

本科 2 期 12 月度

解答

Z会東大進学教室

東大化学



24章 有機総合演習（1）

問題

■演習

【1】- I

解答

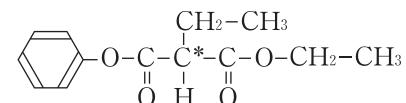
問1 $C_{13}H_{14}O_4$

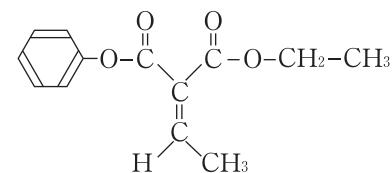
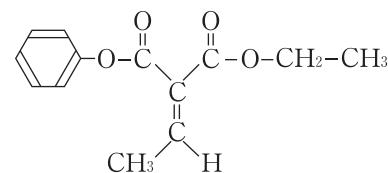
問2 アルデヒド基

問3 C CH_3-CH_2-OH F $CH_3-C(=O)-H$

問4 G CHI_3 H $H-C(=O)-ONa$ ア 3 イ 4 ウ 3 エ 3

問5 D  E $HO-C(=O)-CH(CH_2-CH_3)-C(=O)-OH$

問6 

問7  

解説

問1 実験1より、二酸化炭素 286.0 mg 中の炭素は

$$286.0 \times \frac{12.0}{44.0} = 78.0 \text{ [mg]}$$

水 63.0mg の水素は

$$63.0 \times \frac{2.0}{18.0} = 7.0 \text{ [mg]}$$

であるから、化合物 A における C : H : O は

$$C : H : O = \frac{78.0}{12.0} : \frac{7.0}{1.0} : \frac{117.0 - 78.0 - 7.0}{16.0} = 6.5 : 7 : 2 = 13 : 14 : 4$$

よって、化合物 A の実験式は $C_{13}H_{14}O_4$ となる。 $C_{13}H_{14}O_4$ の式量は 234.0 であるから、化合物 A の分子式は $C_{13}H_{14}O_4$ と決定できる。

問2 アルデヒド基をもつ物質にフェーリング液を加えて加熱すると、銅(II)イオンが還元されて酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿を生成する。

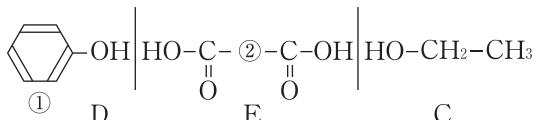
問3 実験6から、Fはヨードホルム反応を示す。ヨードホルム反応を示す物質は $\text{CH}_3\text{CO}-\text{R}$ または $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ の部分構造をもつ物質である(R は水素原子または炭化水素基)。フェーリング液を還元し、かつ、ヨードホルム反応を示すFはアセトアルデヒドである。

実験4から、FはCを酸化して得られた物質であるから、Cはエタノールであるとわかる。

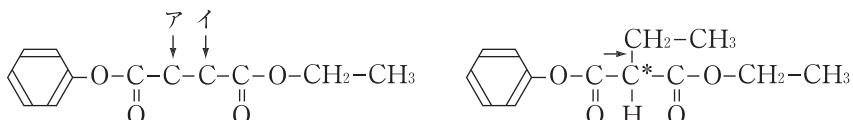
問4 ヨードホルム反応において生じる特有の臭気をもつ黄色結晶はヨードホルム CHI_3 である。また、F(アセトアルデヒド)のもつ炭素原子のうち1つがヨードホルムに、残りがHに含まれる。Hはヨードホルム反応で酸化されてカルボン酸イオンとなり、さらに水酸化ナトリウムと中和してカルボン酸ナトリウムを形成する。したがって、反応は次のようになる。



問5～7 実験7の塩化鉄(Ⅲ)水溶液による呈色反応は、フェノール性ヒドロキシ基を検出する反応である。化合物により青紫～赤紫色を呈する。Cがエタノール、Dがフェノール類、Eがジカルボン酸であるから、化合物Bは下の様にC、D、Eが並んだものを脱水してエステル化したものであるとわかる。



ここで、上記の化合物には炭素原子は10個しか含まれていない。問1より、化合物A、Bには炭素原子が13個含まれている。また、実験2より、化合物Aには二重結合が1つあることがわかる。したがって、化合物Bを示す上図中の①または②の部分に、炭素骨格として $-\text{C}=\text{C}-$ と $-\text{C}-$ が含まれることがわかる。①にこれら(またはこれらの方)が含まれるとすると、化合物Bに不斉炭素が含まれない。したがって、いずれも②の部分に含まれる。



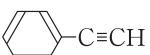
左の物質の場合にはアまたはイの部分に炭素原子が結合するが、いずれの場合でも化合物Eに不斉炭素が存在することとなる。よって、化合物Bは右の構造をとることがわかる。同時に、D、Eの構造がわかる。また、化合物Aには幾何異性体が存在することから、化合物Bの炭素間単結合のうち、矢印を付けた結合が二重結合となる。

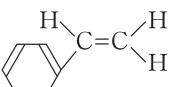
【1】- II

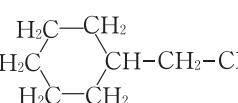
解答

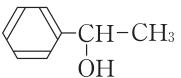
問1 D CH₂ E C₈H₁₀O

問2 (ウ), (キ)

問3 A 

B 

D 

E 

問4 CH₃-CH₂--SO₃H

解説

問1 化合物D：飽和炭化水素Dの燃焼データにより、実験式(組成式)は次のように決まる。

$$w_C = 22.0 \times \frac{12.0}{44.0} = 6.00[\text{g}]$$

$$w_H = 9.0 \times \frac{2.0}{18.0} = 1.0[\text{g}] \quad (\text{または}, w_H = 7.0 - 6.00 = 1.0[\text{g}])$$

$$\text{C : H} = \frac{6.00}{12.0} : \frac{1.0}{1.0} = 0.500 : 1.0 = 1 : 2$$

これより実験式は CH₂ となる。

化合物E：化合物Eは、炭化水素に水を反応させて得られたので、炭素、水素、酸素からなる化合物であり、同様の計算により、実験式は次のように決まる。

$$w_C = 17.6 \times \frac{12.0}{44.0} = 4.80[\text{g}]$$

$$w_H = 4.5 \times \frac{2.0}{18.0} = 0.50[\text{g}]$$

$$w_O = 6.1 - 4.80 - 0.50 = 0.80[\text{g}]$$

$$\therefore \text{C : H : O} = \frac{4.80}{12.0} : \frac{0.50}{1.0} : \frac{0.80}{16.0} = 0.400 : 0.50 : 0.050 = 8 : 10 : 1$$

これより実験式は C₈H₁₀O となる。

問2 理想気体 1 mol の標準状態における体積は 22.4L で、気体の種類によらず一定である。

これより(キ)化合物Dの気体状態での密度(単位体積あたりの質量)が測定できれば、化合物Dの分子量が求まる。これに対し、固体または液体 1 mol の体積は物質により異なるため、(ア)固体状態での密度、(オ)液体状態での密度 がそれぞれ測定されたとしても、それだけから化合物Dの分子量を求ることはできない。また、(エ)化合物Dを溶質とする溶液の密度の測定結果だけから化合物Dの分子量を求ることはできない。

(イ)化合物Dの凝固点、(カ)化合物Dの沸点は、合成した化合物の確認に利用されることがあるが、それらの測定結果だけから化合物Dの分子量を決定できるわけではない。

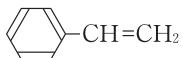
溶液の凝固点降下度 Δt [K]は、溶質の質量モル濃度 m [mol/kg]、溶液のモル凝固点 K_f [K·kg/mol] を用いて $\Delta t = K_f m$ のように表される。問題文から、これらすべての値が与えられる条件になっているので、(ウ)化合物 D を溶質とする溶液の凝固点の場合は、その測定結果だから分子量を求めることができる。

問3 化合物 A は水素ガスと混合されただけでは還元されないが、白金触媒下で同物質量の水素分子が付加して化合物 B となる。化合物 B には同じ条件下でさらに水素分子が付加し、化合物 C を生成する。これより、化合物 A は C=C 結合を、また、化合物 B は C=C 結合をもつと推測される。

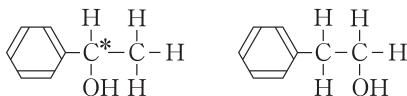
化合物 C は常圧ではこれ以上水素は付加しないが、白金またはニッケルを触媒として、十分な量の高圧の水素ガスと反応し、飽和炭化水素 D を生成する。すなわち、化合物 A～C は芳香族炭化水素であり、この条件ではベンゼン環への水素付加が起こっていると推測される。また生じる化合物 D はシクロアルカンと推測される。問1で示したように、化合物 D の実験式は CH₂ であることも、この推定を満足している。

化合物 B には、C=C 結合が存在するので、触媒の存在下で水を付加させると、ヒドロキシ基をもつ化合物、すなわちアルコール E が生成する。問1に示したように化合物 E の実験式は C₈H₁₀O(式量 122.0)であり、ここで、E の分子式を C₈H₁₀O とすると、化合物 B の分子式はこれから H₂O を減じた C₈H₈ と推定できる。これより、D は C₈H₁₆(分子量 112.0) と推定でき(∵ D は B に水素 4 分子が付加したもの)，これは D の分子量 120.0 以下を満足する。よって、化合物 E は C₈H₁₀O である。

室温で化合物 B のクロロホルム溶液に臭素を加えたとき、1 mol の化合物 B に対して 1 mol の臭素分子が付加して化合物 F を生成し、この条件下ではこれ以上の臭素を付加しなかったことも、化合物 B が芳香族炭化水素で、その側鎖に C=C 結合をもつことを満足する。先に示した分子式より B の構造式は下のように表される。



B に水を付加したとき、その生成物は次の 2 種類が考えられるが、E は不斉炭素原子 C * をもつので、下図左の構造に決まる。



【2】

解答

問1 (2)より、XとYには同数のAが含まれる。XまたはY1分子を加水分解したときに生じるAの数をxとすると

$$\frac{1.36}{678} \times x = 0.100 \times \frac{160}{1000} \quad \therefore x = 7.9 \approx 8$$

Zを加水分解したときに生じるAの数をyとすると

$$\frac{0.352}{176} \times y = 0.100 \times \frac{40}{1000} \quad \therefore y = 2$$

(答) X; 8分子, Y; 8分子, Z; 2分子

問2 アニリン(C_6H_7N , 分子量93) 1molより, B 1molが生成すると考えられるので, Bの分子量をMとすると, 得られたBの質量について, 次式が成立する。

$$\frac{0.372}{93} \times M \times 0.76 = 0.410 \quad \therefore M = 134.8$$

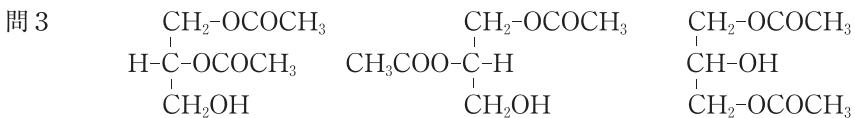
これと, Bの元素分析結果より, B1分子中のC, H, N, Oの原子数は

$$C : \frac{135 \times 0.7109}{12} = 8, \quad H : \frac{135 \times 0.0671}{1.0} = 9, \quad N : \frac{135 \times 0.1036}{14} = 1$$

$$O : \frac{135 \times (1 - 0.7109 - 0.0671 - 0.1036)}{16} = 1$$

したがって, Bの分子式は C_8H_9NO になる。Bはアニリンのアミドであるので, $C_6H_5-NHCOR$ とおくと, 分子式より $R=CH_3$ となる。よって, Bは $C_6H_5NHCOCH_3$, Aは酢酸 CH_3COOH となる。

(答) 分子式: C_8H_9NO , 示性式: $C_6H_5NHCOCH_3$, A: 酢酸



問4 スクロース

問5 3種類

理由: Dはグルコース2分子からなる二糖であるが, フェーリングテスト陰性であるので, 2分子のグルコースが1位のヒドロキシ基どうしで結合している構造であると考えられる。グルコースには α 型と β 型があるので, Dの構造として, $\alpha-\alpha$, $\alpha-\beta$, $\beta-\beta$ の3種類が考えられる。

解説

エステルX, Yの分子式は問題を解く上で必要はないので後で考えればよいが, 参考までに示しておく。

X, Yは分子量が678であることより, 1分子中のC(49.56%), H(5.60%), O(100-49.56-5.60=44.84[%])の数は

$$C : \frac{678 \times 0.4956}{12} = 28, \quad H : \frac{678 \times 0.0560}{1.0} = 38, \quad O : \frac{678 \times 0.4484}{16} = 19$$

よって、分子式は $C_{28}H_{38}O_{19}$ となる。

問2 Bを生じる反応は次のように表される。

エステル Z + アニリン \longrightarrow アミド B + エステル Z から得られるアルコール

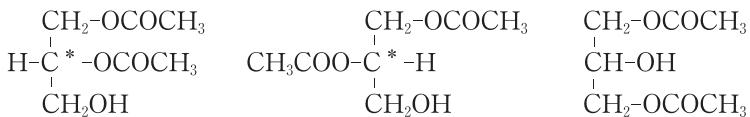
0.352g 0.372g 0.410g(収率 76%)

問3 Zについて、元素分析の結果(問題文(1))より、1分子中のC, H, Oの数は

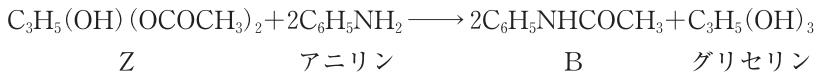
$$C : \frac{176 \times 0.4772}{12} = 7, \quad H : \frac{176 \times 0.0682}{1.0} = 12, \quad O : \frac{176 \times (1 - 0.4772 - 0.0682)}{16} = 5$$

となり、分子式は $C_7H_{12}O_5$ である。

問1、問2より、酢酸と2カ所でエステル結合をつくるので、 $C_3H_5(OH)(OCOCH_3)_2$ となり、グリセリン $C_3H_5(OH)_3$ と酢酸2分子とのエステルであることがわかる。このエステルには、光学異性体を含めて、3種類の異性体が存在する。問題文には、光学異性体の区別について指示がないが、「3種類」とあるので、「解答」のように、採点者にわかるように区別して解答するべきである。



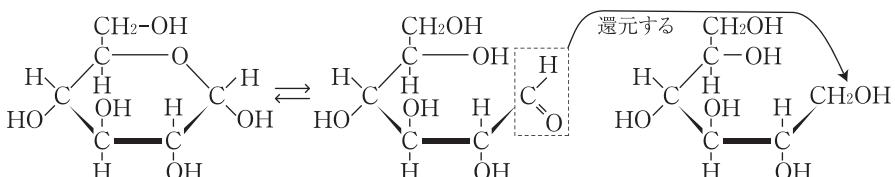
したがって、Zとアニリンの化学反応式は、次のように表すことができる。



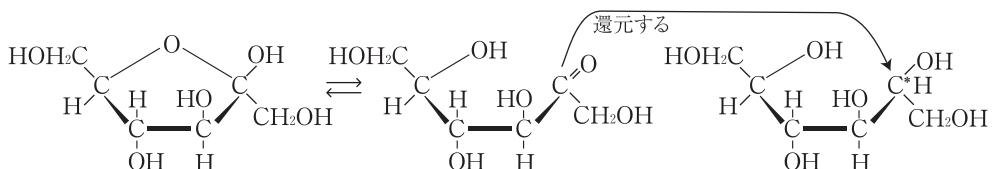
問4 (5)より、アルコールCは、インペルターゼにより、加水分解されているので、スクロースであることがわかる。

問5 C \rightarrow E+Fより、E, Fはそれぞれグルコース、フルクトースのいずれかである。(5)より、Dは、スクロースでもマルトースでもないが、X, Yが同じ分子量で、同じく8個の酢酸とエステルをつくっていることから、アルコールCと同様に二糖であると判断できる。
(7)より、グルコースとフルクトースを還元(水素化)することを考える。

・グルコースの場合



・フルクトースの場合：不斉炭素原子を生じるため2種類のアルコールが得られる。



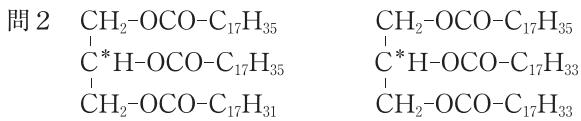
のことから、Eはグルコース、Fはフルクトースであることがわかる。

Dは、E(グルコース)2分子からなる二糖類であり、フェーリングテスト陰性であることから、還元性を示さない構造である。グルコースが還元性を示すのは、開環して1位のヒドロキシ基がアルデヒド基になるためであり、Dは、1位のヒドロキシ基どうしてグルコース2分子が結合していると考えられる。グルコースには、 α 型と β 型があるので、Dには、 α - α 、 α - β 、 β - β の3種類の構造が考えられる。

【3】

解答

問1 C : C₅₇H₁₁₀O₆ F : C₉H₁₆O₄



問3 F : HOOC-(CH₂)₇-COOH

G : CH₃-(CH₂)₄-COOH H : HOOC-CH₂-COOH

問4 CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOH

CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-(CH₂)₇-CH=CH-CH₂-COOH

解説

グリセリンと脂肪酸のエステルを油脂という。問題文の流れをおおまかに表すと次のようになる。

油脂 A →(水素付加)→油脂 C →(けん化)→グリセリン + 脂肪酸 E

油脂 B →(けん化)→グリセリン + 脂肪酸 D (脂肪酸 D, E ともに炭素原子数 20 以下)

脂肪酸 D →(酸化)→ F+G(炭素原子数 6 の 1 値カルボン酸)+H(炭素原子数 3)

(F の炭素数は 20-6-3=11)

問1 C の元素分析結果より

$$\begin{aligned} \text{C : H : O} &= \frac{76.8}{12} : \frac{12.4}{1.0} : \frac{10.8}{16} = 6.4 : 12.4 : 0.675 \\ &= 9.481 : 18.37 : 1.00 \approx 56.8 : 110.2 : 6.00 \end{aligned}$$

であるから、組成式は C₅₇H₁₁₀O₆。脂肪酸 E の炭素数は 20 以下であることから、C の炭素数は最大でも 63。したがって、C の分子式は C₅₇H₁₁₀O₆ となる。C の元素分析結果より組成式を求める計算が難しいが、ここでは C が油脂であること、すなわち、グリセリンのトリエステルであることから、O を 6 としてあたりをつけるとよいだろう。

F の燃焼実験より

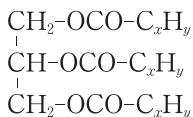
$$\text{C の質量} : \frac{39.6 \times 12}{44} = 10.8 \text{ [mg]} \quad \text{H の質量} : \frac{14.4 \times 2}{18} = 1.6 \text{ [mg]}$$

$$\text{O の質量} : 18.8 - 10.8 - 1.6 = 6.4 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C : H : O} = \frac{10.8}{12} : \frac{1.6}{1.0} : \frac{6.4}{16} = 0.90 : 1.6 : 0.4 = 9 : 16 : 4$$

その組成式は C₉H₁₆O₄ となる。脂肪酸 D の炭素数(20 以下)と G(炭素数 6), H (炭素数 3) の条件より、F の分子式は C₉H₁₆O₄ となる。

問2 脂肪酸 E は飽和脂肪酸である。油脂 C の構造式を

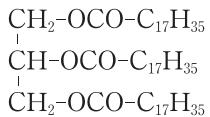


とすると、分子式は C_(3x+3+3)H_(3y+5)O₆ であるから

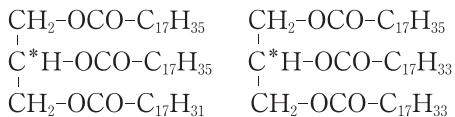
$$3x+6=57 \quad \therefore x=17$$

$$3y+5=110 \quad \therefore \quad y=35$$

となり、Cの構造式は次のようになる。



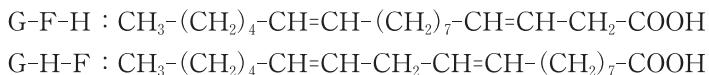
ここで、油脂Cは油脂A 1molに水素2molを付加させたものであること、油脂Aが不斉炭素原子をもつことから以下の2つの可能性が考えられる。



問3 Gが1価のカルボン酸であることから、Dも1価のカルボン酸である。3つの化合物が生じたことより、二重結合を2つ含み、生成した化合物は1価のカルボン酸が1種類、2価のカルボン酸が2種類となる(問題文の式より)。Gが1価のカルボン酸であることがわかっているので、F、Hは2価のカルボン酸となる。

- F HOOC-(CH₂)₇-COOH
G CH₃-(CH₂)₄-COOH
H HOOC-CH₂-COOH

問4 F、Hが2価のカルボン酸であるから、二重結合をはさんで2種類の配列が考えられる。右側にカルボキシ基がくるように考えると、G-F-H、G-H-Fである。これを構造式で表すと



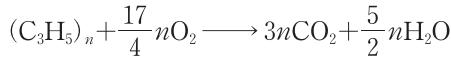
【4】

解答

問1 元素分析の結果より

$$C : H = \frac{87.8}{12.0} : \frac{12.2}{1.00} = 7.316 : 12.2 \approx 3 : 5$$

よって分子式は $(C_3H_5)_n$ とおける。完全燃焼させたときの反応式を次のように考える。

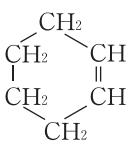


$$\therefore \frac{17}{4}n = 8.50 \quad \therefore n = 2$$

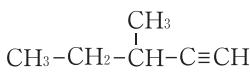
以上より、分子式は C_6H_{10} となる。

(答) C_6H_{10}

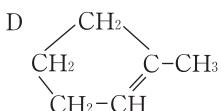
問2 A



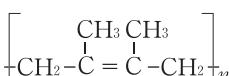
B



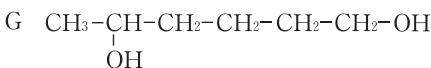
D



E



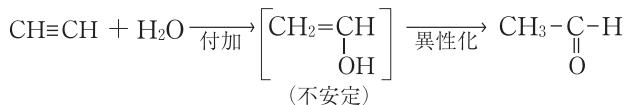
G



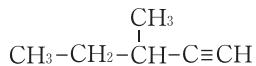
解説

問2 ヘキサメチレンジアミンと縮合重合させることで 6,6-ナイロン(ナイロン 66)を与える物質はアジピン酸($HOOC-(CH_2)_4-COOH$)である。化合物 A を硫酸酸性過マンガン酸カリウムで酸化することでアジピン酸が得られていることと、化合物 A とアジピン酸の炭素原子数がともに 6 であることから、化合物 A はシクロヘキセンであるとわかる。

ヨードホルム反応陽性の物質は CH_3CO-R の構造をもつ。B に水を付加させて得られた物質はカルボニル基を有する構造異性体に直ちに変化しているが、これはケト-エノール平衡であることがわかる。アセチレンを例に示すと次のようになる。



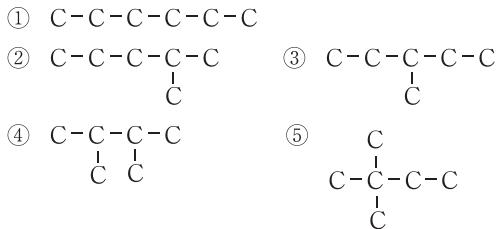
アセトアルデヒドのアルデヒド基の H を R とすれば B が $CH\equiv C-R$ の構造をもつと予想できる。ここで、分子式より、 $R=C_4H_9$ である。B は不斉炭素を有するので



と決まる。

化合物 C を付加重合すると二重結合を主鎖に含む高分子化合物 E になったことから、C

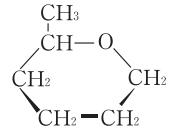
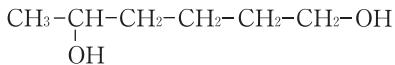
は鎖状構造で二重結合を 2 つ含むことがわかる。化合物 C に水素を 2 分子付加すると、 C_6H_{14} のアルカンになる。炭素数 6 のアルカンには以下の 5 通りが存在する(炭素骨格のみを示す)。



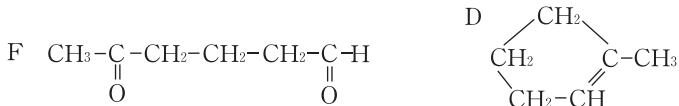
これらの構造の中で、メチル基を 4 つもっているのは④、⑤であるが、二重結合を 2 つ含む構造をとりうるのは④のみである。したがって、C および E は以下のようになる。



α -グルコースのすべてのヒドロキシ基が水素原子に置き換わった化合物は右のような構造をとる。よって、2 億アルコール G は下の構造式で表される。



これを酸化して生じる F は銀鏡反応を示すことからアルデヒド基をもつ。さらに F は D をオゾン分解して得られた物質で、F も D も炭素原子の数が 6 であることから、F と D の構造が決まる。



添削課題

解答

問1 けん化

問2 (ア) 分子量を M とすると、実験1より

$$\frac{884 \times 10^{-3}}{M} = \frac{168 \times 10^{-3}}{56.0} \times \frac{1}{3} \quad \therefore M=884$$

(答) 884

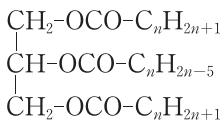
(イ) 油脂1 molに付加できる H_2 を x [mol] とすると、付加した H_2 の物質量について

$$\frac{884 \times 10^{-3}}{884} \times x = \frac{67.2 \times 10^{-3}}{22.4} \quad \therefore x=3.00[\text{mol}]$$

(答) 3 mol

(ウ) $R':0 \quad R'':3$

(エ) 実験2より、水素を付加したときの脂肪酸は1種類であることから、 R' -と R'' -では炭素数が等しいとわかる。したがって、その炭素数を n とすると、 R' -は飽和炭化水素基なので $-C_nH_{2n+1}$ 、 R'' -は $C=C$ 二重結合を3つ含むので $-C_nH_{2n-5}$ と表すことができ、油脂Aの構造は次のように表される。



油脂Aの分子量 $M=884$ より

$$12.0n \times 3 + 1.0 \times 2n \times 3 + 170 = 884 \quad \therefore n=17$$

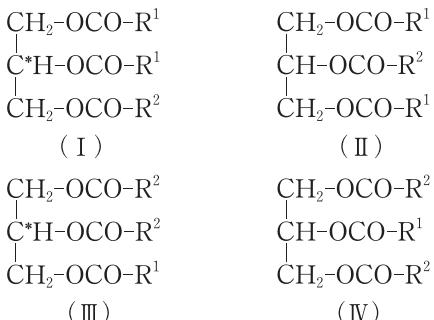
(答) $R':17, R'':17$

(オ) $R':35 \quad R'':29$

問3 B

解説

2種類の異なる脂肪酸 $R^1\text{-COOH}$ と $R^2\text{-COOH}$ からなる油脂では、4種類の構造異性体が存在する。このうち、(I)と(III)には不齊炭素原子 C^* が存在する。



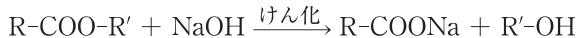
・油脂の性質

① 天然の油脂は、様々なトリグリセリンエステル(トリグリセリド)の混合物であるため、

純物質ではなく、一定の分子量 M や融点(m.p.)を示さない。

- (②) 油脂は水には不溶で、アルコールにも溶けにくいが、エーテル、石油ベンジン、クロロホルム CHCl_3 、四塩化炭素 CCl_4 、ベンゼン等の無極性溶媒には溶けやすい。
- (③) 油脂は水より軽く(密度 $d=0.91 \sim 0.97\text{g/cm}^3$)、水に浮く。
- (④) 無色または淡黄色の液体で、油脂自体には臭いがない。天然の油脂が特有の臭いをもつのは、油脂に含まれている不飽和脂肪酸部分が変化して生じた生成物によるものである。

問 1 エステル $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ に塩基(NaOH, KOHなど)を加えて温めると、エステルは速やかに加水分解されて、カルボン酸の塩とアルコールになる。このように、塩基を用いたエステルの加水分解を、とくにけん化という。



問 2

(ウ) (イ)で求めたように、1 mol の油脂 A に付加する H_2 が 3 mol である。また、題意より、油脂 A の中に含まれる不飽和結合は $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のみであるから、油脂 A の中には $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が 3 つあることになる。実験 3 より、 $\text{R}'-$ の部分には $\text{C}=\text{C}$ 二重結合は含まれないことがわかるので、A のもつ 3 つの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合はすべて $\text{R}''-$ の部分に含まれる。

(オ) (エ)の解説で述べたように、 $\text{R}'=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{R}''=\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$ であり、 $n=17$ であるから、H 原子数は、それぞれ

$$\text{R}' : 2 \times 17 + 1 = 35$$

$$\text{R}'' : 2 \times 17 - 5 = 29$$

問 3 飽和脂肪酸 $\text{R}'-\text{COOH}$ は、直鎖状の分子で、分子どうしが接近しやすく、分子間力が強くはたらくため、融点が高くなる。また、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもたないので化学的に安定で酸化を受けにくい。一方、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を含む不飽和脂肪酸は、折れ曲がった分子になると考えられる。したがって、分子どうしの接近が妨げられ、規則的な配列を取りにくいで、飽和脂肪酸に比べ、融点は低くなる。

このように、同じ炭素数の高級脂肪酸では、融点は $\text{C}=\text{C}$ 結合の数が多いほど低くなる傾向にある。

25章 有機総合演習（2）

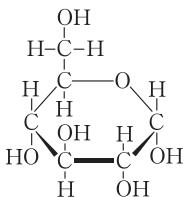
問題

■演習

【1】- I

解答

問1



問2 (a) 2.1×10^4 個 (b) 2.8×10^2 個

問3 25 個

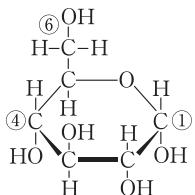
問4 (a) 5.1×10^5 (b) 58g

問5 (a) 末端の位置

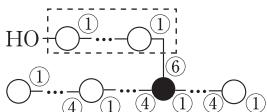
(b) 末端では、グリコシド結合が1位のみで起こるため。

解説

問1 「解答」の通りであるが、1位、4位、6位の炭素の番号を補足として示す。



問2 α -グルコースの直鎖状の多量体であるアミロースは $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。重合度 n が小さい場合は末端の水素とヒドロキシ基も計算の際などに考慮する。アミロペクチンも同様に $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。これは下図のアミロペクチンの模式図をみれば理解できる。枝分かれした後の部分(点線枠内)を $(C_6H_{10}O_5)_m$ で表すと末端のOH基が余る。これが枝分かれ部分の6位に結合していると考えれば、分枝した部分以外のアミロペクチンの部分構造も $(C_6H_{10}O_5)_l$ で表すことができる。



(a) 上記の考え方より、分枝部分を含むすべてのグルコース部位に3つのヒドロキシ基がついていると考えてしまって差し支えない。したがって

$$7.0 \times 10^3 \times 3 = 2.1 \times 10^4 \text{ [個]}$$

(b) 枝分かれしている数だけ末端がある。したがって

$$7.0 \times 10^3 \times \frac{4.0}{100} = 2.8 \times 10^2 \text{ [個]}$$

問3 グルコース単位 7.0×10^3 個のうち、 2.8×10^2 個に枝分かれがあるわけだから、単純に割れば、平均のグルコース単位数となる。

$$\frac{7.0 \times 10^3}{2.8 \times 10^2} = 25 \text{ [個]}$$

問4 (a) 1個のアミロペクチン分子から分子量の小さい1個のアミロペクチン分子が形成するとある。すなわち、反応前後のアミロペクチンの物質量は同じである。アミロペクチンは $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表されるから、その分子量は $162.0n$ である。反応前の重合度 n は 7.0×10^3 であるから、100g 中に含まれるアミロペクチンの物質量は $\frac{100}{162.0 \times 7.0 \times 10^3}$ mol である。反応後のアミロペクチンの分子量を M とすると、45g 中に含まれるアミロペクチンの物質量は $\frac{45}{M}$ mol である。この2つの物質量が等しいので、下式が成り立ち、反応後のアミロペクチンの分子量が求まる。

$$\frac{100}{162.0 \times 7.0 \times 10^3} = \frac{45}{M}$$

$$\therefore M = 5.10 \times 10^5$$

(b) 反応後のアミロペクチンの重合度を m とすると、その分子量は $162.0m$ である。上式の M に $162.0m$ を代入して、これを解けば重合度 m が求まる。

$$\frac{100}{162.0 \times 7.0 \times 10^3} = \frac{45}{162.0 \times m}$$

$$\therefore m = 3.15 \times 10^3$$

したがって、マルトースが二糖類であることを注意すると、1個のアミロペクチンを分解すること

$$\frac{7.0 \times 10^3 - 3.15 \times 10^3}{2} \text{ [個]}$$

のマルトースが生成する計算となる。マルトースの分子量は 342.0 であり、使用したアミロペクチンの物質量は

$$\frac{100}{162.0 \times 7.0 \times 10^3} \text{ [mol]}$$

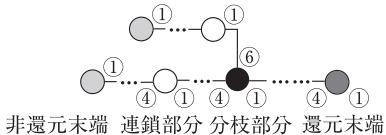
であるから、生成するマルトースの量は

$$\frac{100}{162.0 \times 7.0 \times 10^3} \times \frac{7.0 \times 10^3 - 3.15 \times 10^3}{2} \times 342.0 = 58.0 \text{ [g]}$$

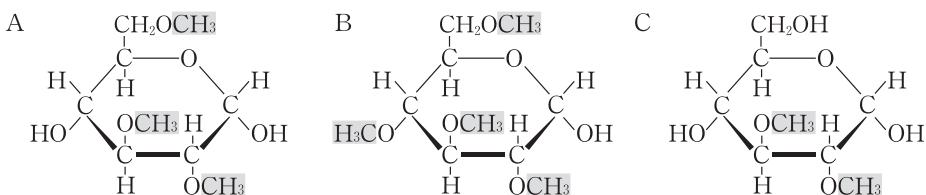
問5 同一炭素にヒドロキシ基とエーテル結合を1個ずつ含んだ構造をヘミアセタール構造という。糖類において、ヘミアセタール構造を形成するヒドロキシ基が少なくとも1個関与してできたエーテル結合をグリコシド結合という。

アミロペクチンを形成するグルコースを分類すると、次のような4種類の部位に分けられる。すなわち、連鎖部分、分枝部分、還元末端、非還元末端である。1位が結合していない

部分をもつ場合、開環が可能で、還元性を示すアルデヒド基となり得るので還元末端とよぶこととする。一方、同じ末端部位でも 1 位が結合している場合、開環が不可能であり、還元性を示さないから非還元末端とよぶこととする。



アミロペクチン分子中の -OH 基をすべて -OCH₃ 基に変えた化合物 X のグリコシド結合が加水分解を受けた場合、連鎖部分、還元末端部分からは A(OCH₃ 3 個)が、非還元末端部分からは B(OCH₃ 4 個)が、分枝部分からは C(OCH₃ 2 個)が生成する。



還元末端部分からの生成物の 1 位が OCH₃ ではないのは、アセタール部位は反応性が高いので加水分解を受けるとしたためである。問題ではグルコース単位間のグリコシド結合以外は希硫酸で加水分解しないとあるが、それだと 4 種類の化合物ができてしまうので、上記のように考えた。以上より最も -OCH₃ 基が多いのは(非還元)末端部位由来の化合物 B であることがわかり、それは 1 位のみでグリコシド結合をしていて、4 位の OH 基が OCH₃ 基へと変換されるためである。

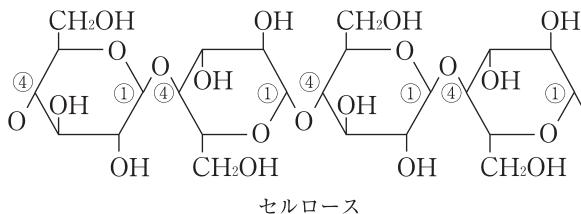
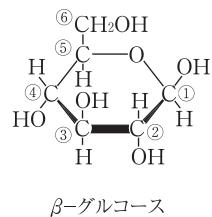
【1】- II

解答

- 問1 ア；羊毛 イ；麻 ウ；アミノ酸 エ； β -グルコース オ；多糖
カ；パルプ キ；ヒドロキシ ク；ビスコース ケ；銅アンモニア
コ；透析
- 問2 (i) ○ (ii) ポリエステル→羊毛 (iii) ○ (iv) マルターゼ→セルラーゼ
(v) ○ (vi) ○
- 問3 (1) $4.81 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (2) 6.97×10^4 (3) 2.23g

解説

問1 植物繊維はセルロースからなる。木綿や麻、パルプは、ほぼ純粋に近いセルロースである。セルロースは、 β -グルコース(单糖類)が縮合重合してできた高分子化合物(多糖類)である。直線状の高分子であり、環をつくる酸素原子と、4位のヒドロキシ基の水素原子とで水素結合している。このため構造が剛直で分子鎖同士の相互作用が強くなる。これにより、セルロースは有機溶媒に溶けにくく、化学的にも安定な、強い繊維となる。



植物繊維のほかに天然繊維として動物繊維がある。動物繊維はタンパク質からなる。タンパク質は20種類のアミノ酸から構成される高分子である。

植物繊維に話を戻す。植物繊維のうちパルプは紙の原料である。本文にあるように繊維が短く衣料用などは適さない。加工しようとしても構成分子がセルロースであるから溶媒に溶けにくいが、本文のようにセルロースのヒドロキシ基の一部をアセチル化するとアセトンに可溶なジアセチルアセテートが得られる。



これを加工して実用的なアセテート繊維が得られる。

また、パルプなどに含まれるセルロースの他の加工の方法として、一旦セルロースのヒドロキシ基などを化学修飾し、有機溶媒に可溶にしたのち、再び反応させてセルロースに戻すような方法もあり、こうして得られた繊維を再生繊維とよぶ。とくにセルロースの再生繊維は美しい光沢をもつて ray(光)にちなんでレーヨンという。その作成法には銅イオンへのグルコース単位のヒドロキシ基のキレート配位を利用した銅アンモニア法がひとつ挙げられる。もうひとつとして、グルコース上のヒドロキシ基と NaOH を反応させナトリウムアルコキシドとし、これと二硫化炭素 CS_2 との反応を利用するビスコース法がある。ビスコースはセルロース再生前のセルロース由来の化合物の溶液の名称である。このビスコースを膜

状にしてセルロースを再生したものがセロハンである。セロハンは半透膜(小さな溶媒分子は通すが、大きな溶質粒子は通さないという選択性をもつ膜)に用いられる。

問2 (i) 絹糸はタンパク質であるので、正確にはペプチド結合であるが、本質的にはアミド結合と同じであるので○とした。

(ii) 絹糸は動物性纖維でありタンパク質により構成されている。タンパク質はペプチド結合部位で分子内水素結合を形成する。一方、ポリエステルは分子内で水素結合しないし、構造もタンパク質とは異なる。したがって、ポリエステルの部分を同じ動物纖維である羊毛とすればよい。

(iv) セルロースを分解する酵素はマルターゼではなく、セルラーゼである。加水分解により β -グルコースが縮合してできた二糖類であるセロビオースを生じる。セロビオースの末端部位は開環し、アルデヒドとなり、このアルデヒドが還元性を示す。

問3 (1) 与えられた値をファントホップの式に代入する。ただし、モル濃度は $C=n/V[\text{mol/L}]$ であることに注意する。

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{1.20 \times 10^3}{8.31 \times 10^3 \times 300} = 4.813 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

(2) アミロースは α -グルコースが直鎖状につながった高分子であり、重合度を n とすると $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ と表される。したがってその平均分子量は $162.0n$ である。 $n=4.30 \times 10^2$ と与えられているから

$$162.0 \times 4.30 \times 10^2 = 6.966 \times 10^4$$

(3) マルトースは α -グルコースが縮合してできた二糖類である。与えられたアミロースの平均重合度が 4.30×10^2 であるから、アミロース 1mol の加水分解につき

$$\frac{4.30 \times 10^2}{2} = 2.15 \times 10^2 [\text{mol}]$$

のマルトースが生成することとなる。(1) より、100mL 中のアミロースの物質量は $0.100 \times 4.813 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であるから、加水分解後生成するマルトースは

$$0.100 \times 4.813 \times 10^{-4} \times 2.15 \times 10^2 = 0.01034 [\text{mol}]$$

である。与えられた式から、マルトース 1mol につき、2mol の銀が生成することに注意すると、その質量は次のように求められる。

$$0.01034 \times 2 \times 108 = 2.233 [\text{g}]$$

[2]

解答

問 1	A	B
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COO}^- \end{array}$

問2 (ア) 6 (イ) 8

問3 A1 フェニルアラニン A2 メチオニン A3 リシン A4 チロシン

問4 X1, X2, Y1, Y2

問5 a A1 b A3 c A1 d A4 e A2

解説

問1 下図のように分子内に正電荷と負電荷を同時にもつイオンを双性イオンという。



問2 ペプチド1分子に含まれるアラニンの数を x 、アスパラギンの数を y とすると、ペプチド結合は $(x+y-1)$ 〔個〕であり、これが加水分解を受ける。さらに、アスパラギン上のアミド結合も加水分解を受け、その数は y である。したがって、ペプチド1分子を加水分解するのに必要な水分子は $(x+2y-1)$ 〔個〕であり、その反応式は下記のようになる。



H_2O (分子量 18.0) 18.9 g が消費され、アラニン(分子量 89.0) 26.7 g とアスパラギン酸(分子量 133) 53.2 g が得られたので、次の関係式が成り立つ。

$$\therefore x=6, y=8$$

問3、問5 以降にはフェノールの呈色反応、硫黄反応、キサントプロテイン反応、ビウレット反応などの知識が必要となってくる。問題文と併せて確認しておこう。

実験4に等電点という言葉がでてくる。この言葉について少し説明する。等電点とは、あるアミノ酸の平衡混合物全体の電荷が0となるときのpHである。すなわち、液中の双性イオンの濃度が最大であるほか、液中の陽イオンと陰イオンの濃度が等しくなっている状態である。たとえば、中性アミノ酸であるグリシンの等電点はpH6.0である。酸性アミノ酸であるアスパラギン酸の等電点はpH3.0である。塩基性アミノ酸であるリシンの等電点はpH9.6である。

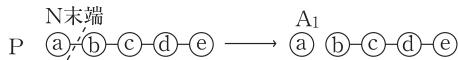
以下問題を解いていく。

実験1：図4より、テトラペプチドX1, X2は⑤-⑥-⑦-⑧, ⑨-⑩-⑪-⑫のいずれか、トリペプチドY1, Y2は③-④-⑤, ⑨-⑩-⑪のいずれか、ジペプチドZ1, Z2は②-③,

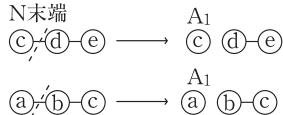
(d) - (e) のいずれか、アミノ酸 A1, A2 は (a), (e) のいずれかが対応する。

実験 2：ペントペプチド P はアミノ酸 A1, A2, A3, A4 の 4 種類からなる。すなわち (a) から (e) のうち、同じアミノ酸が 2 つあり、他の 3 つは異なるアミノ酸であるということである。

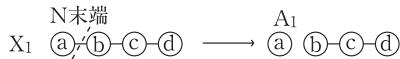
実験 3：P の N 末端は (a) なので、(a) は A1 である。



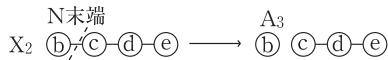
Y1, Y2 の N 末端も A1 なので、(c) も A1 である。



よって、X1 は (a) - (b) - (c) - (d), X2 は (b) - (c) - (d) - (e) と決まる。



実験 4：X2 の N 末端は (b) なので、(b) は A3 である。



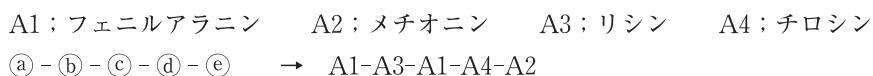
A3 の等電点は 9.7 なので、A3 は塩基性アミノ酸のリシンと決まる。

実験 5：X1, X2, Y1, Z1, A4 は FeCl_3 水溶液で紫色になったので、フェノール性ヒドロキシ基をもつ。したがって、A4 はチロシンと決まる。X1 と X2 に共通に含まれる (b), (c), (d) のうち (b) は A3, (c) は A1 なので、(d) は A4 と決まる。よって、Y1 は (d) を含むので (c) - (d) - (e) (Y2 は (a) - (b) - (c)), Z1 は (d) を含むので (d) - (e) (Z2 は (a) - (b)) と決まる。

実験 6：X2, Y1, Z1, A2 は、 NaOH 水溶液を加えて加熱し、冷却後 Pb^{2+} を加えると黒色沈殿 (PbS) を生じるので、硫黄 S 原子を含む（硫黄反応）。したがって、A2 はメチオニンと決まる。X2, Y1, Z1 に共通に含まれる (d), (e) のうち、(d) は A4 なので、(e) は A2 と決まる。

実験 7：キサントプロテイン反応 ベンゼン環のニトロ化に由来する反応であり、反応後、黄色となる。P, X1, X2, Y1, Y2, Z1, Z2, A1, A4 はキサントプロテイン反応を示すことから、いずれもベンゼン環を含むことがわかる。チロシンは A4 と決まっているので、A1 はフェニルアラニンとなる。

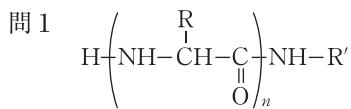
まとめると



問 4 ピウレット反応：2 個以上のペプチド結合が銅イオンを挟み込むことで起こり、青～赤紫色を呈する。つまり、トリペプチド以上（ペプチド結合 2 個以上）で起こる呈色反応である。よって、Z1, Z2 はこの反応に陰性である。

【3】

解答



問2 $m : 3 \quad n : 5 \quad p : 1 \quad q : 1$

問3 1.17×10^3

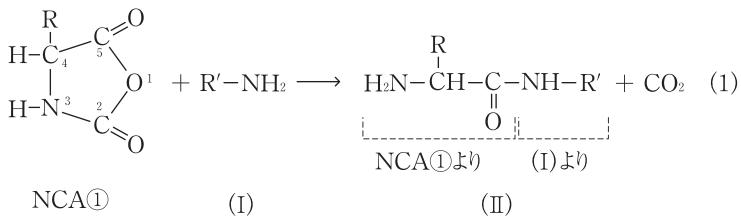
問4 緩衝溶液とタンパク質加水分解酵素を加え保温する。

問5 a ; ① b ; ② c ; ③

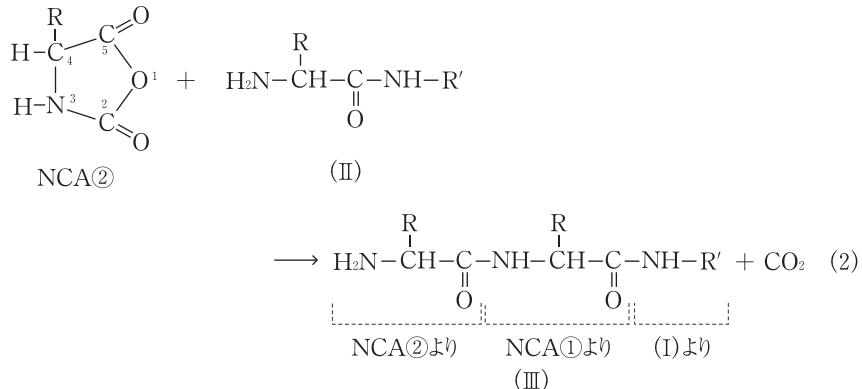
問6 ベンゼン環

解説

問1 NCA(*N*-カルボキシ- α -アミノ酸無水物)に開始剤(I)が作用して(II)が生成するときの反応式(1)を示す。

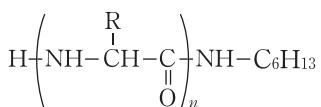


ついで NCA に式(1)中の(II)が作用して重合が進むときの反応式(2)を示す。



したがって、重合により生じるポリペプチドの構造式は「解答」のようになる。

問2 ヘキシリルアミン $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2 (=101.0)$ を開始剤にしたときのポリペプチド X の構造は



と表せる。ここで、元素分析の結果、および元素分析に用いた試料 3.498mg のうち開始剤に由来する部分(-NH-C₆H₁₃)の質量が 0.303mg であったことより、繰り返し部分の各元素の質量は次のようになる。

$$C : 6.732 \times \frac{C}{CO_2} - 0.303 \times \frac{6C}{C_6H_{13}NH_2} = 1.620 \text{ [mg]}$$

$$H : 2.430 \times \frac{2H}{H_2O} - 0.303 \times \frac{15H}{C_6H_{13}NH_2} = 0.225 \text{ [mg]}$$

$$N : 0.672 - 0.303 \times \frac{N}{C_6H_{13}NH_2} = 0.630 \text{ [mg]}$$

$$O : 3.498 - (0.303 + 1.620 + 0.225 + 0.630) = 0.720 \text{ [mg]}$$

よって、組成式 C_mH_nN_pO_q における、m, n, p, q の値は次のようになる。

$$m : n : p : q = \frac{1.620}{12.0} : \frac{0.225}{1.00} : \frac{0.630}{14.0} : \frac{0.720}{16.0} = 0.135 : 0.225 : 0.045 : 0.045 \\ = 3 : 5 : 1 : 1$$

これよりポリペプチド X の繰り返し現れる組成式(実験式)は、C₃H₅NO になる。

問3 重合開始剤の物質量と、ポリペプチドの物質量は等しい。開始剤の物質量は $\frac{0.303 \times 10^{-3}}{101.0}$

[mol] であるから、ポリペプチドの分子量 M は

$$M = \frac{3.498 \times 10^{-3}}{\frac{0.303 \times 10^{-3}}{101.0}} = 1.166 \times 10^3$$

問4 ペプチド結合を加水分解するためには、通常酸を加えて煮沸すればよいが、ここでは、中性付近でおだやかに反応させるので、酸や塩基は使用できない。

したがって、中性付近の pH で活性化する適当な酵素を用いて加水分解していくことになる。その際、酵素の作用は溶液の pH や温度に敏感であるから、反応液に緩衝溶液を用い恒温槽内で実験する。

問5, 6 操作①はビウレット反応で、ペプチド結合 -CONH- を 2つ以上連続してもつ化合物に対して陽性である(紫色を呈する)。

操作②はキサントプロテイン反応で、ベンゼン環を含むアミノ酸が成分として含まれることを意味する。濃硝酸によりベンゼン環がニトロ化され黄色になり、さらに水酸化ナトリウムを加えると塩基性になるため橙赤色に変化する。

操作③はタンパク質に硫黄 S が含まれているかどうかを調べるための操作で、システインなどが含まれていると黒色沈殿(PbS)を生じる(硫黄反応)。

以上をもとに考えてみる。まず、反応 c から、両試料にはシステイン(硫黄を含むアミノ酸)が含まれていないことがわかるので、これは操作③の反応である。次に、反応 a では、両試料ともに呈色するが、仮にこれが操作②の反応とすると、X の加水分解生成物にベンゼン環をもつものがなければならない。しかし、問2よりそれは否定されるので、反応 a は操作①の反応でなければならない(部分的に加水分解したという問題文の記述からも、反応 a が操作①の反応であることは予想される)。よって、残りの反応 b は操作②の反応でなけれ

ばならない。これより、タンパク質 A の加水分解生成物にはベンゼン環をもつものが含まれていることがわかる。したがって、反応 a=①、反応 b=②、反応 c=③となる。

[4]

解答

$$\text{問 1} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

問2 pH2.34 のとき $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
 pH9.60 のとき $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$

問3 2.9

問4 (1) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

(2) テトラペプチドは、グリシンとビペアミノ基とカルボキシ基が離れているため、 $-\text{NH}_3^+$ の電子吸引性の影響が小さくなり、カルボキシ基は電離しにくくなる。このため、 K_1 が小さくなるので、 $\text{p}K_1$ は大きくなる。

(3) テトラペプチドなのでビウレット反応を示すが、ベンゼン環を含まないのでキサントプロテイン反応は示さない。

解説

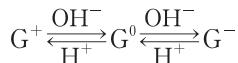
問1 電離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]}$$

であるから

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log_{10} K_a = -\log_{10} \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]} = -\log_{10} [H^+] - \log_{10} [A^-] + \log_{10} [HA] \\ &= pH - \log_{10} [A^-] + \log_{10} [HA] \\ \therefore pH &= pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]} \end{aligned}$$

問2 3種のイオン $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ を、それぞれ G^+ , G^0 , G^- と表す。



G^+ の電離は、 $G^+ \rightleftharpoons G^0 + H^+$ で表されるから、問1より次式が成り立つ。

$$pH = pK_1 + \log_{10} \frac{[G^0]}{[G^+]} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

同様に、 G^0 の電離は、 $G^0 \rightleftharpoons G^- + H^+$ で表されるから、問1より、次式が成り立つ。

(i) pH2.34 のとき, ①式に $pH=2.34$, $pK_1=2.34$ を代入すると

$$\log_{10} \frac{[G^0]}{[G^+]} = 0 \quad \therefore \quad [G^0] = [G^+]$$

同様に、②式に $\text{pH}=2.34$, $\text{p}K_2=9.60$ を代入すると

$$\log_{10} \frac{[G^-]}{[G^0]} = 2.34 - 9.60 = -7.26 \quad \therefore \quad \frac{[G^-]}{[G^0]} = 10^{-7.26}$$

$[G^-] \ll [G^0]$ なので G^- はほとんど存在しないと考えてよい。以上より、pH2.34 では G^+ と G^0 が半分ずつ存在していることがわかる。

(ii) pH9.60 のとき、①式に pH=9.60, $pK_1=2.34$ を代入すると

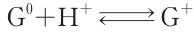
$$\log_{10} \frac{[G^0]}{[G^+]} = 9.60 - 2.34 = 7.26 \quad \therefore \quad \frac{[G^0]}{[G^+]} = 10^{7.26}$$

つまり、 $[G^0] = 10^{7.26} [G^+] \gg [G^+]$ なので、 G^+ はほとんど存在しないと考えてよい。同様に、②式に pH=9.60, $pK_2=9.60$ を代入すると

$$\log_{10} \frac{[G^-]}{[G^0]} = 0 \quad \therefore \quad [G^0] = [G^-]$$

以上より、pH9.60 では G^+ はほとんど存在せず、 G^0 と G^- が半分ずつ存在していることがわかる。

問3 題意より、この混合水溶液は緩衝溶液であるから



の反応は、ほぼ完全に右に偏っていると考えてよい。また、酸性溶液中では G^- はほとんど存在しないと考えてよいので、塩酸を加える前後の各イオンの物質量は

	G^0	H^+	G^+	(単位)
混合前	0.200×50.0	0.200×10.0	—	$(\times 10^{-3} \text{mol})$
	$=10.0$	$=2.00$		
混合後	8.00	—	2.00	$(\times 10^{-3} \text{mol})$

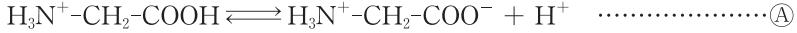
また、緩衝液の体積は 100mL であるから、これらの値を問2の①式に代入して

$$\text{pH} = pK_1 + \log_{10} \frac{[G^0]}{[G^+]} = 2.34 + \log_{10} \frac{\frac{8.00 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}}}{\frac{2.00 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}}} = 2.34 + \log_{10} 2.00^2 = 2.942$$

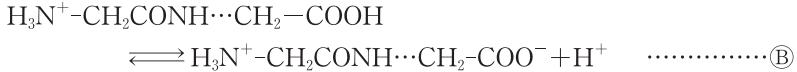
問4 (1) グリシン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 4分子が縮合して生じているので、ペプチド結合を3つもつ。



(2) グリシンの G^+ の電離は



一方、テトラペプチドの陽イオンの電離は



テトラペプチドでは、グリシンに比べて、アミノ基とカルボキシ基が離れている点に注目する。

$-\text{NH}_3^+$ は陽イオンであり、電子を引き付ける性質(電子吸引性)が強い。この影響により、グリシンではカルボキシ基は H^+ を放出しやすくなる。しかし、テトラペプチドでは、 $-\text{NH}_3^+$ と $-\text{COOH}$ が離れているため、 $-\text{NH}_3^+$ による電子吸引性の影響が小さくなり、グリ

シンに比べ電離しにくくなる。

したがって、Ⓐ式とⒷ式では、Ⓑ式の K_1 の値の方が小さくなるので、 $pK_1 (= -\log_{10} K_1)$ の値は大きくなる。

- (3) ビウレット反応は2個以上のペプチド結合がある物質(トリペプチド以上)に陽性であり、キサントプロテイン反応はベンゼン環を含むアミノ酸・ペプチド・タンパク質に陽性である。よって、ビウレット反応を示すがキサントプロテイン反応は示さない。

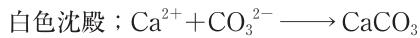
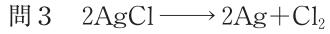
添削課題

解答

- 問1 (A) Cu^{2+} (B) AgCl (C) Ag^+ (D) CuS (E) Ca^{2+}
(F) CaCO_3

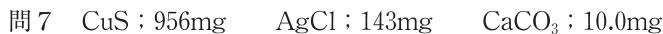
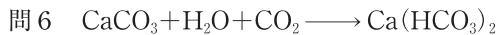
- 問2 Al^{3+} , Fe^{3+}

理由；過剰のアンモニア水により沈殿がすべて溶解したから。(25字)



- 問5 (1) 酸性が強くなると[1]式の平衡は左へ移動するため, S^{2-} 濃度は低くなる。

(36字)



解説

問1 各金属イオンの水溶液の色は Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} : 無色, Fe^{3+} : 黄褐色, Cu^{2+} : 青色である。したがって、題意の青い色をした試料溶液より、銅(II)イオン Cu^{2+} (A)を含む。

操作① NH_3 水により褐色沈殿と青白色沈殿が生じたこと、およびこれらの沈殿が過剰の NH_3 水には溶解したことより、 Ag^+ と Cu^{2+} が存在していると考えられる。また、 Fe^{3+} と Al^{3+} は存在せず、したがって、残りの1つのイオンは Ca^{2+} であると考えられる。操作①では、まず次の反応により沈殿 Ag_2O および $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が生じる。



褐色

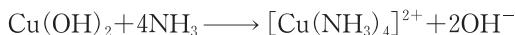


青白色

さらに、過剰のアンモニア水を加えると、次のように反応が進行して、沈殿は溶ける。

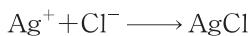


ジアンミン銀(I)イオン



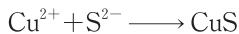
テトラアンミン銅(II)イオン(深青色)

操作② AgCl の白色沈殿が生じる。

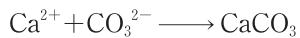


よって、操作①の結果と合わせて、銀(I)イオン Ag^+ (C)の存在が確認できる。

操作③ ろ液には、 Cu^{2+} と Ca^{2+} が含まれていると考えられ、次の反応により銅(II)イオン Cu^{2+} (A)の存在が確認できる。さらに、操作②のろ液に硫化水素 H_2S を通じると、黒色沈殿 CuS (D)が生じる。



操作④ 炭酸カルシウムの白色沈殿が生じる。



以上より、試料溶液中に含まれる3種類の金属イオンは、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} であることがわかる。

問2 操作①と題意中の表の結果により、過剰の NH_3 水を加えても、沈殿が溶けない金属イオンは Al^{3+} , Fe^{3+} なので、これらは含まれていないことが判明する。

問3 ハロゲン化銀の沈殿は光によって分解しやすく、単体の銀 Ag を析出する。この性質を利用して写真の感光剤に用いられる。



問5 [1] 式を次に示す。



(1) [1] 式の平衡において H^+ 濃度が増加(酸性側)すると、ルシャトリエの原理に従って [1] 式の平衡は左(H^+ の増加を妨げようとする方向)に移動するので、 S^{2-} が減少する。つまり、酸性水溶液中の方が塩基性溶液中に比べて S^{2-} の濃度は低くなる。

(2) ブレンステッドの定義では、「相手に H^+ を与えることができる物質が酸、相手から H^+ を受け取ることができる物質が塩基」である。



この左向きの反応では、 HS^- は H^+ を受け取って H_2S となっているので、 HS^- が塩基である。

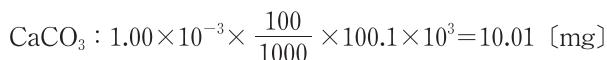
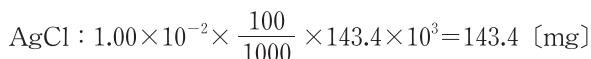
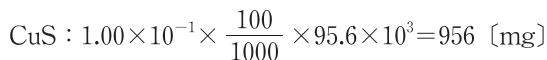


同様に、この〔3〕式の左向きの反応では、 S^{2-} は H^+ を受け取って HS^- となっているので、 S^{2-} が塩基である。

問6 炭酸カルシウム CaCO_3 の沈殿は、さらに CO_2 を通じると、炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を生じて溶ける。



問7 CuS, AgCl, CaCO₃の式量は、それぞれ 95.6, 143.4, 100.1 であるから、試料 100mL から生成するそれぞれの沈殿の質量(mg)は



26章 総合演習

問題

■ 演習

11

問1 逐：Cl₂ + 6：H₂O → Cl₂ + H₂O → HCl + HClO

問 2 0.524

問3 $a = 0.15$ $b = 0.05$

$$\text{問4} \quad ① \text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$$

$$\text{② } \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$

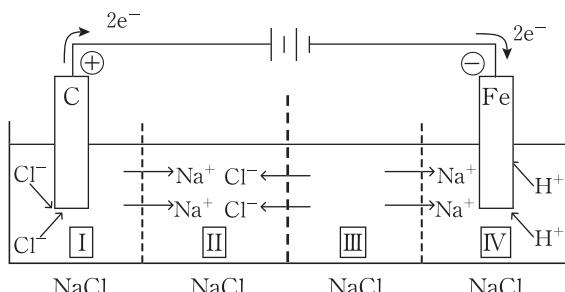
$$\text{問 5} \quad -\frac{1}{2} \{ 1 + \log(K_a K_W) \}$$

問6 工： $<$ 才： \geq 力： \leq

問 7 0.24

解説

問1 実験Aの反応は次のように表される。



I室；陽極では次の反応により気体の塩素₂Cl₂が発生する。



発生した Cl_2 の一部は次のように水と反応するので pH は小さくなる。



Ⅱ室；Ⅰ室では③の反応により陰イオンの濃度が減少するので、過剰になった Na^+ が陽イオン交換膜を透過してⅡ室に移る。するとⅡ室の陽イオンが過剰になり、Ⅲ室より Cl^- が陰イオン交換膜を透過しⅡ室に移ることになるので、Ⅱ室の NaCl 濃度が増加する。

Ⅲ室； Cl^- がⅡ室に透過し減少するので、過剰になった Na^+ は陽イオン交換膜を透過し、Ⅳ室に移動する。よってⅢ室の NaCl 濃度は減少する。

IV室；陰極では次の反応により気体の水素イ H_2 が発生する。



IV室では、III室から透過してきた Na^+ と④の反応により生じる OH^- から、 NaOH が

生成することになる。

以上より、 2 mol の電子が流れると

I室: Cl_2 が 1 mol 発生

II室: NaClが2mol増加

Ⅲ室：NaCl が 2 mol 減少

IV室: NaOH が 2 mol 生成し, H_2 が 1 mol 発生することになる。

問2 ④式より、流れた電子の物質量はIV室で発生した H_2 の物質量の2倍であるから

$$\frac{1.01 \times 10^5 \times 1.2}{8.31 \times 10^3 \times (273 + 20)} \times 2 = 9.95 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

したがって、求める電流を i [A] とすると、5.0 時間で流れた電気量について次式が成立する。

$$9.95 \times 10^{-2} \times 96500 = i \times (5.0 \times 60 \times 60)$$

$$\therefore i = 0.533 \text{ [A]}$$

問3 問2で求めたように流れた電子の物質量は $9.95 \times 10^{-2} \approx 0.10\text{mol}$ である。よって、Ⅱ室では NaCl が 0.10mol 増加し、Ⅲ室では NaCl が 0.10mol 減少するので

$$a \quad \frac{0.10 \times 2.0 + 0.10}{2.0} = 0.15 \text{ [mol/L]}$$

$$b \quad \frac{0.10 \times 2.0 - 0.10}{2.0} = 0.05 \text{ [mol/L]}$$

問5 酢酸ナトリウム水溶液の濃度を c [mol/L]、水と反応した CH_3COO^- を x [mol/L] とおくと、平衡状態における各粒子の濃度は次のようになる。



ここで、水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-]$ より

また、酢酸の濃度が十分小さく、 $c-x \approx c$ と近似できる場合には、酢酸の電離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c \times [\text{H}^+]}{x}$$

であり、⑤式を代入して整理すると

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$$

求める pH は、 $c=0.10\text{[mol/L]}$ のときの pH であるから

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(1 + \log K_a + \log K_w)$$

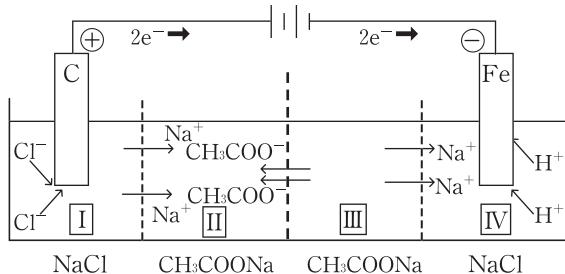
問6 実験Bの変化は次のようである。

I室；実験A同様、 Cl_2 が発生。NaClの濃度は小さくなり、やや酸性である。

II室 CH_3COONa の濃度が大きくなる。

III室 CH_3COONa の濃度が小さくなる。

IV室 問1の解説に示した④式と同様に OH^- が生じ、 NaOH が生成する。



以上より、各室のpHの値の大小関係は、次のようになる。

I室とII室；I室はやや酸性、II室は CH_3COONa 水溶液なので弱塩基性。よってpHは、
I室 < II室。

II室とIII室；問5の解説で示した⑥式より、 CH_3COONa の濃度 c [mol/L]の値が大きいほど、
 $[\text{H}^+]$ の値が小さく、pHの値は大きくなる。II室の方が濃い水溶液なので、pHはII室
>III室。

III室とIV室；III室は CH_3COONa の希薄水溶液(弱塩基性)、IV室は NaOH 水溶液(強塩基性)
と NaCl 水溶液(中性)の混合水溶液なので強塩基性を示す。よって、pHはIII室 < IV室。

問7 問2より、流れた電子は0.10molであるので、II室では CH_3COONa が0.10mol増加し、
III室では CH_3COONa が0.10mol減少する。したがって、II室では CH_3COONa 水溶液の濃度が大きくなっているので、その濃度 $c_{\text{II室}}$ は

$$c_{\text{II室}} = \frac{0.10 \times 2.0 + 0.10}{2.0} = 0.15 \text{ [mol/L]}$$

問5で示したように、 $\text{pH} = -\frac{1}{2}(\log K_a + \log K_w - \log c)$ で求められるので、II室のpHは

$$\text{pH}_{\text{II室}} = -\frac{1}{2}(\log K_a + \log K_w - \log 0.15)$$

同様に、III室では CH_3COONa 水溶液の濃度が小さくなっているので、その濃度 $c_{\text{III室}}$ は

$$c_{\text{III室}} = \frac{0.10 \times 2.0 - 0.10}{2.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH}_{\text{III室}} = -\frac{1}{2}(\log K_a + \log K_w - \log 5.0 \times 10^{-2})$$

したがって、求めるII室とIII室のpHの差は

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{II室}} - \text{pH}_{\text{III室}} &= \frac{1}{2}(\log 0.15 - \log 5.0 \times 10^{-2}) \\ &= \frac{1}{2} \log \frac{0.15}{5.0 \times 10^{-2}} = \frac{1}{2} \times \log 3.0 = 0.24 \end{aligned}$$

【2】- I

解答

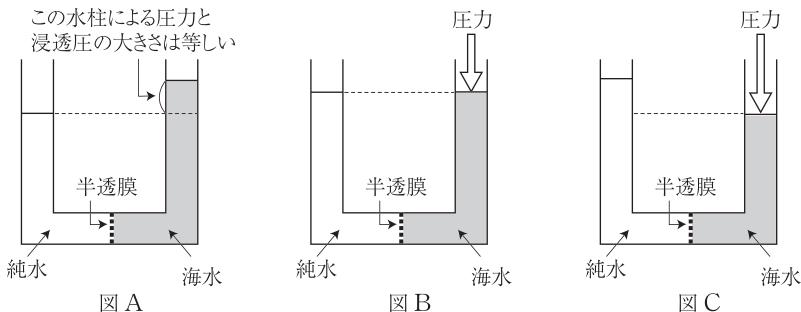
I $2.6 \times 10^3 \text{ Pa}$

II 23 cm

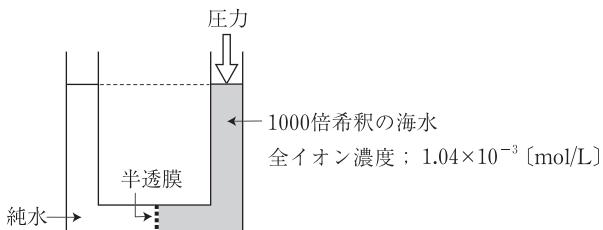
III 海水側に加える圧力； $7.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上，新たに生成した純水；63mL

解説

半透膜で仕切った U 字管の一方に純水，もう一方に海水を入れると，水分子が，純水側から海水側へ浸透して液面差が生じ，(海水の浸透圧) = (液面差による圧力) となったところで，つりあって静止する(図 A)。このとき液面差を生じないようにするには，海水側に浸透圧に等しい圧力をかけねばよい(図 B)。また，浸透圧以上の圧力をかけると，浸透圧に逆らって水分子が海水側から純水側に移動する(図 C)。



I 模式図は次のようになる。

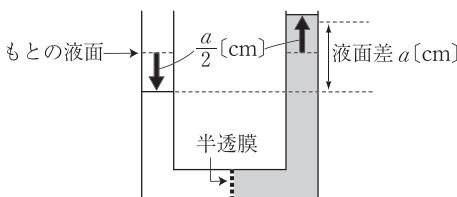


$$\pi = \frac{n}{V} RT = (\text{モル濃度}) \times RT$$

$$= 1.04 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 25) = 2.57 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

この力と等しい圧力を希釈した海水側にかけねば、液面差は等しく保たれる。

II 模式図は次のようになる。



左側に純水を 100mL、右側に 1000 倍に希釈した海水を 100mL 入れて放置したところ、図に示すように、求める水柱の高さの差が a [cm] となって(= 水溶液側に、 $\frac{a}{2}$ [cm³] の水が浸透してきて)つりあつたとする。この a [cm] の水柱による圧力は

$$a[\text{g 重}/\text{cm}^2] = a \times 10^{-3} [\text{kg 重}/\text{cm}^2] = a \times 10^2 [\text{Pa}]$$

また、水溶液の体積は $(100 + \frac{a}{2})$ [mL] となるので

$$\left(1.04 \times 10^{-3} \times \frac{100}{100 + \frac{a}{2}}\right) \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 25.0) = \frac{2.575 \times 10^5}{100 + \frac{a}{2}} [\text{Pa}]$$

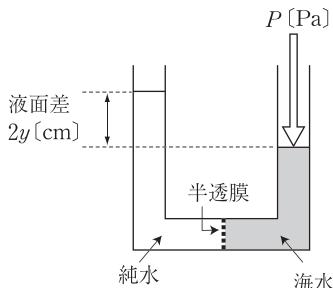
この浸透圧の大きさが、先に求めた水柱による圧力の大きさと等しいので

$$\frac{2.575 \times 10^5}{100 + \frac{a}{2}} = a \times 10^2 \quad \therefore a^2 + 200a - 5.15 \times 10^3 = 0$$

$a > 0$ より

$$a = -100 + \sqrt{100^2 + 5.15 \times 10^3} = -100 + \sqrt{151.5 \times 10^3} = -100 + 10 \times 12.3 = 23 [\text{cm}]$$

III 左側に純水を 100mL、右側に海水を 100mL 入れ、海水側に P [Pa] の圧力を加えると、次の図に示すように、液面差が $2y$ [cm] となり、海水中に硫酸カルシウム CaSO_4 の塩が析出しあつたとする。U字管の断面積が 1.00 cm^2 なので、液面差が $2y$ [cm] となるには、 y [cm³] の水が純水側に逆浸透してきたことになる。



この状態における海水側の体積は、 $(100 - y)$ [mL] であるから、カルシウムイオン濃度 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、硫酸イオン濃度 $[\text{SO}_4^{2-}]$ は、それぞれ次のようになる。

$$\text{Ca}^{2+} : 0.0100 \times \frac{100}{100 - y} = \frac{1}{100 - y} [\text{mol/L}]$$

$$\text{SO}_4^{2-} : 0.0100 \times \frac{100}{100 - y} = \frac{1}{100 - y} [\text{mol/L}]$$

また、このときちょうど CaSO_4 の結晶が析出しあつるので、次の関係が成り立つ。

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 7.30 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]^2$$

したがつて、 $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{7.30} \times 10^{-2} = 2.70 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$ より

$$\frac{1}{100 - y} = 2.70 \times 10^{-2}$$

$$\therefore y = 62.9 [\text{mL}]$$

よって、新たに生成した純水は、63mLである。このとき、海水側にかけている圧力は、液面差 $2y$ 、すなわち $62.9 \times 2 = 125.8$ [cm]分の圧力と海水の浸透圧の和に等しい。水溶液柱125.8[cm]による圧力は

$$125.8[\text{g 重}/\text{cm}^2] = 125.8 \times 10^{-3}[\text{kg 重}/\text{cm}^2] = 1.258 \times 10^4[\text{Pa}]$$

一方、海水の浸透圧は

$$\begin{aligned} 1.04 \times \frac{100}{100-y} \times 8.31 \times 10^3 \times (273+25) &= \frac{104}{37.1} \times 8.31 \times 10^3 \times (273+25) \\ &= 6.941 \times 10^6 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

ゆえに、求める圧力は

$$1.258 \times 10^4 + 6.941 \times 10^6 = 6.95 \times 10^6 \text{ [Pa]}$$

【2】- II

解答

問1 2, 4

問2 0.039mol

問3 0.72L

解説

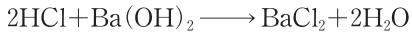
問1 1 二酸化炭素 CO_2 は無色・無臭の気体で、無極性分子であるが、部分的な極性により、水に少し溶ける(0.88L/水1L, 20°C)。したがって、水の入った密閉容器中に一定量の CO_2 (気)を封入すると、 CO_2 が溶解するにつれ分圧が減少していく(正)。

2 CO_2 は水と反応して、炭酸 H_2CO_3 を生じる。このため、 CO_2 の水溶液は弱酸性を示す(誤)。

3 CO_2 を水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に通じると、水に難溶性の炭酸バリウム BaCO_3 の白色沈殿が生じる。生成した BaCO_3 は、化学式中に、酸に由来する H や塩基に由来する OH が残っていないので、正塩である(正)。

4 CO_2 が洗気びん中の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸収されている間は、密閉容器内は減圧になっていて。それに従い、水に溶けていた CO_2 は少しずつ気相中へ出て行くが、一般に、 CO_2 (気体)がコック A から洗気びんへ移動していく速度よりも、溶けていた CO_2 が気相中に出てくる速度の方が小さいので、コック A を閉じた後にも水に溶けていた CO_2 が放出され、容器内の圧力はしばらくの間増加する(題意より、1.50atm で一定になる)(誤)。

5 強酸 HCl と強塩基 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の中和滴定である。



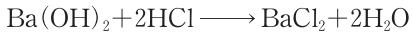
塩酸にフェノールフタレンを入れたときは無色であるが、中和点(の直後)では、反応液は赤色に着色する(正)。

問2 操作 c での反応: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

生じた沈殿 BaCO_3 の物質量を $x[\text{mol}]$ とし、この反応により水溶液の体積に変化がなかつたと考えると、操作 e の上澄み液 22.5mL 中に含まれる $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は

$$\left(0.100 \times \frac{500}{1000} - x\right) \times \frac{22.5}{500} [\text{mol}]$$

これが、塩酸 50.0mL により次の反応で中和されている。



これより、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と中和反応した HCl の物質量について、次式が成立する。

$$\left(0.100 \times \frac{500}{1000} - x\right) \times \frac{22.5}{500} \times 2 = 0.0200 \times \frac{50.0}{1000}$$

$$\therefore x = 0.03888 [\text{mol}]$$

問3 操作 b で CO_2 の圧力が 2.00atm で一定になったので、このとき密閉容器内に気体として存在する CO_2 の物質量は、気体の状態方程式より

$$\frac{2.00 \times (2.12 - 1.00)}{0.082 \times (273 + 27)} = 0.0910 [\text{mol}]$$

ここで、27°C、 CO_2 の圧力が 1 atm のときに水 1 L に溶ける CO_2 の物質量を $a[\text{mol}]$ とする

と、2.00atm 下で水に溶けている CO₂ の物質量は、ヘンリーの法則に従って

$$a \times \frac{2.00}{1} = 2.00a[\text{mol}]$$

になる。操作 d において CO₂ の圧力が 1.50atm になったときは、それぞれの物質量は、
 $\frac{1.50}{2.00}$ [倍]になる。この操作 b と d における密閉容器内の CO₂ の総物質量の差が、操作 c で
洗気びん中の Ba(OH)₂ 水溶液に吸収された CO₂ の物質量(= 操作 c で生成した BaCO₃ の
物質量 x[mol])に等しい。よって

$$(9.10 \times 10^{-2} + 2.00a) \times \left(1 - \frac{1.50}{2.00}\right) = 3.89 \times 10^{-2}[\text{mol}]$$

$$\therefore a = 3.23 \times 10^{-2}[\text{mol}]$$

これを、標準状態(0°C : 1atm)での体積に換算すると

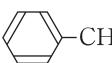
$$22.4 \times 3.23 \times 10^{-2} = 0.7235 [\text{L}]$$

になる。

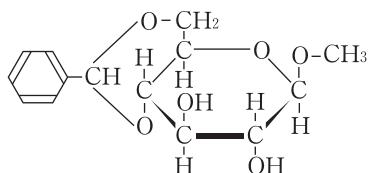
【3】

解答

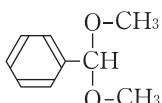
問1 ア; OH イ; CHO ウ; アルデヒド エ; 酸化銅(I) オ; グリコシド

問2 A  B CH₃OH

問3

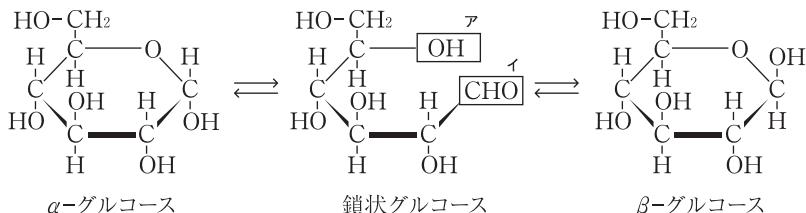


問4 6個

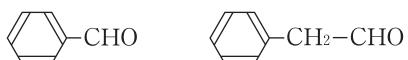
問5 

解説

問1 空欄を埋めると図は次のようになる。

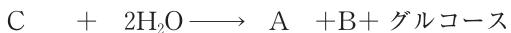


問2 化合物Dはトルエンを過マンガン酸カリウムで酸化して得られることから、安息香酸と考えられる。化合物Aはアルデヒド基をもち、酸化するとD(安息香酸)となるので次のような構造が考えられる。



ここで、化合物Cの炭素数は14、グルコースの炭素数は6であり、化合物Bが最低1つの炭素をもつとすると、Aは炭素数が7となり、ベンズアルデヒドと決まる。

化合物C 1 mol を加水分解すると、A、Bおよびグルコースがそれぞれ1 mol 生成する反応は、2 mol の H₂O が使われるとすると、次のように表される。



よって、Bの分子式はCH₄Oとなり、メタノールCH₃OHと決まる(1molのCを加水分解するのに3molのH₂Oが使われる)とするとBの分子式はCH₆O₂となるが、これを満たす化合物は存在しない)。

問3 化合物Cのすべてのヒドロキシ基をメチル化した化合物E 1 mol を加水分解すると、A(ベンズアルデヒド), B(メタノール) 各1 mol と、2位と3位のヒドロキシ基がメチル化されたグルコースが1 mol 得られる。これより、次のように考えられる。

・2, 3位の-OH

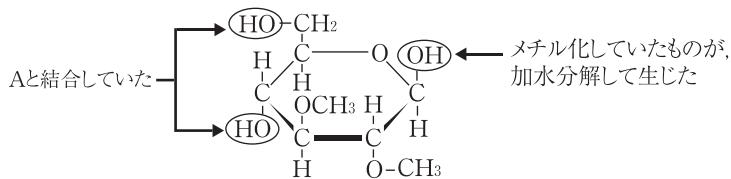
メチル化されたままであることより、化合物Eにおいてもこのままの状態であった、すなわち、Aとは結合していなかった。

・4, 6位の-OH

EにおいてAと結合していたため、加水分解されて-OHとなった。

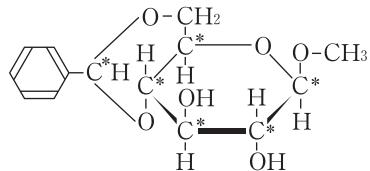
・1位の-OH

Eにおいてメチル化されていたが、加水分解により-OHとなった(\rightarrow 1 mol のB(メタノール)は、この加水分解により生じたものである)。



2個のヒドロキシ基とアルデヒド基の縮合反応は、ビニロンを合成する際にポリビニルアルコールをホルムアルデヒドと反応させてアセタール構造とする反応から類推できるだろう。

以上のことより、化合物Cの構造式は次のように表される。



問4 上記の化合物Cの不斉炭素原子はC*で表した。Cに存在する不斉炭素原子は6個である。

問5 1 mol の化合物Fを加水分解すると、1 mol のAおよび2 mol のBが生成するので、FはAとBが1:2で結合していることがわかる。よって1 mol の化合物Aと大過剰のBを混合してFが生成するときの化学反応式は次のように表される。



この反応も、2個のヒドロキシ基とアルデヒド基の縮合反応と考えられ、化合物Fの構造

式は、となる。

[4]

解答・解説

問1 問題文に与えられた条件を次に式で表す。

$$K_d = \frac{[\text{Mb}][\text{O}_2]}{[\text{MbO}_2]} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{1}$$

$$S_{\text{Mb}} = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{MbO}_2] + [\text{Mb}]} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

②式を①式に代入すると

$$K_d = \frac{[\text{Mb}]}{[\text{MbO}_2]} \times fP_{\text{O}_2}$$

$$\therefore K_D = \frac{[\text{Mb}]}{[\text{MbO}_2]} \times P_{\text{O}_2} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

③式を変形すると

$$\frac{[\text{Mb}]}{[\text{MbO}_2]} = \frac{1 - S_{\text{Mb}}}{S_{\text{Mb}}}$$

が得られる。これを④式に代入する。

$$K_D = \frac{1 - S_{Mb}}{S_{Mb}} \times P_{O_2} \quad \therefore \quad S_{Mb} = \frac{P_{O_2}}{K_D + P_{O_2}}$$

$$(答) \quad S_{\text{Mb}} = \frac{P_{\text{O}_2}}{K_{\text{D}} + P_{\text{O}_2}}$$

問2 全 Mb の半数が酸素と結合するときの S_{Mb} は $\frac{1}{2}$ である。これを問1で求めた式に代入する。

$$\frac{1}{2} = \frac{P_{O_2}}{K_D + P_{O_2}} \quad \therefore \quad P_{O_2} = K_D$$

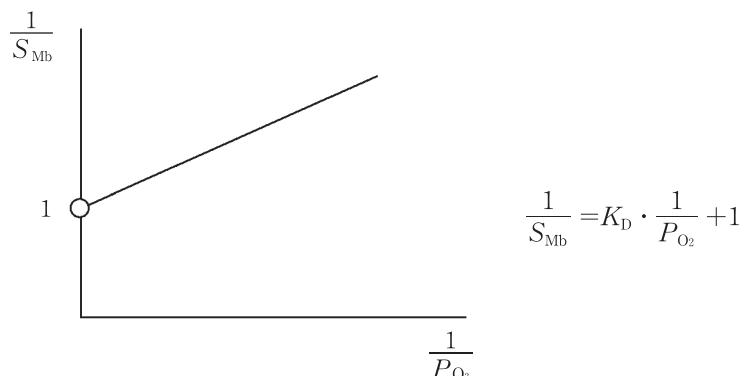
また、 $P_{O_2}=8.0$ [mmHg]のときの $S_{Mb}=0.76$ を問1で求めた式に代入すると

$$0.76 = \frac{8.0}{K_D + 8.0} \quad \therefore K_D = 2.52 \text{ (mmHg)}$$

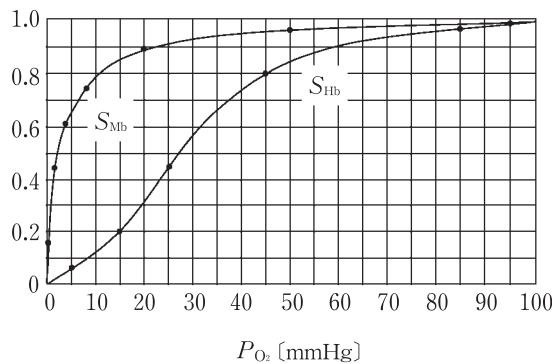
問3 問1で求めた式を $\frac{1}{P_{O_2}}$ を横軸として表すことができるよう変形する。

$$\frac{1}{S_{M_k}} = \frac{K_D + P_{O_2}}{P_{O_2}} = K_D \cdot \frac{1}{P_{O_2}} + 1$$

これは、 x 軸(横軸)を $\frac{1}{P_{\text{O}_2}}$ 、 y 軸(縦軸)を $\frac{1}{S_{\text{Mb}}}$ とした一次関数であり、 K_D はその傾きとなっている($y = K_D \cdot x + 1$)。したがって、縦軸には $\frac{1}{S_{\text{Mb}}}$ をとり、グラフにプロットし、直線の傾きを求めれば、 K_D が求められる。



問 4



問 5 Hb は酸素分圧 100mg の肺では飽和度が高いが、分圧が 30mmHg 程度の末端組織では飽和度は約半分となる。したがって、肺で得た酸素を末端組織で離すことで酸素を供給していることがわかる。Mb は酸素分圧 10mmHg 程度でも飽和度は 0.80 と大きく、酸素を貯蔵する役割を担っていることがわかる。急激に酸素の飽和度が小さくなった場合にのみ飽和度が低下し、代謝が活発な組織で酸素が消費されたときには酸素を供給することができる。



会員番号	
氏名	