の割合が増加する要因として正しい組み合わせを、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。 **Q99**

- a 化石燃料の使用
b 核実験の実施
c 宇宙線強度の増加
- | | | | | | | |
|-----|-----|-----|--------|--------|--------|-----------|
| ① a | ② b | ③ c | ④ a, b | ⑤ a, c | ⑥ b, c | ⑦ a, b, c |
|-----|-----|-----|--------|--------|--------|-----------|

問ト 下線部 c について、地殻中の主要元素として他に酸素とケイ素が挙げられる。地殻中に含まれる酸素の全質量がケイ素の 1.7 倍であり、酸素のイオン半径がケイ素のイオン半径の 3.3 倍の大きさであるとき、次の比を最も簡単な整数比で求めなさい。ただし、イオンは球形とみなし、答えが一桁の場合、たとえば 2 なら①②のようにマークしなさい。

地殻中に含まれる酸素原子とケイ素原子の数の比 **Q100** **Q101** : 1

地殻中に含まれる酸素とケイ素の体積比 **Q102** . **Q103** $\times 10$ **Q104** : 1

今度は、壊変によって生じるエネルギー（崩壊エネルギー）について考えてみよう。

壊変によって原子核の質量が減少すると、反応の前後の質量差に相当するエネルギーが生じる。このエネルギーを核エネルギーとよぶ。アインシュタイン (A. Einstein) の相対性理論によって、核エネルギー E [J] は、静止状態において次式で示される。

$$E = \Delta m c^2$$

ここで、 Δm [kg] は、壊変前後における原子核の質量差、 c [m/s] は真空中における光の速さを表している。

例えば、原子力発電で用いられるウラン ${}^{235}_{92}\text{U}$ は熱運動と同程度の速さの中性子 ${}_0^1\text{n}$ と衝突すると、次式のような核分裂反応を起こす。



${}^{235}_{92}\text{U}$ 1 個と中性子 ${}_0^1\text{n}$ 1 個が反応すると、壊変後の質量の和は壊変前に比べて **Q105** kg 減少していることが分かる。したがって、 ${}^{235}_{92}\text{U}$ と中性子 ${}_0^1\text{n}$ が 1 mol ずつ反応するとし、この反応だけで生じるエネルギーを求めるとき、**Q106** J となる。これは、石油約 500 トンを燃やした時のエネルギーに相当するため、非常に多くのエネルギーを得られることがわかる。そのため、上記の反応で生

じる中性子は非常に速い中性子線となる。中性子線は電荷を持たないため、 α 線や β 線に比べると**Q107**。これが人体に照射されると、体内のDNA鎖を直接切断する恐れがある。また、体内の水分子を構成している水素の原子核に衝突し、弾き飛ばされた原子核が体内で様々な反応を生じるため、DNA損傷に繋がる恐れもある。

一方で、この大きなエネルギーを医療に利用できる。例えば、放射線を癌細胞に照射して死滅させることができる。癌細胞と正常細胞の放射線に対する耐性を比べると一般的に**Q108**ため、照射量を調節することにより、正常細胞の損傷を極力防ぎながら、癌細胞を死滅させることができる。このような治療のことを放射線治療という。

問ナ **Q105**にあてはまる数値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、 $^{235}_{92}\text{U}$ 、 $^{92}_{36}\text{Kr}$ 、 $^{141}_{56}\text{Ba}$ の原子核、中性子 ^1n の質量をそれぞれ、 $3.901 \times 10^{-25}\text{ kg}$ 、 $1.526 \times 10^{-25}\text{ kg}$ 、 $2.339 \times 10^{-25}\text{ kg}$ 、 $1.674 \times 10^{-27}\text{ kg}$ とする。

- ① 2×10^{-27} ② 3×10^{-27} ③ 4×10^{-27} ④ 2×10^{-28}
⑤ 3×10^{-28} ⑥ 4×10^{-28}

問ニ **Q106**にあてはまる数値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 2×10^{13} ② 3×10^{13} ③ 4×10^{13} ④ 2×10^{14}
⑤ 3×10^{14} ⑥ 4×10^{14}

問ヌ **Q107**にあてはまる語句を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 電離作用は強いが、透過力は弱い
② 電離作用も透過力も強い
③ 電離作用は弱いが、透過力は強い
④ 電離作用も透過力も弱い

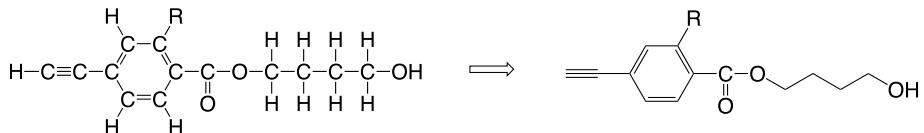
問ネ **Q108**にあてはまる文を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 正常細胞の方が、耐性が強い
② 癌細胞の方が、耐性が強い
③ 同程度の耐性である
④ どちらの耐性が強いか不明である

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～ス）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄：[Q109]～[Q133]

なお、下の図に示すように、問題中の構造式では、特に指示がない限り、炭素原子および炭素原子に結合する水素原子を省略して表記している。また、構造式中のRやEは原子や原子団を示しており、必要に応じて指示を加えている。



高校の教科書にもあるように、炭素原子6個が環状につながり正六角形をしているベンゼンと呼ばれる有機分子は、多くの有機化合物の骨格に含まれている重要なものである。この問題では、この正六角形（ベンゼン環と呼ぶ）を化学の力でどのようにして構築するかを中心に取り扱い、最後に質量分析による有機化合物の同定について考えていく。

高校の教科書では、アセチレンとよばれる炭素原子2個が三重結合でつながった有機分子が、3分子反応してベンゼン環が構築されることが紹介されている（図1）。この反応がフランスの化学者ベルテロ（M. P. E. Berthelot）によって1866年に発見されて以来、効率よく選択的に反応させるための触媒（反応進行を助ける物質）の開発が行われてきた。特に、1948年のレッペ（W. J. Reppe）による金属錯体触媒による報告以降、多くの触媒が開発されている。



図1

単純なアセチレンだけでなく、他の三重結合をもつ有機分子（プロピエン等）も同じように反応するが、このとき反応する分子の向き（図2でRの方向）によって複数の化合物が生成する。例えば、図2の三重結合をもつ有機分子を、モリブデン（Mo）を含む触媒で反応させると2種類の化合物が生成する。

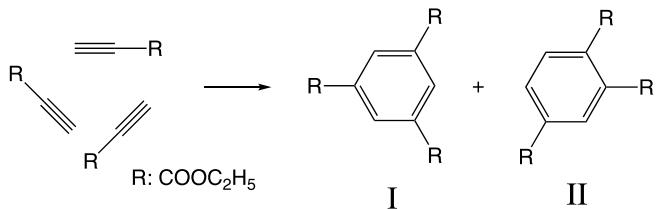


図2

問ア 図2の反応で、反応するときの分子の向きがRの影響を受けないとき、IとIIの生成比を最も簡単な整数値で答えなさい。 I : II = [Q109] : [Q110]

また図3のように、違う種類の分子を同時に反応させる場合にも、複数の化合物が生成する。

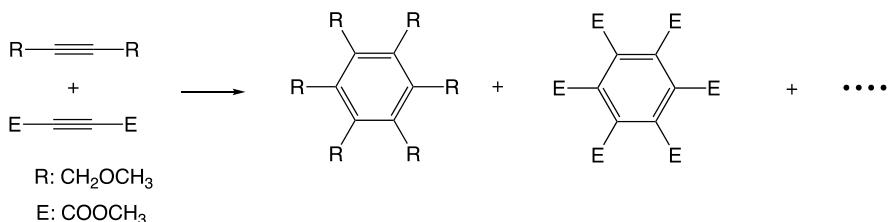
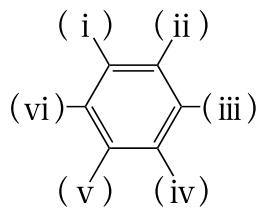


図3

問イ 図3に示した2種類の分子を出発物質として同時に反応させると、生成する可能性のある化合物は図3中の2種類を含めて何種類か答えなさい。 **Q111** 種類

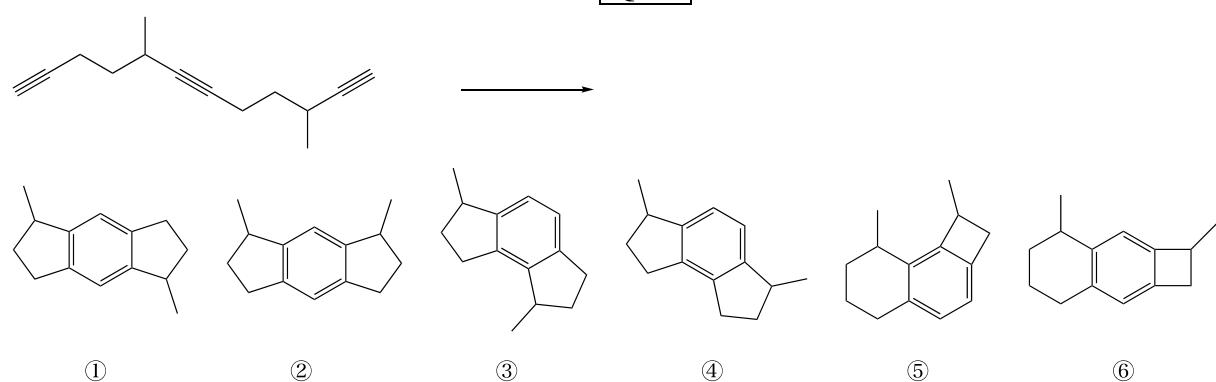
問ウ 図3の反応で、イリジウム (Ir) を含むある触媒を用いると、生成する可能性のある化合物のうち一つだけをほぼ選択的に合成できることが知られている。この化合物の分子量は370である。この化合物の構造を、次の①～⑧のうちから一つ選びなさい。 **Q112**



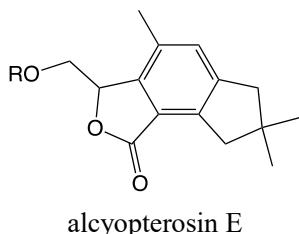
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)
①	R	R	R	R	R	R
②	R	R	R	R	E	E
③	R	R	E	R	R	E
④	R	R	R	E	E	E
⑤	R	E	R	E	R	E
⑥	R	R	E	E	E	E
⑦	R	E	E	R	E	E
⑧	E	E	E	E	E	E

この反応は、分子内の適切な位置に3個の三重結合を組み込んだ分子（トリインとよぶ）にも適用できる。

問エ 次の化合物（トリイン）の三重結合が分子内で反応したときに得られると考えられる生成物を、次の①～⑥のうちから一つ選びなさい。 **Q113**

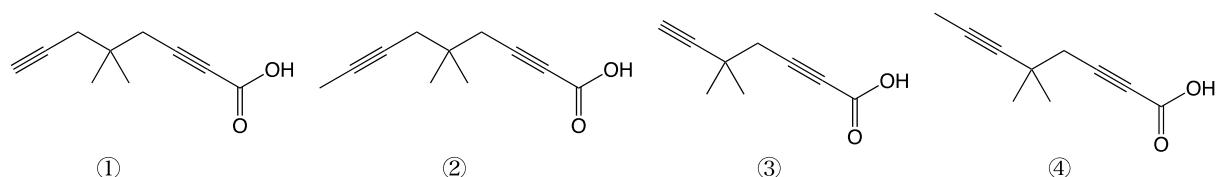


このような反応は、天然物の合成によく用いられている。例えば alcyopterosin E (アルシオプテロシン E) と呼ばれる天然物の骨格はこの方法を用いてつくることができる。

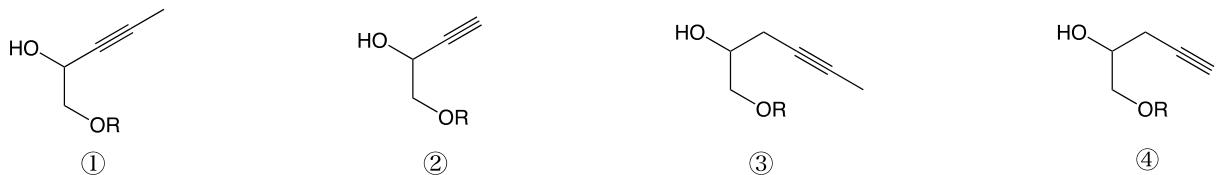


問才 alcyopterosin E を合成するのに適したトリインを、エステル化によって合成したい。用いるカルボン酸とアルコールをそれぞれ、次の①～④のうちから一つ選びなさい。なお、カルボン酸の-COOH とアルコールの-OH から水分子がとれて、-COO- で表されるエステル結合が生成する反応をエステル化という。

カルボン酸 **Q114**



アルコール **Q115**



ここまで、アセチレンからベンゼンをつくる方法をみてきた。では、アルカンからベンゼンをつくることができるだろうか。

イリジウム (Ir) を含む触媒を用いて、ヘキサン (C_6H_{14}) を出発原料としてベンゼンをつくる方法が報告されている。この反応では、ヘキサンからベンゼンになるときに複数の水素が外れるが、この水素を受け取る分子として 3,3-ジメチル-1-ブテンというアルケンが加えてある (図 4)。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。

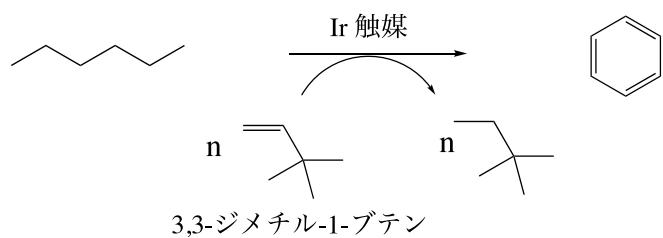


図 4

問力 1分子のヘキサンから1分子のベンゼンができるとき、反応する3,3-ジメチル-1-ブテン分子の数を答えなさい。 **Q116**

この反応は、次のような中間体A～D（それぞれ与えられた分子式で表される鎖式炭化水素化合物群である）を経由して進行していると考えられている。

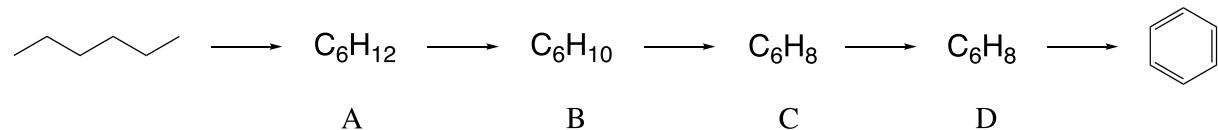


図5に示したグラフは、反応途中に観測されたヘキサンおよび生成物の量を縦軸（反応開始時点のヘキサンの物質量を100としたときの物質量の割合）に、反応開始からの時間を横軸（単位：時間）にとったものである。プロット(a)～(c)はベンゼン、中間体Aおよび中間体Bのいずれかであり、◆および×のマーカーで示されているプロット（点線）は、それぞれヘキサンおよびその他の中間体によるものである。

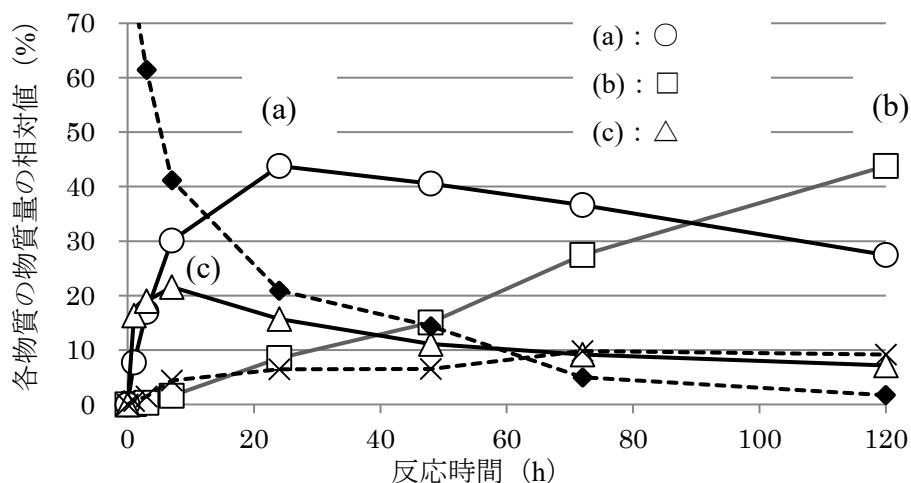


図5

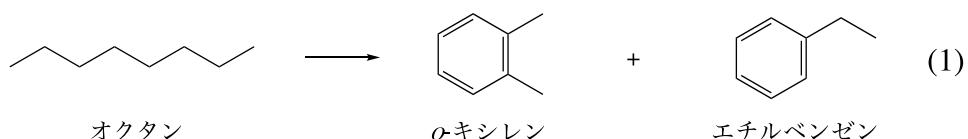
問キ グラフ中のプロット(a)～(c)はそれぞれ、ベンゼン、中間体Aおよび中間体Bのどれに該当するか、次の①～⑥のうちから一つ選びなさい。 **Q117**

	(a) ○	(b) □	(c) △
①	ベンゼン	中間体A	中間体B
②	中間体A	中間体B	ベンゼン
③	中間体B	ベンゼン	中間体A
④	ベンゼン	中間体B	中間体A
⑤	中間体B	中間体A	ベンゼン
⑥	中間体A	ベンゼン	中間体B

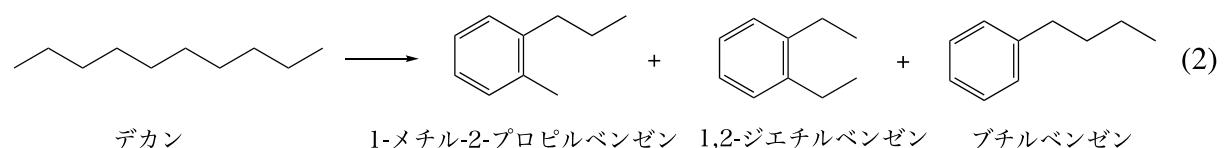
問ク 環状構造が形成されるのはどの反応か、次の①～⑤のうちから最も適切なものを一つ選びなさい。 **Q118**

- ① ヘキサンから中間体 A になる反応
 - ② 中間体 A から中間体 B になる反応
 - ③ 中間体 B から中間体 C になる反応
 - ④ 中間体 C から中間体 D になる反応
 - ⑤ 中間体 D からベンゼンになる反応

出発物質をヘキサンからオクタン (C_8H_{18}) に変えると、式 (1) に示すように 2 種類の生成物が得られ、その生成比は *o*-キシレン : エチルベンゼン = 87 : 13 であった。



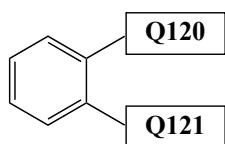
一方、出発物質をデカン ($C_{10}H_{22}$) にすると、式 (2) に示すように 3 種類の生成物が得られ、生成比は 1-メチル-2-プロピルベンゼン : 1,2-ジエチルベンゼン : プチルベンゼン = 86 : 10 : 4 であった。



問ケ 式 (1) と式 (2) のオクタンおよびデカンの反応をもとに、ドデカン ($C_{12}H_{26}$) を出発物質にしたときの生成物について、次の問 (あ) ～ (う) に答えなさい。

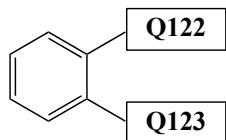
(a) 生成物は何種類あると考えられるか、答えなさい。 **Q119** 種類

(い) 生成量が最も多いと考えられる生成物の構造を答えなさい。解答は、図中の空欄 **Q120** 、
Q121 に当てはまるものとして適切なものを、次の①～⑨のうちからそれぞれ一つずつ選びな
さい。なお、**Q120** に小さい番号がくるようにマークしなさい。



- ① C₈H₁₇ ② C₇H₁₅ ③ C₆H₁₃ ④ C₅H₁₁ ⑤ C₄H₉ ⑥ C₃H₇ ⑦ C₂H₅ ⑧ CH₃ ⑨ H

(う) 生成量が最も少ないと考えられる生成物の構造を答えなさい。解答は、図中の空欄 **Q122** 、 **Q123** に当てはまるものとして適切なものを、次の①～⑨のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。なお、**Q122** に小さい番号がくるようにマークしなさい。



- ① C₈H₁₇ ② C₇H₁₅ ③ C₆H₁₃ ④ C₅H₁₁ ⑤ C₄H₉ ⑥ C₃H₇ ⑦ C₂H₅ ⑧ CH₃ ⑨ H

ここからは、質量分析法による化合物の同定について考えてみよう。対象となる化合物がどのような化学構造であるかを調べるには多くの分析法がある。問ウにもあったように、分子量は最も基本的なパラメータである。分子量を測定する方法としては、質量分析法が一般的である。質量分析法は、分子をイオン化させて真空中を移動させる測定方法であり、移動の仕方がイオン化された分子の分子量と電荷量に依存することを利用したものである。分子をイオン化する方法はいくつかあるが、ここでは高エネルギー電子を分子に照射する方法（電子衝撃法）を考える。例として図6にエチルベンゼン（C₈H₁₀）の質量分析の結果（質量スペクトルとよぶ）を示す。

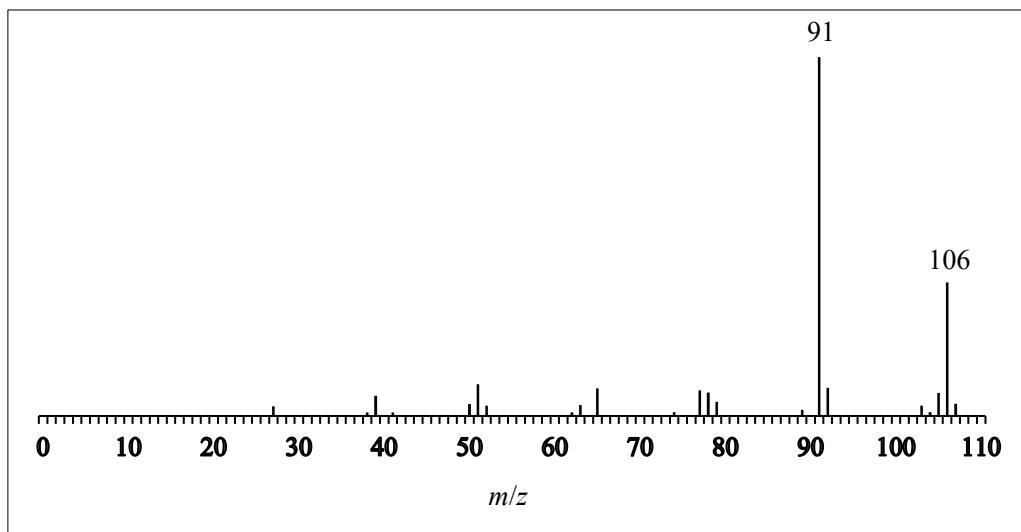
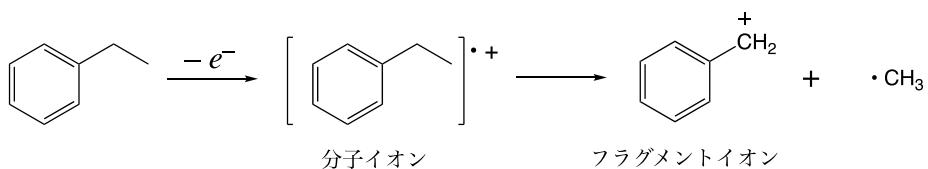


図6

質量スペクトルの横軸は質量／電荷比（ m/z と表される）であり、縦軸は検出されたイオンの量である。電子衝撃法では、イオン化する際に分子から電子を一つだけ追い出すため、イオン化された分子（分子イオン）は不安定となり更に化学的に分解したイオン（フラグメントイオン）も同時に観測されることが多い。質量スペクトルに現れている $m/z = 106$ のピークは、分子イオン $[C_8H_{10}]^{+}$ によるものであり、最も大きく観測されている $m/z = 91$ のピークはフラグメントイオン $[C_7H_7]^{+}$ によるものである。この分解反応は図7のようになる。それぞれのイオンのピーク強度は、その安定性を反映していると言つてよい。すなわち分解するときに結合の切断がどこでも同じようにおこるわけではなく、比較的安定なイオンを与えるように分解するため、その分解の様子を

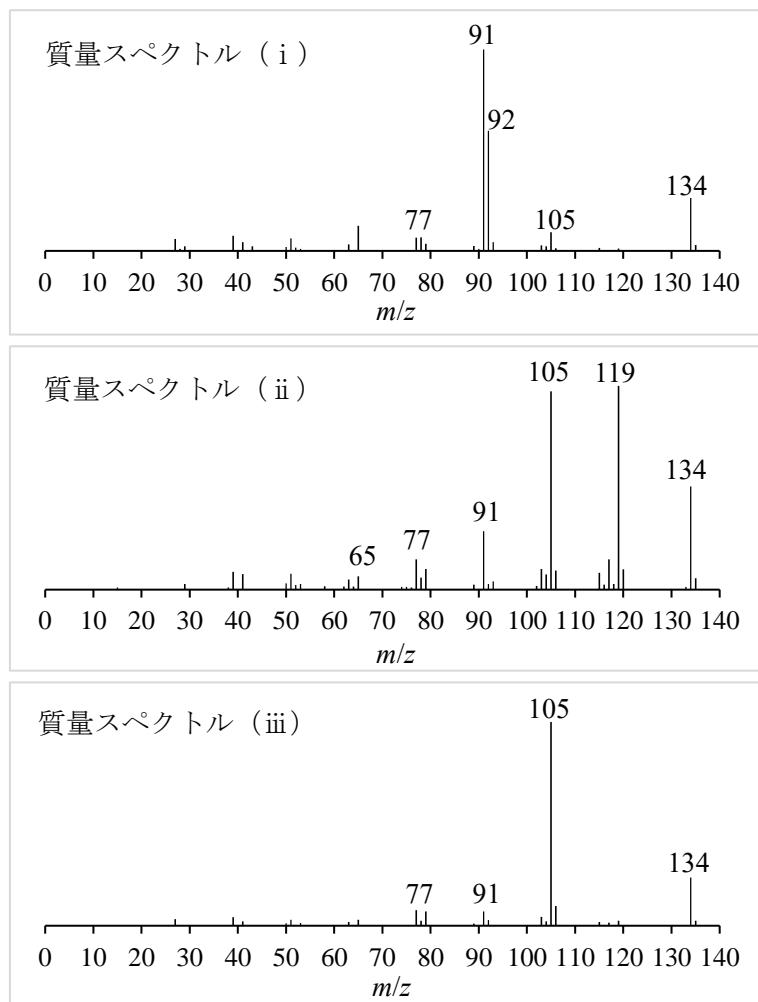
解析することで化学構造に関する情報が得られる。



7

問コ 図8の質量スペクトル (i) ~ (iii) は、構造異性体の関係にある 1-メチル-2-プロピルベンゼン、1,2-ジエチルベンゼン、ブチルベンゼン (構造は式 (2) を参照) のいずれかである。質量スペクトルと化合物の正しい組み合わせを、次の①~⑥の中から一つ選びなさい。 **0124**

0124



8

	質量スペクトル (i)	質量スペクトル (ii)	質量スペクトル (iii)
①	1-メチル-2-プロピルベンゼン	1,2-ジエチルベンゼン	ブチルベンゼン
②	1-メチル-2-プロピルベンゼン	ブチルベンゼン	1,2-ジエチルベンゼン
③	1,2-ジエチルベンゼン	1-メチル-2-プロピルベンゼン	ブチルベンゼン
④	1,2-ジエチルベンゼン	ブチルベンゼン	1-メチル-2-プロピルベンゼン
⑤	ブチルベンゼン	1-メチル-2-プロピルベンゼン	1,2-ジエチルベンゼン
⑥	ブチルベンゼン	1,2-ジエチルベンゼン	1-メチル-2-プロピルベンゼン

質量分析で観測されるのは、個々の分子（イオン）である。したがって、異なる同位体を含む分子（イオン）は、別のピークとして観測される。例えば、自然界の炭素には¹²Cが98.93%、¹³Cが1.07%含まれているので、ある個数のメタン分子では、そのうち98.93%が分子量16の¹²CH₄であり、1.07%が分子量17の¹³CH₄である（この計算では、水素は¹Hの存在比が99.9885%なので、全て¹Hとしている）。質量分析で得られるピーク強度は、この個数比とほぼ等しいので、メタンを分析した場合、*m/z*=16のピーク強度を100%とすると1.1%の強度で*m/z*=17のピークが観測されることになる。通常、最も存在量の多い同位体の整数質量の合計を分子イオンピークとし、それ以外のピークを同位体ピークとよぶ。同位体の天然存在比は元素によって異なるので、その同位体ピークの出方によってどのような元素が含まれているかを確認あるいは推測することができる。表1にいくつかの元素の安定同位体とその存在量を示すが、塩素や臭素を含む化合物の質量スペクトルは特徴的となる。なお、表中の存在量は、最も存在量の多い同位体の量を100%としたときの相対値として示してある。

表1

元素	同位体	存在量(%)	同位体	存在量(%)	同位体	存在量(%)
水素	¹ H	100	² H	0.016		
炭素	¹² C	100	¹³ C	1.1		
塩素	³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	33
臭素	⁷⁹ Br	100			⁸¹ Br	98

図9は、それぞれシクロオクタン(C₈H₁₆)とクロロベンゼン(C₆H₅Cl)の分子イオンピークと同位体ピークを、同位体存在比をもとにシミュレーションしたものである（実測されるパターンとほぼ同じ）。いずれも分子イオンピークとして*m/z*=112が観測され、縦軸はこのピーク強度を100%とした相対強度で示している。上記のように、¹²Cの存在量を100%（あるいは1）とすると、¹³Cの存在量は1.1%（あるいは0.011）である。シクロオクタンでは、炭素原子が8個あるので、これら全てが¹²Cである分子の存在量を1(=1⁸)とすると、どれか一つが¹³Cになっている分子の存在量は(1⁷×0.011)×8=0.088となり、分子イオンピーク+1に現れるピークの強度は、炭素原子が1個のメタンの場合よりはるかに強い。クロロベンゼンでは³⁵Clを100%としたとき³⁷Clが33%存在するので、*m/z*=114が*m/z*=112の約3分の1の強度で観測されている。

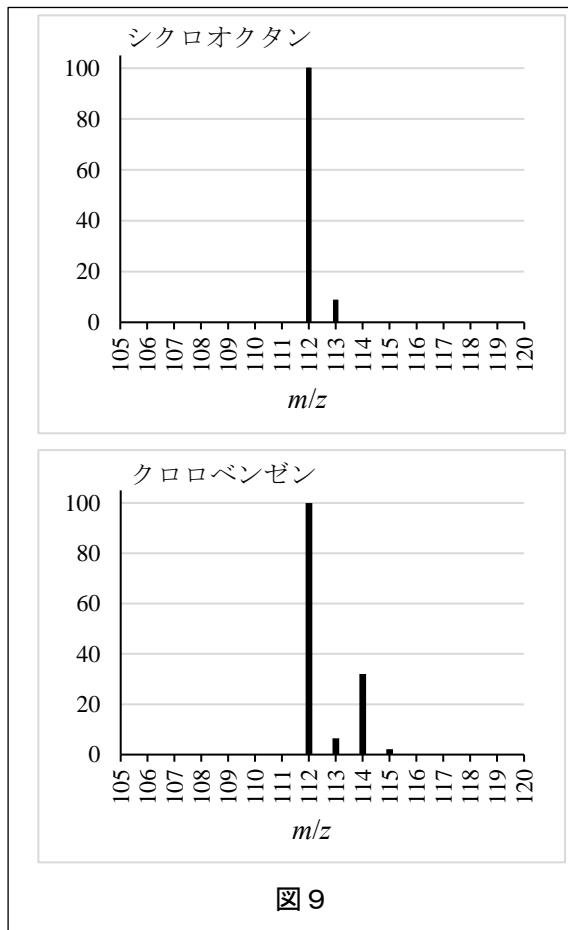
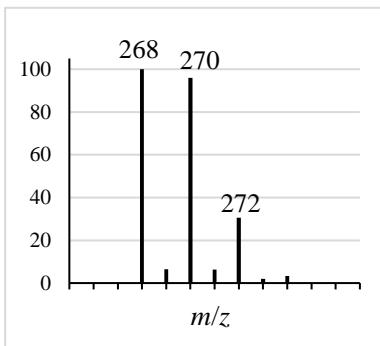
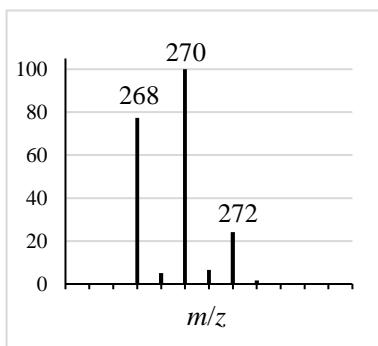


図9

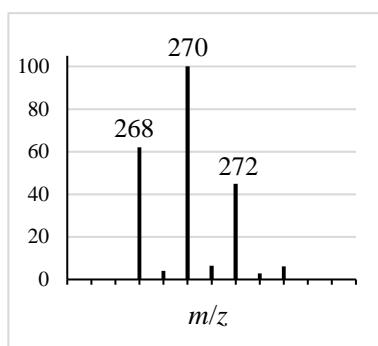
問サ ジブロモクロロベンゼン ($C_6H_3Br_2Cl$) の分子イオンピークとその同位体ピークとして最も適切なものを、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q125**



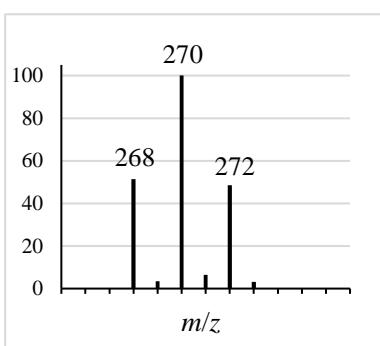
①



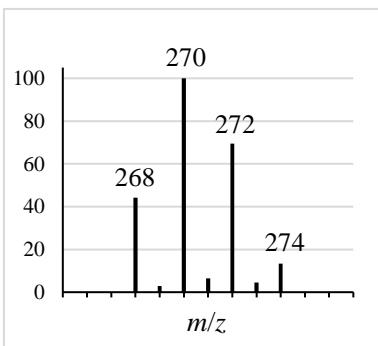
②



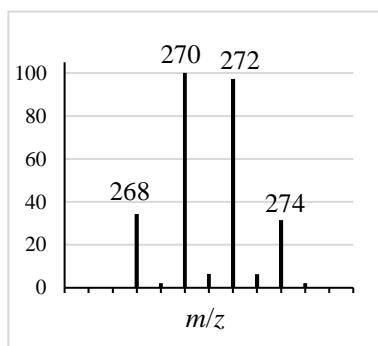
③



④



⑤



⑥

ここまで考えてきたように、電子衝撃法による質量分析では分子の分解が起こりやすく、高分子量の化合物の測定では、分子イオンピークが観測できず、有効な手段ではない。これに対し、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) などは、ソフトなイオン化法とよばれ、高分子量化合物であっても有効に測定できる。これらのイオン化では、電子衝撃法と異なり、水素イオンやアルカリ金属イオンなどが付加したかたちでイオン化し、特に ESI では複数のイオンの付加による多価イオンが生成しやすい。

分子式が $C_{50}H_{73}N_{15}O_{11}$ (存在量の多い同位体のみで構成される分子の分子量 1059.56) のペプチド分子である bradykinin (ブラジキニン) の ESI 法による質量スペクトルを考える。図 10 は、水素イオンが一つ付加した 1 倍のイオンによる質量スペクトルパターンを表したものである。分子を構成する原子の数が多くなると、原子量の小数点以下の数値が無視できなくなると同時に、同位体イオンのピーク強度が大きくなっていることがわかる。

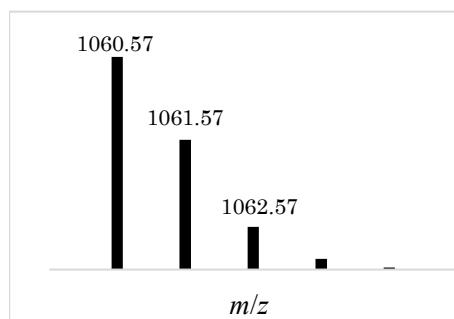
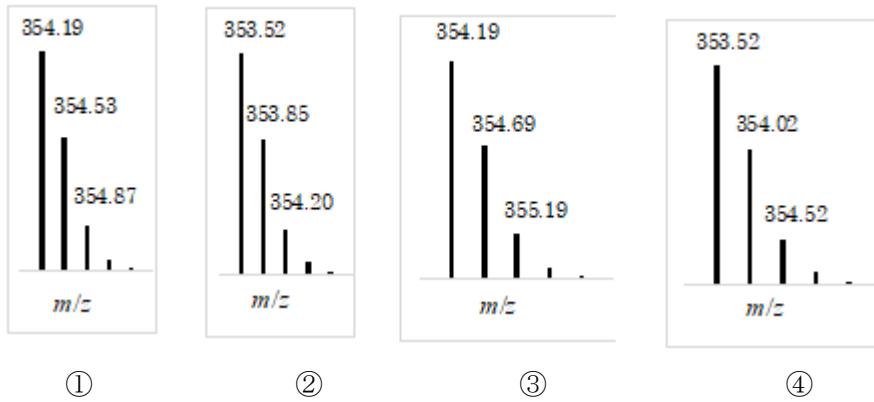


図 10

問シ bradykinin の ESI 法での質量スペクトルでは、水素イオンが 3 個付加した 3 値のイオンによるピークも見られる。そのピークのパターンとして最も適切なものを、次の①～④のうちから一つ選びなさい。 **Q126**



問ス あるタンパク質の ESI 法による質量スペクトルでは、 n 値のイオンによるピークが $m/z = 1418.8$ に観測され、また $(n+1)$ 値のイオンによるピークが $m/z = 1289.9$ に観測された。このデータから n の値、およびこのタンパク質の分子量を求めなさい。 n の値が 1 衢のときは、**Q127** に①をマークしなさい。タンパク質の分子量についても 4 衢以下のときには、左から順に①をマークしなさい

n : **Q127** **Q128**

タンパク質の分子量 : **Q129** **Q130** **Q131** **Q132** **Q133**

MEMO

MEMO