

2018/7/19-29

スロバキア, ブラチスラバ

チェコ, プラハ

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## 理論問題

Country:	Japan
Name as in passport:	Takanao Ishii
Student code:	JPN-1
Language:	Japanese



# 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN

## 目次

注意	3
問題 1 DNA	6
問題 2 中世における遺体の帰還	12
問題 3 電気自動車の台頭	20
問題 4 放射性銅のカラムクロマトグラフィー	26
問題 5 ボヘミアンガーネット	31
問題 6 キノコ狩りへ行こう	40
問題 7 シドホビル	46
問題 8 カリオフィレン	54



## 注意

この理論問題の問題・解答冊子は、62 ページからなる。

試験開始の合図 (**Start**) とともに解答を始めなさい。

試験時間は 5 時間である。

すべての解答は、問題・解答冊子の**解答欄内**にペンを使ってはっきりわかりやすく書け。解答欄の欄外に書かれた解答は採点されない。

下書き用紙は 3 枚ある。さらに下書き用紙が必要なときは、問題・解答冊子の裏面を使いなさい。**決められた解答欄の枠外に書かれたものは一切採点されない**ことに留意せよ。

周期表および可視光スペクトルは、この問題・解答冊子にはなく、別途配付される。

配付されたペンと計算機のみを用いなさい。

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。

トイレに行ったり、飲み物を飲んだり、お菓子を食べたりするのに試験室を離れるときは、青色の IChO の紙を試験監督者に分かるように、高く掲げなさい。試験監督者が付き添う。

試験監督者が**試験終了 30 分前**にその旨をアナウンスする。

試験終了の合図 (**Stop**) と同時に解答を止めなければならない。**試験終了の合図**

(**Stop**) の後、30 秒経っても解答をやめなければ、理論試験について失格となる。

試験終了の合図 (**Stop**) の後、問題・解答冊子を元の封筒に入れ、机の上に置き、自分の席で待機すること。試験監督者が来て、その封筒を回収する。



## 物理定数・公式集

アボガドロ定数:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
気体定数:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
光速:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
プランク定数:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ファラデー定数:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
標準圧力:	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
標準大気圧:	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
セルシウス温度の 0 度:	273.15 K
電子の質量:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
統一原子質量単位 (amu):	$u = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
オングストローム (長さの単位):	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
エレクトロンボルト (エネルギーの単位):	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
ワット (電力):	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
理想気体の状態方程式:	$pV = nRT$
熱力学第一法則:	$\Delta U = q + W$
電気機器の電力:	$P = EI$ ただし $E$ は電圧, $I$ は電流
エンタルピー	$H = U + pV$
ギブズエネルギー:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ における 反応商 $Q$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$



エントロピー変化:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

ただし,  $q_{\text{rev}}$  は可逆過程における熱量を表す

モル熱容量  $c_m$  が温度に依存しないときの  
熱量

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

ただし,  $c_m$  はモル熱容量を表す

ファントホッフの式:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left( \frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

ネルンスト-ピーターソンの式:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

光子のエネルギー:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

エネルギーの eV 単位と J 単位の関係:

$$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/\text{C}}$$

ランベルト-ベールの法則

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

波数:

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

分子 AX の換算質量  $\mu$ :

$$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$$

調和振動子のエネルギー:

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

アレニウスの式:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

積分形速度式:

0 次反応:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

1 次反応:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

2 次反応:

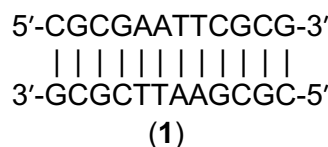
$$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$



問題 1 全体の 7%	問題	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	合計
	配点	5	5	4	12	12	24	<b>62</b>
	得点							

## 問題 1 DNA

回文構造の配列を有する DNA は、とても興味を持たれている。回文構造の二重らせん DNA (double-stranded DNA, 以下 dsDNA と表記) では、一方の一重らせん DNA (single-stranded, 以下 ssDNA と表記) の 5'側から 3'側への配列と、もう一方の ssDNA の 5'側から 3'側への配列が同一であり、また、互いに相補的配列をとっている。以下に、回文構造を有する dsDNA の一例として、Drew-Dickerson ドデカヌクレオチド(1)を示す。



- 1.1 二重らせん DNA ドデカヌクレオチド (12 組の塩基対からなる dsDNA) のうち回文構造をとるものは、Drew-Dickerson ドデカヌクレオチド(1)も含めて何種類存在するか。

- 1.2 二重らせん DNA ウンデカヌクレオチド (11 組の塩基対からなる dsDNA) のうち回文構造をとるものは何種類存在するか。

dsDNA の融点  $T_m$  を、元の DNA 二重らせん鎖の 50% が解離して一重らせん鎖二本になる温度、と定義する。



- 1.3 Drew-Dickerson ドデカヌクレオチド(1)について考えてみよう。A-T 塩基対よりも G-C 塩基対を導入した方が、DNA 二重らせん構造はより安定化する。ランダムに選択した一つの塩基対を G-C 塩基対に置き換えることによって、その融点  $T_m$  が高くなる確率を計算により求めよ。

確率

一重らせん鎖二本から二重らせん鎖 DNA が形成される際の熱力学と、その DNA の鎖長および温度依存性を考えてみよう。一重らせん鎖二本が会合して二重らせん鎖が形成される反応の平衡定数は、回文構造をとらない dsDNA と回文構造をとる dsDNA では異なる。初濃度  $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  の dsDNA の溶液を融点  $T_m$  まで加熱し、平衡状態に達した。

- 1.4 このとき、回文構造をとらない dsDNA と回文構造をとる dsDNA それぞれにおいて、融点  $T_m$  での一重らせん鎖の会合反応の平衡定数を計算により求めよ。

回文構造をとらない dsDNA の場合

計算過程を略さずに記せ:

$K =$



回文構造をとる dsDNA の場合

計算過程を略さず記せ:

$K =$

二本の一重らせん鎖が会合し，二重らせん鎖が形成される際のギブスエネルギーへの平均的な寄与は，ある条件下において，dsDNA 中の 1 つの G-C 塩基対あたり  $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり，1 つの A-T 塩基対あたり  $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。





- 1.5 融点  $T_m$  が 330 K を超える二重らせんオリゴヌクレオチドの中で、最も鎖長が短いものの塩基対の数はいくつか。一重らせん鎖二本が会合して二重らせん鎖が形成される際の平衡定数は、回文構造をとらない dsDNA において  $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ 、回文構造をとる dsDNA では  $K_p = 1.00 \times 10^5$  とせよ。また、最も鎖長が短くなるオリゴヌクレオチドは、回文構造をとらない dsDNA と回文構造をとる dsDNA のいずれであるかチェック (☑) せよ。

塩基対の最少数 (計算過程を略さず記せ) :

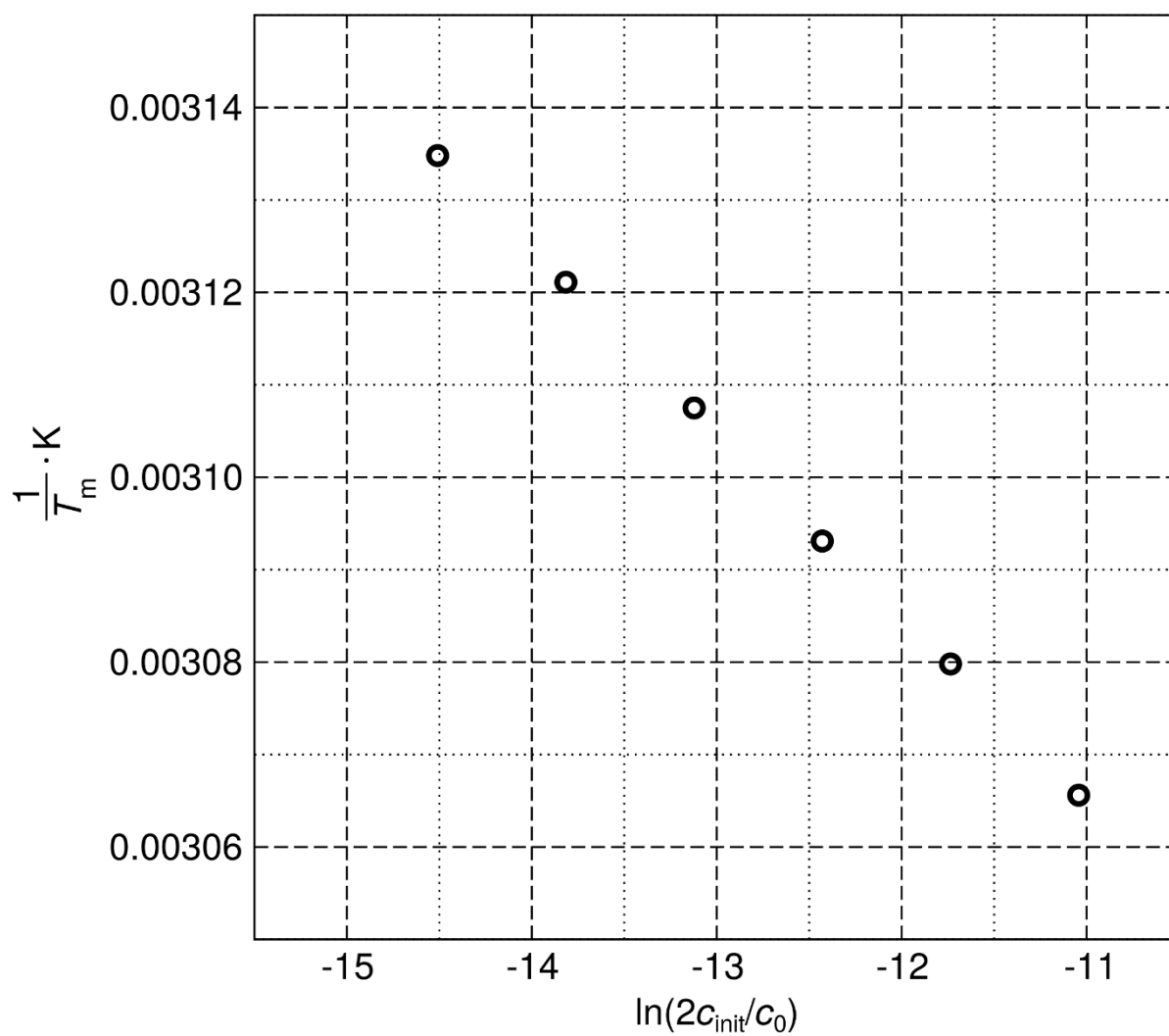
回文構造をとらない dsDNA に必要な塩基対の最少数 :

回文構造をとる dsDNA に必要な塩基対の最少数 :

塩基対の数が最少となるオリゴヌクレオチドは、

- 回文構造をとるものである (P)  
 回文構造をとらないものである (NP).

最後に、話を単純化して DNA らせん鎖の会合には、塩基対がそれぞれ個別に寄与としよう。この過程のギブズエネルギー変化は、温度に依存していると考えられる。Drew–Dickerson ドデカヌクレオチド(1)の融点  $T_m$  の逆数と、二重らせん鎖の初濃度  $c_{init}$  の対数との関係式を以下に示す (注意: 標準濃度  $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$  としている)



$c_{\text{init}} / 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
$T_m / K$	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



- 1.6 一重らせん鎖二本が会合して、回文構造をとる二重らせん Drew-Dickerson ドデカヌクレオチド **(1)** が得られる反応における、標準エンタルピー  $\Delta H^\circ$  および標準エントロピー  $\Delta S^\circ$  を計算により求めよ。ただし、 $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  は温度により変化しないものと仮定せよ。

計算過程を略さず記せ:



問題 2 全体の 8%	問題	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	合計
	配点	1	4	4	2	6	10	17	14	58
	得点									

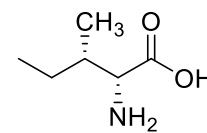
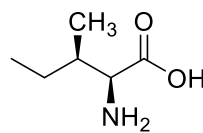
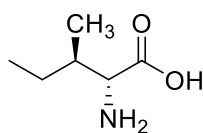
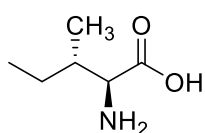
## 問題 2 中世における遺体の帰還

常温ではラセミ化は遅い反応である。そのため、ラセミ化反応は生物由来の物体の年代測定や、更にはその熱履歴を調べるために用いることができる。L-イソロイシン (L-Ile, (2*S*,3*S*)-2-アミノ-3-メチルペンタン酸) を例にとって考える。L-イソロイシンは $\alpha$ 炭素上で異性化し、D-アロイソロイシン ((2*R*,3*S*)-2-アミノ-3-メチルペンタン酸) を生成する。この異性化では二つの不斉中心のうち一つの配置のみが変化しているため、この過程はラセミ化ではなくエピメリ化と呼ばれる。

2.1 以下の文章のうち正しいものを全て選べ。

- D-アロイソロイシンと L-イソロイシンの比旋光度は等しいが、両者の融点は異なる。
- D-アロイソロイシンと L-イソロイシンの比旋光度の絶対値は等しいが符号は逆であり、両者の融点は等しい。
- D-アロイソロイシンと L-イソロイシンの比旋光度は異なるが、両者の融点は等しい。
- D-アロイソロイシンと L-イソロイシンの比旋光度と融点は共に異なる。
- D-アロイソロイシンは光学不活性である。

2.2 以下の図に示すイソロイシン異性体のそれぞれを絶対配置に対応させよ。以下の四角の中に **A~D** の記号を入れよ。



- |                          |                                     |
|--------------------------|-------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | 2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> (L-アロイソロイシン) |
| <input type="checkbox"/> | 2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> (D-アロイソロイシン) |
| <input type="checkbox"/> | 2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> (L-イソロイシン)   |
| <input type="checkbox"/> | 2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> (D-イソロイシン)   |



- 2.3 L-イソロイシンのエピメリ化の平衡定数  $K_{ep}$  は 374 K では 1.38 である。L-イソロイシンのモルギブズエネルギーを  $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$  としたとき、問 2.2 で示した **A~D** の異性体のモルギブズエネルギーを決定せよ。

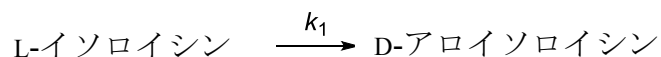
計算過程を略さず記せ：

<b>A</b>	kJ mol <sup>-1</sup>
<b>B</b>	kJ mol <sup>-1</sup>
<b>C</b>	kJ mol <sup>-1</sup>
<b>D</b>	kJ mol <sup>-1</sup>

- 2.4 全ての不斉中心の立体異性を考慮したとき、イソロイシン三量体 Ile-Ile-Ile の立体異性体は何種類あるか。

立体異性体の数

エピメリ化の反応開始直後では、逆反応は無視することができる。そのときエピメリ化は以下の一次反応式に従う。



374 K, 421 K における速度定数はそれぞれ  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ,  $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  で与えられる。

以下の計算では、L-イソロイシン、D-アロイソロイシンの濃度をそれぞれ [L], [D] と省略する。

ジアステレオ過剰率  $de$  を以下の式で定義する。

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$



- 2.5 L-イソロイシンを 374 K で 1943 時間加熱する。a) 加熱前, b) 加熱後の  $de$  の値を有効数字 3 桁で求めよ。

a) 加熱前

計算過程を略さず記せ：

$de =$             % (有効数字 3 桁)

b) 加熱後

計算過程を略さず記せ：

$de =$             % (有効数字 3 桁)

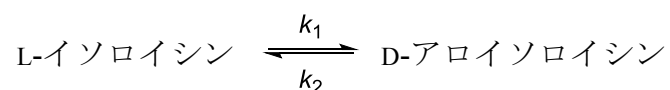
- 2.6 298 K において 10% の L-イソロイシンを D-アロイソロイシンに変換するために必要な時間を求めよ。

計算過程を略さず記せ：



$t =$             年

実際には逆反応は無視できない。反応式は正しくは以下で表される。



濃度の平衡値  $[L]_{\text{eq}}$  からのずれ  $x$  を以下で定義する。

$$x = [L] - [L]_{\text{eq}}$$

$x$  の時間変化は次の式で与えられる。

$$x = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t}$$

ここで  $x(0)$  は  $t = 0$  における平衡値からのずれである。

- 2.7  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  の L-イソロイシン溶液を  $374 \text{ K}$  で  $1943$  時間加熱する。正反応の速度定数は  $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ , L-イソロイシンのエピメリ化の平衡定数  $K_{\text{ep}}$  は  $374 \text{ K}$  で  $1.38$  である。以下の計算では, L-イソロイシンの濃度を  $[L]$ , D-アロイソロイシンの



濃度を[D]と省略する。以下の値を有効数字3桁で計算せよ。a)  $[L]_{eq}$ , b) 加熱後のジアステレオマー過剰率 ( $de$ )。

a) 計算過程を略さず記せ：

$[L]_{eq} =$              $\text{mol L}^{-1}$  (有効数字3桁)

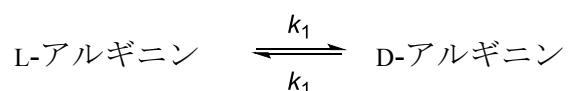
b) 計算過程を略さず記せ：





$de =$             % (有効数字 3 桁)

L-アルギニンのような不斉中心を一つのみ有するアミノ酸はラセミ化を起こす。



濃度の時間変化は以下の式で与えられる。

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

ここで  $[D]$  ,  $[L]$  はそれぞれ時刻  $t$  におけるアルギニンの D 体, L 体の濃度,  $k_1$  は速度定数であり,  $C$  の値は初期濃度により決定される。

神聖ローマ皇帝ロタール三世は 1137 年にシチリアへの遠征中に亡くなった。遺体を本国に送還するため, ロタール三世の遺体は死亡直後に 373 K の水中で, ある決められた時間煮沸処理された。反応速度論を用いてこの煮沸処理時間を決定しよう。373 K , pH = 7 に



おけるタンパク質中でのアルギニンのラセミ化の速度定数  $k_1$  は  $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  であることが分かっている。

ロタール三世の遺骨中のアルギニンの異性体比率を分析するためには、アルギニンを溶液中に抽出する必要がある。ロタール三世の遺骨を強酸性条件下、383 K で 4 時間加水分解したところ、光学異性体比は  $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$  であった。ロタールの妻であるリヒエンツァ妃の遺体は死後に煮沸処理されていない。彼女の遺骨も同様に加水分解して分析したところ、 $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$  という値が得られた。（加水分解中にもラセミ化は進行し、その速度定数  $k_1'$  は  $k_1$  とは異なることに留意せよ）



2.8 神聖ローマ皇帝ロタール三世の遺体の 1137 年における煮沸処理時間を求めよ。

注意：典型的な墓地の温度ではアルギニンのラセミ化は非常に遅い。両者の遺体は死後 880 年ほどしか経っていないので、その間のラセミ化は無視することができる。

計算過程を略さず記せ：

$t_{\text{boiling}} = \quad h$



問題 3 全体の 8%	問題	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	配点	2	6	7	3	7	8
	得点						
	問題	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	合計
	配点	6	10	5	2	6	62
	得点						

### 問題 3 電気自動車の台頭

現在の輸送機器は化石燃料を燃焼させて動いている。しかし実際の内燃機関の効率にはそもそも限界があり、効率の値は典型的には 20~40%の間である。

3.1 熱機関の効率を向上させる因子として正しいものを全て選べ：

- エンジンの可動部の摩擦を増加させる
- エンジン中の燃料の燃焼温度を上昇させる
- エンジンの作動温度幅を狭くする
- 気体の作動圧力を上げる

今後の自動車のエネルギー効率向上のための代表的手法として燃料電池が挙げられる。水素燃料電池を使えばエネルギー効率は向上しうる。

3.2 323.15 K において、水の標準生成エンタルピーは  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、イソオクタン<sup>1</sup>の標準燃焼エンタルピーは  $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。イソオクタンおよび水素ガスの 323.15 K における単位質量当たりの燃焼エンタルピーを計算せよ。

(訳注：1は液体状態を示す。)

計算過程を略さず記せ：

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}) =$$

$$\Delta_c H_s^\circ(\text{H}_2) =$$



- 3.3 水素ガスと酸素ガス（共に 100 kPa, 323.15 K であり, 理想気体と考えてよい）を反応させて液体の水を生成する燃料電池の標準起電力を計算せよ。323.15 K でのモルエントロピーの値は以下の通りである： $S^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $S^\circ(\text{H}_2,\text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

（訳注：g は気体状態を示す。）

計算過程を略さず記せ：

標準起電力 =            V

- 3.4 液体の水を生成する燃料電池の 353.15 K における理論的な熱力学効率 ( $\eta$ ) を決定せよ。この温度での水の生成エンタルピーは  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり, 対応する反応ギブズエネルギー変化は  $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

計算過程を略さず記せ：

$\eta =$             %

- 3.5 高分子膜を用いた水の電気分解施設を考える。作動電圧は 2.00 V であり, 最大出力 10.0 MW の風力発電所から電力供給を受けている。この施設を 午後 10 時から午前 6 時まで最大電力供給を受けて作動させたところ, 1090 kg の純水素が得られた。電気分解収率を, 理論的に得られる水素の質量に対する実際に得られた水素の質量の比として定義する。電気分解収率を計算せよ。

計算過程を略さず記せ：



$\eta_{\text{electrolysis}} =$                       %

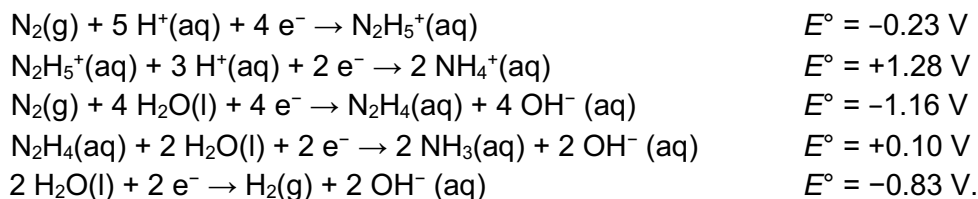
- 3.6 プラハとブラチスラバ間 (330 km) を水素燃料電池車に乗って平均速度  $100 \text{ km h}^{-1}$  で移動することを考える。車には最大出力  $310 \text{ kW}$  のモーターが搭載されていて、平均的には最大出力の 15% で動作しているものとする。水素燃料電池の発電効率は理論値の 75%，モーターの変換効率は 95%，水素の燃焼に伴うギブズエネルギー変化は  $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$  と仮定して、この移動に必要な水素の質量を計算せよ。

計算過程を略さず記せ：

$m =$                       kg

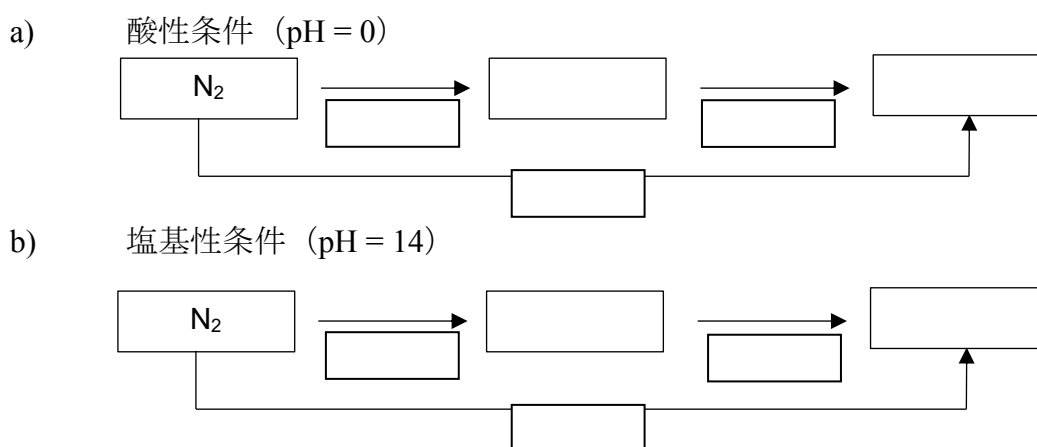
水素合成の効率の低さと貯蔵に伴う安全性の問題が、水素を用いた移動技術の普及の障害になっている。以下では代わりにヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) 燃料電池を用いることを考える。

水溶液中のヒドラジンに関する標準還元電位としては以下のものを用いることができる：



(訳注：aq は水溶液を示す。)

- 3.7 以下のラティマー図に、ヒドラジンとアンモニアの与えられた条件で支配的な形態を記入し、矢印で示されたそれぞれの半電池反応の酸化還元電位を記せ。必要な計算過程も全て記入すること。



計算過程を略さず記せ：

腐食性や悪臭、環境への悪影響を考えると、燃料電池内でのアンモニアの生成は大問題である。

- 3.8 塩基性条件下でヒドラジンが分解して (i) アンモニアと窒素が生成する反応 (ii) 窒素と水素が生成する反応の全反応式を記せ。また、両反応の温度  $T = 298.15 \text{ K}$  における平衡定数を計算せよ。



ヒドラジンの分解の全反応式：

(i)

(ii)

平衡定数（計算過程を略さず記せ）：

塩基性条件下でのヒドラジンの  $\text{NH}_3$  と  $\text{N}_2$  への分解：

$K =$

塩基性条件下でのヒドラジンの  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  への分解：

$K =$

燃料電池の代わりとしてリチウム系二次電池を使うことが考えられる。リチウムイオン電池は通常、片方の電極には黒鉛を用いており、黒鉛の層間にリチウムが出入りする。もう一方の電極は、可逆的にリチウムイオンを吸収できるコバルト酸リチウムである。充放電過程においてはリチウムイオンが一方の電極からもう一方の電極へと移動する。この系の半反応式は形式的には以下で与えられる。



3.9 以上に基づいて、二次電池の**放電**過程で起こる化学反応の全反応式を記せ。コバルトの酸化状態も記すこと。

3.10 問 3.9 で述べたリチウムイオン電池の**放電**過程において、極と理由のそれぞれの記述のうち該当するものを選び、印をつけよ。





Li(C) <sub>n</sub> 電極は	<input type="checkbox"/>	陽極 (cathode)	<input type="checkbox"/>	理由：この電極でリチウムイオンが還元される。
	<input type="checkbox"/>	陰極 (anode)	<input type="checkbox"/>	理由：この電極でリチウム原子が酸化される。
LiCoO <sub>2</sub> 電極は	<input type="checkbox"/>	陽極 (cathode)	<input type="checkbox"/>	理由：この電極でコバルトイオンが還元される。
	<input type="checkbox"/>	陰極 (anode)	<input type="checkbox"/>	理由：この電極でコバルトイオンが酸化される。

- 3.11 リチウム 1 原子当たり C<sub>6</sub> ユニット 1 つと CoO<sub>2</sub> ユニット 1 つで両極の電極活物質がそれぞれ構成され，両電極間でリチウム 1 原子当たり 1 電子を運ぶことができると仮定する。標準起電力を用いて，電極活物質の全質量当たりの理論的な可逆充電容量（単位は mA h g<sup>-1</sup>）とエネルギー密度（単位は kW h kg<sup>-1</sup>）を計算せよ。

計算過程を略さず記せ：

充電容量 ( $c_{q,s}$ ) =  mA h g<sup>-1</sup>

計算過程を略さず記せ：

エネルギー密度 ( $\rho_{el}$ ) =  kW h kg<sup>-1</sup>

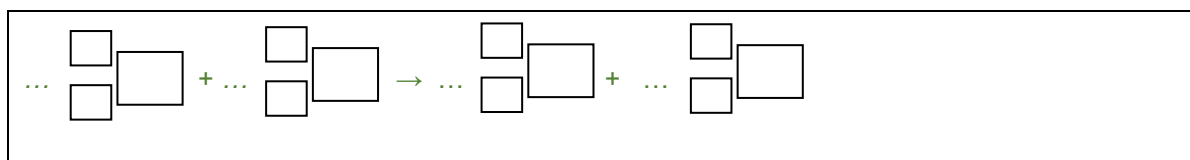


問題 4 全体の 6%	問題	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	合計
	配点	2	5	1	2	7	2	3	2	24
	得点									

## 問題 4 放射性銅のカラムクロマトグラフィー

陽電子放出断層撮影 (PET) に用いられる  $^{64}\text{Cu}$  は、亜鉛ターゲットに重水素原子核を照射することにより合成される (以後、照射後の亜鉛を放射化されたターゲットと呼ぶ)。

- 4.1  $^{64}\text{Zn}$  原子核への重水素原子核の照射により  $^{64}\text{Cu}$  が生成する反応の反応式を書け。原子番号と質量数は全て明記し、反応前後で電荷と質量数が保存されるものとして書くこと。電荷は書かなくてよい。



放射化されたターゲットを濃塩酸 ( $\text{HCl}(\text{aq})$ ) で処理すると、この条件では、 $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のイオンおよびこれらに対応するクロリド錯体の混合物が得られる。

- 4.2 放射化された亜鉛ターゲットから調製された銅化学種のうち、負に帯電した銅化学種のモル分率を計算せよ。  $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol L}^{-1}$  とする。錯体の全生成定数  $\beta$  については表 1 を参照せよ。

計算を始める前に、化学式の右上の枠内に電荷を書き入れよ：

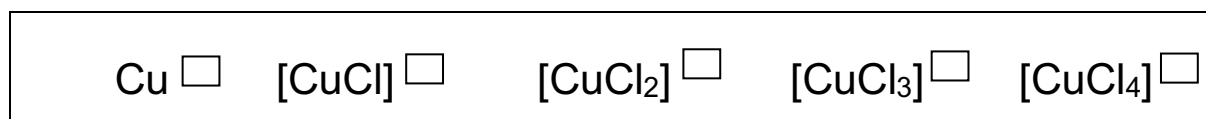


表 1. 銅錯体の全生成定数  $\beta$  (化学式中の電荷は表記していない)。

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \cdot [\text{Cl}]^i}$$

	[CuCl <sub>i</sub> ] の i			
	1	2	3	4
$\beta_i$	2.36	1.49	0.690	0.055



計算過程を略さず記せ：

モル分率 =

(小数点以下 2 桁で答えよ)

$\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のイオンおよびこれらに対応するクロリド錯体の混合物を、陰イオン交換樹脂を用いて分離した。OH-形の乾燥した樹脂を水に分散させて、懸濁液をカラムへ移した。全てのイオン交換サイトを  $\text{Cl}^-$  で置換する（すなわち  $\text{Cl}^-$  形の樹脂を得る）ために、樹脂を塩酸で洗浄し、その後、イオン交換サイトに結合していない  $\text{Cl}^-$  を脱イオン水で全て洗い流した。

4.3 樹脂を塩酸で洗浄する前は、全ての器具と試薬の温度は実験室の温度と同じであった。塩酸で洗浄する間にカラムの温度が変化するかどうか。次の選択肢から選べ。

- 温度は変化しない
- 温度が下降する
- 温度が上昇する



$\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  のイオンおよびこれらに対応するクロリド錯体の混合物を、樹脂を充填したカラムの上に移した。塩酸を溶離液として用いた。

単純な実験式を用いて、カラムから銅化学種と亜鉛化学種がそれぞれどのように溶出するか定量的に計算することができる。

保持容量  $V_R$  (カラムから化合物が 50% 溶出するまでに必要な溶離液の体積) は次のように計算することができる：

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

4.4 質量分配係数の平均値  $D_g$  ( $D_g(\text{銅化学種}) = 17.4 \text{ mL g}^{-1}$ ,  $D_g(\text{亜鉛化学種}) = 78.5 \text{ mL g}^{-1}$ ) を用いて、銅化学種および亜鉛化学種の保持容量  $V_R$  (単位：mL) を計算せよ。OH<sup>-</sup> 形の樹脂の乾燥質量  $m_{\text{resin,dry,OH form}}$  は 3.72 g, カラムの死容積  $V_0$  は 4.93 mL であるとする。

計算過程を略さず記せ：

$V_R(\text{銅化学種}) =$                       mL (小数点以下 1 桁で答えよ)

$V_R(\text{亜鉛化学種}) =$                       mL (整数値で答えよ)

答えが求まらなかった場合は、以降の計算に  $V_R(\text{銅化学種}) = 49.9 \text{ mL}$ ,  $V_R(\text{亜鉛化学種}) = 324 \text{ mL}$  を用いよ。

下の実験式を用い、次の条件を満たせば 2 種類の化学種 **A**, **B** の分離が達成されるとする：

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

ここで、 $V_{0.001}$  は 0.1% の **A** がカラムから溶出するまでに必要な溶離液の体積であり、 $V_{0.999}$  は 99.9% の **B** がカラムから溶出するまでに必要な溶離液の体積である。

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left( 1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c} \right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left( 1 - 6.91 \sqrt{d_p/L_c} \right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$



- 4.5 計算過程を明示した上で、亜鉛化学種から銅化学種を分離することが可能かどうか判定せよ。カラムに充填された膨潤状態の樹脂の体積  $V_c$  は 10.21 mL, 樹脂の粒径  $d_p$  は 0.125 mm, カラムに充填された膨潤状態の樹脂の高さ  $L_c$  は 13.0 cm とする。

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = \quad \text{mL}$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = \quad \text{mL}$$

亜鉛化学種から銅化学種を分離することが可能かどうか。

可能       不可能

- 4.6 これまで用いてきた陰イオン交換樹脂が乾燥状態にあるとき、単位質量あたりの全イオン交換容量の理論値  $Q_{m,\text{theor}}$  (単位:  $\text{mmol g}^{-1}$ ) を計算せよ。計算過程を略さず記せ。テトラアルキルアンモニウム基のみが樹脂のイオン交換サイトとして働くとして考えよ。樹脂中には、他に窒素原子を含む官能基は存在しない。乾燥した樹脂中に含まれる窒素原子の質量分率は 4.83% であった。

$$Q_{m,\text{theor}} = \quad \text{mmol g}^{-1} \text{ (小数点以下 2 桁で答えよ)}$$

答えが求まらなかった場合は、以降の計算に  $Q_{m,\text{theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$  を用いよ。



実際には、全てのテトラアルキルアンモニウム基がイオン交換に関与しているわけではない。単位体積あたりの全イオン交換容量  $Q_v$  を求めるため、乾燥質量 3.72 g の OH<sup>-</sup>形の樹脂をカラムに充填し、十分に Cl<sup>-</sup>形へと変換した後、過剰の Cl<sup>-</sup>イオンをすべて洗い流した。カラムに充填された膨潤状態の樹脂の体積  $V_c$  は 10.21 mL であった。その後、過剰量の硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、溶出液を 500 mL メスフラスコに集め、標線まで水を加えた。このうち 100 mL を分取し、0.1027 mol L<sup>-1</sup> 硝酸銀水溶液を用いて電位差滴定を行った。滴定の終点までに加えた硝酸銀水溶液の体積は 22.20 mL であった。

- 4.7 膨潤状態の樹脂 1 mL あたりに含まれる活性なテトラアルキルアンモニウム基の量  $Q_v$  (単位: mmol mL<sup>-1</sup>) を計算せよ。計算過程を略さず記せ。

$Q_v =$  \_\_\_\_\_ mmol mL<sup>-1</sup> (小数点以下 2 桁で答えよ)

答えが求まらなかった場合は、以降の計算に  $Q_v = 1.00$  mmol mL<sup>-1</sup> を用いよ。

- 4.8 イオン交換樹脂に含まれるテトラアルキルアンモニウム基のうち活性なもののモル分率 ( $x$ ) を計算せよ。計算過程を略さず記せ。

$x =$  \_\_\_\_\_ (小数点以下 3 桁で答えよ)



問題 5 全体の 8%	問題	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	配点	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	得点									
	問題	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	合計
	配点	5	7	3	2	6	1	1	1	50
	得点									

## 問題 5 ボヘミアンガーネット

ボヘミアンガーネット (Bohemian garnet) はパイロープ (pyrope) と呼ばれ、有名なチェコ産の血赤色の宝石である。

天然のガーネットの化学組成は、化学量論的な一般式で  $A_3B_2(SiO_4)_3$  と表わされる。ここで、 $A^{II}$  は二価の陽イオン、 $B^{III}$  は三価の陽イオンである。ガーネットは立方体の単位格子をもち、その中に 8 つの組成単位が含まれている。その構造は三種の多面体から成る。すなわち、陽イオン  $A^{II}$  は十二面体 (dodecahedral, 8 つの O 原子に囲まれている)、陽イオン  $B^{III}$  は八面体 (octahedral, 6 つの O 原子に囲まれている)、 $Si^{IV}$  は 4 つの O 原子に囲まれて四面体 (tetrahedral) となっている。ここではそれぞれのサイトにある原子を、 $[A^{II}O_8]^{dod}$ 、 $[B^{III}O_6]^{oct}$ 、 $[Si^{IV}O_4]^{tet}$  などのように表すことにする。

最も一般的なガーネット鉱物はアルマンディン (鉄礬柘榴石, almandine) で、化学式は  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$  で、単位格子のパラメーターは  $a = 11.50 \text{ \AA}$  である。

5.1 アルマンディンの理論上の密度 ( $\rho$ ) を計算せよ。計算過程も略さずに書け。

計算過程

$\rho =$                        $\text{g cm}^{-3}$

ボヘミアンガーネットの組成は  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$  である。純粋な化合物は無色だが、天然のガーネットでは、本来の陽イオンの一部が遷移金属陽イオン (ここでは着色団: 着色のもとになる原子団) で置換されているために着色している。ボヘミアンガーネットの血赤色

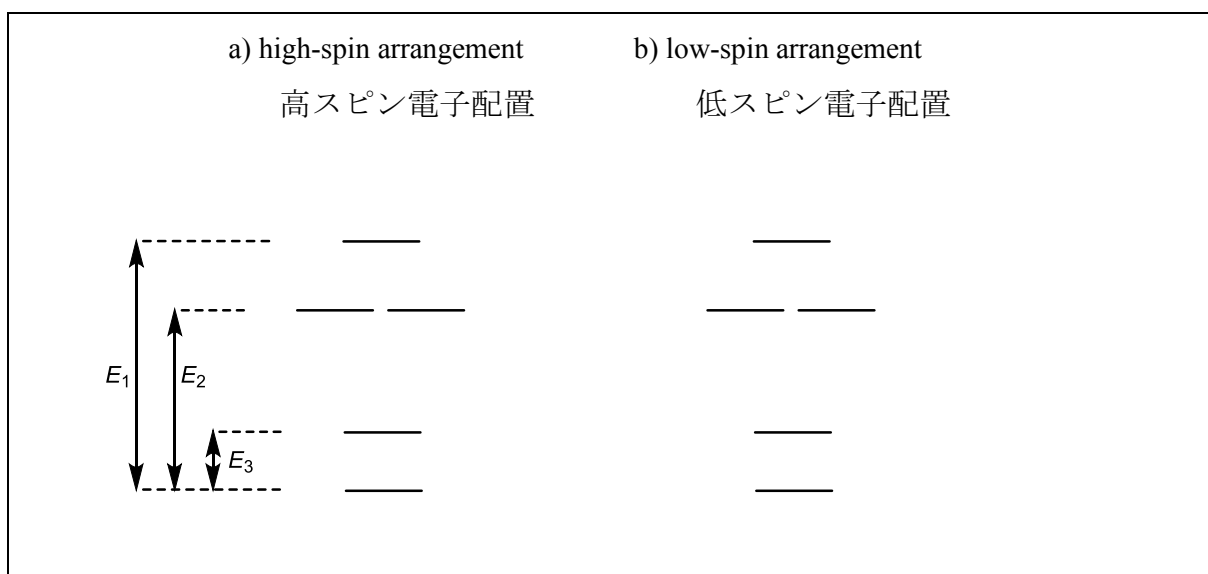


の原因は、八面体の部位にある痕跡量の  $\text{Cr}^{\text{III}}$  イオンと、十二面体の部位にある  $\text{Fe}^{\text{II}}$  イオンである。

5.2  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  の  $d$  軌道分裂の図を描き、電子の状態を描き込め。

5.3 第一遷移系列の金属元素のうち、その三価の陽イオン  $\text{M}^{\text{III}}$  が八面体の配位部位に置かれたとき、低スピン電子構造では反磁性で、高スピン電子構造では常磁性となるもの全てを元素記号で書け。

5.4 次の図は、十二面体の結晶場における  $d$  軌道の分裂を示したものである。 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6]^{\text{dod}}$  着色団について電子配置を描き込め。



5.5 高スピンと低スピンの電子配置それぞれについて、電子対生成エネルギー ( $P$ ) の大きさと問 5.4 に示すエネルギー  $E_1, E_2, E_3$  との関係の不等式を導け (例,  $P < E_1 + E_2 + E_3$ )。





a) high-spin arrangement 高スピン電子配置 :

$P$

b) low-spin arrangement 低スピン電子配置 :

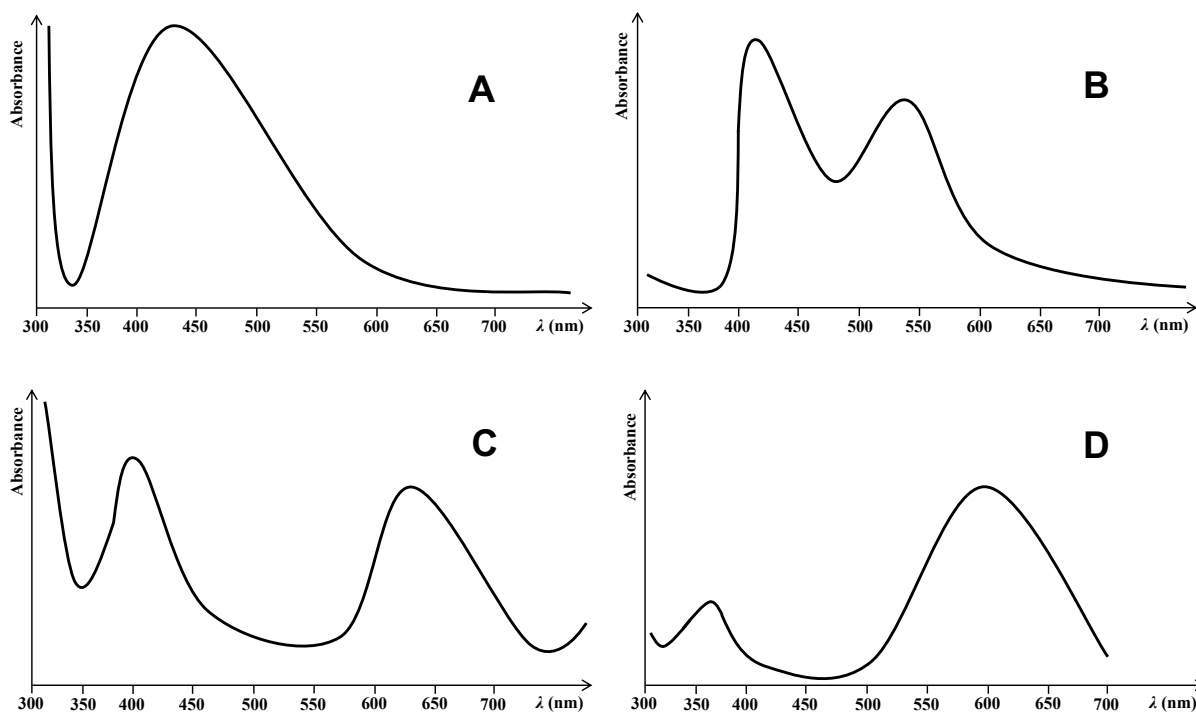
$P$

5.6  $P > E_3$  であるとして, 第一遷移系列の金属元素のうち, 二価の陽イオン  $M^{II}$  が十二面体の配位部位に置かれたとき, 低スピン電子構造では反磁性で, 高スピン電子構造では常磁性となるもの全てを元素記号で書け。



下の図は、次の4種の有色鉱物の吸収スペクトルを示したものである。

血赤色のボヘミアンガーネット、緑色のウヴァロバイト（灰クロム柘榴石, uvarovite）、青色のサファイア（蒼玉, sapphire）、黄橙色のシトリン（黄水晶, citrine）



5.7 スペクトルと鉱物を対応させよ。図の記号 **A~D** を書き込め。

Bohemian garnet ボヘミアンガーネット : ____	Sapphire サファイア : ____
Uvarovite ウヴァロバイト : ____	Citrine シトリン : ____

5.8 ボヘミアンガーネットは青緑色の単色光を当てたとき何色に見えるか。該当するものの一つの□の中に×を書け。

<input type="checkbox"/> Red 赤	<input type="checkbox"/> Blue 青	<input type="checkbox"/> Yellow-orange 黄橙	<input type="checkbox"/> Black 黒
<input type="checkbox"/> Yellow 黄	<input type="checkbox"/> Blue-green 青緑	<input type="checkbox"/> Violet 紫	<input type="checkbox"/> White 白



アンドラダイト（灰鉄柘榴石, andradite）はガーネット鉱物の一つで，その化学組成は  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  である。その二つの陽イオンをそれぞれ置換すると，ショーロマイト（チタン柘榴石, Schorlomite）を生じる。 $\text{Ti}^{\text{IV}}$  で八面体部位の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  を， $\text{Fe}^{\text{III}}$  で四面体部位の  $\text{Si}^{\text{IV}}$  を置換したもので，化学組成を  $\text{Ca}_3[\text{Fe},\text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si},\text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$  と表わすことができる。

- 5.9 あるショーロマイトの試料が，八面体部位の  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の 5% が  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  に置換されたものであるとする。このとき， $\text{Si}^{\text{IV}}$  の部位の何% が  $\text{Fe}^{\text{III}}$  に置換されているか（置換率  $p$ ）を計算せよ。計算過程も書け。

計算過程

$p =$                       %

この鉱物の色は，二つの着色団， $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$  と  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ ，が原因である。両方の中心原子は同数の不対電子を持つ。

- 5.10 両方の着色団の  $d$  軌道の分裂図を描き，電子配置を描き込め。

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ :

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ :

四面体形結晶場による  $d$  軌道分裂 ( $\Delta_{\text{tet}}$ ) は，八面体形結晶場による  $d$  軌道分裂 ( $\Delta_{\text{oct}}$ ) より小さい ( $\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$ )。驚くことに  $\text{Fe}^{\text{III}}$  イオンについては，八面体形着色団の第一吸収帯の（エネルギーの最も小さい） $d-d$  遷移（非常に弱い）のエネルギー ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ) は，四面体形着色団の遷移エネルギーより小さい ( $22000 \text{ cm}^{-1}$ )。



- 5.11 電子対生成エネルギー ( $P$ ) の大きさ,  $d$  軌道分裂の大きさ ( $\Delta_{\text{oct}}$  と  $\Delta_{\text{tet}}$ ) をそれぞれ計算せよ。電子対生成エネルギーはどちらの着色団でも同じ大きさだと仮定せよ。計算過程も書け。

計算過程

$$P = \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{oct}} = \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{tet}} = \quad \text{cm}^{-1}$$

光電子機器に使われる合成ガーネット YAG (Yttrium-Aluminium-Garnet) は, 化学組成  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  である。その構造はガーネット一般の構造  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$  の A と B と Si の位置に,  $\text{Y}^{\text{III}}$  と  $\text{Al}^{\text{III}}$  を入れることによって導かれる。

- 5.12 イオン半径の相対的な大きさについてのあなたの知識をもとにして, どのイオンがどの位置を占めているかを判断せよ。

A:                      B:                      Si:



- 5.13 発光ダイオード (LED) 技術に使うため, YAG に  $\text{Ce}^{\text{III}}$  を少量成分として添加 (ドーピング) する。イットリウム の 5% がセリウム と置換されている YAG について,  $x$  と  $y$  の値を決めよ。計算過程も書け。

計算過程



$x =$

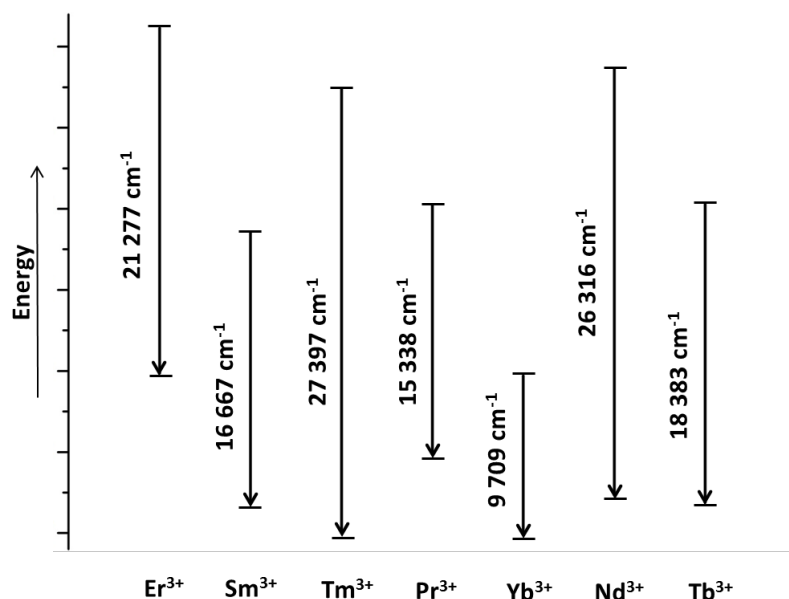
$y =$

もし結果が得られなければ,  $x = 2.25$  および  $y = 0.75$  として, 以下の計算に用いよ。

- 5.14  $\text{Ce}^{\text{III}}$  をドーピングした YAG は,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , および  $\text{CeO}_2$  の混合物を  $\text{H}_2$  雰囲気下で焼き固めて調製する。問 5.13 で決めた化学式をもとにして, 電荷や質量が保存された形でこの反応の化学反応式を書け。ただし, 化学量論的な係数は全体として最小となるようにすること。



希土類元素のイオンをドープした YAG を使うと、紫外領域から中赤外領域にかけての波長の光を発光するレーザーをつくることができる。次の図は、いくつかの希土類イオンの  $f-f$  遷移のエネルギーを示している。



5.15 どの陽イオンが青色発光する遷移を示すか。該当するものの一つの□の中に×を書け。

<input type="checkbox"/> Er <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Sm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tm <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Pr <sup>3+</sup>
<input type="checkbox"/> Yb <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Nd <sup>3+</sup>	<input type="checkbox"/> Tb <sup>3+</sup>	

5.16 その発光の波長 ( $\lambda$ ) を計算せよ。計算過程も書け。

計算過程
$\lambda =$ nm



- 5.17 伝説によれば，ノア（旧約聖書に出てくる人物）は航海の間，ガーネット石の杖を照明に使ったという。その石が血赤色のボヘミアンガーネットだったとしたとき，彼の杖から発するレーザー光はどのような色かを，発光過程のみを考慮して答えよ。該当するものの一つの□の中に×を書け

 Red 赤 Blue 青 Yellow-orange 黄橙 Black 黒 Yellow 黄 Blue-green 青緑 Violet 紫 White 白

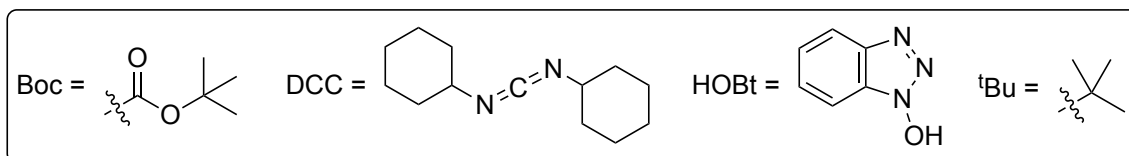
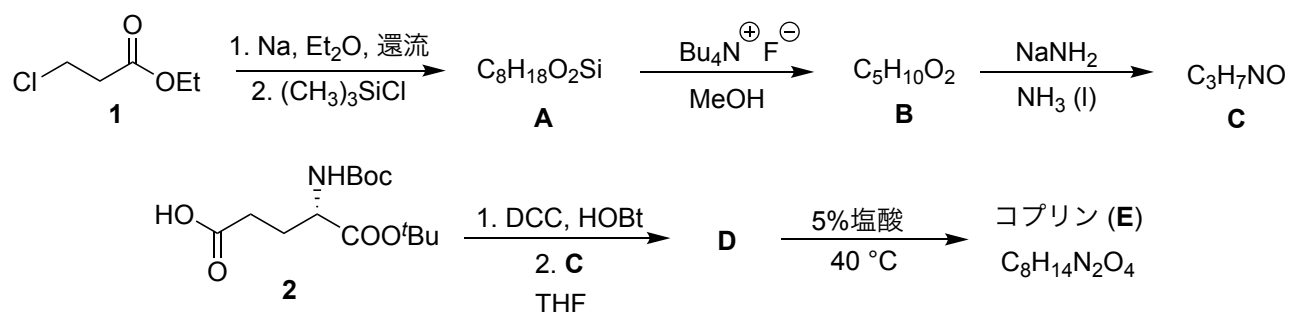


問題 6 全体の 7%	問題	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	合計
	配点	18	4	8	3	4	12	16	3	68
	得点									

## 問題 6 キノコ狩りへ行こう

キノコ狩りはチェコとスロバキアの伝統的な娯楽である。この地域で採れるキノコは食用のものもあるが、食用に適さないものや有毒なものもある。

ヒトヨタケ (学名: *Coprinopsis atramentaria*) は食用で美味とされている。ヒトヨタケにはコプリン (E) という天然物が含まれており、これは 3-クロロプロパン酸エチル (1) から容易に合成することができる。



- 6.1 必要ならば立体化学を明示して、化合物 **A-E** の構造式を描け。ヒント: 化合物 **A** を与える最初の反応は有機金属化合物を経由して進行し、その後に環化反応が起きる。

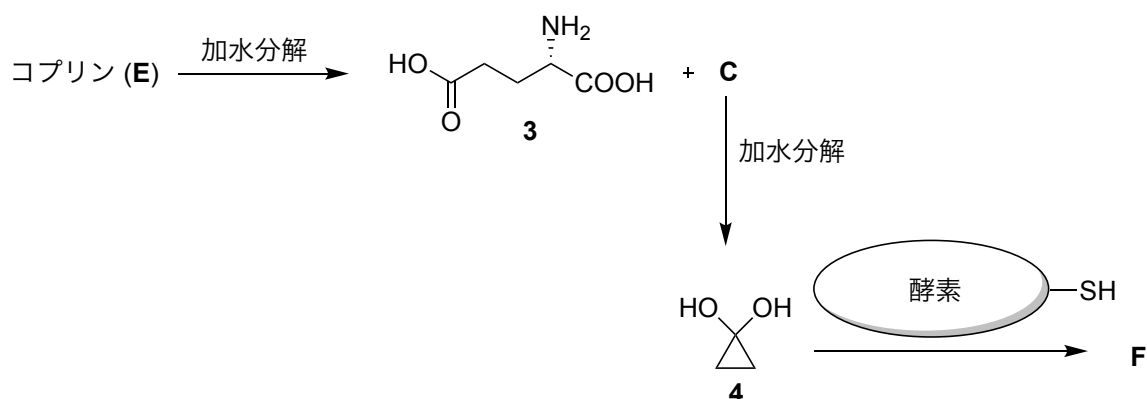
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
----------	----------	----------





<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------

コプリンは体内で加水分解されて、L-グルタミン酸 (**3**)、化合物 **C** および **4** を与える。化合物 **C** および **4** はコプリンの有害な作用の原因となる。これらはアルコールの代謝に関わるアセトアルデヒド脱水素酵素を阻害する。この酵素が阻害されると、アルコール脱水素酵素により合成されたアセトアルデヒドが体内に蓄積し、強い二日酔いの症状を引き起こす（そのため抗酒効果と呼ばれる）。酵素の活性部位にはシステインの SH 基が含まれており、化合物 **C** や **4** と反応することでこの活性が失われる。



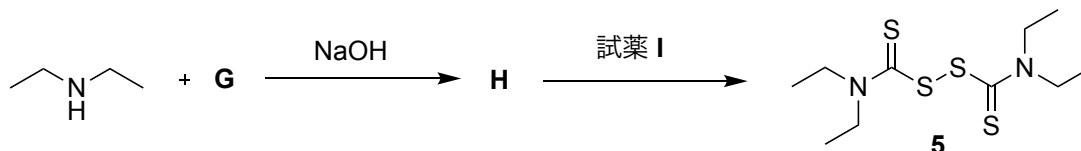
酵素 = アセトアルデヒド脱水素酵素

- 6.2 上図に示すアセトアルデヒド脱水素酵素の模式図を用いて、化合物 **4** によって活性が失われた酵素の構造 **F** を描け。

<b>F</b>
----------



アルコール依存症の治療に使われる化合物 **5** は抗酒剤と呼ばれるので、この作用は抗酒効果と呼ばれている。この薬は次に示すスキームのように合成することができる。



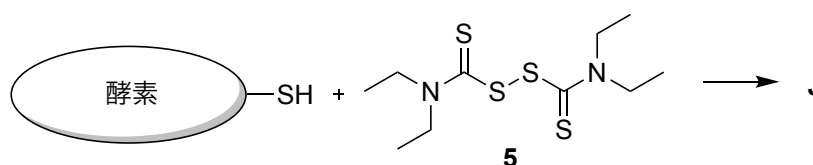
6.3 化合物 **G** および **H** の構造式を描け。ヒント：化合物 **H** には5つの炭素原子が存在する。

<b>G</b>	<b>H</b>
----------	----------

6.4 次の一覧の中から試薬 **I** として使える可能性のあるもの全てに印を付けよ。

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <i>m</i> -クロロ過安息香酸 ( <i>m</i> CPBA)               | <input type="checkbox"/> 過酸化水素水            |
| <input type="checkbox"/> Zn/CH <sub>3</sub> COOH                           | <input type="checkbox"/> NaBH <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> I <sub>2</sub>                                    | <input type="checkbox"/> 熱濃硫酸              |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O | <input type="checkbox"/> AlCl <sub>3</sub> |

抗酒剤がアセトアルデヒド脱水素酵素を阻害する仕組みは、化合物 **C** および **4** がもたらす効果に類似している。



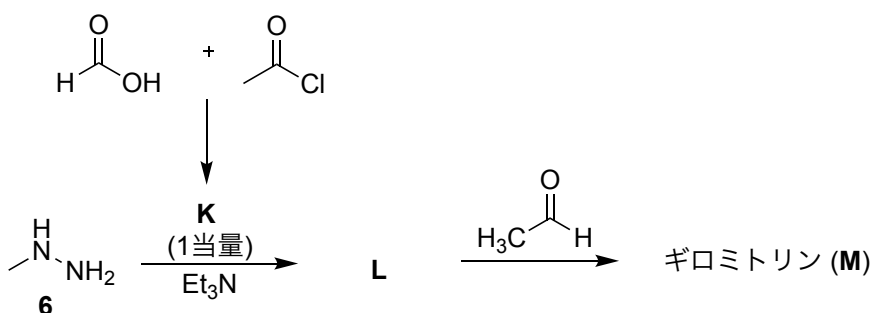
酵素 = アセトアルデヒド脱水素酵素

6.5 上図に示すアセトアルデヒド脱水素酵素の模式図を用いて、抗酒剤(**5**)によって活性が失われた酵素の構造式 **J** を描け。ヒント：解答の構造式には硫黄原子が3つ含まれているはずである。



J

シヤグマアミガサタケ (学名: *Gyromitra esculenta*) も興味深いキノコである。このキノコは、過去には食用と考えられていた (*esculentus* はラテン語で食用という意味) が、現在ではギロミトリン (**M**) が含まれるために有毒であるということが明らかとなっている。この天然物は *N*-メチルヒドラジン (**6**) から合成することができる。



6.6 化合物 **K-M** の構造式を描け。

K	L	M

ギロミトリン (**M**) は体内で加水分解されて、強い肝毒性を持つ *N*-メチルヒドラジン (**6**) を生成する。ギロミトリン (**M**) は、ヒトの胃の中の酸性条件下で直ちに加水分解を受け、アミド基とイミンの両方が加水分解される。

ギロミトリン分子のアミド基の加水分解に注目しよう。アミド基の C-N 結合の伸縮振動モードの波数は  $1293.0 \text{ cm}^{-1}$  である。また、加水分解反応のポテンシャルエネルギー曲面の形は、同位体で置換されても変化しないものとする。



- 6.7 上記の加水分解反応に関して、ヒトの体温  $37^{\circ}\text{C}$  における速度論的同位体効果の理論値を計算せよ。アミド基の窒素原子を  $^{14}\text{N}$  から  $^{15}\text{N}$  へ、炭素原子を  $^{12}\text{C}$  から  $^{13}\text{C}$  へ両方とも置換した場合を想定せよ。ゼロ点振動エネルギーのみが速度定数に影響するとして考えよ。全ての同位体のモル質量は整数であるとする。計算過程は全て有効数字 5 桁で示せ。



6.8 上記の同位体置換を行っても、加水分解の反応速度に特に変化は見られなかった。次のうち、反応の律速段階として可能性が最も高いものを選べ。

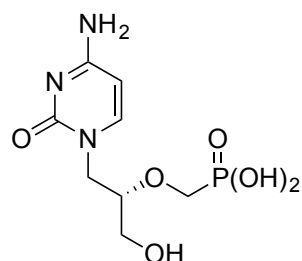
- プロトン化されたアミド基への水の求核攻撃
- C-N 結合の開裂
- ギロミトリン分子のプロトン化



問題 7 全体の 7%	問題	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	全体
	配点	10	6	15	9	11	6	57
	得点							

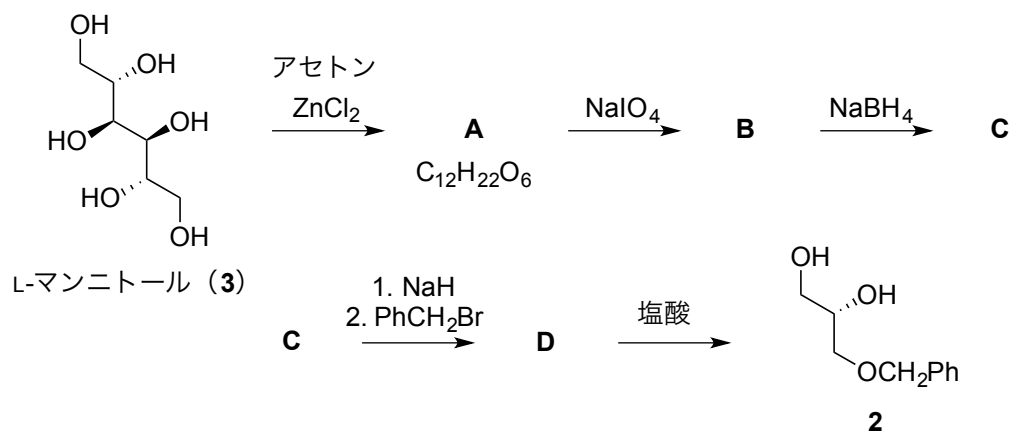
## 問題 7. シドホビル

シドホビル (**1**) はかつてのチェコスロバキアの Holy 教授のグループで分子設計され合成された核酸類縁体で、抗ウイルス活性を持つ。シドホビルはウイルス感染症、特にエイズ患者に処方される。



シドホビル (**1**)

シドホビルを合成するための鍵中間体は、光学活性ジオール **2** である。**2** は L-マンニトール **3** から合成される。





7.1 立体化学を明示して、化合物 **A-D** の構造式を描け。1 分子の **A** から 2 分子の **B** が生成する。

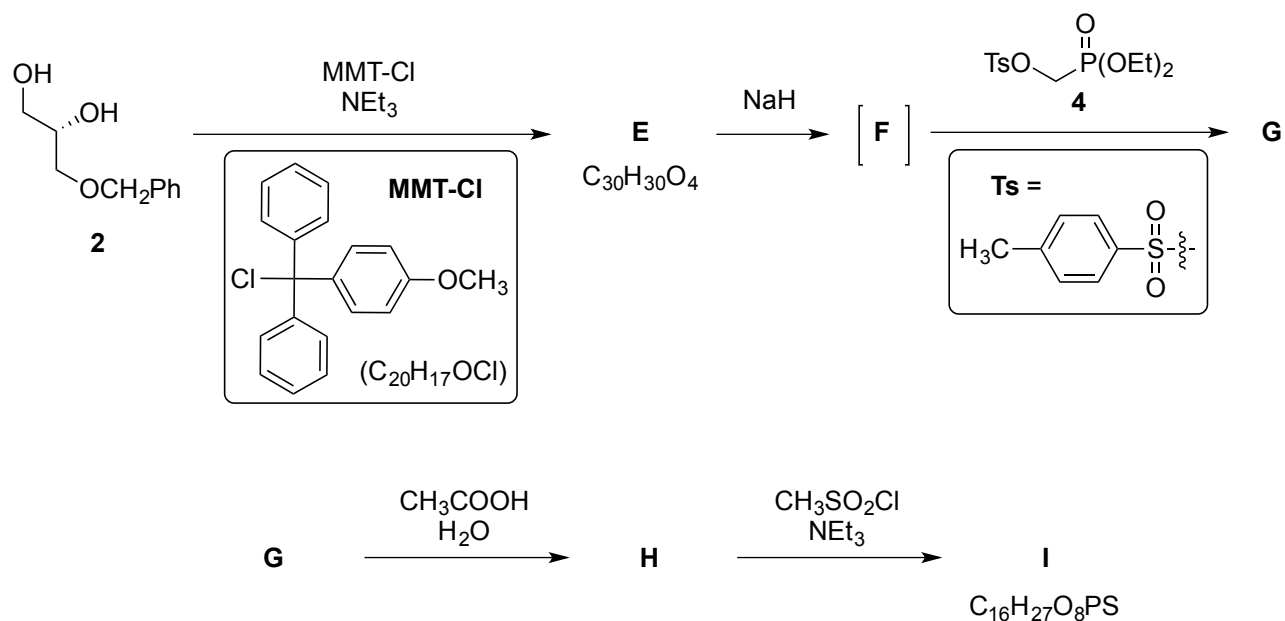
<b>A</b> $C_{12}H_{22}O_6$	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>



7.2 化合物 **3** の立体異性体で、全く同じ一連の反応で全く同じ生成物 **2** だけを与えるものを全て（過不足なく）考え、その構造式を描け。



ジオール **2** はさらに一連の反応により化合物 **1** に変換される。化合物 **F** を **G** に変換するときに使われているホスホン酸エステル **4** の合成については後で議論しよう。

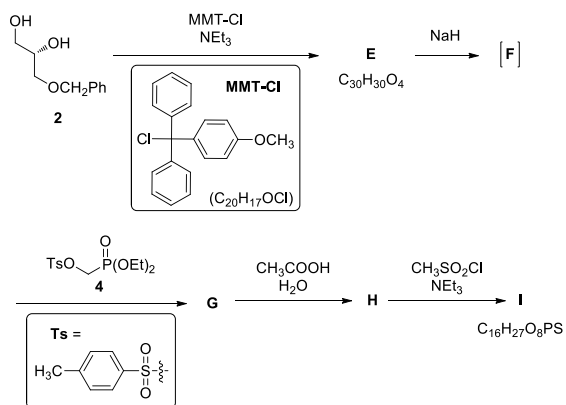






7.3 立体化学を明示して、化合物 **E-I** の構造式を描け。メチル基を **Me** と簡略に表わすように、(4-メトキシフェニル)ジフェニルメチル基は **MMT** と簡略に表わすこと。

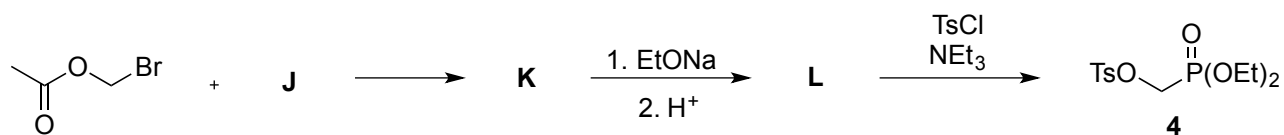
答えやすくするために、前のページのスキームを再掲した。



<p><b>F</b></p>	<p><b>E</b> <span style="float: right;"><math>\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4</math></span></p>
<p><b>H</b></p>	<p><b>G</b></p>
<p><b>I</b></p>	<p><b>I</b> <span style="float: right;"><math>\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PS}</math></span></p>



ホスホン酸 **4** は次のスキームに示すようにして合成される：

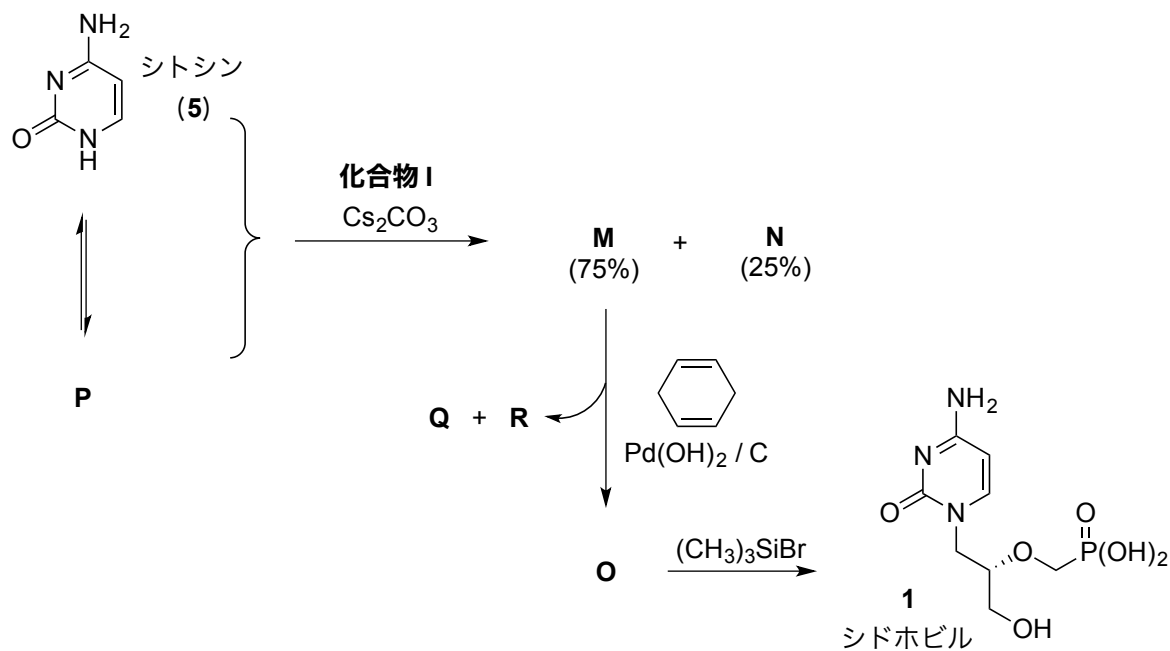


7.4 化合物 **J-L** の構造を描け。

<b>J</b>	<b>K</b>
<b>L</b>	



化合物 **I** (問 7.3 で構造を明らかにした) をシトシン (**5**) と反応させると、互いに異性体である化合物 **M** と **N** の 3:1 混合物を与える。これらの 2 つの化合物が生成するのは、シトシン (**5**) には芳香族性を持つ互変異性体 **P** が存在することを考えると理解しやすい。炭素に担持した水酸化パラジウム存在下、**M** をシクロヘキサ-1,4-ジエンと反応させると化合物 **O** が得られる。化合物 **O** のホスホン酸エステル部位を臭化トリメチルシランで脱保護すると、シドホビル (**1**) が得られる。





7.5 必要な立体化学を明示して、互いに異性体である化合物 **M** と **N** と、化合物 **O**、およびシトシン (**5**) の互変異性体のうち芳香族性をもつもの **P** の構造を描け。

<b>M</b> (75%)	<b>N</b> (25%)
<b>O</b>	<b>P</b>



7.6 **M** を **O** に変換するとき副生成物として生じる、単純な有機化合物 **Q** と **R** の構造を描け。

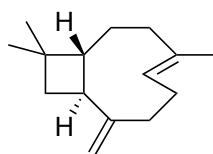
<b>Q</b> シクロヘキサジエンからの生成物	<b>R</b> 保護基からの生成物
--------------------------	--------------------



問題 8 全体の 9%	問題	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	合計
	配点	14	14	2	16	6	8	9	6	<b>75</b>
	得点									

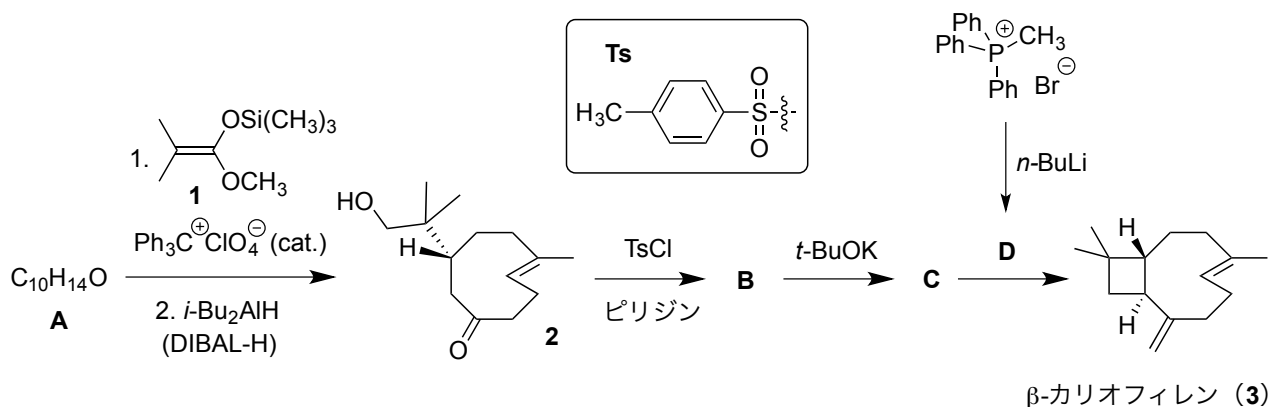
## 問題 8. カリオフィレン

$\beta$ -カリオフィレン (**3**) は天然に存在するセスキテルペンで、丁子の木や、ホップや冬菩提樹などチェコやスロバキア産の植物に含まれている。



$\beta$ -カリオフィレン (**3**)

$\beta$ -カリオフィレンは、ジエノン（炭素-炭素二重結合を 2 つ持つケトン）**A** の一方のエナントオマーから合成される。**A** をシリルケテンアセタール **1** と反応させ、そのまま（後処理せずに）還元してから後処理することで、ケトン **2** が得られる。この中間体は次にトシルクロリドとの反応で **B** を与える。**B** は、塩基性条件下での環化により **C** を与える。最後に、**C** をイリド **D** と反応させると、 $\beta$ -カリオフィレン **3** が得られる。

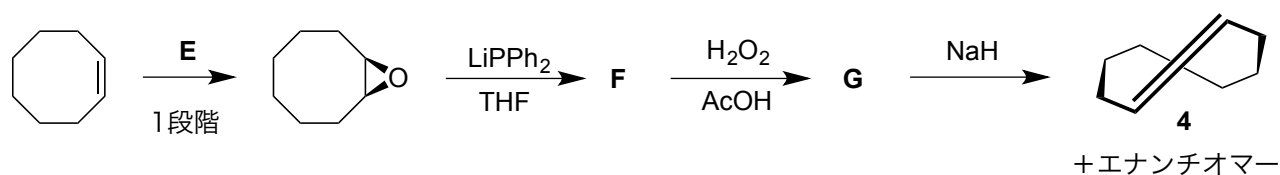




8.1 立体化学を適切に明示して、化合物 **A–D** の構造を描け。ヒント：**A**→**2** の変換反応で、シリルケテンアセタール**1**は求核剤として働いている。

<b>A</b> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

**2** や **3** の中にある二重結合の一方は *trans* の立体配置を持つ。この骨格は、環サイズが大きいため十分に安定である。*trans*-シクロオクテン (**4**) は、*trans*-二重結合を環内に持つ環状炭化水素としては最小の環サイズの化合物である。この化合物は次のスキームに示すように合成される：





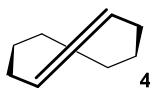
8.2 立体化学を適切に明示して、試薬 **E** と中間体 **F** および **G** の構造を描け。**F** と **G** については、どのような立体化学になっているか、適切な選択肢にチェックしなさい。

<b>E</b>	<b>F</b>  <input type="checkbox"/> アキラルな化合物である <input type="checkbox"/> 単一のエナンチオマーである <input type="checkbox"/> ラセミ体である <input type="checkbox"/> ジアステレオマーの混合物である
<b>G</b>  <input type="checkbox"/> アキラルな化合物である <input type="checkbox"/> 単一のエナンチオマーである <input type="checkbox"/> ラセミ体である <input type="checkbox"/> ジアステレオマーの混合物である	

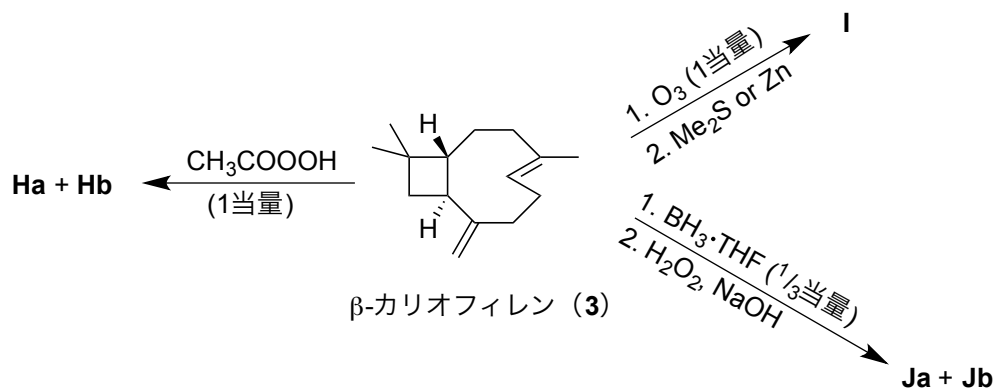




8.3 シクロアルカン **4** のエナンチオマーの構造を描け。



$\beta$ -カリオフィレン **3** の2つの二重結合は異なる反応性を示す：環歪みのため、環内の（環に組み込まれた）二重結合は、もう一方の（環から突き出た）二重結合よりも反応性が高い。





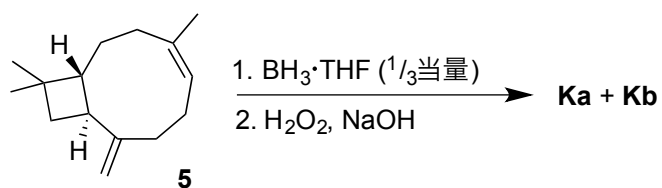
- 8.4 立体化学を適切に明示して、化合物 **Ha + Hb**、**I**、および **Ja + Jb** の構造を描け。  
ヒント：**Ha + Hb** および **Ja + Jb** はいずれも互いにジアステレオマーの関係にある。

<b>Ha + Hb</b>
<b>I</b>



Ja + Jb

興味深いことに、 $\beta$ -カリオフィレン (3) の代わりにイソカリオフィレン (5) で反応を行なうと、2つの二重結合の反応性の順番が逆転する。

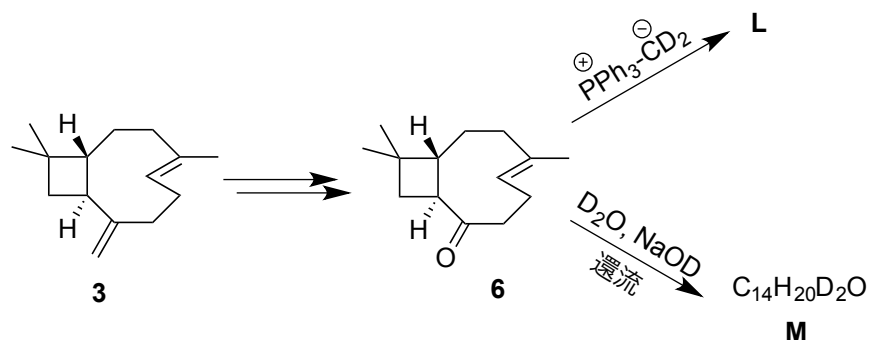


8.5 立体化学を適切に明示して、化合物 **Ka + Kb** の構造を描け。ヒント : **Ka + Kb** は互いにジアステレオマーの関係にある。

Ka + Kb



同位体で標識された化合物は、反応機構を調べたり、構造を決定したり、質量分析や NMR を研究したりするうえで極めて重要な道具となる。同位体で標識された  $\beta$ -カリオフィレン関連化合物の合成を見てみよう。

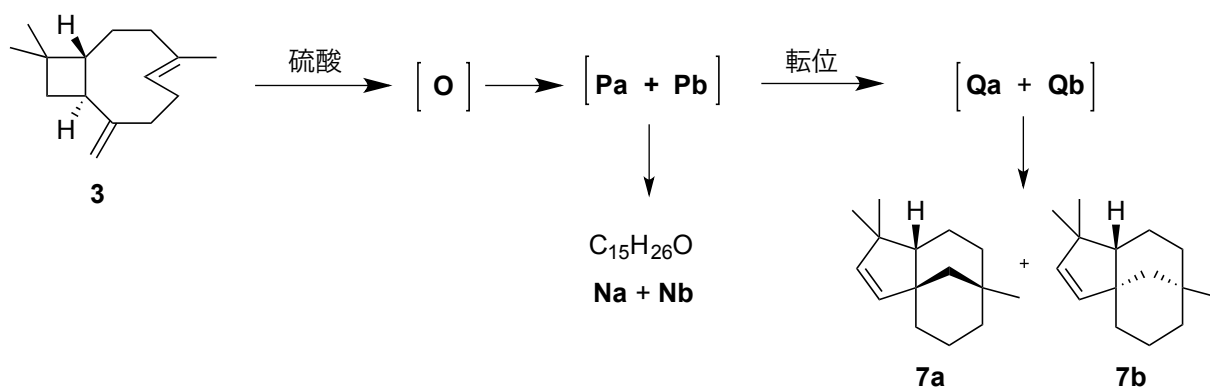


8.6 立体化学を適切に明示して、化合物 **L** および **M** の構造を描け。

<b>L</b>	<b>M</b> $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{D}_2\text{O}$
----------	--



$\beta$ -カリオフィレン (**3**) は酸触媒を作用させると環化し、複雑な混合物を与える。互いにジアステレオマーである **Na + Nb** および **7a + 7b** が主な生成物である。まず、より反応性の高い環内の二重結合がプロトン化され、カチオン **O** が生成する。**O** は炭素-炭素結合の切断を伴うことなく環化し、互いにジアステレオマーである三環性カチオン **Pa** および **Pb** を与える。**Pa** および **Pb** が水と反応すると、それぞれアルコール **Na** および **Nb** を生成する。一方、カチオン **Pa** および **Pb** は炭素-炭素単結合の切断を伴う転位反応も起こし、カチオン **Qa** および **Qb** となる。カチオン **Qa** および **Qb** が脱プロトン化することにより、**7a** および **7b** となる





8.7 立体化学を適切に明示して、ジアステレオマーの一方である **7a** に至る **3** つの中間体 **O**、**Pa**、および **Qa** の構造を描け。

<b>O</b>	<b>Pa</b>
<b>Qa</b>	

8.8 立体化学を適切に明示して、ジアステレオマー **Na + Nb** の構造を描け。

<b>Na + Nb</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O</b>
----------------	--------------------------------------

