

問題を読む時間：解答開始前にこの冊子を読む時間が 15 分与えられる。**この 15 分の間は、決して書いたり、計算をしたりしてはいけない。守らなければ、失格となる。**試験監督者に申し出れば、英語版の問題・解答冊子を確認のために見ることができる。

第 49 回国際化学オリンピック大会

理論問題

タイ ナコーンパトム

“化学で世界をつなげよう”



一般的注意

- **ページ**：この問題・解答冊子は、58 ページからなる。問題は全部で 11 問である。
- **問題を読む時間**：解答開始前にこの冊子を読む時間が 15 分与えられる。この 15 分の間は、決して書いたり、計算をしたりしてはいけない。守らなければ、失格となる。試験監督者に申し出れば、英語版の問題・解答冊子を確認のために見ることができる。
- **解答時間**：解答時間は全部で 5 時間である。
- **解答開始・終了**：解答開始の合図（Start）の前に解答を始めてはいけない。解答終了の合図（Stop）と同時に解答を止めなければならない。
 - 解答終了の合図（Stop）の後、1 分経っても解答をやめなければ、筆記試験について失格となる。
 - 解答終了の合図（Stop）の後、問題・解答冊子を与えられた封筒に入れ、自分の席にて待つこと。試験監督者が来て、問題・解答冊子を回収する。
- **解答用紙**：結果や解答は全て用紙の定められた場所に見やすく書くこと。ペンを使って書いた解答だけが採点される。
 - 解答には配布されたペンだけを使うこと。
 - 用紙の裏面は下書きに用いてもよい。それらは採点されない。
- **計算機**：計算には配布された 49th IChO 計算機のみを使うこと。
- **用事があるとき**：追加の飲み物や菓子を飲食したい、トイレに行きたいなどの用事があるときは、机の上の用意されたオレンジ色の IChO 旗を振って合図をすること。

目次

問題 番号	タイトル	ページ	全得点に対 する割合%
1	不均一触媒を用いるプロペンの製造	5	6%
2	速度論同位体効果 (KIE) とゼロ点振動エネルギー (ZPE)	9	6%
3	化学反応の熱力学	15	6%
4	電気化学	19	5%
5	土壌に含まれるリン酸イオンとケイ酸イオン	25	5%
6	鉄	31	6%
7	化学構造のパズル	36	6%
8	シリカの表面	44	5%
9	これはなんだ？	49	6%
10	アルカロイドの全合成	52	7%
11	ひねりの効いたキラリティー	57	2%

問題 1

全得点の 6%

Problem 1	A			B	C	Total
	A1	A2	A3			
Total	4	1	2	7	6	20
Score						

問題 1: 不均一触媒を用いるプロペンの製造

プロペン（プロピレン）は、タイをはじめとして世界中の石油化学工業における最も重要な化学製品の一つである。プロペンが実用的な用途で用いられている良い例として、ポリプロピレン（PP）の製造がある。

パート A

プロペンは、不均一触媒存在下におけるプロパンの脱水素（**直接脱水素**）によってつくることができる。しかし、この反応は経済的ではない。その原因は、この反応そのものの性質にある。以下の各問いに簡潔に答えよ。

追加情報 平均結合エンタルピーの相対比を以下に示す。

H_{bond} : カッコ内に示された結合の平均結合エンタルピー

$$H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$$

$$H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$$

$$H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$$

1-A1) プロパンの直接脱水素の反応エンタルピーはいくらか。計算の過程を示し、その結果を $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ を用いて表せ。

計算：

1-A2) この反応においては、温度一定のとき、生成するプロペンの量を圧力の増加によって増やすことはできない。このことを説明できる法則または原理として、最もふさわしいのは次のうちのどれか。一つだけ選び、○の中に✓を入れよ。

- ☐ ボイルの法則
- ☐ シャルルの法則
- ☐ ドルトンの法則
- ☐ ラウールの法則
- ☐ ルシャトリエの原理

1-A3) プロパンの直接脱水素反応系が、最初に平衡状態にあるものとする。この反応に関する ΔH 、 ΔS の符号と、温度を変えたときの ΔG の符号の組み合わせとして、設問 **1-A1)** の答えと矛盾しないものは次の中のどれか。正しいものを選び、○の中に✓を入れよ（複数を選んでもよい）。ただし、各化学種の分圧は常に変わらないものと仮定する。

- | | ΔH | ΔS | ΔG | T^a |
|-----------------------|------------|------------|------------|-------|
| ☐ | － | ＋ | ＋ | より低い |
| ☐ | － | ＋ | － | より高い |
| ☐ | － | － | ＋ | より低い |
| ☐ | － | － | － | より高い |
| ☐ | ＋ | ＋ | ＋ | より低い |
| ☐ | ＋ | ＋ | － | より高い |
| ☐ | ＋ | － | ＋ | より低い |
| ☐ | ＋ | － | － | より高い |
| ☐ | 上のどれも正しくない | | | |

^a 最初の温度と比べた温度

パート B

大量のプロペンの生産により適した反応としては、**酸化脱水素（ODH）**がある。ODH は、気体の酸素分子の存在下、酸化バナジウムなどの固体触媒を使って行う反応である。このタイプの反応については、まださかんに 研究が進められている段階であるが、工業規模でのプロペンの生産において、将来、ODH が直接脱水素を凌駕することは確実である。

1-B) この反応において、反応全体でプロパンが消費される速度は、次式で表される。

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{1}{\left(\frac{p^\circ}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{p^\circ}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}} \right)}$$

ただし、 k_{red} と k_{ox} はそれぞれ、プロパンによる金属酸化物触媒の還元速度定数と酸素分子による触媒の酸化速度定数である。また、 p° は標準圧力で 1 bar である。実験から、触媒の酸化の速度はプロパンの酸化の速度より 1.00×10^5 倍大きいことがわかった。また、600 K では、反応速度の実験式として

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^\circ}$$

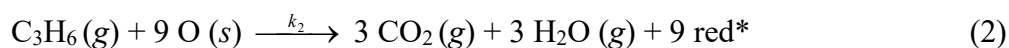
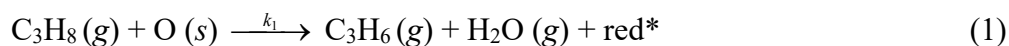
が得られ、速度定数の値として $k_{\text{obs}} = 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ が得られている。

触媒が充填された反応容器に、プロパンと酸素の混合気体を全圧 1 bar で連続的に供給し、出口から生成物を取り出すものとする。プロパンの分圧が 0.10 bar のとき、 k_{red} と k_{ox} の値を求めよ。ただし、生成する化学種の分圧は無視できるものとする。

計算：

パート C

酸化金属触媒の表面には酸素原子があり，その酸素原子は ODH の活性部位として働く。この活性部位の酸素原子を $O(s)$ と表す。一方，反応によって酸素原子が失われた活性部位を還元部位と呼び， red^* で表す。酸化金属触媒の存在下における ODH の反応機構は，以下のように提案されている。



ここで $\beta = \frac{\text{還元部位の数}}{\text{活性部位の総数}}$ と定義すると，上の 3 つの反応過程の反応速度式は，それぞれ次のように表される。

$$r_1 = k_1 p_{C_3H_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{C_3H_6} (1 - \beta)$$

$$r_3 = k_3 p_{O_2} \beta$$

1-C) 触媒表面における酸素原子の物質量は反応を通して一定であると仮定し， β を $k_1, k_2, k_3, p_{C_3H_8}, p_{C_3H_6}$ および p_{O_2} の関数として表せ。

計算：

問題 2

全体の 6%

Problem 2	A								Total
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	
Total	2	2	7	3	3	1	5	1	24
Score									

問題 2: 速度論的同位体効果 (KIE) とゼロ点振動エネルギー (ZPE)

ゼロ点振動エネルギー (ZPE) と速度論的同位体効果 (KIE) の計算

速度論的同位体効果 (KIE) は、一つの原子をその同位体で置き換えたときに反応速度定数が増加する現象である。速度論的同位体効果は、反応においてある特定の水素原子との結合が切断されるか否かを確認するときに用いられる。調和振動子モデルを使うことによって、C-H 結合および C-D 結合が活性化される速度の違いを見積もることができる ($D = {}^2H$)。

振動数 ν は、調和振動子モデルを用いて以下のように表される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ここで、 k は力の定数、 μ は換算質量である。

分子の振動エネルギーは以下のように表される。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu$$

ここで、 n は振動量子数を表し、0, 1, 2, の値をとる。最も低い振動エネルギー準位は $n=0$ のときの E_n であり、**ゼロ点振動エネルギー (ZPE)** と呼ばれている。

2-A1) C-H 結合および C-D 結合における換算質量 (μ_{CH} および μ_{CD}) をそれぞれ計算し、amu (原子質量単位) を単位として答えよ。

計算:

設問 2-A1) において μ_{CH} および μ_{CD} の値を求められなかった場合は、 $\mu_{\text{CH}} = 1.008$, $\mu_{\text{CD}} = 2.016$ を以降の設問で用いよ。この値は必ずしも正しい値に近くないことに留意せよ。

2-A2) C-H 伸縮振動と C-D 伸縮振動の力の定数 k が同じ値であり、C-H 伸縮振動の波数が 2900 cm^{-1} であるとする。C-D 伸縮振動の波数を cm^{-1} 単位で求めよ。

計算:

2-A3) 設問 **2-A2)**における C-H 伸縮振動と C-D 伸縮振動の波数を用いて，C-H 伸縮振動と C-D 伸縮振動のゼロ点振動エネルギー（ZPE）を計算し， kJ mol^{-1} 単位で答えよ。

計算：

設問 **2-A3)**においてゼロ点振動エネルギー（ZPE）の値を求められなかった場合は， $ZPE_{\text{CH}} = 7.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $ZPE_{\text{CD}} = 2.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ を以降の設問で用いよ。この値は必ずしも正しい値に近くないことに留意せよ。

速度論的同位体効果（KIE）

ゼロ点振動エネルギーが違うことから，水素化された化合物と重水素化された化合物では，反応速度が異なることが期待される。

C-H 結合および C-D 結合の切断反応においては，両遷移状態および両生成物のエネルギー準位は同じである。従って，速度論的同位体効果は C-H 結合および C-D 結合の基底状態のゼロ点振動エネルギー（ZPE）の違いに支配されている。

2-A4) C-D 結合と C-H 結合の結合解離エネルギー (BDE) の差 ($BDE_{\text{CD}} - BDE_{\text{CH}}$) を計算し, kJ mol^{-1} 単位で答えよ。

計算:

2-A5) C-H/C-D 結合切断反応において, 活性化エネルギー (E_a) がほぼ結合解離エネルギーと同じであり, アレニウスの式における頻度因子 A が C-H および C-D 結合切断反応において同じ値であるとする。25 °C における C-H/C-D 結合切断反応の速度定数の比 ($k_{\text{CH}}/k_{\text{CD}}$) を計算により求めよ。

計算:

速度論的同位体効果（KIE）を用いた反応機構の研究

過剰の二クロム酸を用いる，重水素化されていないジフェニルメタノールと重水素化されたジフェニルメタノールの酸化を行った。



2-A6) C_0 は重水素化されていないジフェニルメタノールもしくは重水素化されたジフェニルメタノールの初期濃度であり， C_t は時間 t における濃度である。二つのグラフ（図 2a，図 2b）から一次反応速度定数を決定することができる。

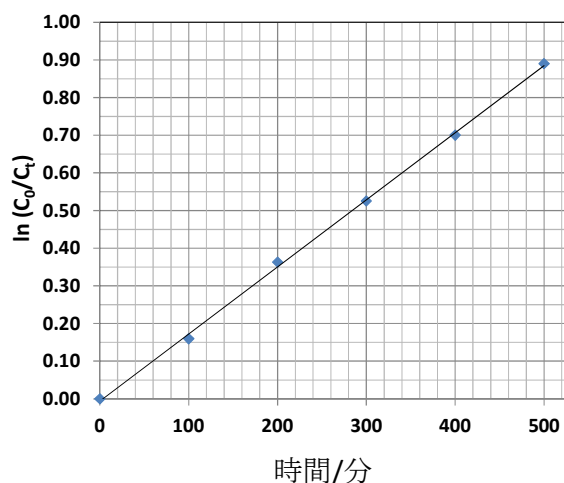


図 2a

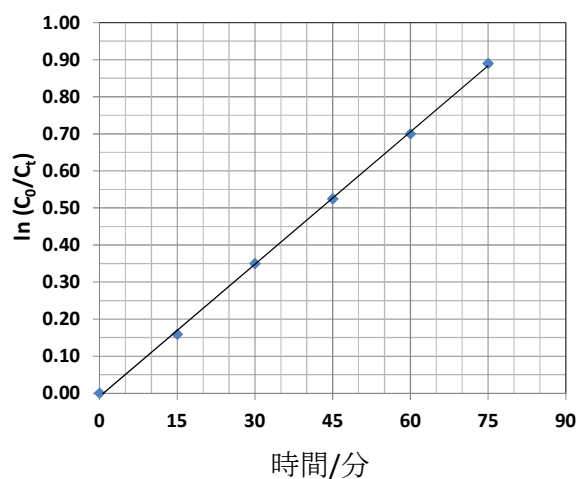


図 2b

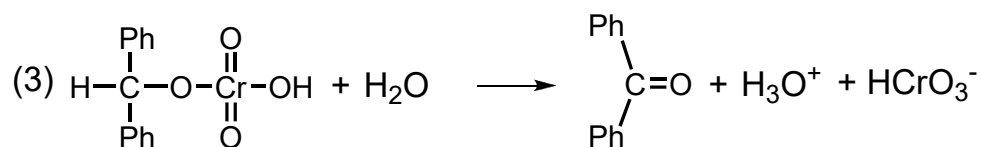
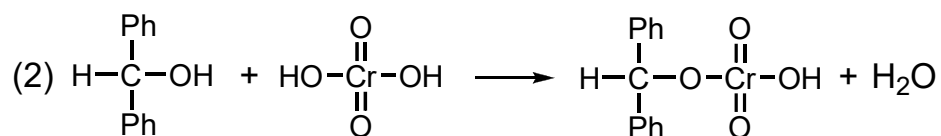
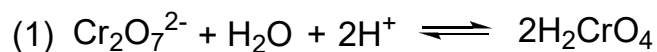
重水素化されていないジフェニルメタノールの酸化と，重水素化されたジフェニルメタノールの酸化を表した図は，それぞれ図 2a と図 2b のどちらか。いずれかの○の中に✓を入れよ。

重水素化されていないジフェニルメタノールの酸化:	○ 図 2a	○ 図 2b
重水素化されたジフェニルメタノールの酸化:	○ 図 2a	○ 図 2b

2-A7) 設問 2-A6)の二つのグラフから，この反応における k_{CH} , k_{CD} (単位はそれぞれ min^{-1}), および $k_{\text{CH}}/k_{\text{CD}}$ の値を答えよ。計算過程を必ず明示のこと。

計算：

2-A8) この反応機構は次のようであると提唱されている。



設問 2-A6)および 2-A7)の情報から，段階(1)～(3)のいずれが律速段階と判断できるか。いずれか**一つ**の○の中に✓を入れなさい。

☐ 段階 (1)

☐ 段階 (2)

☐ 段階 (3)

問題 3

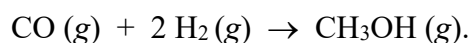
全得点の 6%

Problem 3	A			B	Total
	A1	A2	A3		
Total	7	3	8	6	24
Score					

問題 3: 化学反応の熱力学

パート A

メタノールは、工業的には、一酸化炭素と水素を原料として酸化亜鉛／酸化銅触媒を用いて合成される。



この反応に関わる 3 つの物質について、298 K、1 bar における標準生成エンタルピー (ΔH_f°) と標準モルエントロピー (S°) の値が次のように与えられている。

気体	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO (g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	-201	240

3-A1) 298 K におけるこの反応の ΔH° 、 ΔS° 、 ΔG° と K_p を求めよ。

計算：

$$\Delta H^\circ = \dots\dots\dots \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = \dots\dots\dots \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \dots\dots\dots \text{kJ mol}^{-1}$$

$$K_p = \dots\dots\dots$$

もし、設問 **3-A1)** で 298 K における K_p を計算できなかった場合は、以下の問題では $K_p = 9 \times 10^5$ を用いること。

3-A2) 工場の反応容器は 600 K で運転されている。600 K における K_p の値を求めよ。ただし、 ΔH° と ΔS° は温度に依存しないものと仮定する。

計算：

$$K_p = \dots\dots\dots$$

もし、設問 **3-A2)** で 600 K における K_p を計算できなかった場合は、以下の問題では $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ を用いること。

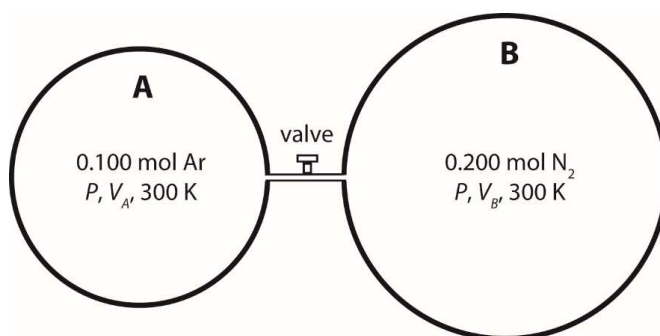
3-A3) 工場におけるメタノールの生産においては、CO と H₂ の混合気体（モル比 H₂/CO = 2.00）が反応容器に連続的に供給される。容器から出てくる気体中のメタノールのモル分率は、0.18 であることがわかっている。反応容器内では平衡が成立しているものと仮定して、600 K の反応容器内の全圧はいくらか計算せよ。

計算：

全圧は..... bar である。

パート B

3-B) 300 K に置かれた以下のような閉鎖系を考える。系は、閉じたバルブで隔てられた 2 つの容器からなっている。ただし、バルブと連結部分の体積は無視できるほど小さい。容器 **A** と **B** には、それぞれ 0.100 mol のアルゴンと 0.200 mol の窒素が同じ圧力で封入されている。容器の体積 V_A と V_B は、ここで取り扱うすべての気体が理想気体として振る舞うような値の範囲内にあるものとする。



バルブをゆっくりと開いたのち、系が平衡状態に達するまで待つ。2 種類の気体から理想混合気体ができることを仮定し、バルブが開かれる前後の 300 K におけるギブズエネルギー変化 ΔG を計算せよ。

計算：

$$\Delta G = \dots\dots\dots \text{ J}$$

問題 4

全得点の 5%

Problem 4	A				Total
	A1	A2	A3	A4	
Total	4	1	5	6	16
Score					

問題 4: 電気化学

パート A. ガルバニ電池

実験は 30.00 °C で行った。金属白金電極を特定の圧力の水素雰囲気下で緩衝溶液に浸した水素半電池 $[\text{Pt}(s) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})]$ を用い、電気化学セルを構築した。この水素半電池を、金属片 (M) を濃度不明の $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液に浸した半電池に接続した。これら二つの半電池を塩橋で接続した (図 1)。

注意：標準還元電位は表 1 に与えられている。

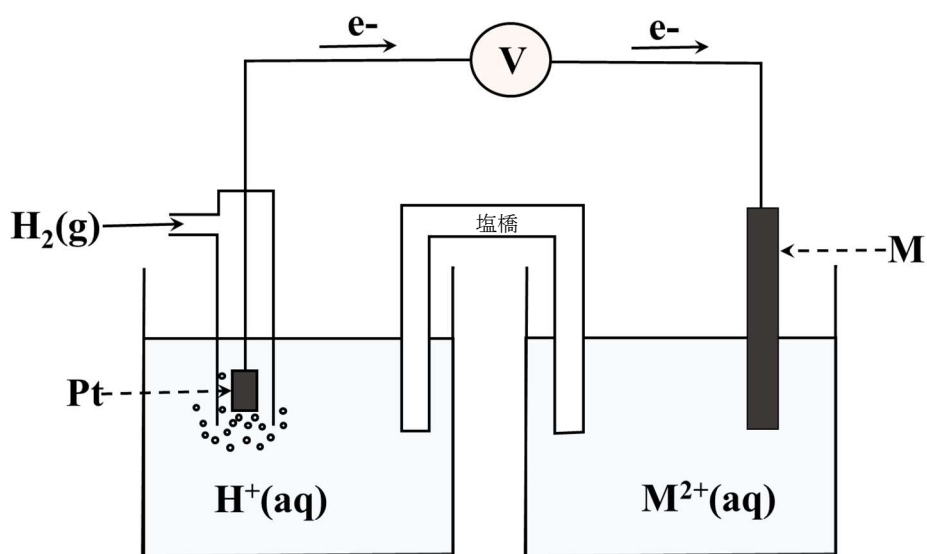


図 1. ガルバニ電池

表 1. 標準還元電位 (298～308 K の範囲内)

半反応式			E° (V)
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Sr}(\text{s})$	-2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Er}(\text{s})$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ti}(\text{s})$	-1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}^{+}(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{I}^{-}(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^{+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow$	$2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4-A1) 30.00 °C において反応商 (Q) が 2.18×10^{-4} であるとき，起電力は +0.450 V であった。標準還元電位 (E°) の値を計算し，金属片「**M**」を同定せよ。

注: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

計算:

M の標準還元電位は.....V である。

(小数点以下 3 桁まで)

よって，金属片「**M**」は.....である。

4-A2) このガルバニ電池における自発的な酸化還元反応の，物質と電荷の収支がとれた反応式を書け。

4-A3) 図 1 のセル中の $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液の濃度はヨウ素滴定によって決定できる。 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液 25.00 cm^3 をコニカルビーカーに取り，そこに過剰量の KI を加えた。これを $0.800 \text{ mol dm}^{-3}$ の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 25.05 cm^3 を要した。この滴定に関係する酸化還元反応式を全て書き， $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液の濃度を計算せよ。

計算：

$\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液の濃度は..... mol dm^{-3} である。

(小数点以下 3 桁まで)

答えを求められなかった場合，以後の計算には M^{2+} の濃度として $0.950 \text{ mol dm}^{-3}$ を用いよ。

4-A4) 図 1 において，水素半電池が 0.360 bar の水素雰囲気下であり，白金電極が 0.050 mol の乳酸 ($\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) と 0.025 mol の乳酸ナトリウム ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) を含む緩衝溶液 500 cm^3 に浸っている場合，このガルバニ電池の起電力は +0.534 V であった。緩衝溶液の pH と，30.00 $^\circ\text{C}$ での乳酸の酸解離定数 (K_a) を計算せよ。

緩衝溶液の pH の計算：

緩衝溶液の pH は である。

(小数点以下 2 桁まで)

答えが求められなかった場合，以後の計算には緩衝溶液の pH として 3.46 を用いよ。

乳酸の酸解離定数 (K_a) の計算：

乳酸の酸解離定数は.....である。

問題 5

全体の 5%

Problem 5	A		B	C		D	Total
	A1	A2		C1	C2		
Total	1	1	3	1	2	2	10
Score							

問題 5: 土壌に含まれるリン酸イオンとケイ酸イオン

土壌中のリン成分の分布と易動度については、主に段階的な抽出により研究される。段階的な抽出は、酸性水溶液や塩基性水溶液を用いて行われ、土壌中の無機リン成分を分画するのに用いられる。土壌試料は以下に示す手順で、抽出され分析される。

パート A**リン酸イオン (PO_4^{3-}) とケイ酸イオン (SiO_4^{4-}) の量の決定**

土壌試料 5.00 g を溶解液に加え、リンおよびケイ素成分をすべて溶解させて 50.0 cm^3 の溶液を得た。この溶液を分析して、リンおよびケイ素の濃度を決定した。リンおよびケイ素の元素濃度（元素として換算した濃度）はそれぞれ、5.16 mg dm^{-3} および 5.35 mg dm^{-3} であった。ただし、土壌に含まれるリンは全てリン酸イオン PO_4^{3-} 、ケイ素はケイ酸イオン SiO_4^{4-} となっているとする。

5-A1) 1.00 g の土壌に含まれる PO_4^{3-} の質量を mg 単位で答えよ。

計算：

∴ 1.00 g の土壌に含まれる PO_4^{3-} = _____ mg (小数点以下 3 桁まで)

5-A2) 1.00 g の土壌に含まれる SiO_4^{4-} の質量を mg 単位で答えよ。

計算:

$\therefore 1.00 \text{ g}$ の土壌に含まれる $\text{SiO}_4^{4-} =$ _____ mg (小数点以下 3 桁まで)

パート B

酸性水溶液により抽出されたリン酸イオン (PO_4^{3-}) の量の決定

リン酸イオンはモリブデンブルー法を用いて分析することができ、1 mol のリン酸イオンが 1 mol のモリブデンブルーを与える。この方法は、酸性水溶液により抽出されるリン酸イオンの量を決定するのに用いられる。吸光度 (A) と透過率 (T) は 800 nm で測定する。モリブデンブルーのモル吸光係数は $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、すべての測定は光路長 1.00 cm のセルを用いて行う。

透過率と吸光度の関係は以下のとおりである。

$$T = I / I_0$$

$$A = \log (I_0 / I)$$

ここで、 I は透過光の強度、 I_0 は入射光の強度をそれぞれ表す。

5-B1) 高濃度のリン酸イオンを含む試料溶液を分析した。 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のモリブデンブルーの溶液を参照溶液に用いてゼロ点調整を行い、この吸光度を 0 とした。試料溶液に替えて透過率を測定したところ 0.55 であった。この試料溶液中に含まれるリン酸イオンの濃度を計算し、 mol dm^{-3} 単位で答えよ。

計算：

∴ この試料溶液のリン酸イオンの濃度 = _____ mol dm^{-3}

パート C

塩基性水溶液により抽出されたリン酸イオン (PO_4^{3-}) 及びケイ酸イオン (SiO_4^{4-}) の量の決定

リン酸イオンおよびケイ酸イオンは塩基性水溶液中でモリブデン酸塩と反応して、黄色のリンモリブデン酸塩とケイモリブデン酸塩が得られる。さらに、アスコルビン酸で還元することにより濃い青色のモリブデンプルーが得られる。モリブデンプルーはどちらのイオンから調製しても 800 nm において極大吸収を示す。酒石酸を加えると、ケイモリブデン酸塩の生成を完全に防ぐことができ、リン酸イオンの量の決定をするときに、ケイ酸イオンの妨害を避けることができる。

酒石酸を加えたリン酸塩標準溶液、酒石酸を加えていないリン酸塩標準溶液、および、酒石酸を加えていないケイ酸塩標準溶液の校正曲線はいずれも直線となり、その式は次のとおりであった。

標準溶液	校正直線の一次式
酒石酸を加えた／加えていないリン酸塩標準溶液	$y = 6720 x_1$
酒石酸を加えていないケイ酸塩標準溶液	$y = 868 x_2$

ただし、 y は 800 nm での吸光度、 x_1 はリン酸イオンの濃度 (単位 mol dm^{-3})、 x_2 はケイ酸イオンの濃度 (単位 mol dm^{-3}) である。

土壌から塩基性水溶液により抽出された溶液の処理後の 800 nm での吸光度は、酒石酸を加えた場合は 0.267 であり、加えなかった場合は 0.510 であった。

5-C1) 塩基性水溶液により抽出された溶液中のリン酸イオンの濃度を計算し、 mol dm^{-3} 単位で答えよ。さらに、リンの元素濃度を mg dm^{-3} 単位で答えよ。

計算：

∴ PO_4^{3-} の濃度： _____ mol dm^{-3}

∴ リンの元素濃度： _____ mg dm^{-3}

(いずれも小数点以下 2 桁まで)

5-C2) 塩基性水溶液により抽出された溶液中のケイ酸イオンの濃度を計算し， mol dm^{-3} 単位で答えよ。さらに，ケイ素の元素濃度を mg dm^{-3} 単位で答えよ。

計算：

$\therefore \text{SiO}_4^{4-}$ の濃度： _____ mol dm^{-3}

$\therefore$ ケイ素の元素濃度： _____ mg dm^{-3}

(いずれも小数点以下 2 桁まで)

パート D

リンモリブデン酸アンモニウムの予備的濃縮

リンモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) の水溶液 100 cm^3 を有機溶媒 5.0 cm^3 で抽出する。有機相-水相分配係数 (K_{ow}) は、有機相中の化合物のモル濃度 (c_o) の水相中の化合物のモル濃度 (c_w) に対する比として定義される ($K_{\text{ow}} = c_o/c_w$)。リンモリブデン酸アンモニウムの K_{ow} は 5.0 である。また、水相中のリンモリブデン酸アンモニウムのモル吸光係数は $5000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ である。

5-D) 有機相中の吸光度が 0.200 のとき、液-液抽出を行う前の水溶液に含まれていたリンの、元素に換算した質量を計算し、mg 単位で答えよ。用いたセルの光路長は 1.00 cm である。

計算：

∴含まれていたリンの元素に換算した質量 _____ mg

問題 6

全得点の 6%

Problem 6	A		B			C		Total
	A1	A2	B1	B2	B3	C1	C2	
Total	3	8	4	3.5	5	2	4	29.5
Score								

問題 6: 鉄

鉄 (Fe) は地殻に 4 番目に多く含まれる元素で, 5000 年以上にわたって人類が使っている。

パート A

純粋な鉄は容易に酸化されるので, 使い方が限られる。元素 **X** は鉄と合金をつくる元素のひとつであり, 鉄に加えることによって鉄の酸化に対する耐性を改善することができる。

6-A1) 次に示すのは元素 **X** に関するいくつかの知見である。

- (1) 第一イオン化では, 量子数が $n_1 = 4 - l_1$ である電子 1 個が取り去られる。
- (2) 第二イオン化では, 量子数が $n_2 = 5 - l_2$ である電子 1 個が取り去られる。
- (3) **X** の原子量は鉄の原子量より小さい。

元素 **X** は何か。

(元素の周期表に従って正しい元素記号で書くこと)

6-A2) 鉄も **X** も体心立方格子構造の結晶になる。鉄原子を硬い球と近似したとき、単位格子の内側で鉄原子が占める体積は $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ である。**X** の単位格子の体積は 0.0252 nm^3 である。二種類の金属が完全に均一に結晶内で分布する完全置換固溶体ができるのは、通常 $\Delta R = (|R_X - R_{\text{Fe}}| / R_{\text{Fe}}) \times 100 \leq 15$ のときである。なお、ここで R_X と R_{Fe} はそれぞれ **X** と鉄の原子半径である。**X** と鉄は完全置換固溶体を形成するだろうか。計算過程を示して答えよ。**計算過程を示さなければ点数は与えられない**。半径 r の球の体積は $(4/3)\pi r^3$ で与えられる。

答（適切な□に✓を入れよ）

☐ はい ($\Delta R \leq 15$)

☐ いいえ ($\Delta R > 15$)

計算：

$R_{\text{Fe}} = \dots\dots\dots \text{ nm}$

$R_X = \dots\dots\dots \text{ nm}$

$\Delta R = \dots\dots\dots$

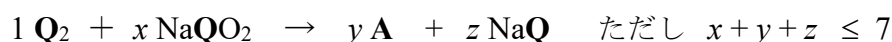
パート B

鉄は天然水の中では $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ の形で存在するが、 Fe^{2+} と HCO_3^- に電離する。水から鉄を除くには、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ を酸化して不溶な錯体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とし、濾別すればよい。

6-B1) Fe^{2+} は、塩基性溶液中、 KMnO_4 で酸化することができ、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と MnO_2 の沈殿となる。塩基性溶液中でのこの反応の物質と電荷の収支が一致した、イオンを含む化学反応式を書け。

この条件下では、 HCO_3^- イオンは CO_3^{2-} に変換される。塩基性溶液中でのこの反応の物質と電荷の収支がとれた、イオンを含む化学反応式を書け。

6-B2) 共有結合でできた化合物 **A** は 3 つ以上の原子からなり、酸化剤として働く可能性のある物質である。化合物 **A** はハロゲンの等核二原子分子 (Q_2) と NaQO_2 との反応で調製できる。



ここで、 x と y と z は化学反応式の係数である。ハロゲンと水素の二元化合物のうちで、 HQ は最も低い沸点をもつ化合物である。 Q は何かを元素記号で書け。

化合物 **A** は 1 個の不対電子をもっていることを考え、すべての原子が形式電荷 0 である形で、化合物 **A** の電子式を描け。また、化合物 **A** の分子の形はどれか選べ。

(元素の周期表に従って正しい元素記号で書くこと)

Q =

化合物 **A** の電子式

化合物 **A** の分子の形はどれか。(正しい□に✓を入れよ)

☐直線形 ☐折線形 ☐環状 ☐四面体形 ☐平面三角形 ☐その他

6-B3) 化合物 **D** は不安定な酸化剤で、天然水から $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ を除くために使うことができる。これは元素 **G**, **Z**, および水素からなり, **Z** の酸化数は+1 である。この化合物では, 水素は **G** と **Z** のうち電気陰性度の高い方の元素と結合している。元素 **G** と **Z** についての知見を以下に示す。

- (1) **G** は単体としては二原子分子 G_2 として存在している。
- (2) **Z** のもつ陽子数は元素 **E** に比べて 1 だけ少ない。**E** は標準状態で気体として存在している。 Z_2 は揮発性の固体である。
- (3) 化合物 EG_3 は三角錐構造をしている。

G と **Z** は何かを元素記号で書け。化合物 **D** の分子構造を描け。

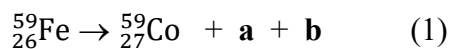
(元素の周期表に従って正しい元素記号で書くこと)

G = **Z** =

化合物 **D** の分子構造

パート C

^{59}Fe は放射性薬剤として使われる同位体で、脾臓における鉄の代謝の研究に使われる。この同位体は次のように壊変する。



6-C1) 式(1)に示す **a** と **b** は何か。(正しい枠の中に✓を入れよ)

陽子	中性子	ベータ	陽電子	アルファ	ガンマ

6-C2) ^{59}Fe を半減期 ($t_{1/2}$) の n 倍である 178 日放置したところ、 ^{59}Co と ^{59}Fe の質量比が 15:1 になった。式(1)を考慮し、 n が整数であるとして、 ^{59}Fe の半減期が何日か求めよ。計算過程も示せ。

計算:

^{59}Fe の半減期 = 日 (小数点以下 1 桁まで)

問題 7

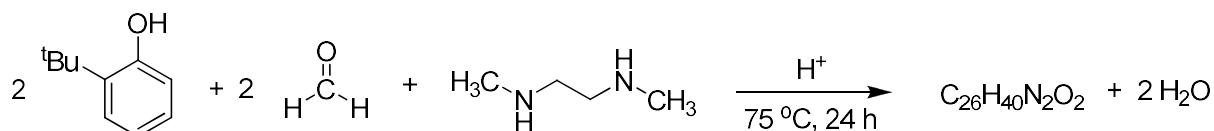
全得点の 6%

Problem 7	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	4.5	1.5	6	6	2	20
Score						

問題 7: 化学構造のパズル

チタン錯体は抗腫瘍作用などがあるため、盛んに研究されている。異性体や大きさなどの様々な要因が錯体の活性に影響することが示されている。この問題では、いくつかのチタン錯体の合成と分析に取り組む。

7-A1) 2 当量の 2-*tert*-ブチルフェノール、2 当量のホルムアルデヒド、1 当量の *N,N'*-ジメチルエタン-1,2-ジアミンを酸性条件下、75 °C で反応させると、同じ分子式 $C_{26}H_{40}N_2O_2$ をもつ 3 種類の化合物が主生成物として得られる（下式）。各生成物の構造を描け。

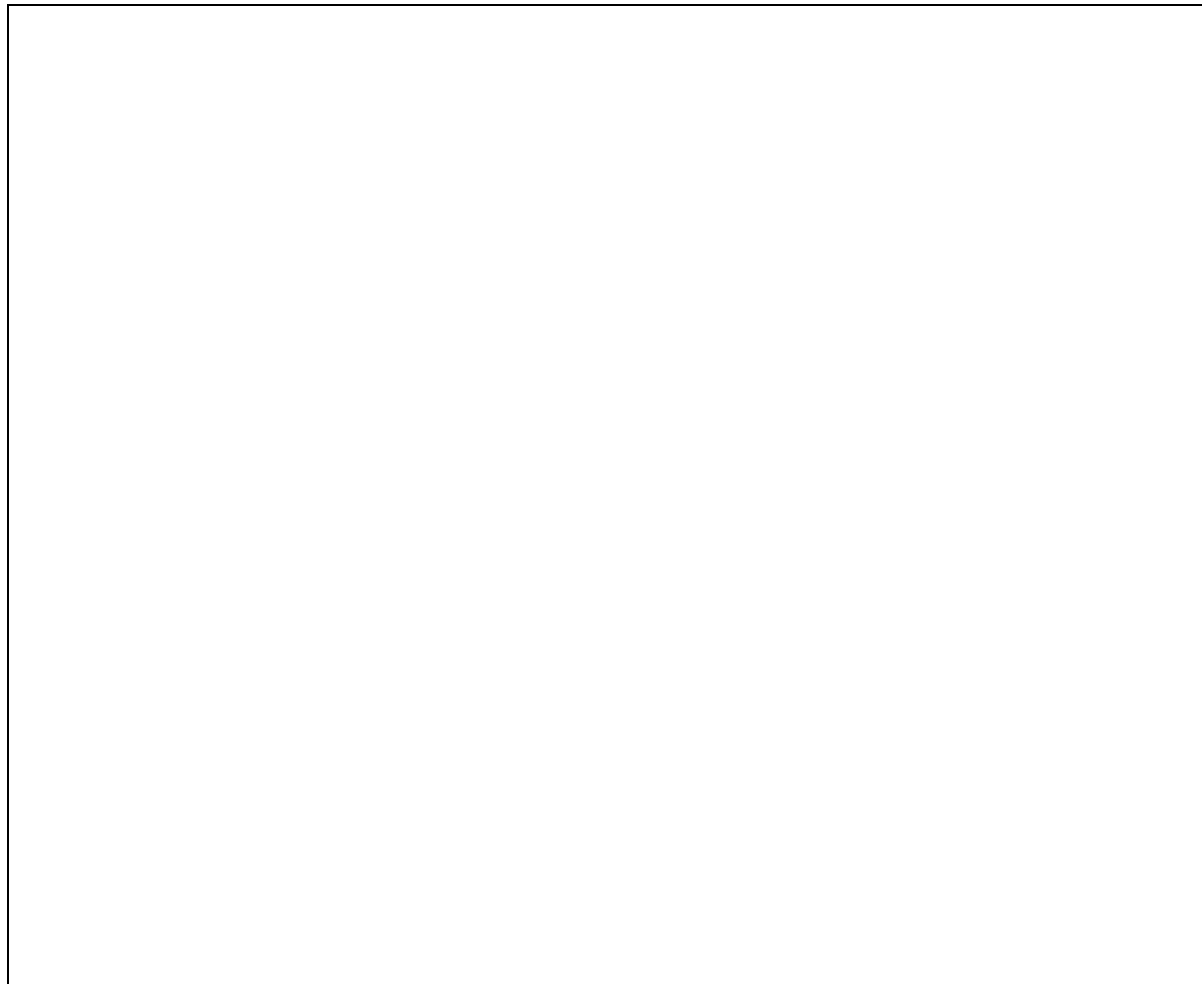


生成物 1:

生成物 2:

生成物 3:

7-A2) 2-*tert*-ブチルフェノールの代わりに 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールを用い，7-A1)と同じ当量比と条件下で反応を行うと，単一の生成物 **X** が得られた。**X** の構造を描け。



設問 7-A2)で得られた **X** と $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = イソプロピル] を不活性雰囲気下、ジエチルエーテル中、室温で反応させると、イソプロピルアルコールとともに六配位 Ti 錯体 **Y** が黄色い結晶性の固体として得られた。



X と $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ と **Y** の紫外可視吸収スペクトル測定により、生成物 **Y** のみが波長 370 nm に吸収をもつことが分かった。**Y** の組成を明らかにするために、 0.50 mol dm^{-3} の **X** のベンゼン溶液と 0.50 mol dm^{-3} の $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ のベンゼン溶液をさまざまな体積比（全体積 1.20 cm^3 ）で混合し、さらにベンゼンで希釈して全体積を 3.00 cm^3 とした。この溶液の 370 nm における吸光度のデータを以下に示す。

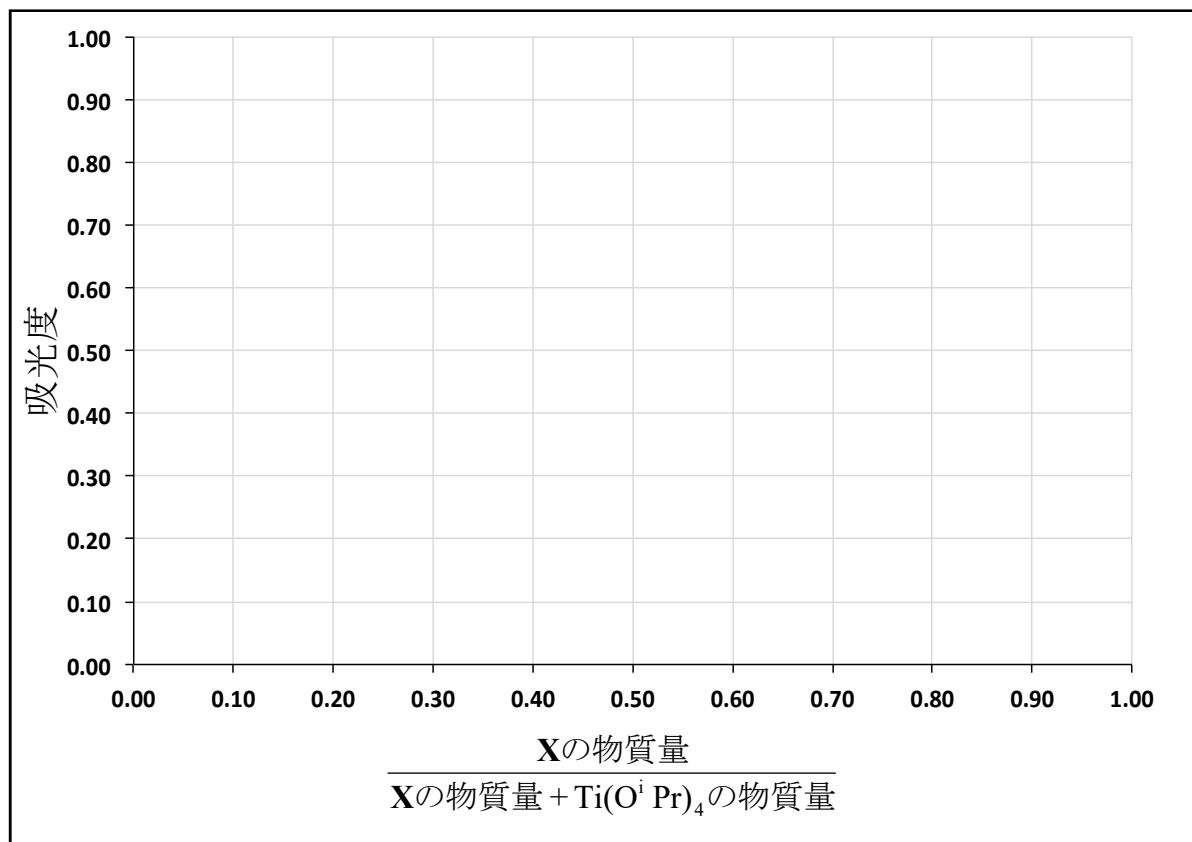
X 溶液の体積 (cm^3)	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 溶液の体積 (cm^3)	希釈に用いたベンゼン の体積 (cm^3)	吸光度
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7-A3) 以下の表に適切な値を記入せよ。

$\frac{\text{Xの物質質量}}{\text{Xの物質質量} + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4\text{の物質質量}}$	吸光度
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

(小数点以下 2 桁まで)

$\frac{\text{Xの物質質量}}{\text{Xの物質質量} + \text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4\text{の物質質量}}$ と吸光度の関係を示すグラフを、以下のスペースに描け。

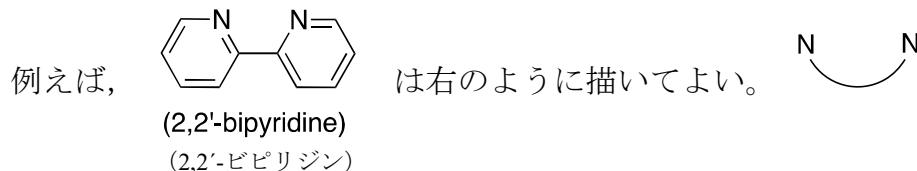


生成物 **Y** の量が最大となったときの $\frac{\text{Xの物質質量}}{\text{Xの物質質量} + \text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4\text{の物質質量}}$ の値から **Y** の中の Ti:X のモル比が求まる。上のグラフによれば、錯体 **Y** における Ti:X のモル比はいくつか？

錯体 **Y** における Ti:X のモル比は.....である。

7-A4) Ti 錯体 **Y** は六配位八面体型錯体である。**Y** の IR スペクトルは $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ の範囲に幅広い吸収をもたない。**Y** は 3 種のジアステレオマーの混合物として存在する。N 原子上の立体化学は無視するとして、3 種全てのジアステレオマーの構造を明確に書け。

なお、配位子の完全な構造を描く必要はない。チタンとの配位結合に関わる配位原子だけを明らかにし、配位原子間の配位子骨格は以下のように描いてよい。



もし **7-A2) で **X** の構造が分からなかった場合は、**X** を表す以下の配位子記号を用いよ (**A** と **Z** が配位原子である)。



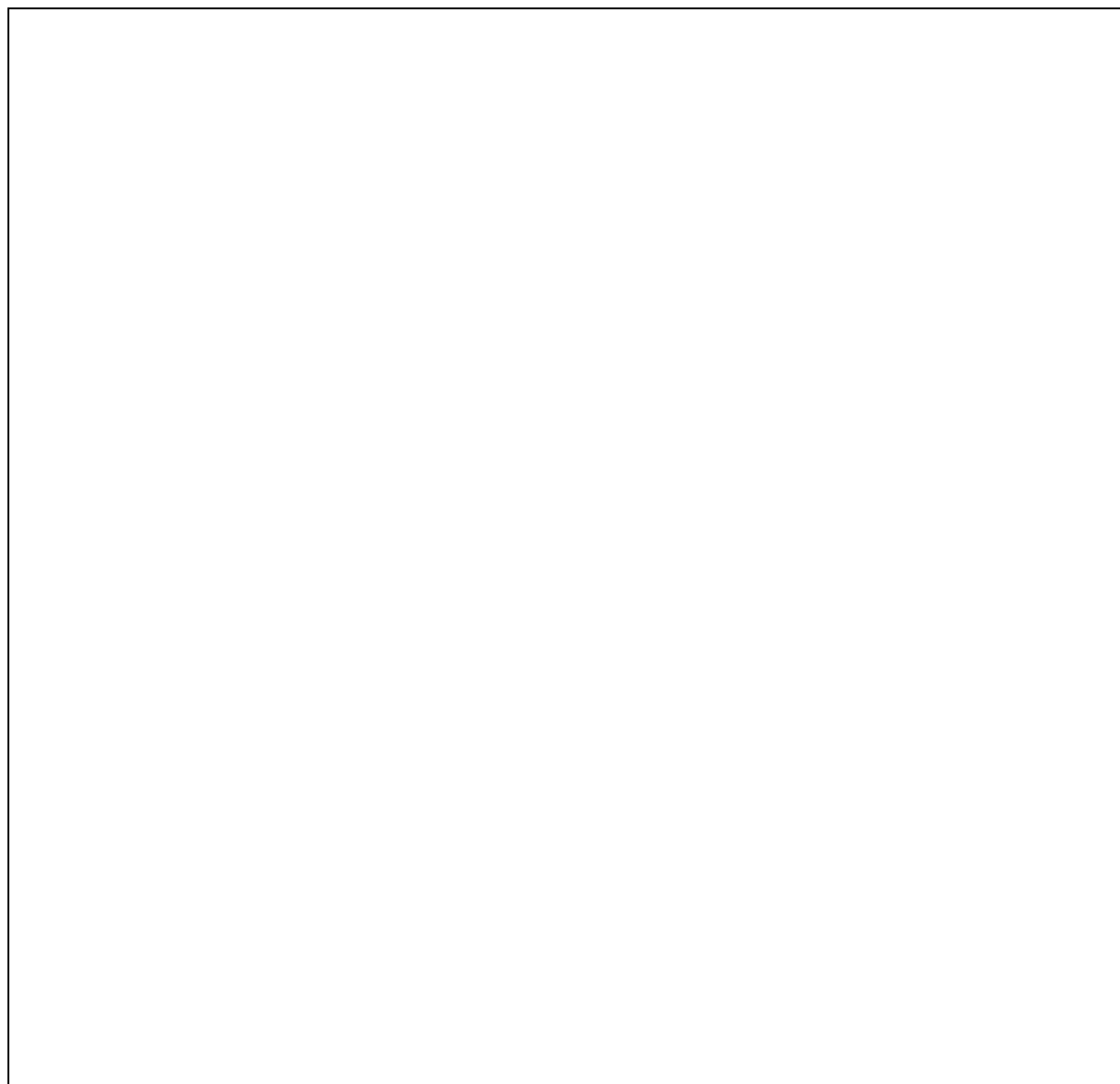
ジアステレオマー1:

ジアステレオマー2:

ジアステレオマー3:

7-A5) ある条件においては、**式 1** に示した反応により **Y** のジアステレオマーのうち一つのみが得られる。**Y** の構造は「固定」されており（配位位置の交換はない）、**Y** の ^1H NMR スペクトル (CDCl_3 中) には、*tert*-ブチル基に対応する四つの一重線シグナルが δ 1.25, 1.30, 1.66, 1.72 に見られた。この **Y** のジアステレオマーの構造を描け。

（配位子の完全な構造を描く必要はない。配位結合に関わる配位原子のみを明らかにし、配位原子間の配位子骨格は **7-A4)** に示したように描いてよい。）



問題 8

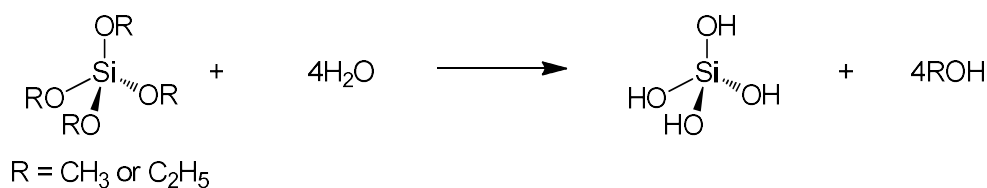
全得点の 5%

Problem 8	A					Total
	A1	A2	A3	A4	A5	
Total	6	5.5	3	4	1.5	20
Score						

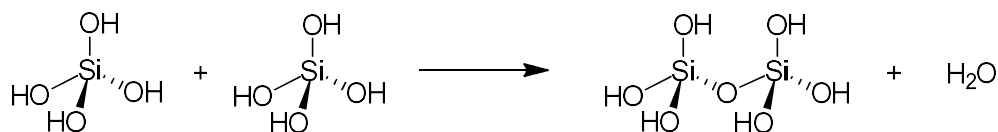
問題 8: シリカの表面

シリカ (silica) は非晶質や結晶などいろいろな形で存在する。シリカは、以下に示すようにテトラメトキシシラン (TMOS) やテトラエトキシシラン (TEOS) などのアルコキシ化されたケイ素化合物を使って、ゾル-ゲル法で合成できる。

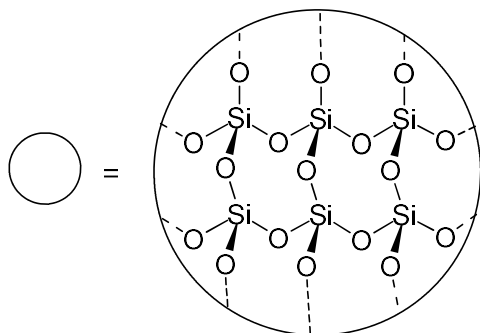
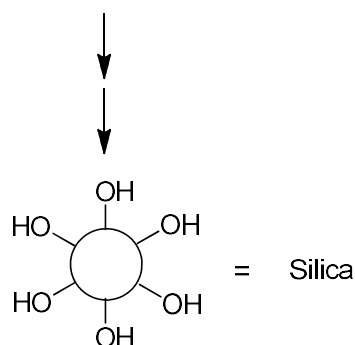
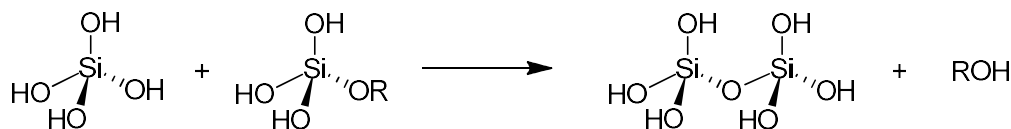
a. 加水分解



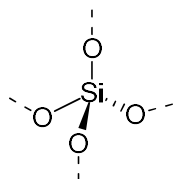
b. 脱水縮合



c. 脱アルコール縮合

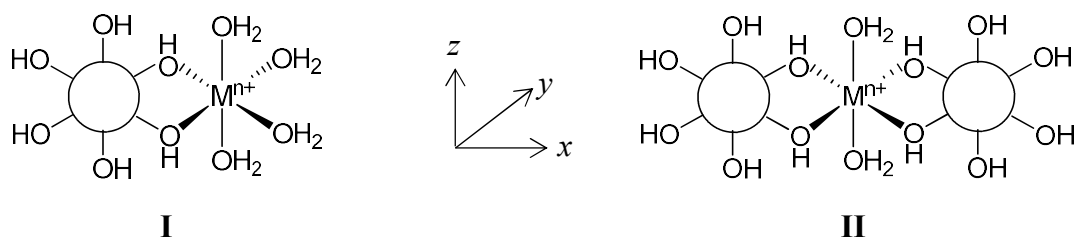


シリカ固体内部では、全てのケイ素原子は 4 つの酸素原子と四面体形に結合しており、固体内に三次元的なネットワークができている。シリカ内部のケイ素原子の環境を下図に示す。



8-A1) シリカ**表面**では、ケイ素原子には 3 種類の環境がある。その 3 種類の構造を、すぐ上の図のような形で、下の枠の中にそれぞれ**描け**。

シリカは水中の金属イオンの効果的な吸着剤として使える。金属とシリカの錯体の推定構造は次の通りである。



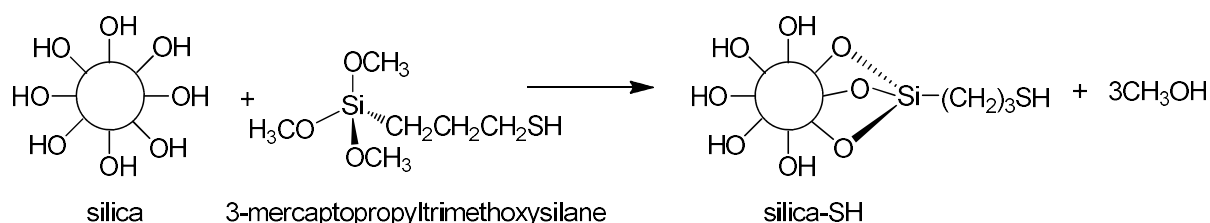
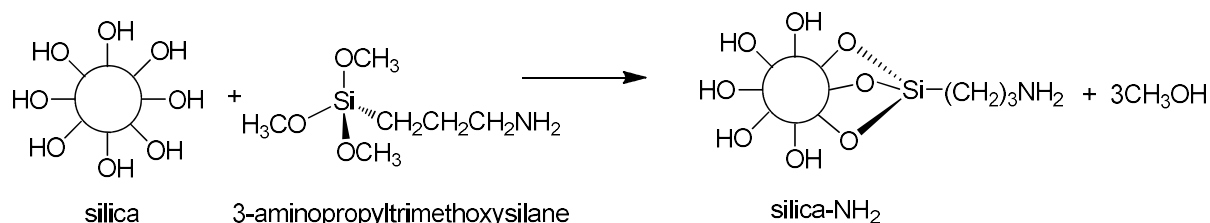
8-A2) Cu^{2+} イオンが吸着されると、シリカの色は白から淡青色に変わる。可視吸収スペクトルでは、吸収極大波長 (λ_{max}) を 550 nm とする幅広い（肩をもつ）吸収帯が観測される。 Cu^{2+} がシリカと結合し上の図の **II** と同様の構造をとると仮定して、 Cu^{2+} イオンの錯体内での d 軌道の分裂を図示し、各軌道にそれぞれの d 軌道名を付け。また、この可視吸収に対応する電子遷移（1 つまたは複数）を**特定して**書け。

軌道分裂の図：

対応する 1 つまたは複数の電子遷移（低エネルギーの d 軌道から高エネルギーの d 軌道への遷移の式を示せ）：

8-A3) Cu^{2+} と同様に第一遷移系列金属のイオンがシリカと錯体を形成するときには、どの金属イオン（1 つまたは複数）が Cu^{2+} と同様な電子遷移（1 つまたは複数）を示すか答えよ。ただし、その金属イオンは+2 または+3 の酸化状態にあるとする。また、シラノール基 (Si-OH) も水も弱配位子場の配位子であることに注意せよ。

シリカ（silica）は、非選択的に種々のタイプの金属イオンと結合する。選択性を向上させるため、いろいろな有機分子でシリカ表面を修飾することが行われている。これには、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（3-aminopropyltrimethoxysilane）や3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（3-mercaptopropyltrimethoxysilane）が使われる。



8-A4) Hg^{2+} が silica-SH の硫黄結合部位のみと結合するとすれば、対称な構造をもつ錯体 $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ が生成する。この錯体の構造を描き、分子軸を特定した上で、対応する d 軌道分裂の図を描け。（silica-SH は、全体の構造を描かずに R-SH としてよい）

: 構造と分子軸 :

d 軌道分裂の図 :



8-A5) 次の記述が正しいか誤りかを適切な□に✓を入れて示せ。

a) $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ には $d-d$ 遷移がある

☐ 正

☐ 誤

b) $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ がほかの銅(II)アンミン錯体と同じ構造をもつ ときには、その銅(II)アンミン錯体と同様の色を示すことが期待される。

☐ 正

☐ 誤

c) $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ の可視吸収スペクトルの λ_{max} は、 $[\text{Cu}(\text{silica-OH})_x]^{2+}$ の λ_{max} より長い。

☐ 正

☐ 誤

問題 9

全体の 6%

Problem 9	A			Total
	A1	A2	A3	
Total	6	6	11	23
Score				

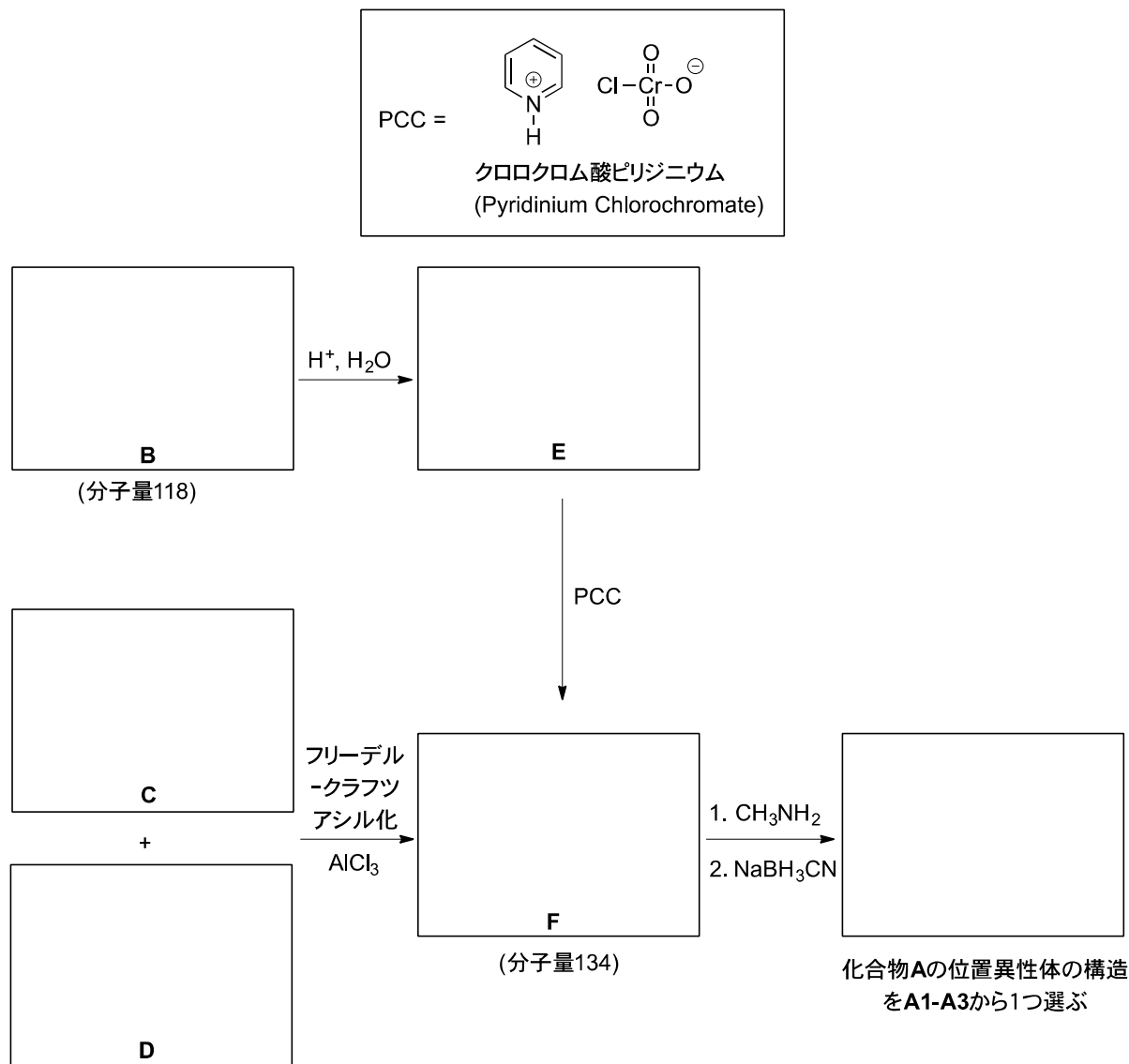
問題 9: これはなんだ？

9-A1) 有機化合物 **A** はキラルで、3つの元素だけからなる。その分子量は 149 である（四捨五入して）。化合物 **A** の ^1H NMR スペクトルで観測されるピークのうち、芳香環の水素は 3 種類ある。さらに、 ^{13}C NMR スペクトルでは 8 本のシグナルが観測され、そのうち 4 本は 120~140 ppm の範囲にある。化合物 **A** は、あるカルボニル化合物をメチルアミンで処理した後 NaBH_3CN で還元することによって得られる。

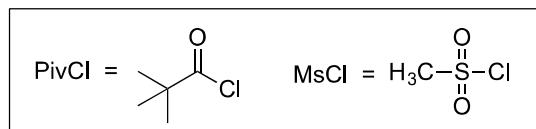
化合物 **A** として可能性のある 3 つすべての構造式を描け。この段階では立体化学は考えない。立体異性体を**描かない**こと。

A1	A2	A3
-----------	-----------	-----------

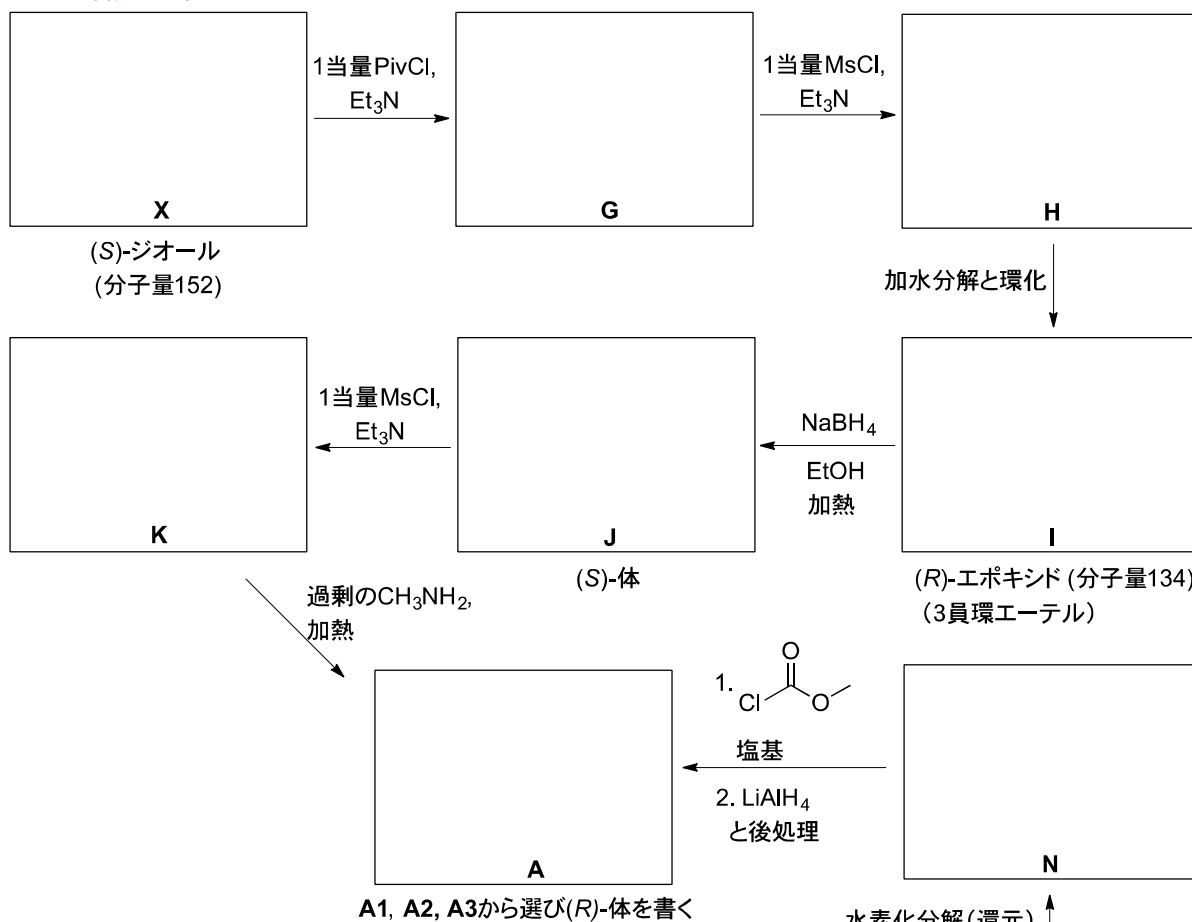
9-A2) A1～A3 のなかには，化合物 A とその位置異性体が含まれる。化合物 A の位置異性体は，化合物 B から，あるいは化合物 C と化合物 D から，次のように合成される。化合物 B～F，および，得られる化合物（化合物 A の位置異性体）の構造式を描け。



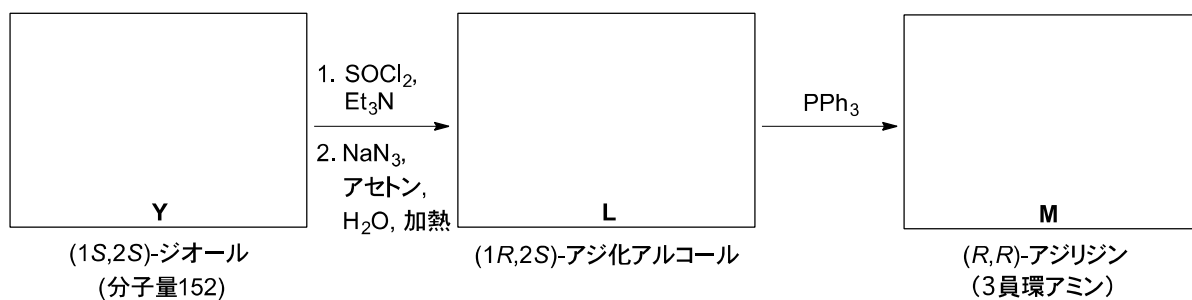
9-A3) 化合物 **A** は、**A1**～**A3** のなかにあり、不斉中心の立体配置は *R* である。化合物 **A** は、**X** あるいは **Y** から次のように合成できる。**X** と **Y** はいずれも 1,2-ジオールで構造異性体の関係にあり、化合物 **A** よりも 1 炭素少ない。化合物 **G**～**N**、および、**X**、**Y**、さらに(*R*)-体であることが分かるように化合物 **A** の構造式を描け。全ての化合物について立体化学を明示すること。



Xからの合成ルート



Yからの合成ルート



問題 10

全体の 7%

Problem 10	A	B		Total
	A1	B1	B2	
Total	20.5	4	5.5	30
Score				

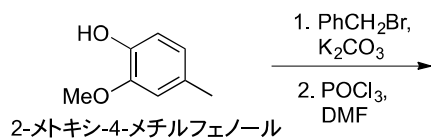
問題 10: アルカロイドの全合成

アルカロイド是一群の含窒素天然物である。その構造の複雑さと強い生理活性には古くから興味が持たれてきた。ここでは代表的なアルカロイドとして、サウリストラクタム (sauristolactam) とパンクラチスタチン (pancratistatin) を取り上げよう。

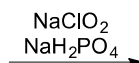
パート A

サウリストラクタムは様々な系列の癌細胞に対して強い細胞毒性を示す。サウリストラクタムは次の一連の反応で合成できる。なお、 ^1H NMR スペクトルのデータは CDCl_3 中 300 MHz で測定されたものである。

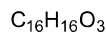
10-A1) 化合物 A～G の構造式を描け。解答は次ページの空欄に描くこと。



A



B



この化合物は2つの芳香環を持つ:

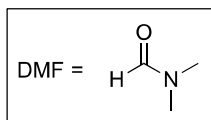
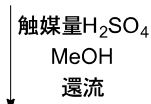
1つの芳香環は1置換である。

もう1つの芳香環は4置換で、

1H NMRスペクトルでは芳香族領

域に2種類の一重線を示す。

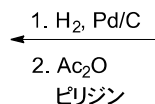
IRスペクトルでは、1725-1700 cm^{-1} に強い吸収と、3300-2500 cm^{-1} にブロードな吸収がある。



E



D



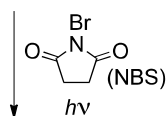
C

1H NMRスペクトルの全データ:

7.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H),

3.87 (s, 3H), 2.68 (s, 3H),

2.35 (s, 3H)



1H NMRスペクトルでは芳香族

領域だけでなく0-6 ppmに次の

シグナルがある:

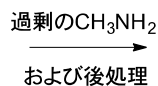
3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H),

2.63 (s, 3H), 2.31 (s, 3H)

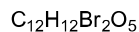
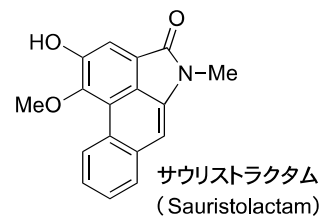
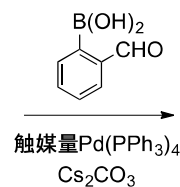
1750-1735 cm^{-1} に強い

IRスペクトルの吸収

F



G

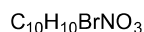


1H NMRスペクトルの全データ:

7.74 (s, 1H), 5.19 (s, 2H),

3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H),

2.36 (s, 3H)



1H NMRスペクトルの全データ:

7.40 (s, 1H), 4.22 (s, 2H),

3.98 (s, 3H), 3.19 (s, 3H)

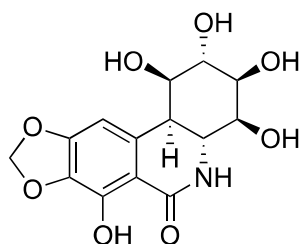
および、 D_2O で重水素交換される水素(1H)

A-G の構造式

A	B
C	D
E	F
G	

パート B

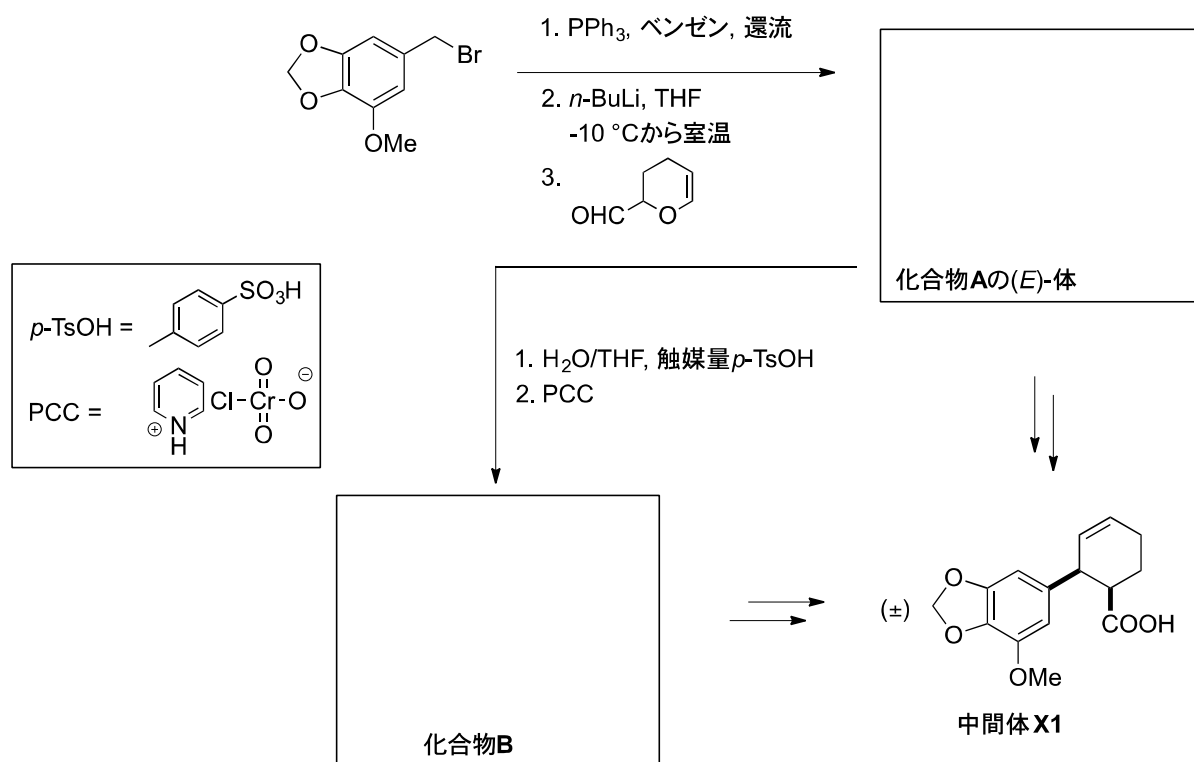
パンクラチスタチンはハワイのヒガンバナから単離されたアルカロイドで、高い抗ウイルス活性を示すだけでなく、癌細胞に対して強い成長阻害作用を示す。



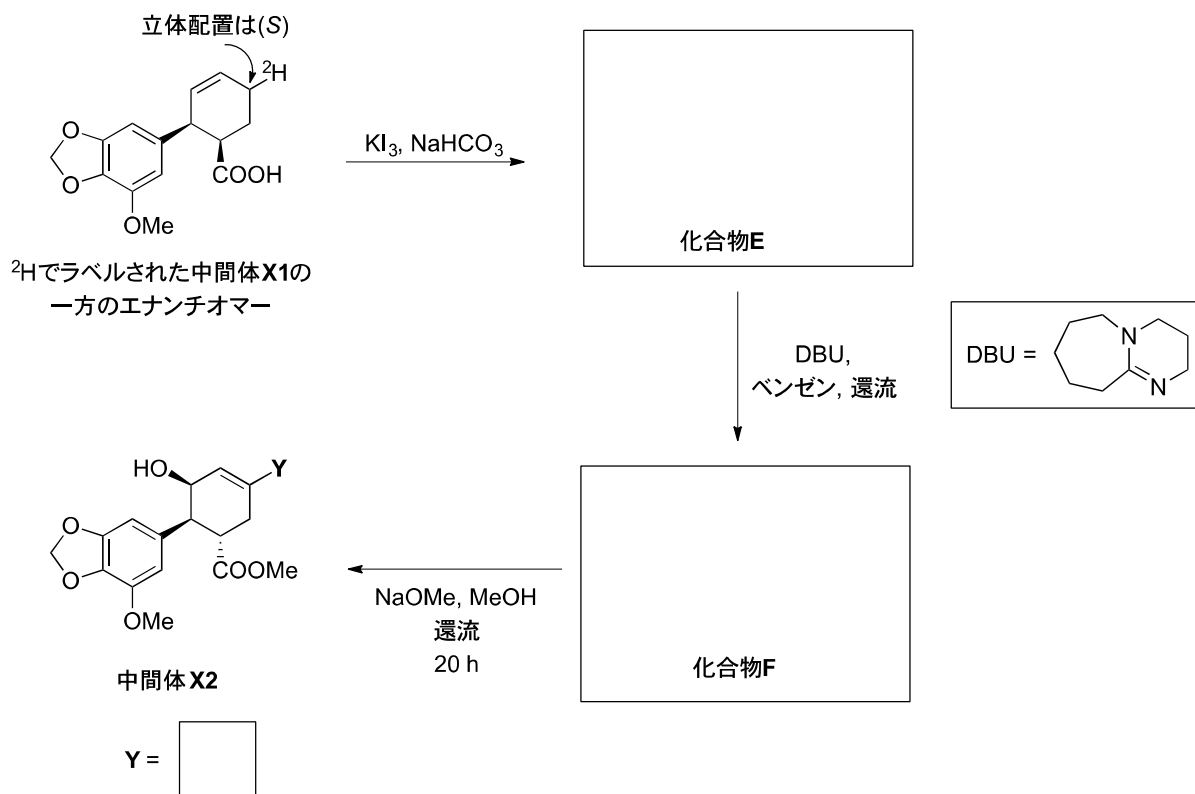
パンクラチスタチン
(Pancratistatin)

パンクラチスタチンは **X1** あるいは **X2** を中間体として合成されている。これらの中間体は以下のスキームに示すように合成された。

10-B1) 化合物 **A** と **B** の構造式を描け。



10-B2) 中間体 **X1** (図に示したような立体化学を持つ単一のエナンチオマーを単離したもの) は、重水素 (^2H) でラベルされている。化合物 **E** ではイス型構造が分かるように、化合物 **F** も立体化学が分かるように、構造式を描け。中間体 **X2** 中の **Y** はプロトン (^1H) か重水素 (^2H) か、答えよ。



問題 11

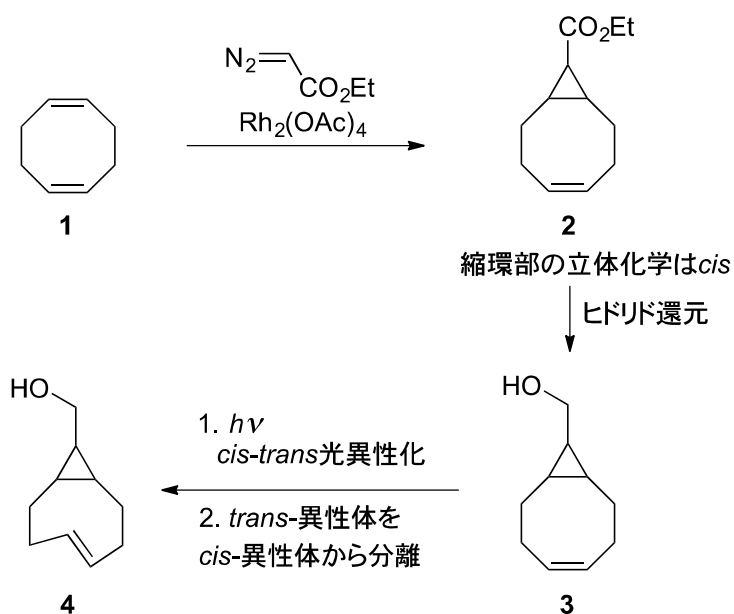
全体の 2%

Problem 11	A		Total
	A1	A2	
Total	10	2	12
Score			

問題 11: ひねりの効いたキラリティー

trans-シクロオクテンは面不斉を示し，簡単にはラセミ化しない。*trans*-シクロオクテンの二重結合はねじれており，*trans*-シクロオクテンは異常に高い環化付加反応性を示す。

2011 年，Fox らは様々な *trans*-シクロオクテン誘導体の光反応による合成法を開発した。合成経路を次に示す。ここで，光異性化反応は立体選択的ではない。



11-A1) 化合物 **2** の還元で得られる化合物 **3** として考えられる立体異性体をすべて描け。立体配置を *RS* 表示法で示す必要はない。

11-A2) 化合物 **3** に含まれる立体異性体のうち 1 つを取り出して化合物 **4** に変換したとすると、化合物 **4** として考えられる立体異性体はいくつあるか、答えよ。

化合物 **4** として考えられる立体異性体の数は

である。

もし、化合物 **4** として 1 つ以上の立体異性体が生じたとすると、それぞれの立体異性体をアキラルな（キラルでない）クロマトグラフィーで分離することは可能か？

☐ できる

☐ できない