

## [基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A エチレンジアミン四酢酸(EDTA)に関する次の文章を読み (a)~(d) に答えよ.

1 分子の EDTA は, 一つの金属イオンと最大 6 個の配位結合をつくり安定な水溶性錯体を生成する. 配位原子は三級アミンの 2 個の N とカルボキシ基の 4 個の O であり, これら 6 原子すべてが金属イオンと配位した場合,  ア  個の  イ  員環ができる. 分析化学では, 金属イオンを  ウ  滴定するための  エ  液および金属イオンの干渉を防ぐための  オ  剤などとしてよく用いられる.

EDTA を  $H_4Y$  と表すと, その酸解離反応は以下のようである.



ここで  $[X]$  は化学種 X のモル濃度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) を表す. 金属イオン  $M^{2+}$  と錯生成するのは  $Y^{4-}$  である. 金属イオンと錯生成していない EDTA の全濃度を  $C_Y$  とおくと,

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$Y^{4-}$  の分率  $\alpha_4$  は次式のように水素イオン濃度の関数となる.

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{\text{カ}}$$

$Y^{4-}$  と金属イオン  $M^{2+}$  との錯生成反応は次式で表される.



$[Y^{4-}] = \alpha_4 C_Y$  を代入して整理すると,

$$K' = \alpha_4 K = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]C_Y}$$

この  $K'$  は条件付き生成定数とよばれ, ある pH における反応を解析するのに便利である.

EDTA はさまざまな産業にも利用されており, 環境水中で分解されにくいいため, そ

の影響が懸念されている. たとえば, EDTA は生物による①必須金属イオン  $Zn^{2+}$ の取り込みや②炭酸カルシウムの生成を阻害する恐れがある.

- (a) 空欄  ~  に入る適切な数値または語句を答えよ.
- (b) 空欄  に入る適切な式を答えよ.
- (c) 下線①に関して, 海水の pH 8.0 において  $\alpha_4 = 5.4 \times 10^{-3}$ ,  $ZnY^{2-}$  錯体の生成定数は  $K = 3.2 \times 10^{16}$  である.  $[ZnY^{2-}] = [Zn^{2+}]$  となるときの錯生成していない EDTA の全濃度  $C_Y$  を求めよ.
- (d) 下線②に関して,  $C_Y$  の増加が炭酸カルシウムの溶解度に及ぼす影響について, 理由とともに簡潔に述べよ.

問 B 赤外分光法に関する以下の文章を読み, (a)~(d)に答えよ.

赤外分光法で粉末試料のスペクトルを測るのに, もっとも基本的な測定法は  錠剤法である. これは, 前処理として  粉末と試料を混ぜてすりつぶし, 加圧してから, 錠剤にして赤外線を  させて測定する方法である. この方法では, 錠剤の厚みが 1 mm 程度と①赤外線の波長に比べて十分に厚いため, 光学界面の影響が現れないバルク試料の測定ができる. また, すりつぶす過程で分子の  をランダムにできるため②スペクトルの形は分子構造のみを反映し, 試料濃度が変わってもスペクトル全体の強度が変わるだけで形は不変, という特徴がある. このため, 赤外スペクトルデータベースには  錠剤法で得たスペクトルが優先的に掲載されている.

一方, 前処理を行わずに赤外スペクトルを測定できる便利な方法に  法がある. これは, ゲルマニウムやダイヤモンドなどでできた  プリズムに試料を密着させ, プリズム内部で赤外線を全反射させる方法である. 電磁波である赤外線の  が, 全反射する界面を超えて染み出し, 試料と相互作用して光吸収を与える. ただし, 界面付近での  は界面の性質に影響を受けるため,  錠剤法で得られるスペクトルとは形が一致せず, データベース検索には適さない. また,  法は, 赤外線を  させる必要がないため, 赤外線吸収が強すぎる試料をうまく測定できる. たとえば, 水はその代表例である.

水は分子間の  が切れると、O-H 伸縮振動の波数が  波数側にシフトし、スペクトルの形が変わる。たとえば、水を  すると、元の O-H 伸縮振動バンドが弱まり、 波数側にシフトした位置で新たなバンドが強まる。

タンパク質分子内のペプチド結合間で  が多数連鎖した  $\alpha$  ヘリックスでは、 がなければ  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に現れるカルボニル基の伸縮振動の波数が、大幅に  波数側にシフトして現れる。同様のことが  $\beta$  シートにも現れ、赤外分光法はタンパク質の二次構造の情報を与える。

(a) 空欄  ~  に入る適切な語句を答えよ。なお、 はアルファベット 3 文字の略語で答えよ。

(b) 空欄  ~  に入る適切な語句を、以下の用語の中から選んで答えよ。

用語：透過, 反射, 散乱, 大きさ, 密度, 配向, 加熱, 冷却

(c) 下線①に関して、波数が  $1000\text{ cm}^{-1}$  の赤外線波長の波長を、 $\mu\text{m}$  の単位で答えよ。

(d) 下線②を実現させるには、スペクトルの縦軸を「透過率」と「吸光度」のどちらにして表示させるべきか答えよ。