

理 論 問 題



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
--	---	--

一般的注意

- この理論問題の問題・解答冊子は、66 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。
- すべての結果および解答は、問題・解答冊子のそれぞれの問題の解答欄内にペンを使って明確にわかりやすく解答せよ。解答欄の枠外に書かれた解答は採点されない。
- 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。
- 配付されたペンと計算機のみ使用すること。
- 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だけに見ることができる。
- 試験室を離れるとき（トイレに行く、飲み物を飲む、菓子を食べるなど）には、対応する IChO の札を掲げて申し出なさい。試験室責任者が付添う。
- 試験室責任者が試験終了 30 分前にその旨をアナウンスする。
- 試験終了の合図 (**Stop**) と同時に作業を止めなければならない。実験終了の合図 (**Stop**) の後、30 秒経っても解答をやめなければ、理論問題は 0 点となる。
- 試験終了の合図 (**Stop**) の後、問題・解答冊子を与えられた封筒に入れ、座ったまま待機していなさい。試験室責任者がきて、自分の目の前で封筒に封をし、回収してくれます。

目次

本理論問題は、以下、独立した9問からなる。配点をカッコ内に示す。

理論問題 T1: 井戸型ポテンシャルとブタジエン	(6%)	p. 8
理論問題 T2: 水分解反応による水素の製造	(7%)	p. 14
理論問題 T3: 塩化銀について	(5%)	p. 21
理論問題 T4: 火薬からヨウ素の発見へ	(7%)	p. 26
理論問題 T5: アゾベンゼンと β -シクロデキストリンとの 包摂錯体を用いてナノマシンをつくる	(8%)	p. 33
理論問題 T6: ブロック共重合体の構造決定	(8%)	p. 42
理論問題 T7: [2]カテナンにおける環の運動	(6%)	p. 51
理論問題 T8: イノシトールの同定と合成	(6%)	p. 57
理論問題 T9: レボブピバカインの合成	(7%)	p. 62

物理定数・公式集

本理論問題では、全ての水溶液の活量はその濃度（単位 mol L^{-1} ）であると近似して解くこと。また、標準濃度 $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ は省略し、単純化した形で公式を記している。

アボガドロ定数:

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

気体定数:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

標準圧力:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

大気圧:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

セルシウス温度での 0°C :

$$273.15 \text{ K}$$

ファラデー定数:

$$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

ワット:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

キロワット時:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \times 10^6 \text{ J}$$

プランク定数:

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

真空中の光速:

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

電気素量:

$$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

電子ボルト:

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

電力:

$$P = \Delta E \times I$$

出力効率:

$$\eta = P_{\text{出力}} / P_{\text{入力}}$$

プランク-アインシュタインの式

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

ギブスの自由エネルギー

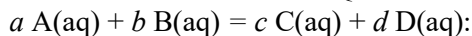
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

下記反応における反応商Q



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式:

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

ネルンスト-ピーターソンの式:

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

ただし Q は還元反応の半反応式の反応商

$$T = 298 \text{ K} \text{ において, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

ランベルト-ベールの法則:

$$A = \epsilon l c$$

積分形速度式:

0 次:

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

1 次:

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

2 次:

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

1 次反応における半減期:

$$\ln 2 / k$$

数平均分子量 M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

重量平均分子量 M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

多分散度 I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

周期表

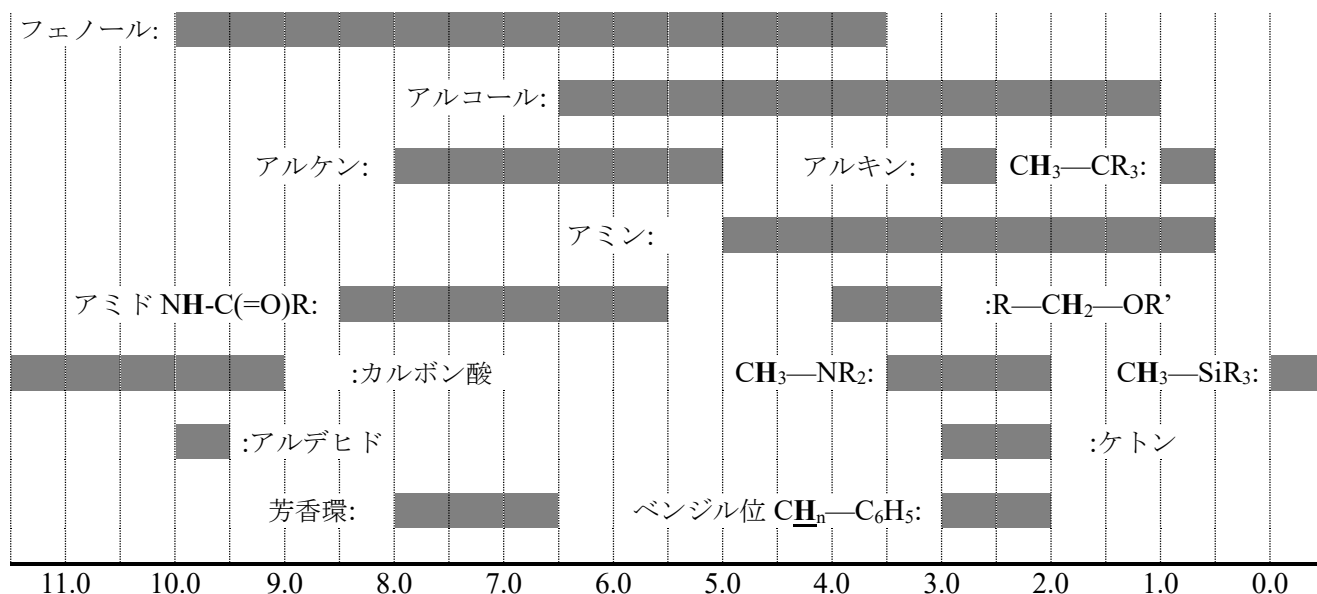
1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



¹H NMR

水素の化学シフト値（単位 ppm / テトラメチルシラン（TMS）を0 ppm として）



H-H カップリング定数（単位 Hz）

水素の種類	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 C-C 結合が自由回転する場合: 6-8 シクロヘキサン環のアキシアル-アキシアル間: 8-12 シクロヘキサン環の アキシアル-エクatorialもしくは エクatorial-エクatorial間: 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	C-C-C 結合が自由回転する場合: < 0.1 C-C-C 結合が剛直で自由回転しない場合: 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

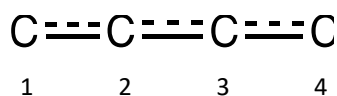
IR スペクトルにおける特性吸収帯の一覧表

振動モード	波数 $\nu(\text{cm}^{-1})$	強度
アルコール O—H (伸縮)	3600-3200	強
カルボン酸 O—H (伸縮)	3600-2500	強
N—H (伸縮)	3500-3350	強
$\equiv\text{C—H}$ (伸縮)	3300	強
$=\text{C—H}$ (伸縮)	3100-3000	弱
C—H (伸縮)	2950-2840	弱
—(CO)—H (伸縮)	2900-2800	弱
C $\equiv$ N (伸縮)	2250	強
C $\equiv$ C (伸縮)	2260-2100	強～弱
アルデヒド C=O (伸縮)	1740-1720	強
カルボン酸無水物 C=O (伸縮)	1840-1800; 1780-1740	弱; 強
エステル C=O (伸縮)	1750-1720	強
ケトン C=O (伸縮)	1745-1715	強
カルボン酸アミド C=O (伸縮)	1700-1500	強
アルケン C=C (伸縮)	1680-1600	弱
芳香族 C=C (伸縮)	1600-1400	弱
CH ₂ (変角)	1480-1440	中
CH ₃ (変角)	1465-1440; 1390-1365	中
C—O—C (伸縮)	1250-1050	強
C—OH (伸縮)	1200-1020	強
NO ₂ (伸縮)	1600-1500; 1400-1300	強

理論問題 T1 全体の 6%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	合計
	配点	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	得点												

理論問題 T1 井戸型ポテンシャルとブタジエン

1,3-ブタジエン分子は、一般に、単結合と二重結合が交互に現れる $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ という形で表記される。しかし、この表記は 1,3-ブタジエンの化学反応性を正しく表現してはいない。1,3-ブタジエンの π 電子は、3 つの結合全体に非局在化した形で表現するほうがより現実に近い（下図）。

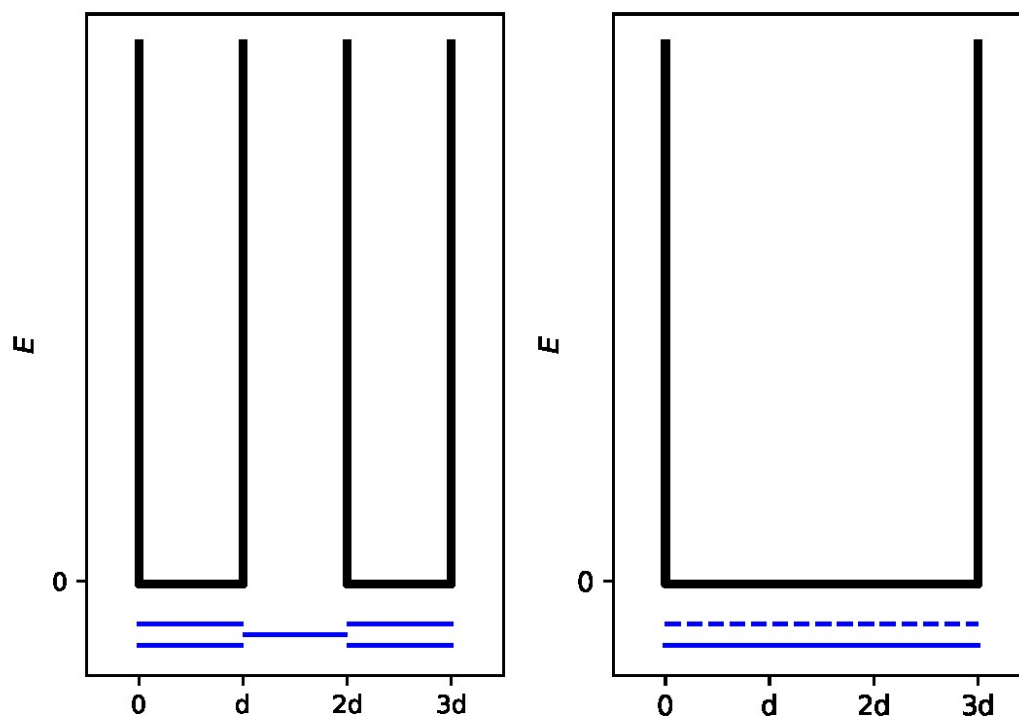


1 次元の箱（井戸型ポテンシャル）の中を電子が自由に動けるというモデルを考える。上図の系はこのモデルで取り扱うことができる。長さ L の 1 次元の箱の中の電子のエネルギーは

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

で与えられる。ここで n は **1 以上の整数**である。

- 異なる 2 種類のモデルを考える。次ページの解答欄中に、それぞれのモデルの説明と、対応する図がある。それぞれのモデルについて、最も低いエネルギー準位から順に少なくとも 3 個のエネルギー準位 E_n を図の中に**描き入れよ**。エネルギー準位同士の間隔は必ずしも一定ではなく、同じモデルの中でも変化しうるし、モデル 1 とモデル 2 の間でも異なりうる。間隔の大小関係が明確にわかるように描くこと。



モデル 1 (局在モデル)

π 電子は極限構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 中の 2 つの二重結合に別々に局在している。つまり、2 つの二重結合のそれぞれについて対応する長さ d の箱があり、それぞれの中を π 電子が別々に運動している。

モデル 2 (非局在モデル)

π 電子は分子全体に非局在化しており、長さ $3d$ の単一の箱の中を運動する。

2. モデル 1 のエネルギー準位図に π 電子を描き入れよ。また、モデル 1 におけるこの π 電子系の全エネルギーを、 h , m_e , d の関数として式で表せ。

$$E(1) =$$

3. モデル 2 のエネルギー準位図に π 電子を描き入れよ。また、モデル 2 におけるこの π 電子系の全エネルギーを、 h , m_e , d の関数として式で表せ。

$$E(2) =$$

ここで、実際の π 電子系の全エネルギーから、それと同じ π 電子数に相当する個数のエチレン分子の全エネルギーの合計を差し引いたものを共役エネルギーと定義する。

4. 1,3-ブタジエンの共役エネルギー ΔE_c を, h , m_e , d の関数として 式で表せ。

$\Delta E_c =$

モデル 1 やモデル 2 は過度に単純化されている。これ以降、新しいモデルについて説明する。

5. 解答欄に記載された 1,3-ブタジエンの構造のほかに、共鳴構造を 3 個 描け。



炭素原子には大きさがあるので、これを考慮するため、モデル 2 に変更を加えて新しいモデル 3 を作る。モデル 2 との違いは以下の通りである。

- 箱の長さを変更し, L とする。電子は横軸の 0 から L までの間を動く。
- 横軸上の $L/8$, $3L/8$, $5L/8$, $7L/8$ の位置に炭素原子が存在すると考える。

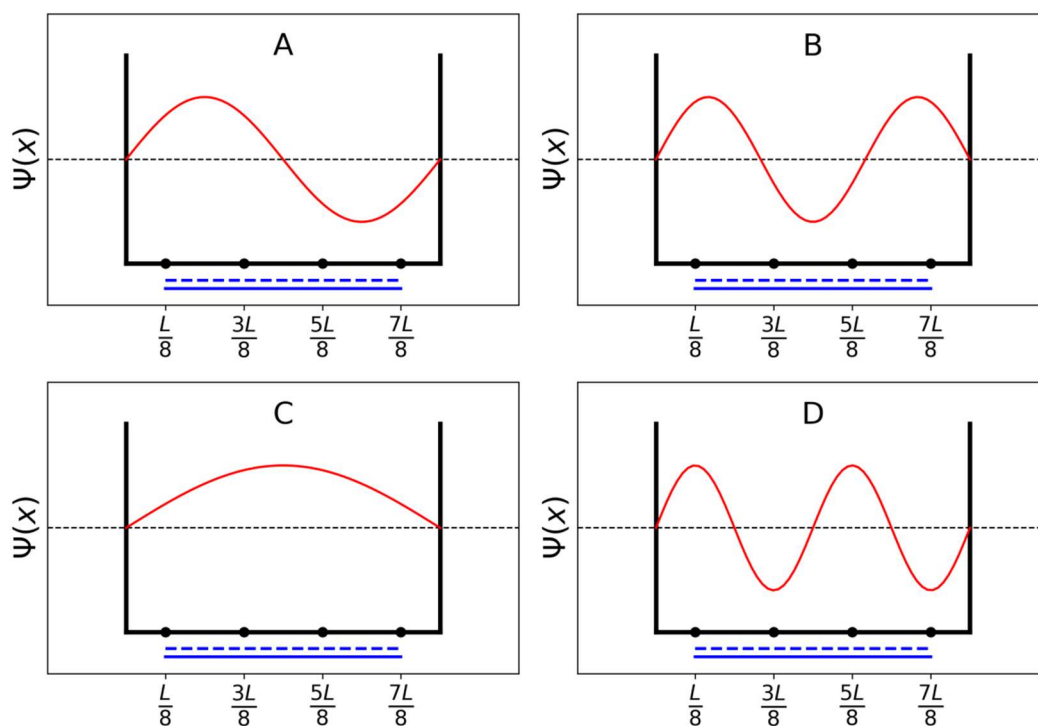
n 番目の準位について, π 波動関数は次式で表される。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

系に存在する π 電子の数を N とすると, π 電子の密度は次のようになる。

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

4 個の π 波動関数（この π 電子系の分子軌道に相当する）が以下に図示されている。ただし、順番はでたらめである。



6. 上記 4 個の π 波動関数のエネルギー (E_A , E_B , E_C , E_D) を、低い順に並べよ。

$< \quad < \quad <$

7. 1,3-ブタジエンの π 分子軌道のうち、占有されているものは A, B, C, D のうちどれか、全て選べ。

8. モデル 3 で, 占有されている π 分子軌道の波動関数 ψ_n について, 位置 $0, L/4, L/2$ における値を L の関数として 式で表せ。ここで $n = 1$ および $n = 2$ であり, それぞれについて解答すること。

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

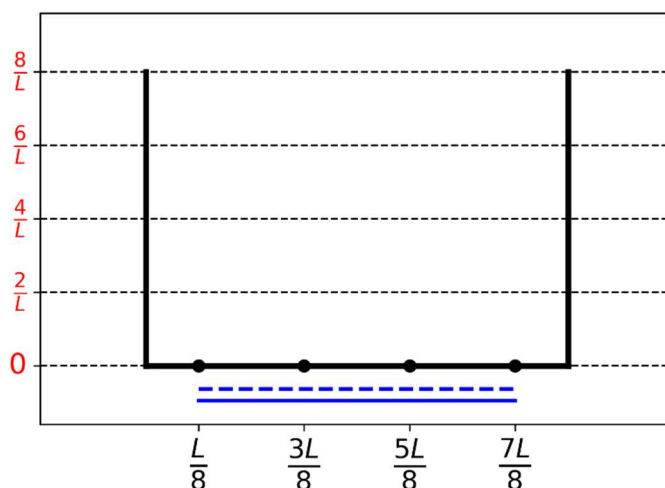
9. モデル 3 で, 位置 0, $L/4$, $L/2$ における π 電子の密度の値を L の関数として 式で表せ。

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. 位置 0 から L までの範囲における π 電子の密度をグラフとして 図示せよ。



11. 以下に挙げる種々の CC 結合 (B1~B5) を短い順に 並べ, 大小関係を = または < で明示せよ。

- B1: 1,3-ブタジエン分子における C1C2 結合
- B2: 1,3-ブタジエン分子における C2C3 結合
- B3: 1,3-ブタジエン分子における C3C4 結合
- B4: エタン分子における CC 結合
- B5: エチレン分子における CC 結合

理論問題 T2 全体の 7%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	合計
	配点	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	得点											

理論問題 T2 水分解反応による水素の製造

データ：

物質	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

水素分子 (H₂) は、二酸化炭素を排出する燃料に代わるものとして利用できる。したがって、水素の製造のコストや環境負荷を少なくすることは重要な課題である。水素を製造するための有望な方法の一つは、水を水素と酸素に分解すること（水分解反応）である。

1. 液体の水について考えよう。水分解反応の反応式を書け。反応式における水の係数を1とせよ。反応式は両辺が釣り合った形で書くこと。

2. この反応は 298 K において熱力学的に有利か、それとも不利か？冒頭の表に与えられた熱力学データのみを用い、計算結果に基づいて答えよ。

計算過程：

反応は熱力学的に有利か？

☐ はい、有利である
☐ いいえ、有利ではない

酸性の水に2つの電極を浸し、これらを電源に接続することで、電気化学的に水分解反応を進行させることができる(図1)。両方の電極から気泡が発生する。

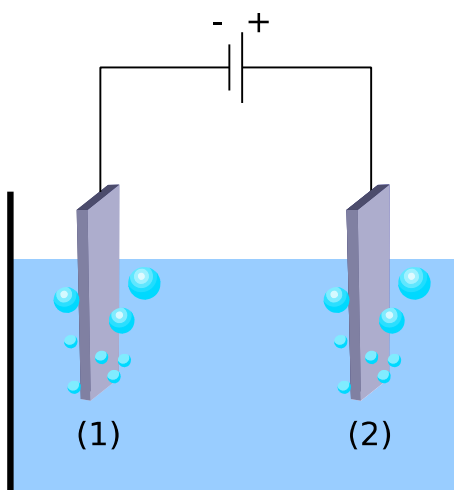


図1 水分解反応を行う電気化学セル

3. それぞれの電極における半反応式を書け。それぞれの半反応式は両辺が釣り合った形で書くこと。

電極(1):

電極(2):

4. 298 K において電気化学的水分解反応を熱力学的に進行させるためには、電極間にかかる電圧 $\Delta E_{\text{applied}}$ がどのような条件を満たしていればよいか? ある電圧 ΔE_{th} (自分で計算し決定せよ) との大小関係の形で導け。解答欄のチェック欄のうち正しいものに印をつけ, 値は小数点以下3桁まで求めよ。計算にあたっては冒頭の表に与えられた熱力学データ (または問2の解答) のみを用い, 反応物および生成物は全て標準状態にあるものとせよ。

計算過程:

☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

$\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (結果は小数点以下3桁まで表記せよ)

ΔE_{th} を計算できなかった場合, 以後の問題では 1.200 V を用いよ。

実際に水分解反応を進行させるためには、より高い電圧をかける必要がある。カソードとして Pt を用いた場合、水分解反応を進行させるために最低限必要な電圧 $\Delta E_{\min}$ はアノードの種類に依存し、下表のようになる。

アノード	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

$\Delta E_{\min}$ と ΔE_{th} の差は、電気化学的水分解反応における電力の損失の原因となる。

5. 電気化学的水分解反応装置の出力効率 η_{elec} を、 ΔE_{th} と $\Delta E_{\min}$ の関数として式で表せ。出力効率 η_{elec} は、単位時間あたりに装置に与えたエネルギーのうち、水分解反応に使われた分の割合と定義される。また、カソードとして Pt を、アノードとして Fe₂O₃ をそれぞれ用いた場合について、出力効率 η_{elec} を計算せよ。電流 I は常に一定と仮定する。さらに、前の表に示したアノードのうち、どれを用いれば最も高い出力効率を得られるか、答えよ。

$\eta_{\text{elec}} =$

電極として Pt と Fe₂O₃ を用いた場合の出力効率:

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

最も高い出力効率を得られるアノードは:

η_{elec} を計算できなかった場合、以後の問題では $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ を用いよ。

水を電気分解するのではなく、光触媒を使って水分解反応を直接行う方法もある。光触媒には、光を吸収することで励起状態になる半導体が用いられる。

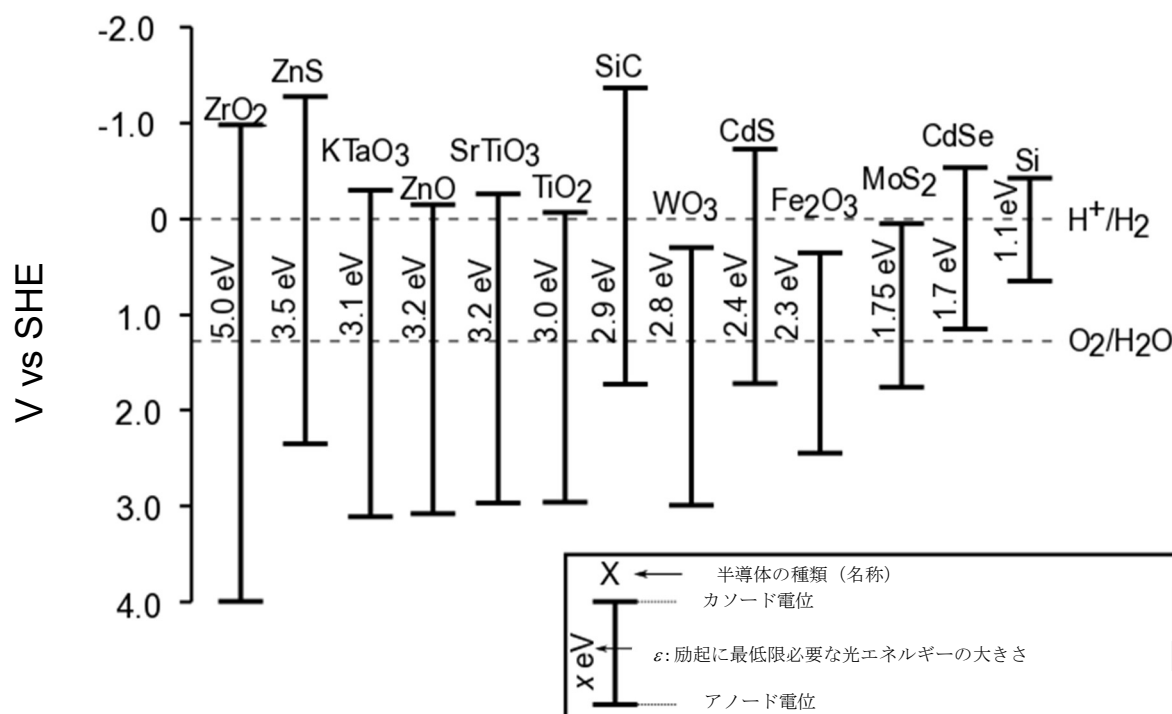


図2 種々の半導体における電極電位と、励起するために最低限必要な光エネルギーの大きさ。破線は水の酸化および還元電位を表す。SHEは標準水素電極を表す。

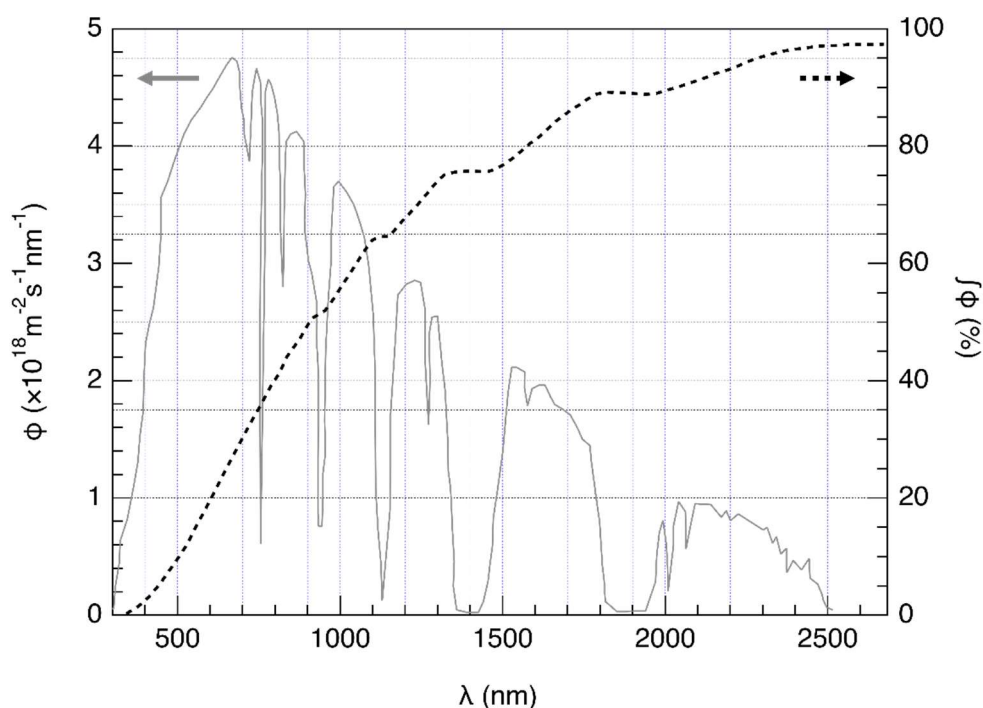


図3 左縦軸と実線：各波長における、太陽光の光子流束 ϕ 。光子流束とは、単位時間・単位面積あたりに半導体に到達する光子数である。右縦軸と破線： ϕ の累積値。すなわち、太陽光により単位時間・単位面積あたりに到達する全光子数のうち、 λ より短い波長を持つものが占める割合。

6. 太陽光により単位時間・単位面積あたりに到達する光子のうち、半導体を励起できるものが占める割合はいくらか。半導体 TiO_2 , CdS , および Si のそれぞれについて見積もれ。式と単位を明示して計算過程を示せ。

説明および計算過程:

	おおよその割合
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

半導体が光で励起されると、表面の電位分布が変化する。このため、励起状態の半導体は異なる電位を持つ2つの電極であるかのように振舞う。

7. 励起することにより、水分解反応においてアノードとカソードの両方の役割を果たすことができる半導体（1つとは限らない）を次のリストから全て選べ。

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. 同じ太陽光を照射したとき、水分解反応を最も効率的に進行させると考えられるのはどの半導体か答えよ。一つの半導体をアノードにもカソードにも用いるものとする。

ある半導体に太陽光を模した光を照射し、発生する H_2 および O_2 の量を追跡する実験を行った。温度と圧力はそれぞれ $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ および標準大気圧 P_{atm} とした。面積 $S = 16\text{ mm}^2$ の半導体でできた光電極に、放射強度（単位時間・単位面積あたりの光エネルギー） $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ の光を照射したところ、反応時間 $\Delta t = 1$ 時間で $V = 0.37\text{ cm}^3$ の H_2 が発生した。

9. 上記の水分解反応の出力効率 η_{direct} を計算せよ。

計算過程：

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

η_{direct} を計算できなかった場合、以後の問題では $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ を用いよ。

ここで、太陽光エネルギーを水素に変換するための2種類の手段を比較してみよう。一つは「直接法」、すなわち光触媒を用いて水分解反応を直接進行させるものである。もう一つは「間接法」、すなわち、電気化学的水分解反応装置に太陽電池パネルをつなぐという方法である。市販の太陽電池パネルのエネルギー効率 η_{panels} は約 20% である。

10. 直接法の出力効率 η_{direct} と，間接法の出力効率 η_{indirect} とを計算結果に基づいて比較し，適切なチェック欄を選んで印をつけよ。電気化学的水分解反応の電極には Pt と Fe_2O_3 を用いるものとする。

計算過程:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

理論問題 T3 全体の 5%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	合計
	配点	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	得点													

理論問題 T3 塩化銀について

298 Kにおける熱力学データ:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+ \text{の錯形成定数: } \beta_n = 10^{7.2}$$

標準水素電極に対する酸化還元電位:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)} \text{の標準電位: } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq}) \text{ (海水中) の電位: } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

パート A: ルイ・ジョセフ・ゲイ＝リュサックによる化学の授業からの引用

以下は、ルイ・ジョセフ・ゲイ＝リュサック（フランスの化学者、物理学者、1778–1850）による、塩化銀の性質を扱った化学の授業からの引用である。

引用 A: 「塩化銀についての話をします。塩化銀は乳白色の固体です。硝酸銀の水溶液に塩酸を加えることで、簡単に合成できます。」

引用 B: 「塩化銀は不溶性なので味はありません。」

引用 C: 「塩化銀はアルコールに不溶です。濃塩酸に容易に溶けることを除いては、酸にも不溶です。」

引用 D: 「一方で、塩化銀はアンモニア水にもよく溶けます。」

引用 E: 「その後にアンモニアと反応する酸を加えれば、塩化銀を再生できます。」

引用 F: 「塩分が入った海水を蒸発させるために銀製の容器を使うと、乳白色の固体が混ざった純度の低い塩化ナトリウムが得られます。」

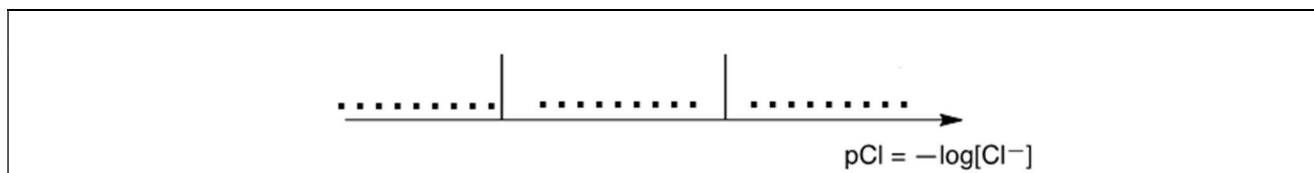
1. 引用 A について: AgCl(s) の合成の反応式を、原子数と電荷が釣り合った形で書け。

2. 引用 B について: 298 K における AgCl(s) の水への溶解度 s を計算し, mol L^{-1} の単位で表せ。

計算過程:

$s =$ mol L^{-1}

3. 引用 C について：塩化物イオンの濃度が高い溶液中では，明確な 1:2 の量論係数を持つ錯体が形成される。以下の定性的な軸上（ pCl は左から右に行くにつれて大きくなる）の各領域に，その領域で主に存在する銀を含む化学種を記せ。境界における pCl の値を示す必要はない。



引用 D について：塩化銀にアンモニア水を加えると，明確な量論係数 1: n を持つ錯体が形成される。

4. 塩化銀から錯体 $[Ag(NH_3)_n]^+$ を合成する反応式を，原子数と電荷が釣り合った形で書き，対応する平衡定数を計算せよ。

反応式：

計算過程：

$$K =$$

K が計算できなかった場合には，以降の問題では $K = 10^{-3}$ としてよい。

5. 0.1 mol の塩化銀の粉末が分散している 1 L の水に，固体が完全に消失するまでアンモニア水を滴下する。固体が消失したとき，溶液中に遊離した（錯体を形成していない）アンモニアの濃度は $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ であった。錯体の量論係数 n を決定せよ。ただし，アンモニア水の滴下による溶液の体積変化は無視してよい。

計算過程：

$$n =$$

6. 引用 E に対応する反応式を，原子数と電荷が釣り合った形で書け。

7. 海水は弱塩基性であり，酸素で飽和しており，そのような条件では金属銀は酸素分子によって酸化されるとする。引用 F にある乳白色の固体の生成に対応する反応式を，原子数と電荷が釣り合った形で書け。反応式における酸素分子の係数を 1 とすること。298 K におけるこの反応の平衡定数を計算せよ。

反応式：

計算過程：

$K =$

パート B：モール法

モール法はクロム酸カリウム (2K^+ , CrO_4^{2-}) 存在下での Cl^- の Ag^+ による比色滴定に基づいている。濃度 C_{Cl} が未知の塩化ナトリウム水溶液を体積 $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ とり，濃度が約 $7.76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ のクロム酸カリウム溶液を 3 滴 ($\sim 0.5 \text{ mL}$) 加える。そして，この溶液を濃度 $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ の硝酸銀水溶液 (Ag^+ , NO_3^-) で滴定する。固体 A は直ちに生じ，赤色沈殿 (固体 B) は滴下量 $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ で生じる。

8. この実験の過程で起こる二つの反応の反応式を，原子数と電荷が釣り合った形で書け。対応する平衡定数を計算せよ。

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. 固体 **A** と **B** はそれぞれ何かを答えよ。

固体 **A** :

固体 **B** :

10. 塩化ナトリウム水溶液中の塩化物イオンの未知濃度 C_{Cl} を計算せよ。

計算過程 :

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

もし C_{Cl} が求まらなかった場合, 以降の問題では $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ を用いてよい。

11. AgCl(s) の沈殿が生じるために必要な最低滴下量 $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ を計算せよ。

計算過程 :

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. クロム酸銀が析出し始めたときの，溶液中に残存する塩化物イオンの濃度 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ を計算せよ。 CrO_4^{2-} が滴定の終点指示薬として適切である理由を，これまでに求めた数値の中から二つを選び，それらの大小関係を表す不等式で示せ。

計算過程：

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} が滴定の終点指示薬として適切である理由を表す不等式：

理論問題 T4 全体の 7%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	合計
	配点	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	得点									

理論問題 T4 火薬からヨウ素の発見へ

19 世紀に、フランスの起業家ベルナール・クールトア (B. Courtois) は火薬に用いる硝酸塩 **A** ($\mathbf{M_A}(\text{NO}_3)_m$) の製造を手がけていた。**A** は最初アジアから輸入されていたが、後に硝酸塩 **B** ($\mathbf{M_B}(\text{NO}_3)_n$) と海藻から得られる化合物 **C** との交換反応により製造されるようになった。

1. 硝酸塩 **A** と **B** の 化学式を書け。これらはアルカリ金属またはアルカリ土類金属 ($\mathbf{M_A}$ と $\mathbf{M_B}$) の無水塩である。この 2 つのうちの一方は 1 質量%以下の非金属物質を不純物として含み、もう一方は 9 ± 3 質量%の不純物を含む。これらの物質中の金属元素 $\mathbf{M_A}$ と $\mathbf{M_B}$ の含有量は、それぞれ 38.4 質量%と 22.4 質量%である。計算過程も示せ。

計算過程:

A: _____

B: _____

A を得るために, B を 442.8 g 含む溶液に固体の化合物 C を 262.2 g 加えた。このとき B が過剰であることがわかっている。この結果, 白い沈殿物 D が 190.0 g 生成したので, ろ過により除いた。ろ液を蒸発させると, 固体の混合物 E が得られた。E を加熱し, 質量が一定になる (NO_2^- の塩である亜硝酸塩のみになる) まで続けた。この操作による唯一の気体の生成物は酸素 (O_2) で, 0°C , 1 atm で 60.48 L 発生した (酸素は理想気体であるとする)。

2. 混合物 E の組成 (単位: 質量%) を求めよ。計算過程も示せ。ただし, E は化合物 A と B から成り, ほかの不純物は含まないものとする。C は純粋な無水物を用いた。

計算過程:

A の質量%: _____

B の質量%: _____

3. 化合物 **C** と **D** の化学式を書け。導出過程も示せ。また、**B** と **C** との反応の反応式を書け。反応式は両辺で原子数と電荷が保存される形で書くこと。

導出過程：

C: _____

D: _____

B と C の反応：

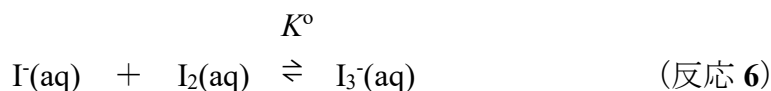
1811年クールトアは、海藻灰を扱うと銅製の容器が通常より早く傷むことを見つけた。この現象を調べているときに、飼い猫が実験室に入ってきて、乾いた海藻灰を入れた容器の中に濃硫酸をこぼした。すると、すぐに、紫色の気体が容器から発生した（反応 **1**，硫酸が酸化剤である）。ヨウ素（ I_2 ）が発見された瞬間である。ヨウ素が銅の腐蝕の原因だっ

たのだ（反応 2）。しかしこのことからクールトアは、ヨウ素の医学的応用を見据えて、海藻と塩素の反応でヨウ素を製造する（反応 3）ための工場を新設した。今日では、ヨウ素は NO_3^- , I^- , H^+ の反応（反応 4），または IO_3^- , I^- , H^+ の反応（反応 5）で製造されている。

4. 反応 1～5 の 反応式を書け。反応式は両辺で原子数と電荷が保存される形で書くこと。

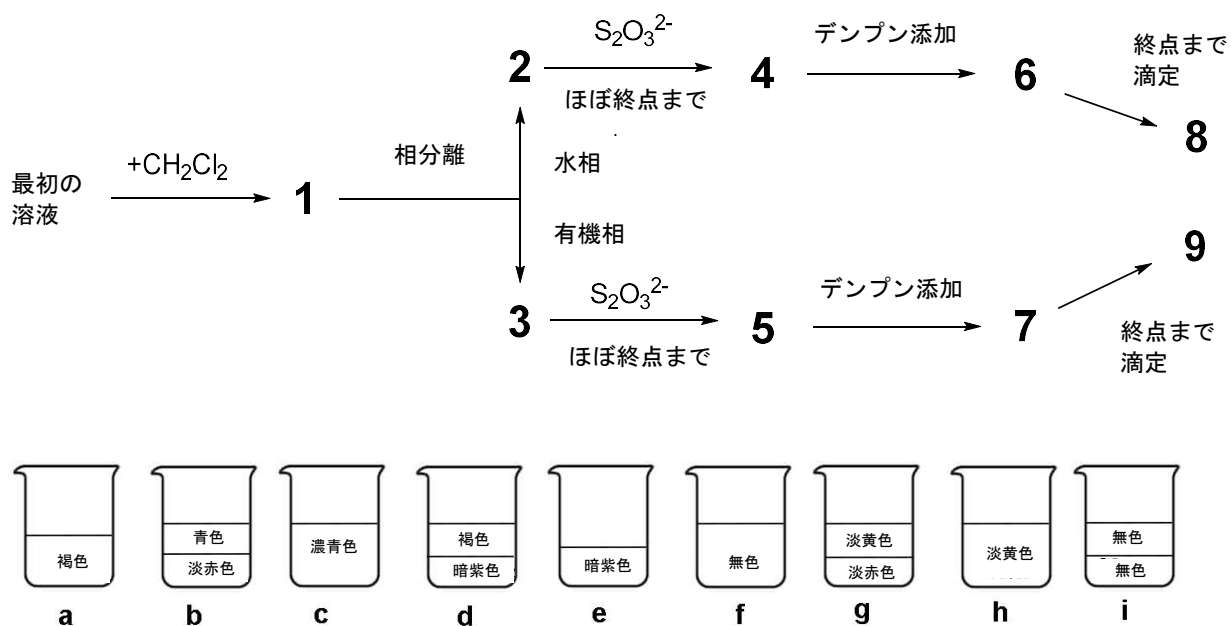
反応 1
反応 2
反応 3
反応 4
反応 5

ヨウ素の水に対する溶解度は極めて低いですが、水溶液にヨウ化物イオンを加えるとかなり高くなる。両者が反応して三ヨウ化物イオン (I_3^-) ができるからである。



反応 6 の平衡定数 K° は、 I_2 のジクロロメタンによる抽出を用いて調べることができる。実際、 I^- と I_3^- は有機溶媒に溶けないが、 I_2 は溶ける。ジクロロメタンで抽出したとき、有機相には水相の 15 倍の濃度の I_2 が分配される。

次のような実験を行った。最初の溶液を調製するために、ヨウ化カリウム (0.1112 g) の水溶液 50.0 mL にヨウ素の結晶を数個加えた。その後、ジクロロメタンを 50.0 mL 加えて、混合物を平衡に達するまで激しく振り混ぜた。有機相と水相とを分けた後、それぞれの相をチオ硫酸ナトリウム標準溶液（水 1.000 L にチオ硫酸ナトリウム五水和物を 14.9080 g 含む）で、デンプンを加えて滴定した。有機相には 16.20 mL，水相には 8.00 mL 要した。これらの操作は次のスキームに示した。



5. スキームに示された各段階 (1~9) と、そのときの溶液の状態を示した絵の記号 (a~i) との関係を表に書き込んで示せ。

段階	絵の記号
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. 水相を滴定したときに，ヨウ素からなる 2 種類の化学種のそれぞれとチオ硫酸ナトリウムとの間で起こると考えられる化学反応について，それぞれ反応式を書け。反応式は両辺で原子数と電荷が保存される形で書くこと。

7. 最初の溶液を調製するために加えたヨウ素の質量を計算せよ。計算過程も示せ。

計算過程：

$$m(\text{I}_2) = \text{_____} \text{ g}$$

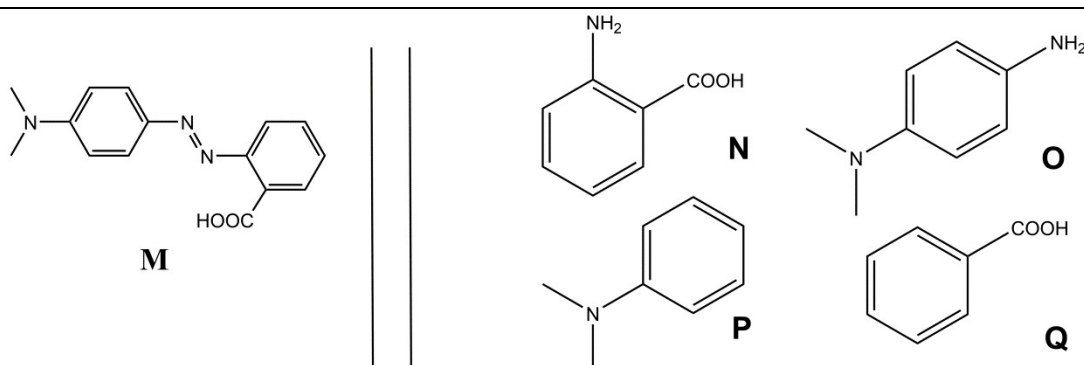
8. 反応 6 の平衡定数 K° を計算せよ。計算過程も示せ。

計算過程：

$$K^\circ = \underline{\hspace{2cm}}$$

ナノマシンはエネルギーを与えるとナノメートル (10^{-9} m) オーダーの運動をする分子集合体であり、ドラッグデリバリー（目的の患部に選択的に薬物を輸送・放出する技術）に応用することができる。多くのナノマシンは、光照射によるアゾ化合物 ($R-N=N-R'$) の異性化を利用している。

- | | | |
|-----|--------------------|------------------|
| | | |
| | トランス | シス |
| 比較： | d_{trans} | d_{cis} |



2. 化合物 **M** は図 1 に示す単純な出発物質から二段階で合成できる。**N** から **Q** までの候補の中から、非常に高い位置選択性で **M** を合成できる出発物質の組を選べ。合成の最初の反応では冷塩酸中で亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) を試薬として用いる。

出発物質： と

会合定数 K_t の決定

β -シクロデキストリン（図 2 の **C**）はグルコースの環状七量体であり、アゾ化合物と包摂錯体を形成することができる。問 3 から 6 では、図 2 に示す包摂錯体 **CM_{trans}** の形成に対応する会合定数 K_t を吸光度測定で決定する。

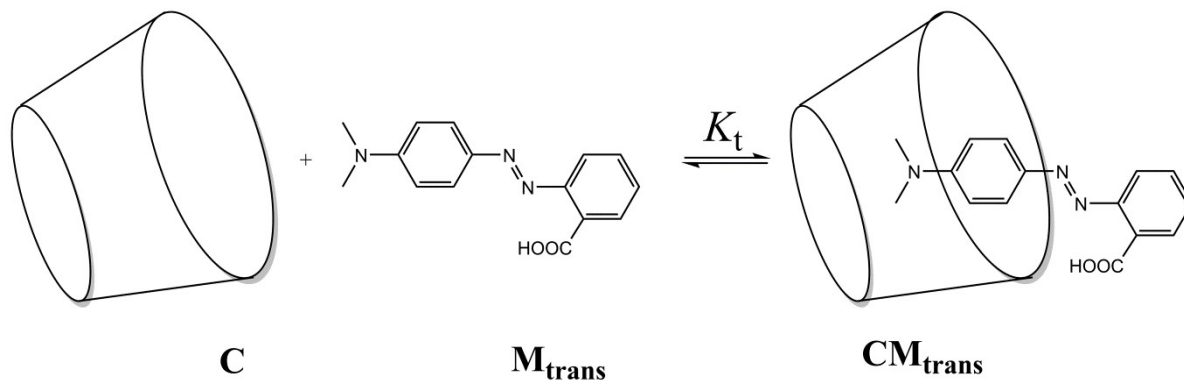


図2 包摂錯体 **CM_{trans}** の生成

C と **M_{trans}** の仕込み濃度がそれぞれ $[C]_0$ と $[M_{trans}]_0$ である溶液をいくつか調製する。 $[M_{trans}]_0$ は全ての溶液で等しく、 $[C]_0$ は溶液によって異なる。これらの溶液の吸光度を波長固定で測定し、各溶液の吸光度と **M_{trans}** のみを含む溶液（濃度は $[M_{trans}]_0$ ）の吸光度の差 ΔA を計算する。**CM_{trans}** と **M_{trans}** のモル吸光係数はそれぞれ $\epsilon_{CM_{trans}}$ と $\epsilon_{M_{trans}}$ であり、 L は試料を透過する光の光路長である。**C** による光の吸収 (ϵ_C) は無視してよい。

3. $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$ と表せることを示し、係数 α を既知の定数を用いて表せ。

計算過程：

$$\alpha =$$

4. **C** が **M_{trans}** と比べて大過剰 ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) であるとき, **C** の濃度は一定 ($[C] \simeq [C]_0$) と考えられることを数式を用いて示せ。

計算過程:

5. **C** が **M_{trans}** と比べて大過剰 ($[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) であるとき, $\Delta A = \alpha \times \frac{\beta[C]_0}{1+K_t[C]_0}$ と表されることを示し, 係数 β を定数と仕込み濃度を用いて表せ。

計算過程:

$$\beta =$$

6. 図3に示す実験結果を用いて、会合定数 K_t を決定せよ。

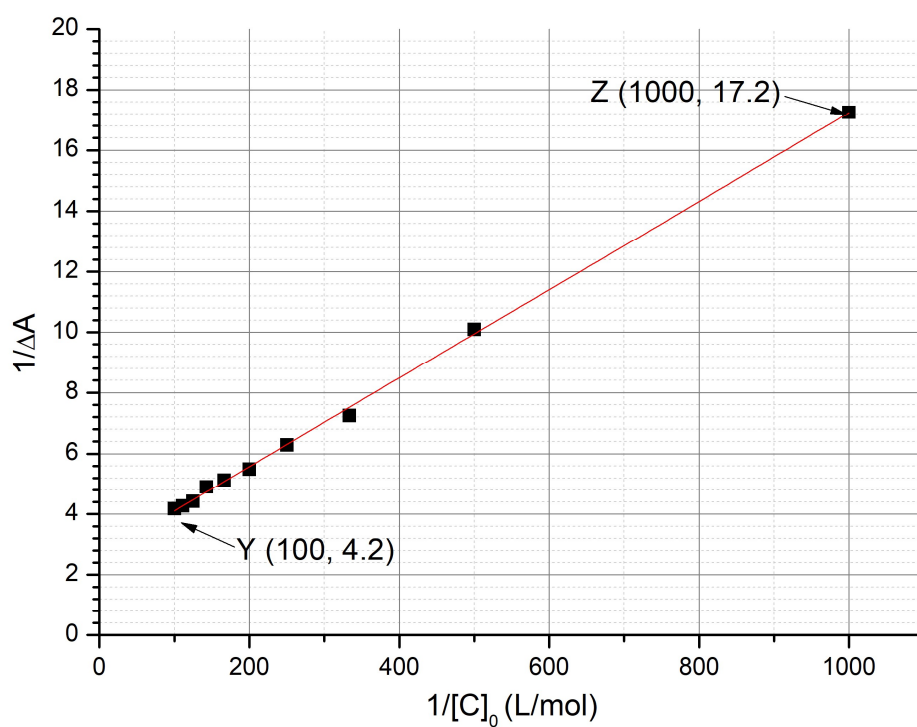


図3 $1/[C]_0$ の関数としての $1/\Delta A$ の変化

計算過程：

$$K_t =$$

会合定数 K_c の決定

問 7 から 9 では, $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ の包摂錯体 $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ の生成に対応する会合定数 K_c を, 反応速度測定を用いて決定する。アゾ化合物としてトランス体 $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ のみを含む試料に光照射をすると, 既知の濃度 $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ のシス体 $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ が生じる。シス体 $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (包摂錯体に含まれるものも含まれないものも存在する) は, 熱的に異性化してトランス体 $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ に戻る。 $\mathbf{C}$ が存在しない場合には, 熱異性化は一次反応であり, その速度定数は k_1 である。全ての錯形成の平衡反応は, 異性化反応よりも十分に速い。この実験の反応スキームを図 4 に示す。

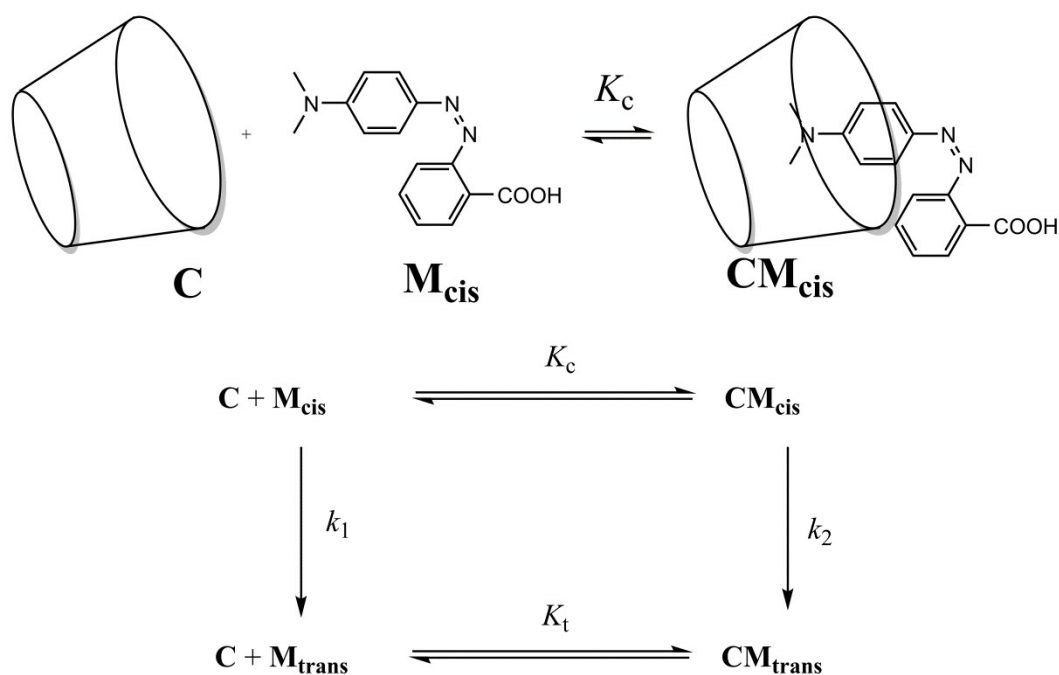


図 4 $\mathbf{C}$ の存在下での $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ の異性化の反応スキーム

$\mathbf{M}_{\text{cis}}$ の全濃度 (会合しているものとしないものの合計) の減少速度は以下の式で定義される。

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

実験的には, r は見かけの速度定数 k_{obs} を持つ一次の反応速度式に従う。

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta k_2 [\mathbf{C}]}{1 + K_c [\mathbf{C}]}$ と表されることを 示し, γ と δ を既知の定数を用いて 表せ。

計算過程：

$$\gamma = \quad , \quad \delta =$$

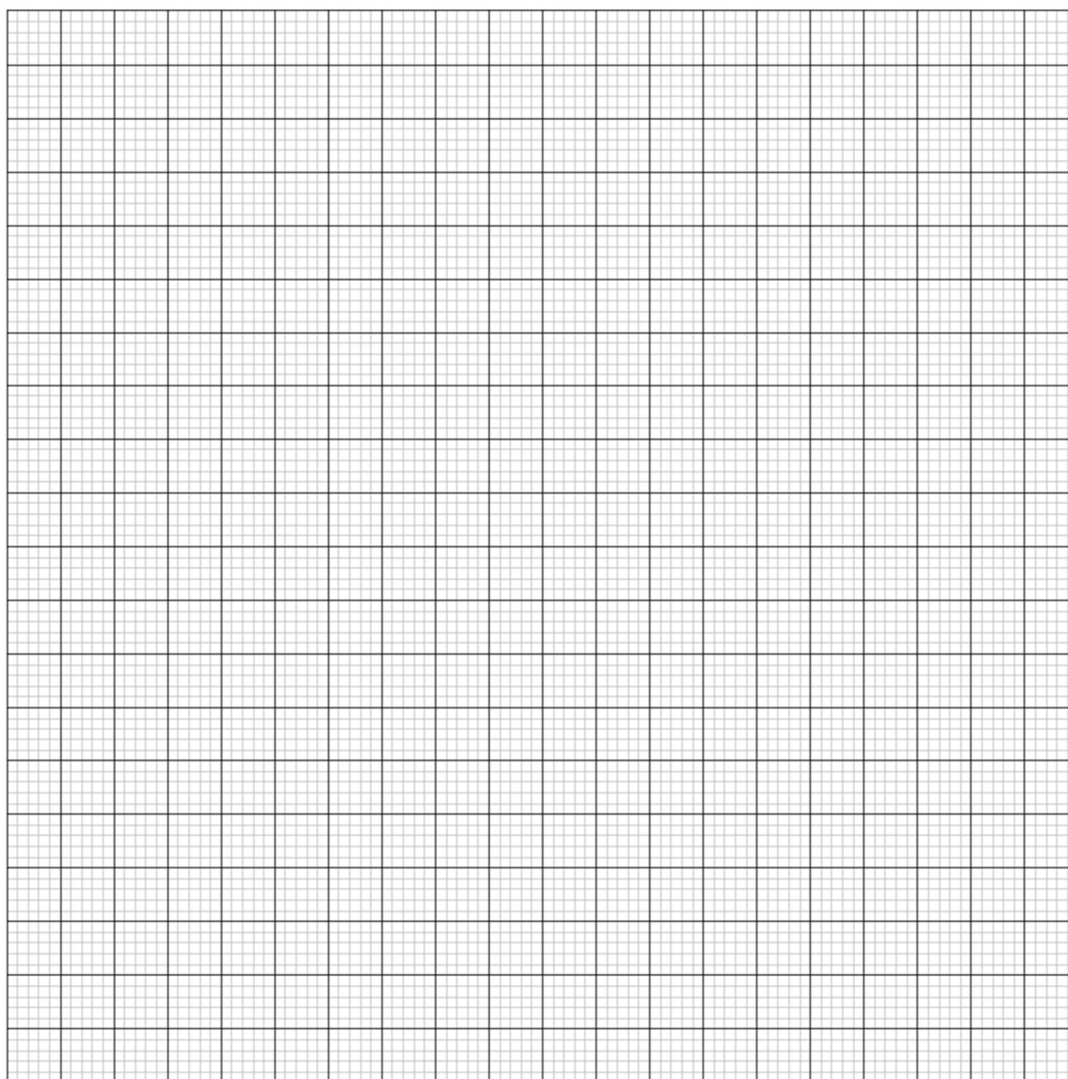
8. $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ という条件の下で, どのようなときに k_{obs} に対応する半減期 $t_{1/2}$ が $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$ という形で表されるか。以下の選択肢から適切なものを全て選び, その理由を数式を用いて説明せよ。

- ☐ M_{cis} の異性化はシクロデキストリン中では非常に遅い
☐ 会合していない M_{cis} の異性化は非常に遅い
☐ CM_{cis} が非常に安定である
☐ CM_{trans} が非常に安定である

説明:

9. 問 8 の条件が満たされていると仮定して, 以下の実験結果を線形近似して K_c を決定せよ。解答欄にグラフを書いても, 電卓を使ってもよい。

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	3.0×10^{-3}	5.9
1.0×10^{-4}	3.2	5.0×10^{-3}	7.7
5.0×10^{-4}	3.6	7.5×10^{-3}	9.9
1.0×10^{-3}	4.1	1.0×10^{-2}	12.6



線形近似式：

$$K_c =$$

ナノマシンの形成

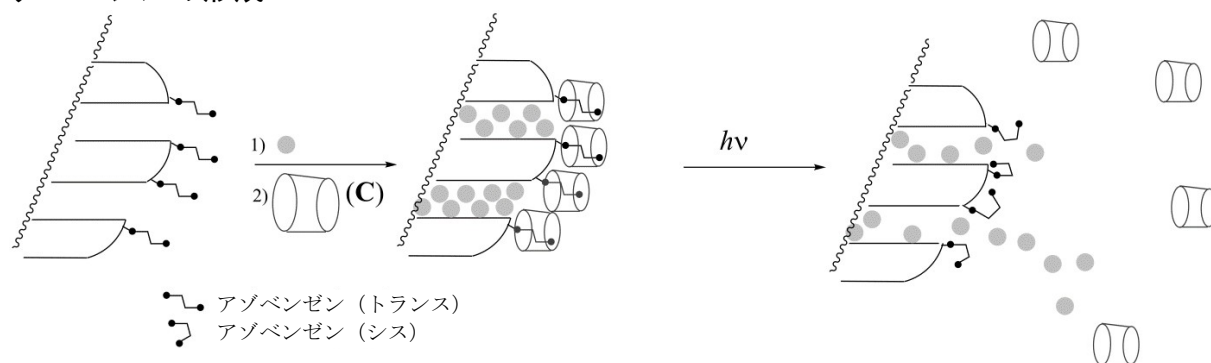


図5 光異性化に誘起されたアゾベンゼン—シクロデキストリン包摂錯体の解離
これによって色素 (灰色の丸) が放出される

$K_c \ll K_t$ となる別のアゾベンゼン化合物が、最初はトランス体で、多孔質シリカの表面を共有結合で修飾している。シリカの孔中は色素 (ローダミン B, 図 5 の灰色の丸) で満たされている。C を加えると、会合錯体が形成されることで、孔の出口が塞がれて色素が外に出られなくなる。

10. C を加えると最初は孔が塞がれて、光を照射すると色素が放出されるような条件として、最も適切なものを以下の選択肢から一つだけ選べ。

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ かつ $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ かつ $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

色素を孔に含んだこのアゾベンゼン—シリカ複合体の粉末を、図 6 に示すように分光セルの角に固定し、この粉末が溶液中に移動できないようにする。この粉末に波長 λ_1 の光を照射することで色素を放出させる (図 5)。色素の放出を吸光度でモニターするために、溶液の吸光度を波長 λ_2 で測定する。

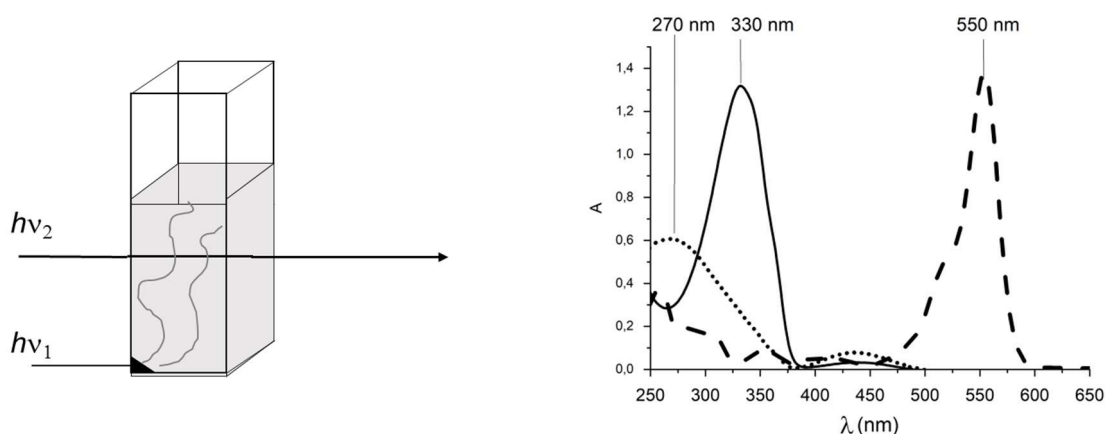


図6 左図：色素の放出をモニターするための実験の図 右図：トランスアゾベンゼン (実線)，シスアゾベンゼン (点線)，ローダミン B (破線) の吸収スペクトル

11. λ_1 を選べ。

$\lambda_1 =$ nm

12. λ_2 を選べ。

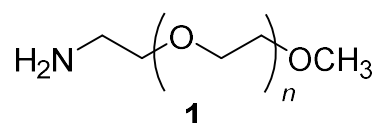
$\lambda_2 =$ nm

理論問題 T6 全体の 8%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	合計
	配点	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	得点										

理論問題 T6 ブロック共重合体の構造決定

ブロック共重合体は、繰り返し単位構造の異なる高分子（ブロック）同士をつなげることにより得られる高分子であり、自己組織化などのユニークな特徴を有している。この問題では、そのような高分子の合成と構造決定について考えよう。

第1ブロックについて



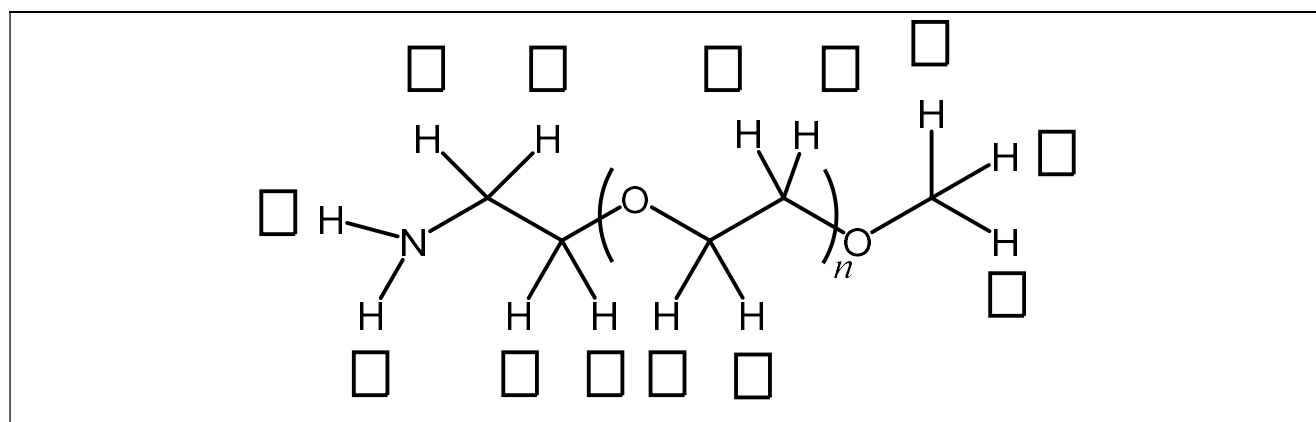
まず、水溶性高分子 **1**，すなわち， α -メトキシ- ω -アミノポリエチレングリコールについて考えてみよう。

高分子 **1** の ^1H NMR スペクトル (DMSO- d_6 溶媒中，測定温度 60°C ，500 MHz) において，下記表 1 に示されるシグナルが観測された。

記号	δ (ppm)	ピーク面積
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

表 1 *D₂O を加えると，2.7 ppm のシグナルは消失する。

- 表 1 における ^1H NMR シグナル a, b, c, d を **1** のそれぞれ対応するプロトンに帰属せよ。
□内に，a～d のいずれかの記号を記入せよ。



- 繰り返し単位構造由来の NMR シグナルのピーク面積 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) と，末端メチル基由来の NMR シグナルのピーク面積 (A_{OCH_3}) より，高分子 **1** の平均重合度 n を計算して求めよ。

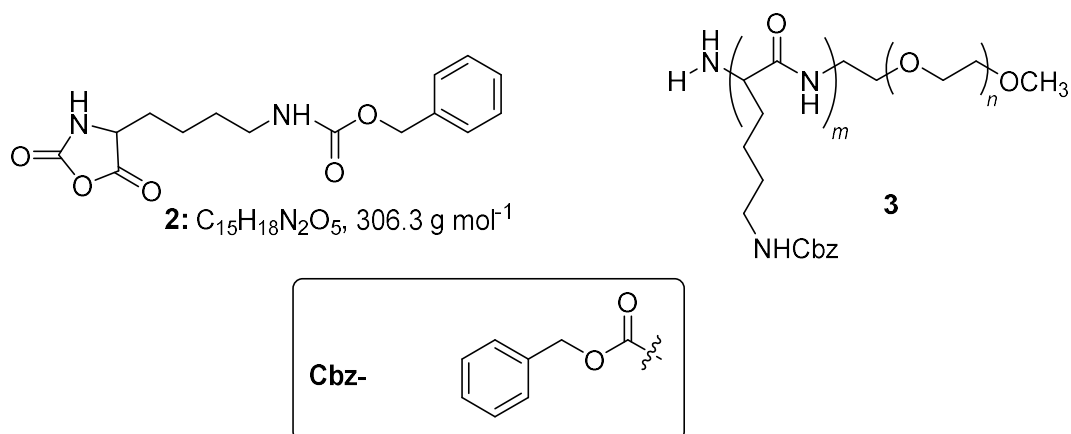
計算過程:

$n =$

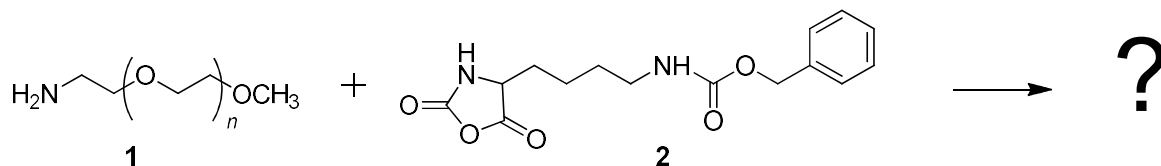
n を求めることができなかったとき, 以降の問題では $n=100$ を用いよ。

ジブロック共重合体について

共重合体の第2ブロックは, 高分子 **1** と ϵ -(ベンジロキシカルボニル) リシン *N*-カルボン酸無水物 (**2**) との反応により合成される。この反応によりブロック共重合体 **3** が得られる。

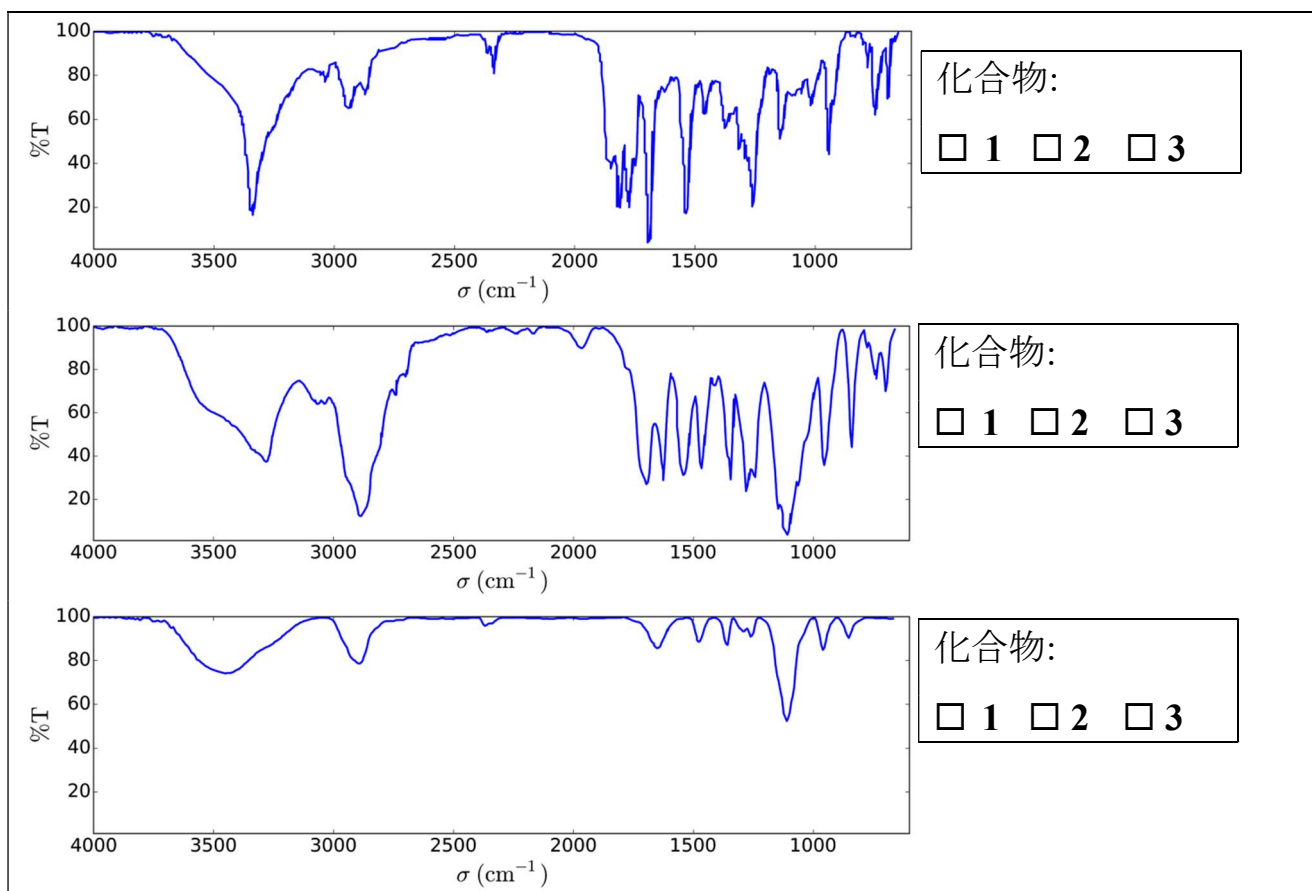


3. 化合物 **2** と高分子 **1** の最初の反応は 2 段階で進行する。第一段階の付加反応において生じる反応中間体の構造式を描け。さらに, この中間体は第二段階において気体 **G** を発生する。この気体 **G** の構造式を描け。



G:

4. 分子 **1, 2, 3** の構造決定には、赤外分光法 (IR) が用いられる。以下に示す三種類の IR スペクトルが分子 **1, 2, 3** のいずれのものであるかを決定せよ。正しい化合物番号の枠内に ☒ を入れよ。



5. 共重合体 **3** の ^1H NMR スペクトル (DMSO- d_6 溶媒中, 測定温度 60°C , 500 MHz) を図 1 に示す。表 2 に記載の NMR シグナルおよび, ピーク面積の一部あるいは全部, さらに, 問 2 で求めた n の値を用いて, 共重合体 **3** の数平均分子量 M_n を計算せよ。なお, この計算を行うにあたり, 解答欄内に書かれた構造式に対し, 自分が計算に用いた構造単位を丸で囲み, さらに, 対応する NMR スペクトルのピーク記号 $\alpha \sim \varepsilon$ のいずれかをその丸の近くに書き入れなさい。

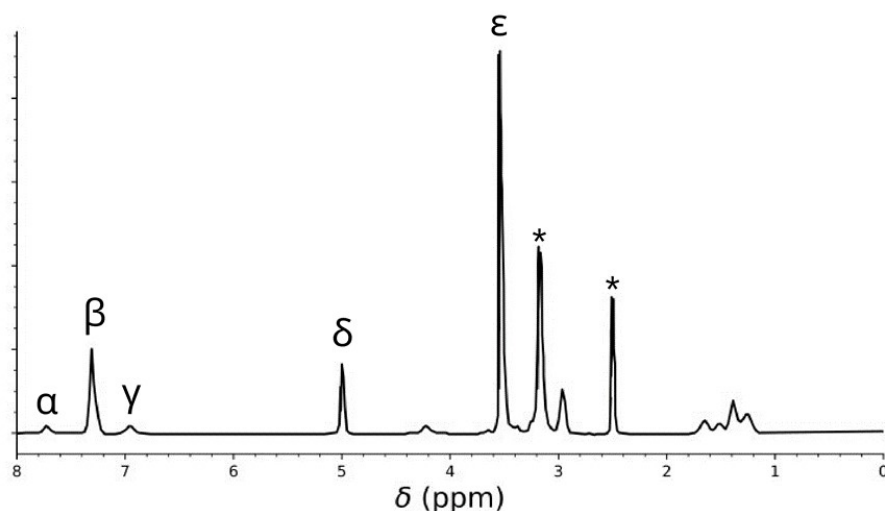
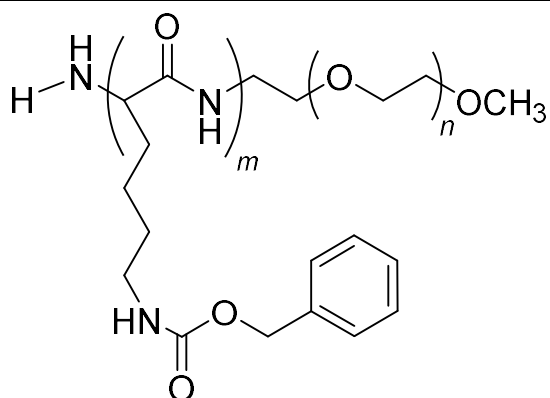


表 2

ピーク 記号	ピーク 面積
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ε	622

図 1. *が付されたシグナルは溶媒や水由来のシグナルである



数平均分子量 M_n を求める計算過程：

$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

小数第 2 位まで解答せよ.

高分子 **1** と化合物 **2** との反応を反応温度 40℃で行ったとき，20 時間後の生成物を共重合体 **3a**，25 時間後の生成物を共重合体 **3b**，30 時間後に生成したものを共重合体 **3c** とする。これら 3 種類の共重合体のサイズ排除クロマトグラフ（SEC）曲線を図 2 に示す。

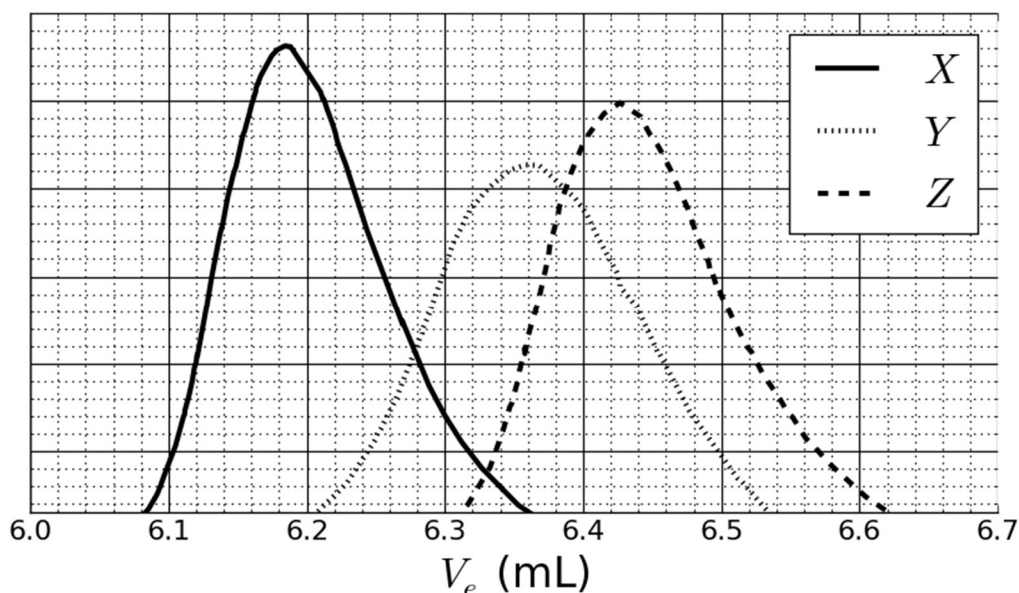


図2 横軸を溶出体積 V_e とする共重合体 **3a**, **3b**, **3c** の SEC 曲線

6. 共重合体 **3a**, **3b**, **3c** の SEC 曲線はそれぞれ、曲線 $X \sim Z$ のいずれに対応しているか決定せよ。対応しているものに☑を付けよ。

共重合体 3a :	☐ X	☐ Y	☐ Z
共重合体 3b :	☐ X	☐ Y	☐ Z
共重合体 3c :	☐ X	☐ Y	☐ Z

クロマト曲線を校正するために、すでに分子量がわかっている五種類の標準高分子(3, 30, 130, 700 および 7000 kg mol^{-1})を混ぜたものを使って、SEC 測定を行った。ピークの溶出体積 V_e として常に溶出ピークの頂点（ピークトップ）を読み取れ。分子量の対数値（log 値）が、溶出体積 V_e に対し直線関係にあるものとせよ。ピークトップの分子量が、高分子の数平均分子量 M_n に対応しているものと仮定せよ。

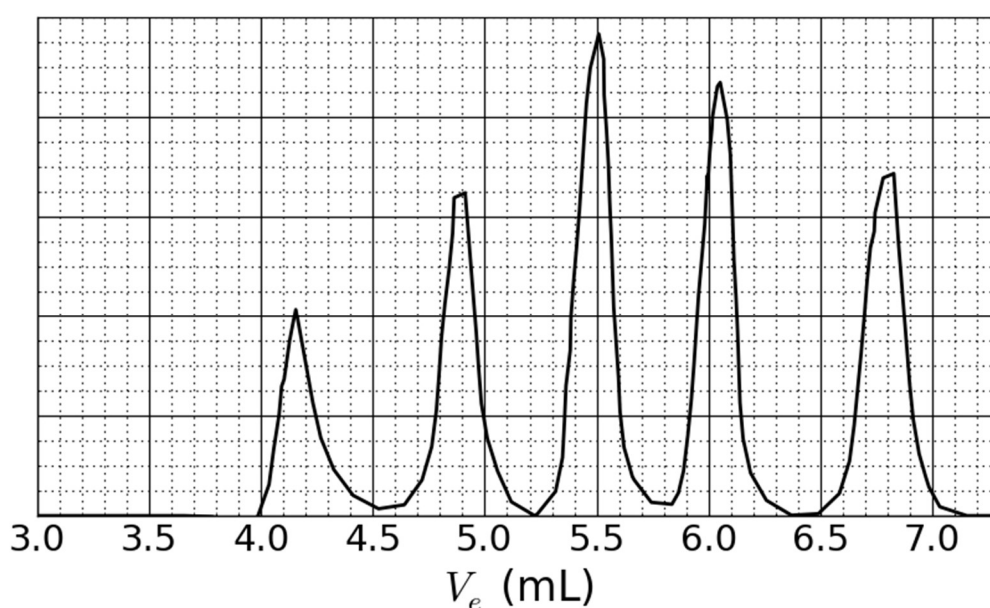
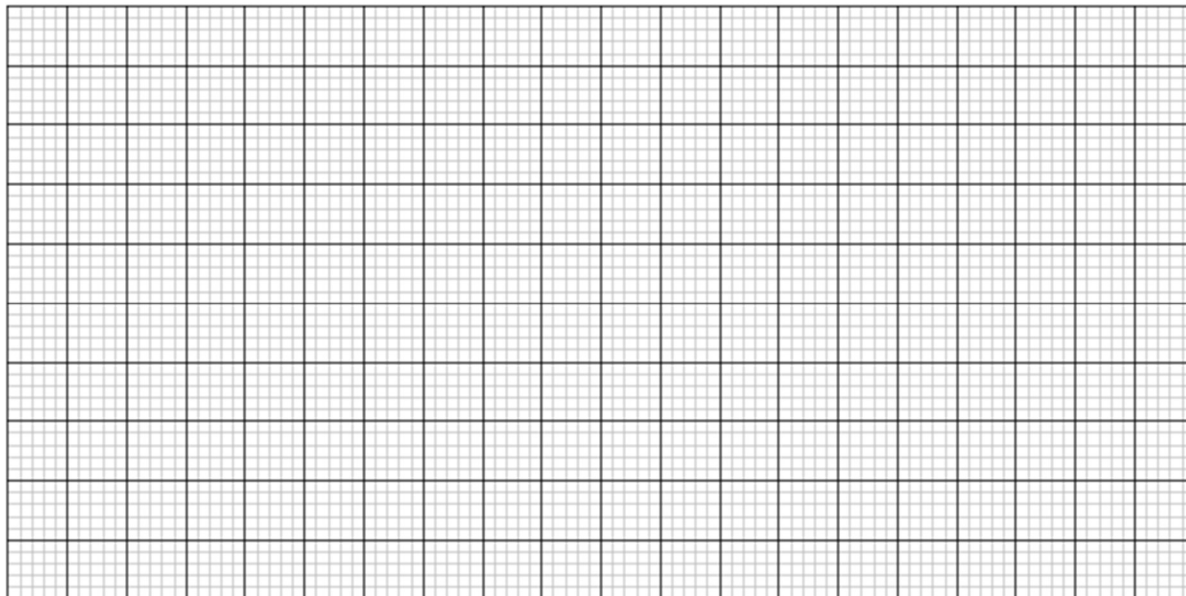


図3 標準高分子混合物の SEC 曲線

図 2 の曲線 X に対応する共重合体の溶出体積 V_e を 答えよ。さらに，図 3 の SEC 曲線を用いて第 2 成分の重合度 m を 見積もれ。計算過程を 詳細に示せ。その際，計算機を用いてもグラフを書いて求めてもよい。

$V_e =$ mL

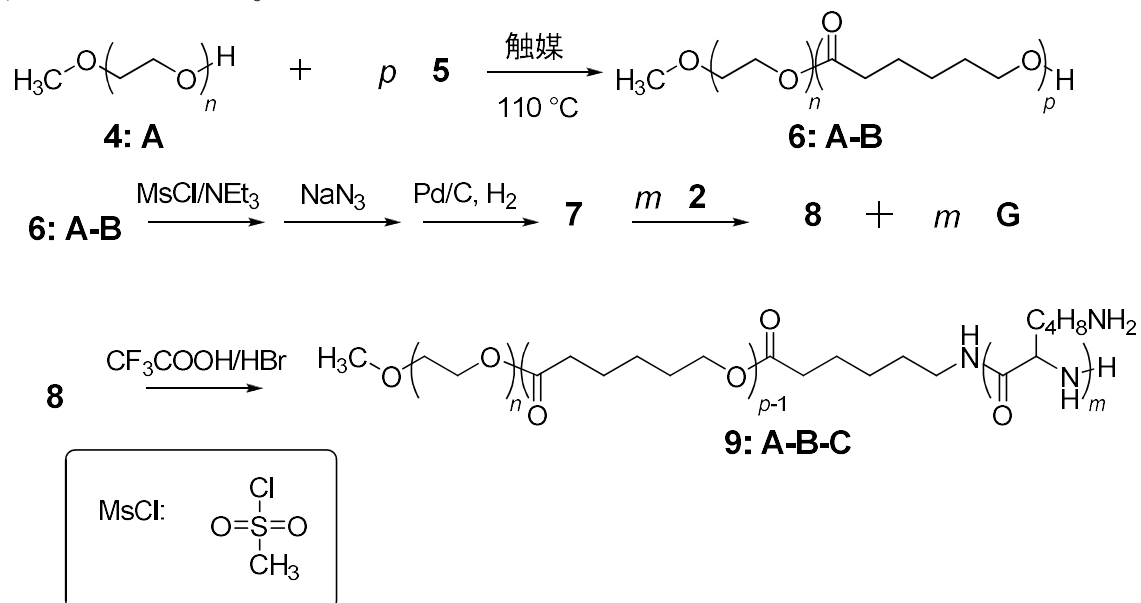


計算過程：

$m =$

トリブロック共重合体の合成

モノマー**5**を用いて中央の構造単位**B**を導入することにより、トリブロック共重合体**9: A-B-C**を合成することができる。この共重合体は、ミセルの形成などにより生物学的に応用することができる。



7. 化合物**5,7,8**の構造式を描け。

5 (**5**は、**6:A-B**以外の生成物が得られないような化合物である)

7 (ただし、**6**→**7**の三段階反応のうち最終段階においてある気体が発生する)

8

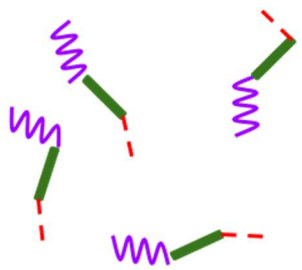
8. 高分子 **9: A-B-C** のような両親媒性ブロック共重合体は、医療用途に応用されている。
 $\text{pH} = 7$ の水中では、自己組織化してミセルを形成し、ドラッグデリバリーのキャリア
 として使用することができる。高重合体の各ブロック **A**, **B**, **C** の性質について適切な
 ものに ☑ を入れなさい。高分子鎖 4 本が会合して形成されるミセルの図を解答欄下部
 の式の右側の空欄の中に 描け。

A:	☐ 疎水的	☐ 親水的
B:	☐ 疎水的	☐ 親水的
C:	☐ 疎水的	☐ 親水的

A 

B 

C 


⇌

理論問題 T7 全体の 6%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	合計
	配点	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	得点												

理論問題 T7 [2]カテナンにおける環の運動

2016 年に「分子機械の設計と合成」に関する研究業績により J.-P. ソバージュ, J. F. ストッダート, B. L. フェリンハの三名にノーベル化学賞が授与された。その業績の一つが, [2]カテナンという二つのインターロックされた環からなる分子である。一つの輪は, 一つのフェナントロリン (二座配位子) を有しており, もう一方の輪は, 二つの配位部位, すなわち, フェナントロリンとテルピリジン (三座配位子) を有している。銅イオンには, それぞれの輪の一つの配位部位が配位している。銅の酸化状態 (+I か +II) によって, 二つの立体配置をとる (図 1)。

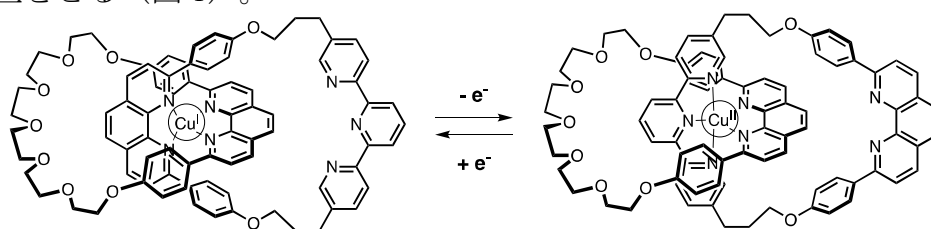
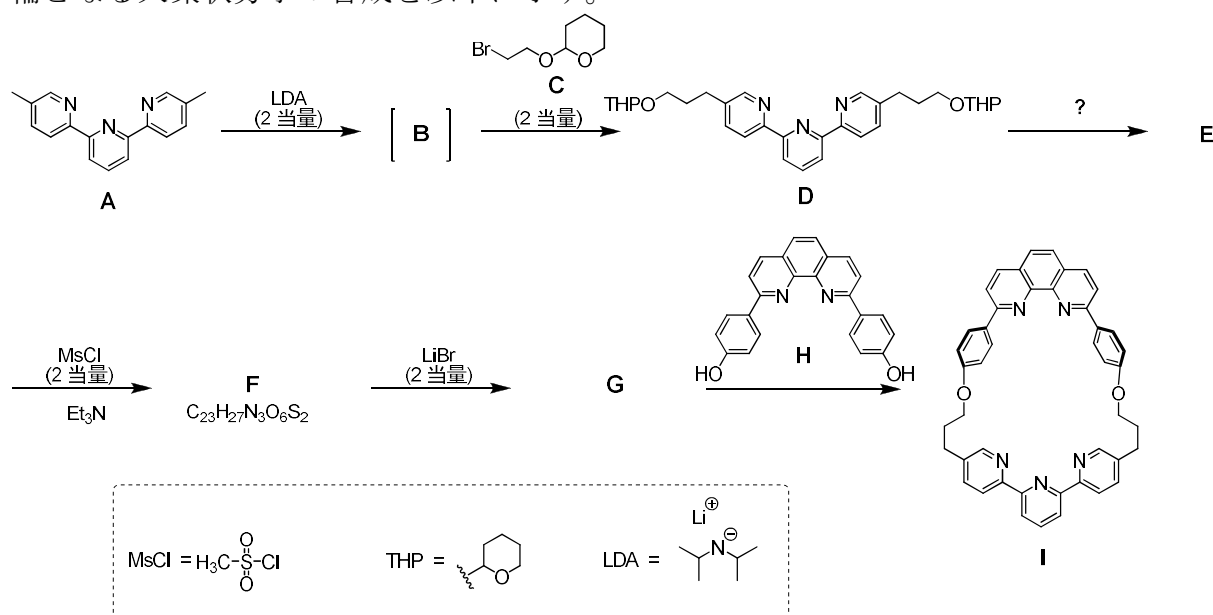


図1 複数の安定構造を持つ [2] カテナン

輪となる大環状分子の合成を以下に示す。



1. **B** の構造式を描け。

B

2. **E, F, G** の構造式を描け。

E
F
G

3. **D** から **E** を合成するのに適した反応条件を下記より選び, ☒ を付けよ。

☐ $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$ ☐ $\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ ☐ $\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{OH}$ ☐ $\text{H}_2, \text{Pd/C}, \text{THF}$

4. 合成戦略において, MsCl を用いるとどのような官能基を導入できるか下記より選び, ☒ を付けよ。

☐ 脱離基 ☐ 保護基 ☐ 不活性基 ☐ 配向基

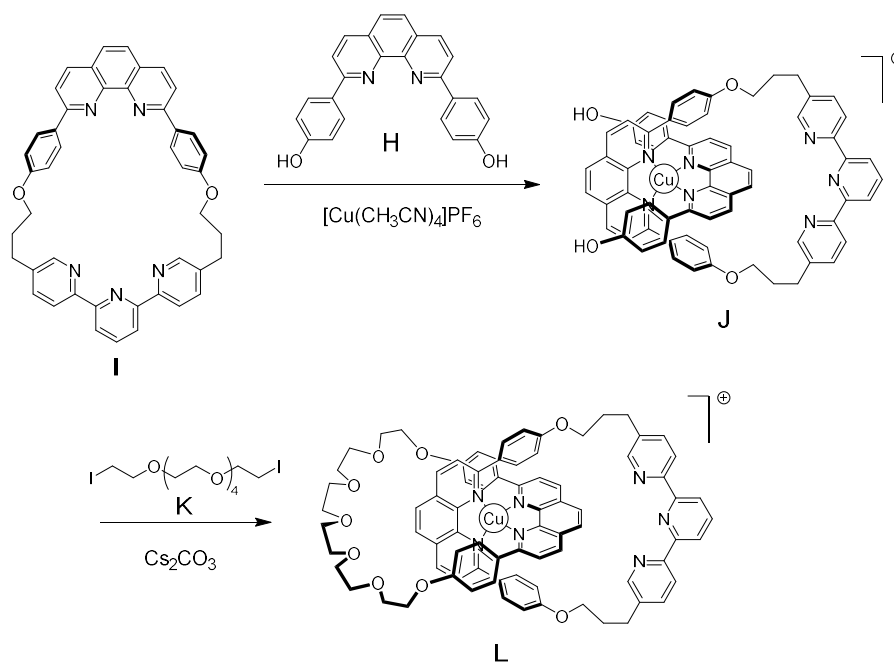
5. **G** はアセトン中, **F** と LiBr との反応により得られる。この反応はどのような反応か, 選択肢より適切なものを一つ選び, ☒ を付けよ。

☐ 親電子芳香族置換反応 ☐ 求核芳香族置換反応 ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応 ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応

6. **F** から **G** を合成する反応における律速段階の遷移状態の構造式を三次元的にわかるように描け。一つの反応中心のみ示せばよい。なお、炭素鎖は **R** 基と略記して表すこと。

遷移状態：

[2]カテナン **L** の合成は、銅錯体のテンプレート効果（鑄型効果）を使って行われる。



7. 基底状態における $\text{Cu}(0)$ の全電子配置を答えよ。さらに錯体 **J** における Cu の酸化数、および錯体 **J** から遊離したときの Cu イオンの全電子配置を答えよ。

Cu(0)の全電子配置:

錯体 J での Cu の酸化数:

錯体 **J** での Cu の全電子配置:

8. **L** における銅イオンの正しい立体構造を選択し、☑を入れよ。銅中心まわりの配位子が理想的な立体構造をとっていると仮定して、結晶場理論に基づく d 軌道の電子準位の分裂の様子を図示せよ。この軌道準位図に電子を充填せよ。この錯体のスピン S の最大値を書け。

錯体 **L** の Cu の立体構造：

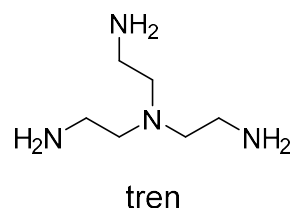
- ☐ 八面体形
- ☐ 四面体形
- ☐ 平面四角形
- ☐ 三方両錐形

d軌道の結晶場分裂および電子充填を表した図:

スピン $S =$

9. 以下に示す化合物の中から，錯体 **L** の銅イオンを除去して金属の配位していない[2] カテナンを得るのに用いることができる化合物を全て選び，☑を入れよ。

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren (構造式右図)



[2]カテナン **L** において，銅イオンは二つの酸化状態，(+I) もしくは (+II)，をとることができる，それぞれの配位圏は異なる配位構造となる（それぞれ四配位，五配位）。

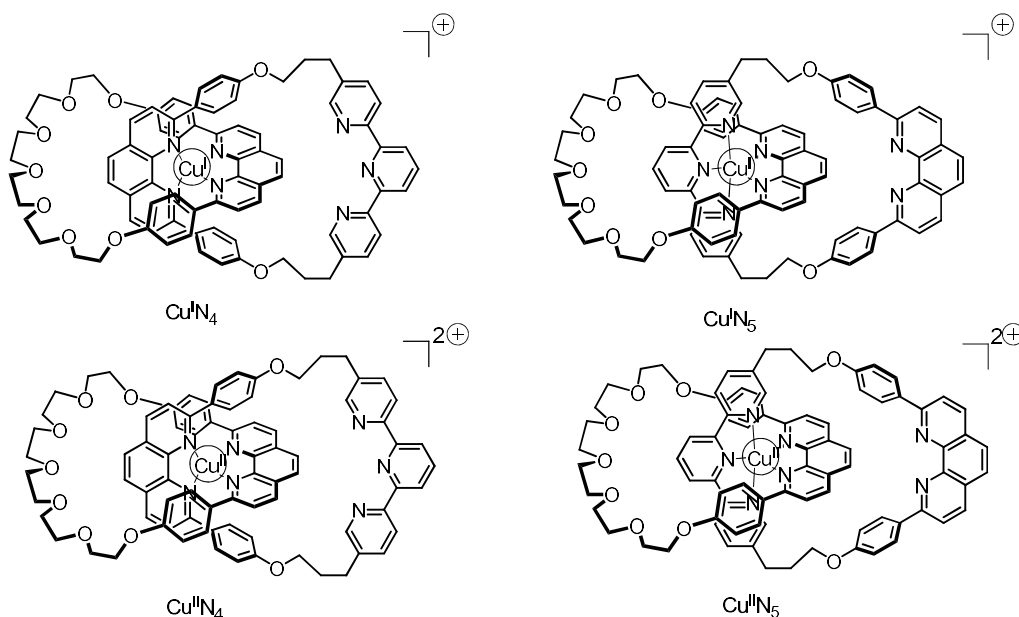


図2 [2]カテナン **L** の取り得る状態

$\text{Cu}(\text{I})$ 錯体の安定性は，その電子構造を希ガスの電子構造と比較することにより推察できる。

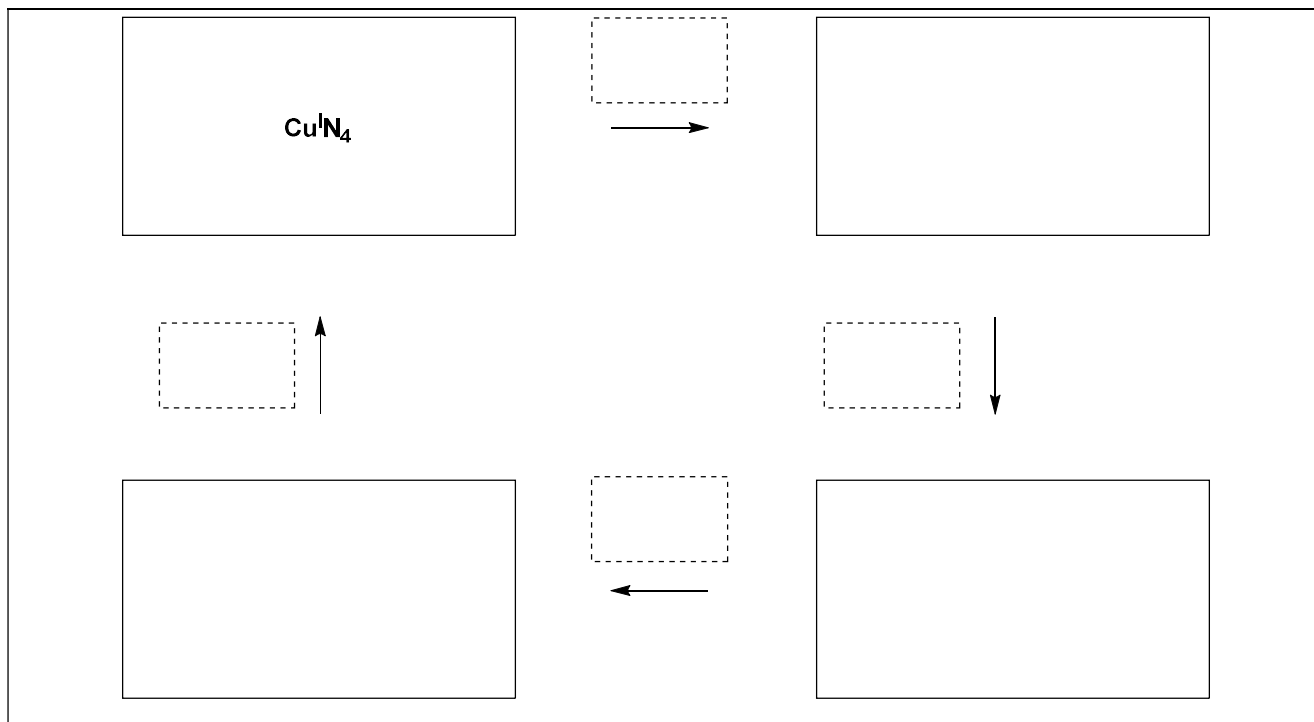
10. 二か所の下線の部分に適切な数字を書き，さらに，二つの□のうち，適切な方に，☑を入れよ。

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 錯体は，金属の配位圏に， _____ 個の電子を持つ。

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 錯体は，金属の配位圏に， _____ 個の電子を持つ。

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 錯体は， $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 錯体よりも ☐ 安定 / ☐ 不安定である。

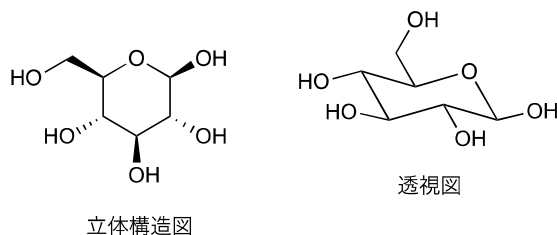
11. 電気化学制御により[2]カテナンの輪を回転させることができる。回転は以下のサイクルによって達成される。図 2 に記された各錯体を表す記号のうち適切なものを、埋まっていない三か所の実線四角枠内に書き込め。さらに、四か所の点線四角枠内に $\circlearrowleft$, $+e^-$, $-e^-$ のいずれかを書き込み、サイクルを完成させよ。ただし, $\circlearrowleft$ の記号は、熱力学的に有利な方向への輪の回転を表している。



理論問題 T8 全体の 6%	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	合計
	配点	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	得点																

理論問題 T8 イノシトールの同定と合成

この問題では、「立体構造図」と「透視図」という用語を用いる。それぞれ、 β -グルコースを次のように表わす図に相当する。



イノシトール類はシクロヘキサン-1,2,3,4,5,6-ヘキサオールのことである。この炭素 6 員環化合物、特に *myo*-イノシトールは、多様な生理作用を示す。

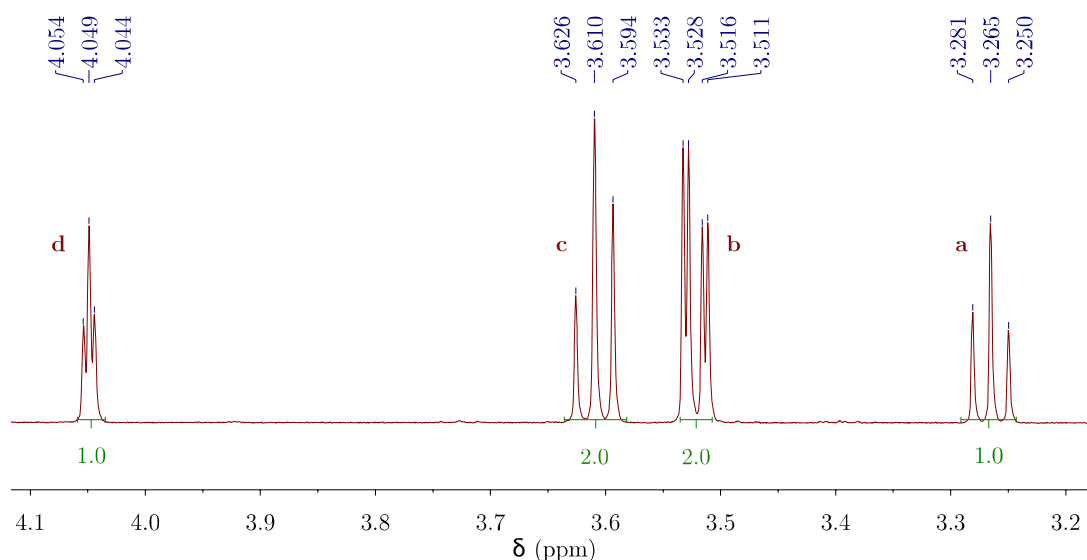
myo-イノシトールの構造

1. イノシトールの構造式を、立体化学を考慮せずに描け。

イノシトールには、エナンチオマーも含めて 9 つの異なる立体異性体がある。

2. 光学活性な立体異性体の両エナンチオマーの立体構造図を描け。

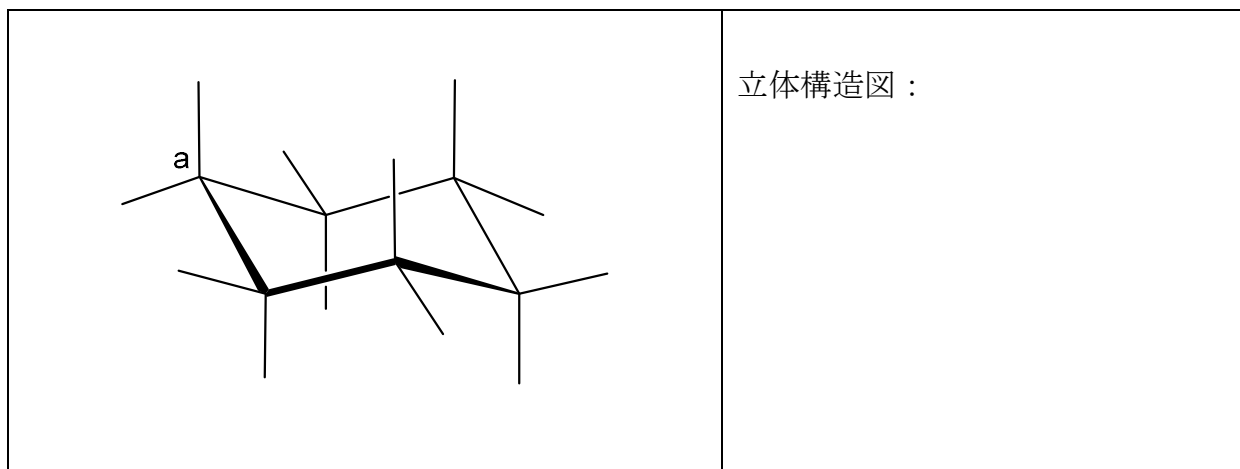
ここでは、イノシトールの中でも特別なもの、*myo*-イノシトールの構造を考えよう。*myo*-イノシトールでは、イス型立体配座（コンホメーション）の一方が明らかに優勢で、その立体配置は ^1H NMR スペクトルで推定することができる。次図は、 D_2O 中で測定した 600 MHz ^1H NMR スペクトルである。*myo*-イノシトール由来のシグナルとして観測されるのはこれだけである。各シグナルの積分値は、それぞれのシグナルの下に示してある。



3. 上記のスペクトルの測定中に *myo*-イノシトールから生じている主な化合物の分子式を書け。ただし、この化合物の ^1H NMR スペクトルに期待されるシグナルの本数は、実際に観測されるスペクトルと一致しなければならない。

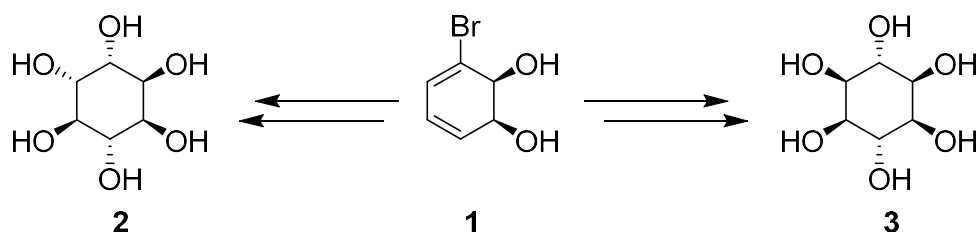
4. ^1H NMR で観測されるシグナルの本数と積分値から、この分子は対称面をいくつもつか、答えよ。

5. *myo*-イノシトールのもっとも安定なコンホメーションの透視図を完成させよ。次に、上記の ^1H NMR スペクトルの各シグナルの記号 (**a**, **b**, **c**, **d**) を用いて、透視図に書いた水素にそれぞれの記号を記入せよ。図を描くときには、炭素 **a** 上の水素が **a** であるとすればよい。さらに、*myo*-イノシトールの立体構造図も描け。



イノシトールの合成

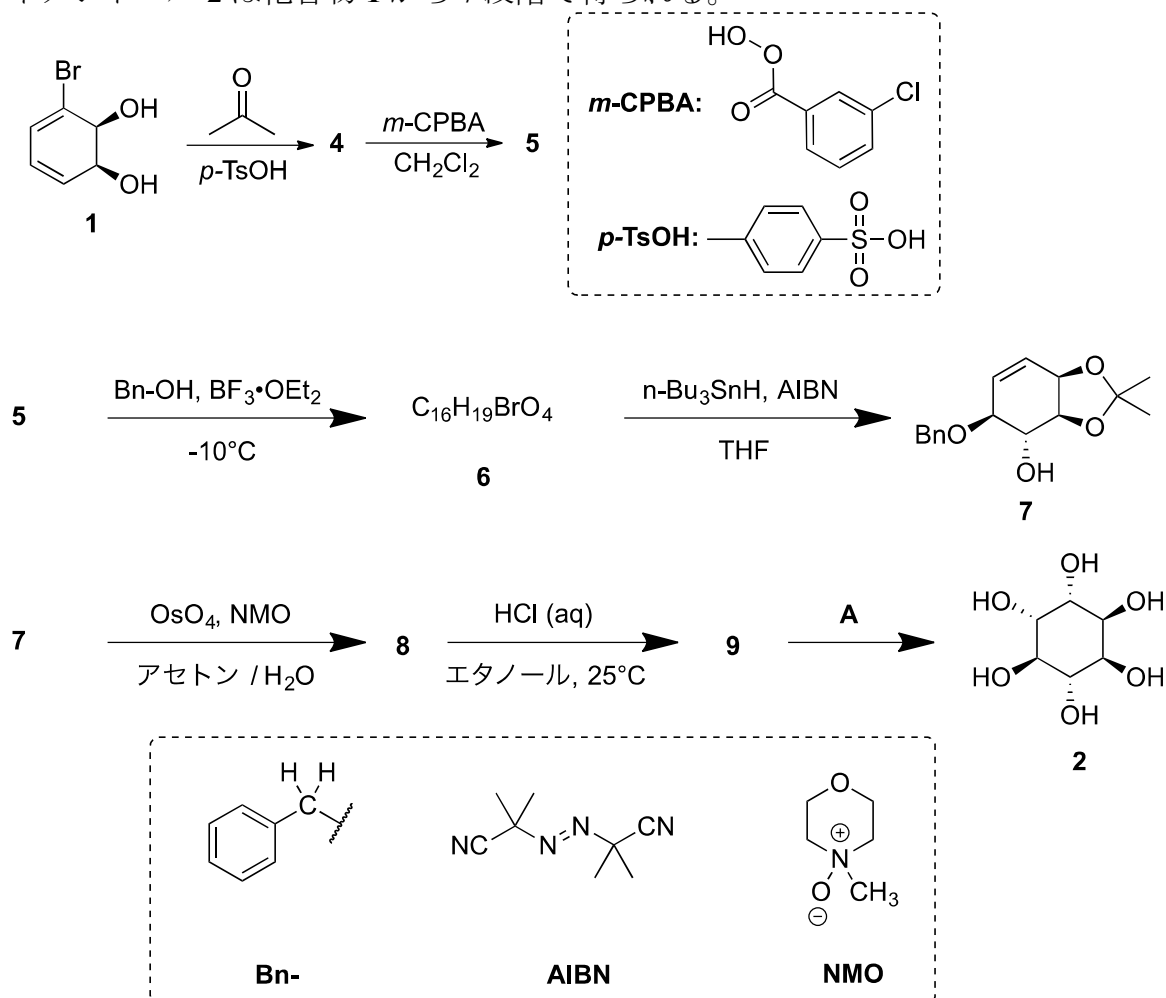
医薬品として利用するには、イノシトールのリン酸エステル類が大量合成できると有用である。ブロモジオール **1** からイノシトール **2** を合成することを考えてみよう。



6. **2** と **3** の間の立体化学的関係を示す用語として適切なものを全て選べ。

- ☐ エナンチオマー
☐ エピマー
☐ ジアステレオマー
☐ アトロプ異性体

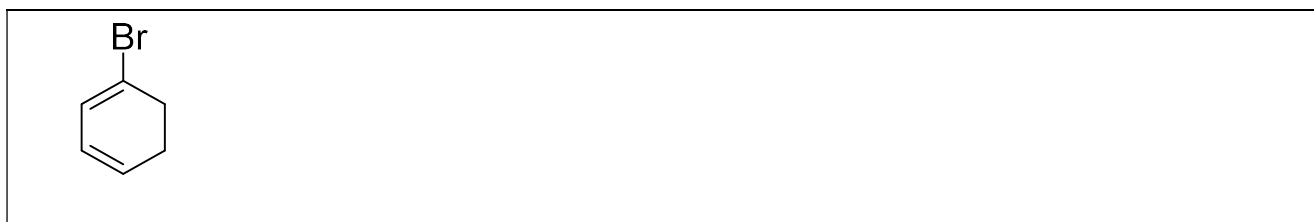
イノシトール **2** は化合物 **1** から 7 段階で得られる。



7. **4** の立体構造図を描け。

4

8. **5** の生成過程では、最も電子密度の高い二重結合で反応が起こる。このことを、1-ブromo-1,3-シクロヘキサジエン (**4** の部分構造である) で考えてみよう。最も電子密度の高い二重結合を丸で囲みなさい。臭素による電子的な効果として考えられるものを全て (効果ごとに別々の構造式を描いて)、適切な矢印を使って表現しなさい。



9. 主なジアステレオマーとして生成した **5** の立体構造図を描け。

5

10. 純粋なエナンチオマーの **1** を用いたとすると、この反応で **5** およびその立体異性体としては全部で何種類の生成物が生じる可能性があるか、その数を答えよ。

11. **5** から **6** への変換では、**6** と分子式の等しいもう一つの生成物 (**6'**) も生成する可能性がある。**6** と **6'** の立体構造図を描け。

6	6'
-----------------	------------------

12. 主なジアステレオマーとして生成した **8** と **9** の立体構造図を描け。

8	9
----------	----------

13. **2** を得るための適切な反応条件 **A** を選べ。

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. もし **1** が臭素を持っていなかったとすると, **2** だけでなく, **2** の立体異性体も得られる。**2** ではない方の立体異性体の立体構造図を描き, **2** との関係として適当なものを選べ。
 ただし, 臭素が無くても, 全ての反応で, **2** が生成するときに対応する化合物が生成し, 反応の立体選択性にも全く影響がないとせよ。

- ☐ エナンチオマー
☐ エピマー
☐ ジアステレオマー
☐ アトロプ異性体

15. **1** から **2** を合成する過程のうち, 保護基や配向基を取り除く過程はどれか, 次の中から適切なものを全て選べ。

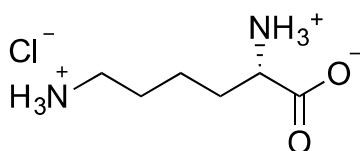
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

理論問題	問題	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	合計
T9	配点	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
全体の7%	得点														

理論問題 T9 レボブピバカインの合成

第1部.

局所麻酔薬のブピバカイン（商品名はマルカイン）は世界保健機構（WHO）の必須医薬品表にも載っている。この薬は現在はラセミ体で使われているが、ブピバカインの一方のエナンチオマーであるレボブピバカインは心毒性が低いことが明らかになっており、したがって、ラセミ体のものよりも安全性が高い。レボブピバカインは天然のアミノ酸であるL-リシンから合成することができる。



L-リシン塩酸塩

1. L-リシン塩酸塩の不斉中心の絶対（立体）配置を決めよ。不斉中心に結合する各置換基に優先順位を割り振ることで、絶対立体配置の根拠を示せ。

絶対配置：	優先順位 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

2. L-リシンの接頭詞 L は相対的な立体配置を表わすものである。次の文の中から正しいものを全て選べ。

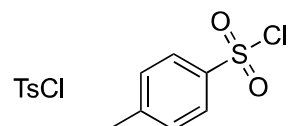
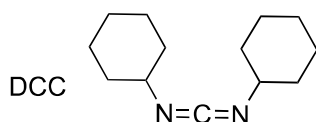
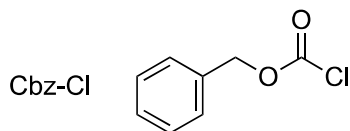
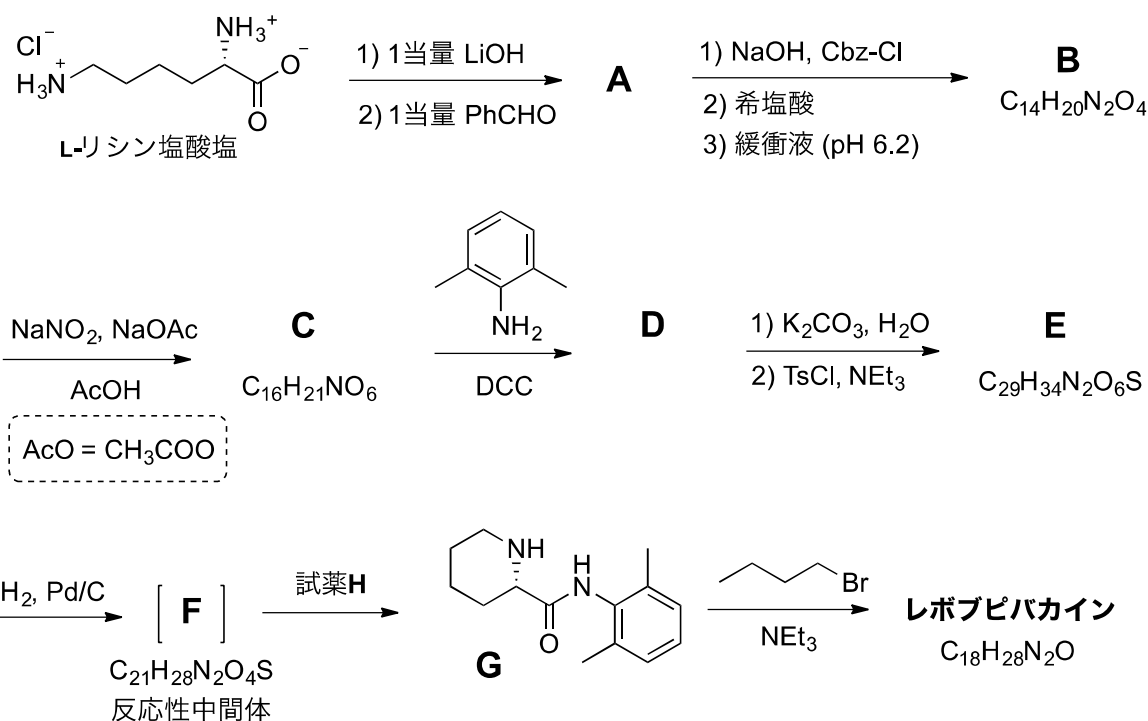
- ☐ 全ての天然 L-アミノ酸は左旋性である
☐ 天然 L-アミノ酸には左旋性のものも右旋性のものもある
☐ 全ての L-アミノ酸は S-体である。
☐ 全ての L-アミノ酸は R-体である。

L-リシンの2つのアミノ基のうち、一方のアミノ基だけを反応させたいということがしばしば起こる。過剰の水酸化物イオンの存在下で L-リシンが Cu^{2+} と塩をつくると、選択的に一方のアミノ基の反応性を抑えることができる。 Cu^{2+} 錯体が生成すると、錯形成に関与しなかった方の NH_2 基だけが反応する。

3. L-リシンは二座配位子として作用し、水酸化物イオンの存在下で、2つのL-リシンが1つの Cu^{2+} イオンに配位する。生成する Cu^{2+} 錯体の構造を描け。

錯体

次にレボブピバカインの合成を示す。この場合、L-リシンは、 Cu^{2+} 塩にしなくても、 Cu^{2+} 塩にしたときと同じアミノ基で反応が起こった。



塩化ベンジルオキシカルボニル N,N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド 塩化 p -トルエンスルホニル

これ以降、上記スキームで用いた略号を用いて解答してもよい。

4. 立体構造を適切に表示して化合物 **A** の構造を描け。

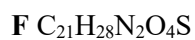
A

5. L-リシンから **A** への変換反応について，正しいものを選べ。

☐ 新たに一方のエナンチオマーが選択的に生成する反応である ☐ 新たに一方のエナンチオマーしか生成しないような反応である ☐ 位置選択的な反応である

6. 立体構造を適切に表示して化合物 **B**～**F** の構造を描け。

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$



7. **C** から **D** への変換反応で, DCC の役割は何か, 適切なものを選べ。

- ☐ アミノ基の保護
- ☐ ヒドロキシ基の保護
- ☐ アミド形成反応の活性化剤

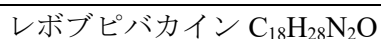
8. この反応で TsCl の役割は何か, 適切なものを選べ。

- ☐ アミノ基を求核置換反応活性にする
- ☐ アミノ基を求電子置換反応活性にする
- ☐ ヒドロキシ基を求核置換反応活性にする
- ☐ ヒドロキシ基を求電子置換反応活性にする

9. 試薬 **H** として利用可能と考えられる試薬を全て選べ。

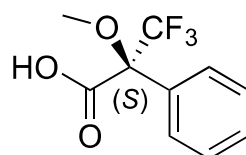
- | | |
|---|-------------------------------------|
| ☐ 希塩酸 | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ 薄い $KMnO_4$ 溶液 | ☐ 薄い NaOH 溶液 |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. 立体構造を適切に表示してレボブピバカインの構造を描け。



第2部.

レボブピバカインを合成するには純粋な L-リシンを使わなければならない。アミノ酸の光学純度を確かめる一般的な方法は、アミノ酸を Mosher 試薬と反応させてアミドとする方法である。(S)の Mosher 試薬の構造を次に示す。



(S)-Mosher試薬

11. L-リシンの α -アミノ基を (S)体の Mosher 試薬と反応させたときに生じるアミドの構造を描け。それぞれの不斉中心における立体化学を明示すること。

12. ラセミ体のリシンを(S)体の Mosher 試薬と反応させたとき、何種類の生成物が生じると考えられるか。ただし、リシンの α -アミノ基だけが反応するものとせよ。

- ☐ 2つのジアステレオマー
☐ 4つのジアステレオマー
☐ ラセミ体（エナンチオマーの等量混合物）
☐ 両エナンチオマーと2つのジアステレオマーで、合わせて4つ

13. リシンを(S)の Mosher 試薬と反応させてから、どのような分析をすればリシンの光学純度（エナンチオマー過剰率）を定量的に決めることができるか、適切なものを全て選べ。

- ☐ NMR スペクトル
☐ HPLC（高速液体クロマトグラフィー）
☐ マススペクトル（質量分析法）
☐ 紫外-可視分光法