

# 強者の戦略

研伸館・化学科の森 上総(かずさ)です。夏ですね！受験生は正念場ですし、それ以外の方も充実した日々を過ごされていることと思います。暑い日が続きますので、体調にはぐれぐれも気をつけて残りの夏休みも一日一日を有効に活用してもらいたいと思います。

今回は、分類するなら「農芸化学」に関する問題となるでしょうか。害虫であるキクイムシの仲間の集合フェロモンの構造決定です。2004年の京都府立医科大学の問題です。前半の質量分析計は冷静に計算すれば攻略できると思います。後半の構造決定が、やや骨が折れますが、ぜひチャレンジして欲しいと思います。

【問題】 つぎの I, II の文章を読んで、設問 [1] ~ [8] に答えなさい。

## I.

最近の化学においては、質量分析計という器械が活躍している。この器械はおよそ  $10^{-6}$  mmHg ( $1.33 \times 10^{-4}$  Pa) の高真空中で、原子または分子を気化し、イオン化させ、質量を測定する装置である。分解能 2000 位から、500,000 を越えるものまで、さまざまな分析計が使われている。分解能 2000 ということは、相対質量 2000 と 2001 のイオンが区別でき、分解能が 500,000 ならば、相対質量 500,000 と 500,001 の高分子(たとえばタンパク質など)が区別でき、高分子の相対質量(分子量と考えてもよい)が正確に求められることを意味する。この高分解能質量分析に関連した研究に対し、2002 年度のノーベル化学賞が島津製作所の田中耕一さんに与えられている。

分解能 500,000 以上の装置を使い、逆に相対質量の小さな、たとえば 500 位の分子の質量を測定すれば、小数点以下 3 桁以上の精度で正確な相対分子質量を求めることができる。同位体の正確な相対原子質量もこのようにして求められている。表 1 にマグネシウムの同位体の相対原子質量を、表 2 に  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  の相対原子質量を掲げておく。

表 1

	相対原子質量
$^{24}\text{Mg}$	23.985
$^{25}\text{Mg}$	24.986
$^{26}\text{Mg}$	25.983

表 2

	量相対原子質量	存在比[%]
$^1\text{H}$	1.0078	99.99
$^{12}\text{C}$	12(基準)	98.89
$^{14}\text{N}$	14.003	99.63
$^{16}\text{O}$	15.995	99.76
$^{32}\text{S}$	31.972	95.0

# 強者の戦略

## 設問

〔1〕 次に、マグネシウムイオンを質量分析計で測定した質量スペクトル(図1)を示してある。スペクトルの縦軸はイオンの相対強度であるが、同位体存在比に直してある。表1のマグネシウムの同位体の相対原子質量と図1の同位体存在比が分かれば、高校の教科書等に記載されている原子量を求めることができる。マグネシウムの原子量を小数点以下2桁まで求めなさい。計算式も示すこと。

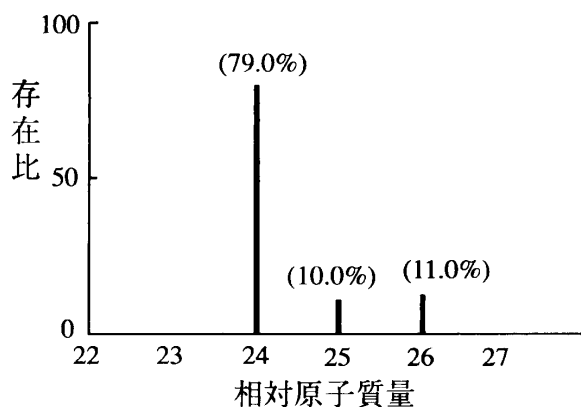


図1 マグネシウムイオンの質量スペクトル

〔2〕 分解能 2000 の装置でも、低分子化合物の分子量ならば容易に求めることができる。質量分析計以外の方法で分子量を求めるとしたら、一般にはどのような方法があるか。その方法を1つ挙げ、その原理も簡単に述べなさい。

〔3〕 分解能の大小に関わらず、質量分析の1つの特長は、1回の測定試料量が  $1 \mu\text{g}$  以下で測定できることである。しかし、高分解能の装置を使うと分子の相対質量をより正確に求めることができる。

有機化合物の場合、原子の種類が限られているので、正確な分子の相対質量から、原子の種類と数、すなわち、分子式を求めることができる。たとえば、つぎの化合物Aと化合物Bの分子量の整数値はどちらも120である。



分子式を比べると ア と O の違いがあるので、相対分子質量を小数点以下3桁目まで求めると、差が生じる。表2の相対原子質量を用い、その差を小数点以下3桁目まで求めなさい。ア には、化学式を入れなさい。

# 強者の戦略

## II.

キクイムシ科のある昆虫Nは、マツ科の樹木を食害する害虫である。この昆虫Nの食害により、非常に広範囲の森林が甚大な被害を蒙っている。雌の昆虫が最初に木に孔をあけ、生じた木くずに仲間の昆虫が誘引され、樹木への昆虫の第2次攻撃が始まる。こうして、森林の樹木が立ち枯れていく。そこで、ある研究者のグループは、この木くず(昆虫の排泄物が混ざっている)の中に仲間を誘引する物質があるものと考え、その物質の単離を試みた。

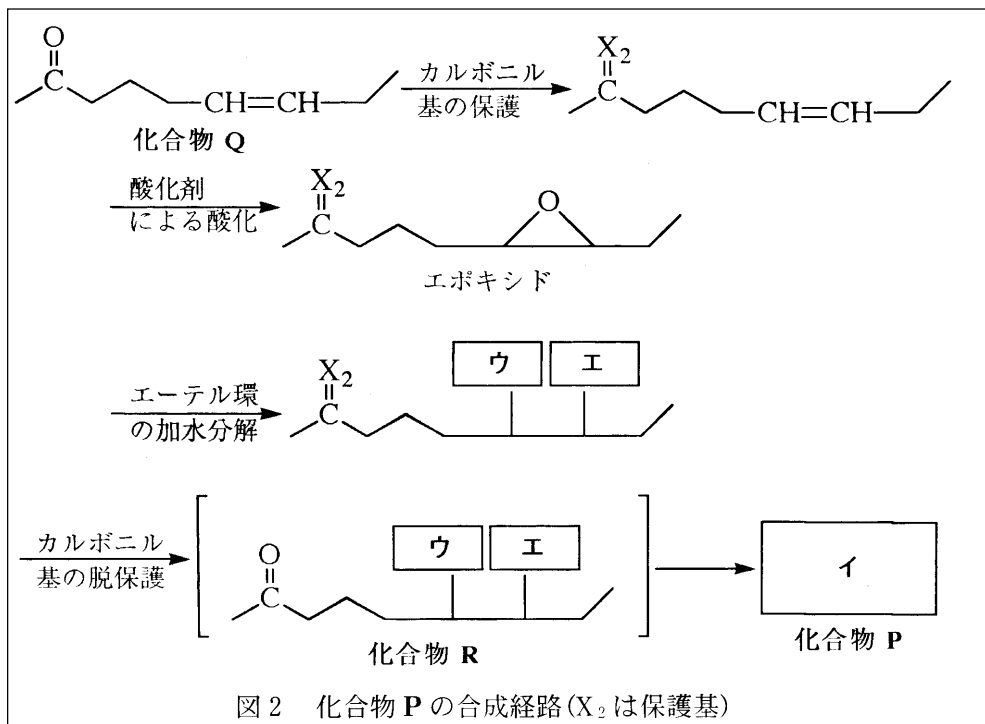
雌の昆虫Nによって新しく作られた木くず 1.6kg を集め、ベンゼン抽出を繰り返した。ベンゼン抽出液を濃縮すると、液体 150ml が残った。この液体を減圧蒸留すると誘引物質を含んでいる留分が 75ml の液体として得られた。カラムクロマトグラフィー(1回)、ガスクロマトグラフィー(3回)などの分離手段を使って上記液体から誘引物質の分離を進めたところ、純粋な化合物P(液体)を最終的に約 2mg 得ることができた。

(1)化合物Pについて、まず、高分解能質量スペクトルを測定したところ、(2)相対分子質量として 156.1157 の測定値を得た。 つぎに、種々の吸収スペクトルを測定し、(1)ヒドロキシル基やカルボニル基、および不飽和結合が存在せず、その代わりにエーテル結合がある、(2)メチル基が存在し、そのメチル基の隣りの炭素原子には水素原子がない、(3)エチル基が存在し、そのエチル基の隣りの炭素原子には水素原子がある、(4)メチレン基(-CH<sub>2</sub>-)が3つ存在する、などという情報が得られた。

吸収スペクトル測定後、回収した化合物Pの 0.05mg(50 μg)を使い、触媒存在下、水素ガスによる加水素分解を行ったところ、直鎖の炭化水素であるノナン(C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>)が得られた。この分子式も高分解能質量分析により確認された。2mg の試料で得られた化合物Pについての情報はこれだけであったが、高分解能質量分析の結果から求められた分子式と照らし合わせ、イ の構造式が推定された。このとき、(3)D-グルコースや D-フルクトースなどが環状構造をとることがヒントになった。

化合物Pの推定構造式を確認するため、不飽和ケトンQ(化合物Q)を出発原料にし、図2のような合成経路にしたがって、合成を行った。化合物Qのカルボニル基を保護基(X<sub>2</sub>)で保護しておき、二重結合を酸化剤で

酸化し、エーテル化合物(オキシドあるいはエポキシドという)に導いた。エーテル化合物を加水分解し、カルボニル基の保護基を外せば(脱保護という)、化合物Rが得られるはずであったが、化合物Rは得られず、化合物Pが直接得られた。(4)合成の最終生成物は立体異性体の混合物であったが、そのうちの1つが化合物Pと一致した。



# 強者の戦略

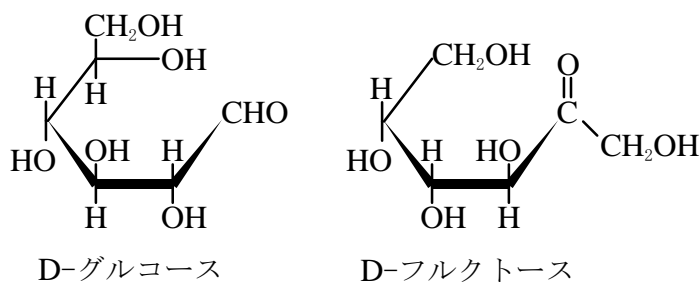
## 設問

[4] 文中の **イ** には平面構造式を, **ウ**, **エ** には化学式を入れなさい。平面構造式は図2の化合物Qのように省略した形で書いてよい。

[5] 下線部(1)の時点で, 高校の教科書に記載されている元素分析を行い, 分子式を求めることができるであろうか。可能か, 不可能かを, 理由とともに示しなさい。

[6] 下線部(2)の結果から, 化合物Pの分子式と, この分子式に相当する小数点以下3桁目までの相対質量を求めなさい。計算経過も示しなさい。

[7] D-グルコースあるいはD-フルクトースの無水メタノール溶液中に少量の塩化水素を加えると, D-グルコースからは化合物S, D-フルクトースからは化合物Tが得られる。化合物Sも化合物Tもどちらも環状の化合物で,  $C_7H_{14}O_6$  で表される。また, 環状化合物SおよびTは還元性を持たず, 環の大きさは六員環である。



環状化合物SおよびTの構造式を書きなさい。複数の立体異性体が生じる場合は, 1つだけ書けばよい。

[8] 化合物Pの立体異性体の数は, 化合物Rの立体異性体の数に等しい。化合物Pの立体異性体の数は, 化合物Pを含めていくつあるか。求め方も示しなさい。