

Life is a huge lab



理論問題

2015年7月25日
バクー, アゼルバイジャン

一般的な注意事項

- 全ての問題を解くのに与えられた時間は5時間である。解答やめの合図があったにも関わらず解答をやめない場合には理論問題に点数を与えない。
- 解答と計算過程は指定された解答欄に記入すること。解答の導出過程は省略せずに記載すること。
- 化学反応式が独立に与えられているとき、その化学反応式では、式の左右で原子数と電荷がつり合っている。化学反応式で解答するときも、原子数と電荷がつり合った化学反応式で解答すること。
- 解答には配付されたペンと計算機だけを用いること。
- 下書きには紙の裏側を使うこと。紙の裏側や解答欄の外に書かれたものは採点の対象とならない。
- この問題冊子は解答欄、表紙、周期表を含めて46ページある。
- 確認が必要なときだけ、監督者に申し出ることによって英語公式版を見ることができる。
- トイレに行きたいときには手を上げよ。監督者がトイレに付き添う。
- **解答止めの合図があったら**問題冊子を封筒に入れ(封はしない)、そのまま机の上に置いておく。許可なしに部屋から出てはいけない。
- 開始前に15分間この冊子全部を読む時間が与えられている。
- 解答に必要な式は次のページに記載した。

物理定数, 単位, 公式

気体定数	$R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
標準状態の圧力	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
大気圧	$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
セルシウス (セ氏) 温度 目盛の 0°C	273.15 K

理想気体の可逆的断熱過程	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
断熱過程で理想気体が行う仕事	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
温度と内部エネルギーの関係	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
理想気体における定圧モル比熱と定積モル比熱との関係	$C_p = C_V + R$
ギブズエネルギー	$G = H - TS$
平衡定数と標準ギブズエネルギーとの関係	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
反応ギブズエネルギーと濃度あるいは圧力との関係	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reag}}}$, 溶液中の物質の場合 $a = c / (1 \text{ mol/L})$, 気体の場合 $a = p / (1 \text{ bar})$
2つの化学反応 1 と 2 が速度 r_1 および r_2 で進む系での, 単位体積あたりのギブズエネルギーの時間変化	$\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

問題 1 新しい冷媒と忘れ去られた古い冷媒

(8 点)

問	1			2			3	4				合計
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3		4.1	4.2	4.3	4.4	
点数	4	2	2	1	1	1	3	10	2	6	1	33

冷蔵・空調システム用の冷媒に何を選ぶかという問題に、この 1 世紀の間、科学者や技術者は注目してきた。この間の冷媒の進歩は 4 世代に分類されるといわれている。第一世代に属するアンモニアは初期の冷蔵装置のほとんどで用いられていた。アンモニアはやがて、塩化フッ化炭素類（メタンやエタンの水素原子の一部をフッ素や塩素に置換したもの、CFC と呼ばれる）に置き換えられた。

バクーでは、工場「バクコンディショナー」で、ソ連最初の家庭用エアコン BK-1500 の製造が始まった。BK-1500 には、第二世代の冷媒である塩化二フッ化メタン CHF_2Cl が用いられている。



バクー旧市街「イチェリシャハル」の土産物店で見つけたバクー工場製の最古のエアコン

この問題では、各種冷媒を熱力学の観点から比較する。

各種冷媒の熱力学的性質

冷媒	「世代」	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (280 K での値)	$C_{V(\text{gas})} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7
CHF_2Cl	2	20.0	48.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22.1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19.1	120

以下の図 1 に、圧力(p)–内部エネルギー(U)座標で模式的に示された 4 段階からなるモデル冷却サイクルを考える。

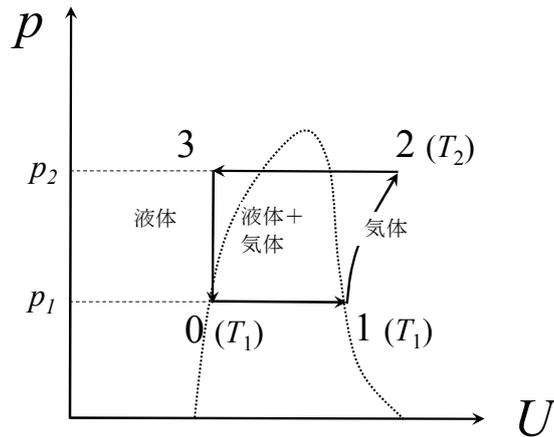


図1 冷却サイクル (点線は相境界を示す)

サイクルの第一段階 (図1の線 $0 \rightarrow 1$) では, 液体状態の冷媒は一定圧力 p_1 と一定温度 T_1 (沸点) で完全に気化するまで沸騰を続ける。この過程では冷媒は周りの物体から熱を吸収する。第二段階では冷媒は可逆断熱圧縮され, 温度は T_2 まで増加する (線 $1 \rightarrow 2$)。その後, 圧縮された冷媒は一定圧力 p_2 で冷却され (線 $2 \rightarrow 3$), 始状態に戻る (線 $3 \rightarrow 0$)。冷媒の量は1モルで, 始状態 (状態0) ではすべて液体であり, $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$ とする。すべての冷媒蒸気は理想気体として振る舞い, 定積モル比熱 $C_{v(\text{gas})}$ は温度に依存しないと仮定せよ。冷媒の熱力学的性質は上述の表に記されている。

問 1.1 アンモニアと塩化二フッ化メタンのそれぞれについて, 熱交換過程 (線 $0 \rightarrow 1$) で冷却装置が吸収した熱量 Q と, 蒸気の断熱圧縮過程 (線 $1 \rightarrow 2$) で外から加えなければならない仕事 W を計算せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

アンモニア

$$Q =$$

$$W =$$

塩化二フッ化メタン

$$Q =$$

$$W =$$

問 1.2 以下のどの熱力学量が断熱圧縮過程で一定であるか。該当するものを○で囲め。

U H S G V

運転条件や冷媒が異なる冷却サイクルのエネルギー効率を比較するために COP (coefficient of performance) と呼ばれる指標が用いられる。COP の値は冷却対象の系から奪った熱量 Q と圧縮機がした仕事 W の比 $COP = Q/W$ で定義される。

問 1.3 アンモニアと塩化二フッ化メタンそれぞれについて、ここで考えているサイクルの COP の値を計算せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

アンモニア

$COP =$

塩化二フッ化メタン

$COP =$

問 2.1 家庭用冷蔵庫でアンモニアが CFC 類に置き換えられた理由は何か。該当するものをひとつ選べ。

- a) 冷却サイクルのエネルギー効率向上のため
- b) 同一条件ではアンモニアの密度は空気より小さいため
- c) 利用者の安全性のため

CFC 類の使用は成層圏のオゾン層に修復不可能な損傷を与えることが分かり、CFC 類に替わる冷媒の探索が始まった。第三世代のオゾンに優しい冷媒が登場した。その典型的代表がフッ化アルカン類である。

問 2.2 CFC 類がオゾン層に損傷を与える理由は何か。該当するものをひとつ選べ。

- a) オゾンは容易に C-F 結合に付加するため
- b) C-F 結合は放射線で容易に切断され, フリーラジカルが生成されるため
- c) オゾンは容易に C-Cl 結合に付加するため
- d) C-Cl 結合は放射線で容易に切断され, フリーラジカルが生成されるため

しかし, 1997 年の京都議定書では, フッ化アルカン類もまた別の冷媒に置き換えることが求められている。フッ化アルカン類は大気中に蓄積し, 赤外線を強く吸収することで気温の上昇をもたらす(温室効果)ためである。2,3,3,3-四フッ化プロペン ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) のような第四世代の冷媒が提案され, 使われ始めている。

問 2.3 2,3,3,3-四フッ化プロペンの温室効果がフッ化アルカン類より小さい理由をひとつ選べ。

- a) 比較的反応性が高く容易に分解されるため
- b) オゾンと反応しやすいため
- c) 水への溶解性が高いため

問 3 以上 (図 1) で考えた冷却サイクルの COP の値を第三, 第四世代の冷媒 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ と $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ についてそれぞれ計算せよ。 CHF_2Cl と比べてエネルギー効率は向上したか。「はい」または「いいえ」を選び○で囲め。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$

COP =

はい (Yes)

いいえ (No)

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

COP =

はい (Yes)

いいえ (No)

家庭用とは異なり, 産業用冷蔵装置では未だにアンモニアが用いられていることも多い。アンモニアは温室効果も起こさず, オゾン層も破壊しない。産業用装置は大規模で費用も高いので, 建設前に様々な要因を慎重にモデル化する必要がある。実際の装置では, 周囲との熱交換が始まる状態 (始状態: 図 2 の状態 0) では冷媒の一部は気体であり, 熱交換は必ず冷媒が沸点以上に過熱されている状態 (状態 1) まで行う。

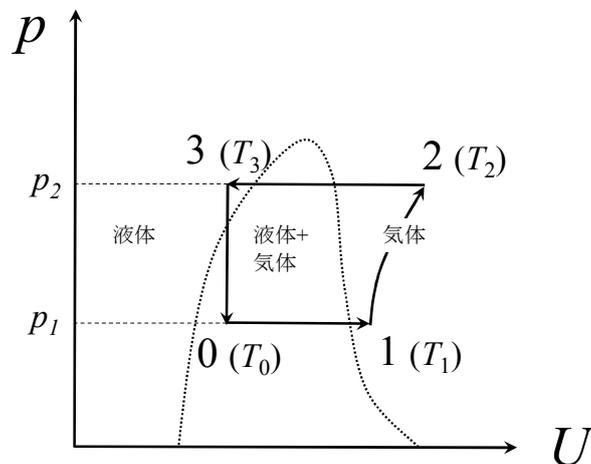


図 2 冷却サイクル (点線は相境界を示す)

1 モルのアンモニアを用いたサイクルを考える。アンモニアの熱力学的性質は以下の通りである。1 気圧での沸点 $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ における蒸発エンタルピーは $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 液体と気体の定積モル比熱はそれぞれ $C_{\text{v}(\text{liq})} = 77 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $C_{\text{v}(\text{gas})} = 26.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。定積モル比熱は温度に依存せず, 蒸気は理想気体として振る舞うと仮定せよ。アンモニアの飽和蒸気圧の温度依存性は以下の経験式で記述される。

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114 / (T/\text{K} - 10.4).$$

第一段階 (図 2 の線 0→1) では, 冷媒の液体と蒸気の混合物が一定圧力 $p_1 = 3.0 \text{ bar}$ で周囲から熱を受け取る。冷媒は完全に気化し $T_1 = 275 \text{ K}$ まで過熱される。この過程の始状態 (状態 0) では, アンモニア蒸気のマール分率は $x = 0.13$ である。

問 4.1 冷媒の初期温度 T_0 , および, 第一段階での体積変化 ΔV と冷却装置が吸収した熱量 Q を計算せよ。蒸発エンタルピー ΔH_{vap} の温度依存性は無視できないことに注意せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$$T_0 =$$

$$\Delta V =$$

$$Q =$$

その後冷媒は可逆断熱圧縮され, 温度は $T_2 = 393 \text{ K}$ まで上昇する (線 1→2)。

問 4.2 圧縮に要する仕事 W と COP の値を求めよ。前の問 4.1 で熱量 Q が計算できなかった場合には $Q = 20.15 \text{ kJ}$ を用いよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$$W =$$

$$COP =$$

図中の線 2→3 に対応する次の段階では、圧縮された冷媒は一定圧力下で凝縮器によって冷却される。その後、断熱自由膨張で始状態に戻る (線 3→0)。

問 4.3 凝縮器の冷却温度である、状態 3 の温度 T_3 を決定せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$$T_3 =$$

冷蔵装置の設計には気候の因子を考慮する必要がある。凝縮器が空冷の場合には、気温が上がると T_3 が上昇する。

問 4.4 T_0 , T_1 , T_2 が変わらずに T_3 が増加した場合には、COP の値はどのように変化するか。

- a) 増加する
- b) 変わらない
- c) 減少する

問題 2 化学反応の間の連結

(7 点)

問	1			2		3	合計
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2		
点数	4	6	4	3	6	2	25



I. プリゴジン (左側)



N. シャイロフ



W. オストワルド

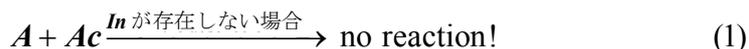
反応系においてある反応が進行することで別のもう一つの反応が進行できるようになるとき、二つの反応は連結しているという。1997 年にノーベル化学賞を受賞したイリヤ=プリゴジンは彼の著作の中で「連結反応」の概念を広範に用いている。反応間の連結は、人体を含む生体系の本質的な特徴である。

どのようにして、ある反応が別の反応を引き起こすのだろうか。この問題ではいくつかの連結機構について議論する。

(I) 化合物による連結

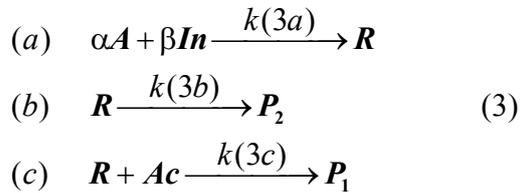
「化合物による連結について」は 1905 年に提出された、ロシアの化学者 N. シャイロフの学位論文の題名である。シャイロフは高名な W. オストワルド教授門下の大学院生であった。シャイロフは以下の反応の組み合わせについて論じた。

反応物 A は Ac とは反応しない。しかし、第 3 の分子 (誘導物質と呼ばれる) In が存在すると、 A と Ac との反応がおこる。



In は触媒ではない。 In の濃度は反応過程で減少する。

シャイロフが提案した機構では, Ac は A 自体とは反応しないが, A と In の反応の中間生成物 R とは反応する。つまり, 生成物 P_2 に至る, R の別の反応との競争がある。



反応(a)の α と β は化学量論係数であり, 他の反応では全ての化学量論係数は1である。3つの反応全てについて, 反応物それぞれに関する反応次数は全て1である。

シャイロフの実験では, Ac と In の消費量 (それぞれ Δn_{Ac} , Δn_{In} とする) の比 $I = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta n_{In}}$ は, In の初期濃度を変化させない条件 ($[In]_0 = \text{const.}$) では Ac の初期濃度 $[Ac]_0$ の増加とともに増加し, 最終的に一定値に収束した。

問 1.1 $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, および $[In]_0 = \text{const.}$ での I の極限值を求めよ

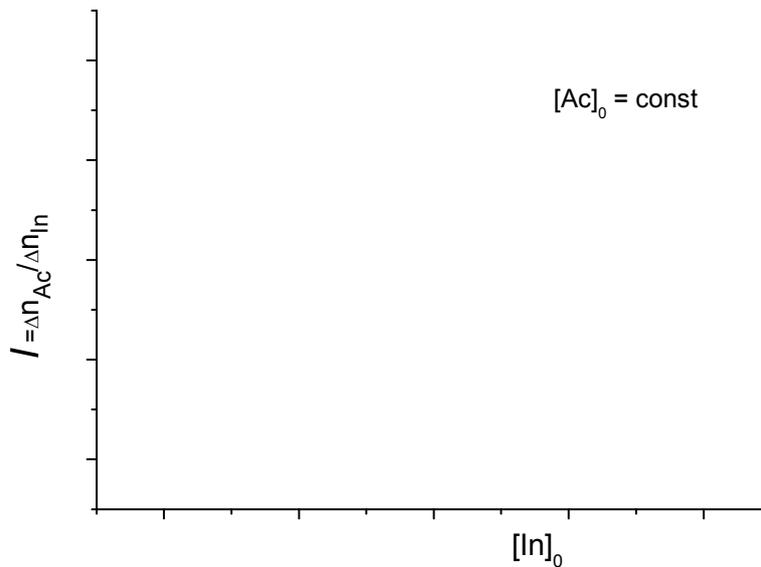
簡潔な説明 (日本語でもよい)

$$I_\infty =$$

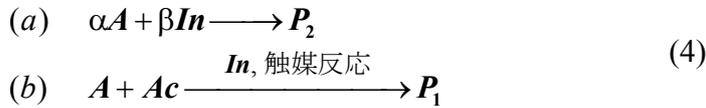
問 1.2 必要に応じて定常状態近似を用いて, I の表式を導出せよ。 Ac の初期濃度を変えない条件 ($[Ac]_0 = \text{const.}$) での I と $[In]_0$ の関係を表すグラフを描け。 Ac は過剰であり, In は完全に消費されると仮定せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

グラフ



シャイロフの機構とは異なり, In が反応(2)に対する通常の触媒として作用する場合にはどうなるだろうか。この場合の反応機構は(4)のとおりである。 In は反応(b)の触媒として働くのと同時に, 反応(a)によって濃度が減少する。



問 1.3 反応機構(4)における, $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const.}$ での I の極限值を求めよ。

簡潔な説明 (日本語でもよい)

$$I_{\infty} =$$

(II) 反応速度による連結

気相反応



の $T = 600 \text{ K}$ における標準反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ は正である。

問 2.1 この温度での正反応と逆反応の速度 (それぞれ r_5 と r_{-5} とする) の比 $\frac{r_5}{r_{-5}}$ を求めよ。

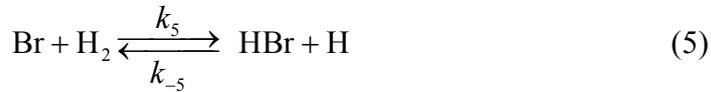
H_2 と HBr の分圧は標準圧力であり, H と Br の分圧は等しいとする。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$$\frac{r_5}{r_{-5}} =$$

もしこの問に解答できなかった場合, 以下の計算では $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$ とせよ。

反応(5)が正方向に進行するのは, 系中で同時に反応(6)が起こっているからである。



k_5 , k_{-5} , k_6 はそれぞれ, 反応(5)の正反応と逆反応の速度定数, および反応(6)の速度定数である。

これが2つの反応の反応速度による連結である。

安定分子の分圧は標準圧力 $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1 \text{ bar}$ のままで, ラジカルの分圧 $p(\text{H})$ と $p(\text{Br})$ は定常状態の値になったとする。反応速度定数 k_6 は k_{-5} の10倍大きい。

問 2.2 この条件での $\Delta G(5)$ と $\frac{r_5}{r_{-5}}$ を計算せよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

$$\Delta G(5) =$$

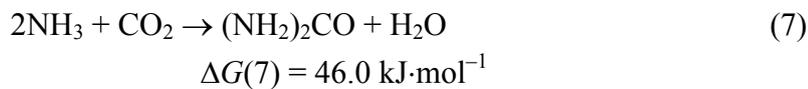
$$\frac{r_5}{r_{-5}} =$$

(III) 熱力学第二法則による連結の制約

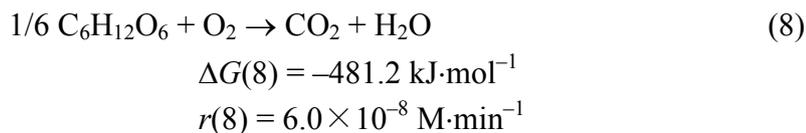
熱力学第二法則によると, 同時に起こる 2 つの化学反応によって, 系のギブズエネルギー G_{syst} は減少 ($\frac{\Delta G_{\text{Syst}}}{\Delta t} < 0$) しなければならない。

2 つの反応のうち片方の反応ギブズエネルギーは正でもよい。もう 1 つの反応と連結すれば, 反応はそれでも正方向に進行しうる。そのとき, 第 2 の反応の反応ギブズエネルギーは負で, さらに第二法則の要求を満たさなければならない。以下の例を考える。

ある特定の条件下での尿素の合成



が同一条件下でのグルコースの完全酸化



と連結している場合を考える。

反応式(7), (8)は概略を示したものであり, 他の反応は考えない。

問 3 反応(7)が(8)と連結したとき, 熱力学第二法則で許される反応(7)の速度の最大値 $r_7(\text{max})$ を求めよ。

計算過程 (説明は日本語でもよい)

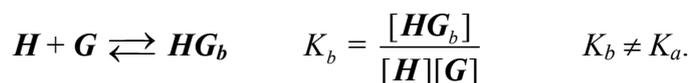
$$r_7(\text{max}) =$$

問題 3 ふたつの結合中心-競合か協同か？

(7 点)

問	1		2				合計
	1.1	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	
点数	3	2	8	3	6	6	28

生体内での多くの化学反応は「ホスト-ゲスト」型の錯体形成を経由して進む。ホスト-ゲスト錯体では、ホスト分子に 1 つあるいは複数のゲスト分子が可逆的に結合する。2 つの結合中心 - a と b としよう - を持つホスト分子 H を考える。 a と b はゲスト分子 G に対して異なる親和性を示すものとする。すなわち、



ここで、 HG_a と HG_b はゲスト G がそれぞれ a と b の結合中心に結合した錯体を表わす。 K_a と K_b はゲスト G がそれぞれ結合中心 a と b に結合するときの結合定数、 $[X]$ は X のモル濃度を表す。

H に G が 1 分子結合すると、結合しなかった側の結合中心の結合力が変化する。この変化は「相関因子」 β で表わすことができる。 β は一方の結合中心がもう一方の結合中心にどのような影響を与えるかを示す値であり、次のように定義される：



ここで、 HG_2 はホスト H に 2 分子のゲスト G が結合して飽和した錯体である。

問 1.1 結合中心 a と b の間の「相関」には, (a) 協同的 (一方の結合中心へのゲストの結合がもう一方の結合中心への結合を促進する), (b) 競合的 (最初の結合が次の結合を抑制する), (c) 独立 (最初の結合によって次の結合は影響を受けない), の 3 つの場合がある。それぞれの場合について, β の取りうる値の範囲 (あるいは特定の値) を決めよ。

協同的:

競合的:

独立:

問 1.2 結合定数と β を使って, 次の過程についての平衡定数を表せ:



導出過程 (日本語で書いてもよい):

$K =$

問 2.1 初期濃度を $[H]_0 = 1 \text{ M}$ および $[G]_0 = 2 \text{ M}$ となるように溶液を調製した。結合反応が平衡に達した時, H の濃度は初期濃度の $1/10$ に, G の濃度は初期濃度の $1/4$ になっていた。この H と G の系で, $K_b = 2K_a$ であった。溶液中の H と G 以外の全ての化学種の濃度を決定し, 結合定数 K_a と相関因子 β の値を求めよ。

導出過程 (日本語で書いてもよい) :

$$[HG_a] =$$

$$[HG_b] =$$

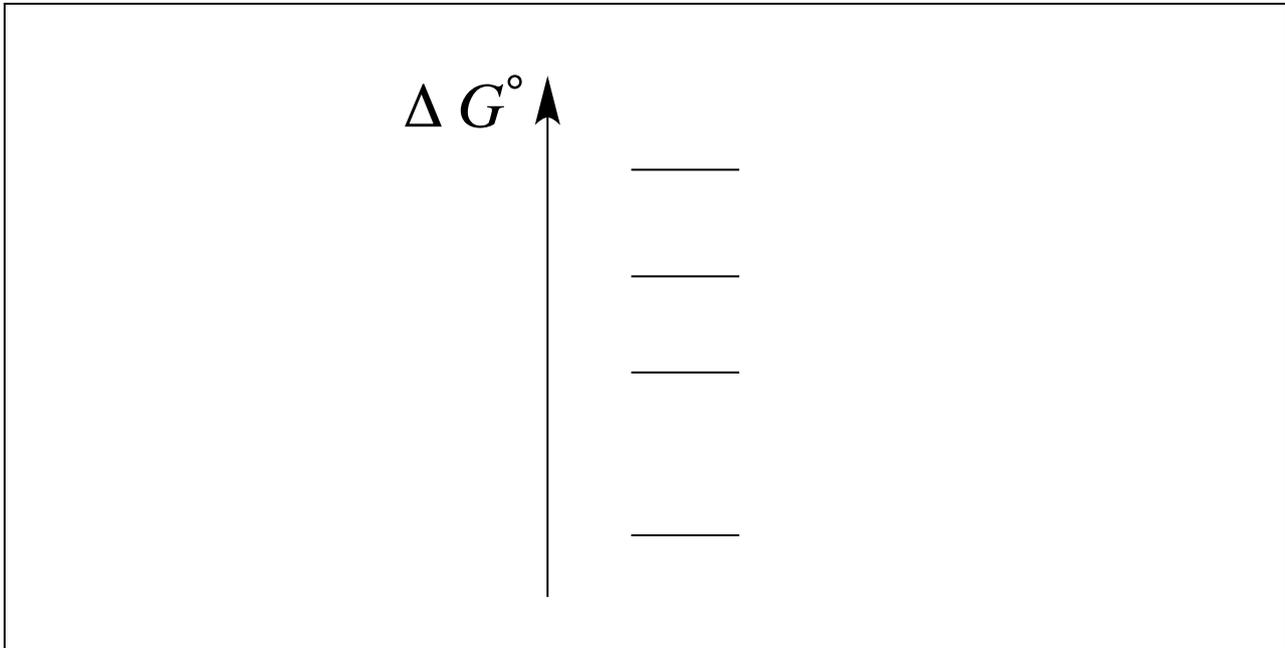
$$[HG_2] =$$

$$K_a =$$

$$\beta =$$

この問に答えることができなかつた場合には, これ以降の計算に $K_a = 3.14$ および $\beta = 2.72$ を用いよ。

問 2.2 ホスト H , および, H と G からなる全てのホスト-ゲスト錯体について, 標準モル生成ギブズエネルギーの順序を決めよ。下図において, 各エネルギーレベルを示した線に対応する化学種の化学式を, それぞれの線の右側を書け。ただし, 結合定数 K_a , K_b , および相関因子 β の値は問 2.1 で求めた値と等しいとする。



問 2.3 1 モルの H に G を加え, この混合物を水に溶かして 1 L とした。この溶液で, H に G が完全に結合した分子 HG_2 の個数は, 1 つだけ結合した分子 HG の総数に等しかった。最初に加えた G の量は何モルか答えよ。ただし, 結合定数 K_a , K_b , および相関因子 β の値は問 2.1 で求めた値と等しいとする。

導出過程 (日本語で書いてもよい) :

$$n_0(G) =$$

問 2.4 (a) $\beta = 0$, (b) β が非常に大きい ($\beta \rightarrow \infty$), のそれぞれの場合で, 平衡に達した時の溶液中の各化学種の濃度を求めよ。ただし, 結合定数 K_a , K_b , および H と G の初期濃度の値は問 2.1 での値と等しいとする。

(a) $\beta = 0$

導出過程 (日本語で書いてもよい):

$$\begin{array}{llll} [H] = & [G] = & [HG_a] = & [HG_b] = \\ [HG_2] = & & & \end{array}$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

導出過程 (あるいは論拠: 日本語で書いてもよい):

$$\begin{array}{llll} [H] = & [G] = & [HG_a] = & [HG_b] = \\ [HG_2] = & & & \end{array}$$

問題 4. 黄色い粉から別の黄色い粉へ : 簡単な無機のなぞなぞ

(6 点)

問	1	2	3	4	合計
点数	8	8	3	5	24

黄色の二元化合物 (2 種類の元素だけからできている化合物) X_1 は加熱した濃硝酸にすべて溶解, その際発生した気体の密度は空気の 1.586 倍であった。その溶液に過剰量の塩化バリウムを加えると, 白い固体の沈殿 X_2 が生じたので, それを濾過した。濾液は過剰量の硫酸銀水溶液と反応し, 2 種類の固体 X_2 と X_3 の沈殿を生じたので, 溶液から濾過により取り除いた。この濾液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下して, 溶液をほぼ中性 (pH 7 付近) にした。このとき, 黄色い粉末 X_4 (Ag を質量で 77.31 %含む) が溶液から結晶化した。 X_4 の質量は最初に析出した X_2 の質量のほぼ 2.4 倍であった。

問 1 物質 $X_1 \sim X_4$ の化学式を決めよ。

計算 (説明は日本語でもよい)

$X_1 =$

$X_2 =$

$X_3 =$

$X_4 =$

問 2 発生した気体の化学式を決め, 起こったすべての反応の化学反応式を書け。化学反応式はイオンを含んでも化合物の形でもどちらでもよい。

計算 (説明は日本語でもよい)

気体の化学式 _____

X₁ の溶解

X₂ の生成

X₂ と **X₃** の生成

NaOH の添加と **X₄** の生成

問 3 **X₁** の構造単位の中では, 2 つの元素のうち 1 つは, そのすべての原子が等価の位置にある。**X₁** の構造を描け。

問 4 X_1 が次のものと相互作用したときの生成物を予想し, 化学反応式を書け。

- a) 過剰量の酸素
- b) 過剰量の熱濃硫酸
- c) 固体の $KClO_3$ (混ぜてすり潰す)

a)

b)

c)

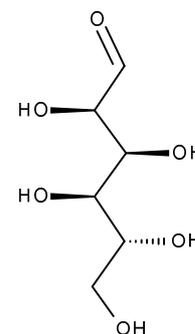
問題 5. 欠かすことができないグルコース
(8 点)

問	1						2					合計
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	
点数	2	3	6	4	6	1	2	2	4	2	2	34

炭水化物は生物にとって最も重要なエネルギー供給源である。単糖類のグルコースは生きている細胞のエネルギー源であるが、糖尿病を患っている人にとってはグルコースが危険なこともある。グルコースの濃度が高いと循環器系の病気になり死に至ることもある。だから人々は炭水化物、特にグルコースを多く摂ることを避けるのである。

1. フルーツジュースの中の還元糖の定量

還元糖類を定量する方法のひとつはフェーリング試薬を利用することである。10.00 mL のフルーツジュース（試料は最初グルコースとフルクトース（果糖）のみを含むとする）を滴定用フラスコに移し、フェーリング試薬を加えた。フェーリング試薬は 0.04000 M 硫酸銅(II)水溶液 50.00 mL（溶液 A）と酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの水溶液（溶液 B）とを混合して調製した。フルーツジュースにフェーリング試薬を加えて得られた溶液 C を加熱すると赤い沈殿が得られた。



グルコース

問 1.1 溶液 C を加熱したときに起こる化学反応のイオンを含む反応式を書け。加熱前の溶液 C に含まれる銅イオンは全て Cu^{2+} であるとせよ。

その後、10% ヨウ化カリウム水溶液 10 mL と 1 M 硫酸を滴定用フラスコに加えた。混合物を時計皿で覆い、それを暗所に置いた。過剰のヨウ素を 0.05078 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 11.87 mL を要した。

問 1.2 滴定用フラスコの中で起こった全ての反応の化学反応式を書け。イオンを含む形でも分子や化合物の形でもよい。

問 1.3 この実験条件下では全てのフルクトースはグルコースに変換されたとみなして、フルーツジュース中の糖の含有量 (単位 g/L) を計算せよ。モル質量は $M_w = 180.16 \text{ g/mol}$ とせよ。

糖の含有量 =

別の滴定用フラスコに、同じジュースを新たに 10.00 mL とり、酸性にした 0.01502 M ヨウ素(V)酸カリウム水溶液 10.00 mL と 10%ヨウ化カリウム水溶液 10 mL を加えた。混合物が褐色になった後、過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた。滴定用フラスコを時計皿で覆い、それを暗所に置いた。得られた溶液を酸性にし、0.01089 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。滴定で使ったチオ硫酸ナトリウム水溶液の平均容量は 23.43 mL だった。

注意 この条件下ではフルクトースはグルコースに変換されていない。

問 1.4 これらのすべての反応の化学反応式を書け。イオンを含む形でも分子や化合物の形でもよい。

問 1.5 ジュースの中のそれぞれの糖の含有量 (単位 g/L) を計算せよ。

グルコースの含有量=

フルクトースの含有量=

問 1.6 パン 1 枚分の炭水化物量はパン換算単位 (bread exchange unit, BEU) と呼ばれ, 1 BEU は製品中に 12 g の消化可能な炭水化物を含むことに相当する。コップ 1 杯 (200 mL) 分のこのジュースは何 BEU か。

2. 病気の診断

グルコースの誘導体である 2-デオキシ-2-(¹⁸F)フルオロ-D-グルコース (FDG) は, 陽電子放射断層撮影法 (positron emission tomography, PET) に使われるものとしては, 最も一般的なガン診断用の放射性薬剤である。FDG 調製の最初の段階は, 放射性核種フッ素 18 をサイクロトロンでの原子核反応で製造することである。次の段階は放射化学合成である。フッ素 18 の D-グルコース分子への導入は求核置換によって行う。

患者の体内に一旦注射された 2-デオキシ-2-(¹⁸F)フルオロ-D-グルコースは, 悪性腫瘍細胞に取り込まれて, 蓄積する。この過程と同時にフッ素 18 の壊変も進行する。この放射性核種は β^+ 放射体で, 原子核が陽電子 (電子の反粒子) 1 個を放出する。陽電子は電子と相互作用して, その後, 対消滅が起こり, それが検出される。これにより腫瘍の大きさと種類を決めることができる。

問 2.1 種々のフッ素同位体を生成する下の核反応の反応式を,に適切な粒子を記して完成させよ。

- a) $^{18}\text{O} + {}^1_1\text{H} \rightarrow \dots + {}^{18}\text{F}$
- b) $\dots + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^{18}\text{F} + \alpha$
- c) $^{19}\text{F} + {}^2_1\text{D} \rightarrow {}^{20}\text{F} + \dots$
- d) $^{16}\text{O} + \dots \rightarrow {}^{18}\text{F} + {}^1_1\text{H} + n$

問 2.2 不安定軽核種の壊変様式は、その原子核の中に存在する中性子と陽子の数の比によって決まる。もしその中性子／陽子数比が安定同位体の中性子／陽子数比より大きければ、その核種は β^- 壊変する。安定同位体のものより小さければ β^+ 壊変する。表の中の核種の壊変様式を決めよ。

核種	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
壊変様式				

フッ素 18 の調製に核反応(a)が使われるときには、 H_2^{18}O を濃縮した水を照射対象とし、その中に目的物質を溶かしておく。しかし通常の水分子 H_2^{16}O も存在するから、 ^{16}O との副核反応が起こり、同位体 ^{17}F が生成する。

問 2.3 照射対象の照射終了後 5 分で、 ^{18}F の放射線量は ^{17}F の放射線量の 10^5 となった。照射時間が短いので、それぞれの同位体の放射線量は核反応の収率と、照射対象中の成分のモル分率とに比例するとして、照射対象中の H_2^{18}O の質量分率を計算せよ。ただし、 ^{18}F の半減期 $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ 分、 ^{17}F の半減期 $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ 秒である。また核反応の収率 η の比は、 $\eta_{^{18}\text{O}}/\eta_{^{16}\text{O}} = 144.7$ である。

問 2.4 フッ素 18 で同位体標識された D-グルコースの収率 η を計算せよ。このとき、フッ素 18 試料の初期放射線量が 600.0 MBq であり、得られた 2-デオキシ-2-(¹⁸F)フルオロ-D-グルコースは 528.2 MBq であるとする。合成に要する時間は 3.5 分である。

$\eta =$

問 2.5 デオキシ-2-(¹⁸F)フルオロ-D-グルコース (FDG) の生物学的半減期 (尿や呼吸を通しての排出による) は 120.0 分である。当初の放射線量が 450.0 MBq である FDG を注射して 10 時間後に、患者の体内に放射性物質がどのくらいの量 (単位 MBq) 残っているかを示せ。

問題 6 パンは人生の糧

(8 点)

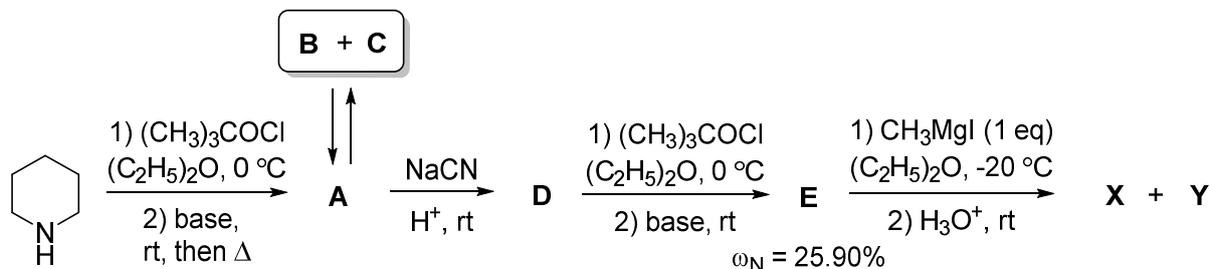
問	1	2	3	合計
点数	28	4	8	40

パン屋の前を通ると、焼きたてのパンの匂いにふと足が止まるであろう。ある小説の主人公が焼き立てのパンの匂いを嗅いで言うには「もしあなたがこの匂いで満足できないと言うなら、あなたは生涯私の敵ですよ」。パンの香りの主成分は 1969 年に同定され、化合物 **X** とその互変異性体 **Y** との 2:1 の平衡混合物であることが分かった。残念なことに、どちらも不安定なものであり、数時間後にはパンはよい匂いを失う。



この互変異性体 **X** と **Y** の混合物は、1993 年にピペリジンからスキーム 1 に示す反応経路により合成された。合成直後には **X** と **Y** の比は 1:4 であるが、放置するとこの比が徐々に変化し、平衡状態となる。

スキーム 1



図の脚注 base: 塩基, rt: 室温, then: その後, Δ: 加熱

化合物 **B** の特徴は、3 回回転対称性（120°回転させると元の分子の構造と区別ができなくなる性質）を有することであり、**B** はそのジアステレオマー **C** と平衡状態となっている。**B** と **C** の間の相互変換は中間体 **A** を介して起きている。中間体 **A** は、ピペリジンから化合物 **B** や **C** が生成するときの中間体であると同時に、**B** と **C** を化合物 **D** へ変換するときの中間体でもある。化合物 **A**, **B**, **C** は同じ元素組成をもち、炭素、水素、窒素をそれぞれ質量比で $\omega_C = 72.24\%$, $\omega_H = 10.91\%$, $\omega_N = 16.85\%$ 含む。

問1 化合物 **A**~**E**, **X** および **Y** の構造式を描きなさい。必要があれば分かるように立体化学を示すこと。

A	B	C
D	E	X
Y		

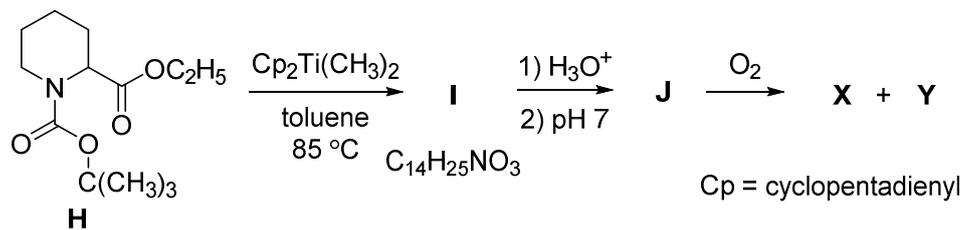
化合物 **E** を $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 中で $\text{CH}_3\text{Li}\cdot\text{LiBr}$ 錯体と 0°C で反応させても、目的とする生成物 **X** および **Y** は生成しなかった。その代わりに、黄色の沈殿 **F** が生成した。この沈殿を水で処理したところ、化合物 **E** とその互変異性体 **G** の混合物が生成した。

問2 化合物 **F** および **G** の構造式を描きなさい。

F	G
----------	----------

化合物 **X** を得るもう一つの方法は、ピペコリン酸誘導体 **H** を用いるものである。スキーム2に示されている反応経路で **X** を合成することができる。

スキーム2



図の脚注 toluene: トルエン cyclopentadienyl: シクロペンタジエニル

問3 化合物 **I** および **J** の構造式を描きなさい。

I	J
----------	----------

問題7 パンのみにて生きるにあらず

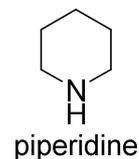
(8点)

問	1	2	3	4	合計
点数	8	24	2	16	50

ザクロはアゼルバイジャン特産の青果であり、「果物の王様」と呼ばれている。ザクロは様々な地域において「天国の果物」としてもてはやされ、高潔・富・永遠の命への希望の象徴である。



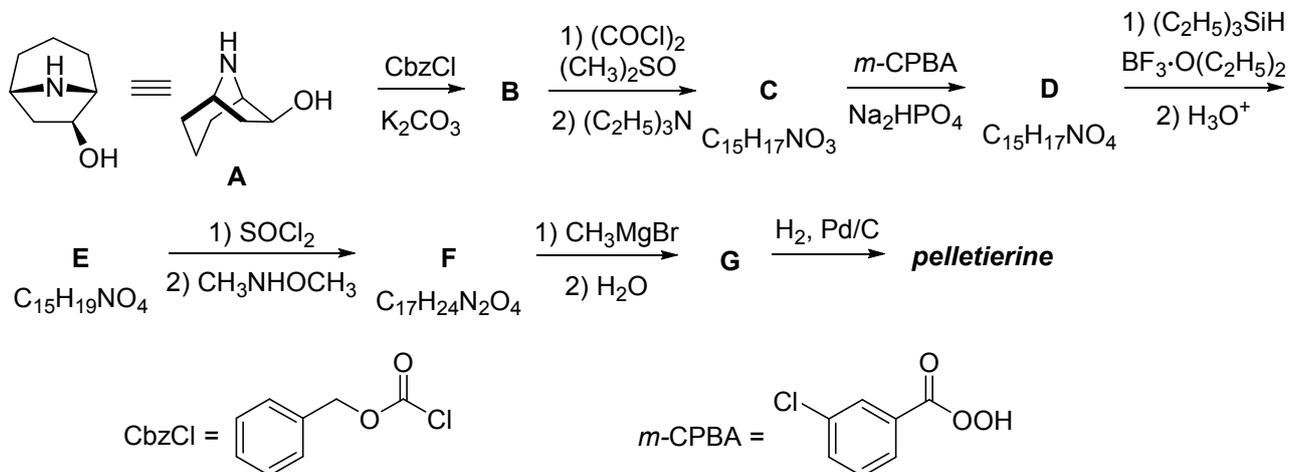
1878年、アルカイドの一種であるペレチエリン (*pelletierine*) がザクロ (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) の木の樹皮から単離された。このアルカロイドは虫下しの薬として昔から使われてきた。当初は、ペレチエリンの構造は間違っ**X_w** (3-(ピペリジン-2-イル)プロパナール, 3-(piperidin-2-yl)propanal)であると提唱されていた。しかし今日では、天然のペレチエリンの正しい構造は、(*S*)-1-(ピペリジン-2-イル)プロパン-2-オン ((*S*)-1-(piperidin-2-yl)propan-2-one) (**X_s**) であるとされている。



問1 **X_w** および **X_s** の構造式を描きなさい。**X_s** では立体化学の明示を忘れないこと。

X_w	X_s
3-(piperidin-2-yl)propanal 3-(ピペリジン-2-イル)プロパナール	(<i>S</i>)-1-(piperidin-2-yl)propan-2-one (<i>S</i>)-1-(ピペリジン-2-イル)プロパン-2-オン

近年, 化合物 **A** (ノルトロパノール, nortropanol) からの変換反応によって, 天然型のペレチエリン (**Xs**) が合成された。



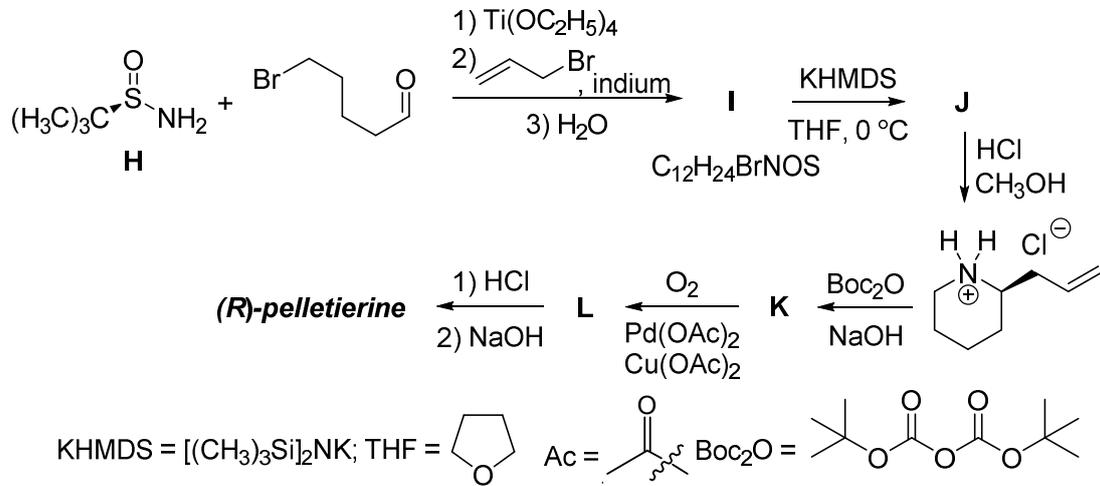
問 2 化合物 **B**~**G** の構造式を描け。立体化学を示すこと。

B	C	D
E	F	G

問 3 この反応には, スキームに示したように, ノルトロパノール (**A**) の立体異性体のうちの 1 つが使われている。化合物 **A** には立体異性体がいくつ存在する。化合物 **A** の立体異性体は, **A** 自身も含めて何個存在しうるか答えよ。ただし, 窒素原子上のキラリティーは無視しなさい。

A の可能な立体異性体の数 :

キラルな *tert*-ブタン sulfonamide (H) を使って, **X_s** のエナンチオマーを合成した。



図の脚注 indium: インジウム

問 4 化合物 **I**~**L** の構造式を描け。立体化学の表示を忘れないこと。

I	J
K	L

問題 8 石油で生きる, 石油を生きる

(8 点)

問	1					2	3	4	合計
	1a	1b	1c	1d	1e				
点数	1	4	4	3	12	5	13	13	55

アゼルバイジャンは, 広大な油田およびガス田を有することで知られている。最初の原油掘削は, ビビヘイバット (Bibi-Heybat) にて 1846 年に行われたが, これはアメリカ合衆国のペンシルバニア州で原油の最初の商業生産がなされる 13 年も前のことである。アゼルバイジャンの歴史の中でこの特筆すべき日は, 今日の原油産業の出発日として捉えられており, 現在の世界経済をリードする分野である。現在アゼルバイジャンでは陸上および浅瀬での原油生産が行われている。十分な予防措置が取られているものの, 生産・輸送・プロセス過程を通して炭化水素による環境汚染の問題が常にある。この問題では, 原油漏出が起きたときの対策に関する様々な技術や, 関連する代謝経路のいくつかの特徴について考えてみよう。



特殊な溶剤 (分散剤) を使って海上のオイル漏出物を回収することは, もっとも確実な対策の一つである。有機物質 **X** (水素を質量で 11.94%含む) は, そのような分散剤の代表的な成分の 1 つである。**X** の安全性については大いに議論がある。3 種類の元素から構成されている **X1** (炭素を質量で 54.53%含む) はヒト体内での **X** の主たる代謝産物で, 尿から体外に排出される。**X1** の各元素の原子数は, 等比数列の最初の 3 項で (n, nq, nq^2) , その原子数は合計で 25 以下である。

問 1-1a **X1** の炭素原子数と酸素原子数の関係について適切なものを次の選択肢から 1 つ選び, にチェックを入れなさい。

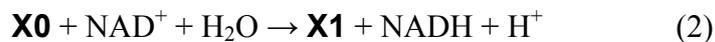
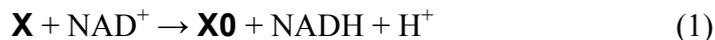
$n(\text{C}) > n(\text{O})$ <input type="checkbox"/>	$n(\text{C}) < n(\text{O})$ <input type="checkbox"/>	$n(\text{C}) = n(\text{O})$ <input type="checkbox"/>	データ不十分 <input type="checkbox"/>
---	---	---	------------------------------------

問 1-1b **X1** の組成式を導出せよ (これ以降も導出過程を常に記すこと)。解答が計算によって裏付けられていることの確認を忘れないこと。

導出過程 (日本語で構わないので論理的に記載のこと)

X1 の組成式 :

X の **X1** への生化学的変換は, 以下の化学反応式 (式中の電荷と各化学種の係数は式に書かれているとおりに示す) で示すような, 2段階の酵素触媒反応で起こる。ここで, NAD^+ および NADH はそれぞれ, 酸化型および還元型のニコチンアミドアデニンジヌクレオチドである。



問 1-1c **X** の分子式を導出せよ。

導出過程 (日本語でも構わない)

X の分子式 :

X の一部はチトクローム P450 を補酵素としてモノオキシゲナーゼを触媒とする反応でも代謝される。この反応では, **X2** (酸素を質量で 51.56%, 水素を質量で 9.74%含む) および **X3** の 2 つが生成する。

問 1-1d **X2** の分子式を導出し, その構造式を描きなさい。

導出過程 (日本語でも構わない)

X2 の分子式 :

X2 の構造式 :

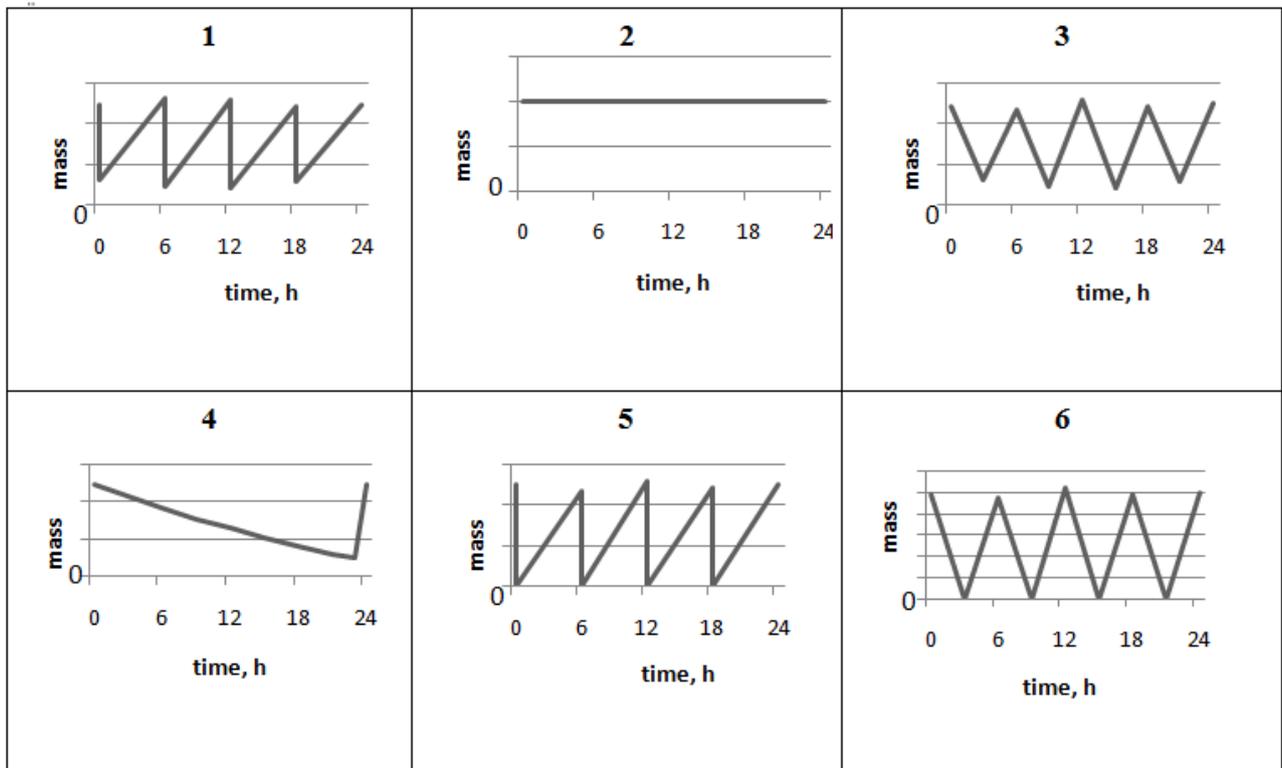
X は第一級および第二級の炭素原子のみを含んでいる。**X0** と **X3** は共通の官能基を有する。

問 1-1e **X**, **X1**, および **X3** の構造式を描きなさい。

X	X1	X3
----------	-----------	-----------

医学的調査によると, 適切な防護措置を取らずに **X** を含む溶剤に定常的に曝露されている人の血液中には, **X** が一定濃度で含まれていることが分かった。

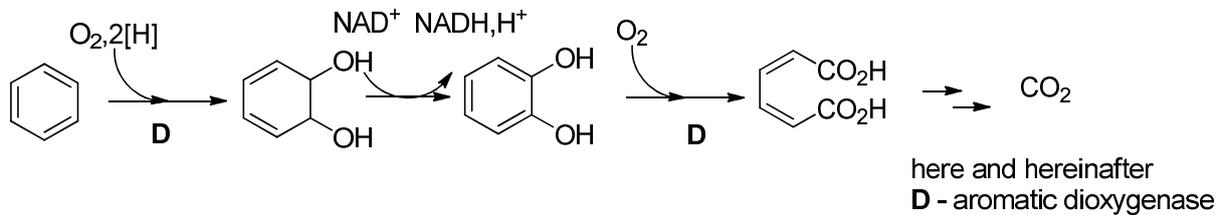
問 2 **X1** は排尿の際に体内から排出される。実験として, ボランティアの被験者を **X** を含む溶剤に定常的に曝露させながら, 管理された条件下で, 被験者の体内にある **X1** の総量を測定した。1 日にわたる実験での, 体内の **X1** の総量の変化を正しく表したグラフを選択し, 番号を書け。



正しいグラフの番号 :

図の脚注 time: 時間 mass: 質量

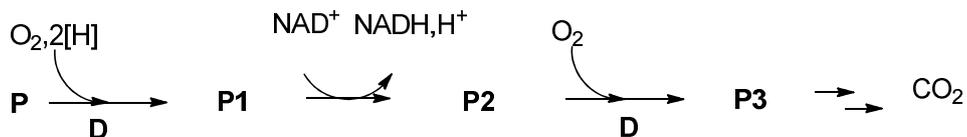
海水や土壌に含まれる炭化水素（芳香族化合物も含む）を除去するためには、さまざまなバクテリアを使用することも有望である。好気条件において、あるバクテリアはベンゼンを次に示すように生分解する（最初の 3 過程については式中の電荷と各化学種の係数は式に書かれているとおりである）。



図の脚注： here and hereinafter: この部分およびこれ以降

D- aromatic dioxygenase: **D** は芳香族ジオキシゲナーゼである

このバクテリアを使ったとき、環構造を一つ有する芳香族炭化水素 **P**（炭素を質量で 91.25%含む）は次のように変換される（最初の 3 過程については式中の電荷と各化学種の係数は式に書かれているとおりである）



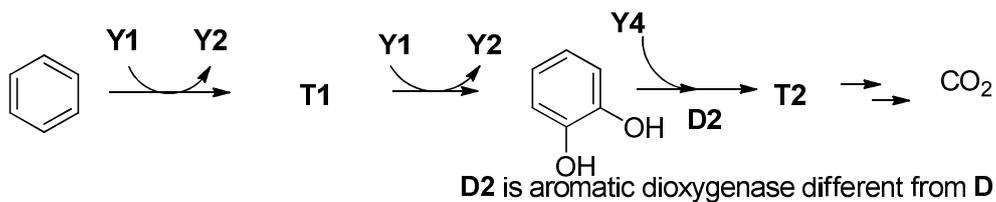
P3 はヨードホルム反応を示す。100 mg の **P3** の試料をちょうど中和するには、0.100 M KOH 水溶液が 6.41 mL 必要である。

問3 **P**~**P3** の構造を導出せよ。なお, **P3** については最も安定な互変異性体を答えよ。

導出過程 (日本語でも構わない) :

P	P1	P2	P3

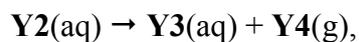
アリサイクリフィリス (*Alicycliphilus*) という微生物は, 土壌中でも芳香族炭化水素を生分解できる。ただし, この生分解過程には, 無機アニオン **Y1** のような適切な電子受容体が必要である (最初の 3 過程については式中の電荷と各化学種の係数は式に書かれているとおりである)



図の脚注 : **D2** is aromatic dioxygenase different from **D**:

D2 は **D** とは違う芳香族ジオキシゲナーゼである

生成する **Y2** アニオンは次の化学反応式 (式中の電荷と各化学種の係数は式に書かれているとおりに) のように, 酵素で分解される。



ただし, **Y3** も **Y4** もいずれも単一の元素からなる。**T2** がもつ酸素を含む官能基はいずれも異なる。**T2** に, アンモニア水に溶かした Ag_2O を加えると沈殿が生じる。しかし, **Y3** に, アンモニア水に溶かした Ag_2O を加えても沈殿は生じない。

問 4 **Y1**~**Y4** を推定し, その構造式を描け。また, **T1**~**T2** の構造式を描け。なお, **T2** については最も安定な互変異性体を描け。

Y1	Y2	Y3
Y4	T1	T2

The Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium 52.147	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)