



# 解答にあたって

- それぞれの解答用紙の上部の所定の欄に名前と受験番号を記入すること。
- 解答時間は5時間である。
- 与えられたボールペンと計算機だけを使うこと。
- すべての解答は、所定の解答欄に書くこと。それ以外の場所に書いた解答は採点されない。下書きには解答用紙の裏面を使うこともできる。
- 途中の計算式も所定の解答欄に書くこと。いくつかの計算過程を含む問題で、過程を省いて最終的な結果だけを解答すると、それがたとえ正しくても、点は与えられない。
- 数字には適切な単位がなければ意味はない。必要であるにもかかわらず単位を書いていないと大きく減点される。
- STOPの合図があったら、すぐに解答をやめること。直ちにやめない場合は失格になることがある。
- 試験が終了したら、解答を書いた問題用紙を所定の封筒に入れ、自分で封を閉じること。
- 試験監督者の許可があるまで席を立たないこと。
- 問題冊子は24ページ、解答冊子は17ページある。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができる。



## 定数と公式

アボガドロ数:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	気体の状態方程式:	$pV = nRT$
気体定数:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ギブズエネルギー:	$G = H - TS$
ファラデー定数:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \log_e K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
プランク定数:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	ネルンストの式:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \log_e \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
真空中での光速:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	光子のエネルギー:	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
セルシウス温度でのゼロ点:	273.15 K	ランベルト・ベールの式:	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

平衡定数を計算する際は、標準濃度を  $1 \text{ mol L}^{-1}$  として考えよ。どの問題でも、全ての気体は理想気体と考えてよい。



## 周期表と原子量

1 H 1.01	2 He 4.00																
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 24.30	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	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 -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## 問題 1

## 全体の 8%

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	問題 1
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

1894年にレイリー卿は、化学反応で作った窒素（**化学窒素**）の質量が、空気から酸素を除いて作った窒素（**空気窒素**）の質量とは異なることを報告した。これは表1と2に示す通りである。その後、この質量の違いは**空気窒素**にアルゴンが含まれているためであることが分かった。いずれの場合も気体の質量は、容積が分かっているガラス容器に大気圧 ( $1.013 \times 10^5$  Pa)の気体を入れて測定した。

表 1. 容器中の**化学窒素**の質量

一酸化窒素から生成	2.3001 g
一酸化二窒素から生成	2.2990 g
加熱して精製した亜硝酸アンモニウムから生成	2.2987 g
尿素から生成	2.2985 g
低温で精製した亜硝酸アンモニウムから生成	2.2987 g
平均	2.2990 g

表 2. 容器中の**空気窒素**の質量

熱した銅で $O_2$ を除去 (1892 年)	2.3103 g
熱した鉄で $O_2$ を除去 (1893 年)	2.3100 g
鉄(II)塩の水和物で $O_2$ を除去 (1894 年)	2.3102 g
平均	2.3102 g

- a) レイリーが**化学窒素**の平均質量を測定するために使った容器の容積  $V$  [ $m^3$ ]を計算せよ。ただし、**化学窒素**は窒素のみからなり、測定時の温度は  $15.0$  とする。
- b) レイリーが測定した**空気窒素**に含まれるアルゴンのモル分率  $x$ を求めよ。ただし、**空気窒素**はアルゴンと窒素のみから構成されていると仮定する。計算には**空気窒素**の平均質量と**化学窒素**の平均質量を使うこと。

1895年の同じ頃、ラムゼーとクレーベは別々に、クレーバイト（酸化ウラン・鉛酸化物・トリウム酸化物・希土類酸化物、その他様々な含ウラン鉱物を含む鉱石）中にヘリウムを発見した。この鉱石から取り出された気体は 588 nm 付近にスペクトル線（図 1 中の  $D_3$ ）を示した。このスペクトル線は 1868 年に起きた皆既日食の時に観測した太陽のプロミネンス（紅炎）ですでに観測されていたものであり、よく知られているナトリウムのスペクトル線  $D_1$  と  $D_2$  の近くに見られた。

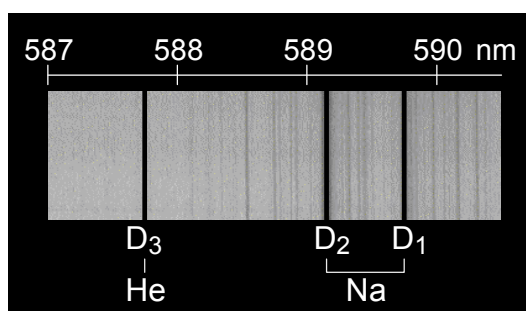


図 1 588 nm 付近のスペクトル線

c) 図 1 に示すヘリウムの  $D_3$  線の波長から、対応する光子のエネルギー  $E$  [J] を計算せよ。

図 2 はヘリウムの原子軌道のエネルギー準位図である。分光原理からは矢印で示された遷移のみが「許容」されている。

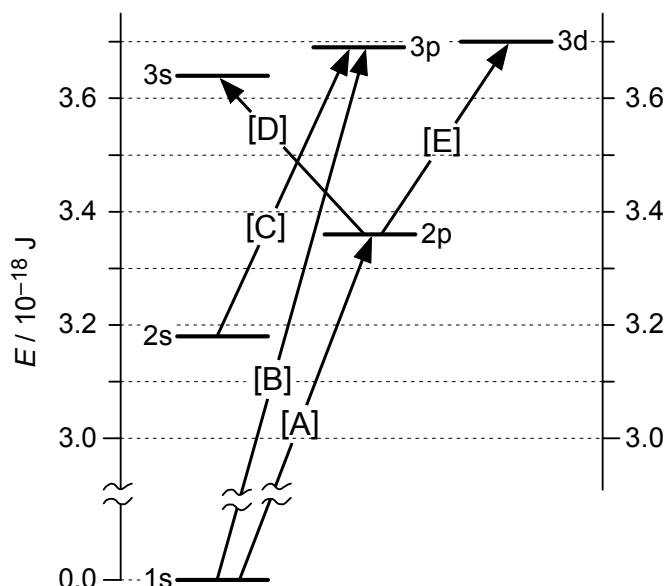
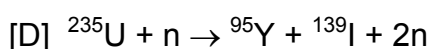
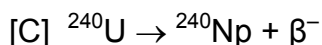
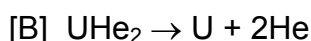
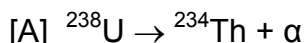


図 2 2 個ある電子のうち一方の電子が  $1s$  軌道に留まっているときの、ヘリウム原子軌道のエネルギー準位図

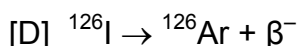
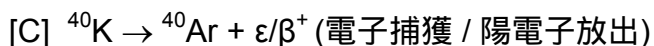
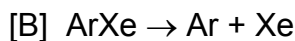
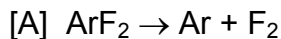


- d) ヘリウムのD<sub>3</sub>線に対応する遷移を、図2中の遷移[A]から[E]の中から選択し、一つだけチェックせよ。
- e) クレーバイト中でヘリウムが生成する反応式として適切なものを、次の[A]から[D]の中から選択し、一つだけチェックせよ。



アルゴンはマラコンなどの鉱石中でも生成する。

- f) 鉱石からアルゴンが得られる反応式として適切なものを次の[A]から[D]の中から選択し、一つだけチェックせよ。



アルゴンとヘリウムが単原子気体であることを明らかにするためには、定圧比熱と定積比熱の比(比熱比  $\gamma = C_p / C_V$ )を求めればよい。単原子気体の比熱比  $\gamma$  は厳密に  $5/3$  ( $1.67 \pm 0.01$ )である。この比熱比  $\gamma$  は音速  $v_s$  の測定から求めることができる。音速  $v_s$  は音の振動数  $f$  と波長  $\lambda$  の積であり、気体定数  $R$ 、絶対温度  $T$ 、モル質量  $M$  を使って次式のように表せるので、音速  $v_s$  から比熱比  $\gamma$  を求めることができる。

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

ある未知の気体について大気圧( $1.013 \times 10^5$  Pa)下、温度  $15.0$  で測定したところ、音の振動数が  $f = 3520$  Hz ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ) のとき波長は  $\lambda = 0.116$  m であった。この条件下で気体の密度は  $0.850 \pm 0.005$  kg  $\text{m}^{-3}$  であった。



- g) この気体試料のモル質量  $M$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] を計算せよ。
- h) この気体試料の比熱比  $\gamma$  を計算せよ。
- i) この気体として適切なものを次の[A] から [D]の中から選択し、一つだけチェックせよ。

[A] HCl

[B] HF

[C] Ne

[D] Ar

## 問題 2

## 全体の 6%

2a	2b	2c	2d	2e	問題 2
4	4	4	3	5	20

### ハロゲン化アルカリ金属の結晶構造

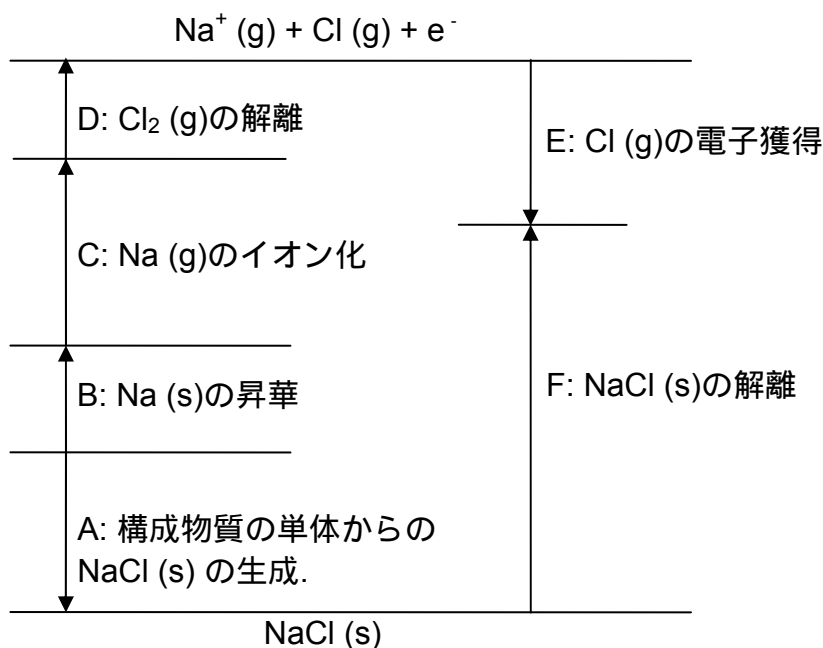
イオン結晶では、一般に陰イオンの作る最密充填構造の隙間に陽イオンが配置する。塩化ナトリウムのようなイオン結晶の構造は、陽イオンが最近接の陰イオンとすき間なく接することにより安定となる。

- a) 塩化ナトリウム結晶では、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の両イオンがそれぞれ面心立方格子となる。塩化ナトリウム結晶の単位格子内に含まれる $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の数を求めよ。また、それぞれのイオン配位数を求めよ。
- b) 塩化ナトリウム結晶中の、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ のイオン半径はそれぞれ 0.102 nmと 0.181 nmである。塩化ナトリウム結晶の密度 $[\text{kg m}^{-3}]$ を計算せよ。

### ボルン ハーバーサイクルと格子エンタルピー

塩化ナトリウムのようなイオン結晶では、気体状のイオンからの格子生成エンタルピーは非常に大きく、エントロピー変化の影響は小さい。従って、ボルン ハーバーサイクルを使ってエンタルピーのデータから格子生成エンタルピーを計算することができる。

- c) 下の図は $\text{NaCl}$ のボルン ハーバーサイクルである。図中の記号「g」は「気体」を示し、「s」は「固体」を示す。AとFの過程に対応する化学反応式を示せ。







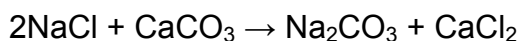
- d) 上記のボルン ハーバーサイクルの各過程のエンタルピーの値は次表のようになる。これらの値を使ってNaClの格子生成エンタルピー [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]を計算せよ。

NaCl (s)の生成	Na (s)の昇華	Na (g)のイオン化	Cl <sub>2</sub> (g)の解離	Cl (g)の電子獲得
$-411 \text{ kJ mol}^{-1}$	$109 \text{ kJ mol}^{-1}$	$496 \text{ kJ mol}^{-1}$	$242 \text{ kJ mol}^{-1}$	$-349 \text{ kJ mol}^{-1}$

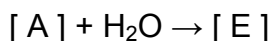
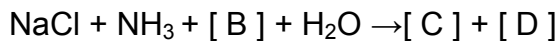
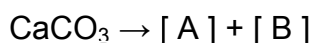
### アンモニアソーダ法(ソルベー法)による炭酸ナトリウムの合成

炭酸ナトリウム(ソーダ)はガラス、医薬品、アルカリ洗剤などを製造する原料である。

- e) アンモニアソーダ法の全反応過程は次のように示される。



塩化ナトリウムと炭酸カルシウムがこのように直接反応することはない。この過程は次に示すようにアンモニア生成を含む5つの反応過程からなる。



ここで  $\Delta$  は加熱を示す。上記の反応中の空欄[A]–[E]に適切な化学式を入れよ。



## 問題 3

## 全体の 7%

3a	3b	3c	3d	問題 3
2	3	1	3	9

化学的酸素要求量(COD)は試料溶液に含まれる有機物などの被酸化剤(酸化される物質)の量を示し、海水、湖水、沼地などの水質を表すのに用いられる。例えば水道水の COD は  $1 \text{ mg L}^{-1}$  以下におさえられている。1 L の試料溶液を強酸化剤と反応させたときに酸化剤が受け取る電子の量を、同じ量の電子を受け取るのに必要な  $\text{O}_2$  の質量(mg)に換算して COD ( $\text{mg L}^{-1}$ )を表す。例えば次のような測定操作によって COD を求める。

\*\*\*\*\*

### 分析操作

1.00 L の試料溶液を十分な量の硫酸で酸性条件にし、硝酸銀水溶液を加えて塩化物イオンを除去した。この試料溶液に  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の過マンガン酸カリウム水溶液  $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$  を加え 30 分間加熱しながら混ぜた。さらに標定された  $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  シュウ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  or  $\text{NaOOC-COONa}$ )水溶液  $1.00 \times 10^{-1} \text{ L}$  を加えてよく混ぜた。未反応のシュウ酸イオンを  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ  $3.00 \times 10^{-2} \text{ L}$  を要した。

\*\*\*\*\*

- a) 過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの酸化還元反応の化学反応式を書け。
- b)  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の過マンガン酸カリウム水溶液  $1.00 \times 10^{-3} \text{ L}$  が酸化する被酸化剤とちょうど同じ物質量の被酸化剤を酸化する  $\text{O}_2$  の量(mg)を計算せよ。



c) 塩化物イオンを除去する理由として最も適切なものを次の選択肢の中から選べ。

[A] 塩化物イオンの一部は過マンガン酸カリウムと反応するので、COD 測定結果に誤差を生じる。

[B] 塩化物イオンの一部はシュウ酸ナトリウムと反応するので、COD 測定結果に誤差を生じる。

[C] 塩化物イオンの一部は試料溶液中の有機化合物と反応するので、COD 測定結果に誤差を生じる。

[D] 滴定中に色がついて、COD 測定結果に誤差を生じる。

d) 上記の分析操作から求められる試料溶液のCOD ( $\text{mg L}^{-1}$ )を計算せよ。



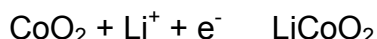
## 問題 4

## 全体の 6%

4a	4b	4c	4d	問題 4
2	3	2	1	8

充電可能なリチウムイオン電池は日本で開発された。

リチウムイオン電池の標準起電力は 3.70 V である。この問題では、カソードの半反応は



であり、アノードの半反応は



であると仮定する。

- a) 全電池反応の反応式を書き、標準反応ギブズエネルギー  $[\text{kJ mol}^{-1}]$  を計算せよ。
- b) この電池の電極には、 $\text{LiCoO}_2$  とグラファイト (C) が用いられている。 $\text{LiCoO}_2$  電極とグラファイト電極の最初の質量がそれぞれ 10.00 g であったとすると、完全に充電されたときと完全に放電したときのアノードの質量は、それぞれ何gか計算せよ。
- c) このリチウムイオン電池が生み出すことのできる最大エネルギーは、電池の単位質量  $[\text{kg}]$  当たり何kJか計算せよ (この値をエネルギー密度という)。ただし、カソード物質とアノード物質のモル比は反応が完結するのに過不足のない値になっていて、2つの電極の質量の合計は電池全体の質量の 50% を占めるものとする。ちなみに、自動車に用いられる鉛蓄電池のエネルギー密度は、約  $200 \text{ kJ kg}^{-1}$  である。
- d) リチウムイオン電池では、電解液に水を使うことができないので、水の代わりに有機溶媒が用いられる。もし電解液に水が含まれていると、発生する気体の化学式を書け。

## 問題 5

## 全体の 7%

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	問題 5
1	1	2	2	3	4	5	18

ある原子 X がイオン化エネルギー以上の光子エネルギーをもつ電磁波を吸収したとき、その原子はイオン化され、イオン  $X^+$  が生成し、同時に電子（光電子と呼ばれる）が放出される。この過程においては、図 1 に示すようにエネルギーが保存される。すなわち、

$$\text{光子エネルギー} (h\nu) = X \text{ のイオン化エネルギー} (IE) + \text{光電子の運動エネルギー}$$

たとえば  $H_2$  のような分子が短波長の光を吸収すると、光電子が放出されるだけでなく、さまざまな振動準位にある（さまざまな振動エネルギーをもつ） $H_2^+$  イオンが生成する。光電子スペクトルは、光電子の数を光電子の運動エネルギーに対してプロットしたものである。図 2 は、最低振動準位にある  $H_2$  を 21.2 eV の単色光で励起したときの光電子スペクトルである。6.0 eV 以上には光電子は検出されない。eV はエネルギーの単位であり、1 eV は  $1.6 \times 10^{-19}$  J に等しい。

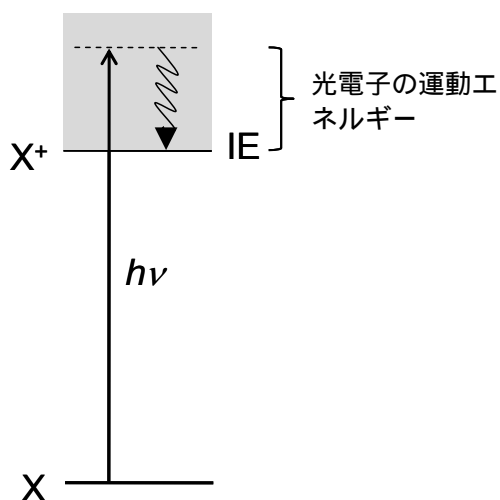


図 1. 光電子スペクトルの模式図

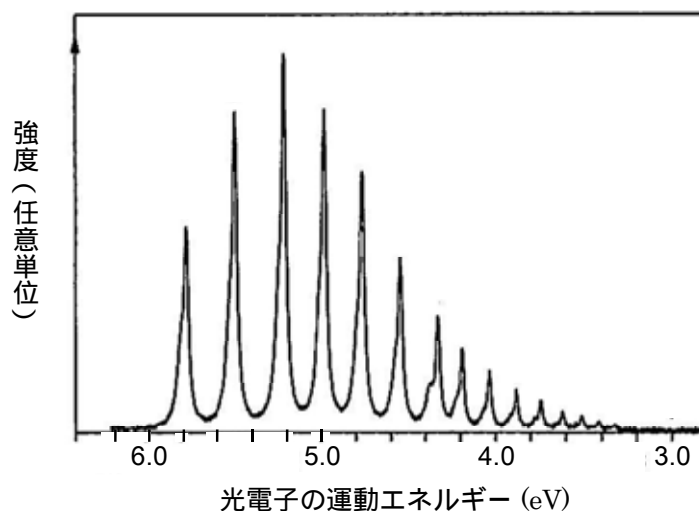


図 2.  $H_2$  の光電子スペクトル。入射光の光子エネルギーは 21.2 eV である。

- a-1)  $H_2 (v = 0)$  と  $H_2^+ (v_{\text{ion}} = 0)$  のエネルギー差  $\Delta E_{A1}$  (eV) を小数点以下 1 桁目まで求めよ。v と  $v_{\text{ion}}$  はそれぞれ  $H_2$  と  $H_2^+$  の振動準位を表す量子数である。
- a-2)  $H_2^+ (v_{\text{ion}} = 0)$  と  $H_2^+ (v_{\text{ion}} = 3)$  のエネルギー差  $\Delta E_{A2}$  (eV) を小数点以下 1 桁目まで求めよ。



- b) 水素原子の電子励起状態のエネルギー準位  $E_n^H$  は、次式で与えられる。

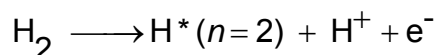
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

ここで、 $n$ は主量子数、 $Ry$ はエネルギーの単位をもつ定数である。水素原子の  $n=1$  から  $n=2$  への励起エネルギーは  $10.2 \text{ eV}$  である。水素原子のイオン化エネルギー  $E_B$  (eV) を小数点以下1桁目まで求めよ。

- c)  $H_2(v=0)$  から電子的に励起された水素原子  $H^*(n=2)$  を2つ生成する際に最低必要なエネルギーの値(しきい値)は、実験によって  $24.9 \text{ eV}$  と求められている。 $H_2$  の結合エネルギー  $E_C$  (eV) を小数点以下1桁目まで求めよ。

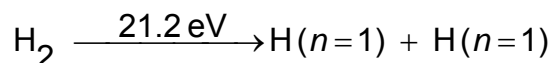
- d) エネルギーサイクルを考えて、 $H_2^+$  の結合エネルギー  $E_D$  (eV) を小数点以下1桁目まで求めよ。もし、上の問題で  $E_B$  と  $E_C$  の値を求められなかった場合には、これらの値として、それぞれ  $15.0 \text{ eV}$  と  $5.0 \text{ eV}$  を用いよ。

- e) 次式の解離を伴うイオン化に要するエネルギーのしきい値  $E_E$  (eV) を小数点以下1桁目まで求めよ。



もし、上の問題で  $E_B$  と  $E_C$  の値を求められなかった場合には、これらの値として、それぞれ  $15.0 \text{ eV}$  と  $5.0 \text{ eV}$  を用いよ。

- f)  $H_2$  が  $21.2 \text{ eV}$  の単色光を吸収すると、次式のような解離が起こる。



このとき、2つの水素原子は同じ速さで反対方向に飛んでいく。上の反応で生成した水素原子の速さ  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) を計算せよ。もし、上の問題で  $E_C$  の値を求められなかった場合には、その値として  $5.0 \text{ eV}$  を用いよ。



## 問題 6

全体の 6%

6a	6b	6c	6d	問題 6
5	4	6	11	26

ここに A、B、C、D の 4 種の有機化合物がある。A、B、C、D はいずれも  $C_8H_{10}O$  の分子式を持つ異性体であり、いずれもベンゼン環を持っている。A、B、C、D についての以下の記述を読み、続く質問に答えよ。光学異性体がある場合にはすべての構造式を答えよ。間違った異性体を答えた場合には減点となることに注意せよ。

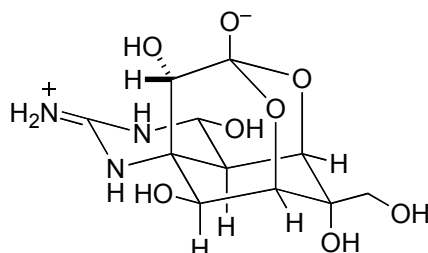
- A、B、C を試験管に取り、(1) 室温で金属ナトリウムの小片を加えたところ、C の場合だけ水素ガスの発生が認められた。
  - C と D にそれぞれ塩化鉄(III)水溶液を加えたところ、C では色の変化が見られなかったが、D では強く着色した。
  - A に (2) 過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱し、反応混合物を酸性にして生成物を単離したところ安息香酸が酸化生成物として得られた。
  - (3) ベンゼン環上の水素原子のうちの 1 つを塩素原子に入れ替えることを想定した。 この時、B では 1 塩素化物として 4 種の構造異性体が考えられるのに対して、D では 1 塩素化物は 2 種しか考えられない。
  - 触媒を用いて C と D のベンゼン環を水素化したところ、飽和のアルコール（複数であることもある）が得られた。C から得られた飽和アルコールには不斉炭素がないが、D から得られた飽和アルコールには不斉炭素があることが分かった。
- a)  $C_8H_{10}O$  の分子式とベンゼン環を持つすべての異性体のうち、下線(1)の操作で水素ガスを発生しない全ての異性体の構造式を書け。 なお、金属ナトリウムの小片は、液体試料の場合は溶媒を用いずに加えており、固体試料の場合には非プロトン性の溶媒に十分高い濃度で溶解してから加えている。
- b)  $C_8H_{10}O$  の分子式とベンゼン環を持つすべての異性体のうち、下線(2)の操作で安息香酸を与える全ての異性体の構造式を書け。
- c)  $C_8H_{10}O$  の分子式とベンゼン環を持つすべての異性体のうち、下線(3)のように想定した時に 1 塩素化物として 4 種の構造異性体を考えることができる異性体の全ての構造式を書け。
- d) A、B、C、D の構造式を書け。もしいくつかの異性体が考えられるのであれば、その全ての構造式を書くこと。

## 問題 7

全体の 7%

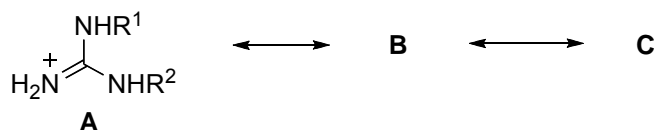
7a	7b	7c	7d	問題 7
4	9	6	5	24

フグは日本では高級食材である。その内蔵（特に卵巣と肝臓）は猛毒のテトロドトキシンを含むので、ときおりフグによる食中毒が発生する。テトロドトキシン（1）についての研究は 20 世紀の初頭から行われ、その構造は 1964 年に明らかにされた。



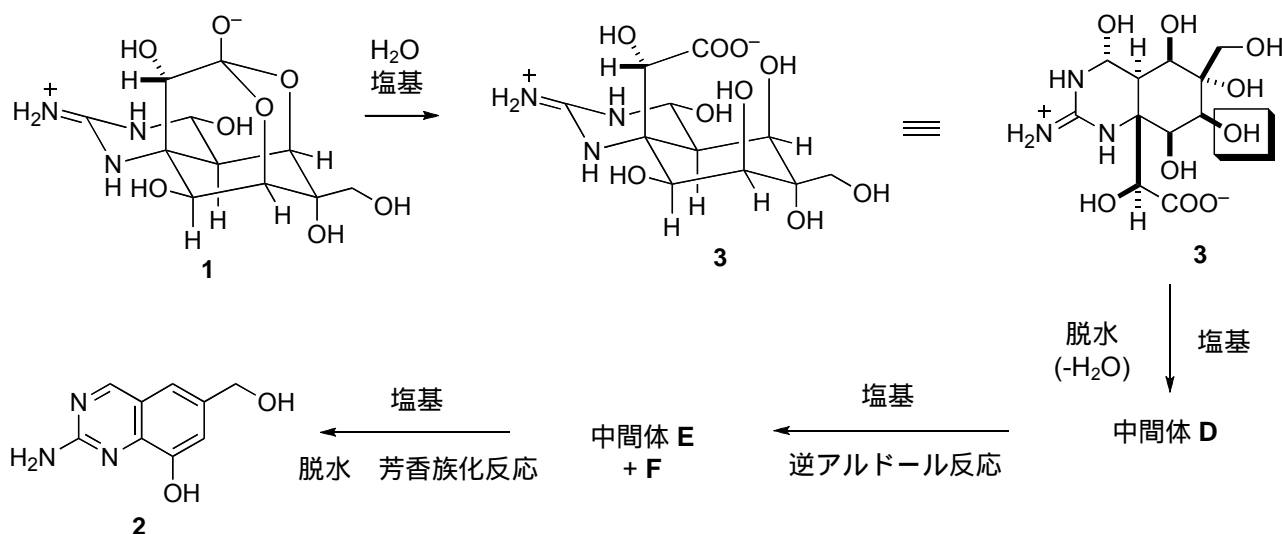
テトロドトキシン (1)

- a) テトロドトキシンの中のグアニジン基は強い塩基性を示す。それは、グアニジン基がプロトン化されることで生じるグアニジウムイオンAが、次のような共鳴によって安定化されているからである。2つの共鳴構造式BおよびCを書け。

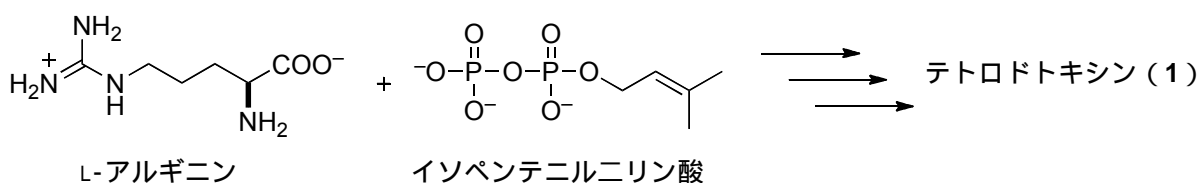




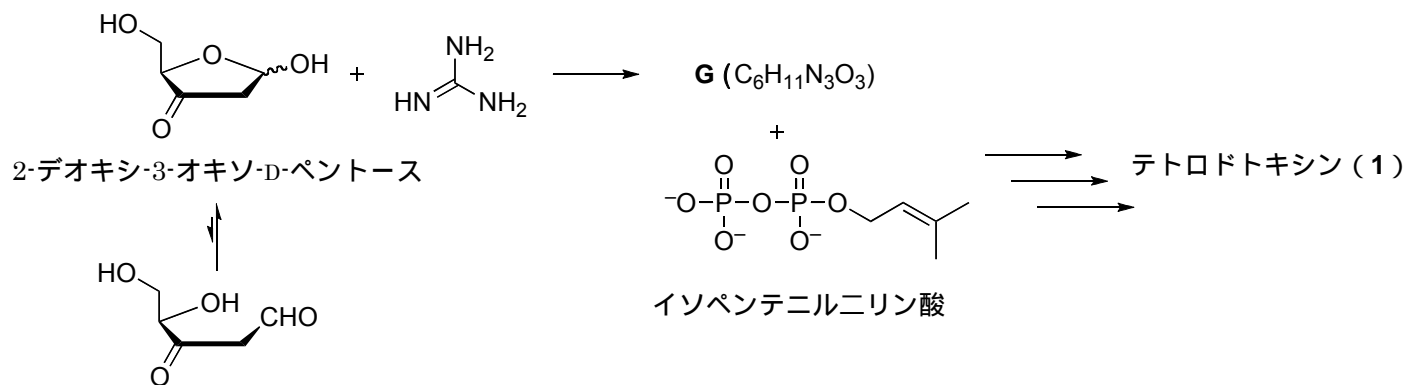
- b) テトロドトキシンの構造を明らかにする研究の過程で、テトロドトキシンをを用いた多くの反応が行われた。テトロドトキシン **1** をエタノール中で水酸化カリウムと加熱したところ、キナゾリン誘導体 **2** が生成した。このことから、テトロドトキシンの構造についての重要な情報が得られた。**2** が生成する反応機構は次のように考えられる。まず、テトロドトキシンが加水分解されカルボン酸塩 **3** となる。次に、塩基の作用によって、棒でかこったヒドロキシ基が脱離し、中間体 **D** を与える。続いて、**D** の逆アルドール反応によって炭素-炭素結合が切断され、中間体 **E** が **F** と共に生成する。最後に、**E** から脱水を伴う芳香族化反応が起こり、キナゾリン誘導体 **2** が生成する。この反応機構で想定された中間体 **D** と **E**、および、**F** の構造を書け。



- c) テトロドトキシンの生合成経路にはいまだに不明確な点があるが、テトロドトキシンはL-アルギニンとイソペンテニルニリン酸から生合成されているのではないかと提案されている。テトロドトキシンの中の炭素のうち、L-アルギニンに由来すると考えられる全ての炭素を丸で囲め。



- d) 1990年代には、テトロドトキシンの別の生合成経路が提案された。まず2-デオキシ-3-オキソ-D-ペントースとグアニジンの縮合によって環状グアニジン部位を持つ中間体**G** (分子式 $C_6H_{11}N_3O_3$ )が生成する。テトロドトキシンは中間体**G**とイソペンテニルリン酸から生合成されているのではないかと考えられたのである。この反応機構で想定された中間体**G**の構造を、立体化学を明示して書け。



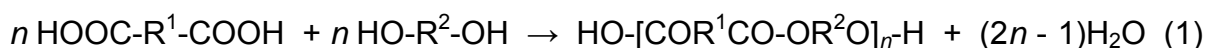


## 問題 8

## 全体の 6%

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	問題 8
2	4	3	4	7	20

二官能性分子どうしのエステル化反応を行なうと、式(1)に示すような重縮合反応（しばしば縮合重合と呼ばれる）によって、典型的な直鎖ポリマーが得られる。重合条件と重合方法を制御するとポリマー鎖の長さ、すなわち平均重合度 $X$ （この場合ならば、 $X = 2n$ であることに注意せよ）が決まる。 $X$ （もちろん $n$ も）は平均値であるので、 $X$ は一般には整数にならず、小数点以下の数字を持つ値となる。



$X$ は官能基（ここでは-COOH と-OH）が消費された割合から決めることができる。反応率  $p$  を  $p = (N_0 - N) / N_0 (\leq 1)$  と定義しよう。ここで、 $N_0$  は重合開始前の官能基の個数で、 $N$  は重合した後の官能基の個数である。

ジカルボン酸の分子（**A**）とジオールの分子（**B**）のそれぞれの官能基を表すのに、添え字“**A**”と“**B**”を用いて、 $N_{A0}$ 、 $N_{B0}$ 、 $N_A$ 、 $N_B$ のように表わすことにしよう。つまり、 $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$  で  $N = N_A + N_B$  である。最初に用いた官能基の数が  $N_{A0} \leq N_{B0}$  のように異なる時には、 $X$  は  $p_A$  と  $r$  を用いて式(2)のように表わされる。ここで、 $r = N_{A0} / N_{B0} (\leq 1)$  および  $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$  である。

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

もし  $r = 1$  であれば、 $p_A$  は  $p$  と等しくなり、式(2)はカローザスの式に一致する。

a) **等量（物質量）のアジピン酸（ヘキサン二酸）とヘキサメチレンジアミン（ヘキサン-1,6-ジアミン）の重縮合によってナイロン-6,6 の試料を調製した。**

a-1) ここで得られたナイロン-6,6 の化学構造式を書け。【注意：等量（物質量）の混合物から重縮合を始めた時、末端の官能基は何になるだろうか？】

a-2) ここで得られたナイロン-6,6 の平均分子量  $M$  が  $5507.25 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$  であった時、平均重合度  $X$  の値を小数点以下 2 桁目まで求めよ。

a-3) この  $M = 5507.25$  のナイロン-6,6 を得るには、 $p$  の値はいくつに達していなければならないか。小数点以下 5 桁目まで求めよ。もし a-2 で数字が得られなかったのであれば、その代わりに 52.50 を用いて解答せよ。



b) 36.54 gのアジピン酸（ヘキサン二酸）と重量不明（ $W$  g）のブタン-1,4-ジオールの混合物から重合を行ない、分子量の制限されたポリエステル（オリゴエステル）を調製した。 $p_A \rightarrow 1$ の条件では、ブタン-1,4-ジオール由来のユニットがポリマー鎖の両端についている $X = 11.00$ のオリゴエステルが得られた。

b-1) この $X = 11.00$ のオリゴエステルの化学構造を正確に示せ。

b-2) 不明な量 $W$  (g)を小数点以下1桁目まで計算せよ。

## 問題 9

## 全体の 7%

9a	9b	9c	9d	9e	9f	問題 9
4	2	8	4	8	8	34

$\alpha$ -シクロデキストリンは、6 つの  $\alpha$ -D-グルコピラノシド単位が  $\alpha(1\rightarrow4)$ 結合でつながった環状オリゴ糖で、ドーナツ状の形状である。 $\alpha$ -シクロデキストリンの  $\alpha$ -D-グルコピラノシド単位は、通常、最も安定ないす型配座をとっている。

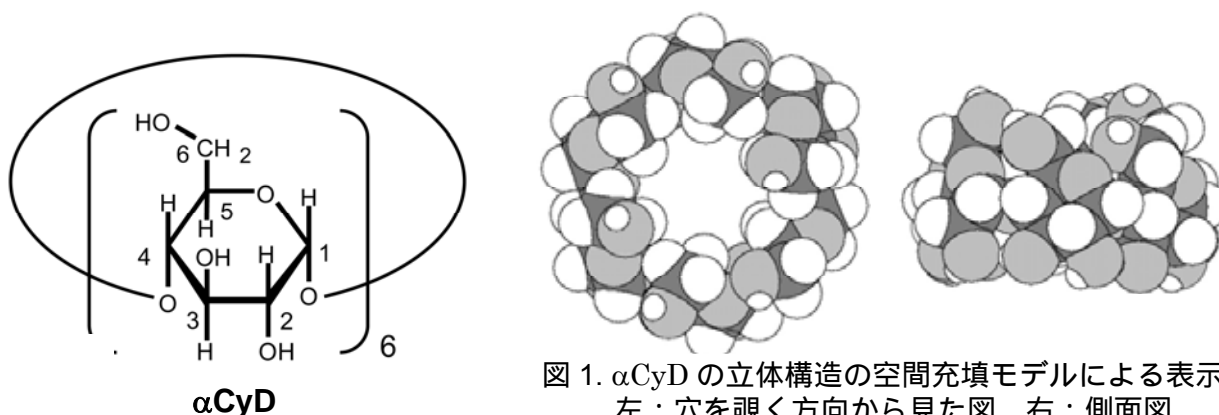
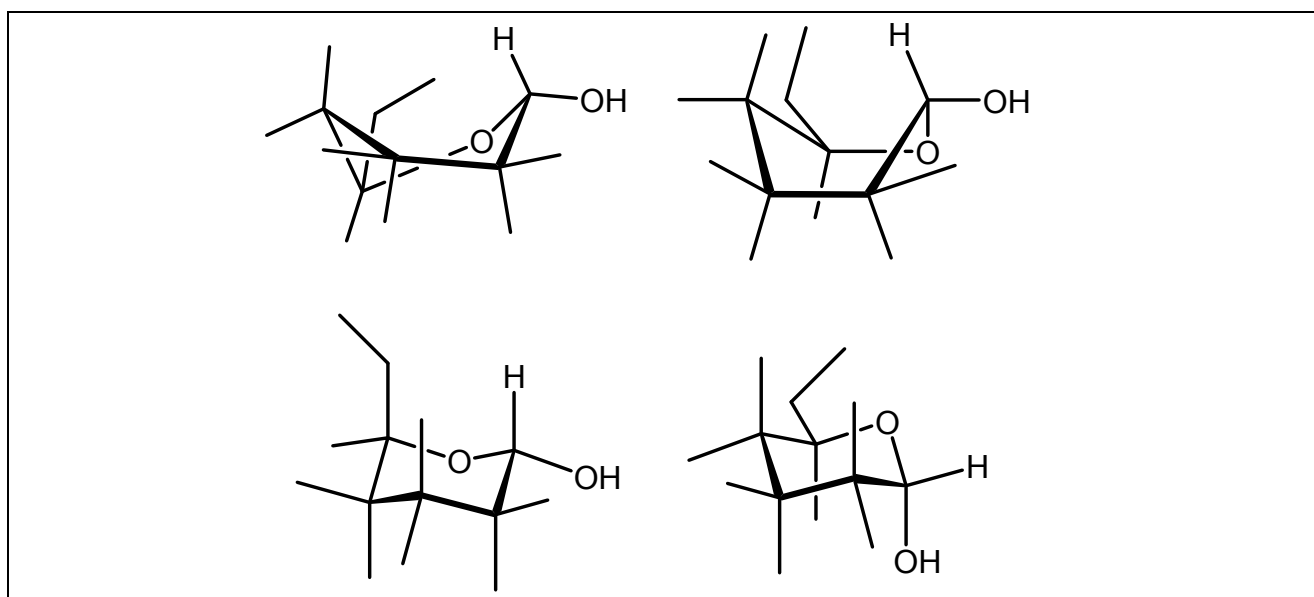
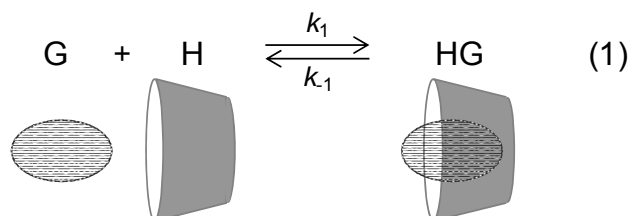


図 1.  $\alpha$ CyD の立体構造の空間充填モデルによる表示。  
左：穴を覗く方向から見た図、右：側面図。

- a) D-グルコースの不斉炭素C-2 とC-5 の絶対配置 (*R*あるいは*S*) を答えよ。また、D-グルコースの鎖状構造式を立体構造がわかるように書け。
- b) 解答欄の 4 つの  $\alpha$ -D-グルコピラノシドの不完全な構造式の中から最も安定なものを一つ選び、それを四角で囲め。さらに、その四角で囲んだ構造式に 4 つのOH基と 4 つのH原子を書き加えて、 $\alpha$ -D-グルコピラノシドの構造式を完成させよ。



$\alpha$ CyD は水中で、疎水性の分子を包接する。ホスト(H)：ゲスト(G) 量論比が 1 : 1 のとき、包接錯体の生成は、次の平衡で表すことができる。



ここで、 $k_1$  と  $k_{-1}$  はそれぞれ正反応と逆反応の反応速度定数である。

ゲスト分子の  $\alpha$ CyD への包接は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで化学シフトの変化を引き起こす。図 2 は、 $\alpha$ CyD の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの化学シフトについて、さまざまな濃度の 1,10-ビス(トリメチルアンモニウム)デカンニョード (BTAD) を加えたときの変化を示したものである。図 2 には、 $\alpha$ CyD の H-1 のピークの部分のみを示してある。5.06 ppm の 2 重線はゲスト分子を包接していない  $\alpha$ CyD の H-1 のピークである。一方、5.14 ppm の 2 重線は BTAD を包接している  $\alpha$ CyD の H-1 のピークである。(図 2 のスペクトルは、包接平衡が成立している状態で測定されたものである)

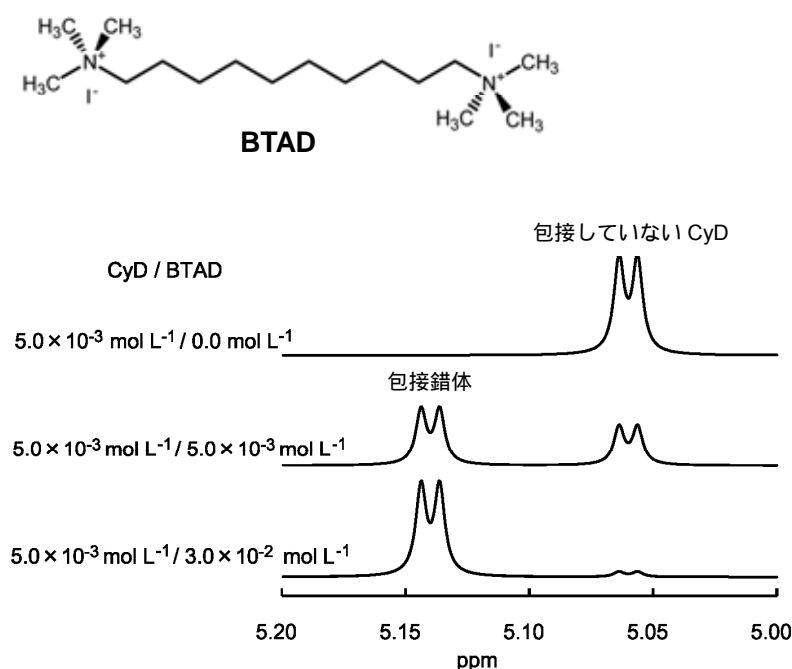
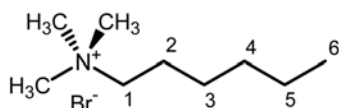


図 2.  $\alpha$ CyD を  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、BTAD を  $0 \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  含む溶液の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの拡大図 ( $\alpha$ CyD の H-1 ピークの部分を拡大した)

- c)  $\alpha$ CyD と BTAD の濃度がともに  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  のとき、5.06 ppm と 5.14 ppm のピーク面積比は 0.41 : 0.59 であった。 $\alpha$ CyD/BTAD 系の包接についての濃度平衡定数  $K$  の値を有効数字 2 桁で求めよ。

ヘキシルトリメチルアンモニウムブロミド (HTAB) の  $\alpha$ CyD への包接に伴う NMR スペクトルの変化は、 $\alpha$ CyD/BTAD 系の包接の場合とは異なる。図 3 は  $\alpha$ CyD/HTAB 溶液の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルのうち、HTAB の H-6 のピークの部分を示している。ピークは (2 つではなく) 1 つの 3 重線として表れ、 $\alpha$ CyD の濃度を変化させると、包接されていない HTAB の位置から  $\alpha$ CyD/HTAB 包接錯体の位置まで、包接されている分子の割合に比例してシフトする。包接されていない HTAB の H-6 のピークは 0.740 ppm に、 $\alpha$ CyD に包接された HTAB の H-6 のピークは 0.860 ppm に表れる。



HTAB

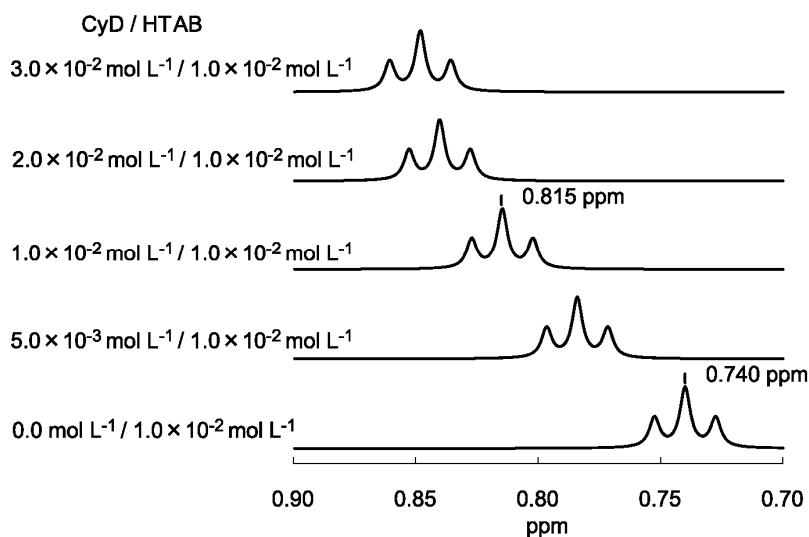


図 3. HTAB を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\alpha$ CyD を  $0 \sim 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  含む溶液の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの拡大図 (HTAB の H-6 ピークの部分を拡大した)

- d)  $\alpha$ CyD/HTAB系においては、HTABのH-6のピークは一つの3重線として表れ、 $\alpha$ CyDの濃度に依存して移動する ( $\alpha$ CyD/BTAD系とは挙動が異なる)。この理由を上記のスペクトルだけから推測する場合、合理的なものはどれか。次の選択肢から選べ。

ヒント：ゲスト分子が $\alpha$ CyDの空洞への出入りを素早くくり返すとき、ゲストのNMRピークは、包接されていないゲスト分子の化学シフトと包接されたゲスト分子の化学シフトの加重平均の位置に一つだけ表れる。

- $\alpha$ CyD/HTAB系の  $k_1 > \alpha$ CyD/BTAD系の  $k_1$
- $\alpha$ CyD/HTAB系の  $k_1 < \alpha$ CyD/BTAD系の  $k_1$
- $\alpha$ CyD/HTAB系の  $K > \alpha$ CyD/BTAD系の  $K$
- $\alpha$ CyD/HTAB系の  $K < \alpha$ CyD/BTAD系の  $K$



- e)  $\alpha$ CyDとHTABの濃度がともに  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  のとき、HTABのH-6のピークは0.815 ppmにあった。 $\alpha$ CyD/HTAB系の包接についての濃度平衡定数  $K$  の値を有効数字2桁で求めよ。
- f)  $\alpha$ CyD/HTAB系の包接に対する  $K$  の値は、40.0 と 60.0 ではそれぞれ  $3.12 \times 10^2$  と  $2.09 \times 10^2$  である。エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] とエントロピー変化  $\Delta S^\circ$  [ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ] を有効数字2桁で求めよ。(  $\Delta H^\circ$  と  $\Delta S^\circ$  の温度変化は無視せよ )