国際化学オリンピック 2022 中国大会（天津）

第 54 回 IChO 2022 China (Tianjin)

2022 年 7 月 10 日～7 月 18 日

https://icho2022.cn/

CHANGE CREATION FUSION

中国·天津

54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

一般的注意

- この試験問題は，全部で **9 問**ある。
- 試験時間内に使えるのはペンとプログラム機能のない電卓のみである。
- 解答時間は **5 時間**である。
- 「始め」の指示が出るまで，**解答を開始しない**こと。
- すべての答えは，**解答用紙**の該当する解答欄にペンで記入すること（鉛筆は使えない）。下書き用紙が必要なときは，問題用紙の裏面を使うこと。解答欄外に書いた答えは採点対象にならない。
- 答えを導出した計算過程の記述が要求されたら，適切な解答欄に書くこと。計算過程が示されていなければ，正しい答えが書かれていても満点にはならない。
- 試験監督者が，試験終了の **30 分前**にその旨を伝える。
- 「やめ」の指示があったら，**解答をやめる**こと。書くことをやめなければ，すべての得点は 0 となる。
- この試験問題の公式英語版は，試験監督者にその旨を告げれば見ることができる。これは問題の不明箇所を明らかにするためである。
- 試験監督者の許可なく席を離れてはいけない。電卓が動かない，トイレに行きたいなど，何らかの補助が必要なときには，手を挙げて試験監督者の指示を待つこと。
- **いくつかの選択肢の中から答えを選ぶように指示される問題では，選択肢の前の** [ ] **に** ✓ **を付けて答えを示すこと。**以下に例を示す：

  (選択肢 (A)，(B)，(C) ，(D) の中から，(A) を選びたい場合。)

  [✓] (A)　　[ ] (B)　　[ ] (C)　　[ ] (D)

健闘を祈る！

問題と配点に関する情報

問題番号	表題	満点	全体に占める割合（%）
1	見てすぐ分かる COVID-19 の核酸検査	14	9
2	クロムいまむかし	21	11
3	二酸化炭素の捕捉と変換	42	14
4	いにしえの硫黄をめぐる新たな旅	45	16
5	様々な窒素酸化物の相互変換	45	15
6	ホスフィンならできる	36	7
7	生命の有機分子	32	9
8	驚異のキラルスピロ環触媒	36	10
9	カピツラクトンの全合成	44	9
	合計		100

物理定数と公式

アボガドロ定数：	$N_A = 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$
気体定数：	$R = 8.31446\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
標準圧力：	$p^{\ominus} = 1\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$
標準大気圧：	$p_{\mathrm{atm}} = 1\,\mathrm{atm} = 1.01325\,\mathrm{bar} = 1.01325 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$
摂氏温度における 0 度：	$273.15\ \mathrm{K}$
ファラデー定数：	$F = 9.6485 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
プランク定数：	$h = 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
電子の質量：	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
光の速さ：	$c = 2.998 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
円周率：	$\pi = 3.141592653589793$
光子エネルギー：	$E = hc/\lambda$
理想気体の状態方程式：	$pV = nRT$
熱力学第一法則：	$\Delta U = Q + W$
エンタルピー：	$H = U + pV$
エントロピー変化：	$\Delta S = Q_{\mathrm{rev}}/T$
ギブズ自由エネルギー：	$G = H - TS$
	$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus}$
	$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{\mathrm{cell}}$
	$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT\ln Q$
反応商： 反応 a[A] + b[B] $\rightleftharpoons$ c[C] + d[D] に対するもの	$Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$
ネルンストの式：	$E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{nF}\ln\dfrac{c_{\mathrm{red}}}{c_{\mathrm{ox}}}$
ラングミュアの吸着等温式：	$\theta = aP/(1 + aP)$
アレニウスの式：	$k = Ae^{-E_a/RT}$
積分形式での速度式：	
ゼロ次：	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$
一次：	$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$
二次：	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$

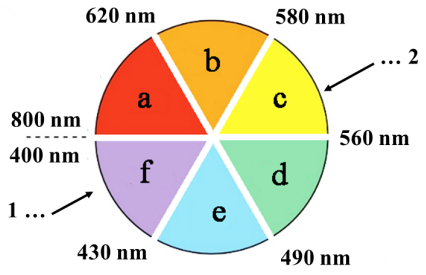
一次反応の半減期：	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
二次反応の半減期 (A + A ⟶ B)：	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\mathrm{A}]_0}$
ランベルトーベールの式：	$A = \varepsilon l C$
電気的仕事：	$W = EIt = Eq$
電荷量：	$q = It$
球の体積：	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
球の表面積：	$S = 4\pi r^2$

元素の周期表

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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	38 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 -

色相環



a: 赤　b: 橙　c: 黄　d: 緑　e: 青　f: 紫
物質が波長域 1 の光を吸収すると，色域 2 の色に見える。

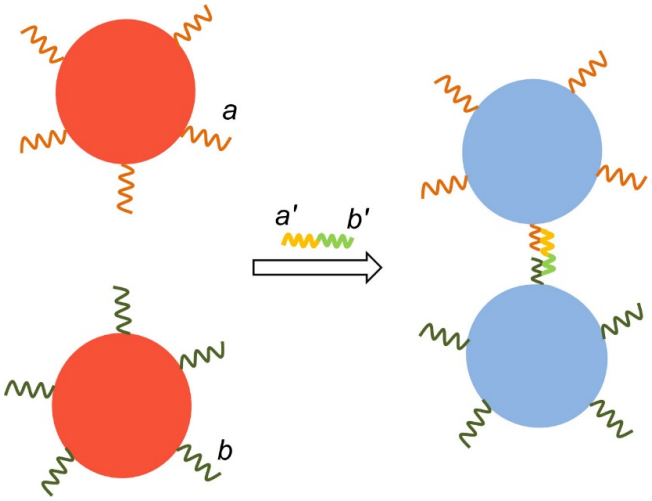
図 0.1

見てすぐ分かる COVID-19 の核酸検査

全体の 9%						
小問	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**合計**
配点	1	1	4	4	4	**14**
得点						

COVID-19 の早期発見のための迅速で簡便な検出法の開発が喫緊の課題となっている。金ナノ粒子を用いた検出法は，有望な方法の一つである。金ナノ粒子は，その高いモル吸光係数により，検査薬の呈色剤として広く使用されている。金ナノ粒子の色は，その大きさと分散度に密接に関連している。一般に、金ナノ粒子が大きいほど，より赤みがかった色になる。また，ナノ粒子が凝集した場合には，赤色から青色に変化する。

金ナノ粒子の表面を一本鎖の核酸の 2 種類の断片 *a* または *b* で修飾すると，相補的な部分を含む標的核酸（*a'* *b'*）が存在する場合に金ナノ粒子は凝集し，溶液の色が数分で赤色から青色に変化する（下図）。この原理に基づくと，試料中にコロナウィルスの標的核酸があると，それを検出することができる。



分散 (赤色)　　凝集 (青色)

1.1 分散した金ナノ粒子による吸収帯域を示す適切な文字を，**前書き**G0-7・**図 0.1** の色相環で示される a-f の中から 1 つ**選べ**。 1.0 pt

1.2	金ナノ粒子が凝集したときの吸収スペクトルの変化を**選べ**。分散した金ナノ粒子の吸収波長と比べ，凝集した金ナノ粒子の吸収波長は (a) 長くなる (b) 短くなる (c) 変わらない	1.0 pt

金ナノ粒子は，金原子が密につまった固体 (密度 $\rho = 19.3\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) である。

1.3	**直径** 30.0 nm の球形金ナノ粒子に含まれる金原子の数 (N) を**計算せよ**。	4.0 pt

金ナノ粒子の合成は，テトラクロロ金 (III) 酸 ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $M_W = 394$) と還元剤（クエン酸ナトリウムなど）との酸化還元反応により行われる。100.0 mL の反応液中で，5.2 mg の $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ を完全に反応させ、直径 30.0 nm の粒子径が均一な球形金ナノ粒子を生成させた。得られた赤色の溶液を紫外可視分光光度計で測定したところ，波長 530 nm における吸光度は 0.800 であった。

1.4	得られた金ナノ粒子溶液の 530 nm における金ナノ粒子として 1 mol あたりの吸光係数を**計算せよ**。吸光度の測定に用いたセルの光路長は 1 cm である。もし，小問 **1.3** において金の原子数 (N) を計算できなかった場合には，$N = 1.00 \times 10^5$ を使え。	4.0 pt

標的核酸の比色検出に標準添加法と呼ばれる手法を用いた。検査材料として喉をぬぐった試料溶液 を用意し，均等に二つに分けた。下に示すように検査試薬や水を加えた後，できあがった二つの溶液それぞれの吸光度を波長 600 nm において測定した。

番号	喉をぬぐった試料溶液の体積 (mL)	核酸で修飾した金ナノ粒子溶液の体積 (mL)	2.0 μg mL^{-1} の標的核酸を含む標準溶液の体積 (mL)	水の体積 (mL)	吸光度
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5	喉をぬぐった試料溶液 に含まれる標的核酸の濃度を**計算せよ**。	4.0 pt

見てすぐ分かる COVID-19 の核酸検査

全体の 9%						
小問	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**合計**
配点	1	1	4	4	4	**14**
得点						

1.1 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e) [ ] (f)

1.2 (1.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

1.4 (4.0 pt)

$\varepsilon =$ _____ L mol^{-1} cm^{-1}

1.5 (4.0 pt)

$C_X =$ _____ μg mL^{-1}

クロムいまむかし

全体の 11%										
小問	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	合計
配点	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
得点										

（写真は故宮博物館のウェブサイトより引用）

黒釉磁は中国特産の磁器で，唐宋時代（約 1000 年前）に流行した。この陶磁器には，主な発色剤として酸化鉄が含まれていて，これを他の遷移金属酸化物と混合することにより，赤褐色，暗褐色，黒など異なる色の外観を示すようになる。現在でも，中国では黒釉磁は人気がある。

典型的な黒釉磁は，鉄を含むスピネル構造の酸化物から成る。スピネル型酸化物は一般式 AB_2O_4 で，その構造は O^{2-} イオンが立方最密充填型に配列していて，その四面体空隙の 1/8 を陽イオン **A** が占め，八面体空隙の 1/2 を陽イオン **B** が占めている。単位格子を**図 2.1**(a) に示した。

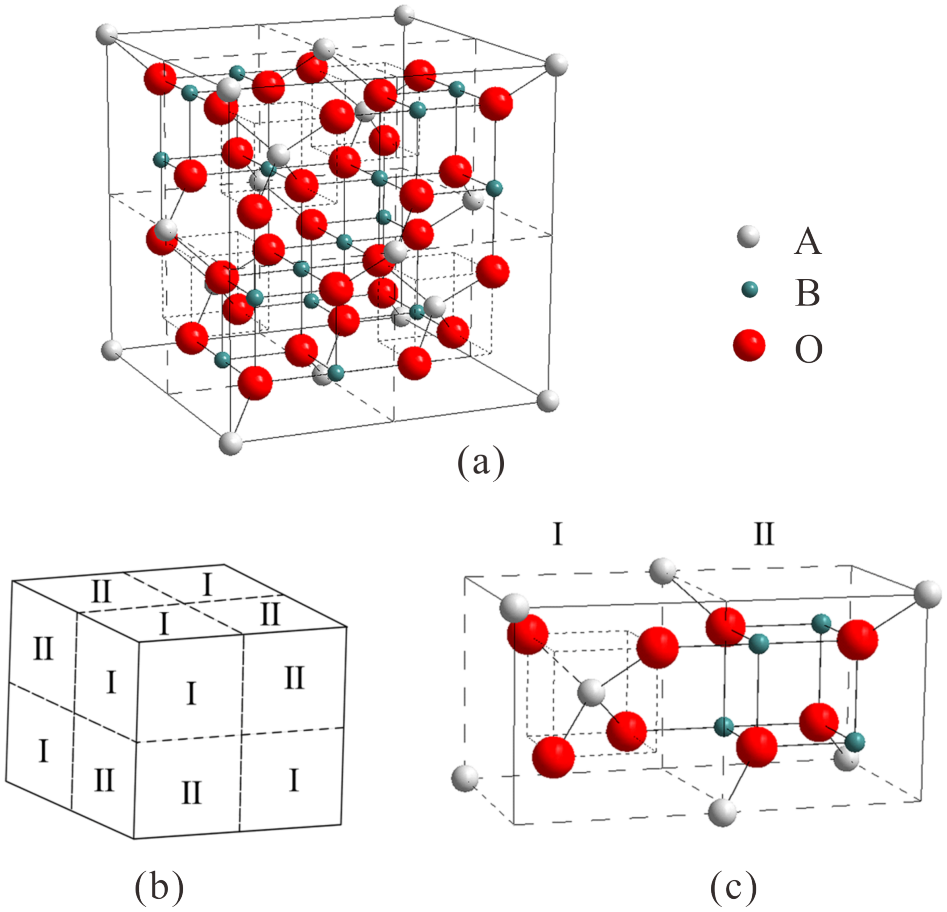


図 2.1 スピネル構造の図

スピネル構造の立方体型の単位格子は，8 つの立方体型サブユニットに分割することができる（破線はそのサブユニットの境界線を示している)。そのサブユニットのうち，4 つは type I，別の 4 つは type II とする (**図 2.1**(b) に示す)。隣接する 2 つのサブユニット type I と type II の詳細を**図 2.1**(c) に示す。

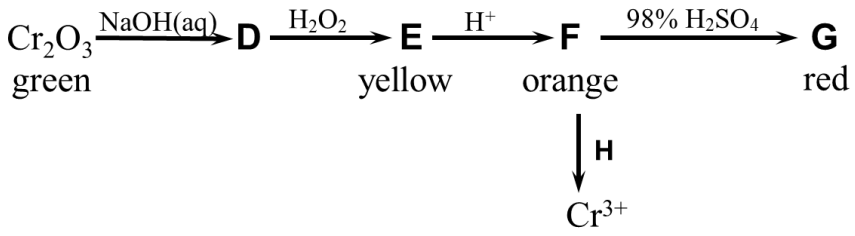
2.1	1 つの単位格子内に、陽イオン **A** と陽イオン **B** はそれぞれ何個ずつあるか**示せ**。	2.0 pt

スピネル構造の黒釉磁は，Fe_2O_3 と Cr_2O_3 をある比率で混ぜて還元的雰囲気下で焼成することにより製造できる（**反応 (I)**)。Fe_2O_3 と Cr_2O_3 が質量比 63.6 ： 36.4 で反応するとき，混合物はある純物質に変換され，その物質は元素の物質量比が簡単な整数で表される。生成物はスピネル構造で，このとき **A** は鉄イオンであり，占めている空隙は四面体形である。

2.2	**反応 (I)** で還元されるのはどちらのイオンか**示せ**。	1.0 pt

2.3	1 つの単位格子内に，陽イオン **B** として Fe^{3+} と Cr^{3+} はそれぞれ何個ずつあるか**計算せよ**。	6.0 pt

クロムを含む顔料は，黒釉磁に添加するほかに，塗装や印刷の材料としても使う。これは，酸化状態の異なるクロムが多様な色を示すからである。顔料であるクロム緑（chrome green, Cr_2O_3）は，次に示す過程により，別の一連の化合物（**D**-**G**）に変換できる。ここで，**E**, **F**, **G** の色はそれぞれ，黄，橙, 赤である。



2.4	**E** の化学式を**書け**。	1.0 pt

2.5	**F** ⟶ **G** の化学反応式を書け。	2.0 pt

2.6	**H** として用いる試薬を 1 つ**選べ**。 (A) $FeSO_4$ (B) $FeCl_3$ (C) $ZnSO_4$ (D) $CuSO_4$	1.0 pt

クロムがいろいろな原子価をとるという性質は，顔料の製造だけでなく，触媒としても有用である。例えば，エテン（エチレン）の重合に用いる典型的なフィリップス触媒は，クロム酸化物をアモルファスシリカなどの多孔性の物質に担持したものである。四配位の Cr(VI) 化学種が触媒前駆体 (**1**) の主成分であるが, 最初にエチレン分子により速やかに六配位の Cr(II) 化学種 (**2**) に還元されると考えられている。その後，**2** がエチレン分子の重合を触媒する。

2.7	**1** のエチレンとの反応は，紫外可視（UV–vis ）吸収スペクトルで追跡できる。可視光の領域で，**1** が吸収する光の波数は 21500 cm^{-1} であり，**2** の光吸収の波数は 16700 cm^{-1} である。**1** と **2** の色の組み合わせとして最も適当なものを**選べ**。(A) それぞれ，橙と白 (B) それぞれ，橙と青 (C) それぞれ，青と橙 (D) それぞれ，青と白	1.0 pt

2.8	**2** の中の Cr(II) イオン は正八面体形の結晶場にあり，結晶場分裂エネルギー Δ_o は 16000 cm^{-1} である。**2** の中の Cr(II) イオンの *d* 電子配置を**描け**。また，**2** の中の Cr(II) イオンの結晶場安定化エネルギー (CFSE) を**計算せよ**。なお，**2** の中の Cr(II) イオンの電子対形成エネルギー *P* は 23500 cm^{-1} である。	5.0 pt

2.9	錯体や錯イオンが不対電子をもつときには常磁性を示す。不対電子数を n としたとき，遷移元素陽イオンの磁気モーメント (μ) は，式 $\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$ で求められる。**2** の中の Cr(II) イオンの磁気モーメント（単位 μ_B）を**計算せよ**。	2.0 pt

クロムいまむかし

全体の 11%										
小問	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**合計**
配点	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
得点										

2.1 (2.0 pt)

A : _____ **B** : _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.7 (1.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

2.8 (5.0 pt)

CFSE = _____ cm^{-1}

2.9 (2.0 pt)

μ = _____ μ_B

二酸化炭素の捕捉と変換

全体の 14%													
小問	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**合計**
配点	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
得点													

気候変動は今日の最も重要な世界的課題である。大気中の CO_2 濃度の増加が 地球の温暖化の最大の原因であると認識されている。CO_2 を捕捉して別の物質に変換することに多くの研究者が取り組んでいる。

空気からの直接回収（Direct air capture，DAC）技術は，まわりの空気から CO_2 を直接抽出するものであり，有望な方法である。DAC の通常の方法は湿式で，アルカリ水溶液（典型的には NaOH）に空気を通して洗浄するもので，吸収剤が pH ≈ 10 に低下するまで空気中の CO_2 を吸収する（**step 1**）。使用後の吸収剤水溶液は，水酸化カルシウムを加えることで再生される（**step 2**）。**step 2** で得られた白色沈殿 **A** は 700 °C で分解され, CO_2 と別の白色の化合物 **B** を生成する（**step 3**）。最終的には, **B** を水和すると水酸化カルシウムが得られる。この過程には大きなエネルギーが必要となる。(H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1	**A** と **B** それぞれの化学式を**書け**。	2.0 pt

3.2	**step 1**，**step 2**，**step 3** それぞれについて，起こり得る化学反応すべて（各ステップに複数ありうる）の，両辺が釣り合った化学反応式を**書け**。NaOH 水溶液を吸収剤とする。	5.0 pt

近年，DAC での上記の湿式洗浄工程におけるアルカリ水溶液を再生するための電気化学的手法が開発された。この方法で貯蔵や使用に適する純粋な CO_2 気体が 回収される。この工程は，**図 3.1** に示すように水素循環電気化学系（H_2-recycling electrochemical system ，HRES）に基づくものである。

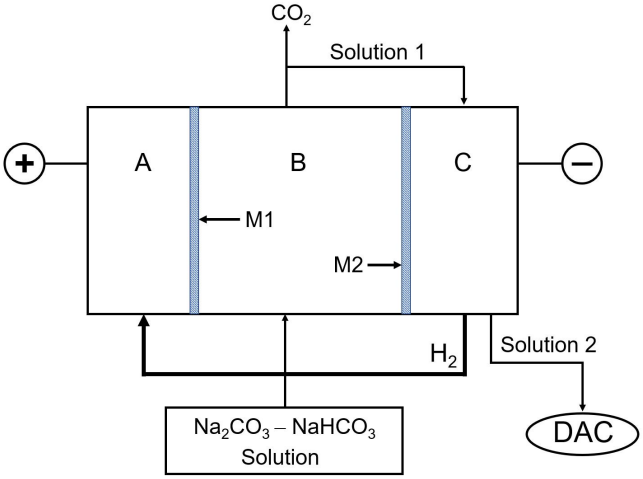


図 3.1 実験装置の模式図

電気化学セルは，２つのイオン選択性透過膜 M1 と M2 で隔てられている３つの区画から構成される：アノード区画 (陽極，A), 酸性化区画 (B), カソード区画 (陰極，C)。装置が作動しているとき，H_2 の酸化で生成した水素イオン H^+ は酸性化区画へ 運ばれ，そこに空気洗浄器で使用後の吸収剤水溶液（Na_2CO_3-$NaHCO_3$）が供給される。溶液の pH の減少により炭酸イオンは炭酸水素イオンに変わり (**反応 1**) ，炭酸水素イオンは炭酸に変わる (**反応 2**)。溶液が溶けている CO_2 で飽和すると（溶解度: 0.033 mol L^{-1}）, さらに pH が下がることにより気体の CO_2 が発生する (**反応 3**)。カソード区画で発生した H_2 は，アノード区画に導入される。カソード区画から出た溶液は DAC の吸収剤として再利用される。

3.3	アノード (A) とカソード (C) それぞれにおける電極反応式を**書け**。	2.0 pt

3.4	酸性化区画 (B) での**反応 1–3** について，両辺が釣り合った化学反応式を**書け**。	3.0 pt

3.5	装置が作動しているときの陽イオンの動きについて正しく記述しているものを**すべて選べ**。 (a) H^+ イオンが M1 を透過して A から B に移動する。 (b) H^+ イオンが M2 を透過して B から C に移動する。 (c) Na^+ イオンが M1 を透過して B から A に移動する。 (d) Na^+ イオンが M2 を透過して B から C に移動する。 (e) H^+ イオンと Na^+ イオンが両方とも M1 と M2 を透過して移動する。	2.0 pt

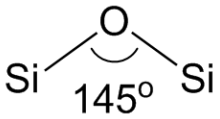
この電気化学セルは，流れる電流が 2.00 A で，酸性化区画 (B) へ供給される溶液 (0.050 mol L^{-1} Na_2CO_3 - 0.10 mol L^{-1} $NaHCO_3$) の流速が 10.0 mL min^{-1} であるとき，定常状態で動作する。この定常状態のとき，アノード区画 (A) の pH は 1 に保たれる。

3.6	気体 CO_2 の発生速度（単位 mmol min^{-1}）を**計算せよ**。	8.0 pt

ゼオライトイミダゾラート骨格構造（zeolitic imidazolate framework，ZIF）は，金属-有機骨格構造（metal–organic framework，MOF）の一種であり，CO_2 の捕捉と利用の面で有望視されている物質である。ZIF の

構造はゼオライトと似ていて，三次元の立体構造を形成し，四面体形に配位した金属イオン (例えば Zn^{2+}, Co^{2+}) がイミダゾラートアニオン (Im^{-}) やその誘導体で架橋されている。イミダゾール (HIm) の共役塩基である イミダゾラートアニオン は，金属イオン (M) に 2 つの窒素原子で結合する。M-Im-M 結合角は，下に示すようにゼオライトにおける理想的な Si-O-Si 結合角 (145°) と近いので，ゼオライト型四面体幾何構造をもつ ZIF が多数合成されている。

M—Im–M



Si—O—Si

ZIF-8 は代表的な ZIF のひとつである。ZIF-8 は**図 3.2** に示すようにソーダライト構造 (**SOD**) をもつ。ZIF-8 は中国の化学者 Xiao-Ming Chen らにより，Zn^{2+} と 2-メチルイミダゾール ($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm) の反応によって，初めて合成された。この物質は立方晶系の結晶構造をとり，結晶溶媒を含まないときの格子定数は $a = 1.632$ nm である。このとき空孔 (**図 3.2d** に仮想的な球で示しているもの) の見かけの直径は 1.16 nm である。

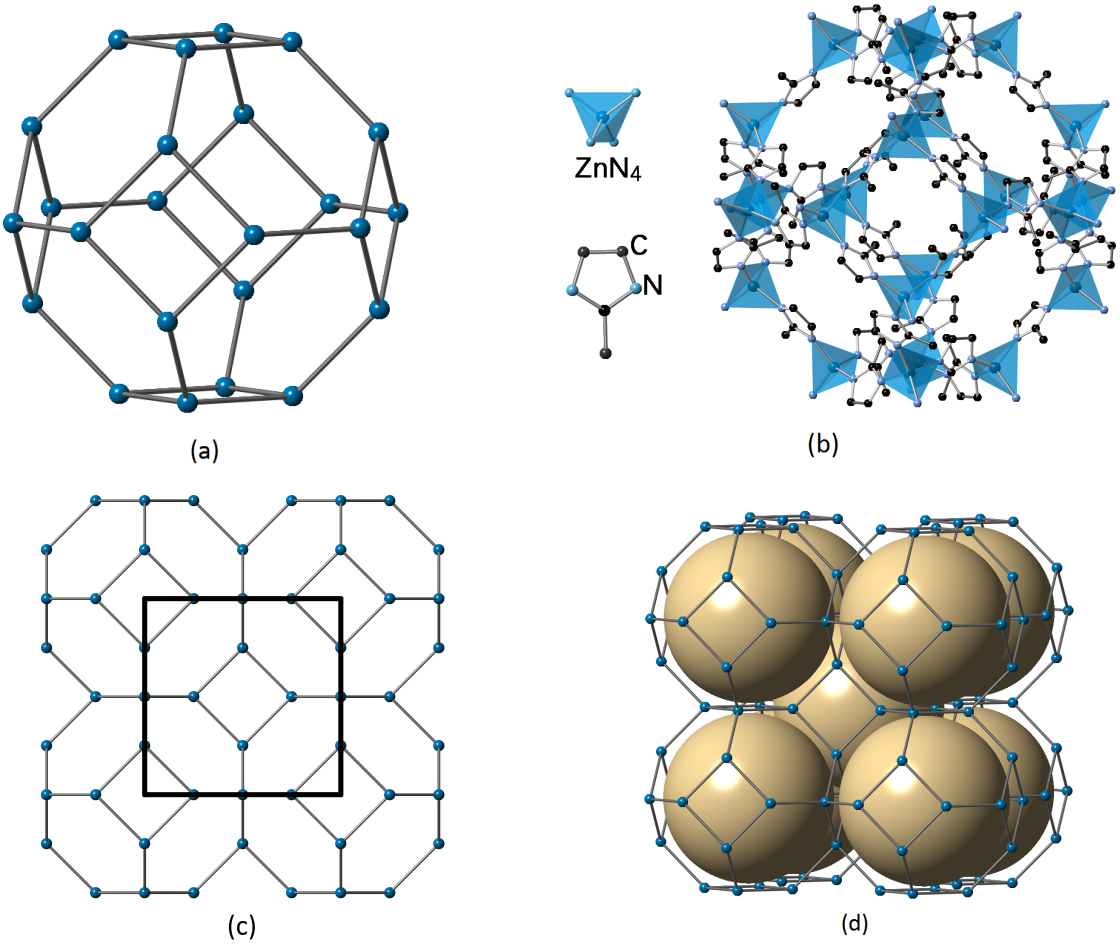


図 3.2 SOD の幾何構造と ZIF-8 の構造

(a) SOD のかご状幾何構造

(b) ZIF-8 において Zn^{2+} (四面体の中心) とイミダゾラートアニオンで形成される SOD かご (H 原子は分かりやすくするため表示していない)

(c) SOD の骨格と，単位格子を表す正方形

(d) 空孔のいくつかを ZIF-8 内にある仮想的な球として表してある

注：以下の問題を解答するときに，2-メチルイミダゾールの分子式の代わりに”HmIm” を，2-メチルイミダゾラートアニオンの分子式の代わりに”mIm” をそれぞれ用いるとよい。

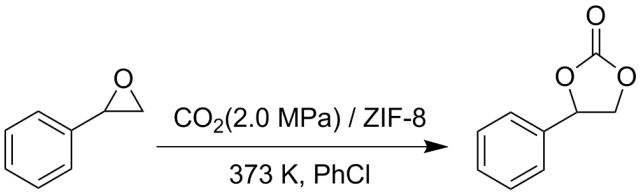
3.7	SOD かご１個の化学式を**書け**。	2.0 pt

3.8	ZIF-8 の単位格子の組成を**書け**。	2.0 pt

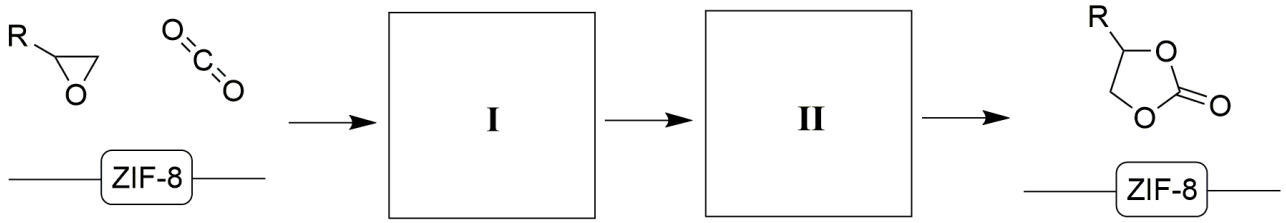
3.9	1 g の ZIF-8 にある空孔（格子の図 (d) に仮想的な球で表したもの）の内部表面積 (S) (単位 m^2) を**計算せよ**。もし，前問で単位格子の組成を求められなかったならば，単位格子の式量として 3500 を用いよ。	5.0 pt

3.10	ZIF-8 の空孔率 R（物質の実際の体積に対する空孔の体積の割合）を**計算せよ**。また，1 g の ZIF-8 に存在する空孔の体積（V_p, 単位 cm^3）を**計算せよ**。	7.0 pt

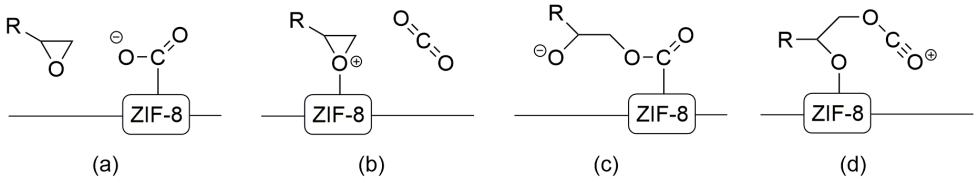
ZIF-8 は触媒としても作用し，CO_2 を高い価値のある化学物質へ変換する。最も有望視されている CO_2 固定手法のひとつは，CO_2 の環化付加による環状炭酸エステルの合成である。一例を次に示す。



ZIF-8 触媒上での，CO_2 から環状炭酸エステルへの触媒的変換の機構として，次のようなものが提案されている。



3.11 上記の触媒過程 の中で，ZIF-8 がルイス酸性部位としてのみ働くとして，適切な中間体を次の化学種のうちから選んで，反応機構を完成させよ。 2.0 pt



I と II それぞれに相当する中間体を**選べ**。

ZIF-8 は熱的にかなり安定である。しかし，最近の研究によると，湿った酸性の環境下では構造が壊れることが分かった。CO_2 と H_2O が共存すると，ZIF-8 から $ZnCO_3$ を生じる。

3.12 ZIF-8 の CO_2 と H_2O との反応の，両辺の釣り合った化学反応式を**書け**。 2.0 pt

二酸化炭素の捕捉と変換

全体の 14%													
小問	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**合計**
配点	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
得点													

3.1 (2.0 pt)

A: _____ B: _____

3.2 (5.0 pt)

step 1:

step 2:

step 3:

3.3 (2.0 pt)

A:

C:

3.4 (3.0 pt)

反応 1:

反応 2:

反応 3:

3.5 (2.0 pt)

[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d) [ ] (e)

3.6 (8.0 pt)

$r(CO_2) =$ _____ mmol min^{-1}

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

3.9 (5.0 pt)

$S =$ _____ m^2

3.10 (7.0 pt)

$R =$ _____; $V_p =$ _____ cm^3

3.11 (2.0 pt)

I: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)
II: [ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

3.12 (2.0 pt)

いにしえの硫黄をめぐる新たな旅

全体の 16%													
小問	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**合計**
配点	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
得点													

硫黄は古代より知られ，利用されてきた。今日，化学品や医薬品の生産において，硫黄は安価な原料として広く用いられている。

黄鉄鉱（FeS_2）は硫黄単体の工業的製造によく利用される原料である。空気の供給を制限しながら黄鉄鉱を加熱すると，理論上は、黄鉄鉱に含まれる硫黄が全て単体として得られる。また副生成物として，黒色で磁性を持つ酸化物（Fe_3O_4）が生じる。

4.1	上記の化学変換に関する，両辺が釣り合った化学反応式を**書け**。	2.0 pt

現実には，硫黄に加え，少量の SO_2 が副生する。SO_2 の量を測定することにより，反応の様子を調べることができる。具体的な手順を以下に示す。

原料鉱石の粉末を，温度管理された管状の炉の中で加熱する。生成した SO_2 を，2 mol L^{-1} NaOH 水溶液に吸収させる。反応が完結したら，この溶液を 500 mL メスフラスコに移し，蒸留水で希釈して標線に合わせる。0.05122 mol L^{-1} の I_2 標準溶液と 5 mL の 20% H_2SO_4 溶液を入れたフラスコを準備し，これにメスフラスコ内の希釈溶液 25.00 mL を加える。このフラスコを暗所に 5 分間放置後，フラスコ内の溶液を 0.1012 mol L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 標準溶液で滴定する。溶液の色が淡褐色になったら，3 mL の 0.5% デンプン指示薬を加え，青味が消えるまで滴定を続ける。

4.2	上記の分析手順において，I_2 が関与する反応（複数ある）に対する化学反応式を全て**書け**。化学反応式は両辺が釣り合った形で書くこと。	4.0 pt

4.3	黄鉄鉱を用いて上記の実験を行った結果，単体の硫黄 17.6 g が得られた。副生した気体を上記の手順で分析したところ，$Na_2S_2O_3$ の滴下量は 18.47 mL であった。単体硫黄と SO_2 以外に含硫黄化学種は生成しないと仮定し，黄鉄鉱に含まれる硫黄のうち何% が副生成物として失われたか**計算せよ**。	4.0 pt

リチウム硫黄電池は，理論上は現在のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を持つことから，有力なエネルギー貯蔵手段と考えられている。リチウム硫黄電池における全化学反応は $16\,Li + S_8 \longrightarrow 8\,Li_2S$ と表される。正極活物質は硫黄，負極活物質は金属リチウムである。

4.4	放電の際，(a) 正極，(b) 負極のそれぞれで起こる反応を表す反応式を**書け**。	3.0 pt

4.5	電池における全化学反応式に基づくと，反応に関与する正極活物質の質量は，負極活物質の質量の何倍であるか。**計算せよ**。	1.0 pt

3.8 V の平均電圧と 3110 mAh の容量を持つリチウムイオン電池を完全に充電すると，携帯電話で動画を 22 時間連続再生するために必要な量のエネルギーを供給できる。

4.6	上記のリチウムイオン電池を，理想的なリチウム硫黄電池に置き換えることを考える。このリチウム硫黄電池は平均電圧 4.2 V であり，電極活物質として硫黄を 23 g 含む。放電に際し，硫黄は化学量論に従って反応するものと考えてよい。完全に充電したこの電池から供給できるエネルギーは，携帯電話による動画再生の何時間分に相当するか，**計算せよ**。	5.0 pt

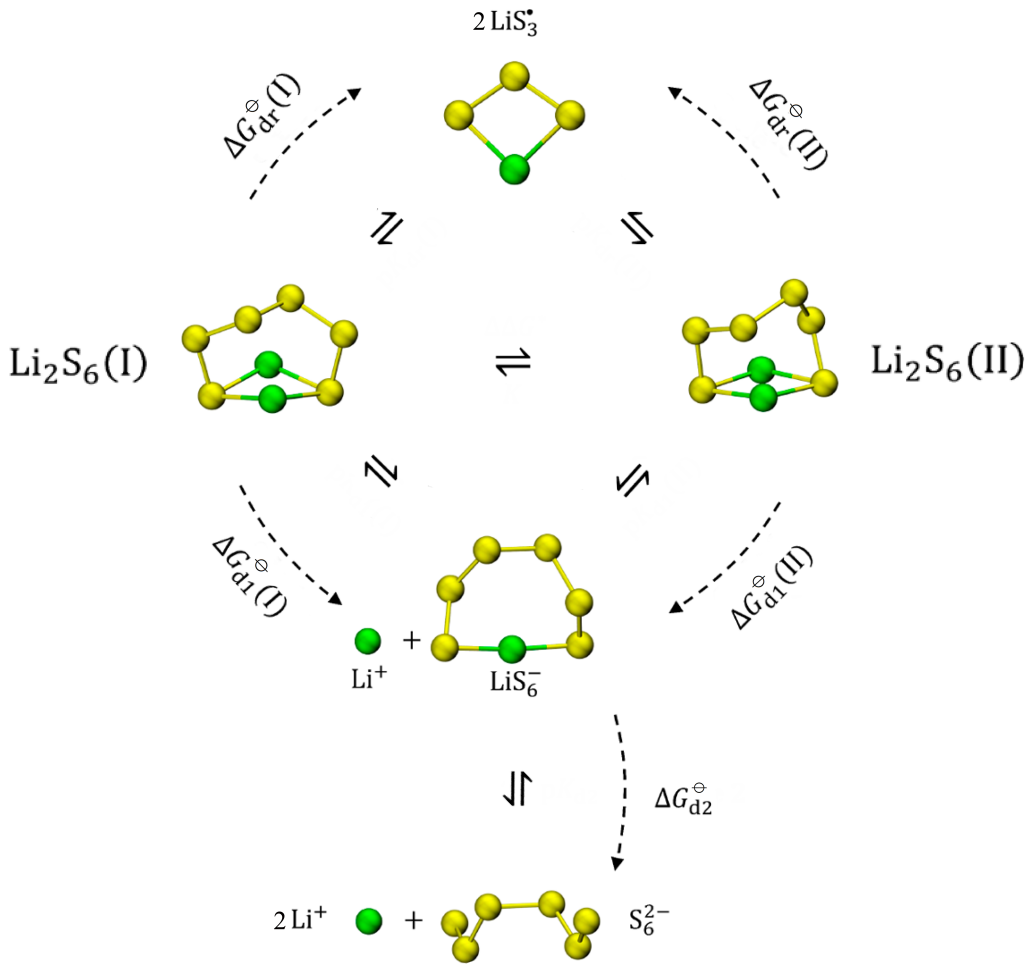
一般的に，単体の硫黄は S_8 分子として存在する。実際のリチウム硫黄電池の放電過程では，S_8 が直接 Li_2S へと還元されるわけではなく，段階的な反応により一連の可溶なリチウム多硫化物（Li_2S_n, $n = 3 - 8$）を生じる。これらのリチウム多硫化物は拡散により負極まで到達し，負極を腐食する。この現象は「シャトル効果」と呼ばれており，電極活物質の損失につながる。

4.7	リチウム多硫化物（Li_2S_n）により負極が腐食されると，Li_2S が生じる。この反応の化学反応式を**書け**。化学反応式は両辺が釣り合った形で書くこと。	2.0 pt

「シャトル効果」を抑制することを目指し，電解液中における多硫化物の生成について活発に研究が行われている。最も代表的な中間生成物の一つとして、Li_2S_6 が挙げられる。

$$2Li^+ + S_8 + 2e^- \longrightarrow Li_2S_6 + 2S$$

理論的研究の示すところによると，1,2-ジメトキシエタン（DME）溶媒中においては，エネルギーがほぼ等しい配座異性体である Li_2S_6(I) と Li_2S_6(II) が共存している。DME はリチウム硫黄電池の電解液によく用いられる溶媒である。DME 中における Li_2S_6 の解離反応の様子を下図に示す。



DME 中における Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-}, $LiS_3^{\bullet}$ の化学平衡

表 4.1 DME 中（298.15 K, 1 bar）における，図中の各反応の解離ギブズエネルギー（kJ mol^{-1} 単位）

$\Delta G_{d1}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{d1}^{\ominus}(II)$	$\Delta G_{d2}^{\ominus}$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{dr}^{\ominus}(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 **表 4.1** のデータを用い，DME 中（298.15 K, 1 bar）における，2 つの配座異性体の平衡濃度の比 $\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]}$ を**計算せよ**。 4.0 pt

4.9 **表 4.1** のデータを用い，DME 中（298.15 K, 1 bar）における反応 $Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$ に対する見かけの解離定数を**計算せよ**。 5.0 pt

4.10 下記の 4 つを，DME 中における平衡濃度が高い方から順に**並べよ**。 4.0 pt
$[Li_2S_6]$, $[LiS_6^-]$, $[S_6^{2-}]$, $[LiS_3^\bullet]$

4.11 水中（298.15 K, 1 bar）における金属リチウムの標準還元電位は以下の通りである。 6.0 pt

$$E^\ominus\left(Li^+/Li\right) = -3.040\ \mathrm{V}$$

$Li^+(g)$ を $Li^+(sol)$ にする際の標準溶媒和ギブズエネルギー（溶媒の種類に依存）。

	$Li^+(H_2O)$	$Li^+(DME)$
$\Delta G^\ominus$/kJ mol^{-1}	−116.9	−114.6

DME 中における金属リチウム電極の標準還元電位を**計算せよ**。

DME をジメチルスルホキシド（DMSO）に置き換えることにより、リチウム硫黄電池の起電力が増大することが研究で示唆されてきた。このため，DMSO 中においても，多硫化物の生成は研究者の関心を集めている。

試しに，ある量の Li_2S と 4.81 mg の硫黄粉末を 10.00 mL の DMSO に加え，加熱し，完全に溶解するまで撹拌した（体積変化は無視する）。DMSO 中には以下の多硫化物のみが存在すると仮定する。

$S_3^{\bullet-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, S_7^{2-}, S_8^{2-}

このとき，各硫黄含有化学種の平衡濃度の比が以下のようになった。

$$[S_3^{\bullet-}] : [S_4{}^{2-}] : [S_5{}^{2-}] : [S_6{}^{2-}] : [S_7{}^{2-}] : [S_8{}^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 DMSO に加えた Li_2S の質量 m（mg 単位）を**計算せよ**。 5.0 pt

いにしえの硫黄をめぐる新たな旅

全体の 16%													
小問	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**合計**
配点	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
得点													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____%

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

質量比:_____

4.6 (5.0 pt)

_____ 時間

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)

$$\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = _____$$

4.9 (5.0 pt)

$K_{\mathrm{d1}}^{\ominus}$ = _____

4.10 (4.0 pt)

(1)_____ > (2)_____ > (3)_____ > (4)_____

4.11 (6.0 pt)

$E^{\ominus}(\mathrm{Li^+(DME)/Li}) =$ _____V

4.12 (5.0 pt)

$m(\mathrm{Li_2S}) =$ _____mg

様々な窒素酸化物の相互変換

全体の 15%											
小問	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**合計**
配点	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
得点											

窒素酸化物（N_2O, NO, NO_2, N_2O_4 などが含まれる。通常は NO_x と表記される）は代表的な大気汚染物質の一種であり，オゾン層の破壊，酸性雨，光化学スモッグ，温室効果など様々な問題を引き起こす。大気の質を改善する観点から，NO_x の排出や変換については十分な理解が必要である。NO を NO_2 に酸化する化学反応 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ について調べてみよう。

パート A

大気中において，この反応は以下の機構で進行すると考えられている。

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 \tag{1}$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \tag{2}$$

反応 (1) とその逆反応，および反応 (2) はいずれも素反応である。反応 (2) が起こる前に反応 (1) の平衡が成立しているものとみなすことができ（前駆平衡），その濃度平衡定数は K_{c1} と表される。このとき反応 (2) は律速段階であり，速度定数は k_2 である。

5.1 反応 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ の反応速度を，$[NO], [O_2], K_{c1}, k_2$ の関数として**表せ**。 4.0 pt

K_{c1} の温度依存性は，近似的に $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ と表される（M と N は定数である）。k_2 の温度依存性はアレニウス式に従い，頻度因子は A_2，見かけの活性化エネルギーは $E_{a,2}$ と表される。$E_{a,2}$ と A_2 は温度に依存しないものとする。

5.2 反応 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ について，頻度因子（A_+）と見かけの活性化エネルギー（E_{a^+}）を，$M, N, A_2, E_{a,2}$ の関数として**表せ**。 4.0 pt

600 K において，上記の反応に対する見かけの速度定数 (k_+) の値は $6.63 \times 10^5\ L^2\ mol^{-2}\ min^{-1}$ である。また，見かけの活性化エネルギーは $1.20\ kJ\ mol^{-1}$ である。

5.3	上記の反応について，700 K における速度定数（$L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}$ 単位）を**計算せよ**。	2.0 pt

298.15 K において，各化学種の標準生成エンタルピー（$\Delta_f H_m^\ominus$）と標準エントロピー（$S_m^\ominus$）は以下の通りである。

	$NO(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol^{-1})	91.3		33.1
$S_m^\ominus$ (J K^{-1} mol^{-1})	210.8	205.2	240.1

反応 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ について，標準反応エンタルピーと標準反応エントロピーは温度に依存しないものとせよ。以下の設問において、全ての気体は理想気体とみなせ。

5.4	上記の反応について，600 K における圧平衡定数（$K_p^\ominus$）を**計算せよ**。	4.0 pt

5.5	上記の反応について，600 K における標準内部エネルギー変化 $\Delta_r U_m^\ominus$（kJ mol^{-1} 単位）を計算せよ。	3.0 pt

実験により，反応 $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ の反応速度は NO と O_2 の濃度に依存しないことが示されている。

5.6	この反応に対する反応速度式を**導出せよ**。見かけの速度定数を k_- と表し，そのまま式中で用いてよい。また、600 K における k_- の値を**計算せよ**。設問 **5.4** で $K_p^\ominus$ (600 K) の値を求めることができなかった場合，$K_p^\ominus$ (600 K) $=$ 350.0 を用いよ。	8.0 pt

NO_2 ガスを体積一定の容器に導入し，温度を 600 K に保ち，化学平衡に達するまで待った。この結果，反応物の 20% が NO と O_2 に変換された。全ての気体は理想気体であるとみなせ。

5.7	平衡状態におけるこの系の全圧を**計算せよ**。設問 **5.4** で $K_p^\ominus$ (600 K) の値を求めることができなかった場合，$K_p^\ominus$ (600 K) $=$ 350.0 を用いよ。	4.0 pt

パート B

NO_x の主な発生源は工場からの排ガスである。NO_x の排出を減らす方法の一つとして，NO を NO_2 に酸化し，生じた NO_2 を吸収剤に吸収させるというものがある。しかし，排ガス中の NO の濃度は低いため，大気中での自発的な酸化は遅く，産業的には用いることができない。このため，反応を速くするために固体触媒を用いることが一般的である。NO の酸化は，ある触媒（CatX）の表面において，以下の機構で進行する（吸着サイトを Site と表す）。

$$O_2(g) + 2\,\text{Site} \underset{k_{S-1}}{\overset{k_{S+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,\text{O-Site} \tag{S1}$$

$$r_{S+1} = k_{S+1}\,[O_2]\,\theta_v^2 \qquad r_{S-1} = k_{S-1}\theta_O^2$$

$$NO\,(g) + \text{Site} \underset{k_{S-2}}{\overset{k_{S+2}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-Site} \tag{S2}$$

$$r_{S+2} = k_{S+2}[NO]\theta_v \qquad r_{S-2} = k_{S-2}\theta_{NO}$$

$$NO\,(g) + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+3}} NO_2\text{-Site} \tag{S3}$$

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O$$

$$NO_2\text{-Site} \underset{k_{S-4}}{\overset{k_{S+4}}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + \text{Site} \tag{S4}$$

$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{NO_2} \qquad r_{S-4} = k_{S-4}\,[NO_2]\,\theta_v$$

表面への NO, NO_2, 及び O（O_2 の酸化で生じる）の吸着は，2 層以上に重なって起こることはないと仮定せよ。また，上記 3 つの化学種は全て同じ種類の吸着サイトに吸着すると仮定せよ。それぞれの化学種について，被覆率（吸着サイトの総数のうち，化学種が吸着している割合）を $\theta_{NO}, \theta_{NO_2}, \theta_O$ と表す。したがって，化学種が吸着していない吸着サイトの割合（θ_v）は $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2} - \theta_O$ と表される。全ての吸着反応及び脱着反応は，反応 (S3) よりも圧倒的に速いと仮定せよ。

5.8	θ_v を [NO], [O_2], [NO_2], 及び反応 (S1)−(S4) の速度定数で**表せ**。	6.0 pt

5.9 $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ の初速度を表す式として正しいものを**選べ**。NO_2 の濃度と NO_2 の吸着はいずれも無視せよ。 4.0 pt

(A) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(B) $r_{S+} = \dfrac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(C) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[O_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(D) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

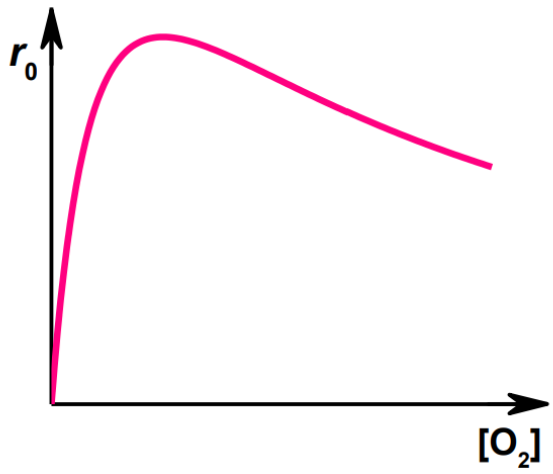
触媒の種類によっては，反応 (S3) とは異なる機構（以下に示す）により表面反応が進行する場合がある。

$$\text{NO-Site} + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+5}} \text{Site} + \text{NO}_2\text{-Site} \tag{S5}$$

$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_{O}$$

この段階は，反応 (S3) と同じく全体の律速段階である。

$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ を促進するため，ある触媒（**CatY**）を用いた。温度と NO 濃度が一定である場合，反応の初速度は O_2 濃度に対して以下のように変化した。



5.10	曲線の形を踏まえると，反応はどの機構で進行していると考えられるか。正しいものを**選べ**。 (A) S3 (B) S5 (C) 決定できない	6.0 pt

様々な窒素酸化物の相互変換

全体の 15%											
小問	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**合計**
配点	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
得点											

5.1 (4.0 pt)

$r_+ =$ _____

5.2 (4.0 pt)

$A_+ =$ _____, $E_{a^+} =$ _____

5.3 (2.0 pt)

$k_+(700\,\mathrm{K}) =$ _____ $\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$

5.4 (4.0 pt)

$K_p^{\ominus}(600\,\mathrm{K}) =$ _____

5.5 (3.0 pt)

$\Delta_r U_m^{\ominus} =$ _____ kJ mol^{-1}

5.6 (8.0 pt)

$r_{_} =$ _____, $k_{_}(600\ \mathrm{K}) =$ _____

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{total}} =$ _____kPa

5.8 (6.0 pt)

θ_v = _____

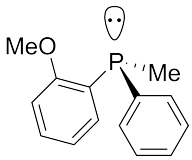
5.9 (4.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

5.10 (6.0 pt)
[ ] (A) [ ] (B) [ ] (C)

ホスフィンならできる

全体の 7%								
小問	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**合計**
配点	3	6	8	5	6	3	5	**36**
得点								

ホスフィンはアミンのリン類縁体である。リン原子上に孤立電子対があるので，ホスフィンもルイス塩基性や求核性を示す。その一方で，**P1** のように三つの異なる置換基を有するキラルホスフィンは，第三級アミンと異なり単一のエナンチオマーとして単離可能である。キラルホスフィンは遷移金属触媒における不斉配位子としてよく用いられる。



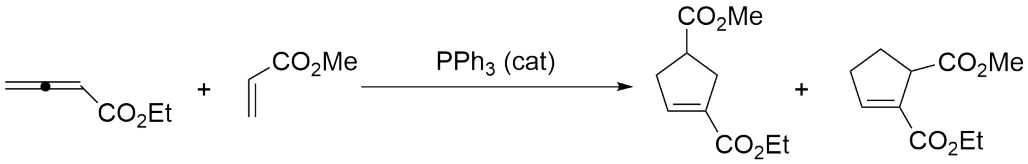
P1

$[\alpha]_D^{20}$ = +46

6.1	*R*/*S* 表記法を用いて **P1** の絶対配置を**帰属せよ**。	3.0 pt

この 20 年間で，有機分子触媒の化学の著しい発展に伴い，求核的なホスフィンによって触媒される反応も数多く報告されてきた。その中でも最も有名な反応の一つは，中国人化学者 Xiyan Lu によって初めて開発された Lu (3+2) 付加環化反応である。例えば，トリフェニルホスフィンを触媒とすると，アレンカルボン酸エチル **1** とアクリル酸メチル **2** は速やかに反応し，二種類のシクロペンテン誘導体 **3**（主生成物）および **4**（副生成物）が生じる。

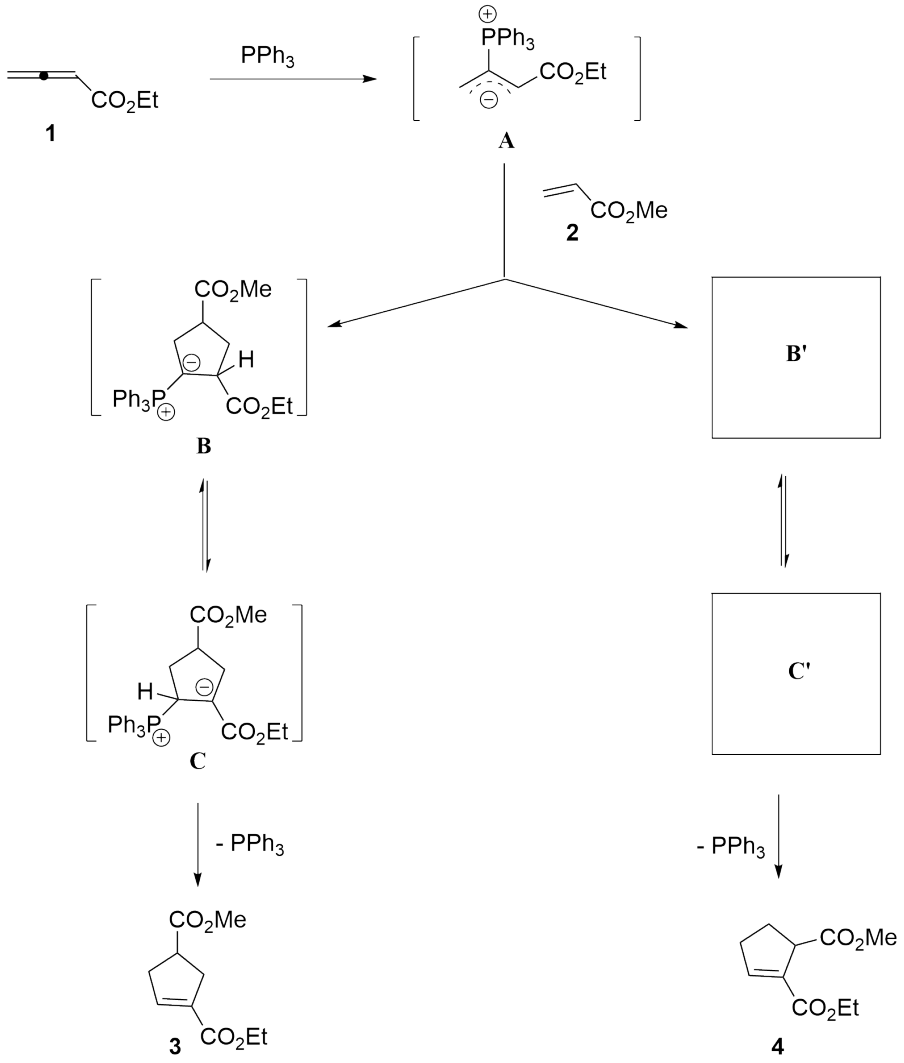
Lu (3+2) 付加環化:



1 **2** **3** **4**

Lu (3+2) 付加環化は，広く受け入れられている反応機構ではあくまでも形式的な付加環化反応であるとされている。最初に，触媒であるトリフェニルホスフィンがアレンカルボン酸エチル **1** に求核付加し，双性イオン中間体 **A** を生じる。続いて **A** は，2 種類の経路によってアクリル酸メチル **2** と環化反応する。化合物 **3** へと至る経路では，系中で発生したリンイリド中間体 **B** がプロトン移動を経て可逆的に中間体 **C** に変換され，これが脱離反応を起こすことで主生成物 **3** を与えつつホスフィン触媒が再生する。化合物 **4** へと至る経路ではリンイリド中間体 **B'** が生じ，これが同様にプロトン移動を経て可逆的に中間体 **C'** を生じる。**C'** は脱離反応によって副生成物 **4** を与えつつホスフィン触媒が再生する。

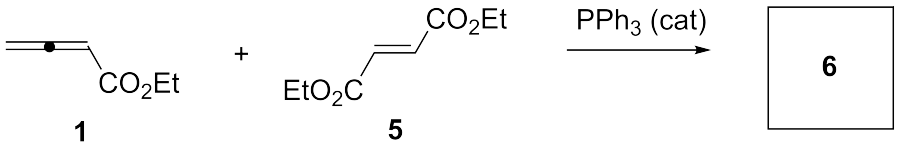
反応機構:



6.2	共鳴構造で描かれている **A** の 2 つの**主な**極限構造式を**描け**。（エステル部位は共鳴には関与しないものとする。また立体化学は示さなくて良い）	6.0 pt

6.3	中間体 **B'** および **C'** の構造式を**描け**。（立体化学は示さなくて良い）	8.0 pt

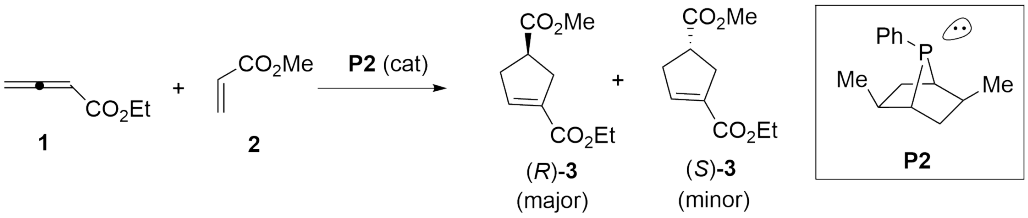
同様の反応条件下，アレンカルボン酸エチル **1** とフマル酸ジエチル **5** は容易に反応し，対応する付加環化生成物 **6** を与える。



6.4	化合物 **6** の構造式を**描け**。（立体化学は示さなくて良い）	5.0 pt

キラルホスフィン触媒を用いることで，不斉 Lu (3+2) 付加環化反応が容易に実現できる。例えば，二環性キラルホスフィン **P2** の存在下，アレンカルボン酸エチル **1** とアクリル酸メチル **2** は速やかに反応し，一方のエナンチオマーを多く含んだ付加環化生成物 **3** を 80%ee（ee: 鏡像体過剰率）で与えた。

不斉 Lu (3+2) 付加環化:



ee の計算式:

$$\mathrm{ee} = \frac{n_{\mathrm{major}} - n_{\mathrm{minor}}}{n_{\mathrm{major}} + n_{\mathrm{minor}}} \times 100\%$$

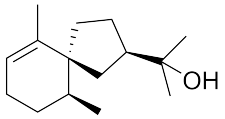
$n_{\mathrm{major}} =$ 多い方のエナンチオマーの物質量

$n_{\mathrm{minor}} =$ 少ない方のエナンチオマーの物質量

6.5	キラルホスフィン **P2** に含まれる全ての不斉中心を，アスタリスク (*) を記入して**示せ**。（注意：誤った箇所へ記入するごとに，小問のポイントが無くなるまで減点される）	6.0 pt

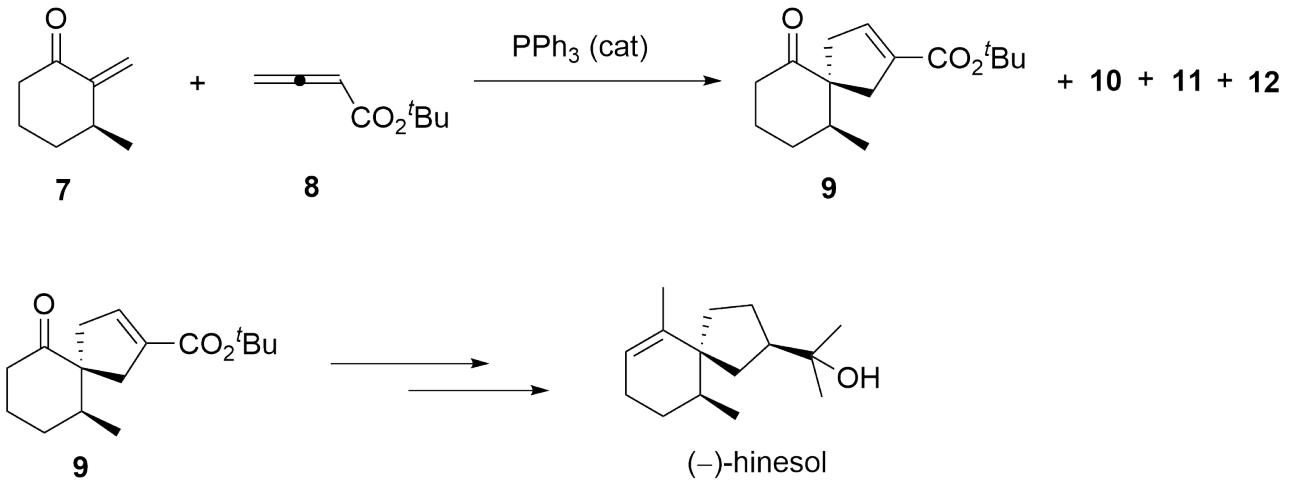
6.6	生成物 **3** における $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ の比を**答えよ**。	3.0 pt

Lu (3+2) 付加環化は有機合成において多様な利用が可能である。例えば，中国の薬草の蒼朮（Chang Zhu，シナオケラ）の主要成分である (–)-ヒネソールの合成にも利用された。触媒量のトリフェニルホスフィン存在下，キラルなシクロヘキサノン誘導体 **7** はアレンカルボン酸 *tert*-ブチル **8** と環化反応を起こし，主生成物 **9** と 3 つの副生成物 **10**，**11**，**12** を与えた。副生成物 **10**–**12** は，いずれも化合物 **9** の異性体である。化合物 **9** は一連の変換によって容易に (–)-ヒネソールに誘導される。

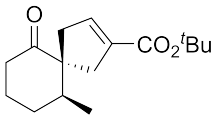


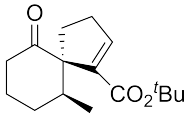
(–)-hinesol

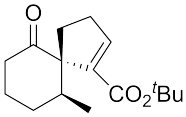
Chang Zhu

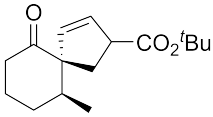


6.7 次に示す化合物のうち，副生成物 **10–12 ではない**ものを 1 つ**選べ**。 5.0 pt

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

ホスフィンならできる

全体の 7%								
小問	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**合計**
配点	3	6	8	5	6	3	5	**36**
得点								

6.1 (3.0 pt)

_____

6.2 (6.0 pt)

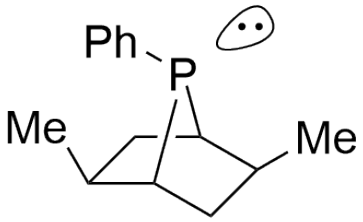
6.3 (8.0 pt)

B’ (4.0 pt)	C’ (4.0 pt)

6.4 (5.0 pt)

6

6.5 (6.0 pt)



P2

6.6 (3.0 pt)

_____

6.7 (5.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

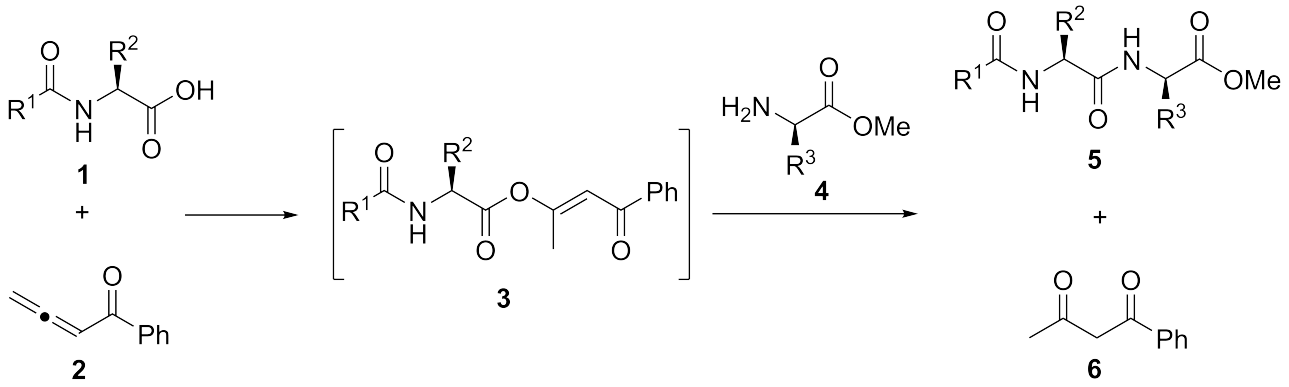
生命の有機分子

全体の 9%				
小問	7.1	7.2	7.3	合計
配点	12	8	12	**32**
得点				

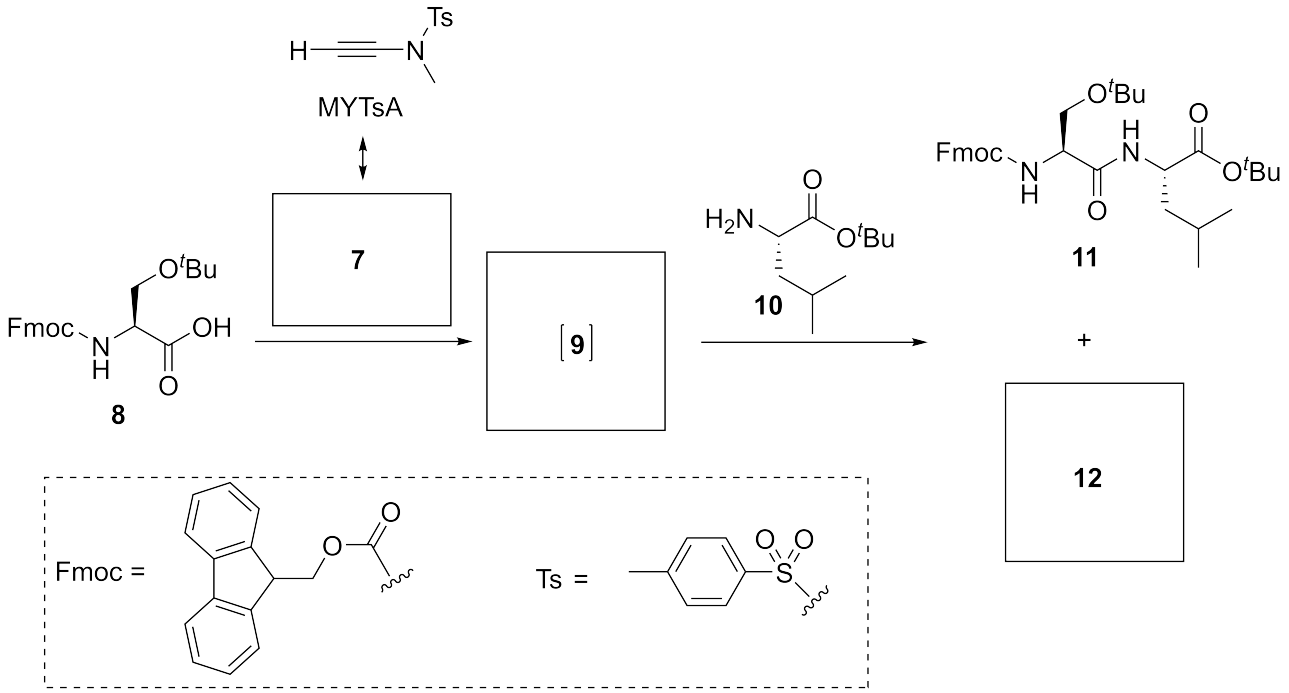
複雑な構造を持つペプチドやタンパク質の合成は挑戦的な課題である。1965 年 9 月 17 日に，中国の科学者は結晶性のウシインスリンを初めて人工的に合成した。これは，生命の神秘を解き明かす旅の大きな一歩であり，タンパク質合成の時代の幕が開いた。

結晶性のウシインスリンの最初の合成から 50 周年を記念して発行された切手 (2015 年)

カルボン酸をアミンとカップリングさせてアミド結合を生成する反応は，ペプチドやタンパク質の合成において最も基本となる反応である。アレノン **2** は穏和な条件下でカルボン酸 **1** を活性化し，中間体 **3** を形成することが報告されている。中間体 **3** は，続いてアミン **4** と反応して高収率でアミド **5** を生成する。このとき，副生成物として **6** が生じる。

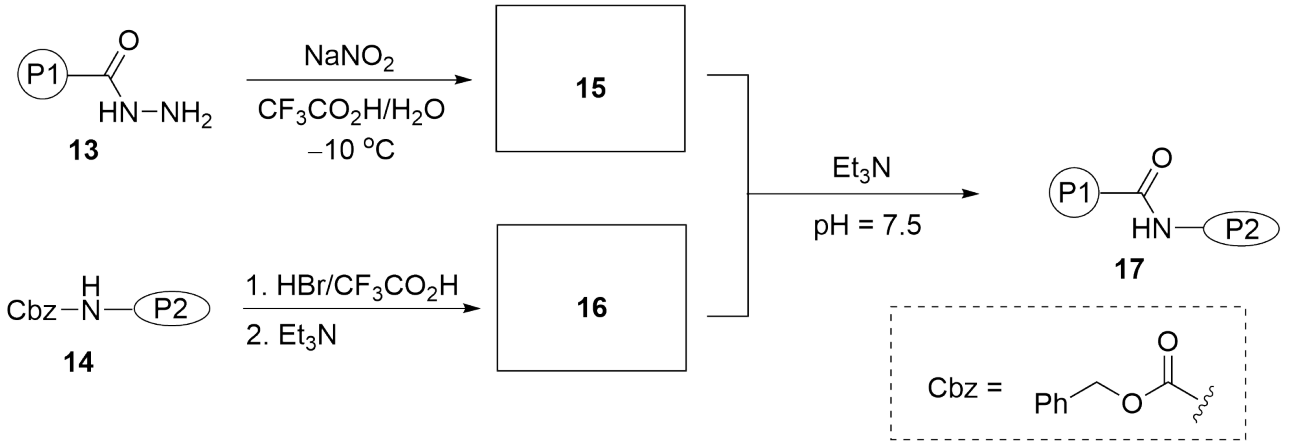


N-エチニル-*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミド (MYTsA) は，主要な共鳴構造としてアレノン **2** に対応する形の **7** (共鳴における Ts 基の関与は考慮しないものとする) を持ち，**2** と同様にしてカルボン酸を活性化する。



7.1	**7**，中間体 **9**，化合物 **12** の構造を**描け**。立体中心の立体化学はすべて明示すること。	12.0 pt

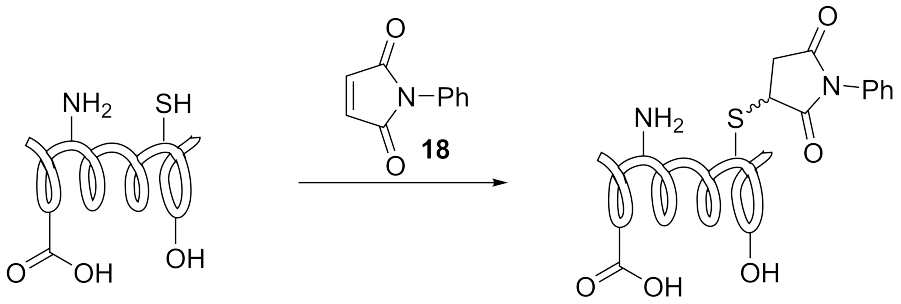
ペプチド鎖が伸長するにつれて，アミド結合の形成はより困難になるため，従来の縮合法をタンパク質の合成に適用することはできない。最初のウシインスリン合成では，アシルヒドラジン **13** の化学に基づいた方法を開発することで，2 つのペプチド同士をつなぐ難しいアミド結合形成を成功させた。次の反応式にあるように，化合物 **15** はトリエチルアミン存在下で **16** と速やかに反応する。



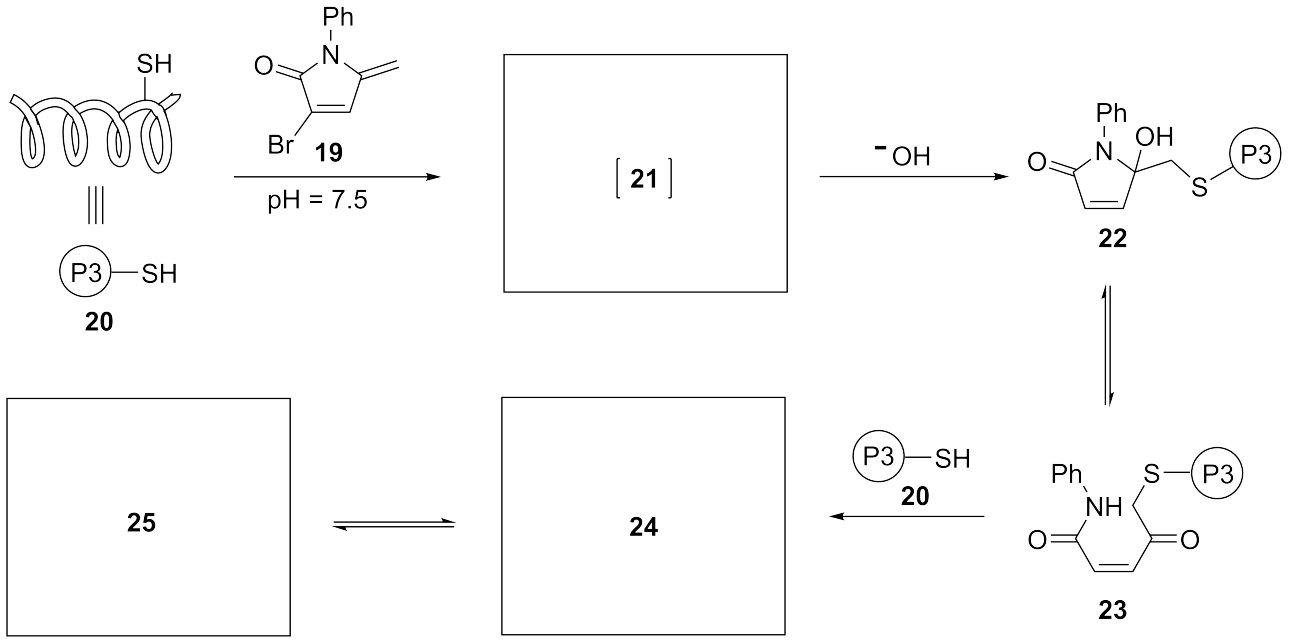
注記: P1，P2 = ペプチド

7.2	化合物 **15**，**16** の構造を**描け**。	8.0 pt

これまで述べてきたような方法でタンパク質を最初から合成することもできるが，天然のタンパク質を修飾することもできる。タンパク質の表面には，アミノ基，チオール基，カルボキシ基など複数の反応点が存在するが，*N*-フェニルマレイミド **18** のような求電子性試薬を用いた共役付加でタンパク質を修飾すると，最も求核性の高いチオール基が選択的に修飾される。



弱塩基性条件下 (pH = 7.5) で，試薬 **19** はタンパク質 **20** のチオール基と反応して電荷を持たない中間体 **21** を生成し，これが水酸化物イオンによる求核攻撃を受けて化合物 **22** を生成するとされている。化合物 **22** は開環構造の **23** と平衡状態にあり，開環することでもう一つのタンパク質 **20** と続けて反応する。**22** と **23** の平衡状態と同様に，主生成物は開環構造の **24** か環状構造の **25** かのどちらかの状態で存在する。



7.3	中間体 **21**，化合物 **24**，**25** の構造を**描け**。立体化学は必要ない。	12.0 pt

生命の有機分子

全体の 9%				
小問	7.1	7.2	7.3	合計
配点	12	8	12	**32**
得点				

7.1 (12.0 pt)

7 (4.0 pt)	**9** (4.0 pt)	**12** (4.0 pt)

7.2 (8.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)

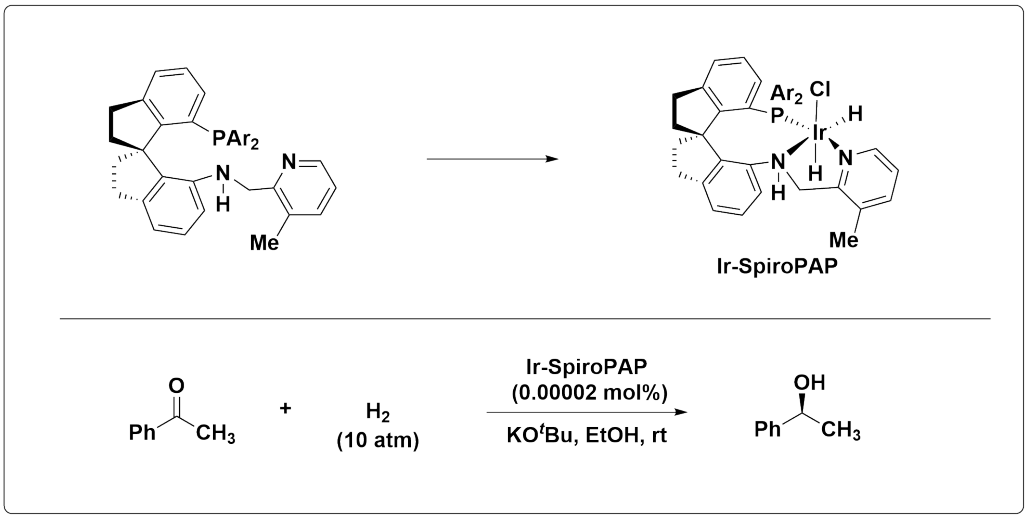
7.3 (12.0 pt)

21 (4.0 pt)	**24** (4.0 pt)	**25** (4.0 pt)

驚異のキラルスピロ環触媒

全体の 10%									
小問	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**合計**
配点	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
得点									

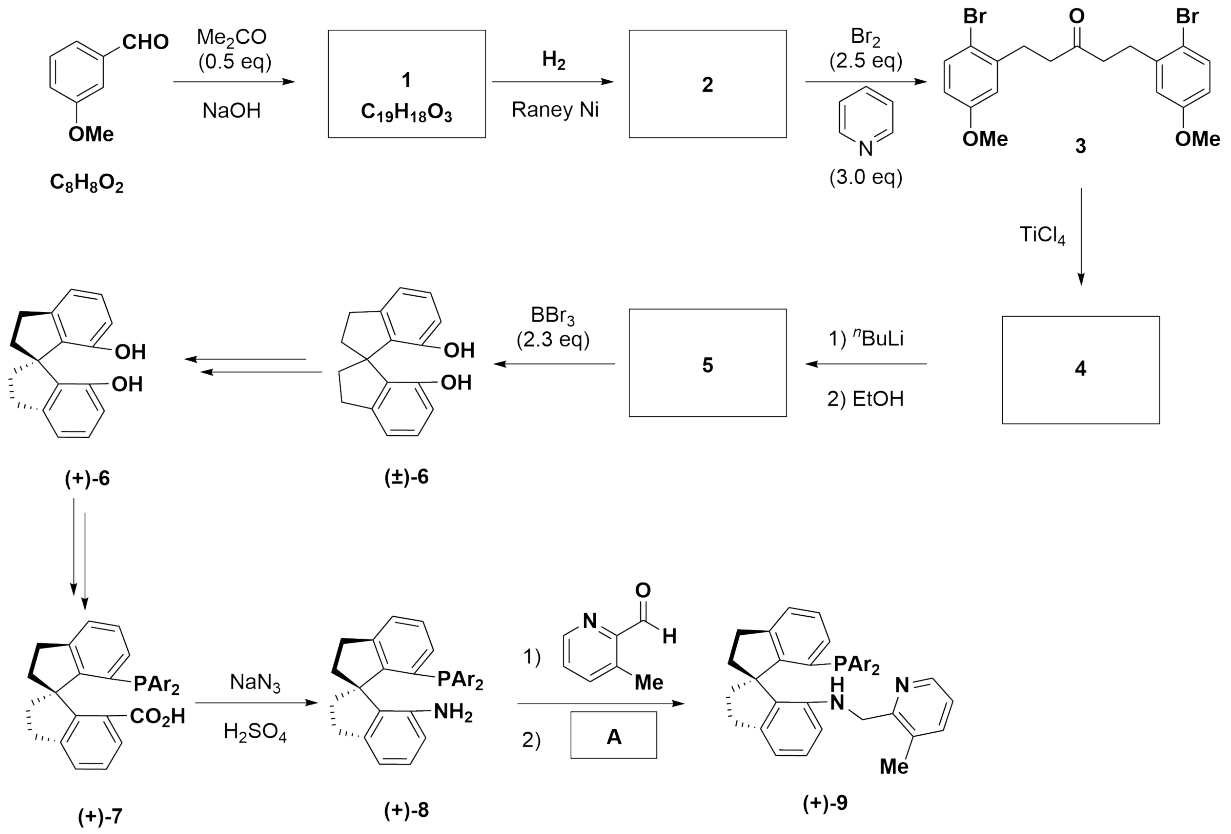
キラル化合物は人類の健康のために重要であり，例えば現在臨床で用いられている医薬品の 50%以上はキラル分子の単一のエナンチオマーである。しかし，キラル分子の不斉合成は今なお困難な課題である。中国の南開大学の Qilin Zhou 教授のチームは一連の高活性なキラルスピロ環触媒を開発しており，不斉合成の効率を大幅に向上させ，医薬品生産でも広く利用されている。これらの触媒は，使用量を 0.00002 mol% まで減じつつ 99.9%ee のエナンチオ選択性を達成できる。この研究成果は、2019 年に中国の国家自然科学賞の一等賞を受賞した。



注記: Ar = 3, 5-$(^t\mathrm{Bu})_2\mathrm{C}_6\mathrm{H}_3$

パート A

不斉配位子であるスピロ PAP の合成経路を次のスキームに示す。

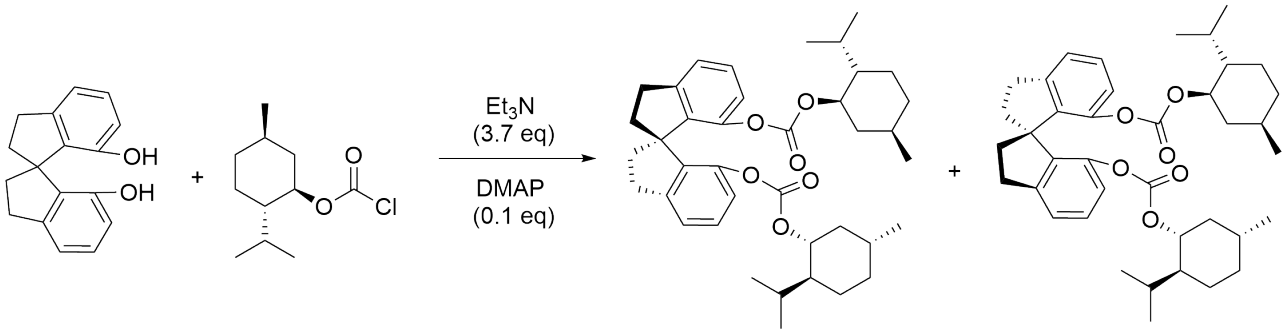


注記: eq = 当量 Ar = 3,5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

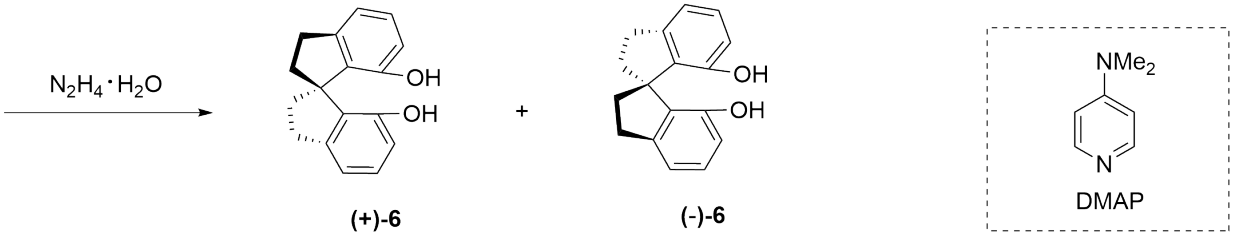
8.1	化合物 **1**，**2**，**4**，**5** の構造式を**描け**。（立体化学は示さなくて良い）	16.0 pt

8.2	次に示す試薬のうち，**8** から **9** への変換に用いる試薬 **A** として適切**でない**ものを 1 つ**選べ**。 (a) $NaBH(OAc)_3$ (b) $NaBH_3CN$ (c) NH_2NH_2, NaOH (d) $NaBH_4$	2.0 pt

ラセミ体のスピロ環化合物 **6** は，クロロぎ酸 (–)-メンチル (**10**) と反応することで，カラムクロマトグラフィーで分離可能な化合物 **11a** および **11b** を与える。これらの化合物をヒドラジンを用いて分解することで，光学的に純粋な (+)-**6** および (–)-**6** が得られる。



(±)-6　　**10** (2.4 eq)　　**11a**　　**11b**



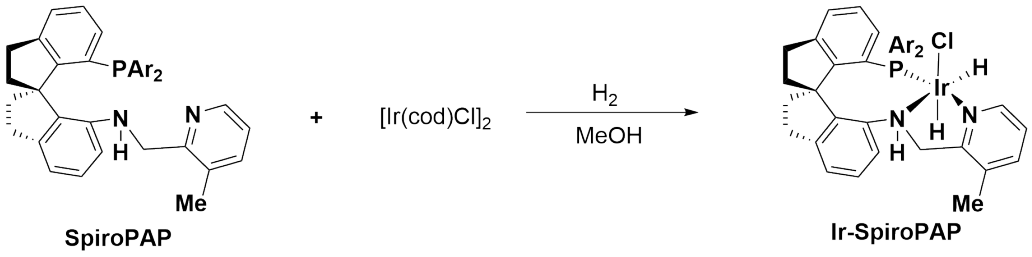
(+)-6　　**(-)-6**

注記:　eq = 当量

8.3	下に示す記述のうち，正しいものを 1 つ**選べ**。 (a) 化合物 **11a** と **11b** はエナンチオマーの関係にある。 (b) 化合物 **11a** と **11b** はジアステレオマーの関係にある。 (c) 化合物 **11a** と **11b** は *cis-trans* 異性体の関係にある。 (d) 化合物 **11a** と **11b** は配座異性体の関係にある。	2.0 pt

パート B

Ir-スピロ PAP は，次のスキームで示すように水素雰囲気下メタノール中でスピロ PAP と $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod: 1,5-シクロオクタジエン) を反応させることで調製される。

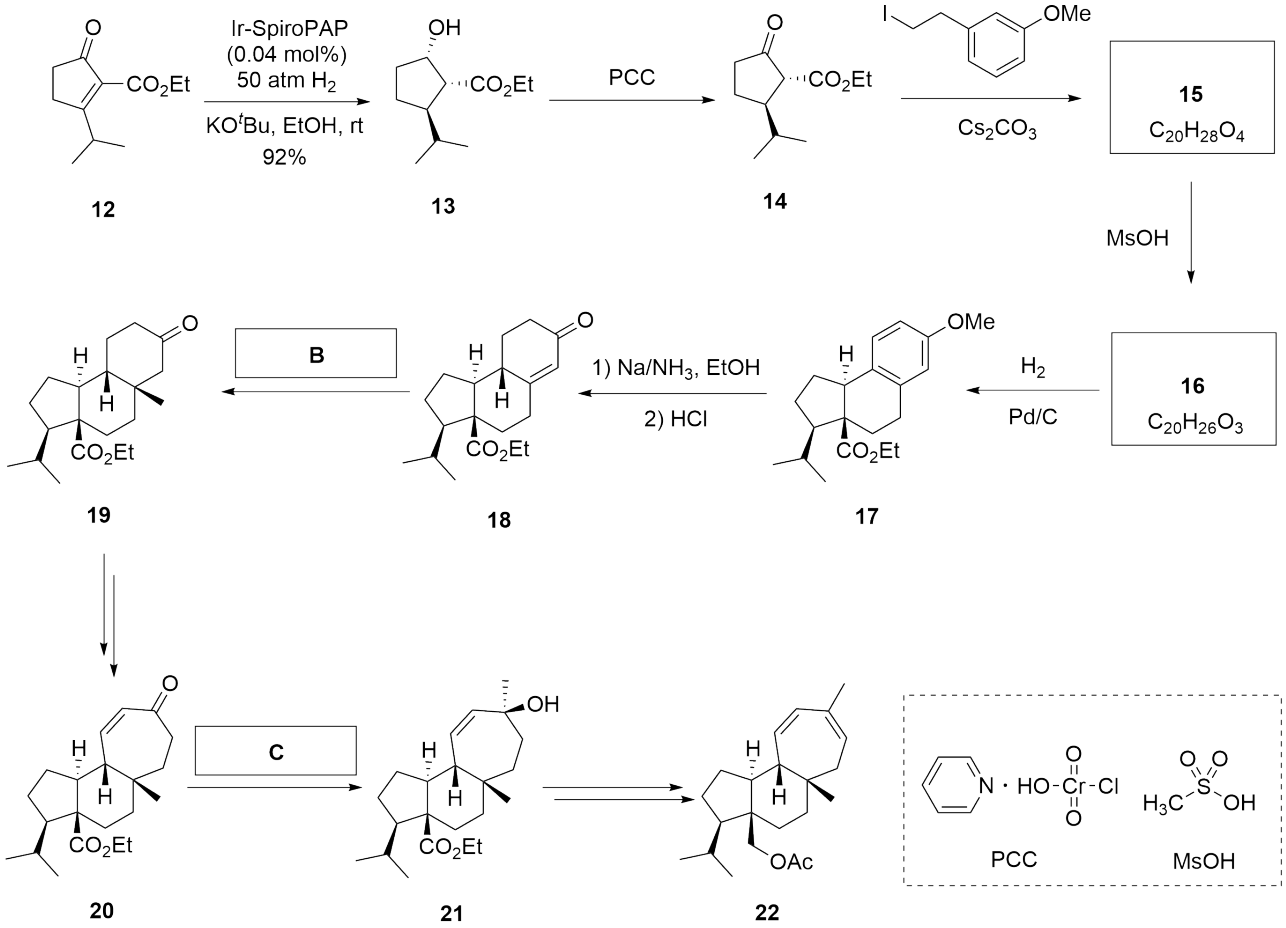


注記: Ar = 3, 5-$(^{t}Bu)_2C_6H_3$

8.4	Ir-スピロ PAP の Ir 原子の酸化数を**答えよ**。	2.0 pt

8.5	Ir-スピロ PAP の Ir 原子の d 電子数を**答えよ**。	2.0 pt

キラルスピロ環触媒である Ir-スピロ PAP は，次に示すようなムリナン型のジテルペン **22** の不斉全合成に利用された。



8.6	化合物 **15** および **16** の構造式を，立体化学を明示して**描け**。	8.0 pt

8.7	次に示す試薬のうち，**B** として適切なものを 1 つ**選べ**。 (a) MeLi/$CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

8.8	次に示す試薬のうち，**C** として適切なものを 1 つ**選べ**。 (a) MeLi/$CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

驚異のキラルスピロ環触媒

全体の 10%									
小問	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**合計**
配点	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
得点									

パート A

8.1 (16.0 pt)

1(4.0 pt)	**2**(4.0 pt)
4(4.0 pt)	**5**(4.0 pt)

8.2 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

8.3 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

パート B

8.4 (2.0 pt)

_____

8.5 (2.0 pt)

_____

8.6 (8.0 pt)

15(4.0 pt)	**16**(4.0 pt)

8.7 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

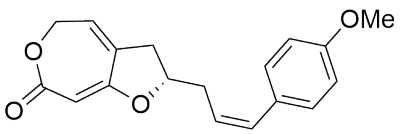
8.8 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

カピツラクトンの全合成

全体の 9%					
小問	9.1	9.2	9.3	9.4	合計
配点	24	2	16	2	**44**
得点					

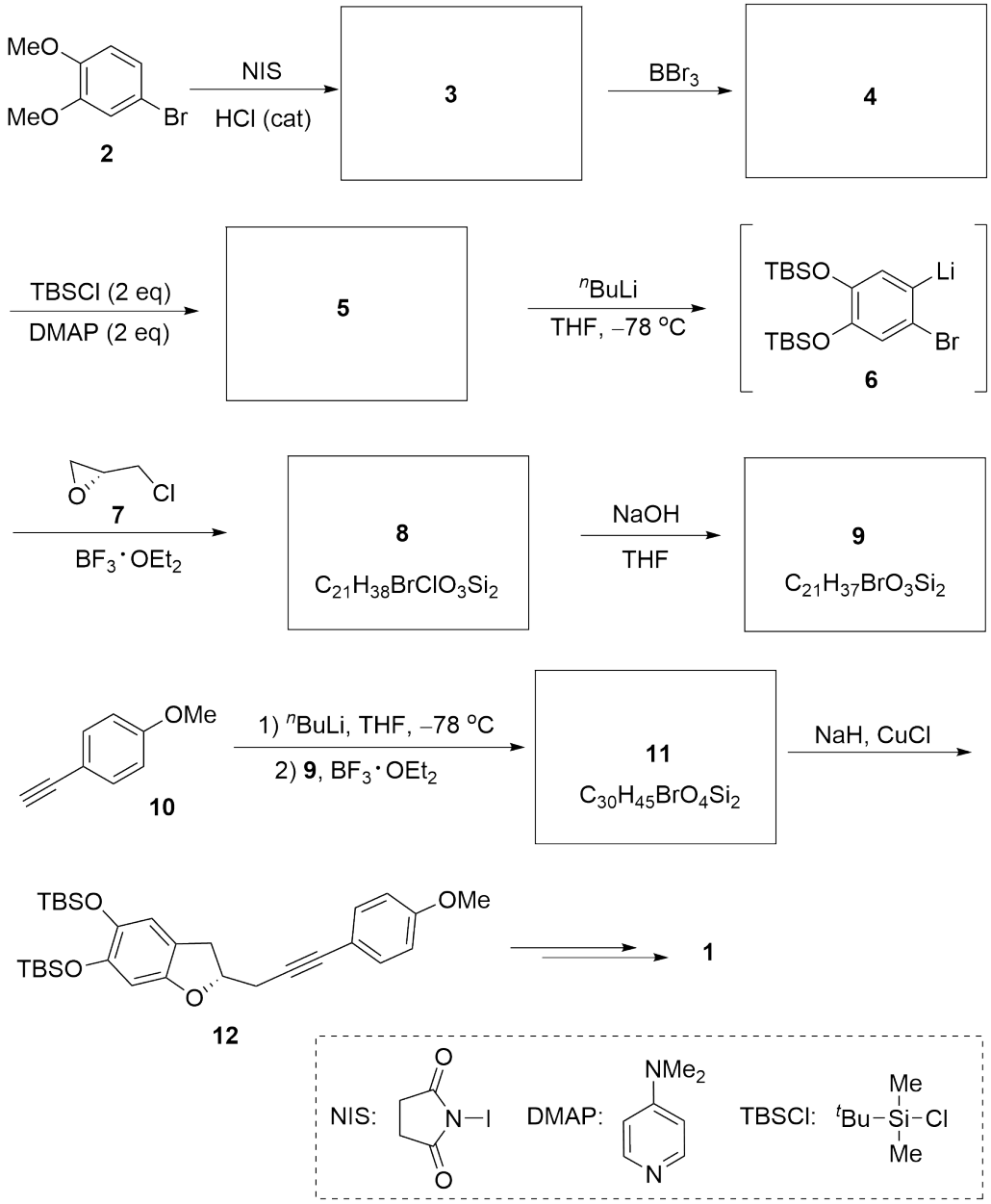
中国南部に分布する植物 *Curculigo capitulata* は，伝統的な漢方医学において，多くの病気の治療に昔から利用されてきた。カピツラクトン **1** は *Curculigo capitulata* の根から単離された天然物である。絶対立体配置を含む分子構造は，分光学的データと全合成を組み合わせることで決定された。

Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

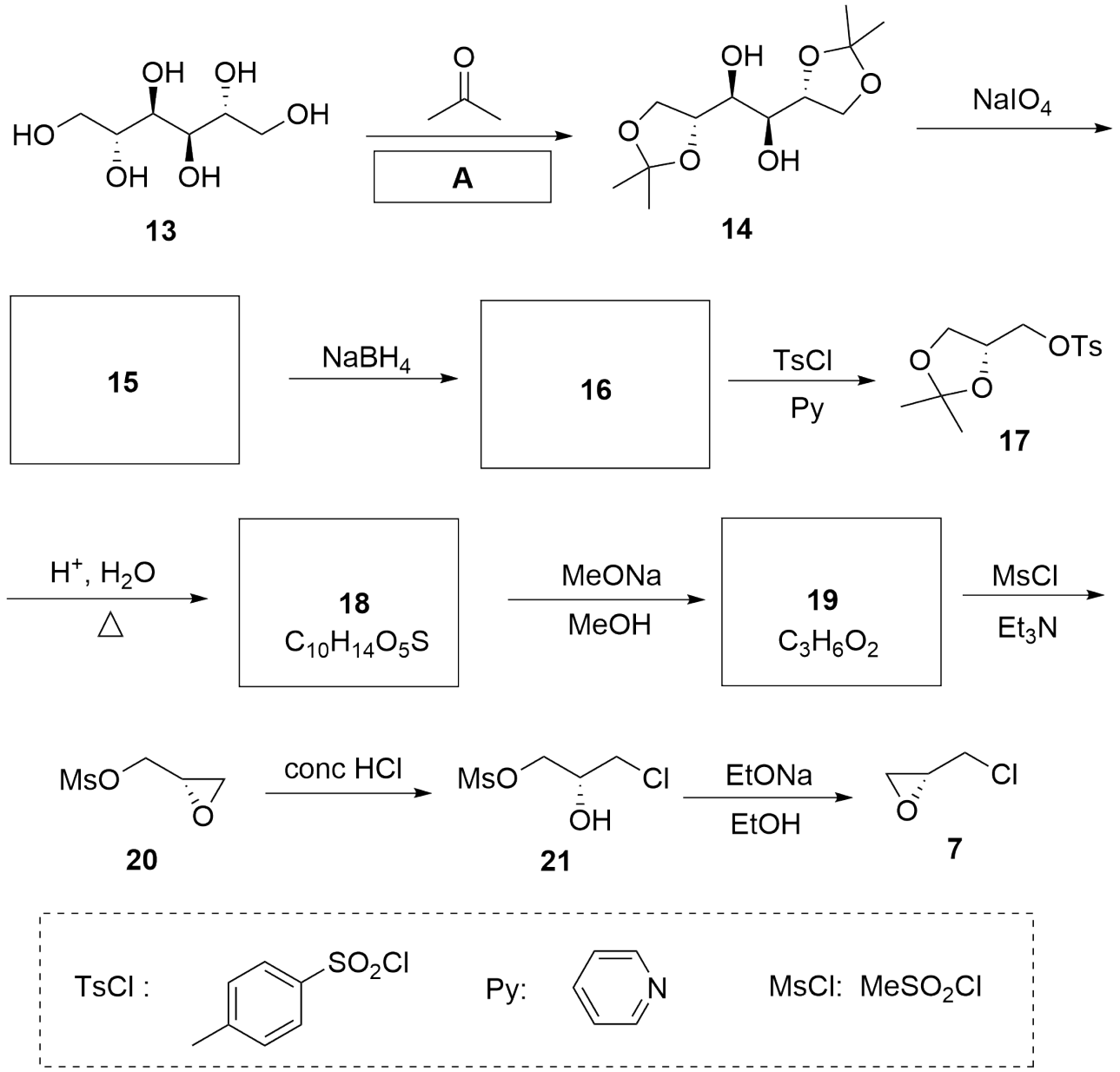
カピツラクトン **1** の全合成は，次の反応スキームに示すように，市販の原料である 4-ブロモベラトロール **2** のヨウ素化から始まり，鍵中間体 **12** を経由して達成された。



注記: cat = 触媒量 eq = 当量

9.1	化合物 **3-5**，**8**，**9**，**11** の構造式を，全ての立体化学を明示して**描け**。	24.0 pt

(*R*)-エピクロロヒドリン **7** は，(+)-マンニトール **13** から次に示す合成経路で調製された。

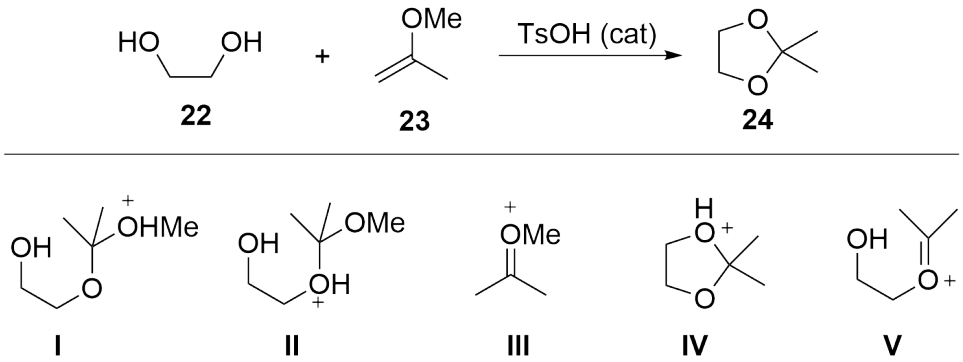


注記: eq = 当量　conc HCl = 濃塩酸

9.2	下の反応条件から，A として最もふさわしいものを**選べ**。 (a) ピリジン (b) 5% KOH/H_2O (c) 1% HCl/H_2O (d) 無水 $ZnCl_2$	2.0 pt

9.3	化合物 **15**，**16**，**18**，**19** の構造を，全ての立体化学を明示して**描け**。	16.0 pt

ジケタール **14** は，触媒量の *p*-トルエンスルホン酸 (TsOH) 存在下，無水トルエン中で (+)-マンニトール **13** を 2-メトキシプロペン **23** で処理することでも調製可能である。この反応を簡略化した反応を次に示す。



9.4	この反応の反応機構として，上で示した鍵中間体 (**I**-**V**) を経由していると提唱されている。それぞれの鍵中間体が生成する順番として正しいものを 1 つ**選べ**。 (a) **I, II, III, IV, V** (b) **III, II, I, V, IV** (c) **III, I, II, IV, V** (d) **III, I, II, V, IV**	2.0 pt

カピツラクトンの全合成

全体の 9%					
小問	9.1	9.2	9.3	9.4	合計
配点	24	2	16	2	**44**
得点					

9.1 (24.0 pt)

3 (4.0 pt)	**4** (4.0 pt)
5 (4.0 pt)	**8** (4.0 pt)

9.1 (cont.)

9 (4.0 pt)	**11**(4.0 pt)

9.2 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)

9.3 (16.0 pt)

15 (4.0 pt)	**16** (4.0 pt)
18 (4.0 pt)	**19** (4.0 pt)

9.4 (2.0 pt)
[ ] (a) [ ] (b) [ ] (c) [ ] (d)