

準備問題

[理論問題]



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

国際化学オリンピック
中国 天津

物理定数・公式集

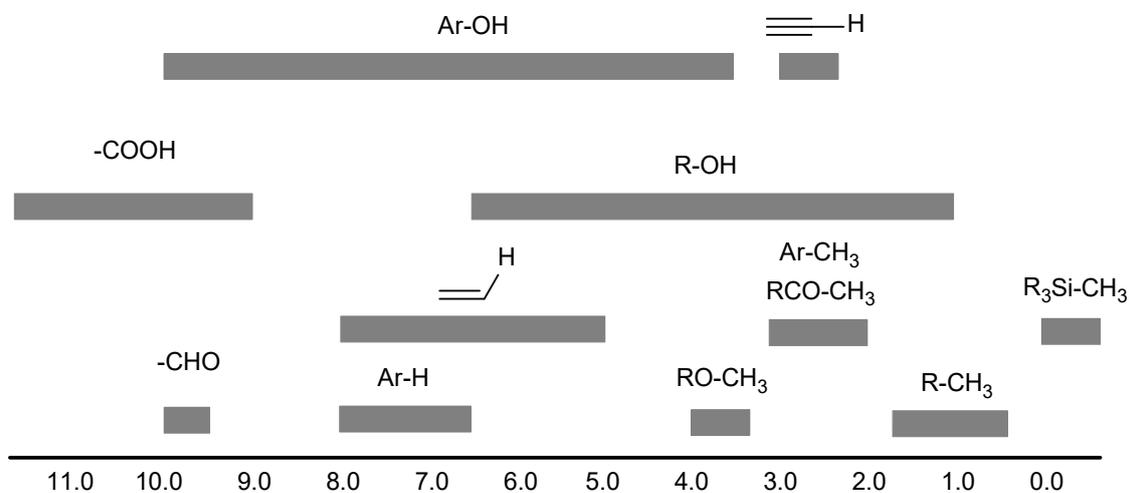
アボガドロ定数:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
気体定数:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
標準圧力:	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
標準大気圧:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
摂氏温度における 0 度:	273.15 K
ファラデー定数:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
プランク定数:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
電子の質量:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
光の速さ:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
光子 1 個のエネルギー:	$E = hc/\lambda$
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 :	$H = U + PV$
エントロピー S :	$S = k_B \ln W$
エンタルピー変化:	$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$
ギブズ自由エネルギー:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -zFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ における反応商:	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
温度変化に対するエンタルピーの変化:	$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1)$
温度変化に対するエントロピーの変化:	$\Delta_r S^\ominus(T_2) = \Delta_r S^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln(T_2/T_1)$
ネルンストの式:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
クラウジウス-クラペイロンの式:	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
ケルビンの式:	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$
標準電池電位の温度係数:	$\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$
ラングミュアの吸着等温式:	$\theta = aP/(1 + aP)$
アレニウスの式:	$\ln k = \ln A - E_a/RT$
積分形式での速度式:	

ゼロ次:	$[A] = [A]_0 - kt$
一次:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
二次:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
一次反応における半減期:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
二次反応における半減期:	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
速度定数の温度依存性:	$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
ランベルト-ベールの式:	$A = \epsilon lc$
水素イオンの有効活量係数	$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H^+] \beta_1^H + [H^+]^2 \beta_2^H + \dots + [H^+]^6 \beta_6^H$
共存イオン効果係数:	$\alpha_{Y(N)} = 1 + [N] K_{NY}$
当量点における金属イオンの濃度	$pM'_{sp} = 1/2(\lg K'_{MY} - \lg c_M^{sp})$

訳注) sp は当量点 (stoichiometric point) を表す

^1H NMR

水素の化学シフト値 (単位 ppm/TMS)



H-H カップリング定数 (単位 Hz)

Hydrogen type 水素の種類	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	cis: 7-12; trans: 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

IR スペクトル表

Vibrational mode 振動モード	σ (cm^{-1})	Intensity 強度
alcohol O—H (stretching) アルコール O—H (伸縮)	3600-3200	strong 強い
N—H (stretching) N—H (伸縮)	3500-3350	strong 強い
$\equiv\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3300	strong

$\equiv\text{C}-\text{H}$ (伸縮)		強い
$=\text{C}-\text{H}$ (stretching)	3100-3000	weak
$=\text{C}-\text{H}$ (伸縮)		弱い
$\text{C}-\text{H}$ (stretching)	2950-2840	weak
$\text{C}-\text{H}$ (伸縮)		弱い
$\text{C}\equiv\text{N}$ (stretching)	2250	strong
$\text{C}\equiv\text{N}$ (伸縮)		強い
$\text{C}=\text{C}$ (stretching)	2260-2100	variable
$\text{C}=\text{C}$ (伸縮)		様々である
$\text{C}=\text{O}$ (stretching)	1850-1690	strong
$\text{C}=\text{O}$ (伸縮)		強い
alkene $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1680-1600	weak
アルケン $\text{C}=\text{C}$ (伸縮)		弱い
aromatic $\text{C}=\text{C}$ (stretching)	1600-1400	weak
芳香族 $\text{C}=\text{C}$ (伸縮)		弱い
CH_2 (bending)	1480-1440	medium
CH_2 (変角)		中程度
CH_3 (bending)	1465-1440;1390-1365	medium
CH_3 (変角)		中程度
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (stretching)	1250-1050 (several)	strong
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (伸縮)	1250-1050 (複数)	強い
$\text{C}-\text{OH}$ (stretching)	1200-1020	strong
$\text{C}-\text{OH}$ (伸縮)		強い

可視光スペクトル



図 1

Broad Band Absorption Filter Spectra: 広帯域光吸収フィルターのスペクトル

Transmission (Percentage): 透過率 (パーセント%)

Wavelength (Nanometers): 波長 (ナノメートル nm)

Blue Region: 青色領域

Green Region: 緑色領域

Red Region: 赤色領域

問題 1. 青銅器の過去と現在

青銅器は人類文明の優れた遺物の一つである。中国において最も古い青銅器は約 6000 年前に製作されたものである。繁栄した殷・周王朝（紀元前 1600～300 年頃）には、青銅の精錬は高い技術レベルにまで達しており、青銅器の製造が広く行われていた。殷代後期に製作された「后母戊鼎」（画像 1.1）は最も有名な青銅器の一つである。



画像 1.1 「后母戊鼎」

銅は人類が最初に製錬した金属の一つである。地殻中において、銅は主に硫化物、酸化物、炭酸塩として存在する。主な鉱石として、黄銅鉱 (CuFeS_2)、輝銅鉱 (Cu_2S)、赤銅鉱 (Cu_2O)、孔雀石 ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) がある。地殻中の鉄の存在量は銅よりも多いにもかかわらず、鉄の製錬技術が発達するのは、銅よりも後のことであった。

1-1 以下に示した説明の中から、銅の発見を早めた主な理由を一つ選べ。

- (a) 銅の鉱石は、鉄の鉱石よりも容易に入手できる。
- (b) 銅の融点は鉄の融点よりも低い。
- (c) 銅の鉱石の融点は、鉄の鉱石の融点よりも低い。
- (d) 木炭による酸化銅の還元は、鉄の鉱石の還元と比べて反応温度が低い。

黄銅鉱 (CuFeS_2) は、銅の全埋蔵量の約 50% を占めると見積もられており、銅の製錬において広く用いられている。この鉱物の粉末をシリカ (SiO_2) と混ぜて、大気開放下で焼成すると、単体の銅が生成する。

1-2 この反応の反応式を書け。

青銅は銅にスズや鉛といった異なる元素を加えた合金であるものの、鑄造されたばかりの青銅器は黄金色であることから、青銅も古代において“黄金”と呼ばれていた。しかし青銅器は長い時を経ると、酸化によって生じる緑青に覆われる。地下の状態によって程度の差はあるものの、埋蔵された青銅器の腐食の程度は変わり、成分としてCuO(黒色)、Cu₂O(赤褐色)、塩基性硫酸銅(たとえばCu₄SO₄(OH)₆、Cu₃(SO₄)(OH)₄などで青緑色)などが含まれる多様な腐食被膜が自然に生じる。これらの錆は青銅器表面の外観を最も顕著に特徴づける。通常、腐食によって青銅器が変形することはない。また、緑青は比較的安定であることから通常、青銅器が傷むことはない。

しかし青銅が塩素を含む物質と接触したときには、CuCl や Cu₂(OH)₃Cl などが生成する。この種の緑青は「粉錆」と呼ばれ、次に示す反応により「ブロンズ病」の原因となる: CuCl が O₂, H₂O と反応し、Cu₂(OH)₃Cl と HCl を生成する(反応 1)。生成した Cu₂(OH)₃Cl は緻密な相を形成しない。そのため O₂ が疎な相から浸透し、HCl とともに Cu に到達・反応して、CuCl と H₂O を生じる(反応 2)。これらの反応は、青銅器が完全に破損するまで繰り返し起こる。

1-3 反応 1 と 2 の化学反応式を書け。

貴重な青銅器を保護するため、「粉錆」を除去する多様な手法が開発されてきた。青銅における広範囲の「粉錆」を処理するために用いられる化学的手法の一つが炭酸塩処理である: 1%~5%の Na₂CO₃ と NaHCO₃ の混合溶液(モル比 1:1)に青銅器を漬ける(反応 3)。この処理によって塩化銅を Cu と CuCO₃ に変換できる。他に、小さな錆を処理する方法としては、Ag₂O とエタノールを混合したペーストで処理することにより単純なイオン交換反応(反応 4)を起こすものがある。

1-4 反応 3 と 4 の化学反応式を書け。

硫酸銅(CuSO₄·5H₂O)は廃棄された青銅製品(Cu-Sn-Pb 合金)から合成できる。一定量の青銅スクラップを秤量しビーカーに入れる。ドラフトチャンバー内で、このビーカーに濃硝酸を慎重に加える。反応中、赤褐色の気体(A)が発生し、青緑色溶液(B)と白色沈殿(C)が生じる。ろ過して、ろ液に硫酸水溶液を加えると、青色溶液 D と白色沈殿 E が生じる。溶液 D と青色結晶を濃縮し、溶液を冷却することで粗生成物(F)が得られる。

1-5-1 A, C, E, F の化学式を書け。

1-5-2 溶液 B 中に存在する主な陰イオン（複数ある）と、溶液 D 中に存在する主な陽イオン（複数ある）を示せ。

生成物の純度を調べるため、0.2765 g の試料を秤量して 250 mL ヨウ素フラスコに入れ、緩衝溶液に溶解させた。1 g の KI をフラスコに加えて 10 秒間振ったのち、混合物を暗所で 10 分間静置した（反応 5）。試料溶液に水を加えて希釈したのち、 $0.05036 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液を用いて滴定した（反応 6）。終点までに 20.80 mL の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液を要した。

1-6-1 反応 5, 6 のイオン反応式を書け。

1-6-2 調製された硫酸銅の純度を計算せよ。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱重量分析を行った。質量の温度変化を示したのが図 1.2 である。

1-7 質量の減少を示す 3 つの段差で脱離する物質（複数かもしれない）を特定し、そのモル比を計算して見積もれ。

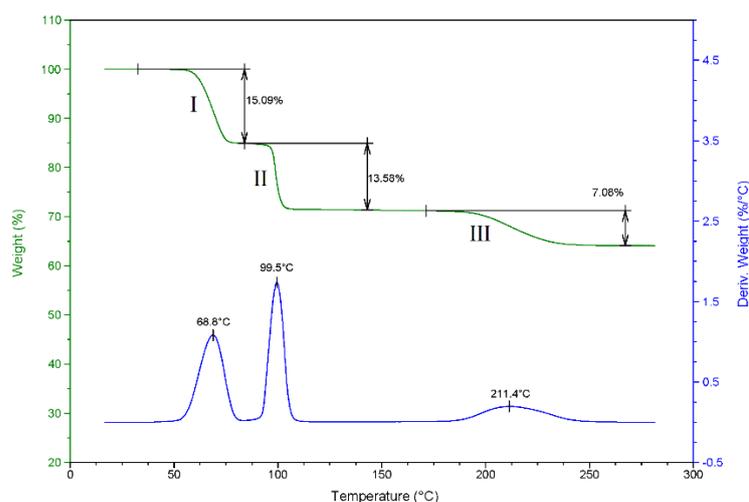


図 1.2 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熱重量測定曲線

問題 2. 神秘の丹薬に含まれる元素

中国語では As_4S_4 を雄黄、 As_2S_3 を雌黄、 As_2O_3 を砒霜と呼ぶ。これらの鉱物と硫黄 (S_8) は合わせて「四黄」と呼ばれ、古代中国における錬金術（煉丹術）で丹薬の材料とされた。

(訳注：日本では、 As_2S_3 のことを雄黄と呼び、 As_4S_4 を鶏冠石と呼んでいるが、この問題では中国における名称を尊重して以降も訳す。)

2-1 As_4S_4 は 2 つの異性体を持つ (As_4 は P_4 に類似した構造を持つ)。雄黄の異性体の一つでは、分子に含まれる 4 つの As 原子は化学的に同じ環境下にある。もう一方の異性体では、3 つの異なる化学的な環境下にある。これら 2 つの異性体の構造を図に描け。ただし、S-S 結合は存在しない。

2-2 雌黄は雄黄の共生鉱物であり、鉱物の世界ではこれらの鉱物を「オシドリ」と呼んでいる。KOH とともに加熱すると、弱酸性の雌黄が KOH と反応して二種の塩を生じる。一方、雄黄は（強塩基の触媒作用によって）不均化して雌黄とヒ素になり、雌黄はさらに KOH と反応する。しかし、KOH の代わりに炭酸水素アンモニウム溶液を用いると、雌黄と雄黄を区別することができる。2 種の鉱物を区別できる原理を、化学反応式を用いて説明せよ。ただし、塩の加水分解は無視すること。

砒霜は強い毒性を持つ物質である。1821 年、フランスの皇帝であったナポレオンがセントヘレナにて死去した。公式には胃がんが死因であると報告されているが、この 2 世紀にわたって科学者と歴史家は何度もこの結論に疑問を呈している。1961 年、ナポレオンの髪の毛のサンプルを分析したところ、基準値の 100 倍を超える量のヒ素が検出され、長期間にわたって、ナポレオンが飲んでいたワインに取り巻き達がヒ素を盛っていたのではないかという憶測を呼んだ。

2-3-1 1832 年、イギリス人化学者 James Marsh はヒ素を検出する手法を開発した。Marsh の試験法は以下のステップからなる。(a) 塩酸と亜鉛粒を試料に加える。 As_2O_3 が含まれる場合、有毒気体（四角錐型の極性分子）が発生する（反応 1）。(b) その有毒気体を試験管の内部で加熱すると、光沢のある黒色物質が試験管の壁面に析出する（反応 2）。析出した物質は次亜塩素酸ナトリウム溶液で洗浄することで、溶解させることができる（反応 3）。この手法のヒ素検出感度は $7 \mu\text{g}$ であった。反応 1, 2, 3 の反応式を書け。

2-3-2 Gutzeit のヒ素試験法を用いると、反応操作を単純化し感度を向上させることができる。この方法では、反応 1 で生じる気体を直接、硝酸銀溶液と反応させて黒色沈殿を生じさせる（感度は $5 \mu\text{g}$ ）。気体と硝酸銀の反応式を書け。

2-3-3 実際に、1960 年代に中性子放射化法という技術を用いて、ナポレオンの髪に含まれるヒ素が検出された。 ^{75}As が高エネルギーの中性子を吸収して ^{76}As となり、この同位体特有の γ 線を放出する。 γ 線の強度から試料に含まれるヒ素の量が明らかになる。この手法の感度は最大 5 ng である。この核反応の反応式を書け。

2-3-4 こうして、ナポレオンは暗殺されたのだという主張が立証されたかと思われた。しかし、1990 年代に、ナポレオンが住んでいた豪華な緑色の部屋の壁紙にシェーレグリーン (CuHAsO_4) が含まれていたことを科学者たちが発見した。ナポレオンは人に暗殺されたのではなく、高温多湿なセントヘレナの気候によって壁紙にカビが生え、シェーレグリーンから揮発性化合物が生成して死に至ったと考えられた。この揮発性化合物として考えられる物質を示せ。

2-3-5 実際、緑の鉱物顔料のほとんどは銅を含む亜ヒ酸塩である。シェーレグリーンのほかには、パリグリーン ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) がある。パリグリーンに含まれる、メタ亜ヒ酸イオン AsO_2^- は環状の三量体構造をとる。一方、 LiAsO_3 に含まれるメタヒ酸イオン AsO_3^- は AsO_4 の四面体が交互に繰り返される長いジグザグ鎖構造である。2種の陰イオン(メタ亜ヒ酸イオンとメタヒ酸イオン)の多量体の構造を描け。

2-3-6 白色顔料としては、 ZnO の方が $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ より耐久性の面で優れている。これは大気中の硫化物と接触すると、前者 (ZnO) は白色の ZnS に変質する一方で、後者は黒色の PbS に変質するためである。同様に、シェーレグリーンとパリグリーンは、硫化物の存在下で黒ずみやすい。これらの顔料が黒ずむとき、共通して生じていると考えられる物質を示せ。

2-3-7 As_2O_3 は亜ヒ酸の無水物である。亜ヒ酸は塩基性溶液中で $[\text{AsO}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AsO}_2(\text{OH})]^{2-}$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$ として存在する。そのため、 H_3AsO_3 は _____ 塩基酸である。空欄に適切な漢数字を入れよ。

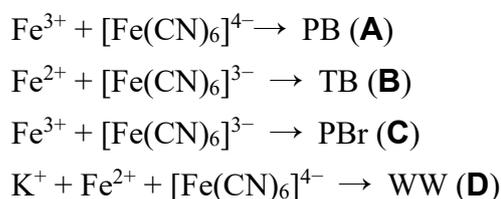
2-3-8 5.00 g の As_2O_3 ($M_r = 197.84$) と 6.00 g の NaOH を 20 cm^3 の脱酸素水に溶解させ、1.44 g の硫黄 ($M_r = 32.06$) を加えて、還流装置内で 2 時間 100 °C まで加熱する。硫黄が完全に反応したら、反応溶液を 4 °C 以下まで冷却する。真空引きによって乾燥させたあと、得られた結晶をろ過して再び脱酸素水に溶解させる。エタノールを加えて再結晶を行い(生成物の 13.3%を失う)、ろ過・乾燥を行うと 13.66 g の結晶 (1 種類の物質のみを含む) が得られる。結晶の化学式は _____ である。空欄に適切な化学式を入れよ。

問題 3. 青写真、プルシアンブルー、および関連化合物

顔料の発展において、プルシアンブルー (PB, ベルリンブルーとしても知られている) は重要な位置を占めている。プルシアンブルーは着色力が強く、塗料やインク、布地、その他の市販品に広く利用されている。この顔料にはシアニド基が含まれているのにもかかわらず無毒であり、塗料産業において 1970 年代まで重要であった。

この青い物質は、一般的にはフェロシアン化鉄 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ であると考えられている。 $\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{CN}^-$ により形成される化合物群は、たとえばターンブルブルー (TB)、プルシアングリーン (PG) またはベルリングリーン (BG)、プルシアンブラウン (PBr)、ウィリアムホワイト (WW) など多種多様である。プルシアンブルーを合成する典型的な方法は Fe^{3+} とフェロシアン化カリウム (ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) の反応である。したがって、プルシアンブルー形成にはしばしば K^+ が含まれ、生成する青い物質 ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) は微小粒子かつ容易に分散するので、「可溶性」プルシアンブルーと呼ばれている。 K^+ が含まれなければ、生成物は沈澱しやすいため、「不溶性」プルシアンブルーと呼ばれる。

以下に示したように、 $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}^-$ 錯体群のうちのいくつかは、それぞれ異なる物質を試薬として用いることで合成できる。



3-1 A, B, C には K^+ が含まれておらず、**D** では Fe^{2+} と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の化学量論比 1:1 となるように K^+ が含まれている。**A ~ D** の化学式を書け。なお、水分子は省略してもよい。

プルシアンブルーの構造は興味深い。一見単純であるが、実際はとても多様である。結

晶構造は立方晶系に属しており、水分子や金属イオンのホストとなり得る規則的な三次元空隙を持っている。図 3.1 に $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$ の構造を示す。

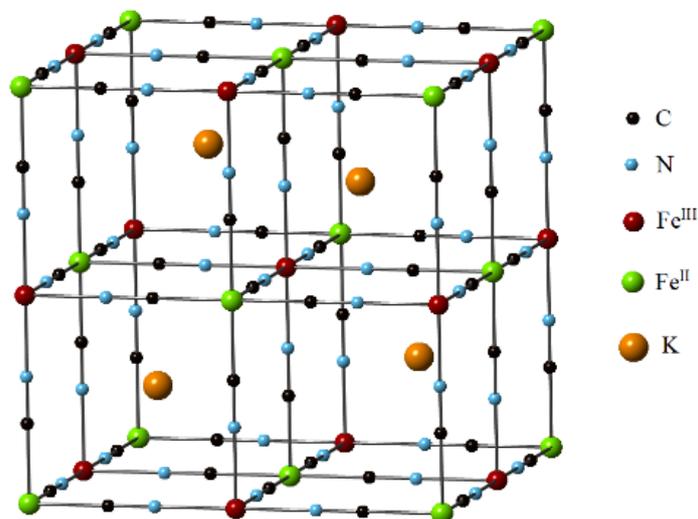


図 3.1 プルシアンブルー($\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$)の単位格子

Fe(III): 赤 Fe(II): 緑 K: オレンジ C: 黒 N: 青

図 3.1 では交互に並んだ高スピンの Fe^{III} と低スピンの Fe^{II} がシアニド配位子によって架橋され ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{\text{III}}$)、網目構造を形成している。また、立方体空隙のうちの半分が K^+ で占められており、骨格構造のもつ負電荷を釣り合わせている。プルシアンブルーの青色はシアニド配位子架橋を介した Fe^{III} と Fe^{II} 間の電荷移動に由来する。空隙に K^+ が存在していない場合は、結晶構造での鉄イオンの酸化数は全て+3 となり、その状態に対応する化合物はプルシアンブラウン (PBr C) と呼ばれる。

3-2 八面体の配位子場における高スピン状態の Fe^{III} と低スピン状態の Fe^{II} の電子配置を描け。また、 Fe^{III} と Fe^{II} のどちらがより大きな結晶場分裂エネルギー (結晶場分裂パラメーター) Δ_0 を持つかを示せ。

3-3 **A** と全く同じ化学式を持つプルシアンブルーは図 3.1 に示されたものと類似する立方構造をとるが、その結晶構造には欠陥が生じる。単位格子内の原子の数 (その酸化数も明

記せよ)と原子団(シアン化物イオン)の数を決定せよ、そのどの原子および原子団の位置に何個の欠陥が生じているのかを、例に従って示せ。

(例 格子点 M^I 4個 M^{II} 2個 CN^- 6個 欠陥 $[M^I]$ 2個 $[M^{II}]$ 2個 $[CN^-]$ 0個)

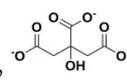
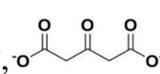
$Fe^{II}-Fe^{III}-CN^-$ 錯体群は光感受性が強く、露光により変質して青写真(サイアノタイプ)が作られる。青写真作成の典型的な手順を以下に示す:

- (1) 20%クエン酸鉄(III)アンモニウム溶液(**E**)と 10%ヘキサシアニド鉄(III)カリウム溶液(**F**)を調製する。
- (2) 等量の **E** と **F** を混合し、暗黄緑色の混合物(プルシアンブラウン)を得る。
- (3) プルシアンブラウンを紙または布、磁器などのキャリアに塗布し、均一な薄い層を形成させたらそれを暗所で風乾する。
- (4) プリントしたいネガフィルムをキャリアの表面に置き、きつく固定する。
- (5) (4)でネガフィルムを固定したキャリアを一定時間、日光または適切な光源に晒す。

※キャリア: 写真を印刷する対象

※ネガフィルム: 被写体の明暗・色が反転した画像がつけられている写真フィルムであり、プリントすることを前提としている。

露光中(特に紫外線照射中)に、プルシアンブラウンに含まれる Fe^{III} が一部還元されることにより、プルシアンブルー(**PB**)が形成されキャリアに沈着する。露光されなかった部分のプルシアンブラウンは反応に関与せず、水に溶かして洗い流すことができる。このようにして沈着物による特徴的な青写真を得ることができる。露光時間が長すぎるとプルシアンブルーはさらに還元され、空隙が K^+ によって埋められているウィリアムホワイト(**WW**)へと変化してしまう。

3-4 青写真の処理においてクエン酸($C_6H_5O_7^{3-}$, )は還元剤として働く。クエン酸が二酸化炭素を放出してアセトンジカルボン酸($C_5H_4O_5^{2-}$, )へと変化し、図 3.1 に

示したような PB 構造をもたらす。プルシアンブルーの形成と、ウィリアムホワイトへの変質の化学反応式をそれぞれ書け。ただし、水は無視してよい。

多くの遷移金属 M1、M2 (マンガンやコバルト、ニッケル、鉄など)の陽イオンがシアニド化物イオンに架橋されて結合することで、PB 類似の立方体多孔質網目構造が形成される。このような化合物はプルシアンブルー類縁体 (PBA) と呼ばれる。通常、遷移金属 M1 と M2 の価数は +2 と +3 である。PBA の組成や構造は合成法や出発物質を変化させることで調節できる。シアニド配位子を介して起こる M1-M2 間の電子移動やアルカリ金属イオンによる立方体内の空隙充填によって、PBA はイオンの吸着や貯蔵、酸化還元、触媒作用などの性質を示す。

3-5-1 暗赤色の Co-PBA 沈澱は、フェリシアニ化カリウム (ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$) 水溶液と塩化コバルト(II) $CoCl_2$ を混合することで得られる。図 3.1 で示された化合物の類縁体である生成物(**G**)の化学式を書け。

3-5-2 磁気測定により、錯体 **G** は低温 (15 K) ではごく弱い常磁性を持っているが、赤色光照射下では磁性が顕著に強まることが分かった。次の記述 (a)~(h) のうち、**G** の磁性現象に関して正しいものを全て選べ。

- (a) 調製された **G** に含まれるコバルトと鉄の価数はそれぞれ +2、+3 である。
- (b) 調製された **G** に含まれるコバルトと鉄の価数はそれぞれ +3、+2 である。
- (c) 光照射下では電子移動による $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$ から $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$ への変化が起こる。
- (d) 光照射下では電子移動による $Fe^{III}-C\equiv N-Co^{II}$ から $Fe^{II}-C\equiv N-Co^{III}$ への変化が起こる。
- (e) 光照射下では金属陽イオンの t_{2g} から e_g への電子遷移が起こる。
- (f) 15 K の条件と光照射条件の両方において、コバルトイオンと鉄イオンは共に低スピン状態である。
- (g) 15 K の条件と光照射条件の両方において、コバルトイオンと鉄イオンは共に高スピン

状態である。

(h) 調製された **G** においてはコバルトイオンと鉄イオンは共に低スピン状態であるが、光照射下では共に高スピン状態である。

過去 10 年の間に、プルシアンブルーとその類縁体には新たな広い用途が見つかってきた。これらの物質は電子を効率的に移動させ、構造中にイオンを吸蔵する能力をもつため、イオン電池の電極として理想的な物質である。PB や PBA の空隙内の K^+ は Na^+ によって置換することができる。よって PBA は金属ナトリウムが負極として利用されるナトリウムイオン電池の正極材料として利用することができる。PBA 構造中の欠陥が少ないほど、蓄電性能が高くなることが研究により示されている。

3-6-1 理想的な電極材料を探索する過程で、 $Na_4Fe(CN)_6$ と $CoCl_2$ 水溶液を適当な条件下で混合すると、沈澱物が得られた。この空隙(欠陥)のない生成物 (**H**) の化学式を書け。

3-6-2 正極材料を **H** とし、負極に金属ナトリウムを用いたナトリウムイオン電池の充電・放電における可逆的な化学反応式を書け。

問題 4 彩色された人形「泥人張」

「泥人張 (Clay Figure Zhang)」は天津 (テンシン) の民芸品で、180 年以上前の清代後期に作られ始めた彩色された人形である。この種の人形は砂や不純物の含有量が少ない泥土から作られる。泥土を寝かせ、叩きほぐし、濾して脱水したのち、ほぐした詰め綿と混合し、繰り返しこねて「調理された泥」が出来上がる。「調理された泥」は「泥人形」に成型され、自然乾燥されたのち、約 700 °C の窯で焼成される。注意深く磨いて色を塗ると、「泥人張」が完成する。



製作の途中で、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と MgO を適量加えるとストルバイトが生成する (反応 1)。ストルバイトには、乾燥時間を短縮し、泥が割れるのを防ぐ働きがある。ストルバイトは直方晶系の結晶となる (図 4.1)。

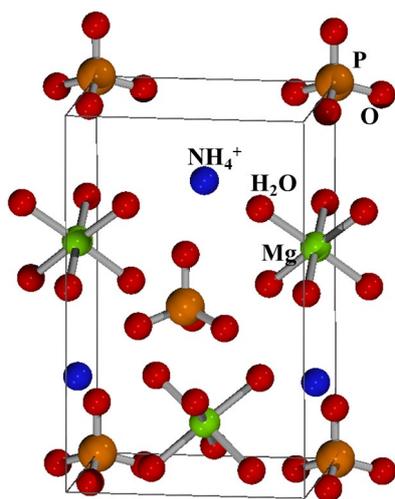


図 4.1 ストルバイトの結晶構造

4-1-1 反応 1 の反応式を書け。

4-1-2 単位格子の格子定数は、 $a = 694.1 \text{ pm}$, $b = 613.7 \text{ pm}$, $c = 1119.9 \text{ pm}$ である。ストルバイトの密度を計算せよ。

4-2 泥土中のケイ素の含有量は次の方法によって求めることができる。試料を $x \text{ g}$ 量り取り、 NH_4Cl (試料の 8 倍の量 (訳注: 試料に対して過剰量であると考えればよい)) と混ぜ合わせる。濃塩酸を滴下して試料混合物を湿らせたのち、濃硝酸を 2~3 滴加える。試料混合物を加熱して完全に分解させ、熱水を加えて可溶性の塩を溶解させて濾過し、得られた沈殿を洗浄する。この沈殿 (**A**) をるつぼに入れて重量が一定になるまで加熱し続けると $y \text{ g}$ の固体が得られる。**A** の組成式を書き、ケイ素の含有量を表す式を答えよ。(訳注: 含有量は、全体の質量に対するケイ素の重量比とし、 x と y を用いて答えよ)

4-3 アルカリ金属元素 **M** の化学的性質はマグネシウムの化学的性質に似ている。**M** に空气中で点火すると、**B** と **D** が生成する。**B** が水と反応すると、**E** と刺激性の気体 **F** が生成する。**B, D, E, F** の化学式を書け。

4-4 アルカリ土類金属の炭酸塩は加熱によって分解し、酸化物が生成する。炭酸マグネシウムが分解する最低温度を計算せよ。関係する熱力学的データは以下の通りである。

	MgCO ₃	MgO	CO ₂
$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) (kJ mol ⁻¹)	-1095.8	-601.6	-393.5
$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K) (kJ mol ⁻¹)	-1012.1	-569.3	-394.4
S_m^\ominus (298K) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	65.7	27	213.8

問題 5 中国七宝

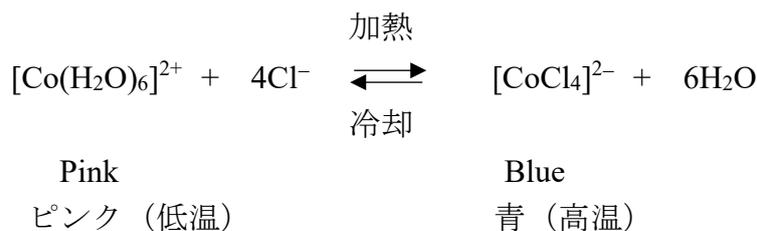
中国七宝は、明代から 600 年以上にわたって中国美術の宝として知られている。七宝は真鍮や青銅製の壺ややかんなど金属素材の表面に、釉薬の薄層をかぶせて作られる。釉薬の層は金属酸化物（主に酸化コバルト）によって着色され、コバルト化合物に由来する青色などの鮮やかな色彩を見せる。



5-1 Co^{2+} イオンは、(1)アルカリ性の物質と反応して青い沈殿を形成し（訳注:ここでは OH^- イオンとの反応を考える）、(2)その沈殿は容易に酸化される（訳注:ここでは空気中の O_2 との反応を考える）。さらに、(3)酸化によって生じた物質は塩酸と反応して黄緑色の気体を発生する。(1)~(3)の変化の化学反応式を書け。

5-2 塩化コバルト(II) がアンモニアと酸化的条件下で反応すると、反応条件によって色が異なる 4 種類の錯体が生成する。すなわち、**A**. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (橙色), **B**. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (赤紫色), **C**. $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (紫色), **D**. $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (緑色) である。これらの錯体に十分な量の AgNO_3 水溶液を加えたとき、**A**, **B**, **C** の錯体と反応する Ag^+ イオンの量は 3:2:1 であり、**D** は反応しない。**A**, **B**, **C**, **D** の化学式を、内圏配位子（直接配位しているもの）と外圏のイオンまたは分子（直接配位していないもの）がわかるように書け。

CoCl_2 を濃塩酸に溶かすと、温度に応じて次のような色の変化が起こる。



5-3-1 図 5.1 の二つの吸収スペクトルのうち、溶液を高温にしたときのスペクトルはI,IIのどちらか？

(a) I

(b) II

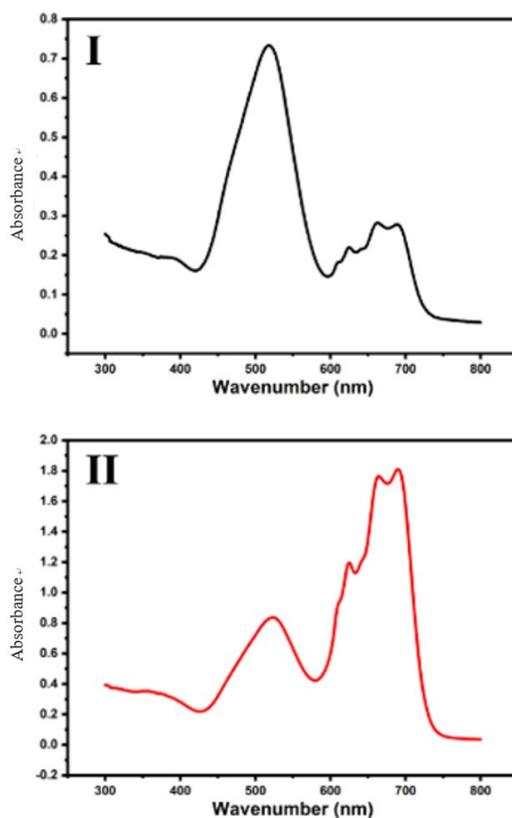


図 5.1 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ および $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 溶液の吸収スペクトル

5-3-2 ピンク色と青色のコバルト錯イオンそれぞれの d 電子配置図を描け。

5-3-3 不対電子を持つ錯体や錯イオンは常磁性を示し、その磁気モーメントは $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ という式で表される。ただし、 n は錯体中の不対電子の数である。錯イオン $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の磁気モーメントを計算せよ。

酸化被膜で覆われたアルミニウムの板を、硝酸コバルトの希薄溶液にしばらく浸けたのちに取り出し、ブンゼンバーナーの炎で数分間加熱すると、表面に青色の物質が観察される。コバルトブルーとして知られるこの青い物質は化学式 CoAl_2O_4 で表され、スピネル構造を持つ。スピネルは一般式 AB_2O_4 で表される構造で、図5.2に示されるような配置をとる。酸化物イオンが立方最密構造をとり、陽イオン **A** と **B** は、酸化物イオンで形成される四面体空隙と八面体空隙にそれぞれ位置している (図5.2)。

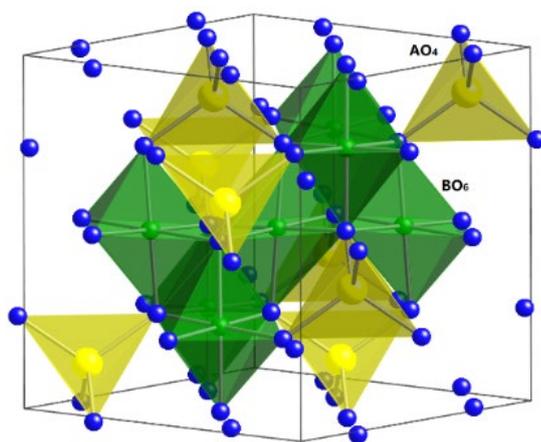


図 5.2 スピネル AB_2O_4 の構造

(訳注：黄色は四面体空隙、緑色は八面体空隙)

5-4 コバルトブルーの青色を生み出す陽イオンおよびその配置に関して、正しい記述を全て選べ。

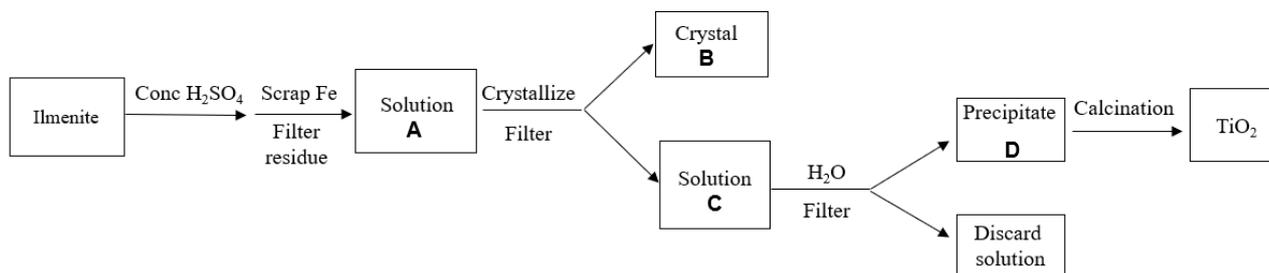
- (a) Co^{2+} イオンは、四面体空隙内（四面体配位子場）に存在する。
- (b) Co^{2+} イオンは、八面体空隙内（八面体配位子場）に存在する。
- (c) Al^{3+} イオンは、四面体空隙内（四面体配位子場）に存在する。
- (d) Al^{3+} イオンは、八面体空隙内（八面体配位子場）に存在する。

問題 6. チタンは素晴らしい

銀白色の遷移金属であるチタンは、ギリシャ神話に登場する天と地の子供たちであり、地球上の隠された火の中で暮らすように命じられた神々ティターン（英語名：タイタン）にちなんで名づけられた。チタンはその耐腐食性と機械特性、さらには比較的密度が低いという性質のために、ハイテク社会において主に航空産業や船舶用機器などに幅広く使われている。チタンは自然界に豊富に存在するが、地殻に分散していて取り出すのが難しいため、かつてはレアメタルとみなされていた。

中国の四川省の都市であり、幹にとっても美しい赤い花をつけるキワタという木にちなんで名づけられた攀枝花市には、非常に多くのチタン、バナジウム及び鉄鉱石の鉱床があるため、「中国のバナジウムとチタンの首都」として知られている。

二酸化チタン (TiO_2) は重要な白い顔料で、塗料やプラスチック、製紙、印刷用インク、化学繊維、ゴム、化粧品ほか様々な産業に用いられている。「硫酸法」と呼ばれる、チタン鉄鉱 (FeTiO_3) を含む鉄鉱石から二酸化チタンを製造する工業的に重要な過程を図 6.1 に示す。



Ilmenite：チタン鉄鉱 conc H_2SO_4 ：濃硫酸 Scrap Fe：鉄くず

Filter residue：不溶物を濾過で除く Solution：水溶液 Crystallize：結晶化 Filter：濾過

Crystal：結晶 Precipitate：沈殿 Discard solution：濾液を捨てる

Calcination：焼成（訳注：高温で加熱すること）

図 6.1 硫酸法による TiO_2 の製造の流れ

6-1-1 溶液 A に含まれる主なイオンを書け。

6-1-2 B の化学式を書け。

6-1-3 沈殿 D を生じる化学反応式を書け。

チタン鉄鉱から二酸化チタンを製造する別の方法には「塩化物法」があり、これは 900~1000 °C において適切な量の炭素の存在下で塩素によりチタン鉄鉱を選択的に塩素化するものである。

6-2 化学反応式を書け。

チタンホワイト（訳注：二酸化チタンのこと）は、次の方法で製造することもできる。金紅石（訳注：二酸化チタンの結晶、ルチル）またはチタンが豊富に含まれる原料を砕き、乾燥させ、炭素の粉と混ぜる。次に混合物を塩素化炉の中で Cl₂ と反応させて四塩化チタンを得る（反応 1）。その後、炉の中で気相において酸素によって酸化し、二酸化チタンを得る（反応 2）。

6-3-1 反応 1 及び 2 の化学反応式を書け。

6-3-2 なぜ反応 1 で炭素が必要なのかを、下の表に示された 298 K における熱力学データを用いた計算によって説明せよ。

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
TiO ₂	-944.0	50.6
TiCl ₄	-804.2	252.3
CO	-110.5	197.7
O ₂	0	205.2
Cl ₂	0	223.1
C(黒鉛)	0	5.7

ナノサイズの TiO₂ は、抗菌性、セルフクリーニング効果、老化防止効果などを示し、化粧品、機能繊維、プラスチック、インク、コーティング剤、塗料、ファインセラミックスなどの分野で利用することができる。チタン顔料中の TiO₂ 含有量は、以下の方法で決定することができる。0.2022 g の試料を秤量し、(NH₄)₂SO₄ と H₂SO₄ の溶液に溶解させる。加熱により試料を完全に溶解させた後、水と HCl 溶液を加えて試料溶液を希釈し、CO₂ 雰囲気下で金属 Al 板を用いて還元する。反応終了後（Al 板が完全に溶解した後）（訳注：この時点で、Ti⁴⁺ の還元は十分に進行したと考えるよい）、直ちに NH₄Fe(SO₄)₂ 標準溶液（0.08770 mol L⁻¹）を用いて、KSCN を指示薬として試料溶液を滴定する。28.30 mL の NH₄Fe(SO₄)₂

標準液が終点までに消費された。

6-4-1 Al による Ti(IV)の還元のイオン反応式を書け。

6-4-2 試料中の TiO₂含有量を計算せよ。

ペロブスカイトはもともと CaTiO₃ 鉱物を指したが、後に類似の結晶構造を持つ化合物全体を表すようになった。典型的なペロブスカイト化合物の化学式は ABX₃ で表され、A、B は陽イオン、X は非金属元素を示す。X と大きい方の陽イオン A は立方最密充填構造を形成し、小さい方の陽イオン B は陰イオン X だけで形成される八面体の中心を占める。

6-5-1 BaTiO₃ はペロブスカイト構造を持ち、高い誘電率と圧電特性を持つ代表的な強誘電体である。BaTiO₃の調製方法の1つに、以下の手順がある。(1) 同じ物質量の BaCl₂と TiCl₄を（溶かした水溶液から）シュウ酸を沈殿剤として共沈させ、(2) 沈殿物を回収し、洗浄、乾燥、熱分解して BaTiO₃を得る。以上の過程の主な化学反応式を書け。

6-5-2 近年、有機・無機ハイブリッド成分を用いた新しいペロブスカイト構造太陽電池材料が注目を集めている。これらの化合物は、広い分光感度特性とかなり高い光電変換効率を特徴としている。このグループの代表的な化合物は CH₃NH₃PbI₃ である。次のうち、Pbの酸化状態と Pb 原子がペロブスカイト構造において占める位置を示す記述として正しいものを、次の中から全て選べ。

- (a) 鉛の酸化状態は+3 である。
- (b) 鉛の酸化状態は+2 である。
- (c) 鉛原子は I を頂点とする八面体の中心に位置する。
- (d) 鉛原子は I を頂点とする立方八面体（訳注：立方体の各辺の中点を結んでできる準正多面体）の中心に位置する。

問題 7. カオリナイトとソーダライト

(ここでは、ケイ酸塩とゼオライトの知識が必要になるが、この問題限りである。本大会ではこれ以上の知識を必要としない。)

カオリナイトは天然に存在する重要な粘土鉱物である。カオリナイトは熱水変質(訳注:熱水中で組成や構造が変化すること)や風化、堆積などの様々な地質作用によって生成する。セラミックス産業における最も重要な原料のひとつとして、中国江西省景德鎮で産出するカオリナイトは品質の高さで知られている。カオリナイトという国際的な名前は、景德鎮北部の高嶺(カオリン)村の近くにある山になぞらえて1867年につけられた。カオリナイトは陶土(china clay)とも呼ばれる。景德鎮で生産される磁器は、中国の陶磁器の品質の高さを象徴していた。

カオリナイトの化学式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (または $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)である。構造的には、 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 四面体層と $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 八面体層によって構成され、1:1型の層状ケイ酸塩に分類される。図7.1aに示すように、すべての SiO_4 の四面体は3つの頂点を共有し、二次元の層を形成している。この層には、特徴的な六角形の環が含まれており、頂点として共有されていない酸素原子はすべて同じ方向を向いている(訳注:この図7.1aでは紙面の手前方向)。図7.1bに示すように、アルミニウムと酸素の八面体層には、最密構造に近い配列の酸素の層が2つあり、アルミニウムイオンが酸素原子によってつくられる八面体型間隙の2/3を占有するハニカム様(ハチの巣状)の構造をとっている。ケイ素と酸素の $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 四面体層と、アルミニウムと酸素の $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ 八面体層は、四面体層において同じ方向を向いた酸素原子を共有し、カオリナイトの複合層を形成している(図7.1cとd参照)。八面体層の残りの酸素原子が水素イオンと結合することで、鉱物の電気的中性が保たれている。

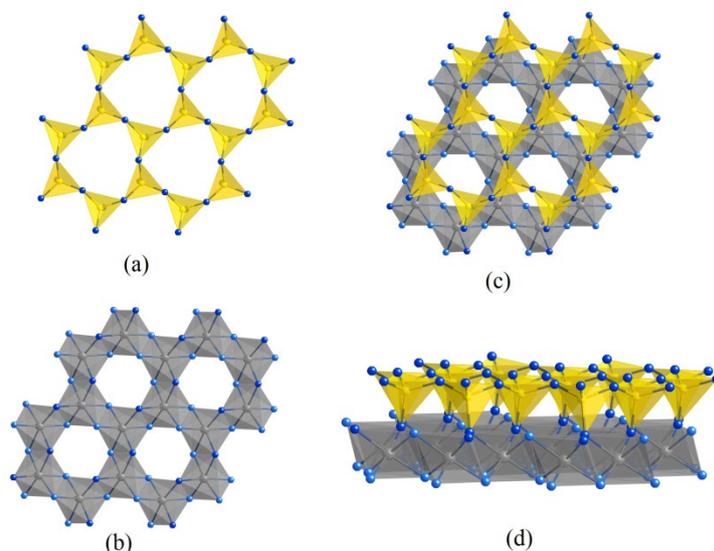


図 7.1: カオリナイトの構造

(a) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ の四面体層, (b) $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$ の八面体層, (c)と(d) 複合層

長石（訳注: 鉱物のグループのひとつ）が風化すると、カオリナイトが効果的に生成する。例えば、カリ長石 ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) は H_2O と CO_2 の両者の作用によってカオリナイトへと変質する。

7-1 上記の変質反応に対する化学反応式を書け。

カオリナイトの八面体層の Al^{3+} イオンと八面体間隙が Mg^{2+} イオンによって置換されると、クリソタイル（白石綿）と呼ばれる別の 1:1 型の鉱物が得られる。

7-2 クリソタイルの化学式を書け。

カオリナイトを加熱したときの変化は、次の三つの段階で進行する:

段階 1: $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ で水を完全に失い、メタカオリナイトに変化する。

段階 2: メタカオリナイト 2 当量が $900\sim 960\text{ }^\circ\text{C}$ で反応し、アルミノケイ酸塩相 (**S**) と活性シリカが等物質生成する。**S** は欠陥のあるスピネル構造をとっている。理想的なスピネル構造の原型は MgAl_2O_4 であり、スピネル構造の化合物の一般式は AB_2O_4 と表される。ここで、**A** は四面体サイトに位置する陽イオンを表し、**B** は八面体サイトに位

置する陽イオンを表す。**S**においては、四面体サイトの占有率は3/4であり、八面体サイトの占有率は2/3である。そして、酸素の位置は完全に占有されている。

段階 3: 1000~1100 °C で **S** はさらに分解して、ムライト ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) とクリストバライト (SiO_2) が生成する。

7-3-1 **S** の組成式を書け。

7-3-2 カオリナイトを加熱した際に起こる 3 段階の変化について、それぞれ化学反応式を書け。

カオリナイトは、ゼオライトの合成に用いるための二酸化ケイ素と酸化アルミニウムの原料としても用いることができる。カオリナイトをひとつの出発原料として水熱条件で反応させることで、**FAU**、**LTA**、**SOD** の骨格コードをもつゼオライトを得ている（訳注：骨格コードはゼオライトの骨格構造を表す）。これら三つの型の骨格構造はいずれも、ソーダライトの籠状構造（ソーダライトケージ）をもつという特徴がある。

通常ゼオライトは、頂点を共有した TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) の四面体からなる剛直な骨格をもつアルミノケイ酸塩結晶である。その骨格をトンネル状の孔や特徴的な細孔が貫いており、外部のイオンや分子が結晶の表面から中に入り込むことができる。イオンや分子の吸着・脱離によって結晶の骨格構造が変化することはない。典型的な SiO_4 の Si-O の結合長と O-Si-O の結合角はそれぞれ 162 pm と 109.5° であるが、ゼオライト中の Si-O-Si の結合角はすべて約 145° である。この角度が多孔質の構造が構成されるうえで重要な要因であると考えられている。

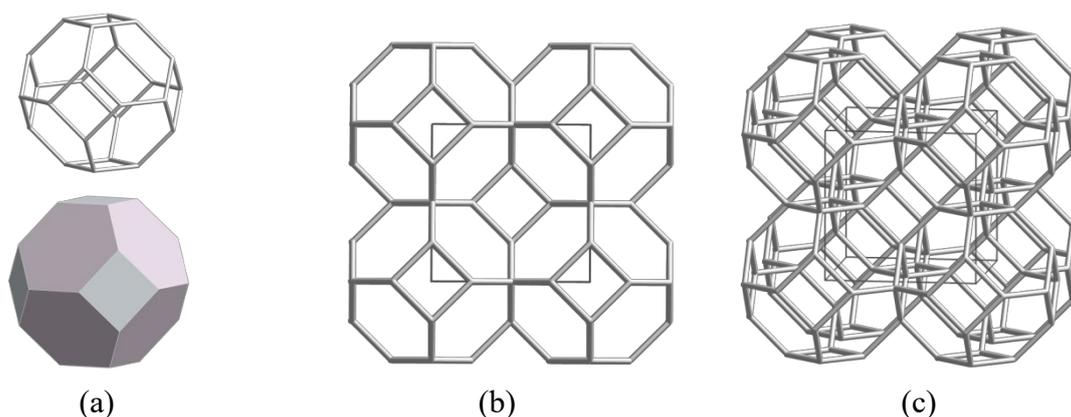


図 7.2 ソーダライトケージの骨格構造

(a)ソーダライトケージ; (b)と(c) 異なる方向から見た SOD の骨格。単位格子が細い実線で囲まれている。

(訳注: 骨格の一辺は Si-O-Si(Al)を表しており、頂点に SiO_4 , AlO_4 が位置している)

ゼオライトが多孔質であるという特徴についてより深く考えるために、ケイ素の結合に着目して骨格構造を考えていく。ソーダライトは典型的な化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ をもつ有名なゼオライトのひとつである。その骨格構造はソーダライトケージによって構成されている。ソーダライトケージ (β -ケージとも呼ばれる) は、図 7.2a に示されているように、頂点部分を切り取った八面体と見なすことができる。ソーダライトの骨格中において、ソーダライトケージは図 7.2b と図 7.2c の通り、四員環や六員環を共有して互いにつながり、三次元方向に広がっていて、立方体型の骨格を形成している。

7-4-1 ソーダライトケージ 1 個の組成を、純粋なポリケイ酸塩として書け。

7-4-2 ソーダライト (化学式 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の単位格子の組成を書け。

問題 8. 火星の化学

2021年5月15日、中国初の火星探査車「祝融号」が赤い惑星・火星に着陸した。さまざまな研究から、火星の大気は主に二酸化炭素 (95.3%)、窒素 (2.7%)、アルゴン (1.6%)、微量の酸素 (0.15%)、水蒸気 (0.03%) で構成されていることが判明した。また、火星大気中には ppb (訳注: 10 億分の 1) 単位の微量なメタンも観測されている。メタンは通常、生命体の存在を示すもの、つまり微生物から生成されるものと考えられている。しかし、高温高圧下でカンラン石が二酸化炭素と反応して蛇紋岩化するとメタンが生成されるなど、無機物から生成される可能性もある。

8-1 これまで火星では生命体の痕跡は見つかっておらず、メタンガスは無機物から発生する可能性が高い。火星にはカンラン石 (M_2SiO_4 , M は Fe または Mg) が豊富に存在する。鉄カンラン石は火星の大気中のガスと反応して、シリカ (訳注: 二酸化ケイ素)、磁鉄鉱 (訳注: Fe_3O_4)、メタンを生成することがある。この化学反応式を書け。

8-2 火星時間で 2 年の間に、火星探査車はメタンの濃度が 0.3 ppb から 0.7 ppb に変化したことを検知した。このようなメタン濃度の変化を起こすには、鉄カンラン石が何グラム必要か示せ。ただし、火星大気は一様に分布していて、大気の実圧力は 750 Pa、気温は 210 K、鉄カンラン石層の厚さは約 200 km、火星の直径は 6796 km であると仮定せよ。

8-3-1 火星の表土には、約 18 %の鉄分が含まれている。そのため、鉄の産出は火星の発達において重要なステップである。火星の一般的な鉄鉱石には、磁鉄鉱のほかに赤鉄鉱 (訳注: Fe_2O_3) も多く含まれている。次のような化学反応によって磁鉄鉱と赤鉄鉱を識別することができる。鉱物を H_2SO_4 で溶かし、その溶液を少量取る。_____ (化学式を書け) 溶液を数滴加え、溶液の紫色が薄くなると、_____ (磁鉄鉱か赤鉄鉱を選べ) 由来の _____ (Fe^{2+} か Fe^{3+} を選べ) が含まれることが分かる。溶液の色が変わらなければ、その鉱物には _____ (磁鉄鉱か赤鉄鉱を選べ) が含まれていることが分かる。

8-3-2 鉄の製造方法として、水素を還元剤とする酸化鉄の還元が考えられる。H₂ は水の電気分解によっても製造できるが、以下のように CH₄ からでも得られる。



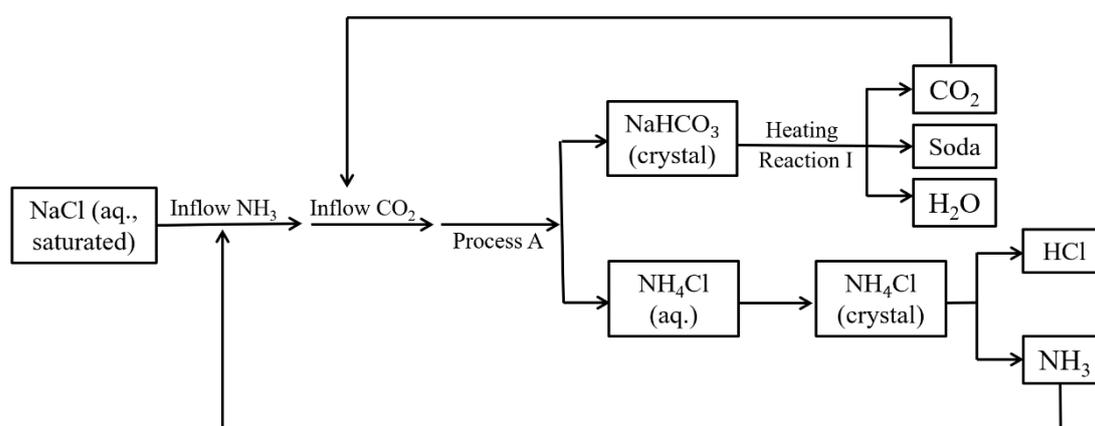
反応 3 の生成物、および ΔH_3 を書け。

8-3-3 上記の反応の重要な応用として、火星基地のエネルギー源となる合成ガスの製造が挙げられる。例えば、H₂ や CO は熔融炭酸塩型燃料電池の燃料として利用できる。アノード（電池内での陽極、外部端子の負極に接続されている電極）で、H₂ と CO それぞれに対して起こる化学反応式を書け

問題 9. 温室効果ガスとカーボンニュートラル

国連による評価報告書（2014年の気候変動に関する政府間パネルで発行された第5次評価報告書）において、各種温室効果ガスの累積排出量と地球全体の平均気温の間には正の相関があることが指摘されている。人類共通の脅威となる気候変動や地球温暖化を軽減するためには、大気中の温室効果ガスの濃度を規制し削減することが直接的かつ効果的な手段となる。近年、世界的に二酸化炭素の排出量を減らす努力がなされてきた。中国は2030年までに炭素排出量を減少に転じさせ、2060までにカーボンニュートラルを実現するよう努力するとの計画を発表した。カーボンニュートラル実現のための技術的な戦略としては、植樹をおこなうこと、二酸化炭素を回収・貯蔵すること、電気自動車などに用いられるようなクリーンな電源の使用を拡大させること、再生可能エネルギーを推進することなどが含まれる。

CO₂を化学原料として用いると、「廃棄物を宝に変える」こととなりCO₂がより価値のあるものとなりうる。炭酸ナトリウムの工業生産では、CO₂とNH₃、NaClが原料となる。Hou Debang という中国の有名な科学者・化学技術者は、Solvay法を改良した「Hou法」を生み出した。図9.1にHou法による炭酸ナトリウム生産のフロー図を簡略化したものが示されている。



aq: 水溶液、saturated: 飽和、inflow: 流入、process: 工程、crystal: 結晶、heating: 加熱、
reaction: 反応、soda: 炭酸ナトリウム

図 9.1 Hou 法による炭酸ナトリウム製造

9-1-1 反応 I の反応式を書け。

9-1-2 工程 A で得られた水溶液に含まれるイオンの物質量を比較せよ。

$$n(\text{Na}^+) \text{ ____ } n(\text{Cl}^-).$$

(a) > (大なり) (b) < (小なり) (c) = (等しい)

9-1-3 Hou 法の特徴は、NaCl の利用率が高いことである。重要な点は、室温において NaCl の溶解度に対して NH₄Cl の溶解度が 一方、低温では NaCl の溶解度に対して NH₄Cl の溶解度が ことである。

上の文章の空所を埋めるのに適当な語はそれぞれ以下のどれか？

(a) より大きい (b) より小さい (c) 等しい

金属-二酸化炭素電池は、金属を陽極（アノード）の活物質として、CO₂を陰極（カソード）の活物質としてそれぞれ用いる電池であり、CO₂を固定・活用すると同時に電気を生み出すという興味深い電池である。Na-CO₂電池を例にとり、全体の反応を $4\text{Na} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ($\Delta_r G_m^\ominus = -905.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) とすると、Na 電極は放電時には電子を放出し、充電時には金属 Na を貯蔵する。

9-2-1 Na-CO₂電池のカソードでの反応の反応式を書け。

9-2-2 Na-CO₂電池の電解液の調製に用いるのに適当な溶媒を以下から選べ。

(a) 水 (b) エタノール (c) テトラエチレングリコールジメチルエーテル

9-2-3 この Na-CO₂電池の標準状態における標準起電力を計算せよ。

穏和な条件（室温、常圧）での二酸化炭素の電気化学的還元（CO₂RR）により、高付加価値の化学物質や燃料が生成する。この製造法は、太陽光や風力などの再生可能エネルギー

ーから生成された断続的な電気を効率的に変換・貯蔵するための有望な方法となる。CO₂RRは、電解槽の触媒を含むカソードで起こり、アノードからは水の分解によって酸素が発生する。研究の興味は広範囲にわたり、適合する電解質組成をつくり上げることや、CO₂を目的の生成物により速く高収率で変換する高効率の触媒を探索することに向いている。

9-3-1 先行研究により、弱塩基性のKHCO₃水溶液を電解液とし、Cuを使った触媒を用いることによって、CO₂を還元しエチレンを生成する反応が促進されることが示されている。CO₂からエチレンのみが生成するとしたとき、電解槽のカソードとアノードで進行する反応をそれぞれ書け。

9-3-2 CO₂の還元によって、エチレンのみならず、様々な気体の生成物(H₂, CO, CH₄など)や液体の生成物(ギ酸やエタノールなど)が生成する。気体生成物の分布を定量的に検出するためには、ガスクロマトグラフィーがしばしば用いられる。CO₂を還元する実験で、10.0 mAの定電流を1.00 h加えて電気分解がおこなわれた。クロマトグラムに注入された気体生成物の全量は流量計により90.0 mLと測定され、検出されたエチレンの体積濃度は0.519%であった。すべての気体生成物は標準状態にある理想気体であると仮定し、ファラデー効率(実際の収量を理論収量で割った値で定義される)と、エチレンの生成速度(単位: mg h⁻¹)を計算せよ。

二酸化炭素は、人間の活動によって排出される温室効果ガスの中でもっとも影響が大きなものであると考えられている。温室効果ガスの濃度を減少させる重要な方法のひとつは、CO₂を回収し貯蔵することである。

9-4-1 CO₂(理想気体とみなす) 1 molが温度(T) 273.15 Kにおいて、等温的に膨張することを考える。この過程が可逆的で、仕事(W)が5.23 kJであると分かっている場合、この過程において系に加わった熱(Q)、内部エネルギー変化(ΔU)、エンタルピー変化(ΔH)、エントロピー変化(ΔS)、ギブズエネルギー変化(ΔG)をそれぞれ計算せよ。

9-4-2 多孔性の物質に CO₂ を物理的に吸着させることができる。一般に、温度が上がると物理的に吸着できる容量は _____。

上の文章の空所を埋めるのに適当な語は以下のどれか？

- (a) 増大する (b) 減少する (c) 変わらない

9-4-3 活性炭への CO₂ の物理吸着が Langmuir の吸着等温式（下記）に従うとする。

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$

ここで、 θ は表面が一層の吸着物によって覆われている割合、 V は吸着物の体積、 V_m は吸着物が飽和したときの吸着物の体積、 α は定数、 P は吸着される気体の分圧である。

同じ活性炭を用いた二つの別の実験において、CO₂ が吸着された状態での 298 K における CO₂ の分圧が一方は 5.2 kPa、他方は 13.5 kPa と測定された。脱吸着（CO₂ を脱離させた）後に平衡吸着容量を測ると、それぞれ 0.0692 m³ kg⁻¹、0.0826 m³ kg⁻¹（標準状態に換算した値）であった。

（訳注: ここでは、平衡吸着容量は活性炭 1 kg あたりの吸着物の体積 V の値として考える）

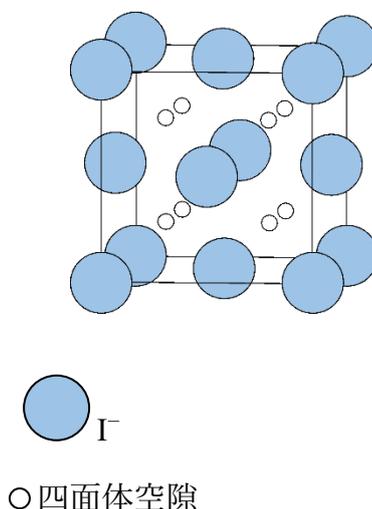
(1) 実験に用いられた活性炭の飽和吸着容量を求めよ。

(2) CO₂ の断面積が 0.32 nm² であるとしたとき、実験に用いられた活性炭の比表面積（訳注: ここでは活性炭の質量あたりの表面積）を求めよ。

問題 10. 二元系結晶の構造

二種類の元素からなる二元系結晶 (binary crystal) の構造は、片方の元素の原子がつくる格子の隙間にもう一方の元素の原子が入り込んだものとみなすことができる。例として、 γ -AgI 結晶の単位格子 ($a = 647.3 \text{ pm}$) では、 Γ イオンが面心立方格子 (fcc) を形成し、それによってできる四面体空隙の半分に Ag^+ イオンが入り込む構造になっている。

10-1 下図 (訳注: γ -AgI の結晶構造) において、Ag 原子に印をつけよ。また、結晶における Ag-I 結合長と、 γ -AgI 結晶の密度をそれぞれ求めよ。



AgI の結晶は、温度と圧力の変化によって NaCl 型や CsCl 型の構造に変化する。波長が 154.2 pm の X 線を用いた解析では、(200) で表される結晶面 ($h=2, k=0, l=0$) による X 線の視射角 θ が、NaCl 型では $\theta = 14.7^\circ$ 、CsCl 型では $\theta = 21.0^\circ$ となった。ただし、視射角 θ と

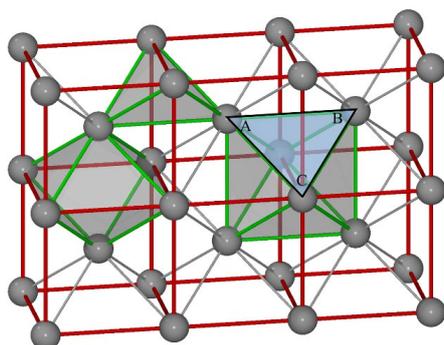
波長 λ の間にはブラッグの法則 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ が成り立つ。

10-2 NaCl 型と CsCl 型の AgI 結晶について、格子定数 a と Ag-I 結合長をそれぞれ求めよ。

α -AgI 結晶 ($a = 504 \text{ pm}$) においては、 Γ イオンは体心立方格子 (bcc) の配置をとっている。

る。Γイオンによって形成される四面体空隙および八面体空隙を下図に示す。外部電場の影響下において、Ag⁺イオンは下図の△ABCのような隙間を通り抜けて、空隙から別の空隙へ自由に移動することができる。Γイオンは互いに接触しており、ΓイオンとAg⁺イオンは剛体球であるとして、次の問いに答えよ。

10-3 Γイオンの半径 $r(\Gamma)$ 、および Ag⁺イオンの半径として考えられる最大値 $r_{\max}(\text{Ag}^+)$ を求めよ。



問題 11. グリコールエーテルジアミン四酢酸 (EGTA) を用いた滴定によるカルシウムイオンの定量

アミノカルボキシ配位子とは、アミノ基とカルボキシ基を持つ試薬である。このような試薬は酸素原子と窒素原子を配位原子としてもつため、多くの金属イオンと結合し、安定なキレート錯体を形成する。このため、分析化学や生化学分野において、マスキング剤、分離剤、滴定剤として広く用いられている。グリコールエーテルジアミン四酢酸 (EGTA, H_4E) はこのようなアミノカルボキシ配位子の一つであり、分子式は $C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ である。EGTA は 2つのプロトンと結合すると 6価の酸となり、次のような化学種が存在する。 H_6E^{2+} 、 H_5E^+ 、 H_4E 、 H_3E^- 、 H_2E^{2-} 、 HE^{3-} 、 E^{4-} 。最初の 2つの酸は強酸であり、残り 4つの酸解離定数 pK_{a3} - pK_{a6} はそれぞれ 2.08、2.73、8.93、9.53 である。EGTA はカルシウムイオンやマグネシウムイオンに配位しキレート形成する。カルシウム-EGTA キレートとマグネシウム-EGTA キレートの生成定数はそれぞれ $\log K_{CaE} = 10.97$ 、 $\log K_{MgE} = 5.21$ である。

11-1 0.020 mol L^{-1} の EGTA 溶液を調製するために、 H_4E を 0.10 mol L^{-1} の NaOH 溶液に溶解させる。なぜ H_4E を直接蒸留水に溶解させないのか説明せよ。

11-2 pH 10 の緩衝溶液中での EGTA の H^+ による副反応係数 $\alpha_{E(H)}$ を求めよ。

(訳注：副反応係数 $\alpha_{E(H)}$ とは以下で定義される値である。)

$$\alpha_{E(H)} = \frac{[E']}{[E^{4-}]} = \frac{[H_4E] + [H_3E^-] + [H_2E^{2-}] + [HE^{3-}] + [E^{4-}]}{[E^{4-}]} \quad)$$

11-3 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Ca^{2+} 溶液を、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Mg^{2+} の存在下で、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の H_4E 溶液によって滴定する。溶液の pH は NH_3-NH_4Cl 緩衝溶液によって 10 となっている。エリオクロムブラック T (EBT) を指示薬として用いたところ、終点での Ca^{2+} 濃度は $pCa_t = 3.8$ となった。滴定の誤差を計算せよ。ただし、 Mg^{2+} も EBT と錯体を形成して発色し、終点での Mg^{2+} 濃度は $pMg_t = 5.4$ である。

(訳注： pCa_t は $p[Ca^{2+}]_t = -\log[Ca^{2+}]_t$ のことである。 pMg_t も同様。)

11-4 上の設問での定量法では誤差が大きいため、指示薬としてカルコンカルボン酸を用いるべきである。 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Ca^{2+} 溶液を、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Mg^{2+} の存在下で、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の H_4E 溶液によって滴定する。溶液の pH は水酸化ナトリウム水溶液により 12 となっている。カルコンカルボン酸を指示薬として用いたところ、終点での Ca^{2+} 濃度は $pCa_t = 5.6$ となった。滴定の誤差を計算せよ。

ただし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $\text{p}K_{\text{sp}}=10.74$ であり、EGTA の副反応係数は無視できるとする。

11-5 EGTA 標準溶液の標定：2.4907 g の一次標準の炭酸カルシウムを 0.1 mol L^{-1} の塩酸に溶かし、メスフラスコで希釈し体積を 1000.00 mL にした。その後、溶液を 10.00 mL 取り、再び別のメスフラスコで希釈し体積を 100.00 mL とし、標準溶液を調製した。標準溶液 25.00 mL を取り、四ホウ酸ナトリウム緩衝溶液と指示薬カルコンカルボン酸を加え、EGTA 溶液で滴定を行った。終点で溶液が赤色から明るい黄色に変わったとき、EGTA の滴下量は 25.85 mL であった。EGTA 溶液のモル濃度を計算せよ。

Ca^{2+} の定量：続いて 0.80 mL の血清試料を取り、緩衝溶液と指示薬を加え、5 mL ビュレットを用いて EGTA 溶液を 0.83 mL 滴下したところ、溶液が赤色から明るい黄色に変わり終点に達した。また、血清試料の 10 倍の体積の蒸留水を試料としてブランク試験を行ったところ、終点に達するのに 0.20 mL の EGTA 溶液を要した。血清試料中のカルシウムのモル濃度を mmol L^{-1} 単位で求めよ。

問題 12. 金コロイドによるビタミン C の迅速定量法

貴金属コロイドは 5000 年以上の歴史を持つ古来の顔料である。紀元前 6 世紀に製造され、現在は大英博物館にて保存されているリュクルゴスの聖杯はこの典型例であり、金や銀など様々な金属のコロイドを含んでいる。また、リュクルゴスの聖杯は神秘的な二色性を持っている。通常の照明条件では下の写真の左側のように緑色だが、聖杯の中に光源を入れると右側のように赤色になる。現代の分析手法により、二色性はコロイド状ナノ粒子の種類、大きさ、分散度と密接に関わっていることが明らかとなった。



図 11.1 リュクルゴスの聖杯

金のナノ粒子は典型的な貴金属コロイドであり、非常に高いモル吸光係数や合成の容易さ、コストの低さにより分析化学で広く用いられている（金コロイドイムノアッセイなど）。一般に、金コロイドの合成は塩化金酸（テトラクロリド金(III)酸）と還元剤（ビタミン C など）の酸化還元反応により行われ、多くの金原子からなるナノ粒子が生成される。

12-1 金コロイド溶液は赤色である。最大の吸収ピークが現れるスペクトル領域を以下から選べ。

- (a) 紫外光 (b) 可視光 (c) 赤外光

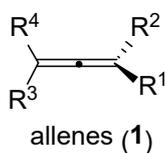
12-2 金の固体の密度 ρ は 19.3 g cm^{-3} である。100 mL 中に塩化金酸試薬（分子量 394）が 41 mg 含まれている溶液から一様な金コロイド粒子を生成したところ、コロイド溶液の吸光度は 0.8 となった（訳注：吸光度測定時の溶液セルの長さは 1 cm とせよ）。テトラクロリド金酸は全て直径 10 nm の球状の金コロイド粒子へ変換されたとすると、直径 10 nm の金コロイドに含まれる金原子の数を求めよ。また、コロイド溶液のモル吸光係数を求めよ。

12-3 植物抽出物は多くの還元剤を含んでおり（ビタミン C など）、金コロイドの合成に使用できる。植物抽出物 0.20 mL を過剰の塩化金酸と反応させ、粒径 10 nm の金コロイド溶液を生成した。水で希釈して溶液の体積を 1 mL にして希釈溶液の吸光度を求めたところ 0.3 であった。同じ植物抽出物を再び 0.20 mL 取り、同体積（0.20 mL）のビタミン C 標準溶液（ $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ）と混合して過剰の塩化金酸と反応させ、粒径 10 nm の金コロイド溶液を生成した。水で希釈して溶液の体積を 1 mL にして希釈溶液の吸光度を求めたところ 1.0 であった。植物抽出物中のビタミン C の濃度を求めよ。（訳注：吸光度測定時の溶液セルの長さは 2 回の測定で等しい）

問題 13. アレン

アレン(1)は、求電子付加・求核付加・ラジカル付加・カルボメタル化・求核メタル化といった多くの重要な変換を受けることができるため、有機合成において非常に重要な化学種である。さらに、アレン構造は多くの天然物や医薬品に含まれている。

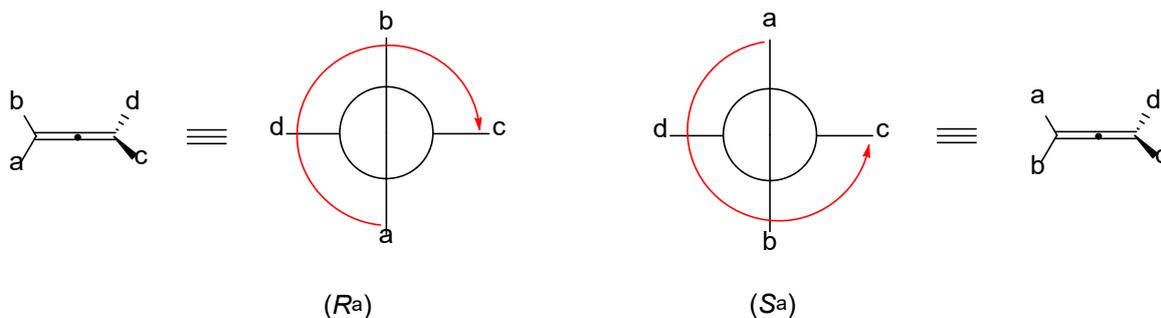
(訳注：求核メタル化：nucleometalation。炭素-炭素多重結合に金属が配位し、活性化された化学種が求核攻撃を受け、有機金属化合物を生じる反応のことを指している。)



*allenes : アレン

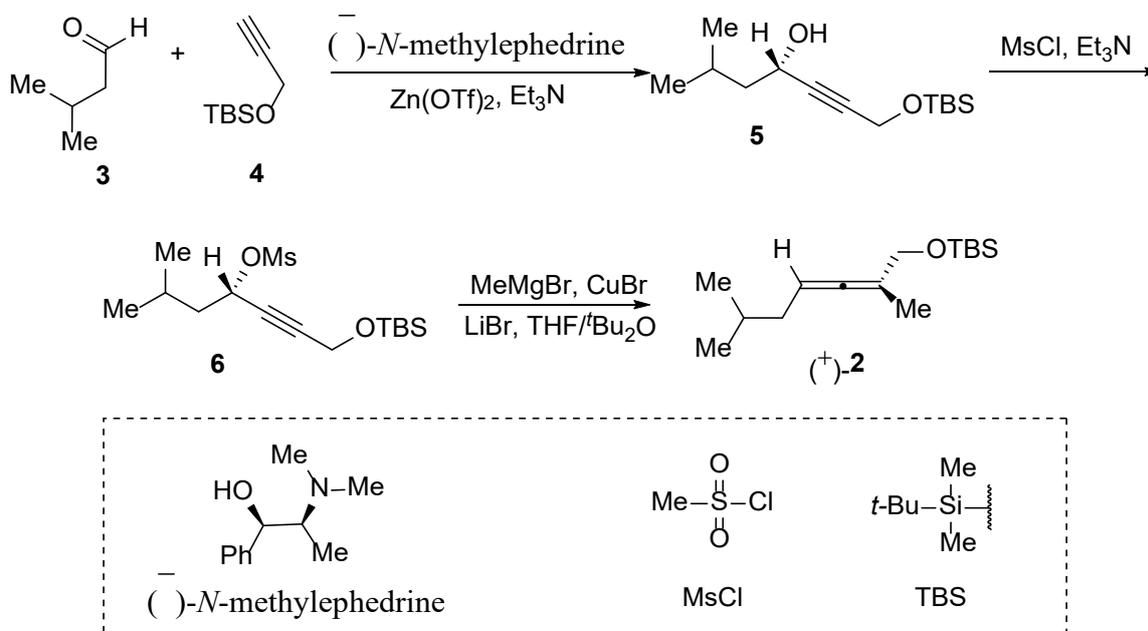
アレンは直交した2つの炭素-炭素二重結合を持つ。そのため、適切に置換されたアレンはキラル軸を持つ。下図に示したように、アレンのキラリティは (R_a) / (S_a) という表示記号を用いて区別される。いくつかの種類の種類置換基が結合している場合、その定義は Cahn-Ingold-Prelog 順位則に従って付けられる。 ($a > b, c > d$)

(訳注： R_a/S_a の帰属方法について、より詳しく紹介する。不斉軸に結合する4つの原子団の順位則は、不斉中心に結合した原子団の順位則に「不斉軸に沿って分子を見たとき(どちら側から見てもよい)、手前側に来る2つの原子団には、奥側にいく2つの原子団よりも高い優先順位をつける」という規則を付け加えたものである。追加した規則は他のどの規則よりも優先される。不斉軸に結合する4つの原子団は四面体の頂点に位置するため、不斉中心の場合と同様の方法で絶対配置を決定できる。下付き文字 a は軸 (axis) を示している。)



13-1 プロパルギル基を持つ求電子剤と有機金属試薬の反応は、アレンを合成する古典的な方法の一つである。プロパルギル基を持つ求電子剤はプロパルギルアルコールから誘導される。プロパルギルアルコールは、末端アルキンと、アルデヒドもしくはケトンとの反応によって容易に合成できる。キラルなアレンはキラルなプロパルギルアルコールから合成できる。例えば、(-)-*N*-メチルエフェドリン/ $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ を触媒として用いた、イソ吉草酸アルデヒド **3** と末端アルキン **4** による不斉アルキニル化では、光学的に純粋なプロパルギルアルコール **5** が得られる。このアルコールは、メシラート(メチルスルホン酸エステル)を経て、エナンチオ過剰率を損なうことなく化合物 (+)-**2** へと変換される。

(訳注：エナンチオ過剰率：キラルな化合物の光学純度を表す数値。多い方の光学異性体の存在比から少ない方の光学異性体の存在比を引いた値である。)



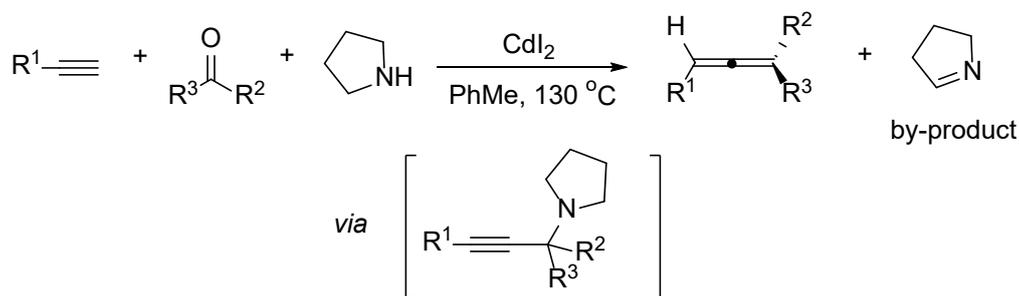
* (-)-*N*-methylephedrine : (-)-*N*-メチルエフェドリン

13-1-1 R_a/S_a 表記法を用いて、化合物 (+)-**2** の絶対配置を示せ。

13-1-2 最後のステップで用いられている Grignard 試薬 MeMgBr について正しい記述を一つ選べ。

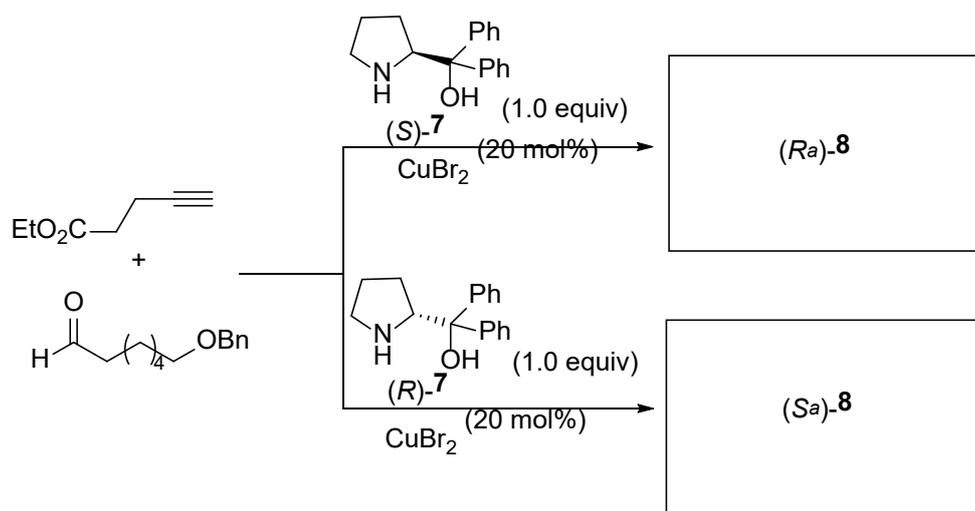
- (a) この反応において MeMgBr は求核剤として働いている。
- (b) この反応において MeMgBr は塩基として働いている。
- (c) この反応において MeMgBr は求電子剤として働いている。
- (d) MeMgBr はエタノール中で安定に存在する。

13-2 第二級アミン存在下での、アルデヒドもしくはケトンによる末端アルキンのアレン化反応 (以下、末端アルキンのアレン化反応を ATA 反応と略記する) により、直接、アレンを合成することができる。CdI₂・ZnI₂・Cu(I)塩・Cu(II)塩は、この変換反応の有効な触媒である。反応容器中でアルデヒドとアミンが反応して生じるイミニウムイオンに、アルキニル金属化合物が求核攻撃をしてプロパルギルアミン中間体が生成されることでこの反応は進行する。この反応ではイミンが副生成物として得られる。



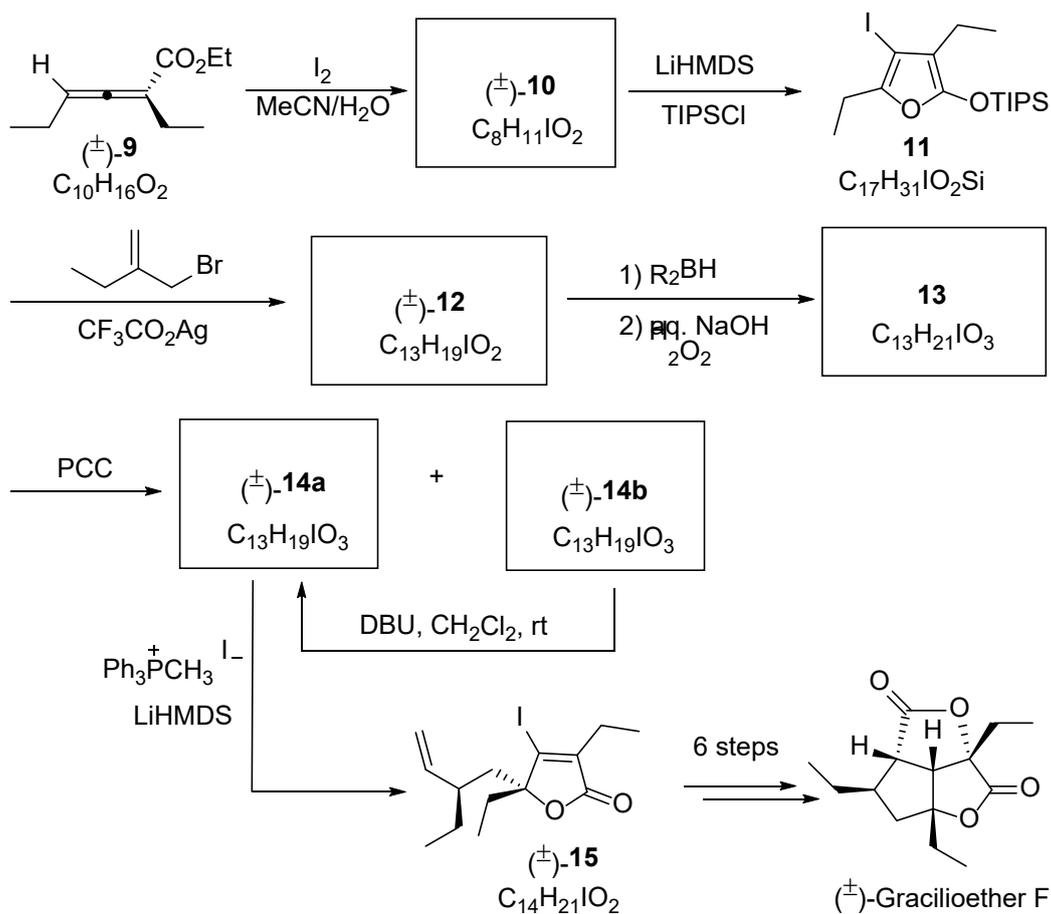
* by-product : 副生成物

ATA 反応において光学活性なアミンを用いることで、キラルなアレンが得られる。この反応は、エナンチオ選択的な末端アルキンのアレン化反応 (以下、EATA 反応と略記する) として知られている。以下のスキームに示した EATA 反応では、(S)-ジフェニルプロリノール((S)-7)が光学活性なアレンカルボン酸エステル (R_a)-8 を与え、化合物 (R)-7 は化合物 (S_a)-8 を与える。

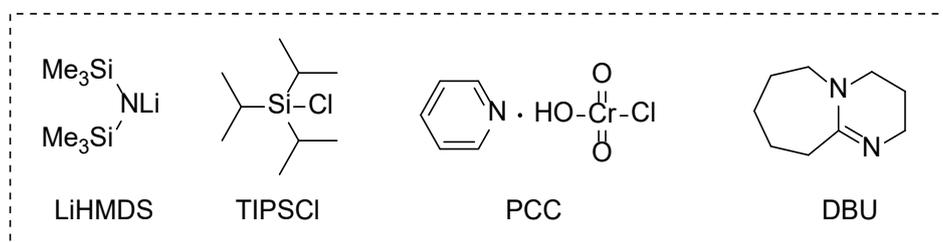


化合物 (R_a)-8 および (S_a)-8 の構造式をそれぞれ描け。

13-3 2,3-アレンカルボン酸および、そのエステル求電子環化反応は、β-置換ブテノライド合成の有力な手段の一つである。下記の合成経路に示したように、ラセミ体の 2,3-アレンカルボン酸エステル **9** が溶媒 MeCN/H₂O 中で I₂ と反応することで、化合物 **10** が得られる。化合物 **10** を LiHMDS と TIPSCl で処理をすることで、化合物 **11** が得られる。化合物 **11** は直接、2-(ブロモメチル)-1-ブテンとの銀媒介アルキル化反応によって、化合物 **12** に変換される。その後、化合物 **12** のヒドロホウ素化と、続く酸化処理によって、分離不可能な 2 種のジアステレオマーの混合物として **13** が得られる。しかし、混合物 **13** をクロロクロム酸ピリジウム(PCC)で酸化すれば、得られた 2 つのジアステレオマー **14a** と **14b** は、シリカゲルを充填剤として用いるカラムクロマトグラフィーで分離することができた。化合物 **14b** に対して触媒量の塩基 (DBU など) を作用させる操作を複数回行ったところ、エピメリ化が進行し、最終的に化合物 **14a** が収率 45% で得られた。続けて、化合物 **14a** に Ph₃PCH₃I と LiHMDS を作用させたところ化合物 **15** が得られた。化合物 **15** は (±)-グラシリオエーテル F 合成における鍵中間体である。

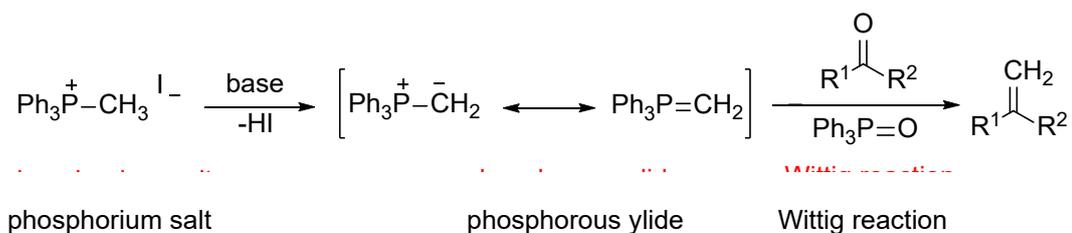


* Gracilioether F : グラシリオエーテル F



Hint: Treating phosphonium salt with a suitable base (e.g., LiHMDS, RLi, NaH) leads to the generation of a phosphorane (phosphorous ylide), which can react with carbonyl compounds to form carbon-carbon double bonds. This type of reaction is known as the Wittig reaction, one of the most important and most effective method for the synthesis of alkenes.

ヒント : ホスホニウム塩を、適切な塩基 (LiHMDS, RLi, NaH など) で処理することで、ホスホラン(ホスホラスイリド) が得られる。ホスホラスイリドはカルボニル化合物と反応し、炭素-炭素二重結合を形成する。この種の反応は、Wittig 反応として知られており、最も重要かつ効果的なアルケン合成法の一つである。



phosphonium salt

phosphorous ylide

Wittig reaction

phosphonium salt : ホスホニウム塩

phosphorous ylide : ホスホラスイリド

Wittig reaction : Wittig 反応

base : 塩基

13-3-1 化合物 **10** および **12** の構造式を描け。

13-3-2 化合物 **9** と I₂ が反応して化合物 **10** を生成する過程における、主要な活性中間体の構造を描け。

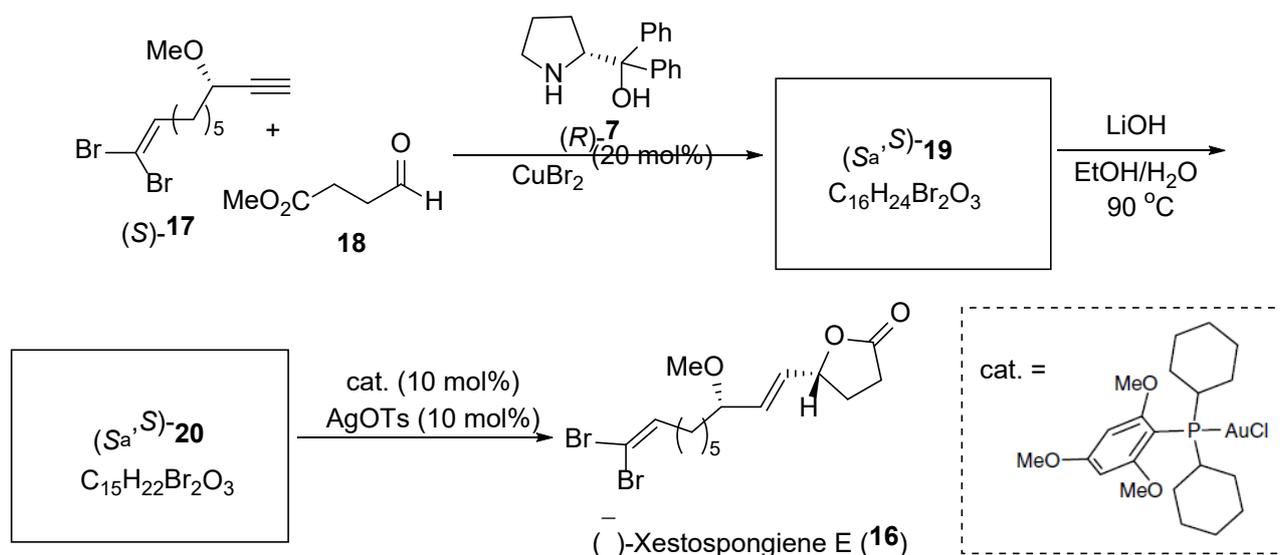
13-3-3 立体化学を明示して、化合物 **13** の全ての立体異性体の構造式を描け。

13-3-4 立体化学を明示して、化合物 **14a** と化合物 **14b** の構造式を描け。

13-3-5 化合物 **14b** から化合物 **14a** への変換反応における主要な中間体の構造式を描け。

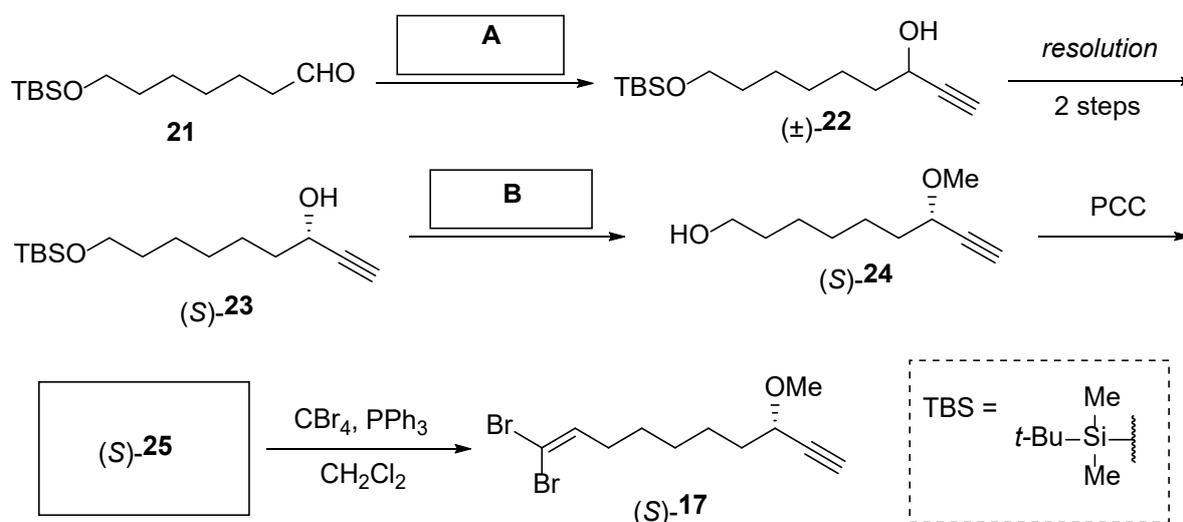
13-3-6 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU) は共役酸の pK_a が約 12.5 の有機強塩基である。DBU の共役酸の構造式を描け。

13-4 化合物 (*S*)-**17** と 4-オキソブタン酸メチル **18** および化合物 (*R*)-**7** との、CuBr₂ 触媒を用いた EATA 反応によって、アレン (*S_a,S*)-**19** が得られる。このアレンは 2 ステップで、天然物 (-)-キセストスポンギエン E (**16**) に変換される。



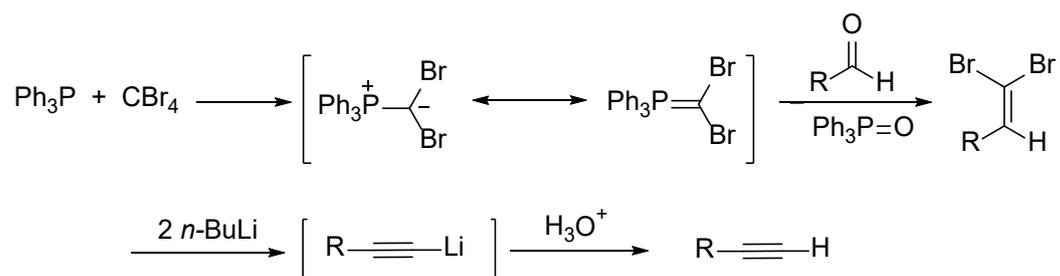
(-)-Xestospongine E : (-)-キセストスポンギエン E

以下の合成経路により、化合物 (S)-17 はアルデヒド **21** から合成される。



ヒント : 化合物 **25** から化合物 **17** への変換で用いられている PPh₃ と CBr₄ は、ホスホラスイリドを生成する。生成したホスホラスイリドは、アルデヒドと Wittig 型反応を起こして 1,1-ジブロモオレフィンを生じる。さらに生成したジブロモオレフィンを、-78°C の条件で 2 当量の *n*-ブチルリチウムで処理し (リチウム-ハロゲン交換反応および脱離反応が起きる)、水和させると末端アルキンが得られる。この 2 段階アルキン合成法は Corey-Fuchs 反

応として知られる。



13-4-1 立体化学を明示して、キラルなアレン (S_a,S)-**19** および (S_a,S)-**20** の構造を描け。

13-4-2 以下に示す反応条件の中から、空欄 **A** に入る最も適切なものを1つ選べ。

- (a) i) エチニルマグネシウムブロミド, THF; ii) NH_4Cl 水溶液
- (b) i) アセチレン, Na_2CO_3 , H_2O ; ii) NH_4Cl 水溶液
- (c) i) アセチレン, NaH , THF; ii) NH_4Cl 水溶液
- (d) i) CBr_4 , PPh_3 ; ii) BuLi ; iii) NH_4Cl 水溶液

13-4-3 以下に示す反応条件の中から、空欄 **B** に入る最も適切なものを1つ選べ。

- (a) i) MeI ; ii) 3 M HCl
- (b) i) MeONa , MeOH ; ii) MeI ; iii) 3 M HCl
- (c) i) NaH , THF; ii) MeI ; iii) 3 M HCl
- (d) i) 3 M HCl ; ii) NaH , THF; iii) MeI

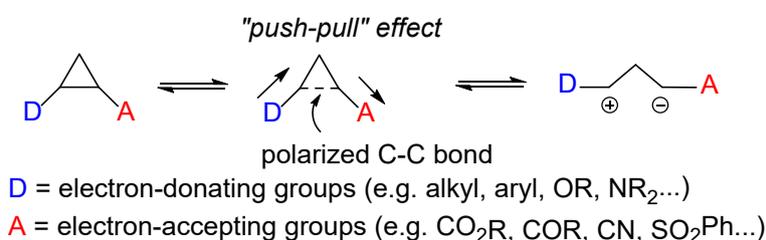
13-4-4 化合物 **21** から化合物 (\pm)-**22** への変換反応はどの種類の反応に属するか、以下の選択肢の中から1つ選べ。

- (a) E_2 反応
- (b) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応
- (c) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応
- (d) 求核付加反応

13-4-5 立体化学を明示して、化合物 (S)-**25** の構造式を描け。

問題 14. シクロプロパン

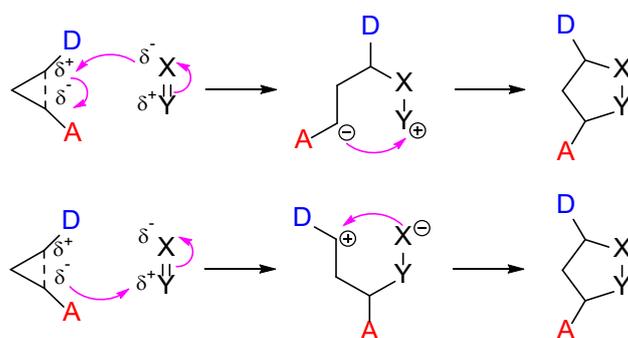
シクロプロパンは実現しうる最小の環構造である、三員環の飽和炭化水素化合物である。存在できる最小の飽和三員環構造である。無置換のシクロプロパンは高度に歪んでいるものの、Baeyer 歪みエネルギーは 115 kJ mol^{-1} と十分な熱的（英語は「動的」も和訳では「熱的」が良いと）安定性を持っているので、有機合成への応用性は限られている。シクロプロパンに電子受容基と電子供与基を導入すると、“押し込み引き出し”効果（‘push-pull’ effect）により C-C 結合を活性化することで無置換シクロプロパンよりも反応性を高めることができる。押し込み引き出し効果は、負電荷を電子求引基により安定化し、正電荷を電子供与基による安定化することで 1,3-双極子を生成する。



注) "push-pull" effect : "押し込み引き出し"効果, polarized : 分極した

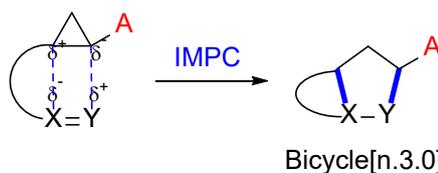
electron-donating groups : 電子供与基, electron-accepting groups : 電子求引基

活性化された D-A 型（D は電子供与基、A は電子求引基）シクロプロパンと様々な求電子的不飽和 C=C 結合または C=X 結合との形式的環化付加反応は、高度に官能化した炭素環系および複素環系を得るための有用な手段である。中間体の 1,3-双極子は双性イオンのように正電荷的性質と負電荷的性質の両方の静電的性質を帯びているので、求電子反応、求核反応のどちらからでも環化反応を進行させることができる。これらの反応では、相手となる化合物の部分的な負に帯電した中心が、三員環の電子供与基が置換された炭素原子を優先的に攻撃するため、非常に高い位置選択性が観察される。開環反応は通常、ルイス酸触媒への電子求引性基の配位により LUMO を低下させる働きによって引き起こされる。これは多くの場合ジエステルへのキレート配位を介して生じ、その結果求核剤による攻撃が促進される。

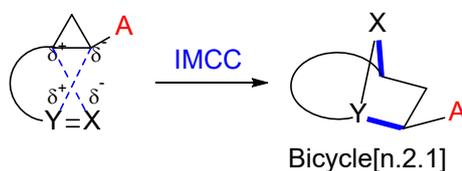


シクロプロパンの分子内開環—環化反応には、反応性の向上、より穏和な反応条件、ジアステレオ選択性の向上、そして多環構造の迅速な生成が利点として挙げられる。シクロプロパンの2位に炭素に1,2-双極子 (X = Y) が連結している場合、1,2-双極子の内側と外側の原子の極性の違いに応じて、位置選択性に差が生まれることで、形式的な分子内 [3+2] 環化付加反応は「分子内交差環化反応 (IMCC)」と「分子内平行環化反応 (IMPC)」の2種類の反応に分類することができる。

Intramolecular Parallel-Cycloaddition (IMPC)



Intramolecular Cross-Cycloaddition (IMCC)



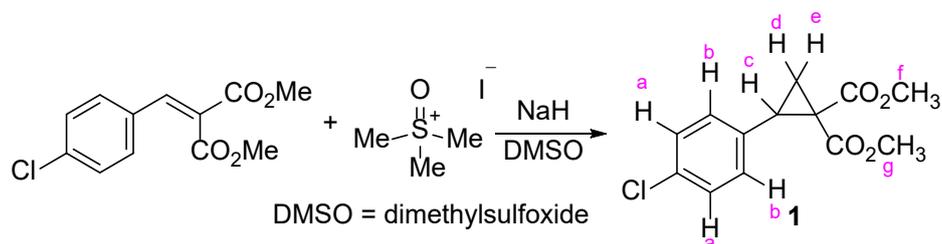
注) Intramolecular Parallel-Cycloaddition : 分子内平行環化反応

Intramolecular Cross-Cycloaddition : 分子内交差環化反応

14-1 シクロプロパンとシクロヘキサンの燃焼熱は、 CH_2 単位あたりそれぞれ $697.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $658.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。どちらが熱的に安定か答えよ。また、シクロプロパンとシクロヘキサンの構造に基づいて、次の要因のうち、熱的安定性の違いに関連しないものを選べ。

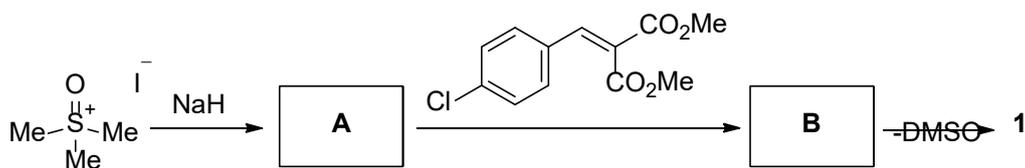
- | | |
|----------------------|--------------------------|
| (a) Hydrogen bond | (b) Angle strain |
| (c) Torsional strain | (d) Van der Waal's force |
| (a) 水素結合 | (b) 角ひずみ |
| (c) ねじれひずみ | (d) ファンデルワールス力 |

14-2 アルケンと硫黄イリドの反応により置換シクロプロパンを得ることができる。例えば、D-A 型シクロプロパン **1** は、以下の反応により合成される。



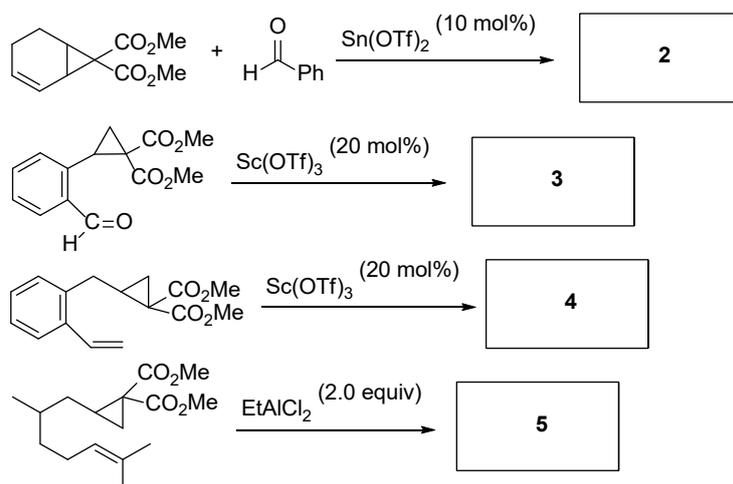
注) dimethylsulfoxide : ジメチルスルホキシド

14-2-1 この反応の重要な中間体である **A** と **B** の構造を描け。

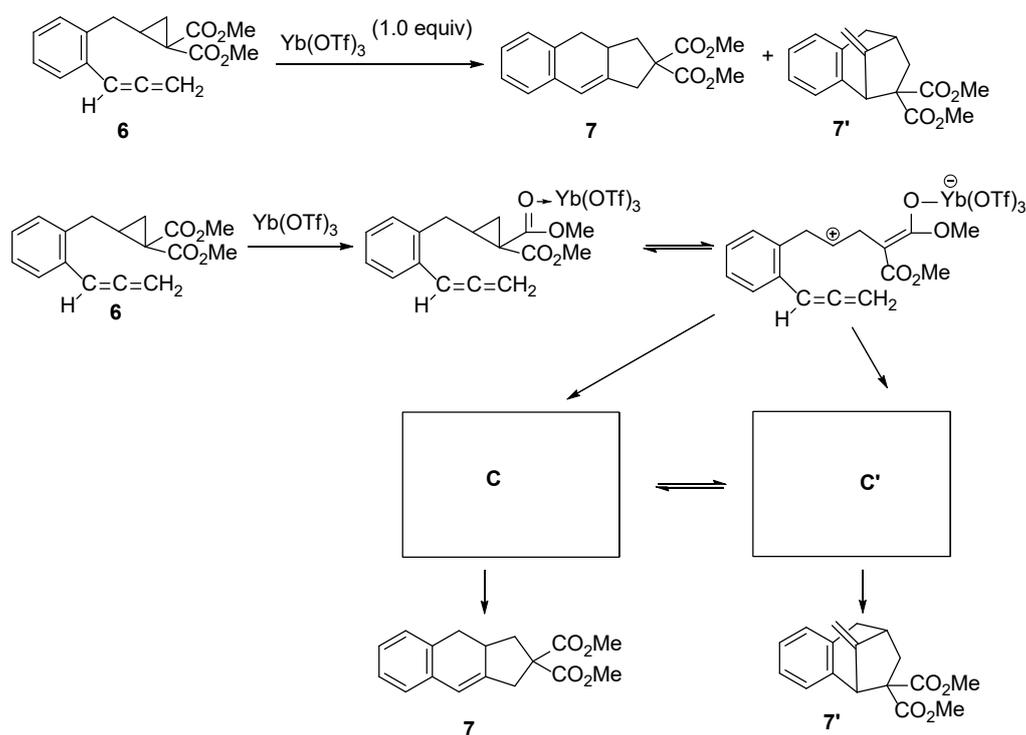


14-2-2 化合物 **1** の $^1\text{H NMR}$ データは次のようになった。 : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.23 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 7.19 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 3.77 (3H, s), 3.39 (3H, s), 3.14 (1H, dd, $J = 9.0$ and 8.1 Hz), 2.12 (1H, dd, $J = 8.1, 5.1$ Hz), 1.74 (1H, dd, $J = 9.0, 5.1$ Hz). すべてのピークを対応する水素原子に帰属せよ。

14-3 D-A 型シクロプロパンと不飽和結合との形式的環化付加反応は位置選択性が高い。以下の反応について、生成物 **2-6** の構造を描け。(立体化学は無視する。)

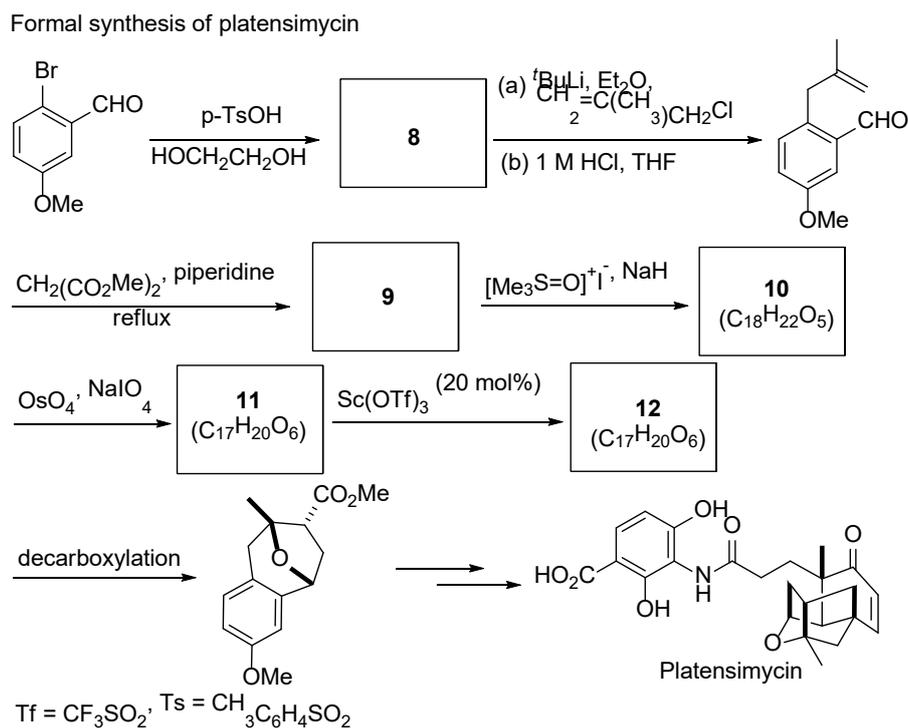


14-4 D-A 型シクロプロパン **6** の分子内環化付加反応をルイス酸化合物 Yb(OTf)_3 を用いて促進させることで、平行環化反応(IMPC)生成物 **7** と交差環化反応(IMPC)生成物 **7'** を生成できる。中間体 **C** と **C'** の構造を描け。



14-5 プラテンシマイシンは、2006 年にストレプトマイセス・プラテンシスの代謝物として発見され、細菌の脂肪酸の生合成を効率的に阻害することで作用する抗生物質である。プラテンシマイシンは特異な作用機序を持ち、現在までに既存薬との交差抵抗性がなく、また毒性も検出されていないことから、抗生物質研究における真のブレークスルーとして

期待されている。この天然化合物は 8-オキサビシクロ[3.2.1]オクタンを核（コア）とするユニークな構造を持ち、その興味深い構造的な特徴と生物学的活性の可能性から、プラテンシマイシンの合成は有機化学合成の分野で注目されるようになった。ルイス酸触媒を用いたシクロプロパン 1,1-ジエステルとカルボニル基との分子内 [3+2] 環化付加反応により、架橋オキサ [n.2.1] 骨格を効率的に生成し、これをプラテンシマイシンの全合成ルートに活用することに成功した。化合物 **8-12** の構造を描け。

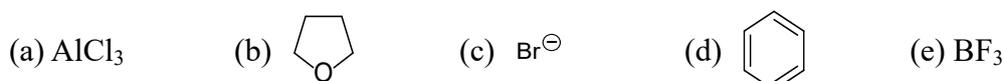


注) platensimycin : プラテンシマイシン, piperidine : ピペリジン, reflux : 還流, decarboxylation : 脱炭酸

問題 15 ルイス塩基の触媒作用

ルイスの酸・塩基の理論は、化学における最も基礎的な理論の一つである。この理論では、酸は自身の空軌道に電子対を受け入れることができる化学種であり、塩基は電子対を供与できる化学種であると定義されている。ルイス塩基は一般的に、非共有電子対や π 軌道上の電子対を供与する。

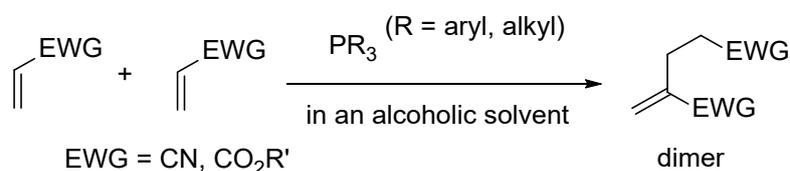
15-1 ルイスの酸・塩基の理論に基づき、以下の化学種の中からルイス塩基をすべて選べ。



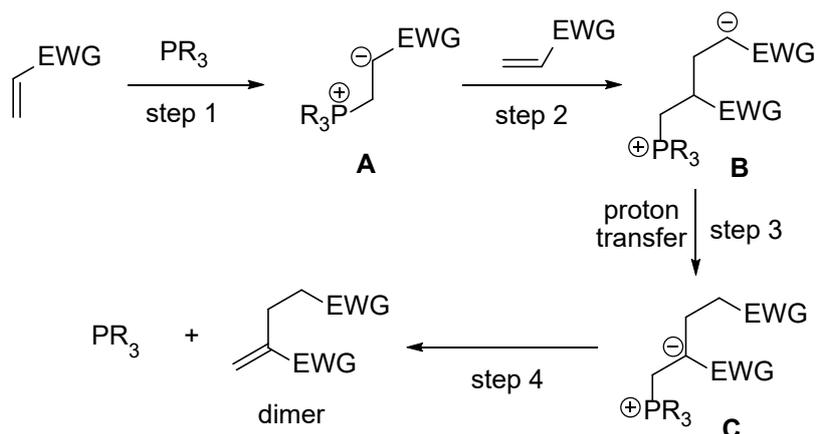
ルイス酸は、基質から電子対を受け入れることで、フリーデル・クラフツ反応や $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応、ディールス・アルダー反応といった重要な反応において効果的な触媒として働くことができる。一方ルイス塩基も、電子対を基質に供与し共有結合性相互作用を形成することで、数々の反応において効果的な触媒として働く。

1963年のはじめ、Rauhut と Currier は三級ホスフィンを用いた、アクリロニトリルやアクリル酸エステルの二量化反応の特許申請した。後にこの反応は、アルコール溶媒中での Rauhut-Currier (RC) 反応と呼ばれるようになった。この反応の反応機構は、以下の4ステップから構成されると考えられている。最初に、三級ホスフィンが電子不足アルケンに求核攻撃し、双性イオン中間体 **A** を生成する (step 1)。次に **A** がもう一つのアルケンと反応することで中間体 **B** が生成する (step 2)。更に中間体 **B** がプロトン性のアルコール溶媒のもとでプロトン移動により中間体 **C** を生成し (step 3)、最後に中間体 **C** が分解し、二量体を生成するとともにホスフィン触媒を再生する。

Rauhut-Currier reaction



Proposed mechanism:



Proposed mechanism: 提案された反応機構

EWG: 電子求引性基 alcoholic solvent: アルコール溶媒

dimer: 二量体 proton transfer: プロトン移動

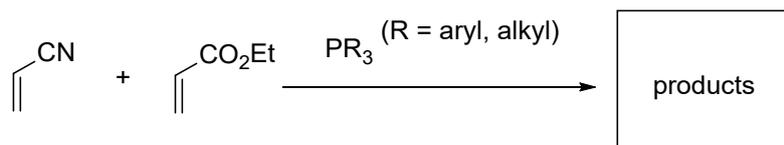
15-2 以下の選択肢の中から、ステップ2とステップ4の反応を表しているものを選べ。

- (a) 縮合, 置換
- (b) 共役付加, 置換
- (c) 共役付加, 脱離
- (d) 縮合, 脱離

上で示されたような、単一の電子不足アルケンの RC 反応生成物はホモカップリング生成物と呼ばれる。一方、二つの異なる電子不足アルケンから生じるものはクロスカップリング生成物と呼ばれ、こちらのほうが有機合成においてより多くの用途がある。しかし、構造が類似したアルケン同士はルイス塩基触媒存在下で類似した反応性を示すため、異なる分子間での高選択的な RC 反応の達成はより困難である。

(訳注: 「ルイス塩基触媒存在下で」の原文は *under the catalysis of Lewis bases* である。本来「ルイス塩基の触媒作用下で」であるが、本問題では多くの教科書の例に従った。)

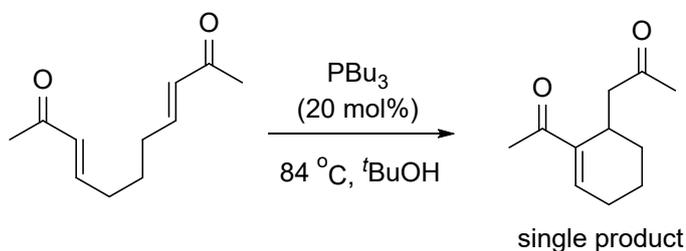
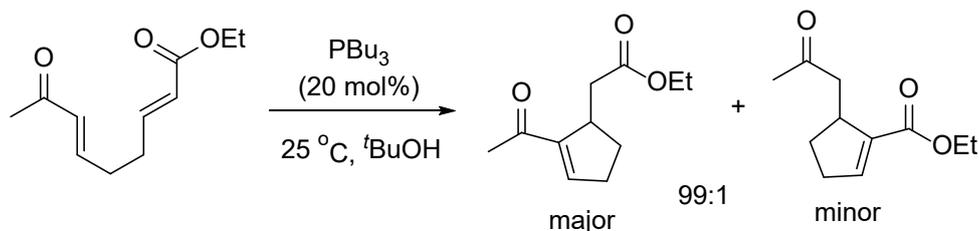
15-3 以下の RC 反応の生成物をすべて答えよ。



alkyl: アルキル基 aryl: アリール基

product: 生成物

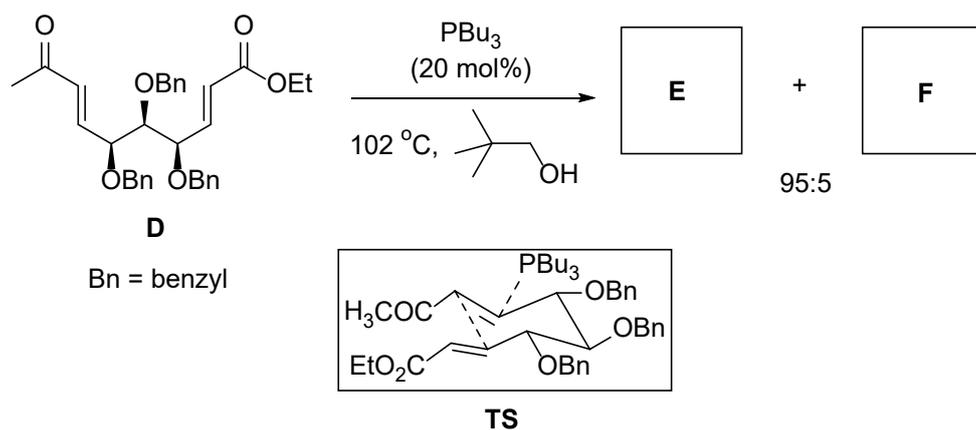
Krische や Roush らが最初に開発した分子内 RC 反応は、異なる電子不足アルケンの間の高選択的かつ高効率なクロスカップリングを達成し、また五員環および六員環を効果的に合成する手法を提供するものであった。



major: 主生成物 minor: 副生成物

single product: 単一の生成物

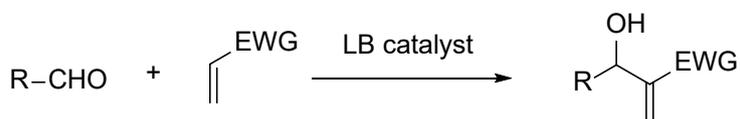
15-4 3つの不斉中心をもつキラル化合物 **D** を類似の条件で反応させると、2つの化合物 **E** と **F** が 95:5 の比率で得られる。この反応において、主生成物 **E** を与える環化は下図の TS のような六員環のイス型遷移状態を経由することが知られている。**E** と **F** の構造を、適切な立体化学とともに描け。



benzyl: ベンジル基 TS: 遷移状態

森田・ベイリス・ヒルマン(MBH)反応も、ルイス塩基触媒による有名な炭素-炭素結合形成反応である。ルイス塩基触媒存在下で、アルデヒドやある種のケトンや電子不足アルケンの付加を受け、アリルアルコールを生成する。このアリルアルコールとその誘導体は有機合成において有用である。この反応において効果的な触媒は三級アミンや三級ホスフィンである。例えば、アルデヒドと電子不足アルケンの間の MBH 反応は下図のようになる。

Morita-Baylis-Hillman Reaction



R = alkyl, aryl, etc.

EWG = CO₂R', COR', CN, etc.

LB = *tertiary* amines, phosphines

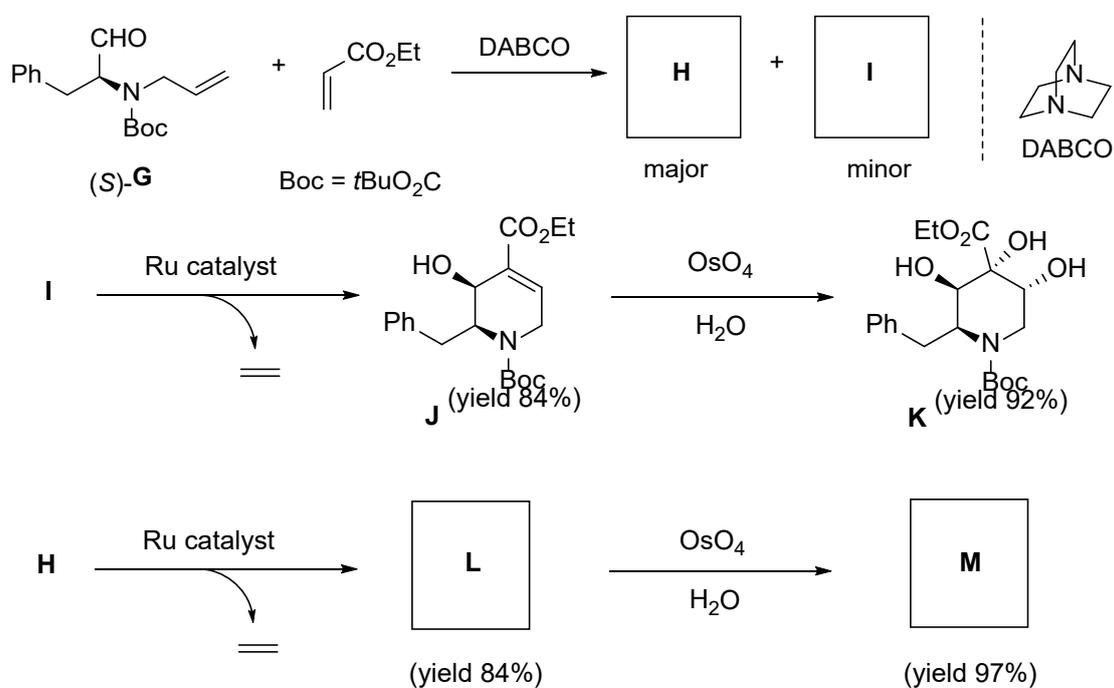
Morita-Baylis-Hilman Reaction: 森田・ベイリス・ヒルマン反応

LB catalyst: ルイス塩基触媒

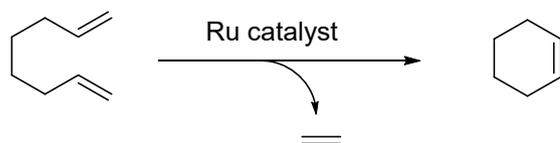
alkyl: アルキル基 aryl: アリール基 tertiary: 三級

amines: アミン phosphines: ホスフィン

15-5 下に描かれているように、ルイス塩基である DABCO を触媒に用いたキラルなアルデヒド(*S*)-**G** とアクリル酸エチルの MBH 反応は、2つの立体異性体 **H** と **I** を生成する。Ru 触媒の存在下で、副生成物 **I** は分子内メタセシス反応によりテトラヒドロピリジン **J** を生成する。OsO₄ との反応により、**J** は立体選択的なジヒドロキシ化を受け、ヘキサヒドロピリジン誘導体 (訳注: ピペリジン誘導体) **K** を生成する。このジヒドロキシ化反応では、立体選択性は基質 **J** のヒドロキシ基によって制御されている。類似した条件では、主生成物 **H** も同様に、対応するテトラヒドロピリジン **L** とヘキサヒドロピリジン **M** に高収率で変換される。**I** や **H** の Ru 触媒存在下での分子内メタセシス反応はオクタ-1,7-ジエンの場合と同じように進行する。**H**、**I**、**L**、**M** の構造を、適切な立体化学とともに描け。(化合物 **J** と **K** を参照)



A schematic intramolecular metathesis:



schematic intramolecular metathesis: 模式的な分子内メタセシス反応

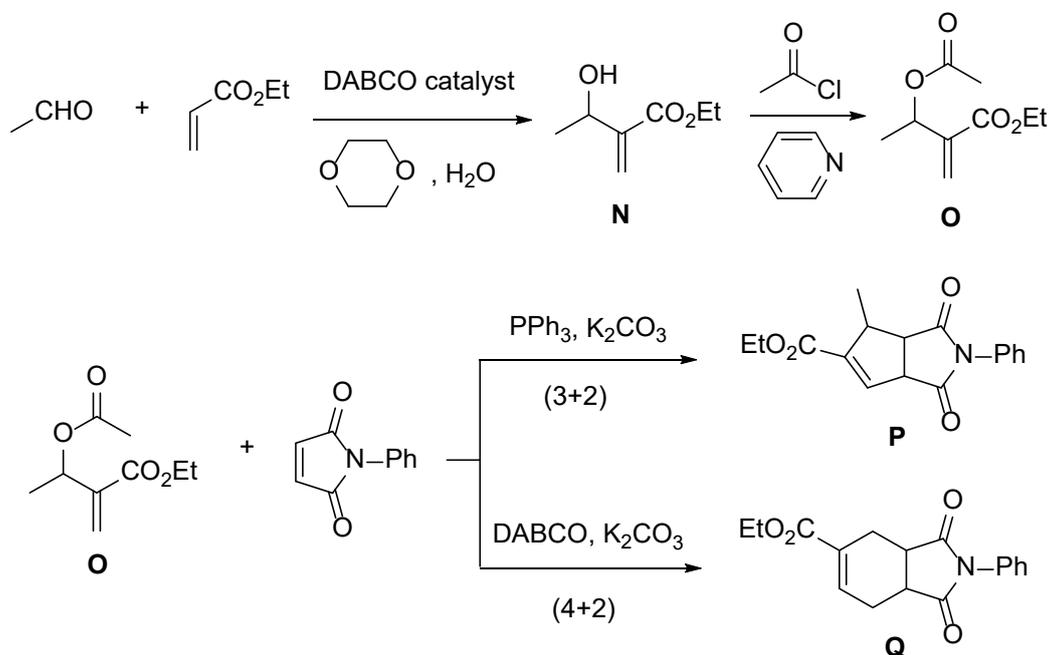
(訳注: 図中の methathesis は誤記)

yield: 収率

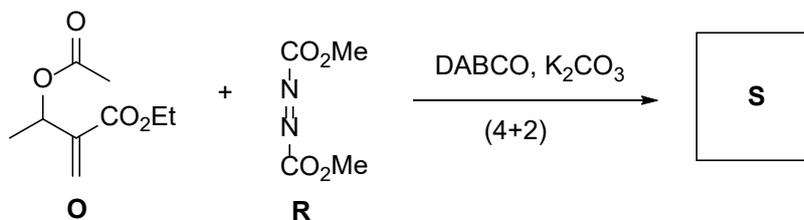
15-6 H と I, および K と M の関係について, 正しいものを全て選べ。(訳注: 選択肢中にある「エピマー」とは, ジアステレオマーの関係にある異性体のうち, 一箇所のキラル中心の立体配置のみ異なるものをいう。)

- (a) 化合物 I と H は一对のエナンチオマーである。
- (b) 化合物 I と H は一对のエピマーである。
- (c) 化合物 K と M は一对のエナンチオマーである。
- (d) 化合物 K と M は一对のエピマーである。
- (e) 化合物 K と M は一对のジアステレオマーである。

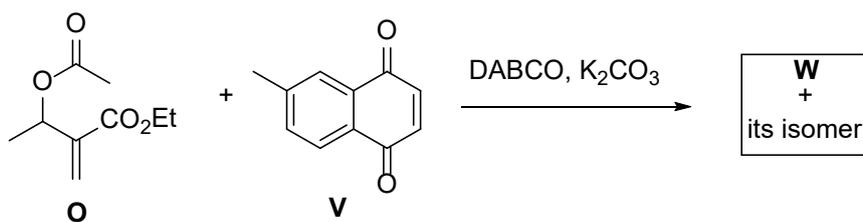
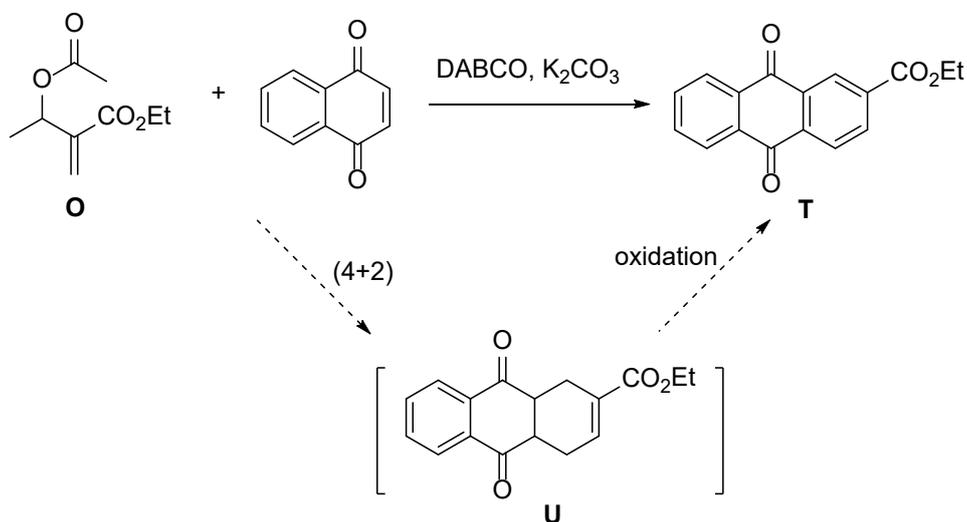
MBH 反応の生成物の誘導体は, ルイス塩基触媒下の環化反応の基質として有用である。例えば, MBH 反応によってアセトアルデヒドとアクリル酸エチルから生成する N はアセチル化された誘導体 O へと容易に変換される。トリフェニルホスフィン触媒存在下で, 化合物 O は *N*-フェニルマレイミドとの(3+2)環化反応によって二環性化合物 P に変換される。興味深いことに, DABCO 触媒存在下では, (4+2)環化反応によって別の二環性化合物 Q に変換される。



15-7 DABCO 触媒存在下, 化合物 O とアゾジカルボン酸ジメチル R は, 類似した(4+2)環化反応によって S を与える。化合物 S の構造式を描け。



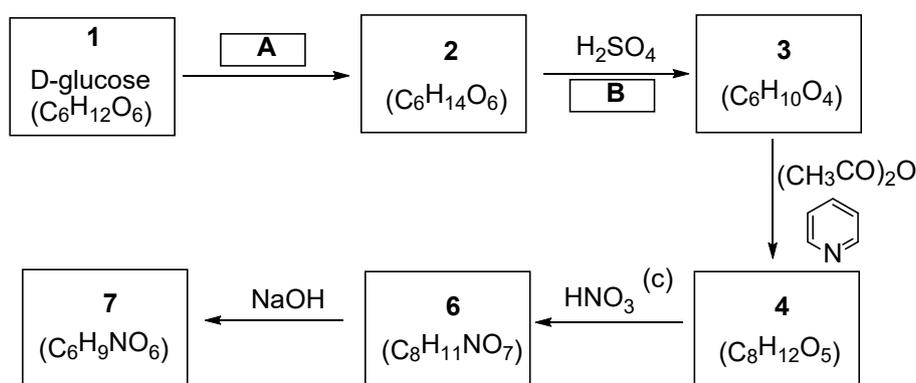
15-8 DABCO 触媒存在下で化合物 **O** が過剰のナフトキノンと反応すると、置換されたアントラキノン **T** が得られる。ナフトキノンの酸化力を考慮すると、アントラキノンは(4+2)環化反応の生成物である **U** が更に酸化されて生成したと考えられる。同じ条件下、化合物 **O** と過剰の 6-メチルナフトキノン **V** の間でも類似した反応が起こる。生成物 **W** 及び考えられる異性体をすべて描け。



oxidation: 酸化 isomer: 異性体

問題 16: イソソルビトール

近年、原油価格の高騰や再生不可能な資源の枯渇により、バイオマスやその誘導体といった再生可能資源についての研究がより多くの関心を集めている。グルコースの水素化反応生成物であるソルビトール**2**は、バイオマス変換の起点となる重要な化合物である。以下に示した図の通り、ソルビトール**2**の分子内脱水反応によって、光学活性な化合物**3**が合成される。狭心症の治療薬である化合物**7**は、さらなる複数工程の変換によって得られる。



16-1 ソルビトール**2**の構造を、Fischer投影式で描け。

16-2 以下の条件の中から、Aとして最もふさわしいものを選べ。

- (a) $Al(Oi-Pr)_3$, *i*-PrOH (b) Pd-C, H_2 (c) Na, 液体 NH_3

16-3 理論上、化合物**3**は無水酢酸とピリジンの存在下、2つのジアステレオマー**4**と**5**に変換されうる。しかし実際には、主生成物は化合物**4**である。化合物**3**, **4**および**5**の構造を描け。
ヒント：化合物**3**は二環式化合物である。

16-4 化合物**3**から**4**が選択的に得られる理由を説明するものとして、最も適切なものを以下の選択肢から選べ。

- (a) 電子的効果 (b) 立体的効果 (c) 電界効果

(訳注：電界効果(field effect)とは、分子中の帯電した原子・原子団によって生じる電界の効果である。この電界は分子中の電子密度配置に影響しうる。)

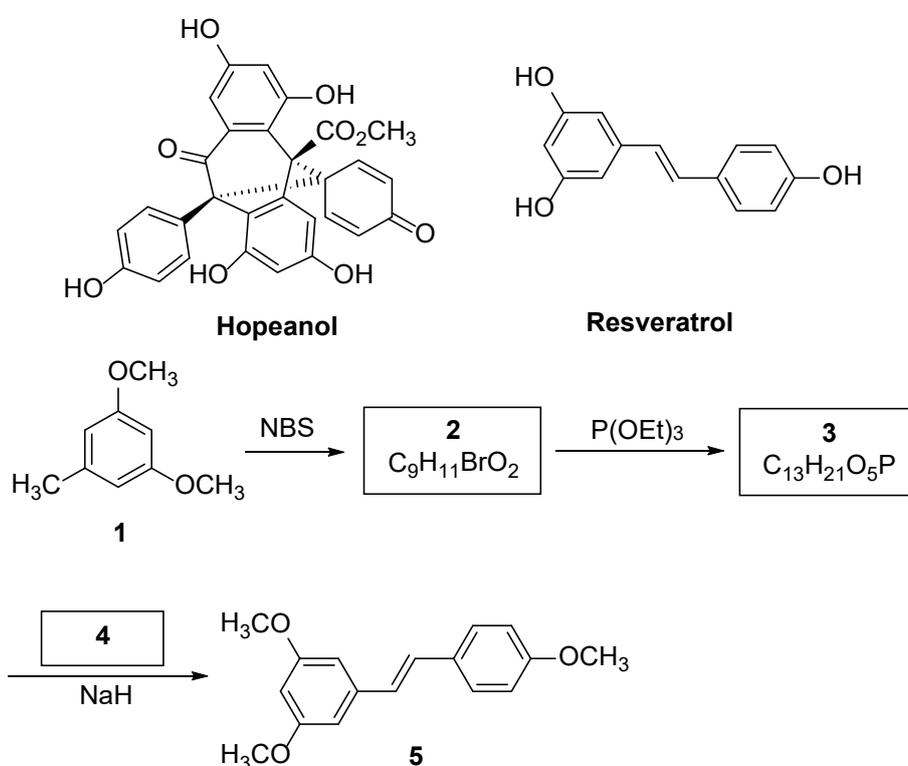
16-5 Bとして、正しいものを以下の選択肢から選べ。

(a) $- \text{H}_2\text{O}$ (b) $- 2\text{H}_2\text{O}$ (c) $- 3\text{H}_2\text{O}$

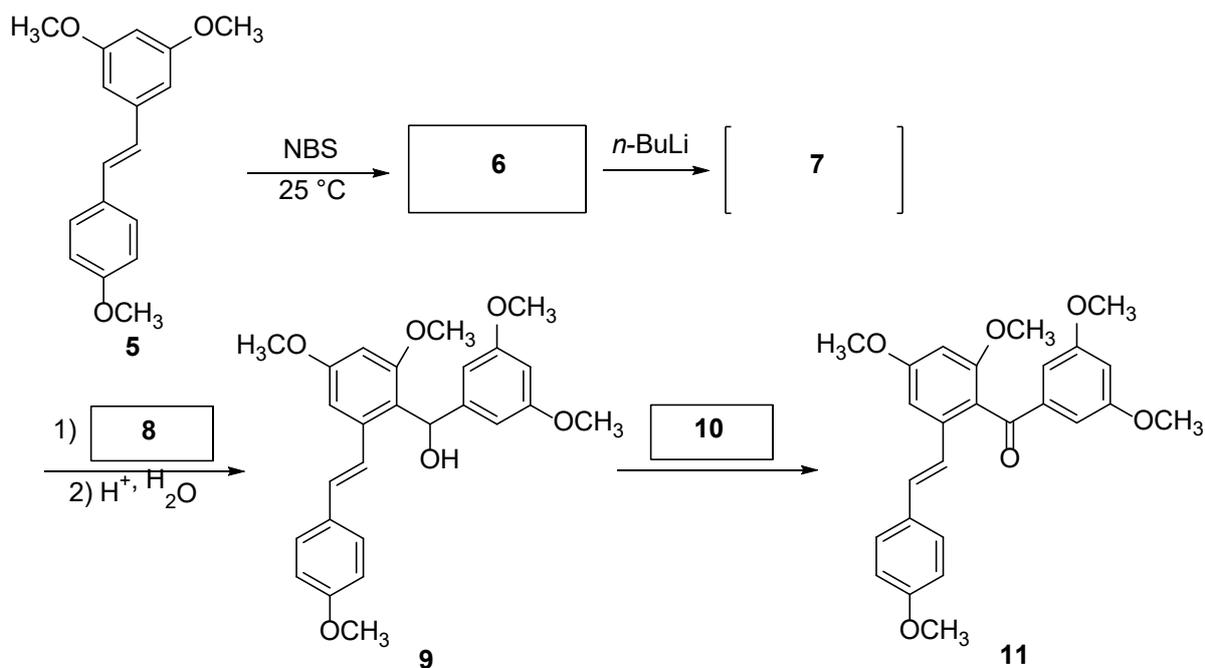
16-6 化合物 **6** と **7** の構造を描け。

問題 17. ホペアノールの全合成

レスベラトロールは、ポリフェノール系の天然化合物の中で最も広く分布しているものの一種であり、北米、アフリカ、ヨーロッパのブドウの木や東南アジアや中国の種々のフタバガキ科の植物なども含めて、少なくとも72種以上の植物から単離されている。レスベラトロールは高い化学反応性を有しており、この性質によって、数百種類の構造的に多種多様な生理活性を持つ天然物オリゴマーへの変換が可能になっている。ここでは、レスベラトロールから誘導されるポリフェノール天然化合物ホペアノールの全合成経路を紹介する。



注) Hopeanol : ホペアノール, Resveratrol : レスベラトロール, NBS : *N*-ブロモスクシンイミド



17-1 化合物 2 と 3 の構造を描け。

17-2 化合物 4 の構造を描け。

17-3 化合物 6 と 7 の構造を描け。

17-4 化合物 8 の構造を描け。

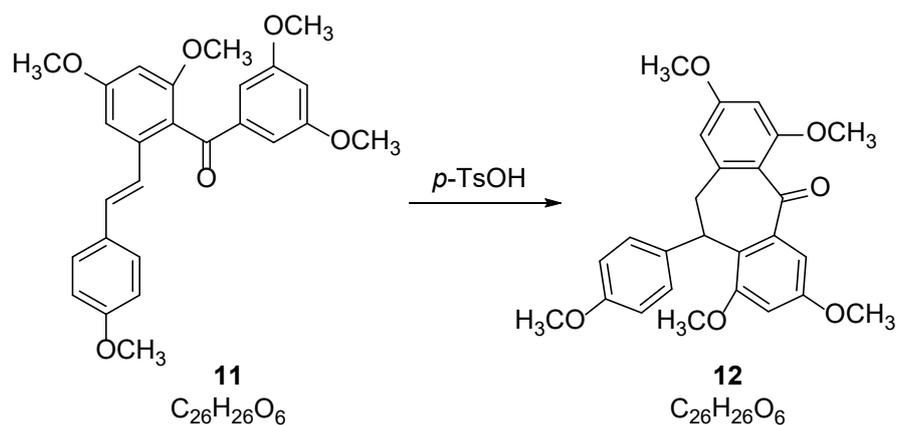
17-5 下記の反応条件から、10 に適するものを選べ。

(a) KMnO_4 , H_2SO_4

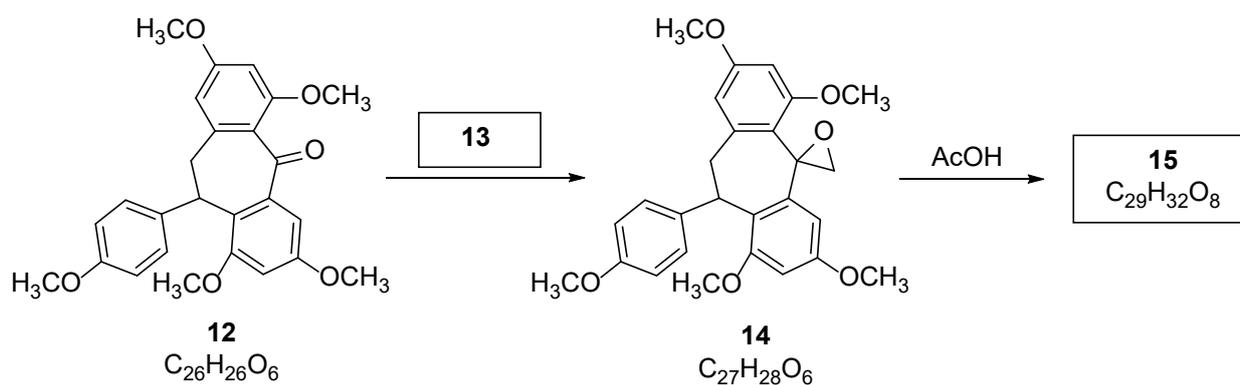
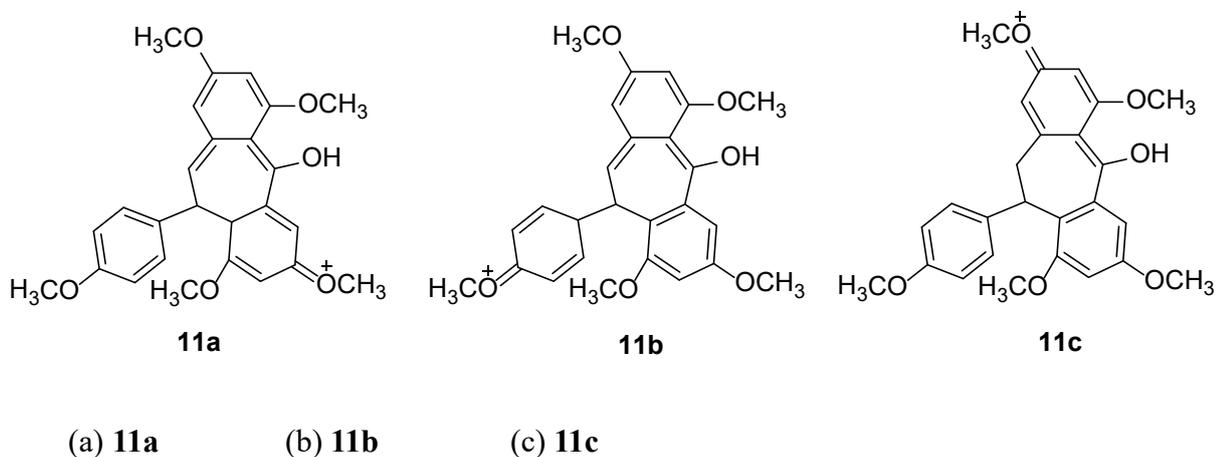
(b) デス・マーチン ペルヨージナン (1,1,1-トリアセトキシ-1,1-ジヒドロ-1,2-ベンズヨードキソール-3(1*H*)-オン)

(c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (訳注：トレンス試薬)

(d) OsO_4



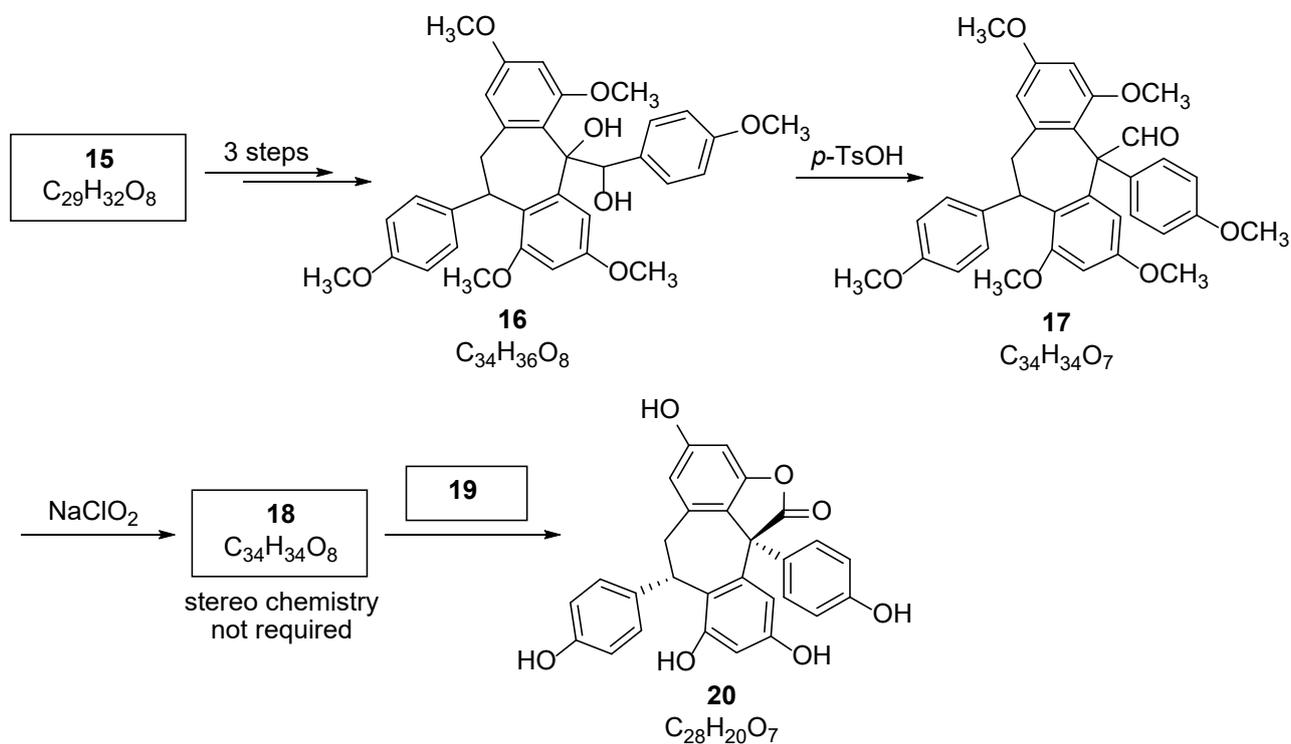
17-6 化合物 11 から 12 への反応における中間体の構造として正しいものを選べ。



17-7 次の反応条件から、13 に適するものを選べ。

- (a) CH_2I_2 , Zn-Cu (b) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$
 (c) $\text{Me}_2\text{S}=\text{CH}_2$ (d) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$

17-8 化合物 **15** の構造を描け。

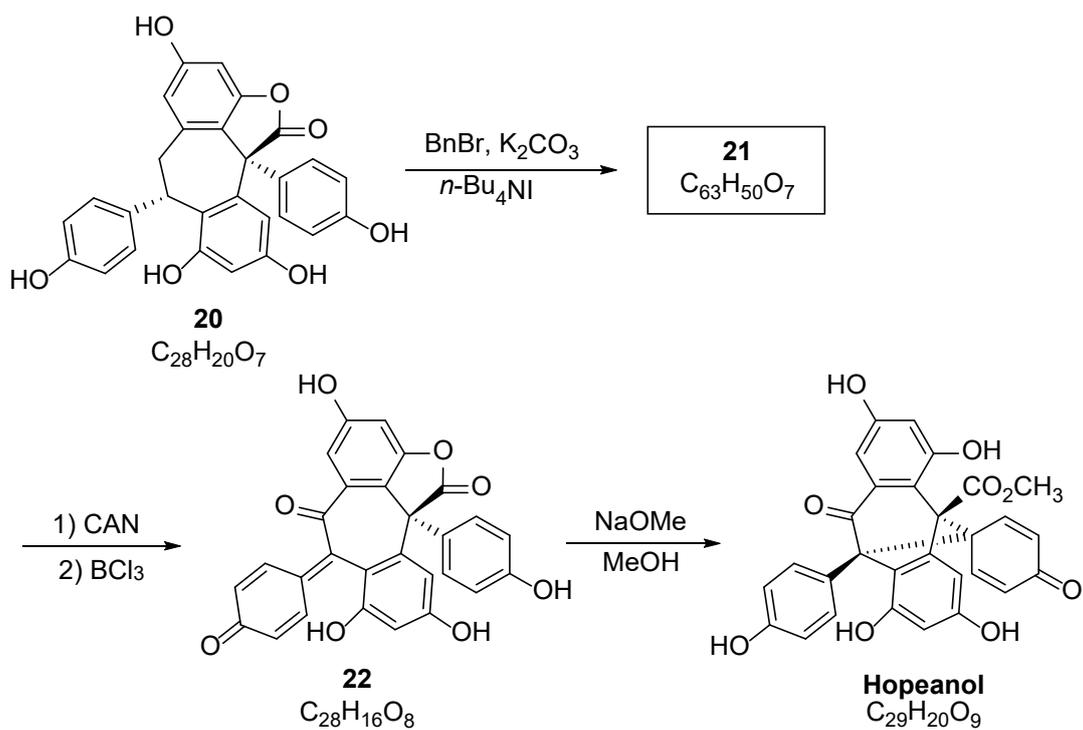


注) stereo chemistry not required: 立体構造は明示しなくてよい

17-9 化合物 **18** の構造を描け。立体構造は明示しなくてよい。

17-10 次の反応条件から、**19** に適するものを選べ。

- | | |
|--|--------------------------------------|
| (a) $\text{BBr}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | (b) H_2, Pd |
| (c) $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$ | (d) $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$ |



注) Hopeanol : ホペアノール

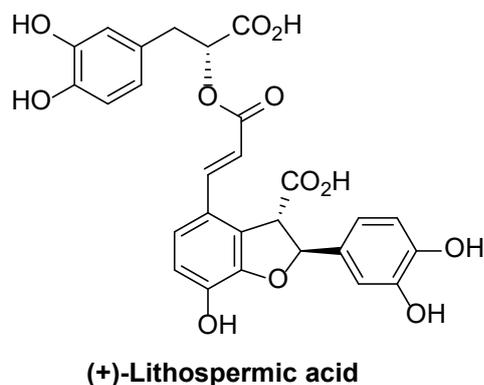
17-11 化合物 **21** の構造を描け。

17-12 化合物 **21** から **22** への反応における CAN (硝酸アンモニウムセリウム(IV):Ceric ammonium nitrate) の役割として正しいものを選べ。(訳注: 化学式は $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$)

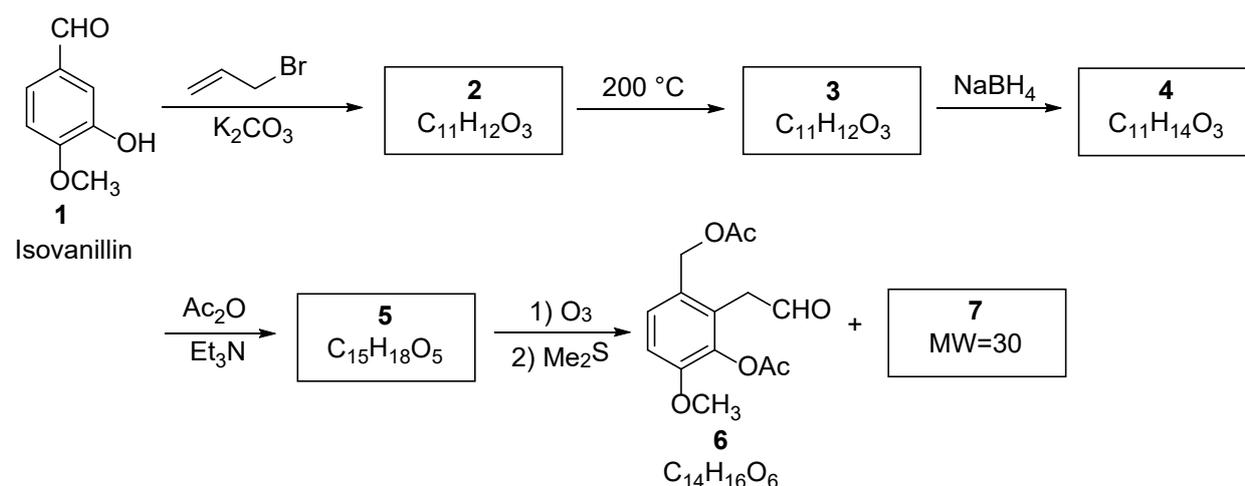
- (a) 酸化 (b) 還元 (c) ルイス触媒 (d) 脱プロトン化剤

問題 18. リトスペルミン酸の全合成

リトスペルミン酸は、1963年に Johnson らによって *Lithospermum ruderale* の根から初めて単離された。リトスペルミン酸は漢方薬の丹参の有効成分であり、重要な生理活性を示す。ここでは、リトスペルミン酸の全合成経路を示す。

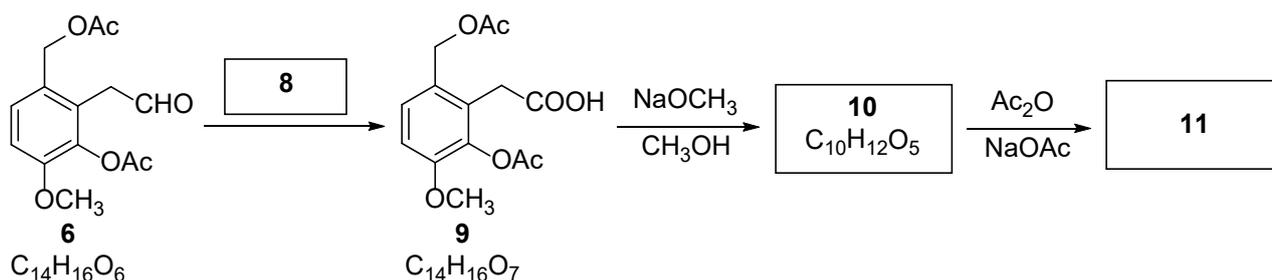


注) Lithospermic acid : リトスペルミン酸



注) Isovanillin : イソバニリン MW = molecular weight、分子量

18-1 化合物 2, 3, 4, 5, 7 の構造を描け。



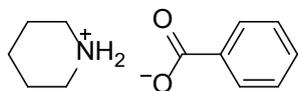
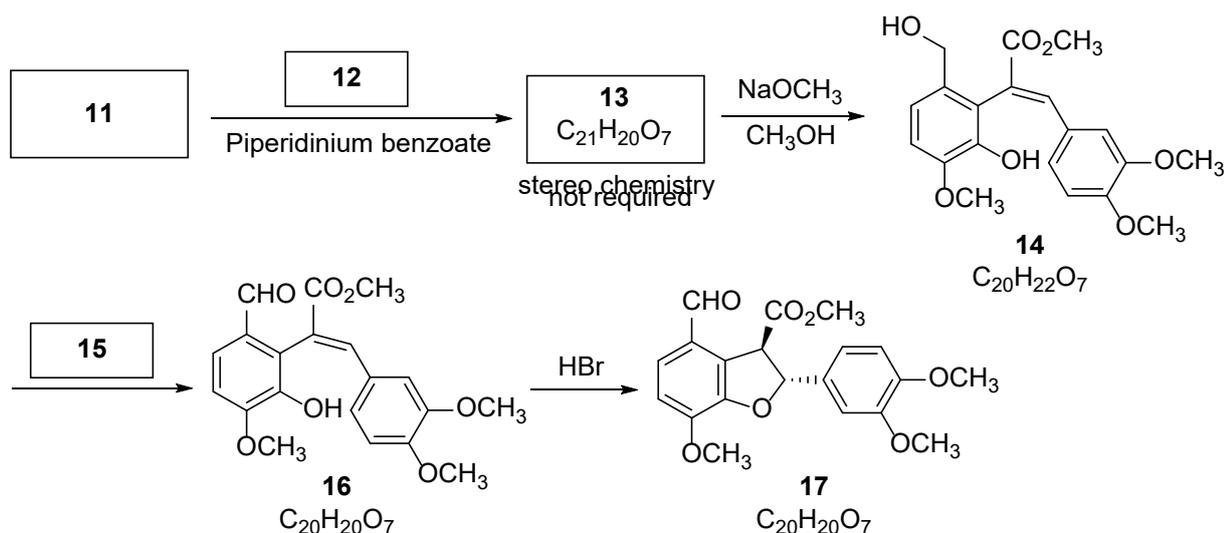
18-2 下記の反応条件から、8に適するものを選べ。

- (a) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (b) $\text{CrO}_3(\text{Pyridine})_2$
 (c) H_2CrO_4 (d) $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3$

18-3 化合物 10 の構造を描け。

18-4 化合物 11 はベンゾ縮環した複素六員環構造(訳注:ベンゼン環が縮環し、環の中に複数の異なる元素を含む六員環構造)を持つ。化合物 11 の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは次のとおりである。化合物 11 の構造を描け。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 3.54 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 5.23 (s, 2H), 6.84 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 9$ Hz, 1H).



Piperidinium benzoate

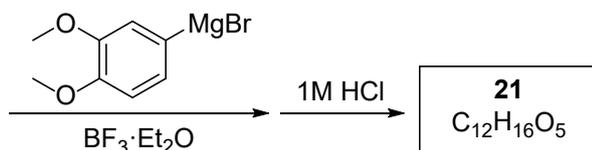
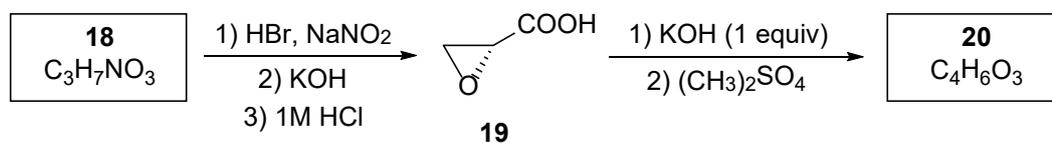
注) Piperidinium benzoate : 安息香酸ピペリジニウム

stereochemistry not required : 立体構造は明示しなくてよい

18-5 化合物 12 と 13 の構造を描け。13 の立体構造は明示しなくてよい。

18-6 下記の反応条件から、**15** に適するものを選べ。

- (a) I₂, NaOH (b) (COCl)₂, Me₂SO (c) Ag(NH₃)₂OH (d) CrO₃, H₂SO₄

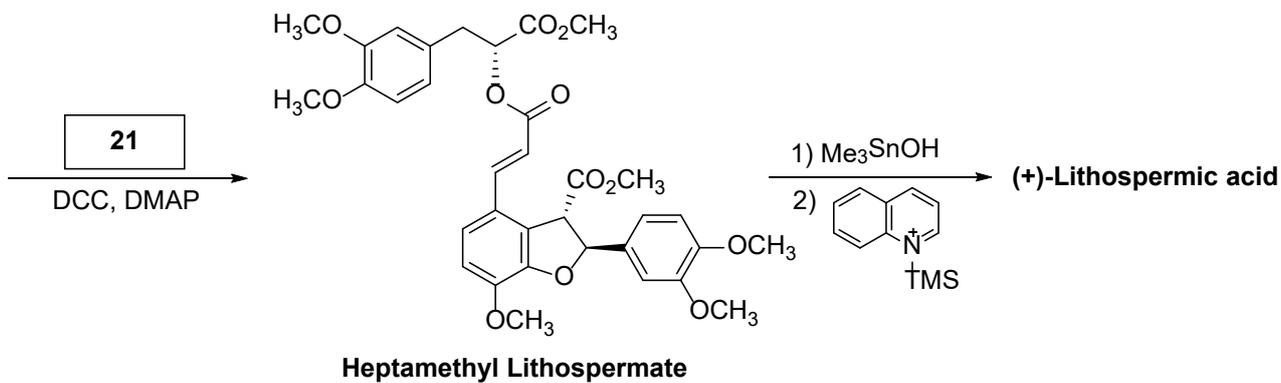
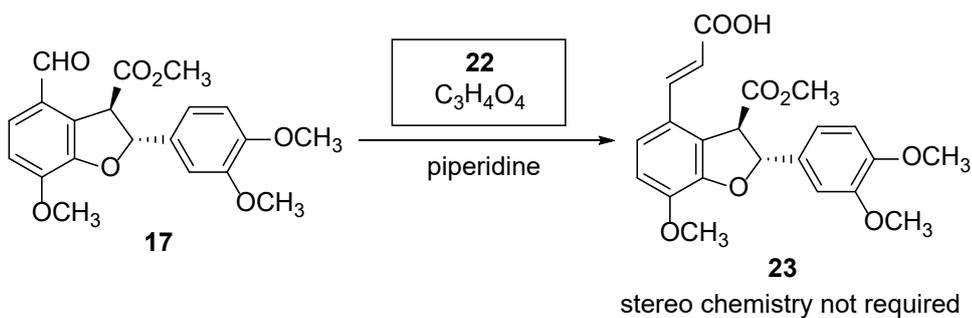


18-7 化合物 **18** は α -アミノ酸である。化合物 **18** のフィッシャー投影図を描け。(化合物 **18** から **19** への反応では、不斉炭素中心の立体配置が背面からの求核攻撃により反転することに注意せよ。)

18-8 化合物 **19** の不斉中心の絶対立体配置を *R/S* 表示法を用いて示せ。

18-9 化合物 **20** の構造を、立体化学を明示して描け。

18-10 化合物 **21** の構造を、立体化学を明示して描け。



注) piperidine : ピペリジン, stereo chemistry not required : 立体構造は明示しなくてよい

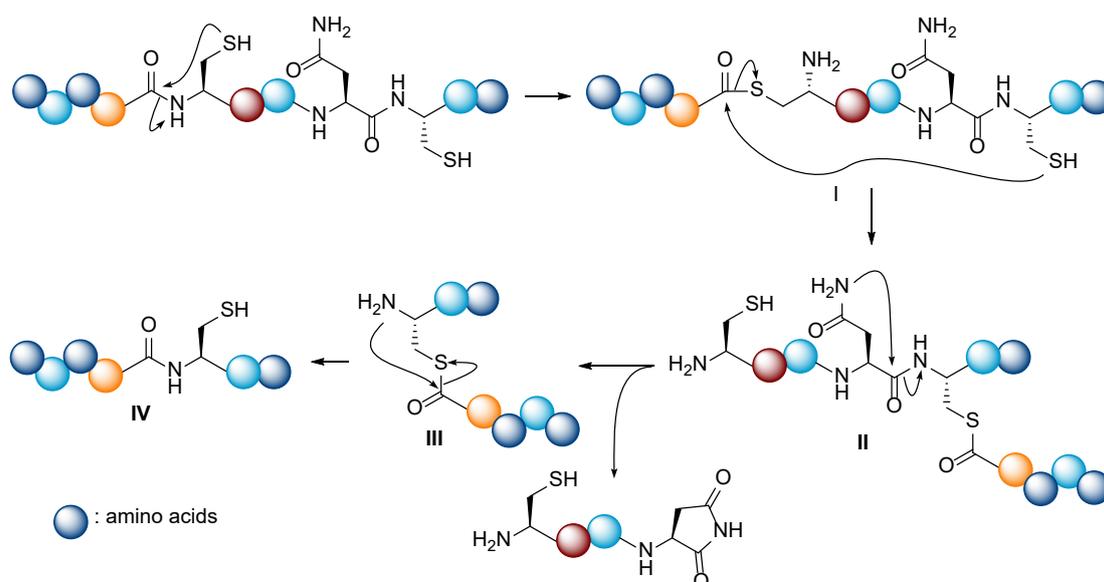
Heptamethyl lithospermate: リトスペルミン酸七メチル化体

18-11 Draw the structure of compound **22**.

18-11 化合物 **22** の構造を描け。

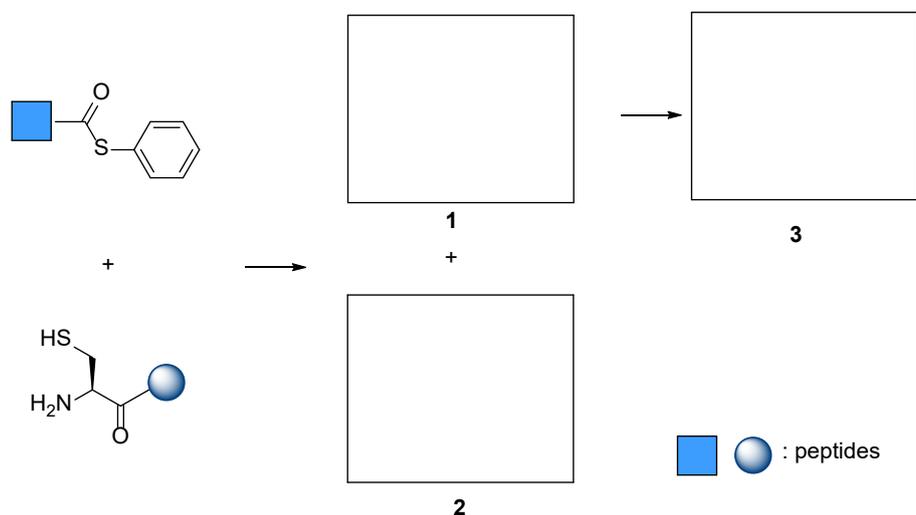
問題 19. ペプチドの反応

たんぱく質の自己スプライシング(self-splicing)現象は、1990年に初めて発見された。下のスキームに示すように、連続反応であるたんぱく質自己スプライシングの初期段階では、通常、ペプチド鎖内部のシステイン残基の側鎖チオール基(-SH)が、N末端側の隣接ペプチド結合を開裂し、チオエステル中間体 **I** が生じる。続いて、チオエステル **I** は分子内の他のチオール基とのエステル交換を受け、チオエステル **II** へと変換される。その後、隣接するアミド基との分子内環化によって3番目のチオエステル **III** が形成され、アシル基転位を経て最終生成物 **IV** となる。(訳注：結果として、**I** から **IV** への変換過程で、一部のアミノ酸配列が分子から除かれたことになる。)



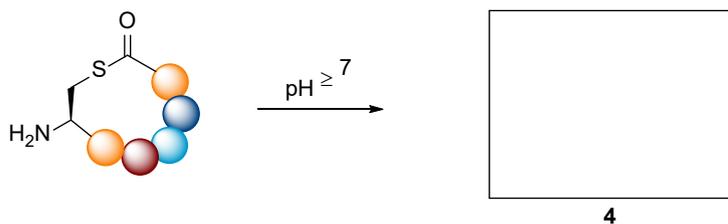
注) amino acids: アミノ酸

19-1 たんぱく質自己スプライシングの反応機構をもとにして、2つのペプチド鎖をチオエステル部位とシステイン残基においてカップリングさせる、新たなタンパク質合成法が開発された。この反応により得られる中間体 **1**、反応に伴って副生する化合物 **2**、たんぱく質 **3** の構造式をそれぞれ、立体化学を明示して描け。

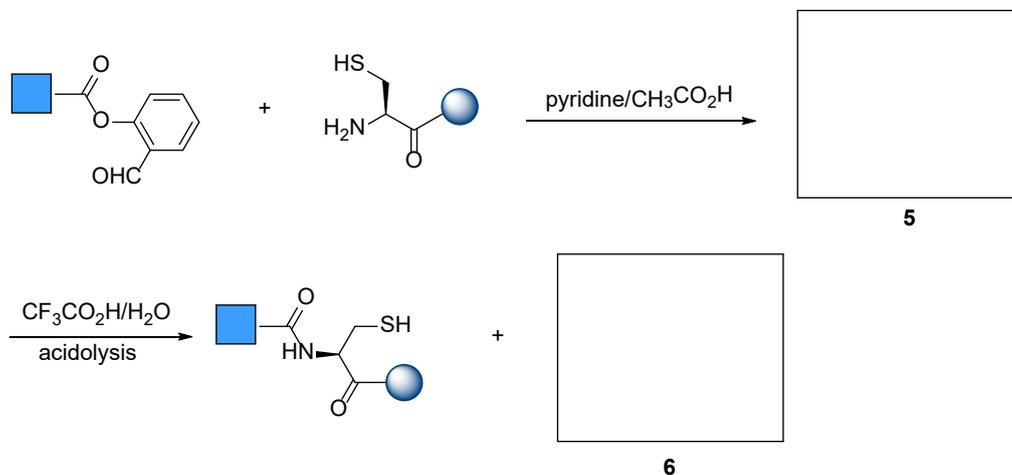


注) peptide: ペプチド

19-2 環状ペプチドの中には、自己スプライシングと同様の反応機構で分子内転位を受けて、別の環状ペプチドに変換されるものがある。化合物 **4** の構造式を、立体化学を明示して描け。



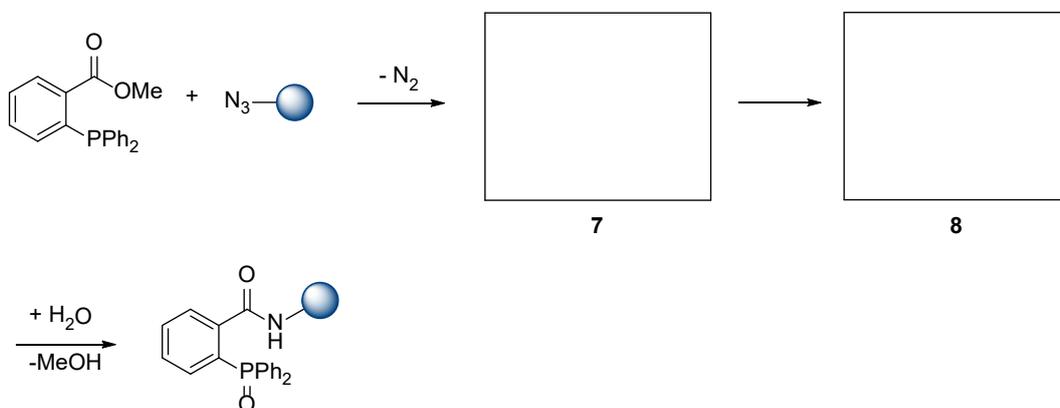
19-3 サリチルアルデヒドのエステルは、N末端にシステイン残基を含むペプチドと反応して、新たなアミド結合を形成する。この反応による中間体 **5**、反応に伴って副生する化合物 **6** の構造式をそれぞれ、立体化学を明示して描け。



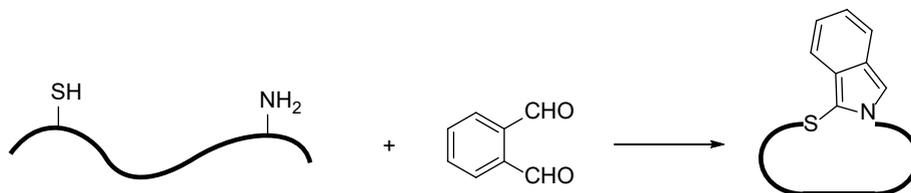
注) pyridine: ピリジン、acidolysis: 酸による加水分解

19-4 有機アジドと三価のリン化合物が反応して、対応するアザイリドを生成する反応をシュタウディングーライゲーション(Staudinger ligation)反応という。この反応はアミド結合の形成促進に用いられる場合がある。下の反応スキームに示すように、アザイリド中間体 **7** は分子内で架橋した中間体 **8** を形成し、その後、加水分解を経てアミドを形成する。中間体 **7** と **8** の構造式をそれぞれ描け。

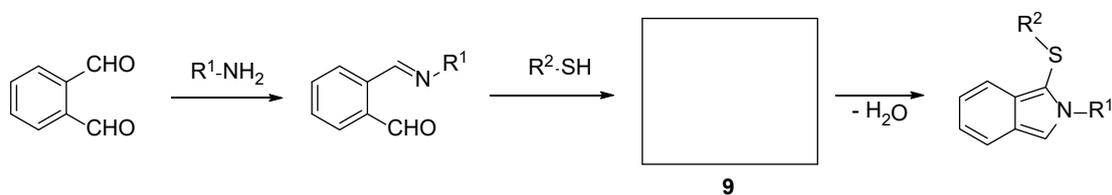
(訳注： 英語原文では Staudinger reaction と書かれているが、これは適切ではない。この表現は異なる二つの反応を指すこともあるため、Staudinger ligation と明記する方がより正確である。)



19-5 システインとリシンを含む直鎖ペプチドは、オルトフタルアルデヒドと反応して、イソインドール構造で結合した環状ペプチドを生成する。(訳注：イソインドール構造は蛍光を発するため、この反応は生体内でペプチドを標識（ラベリング）するために用いることができる。)

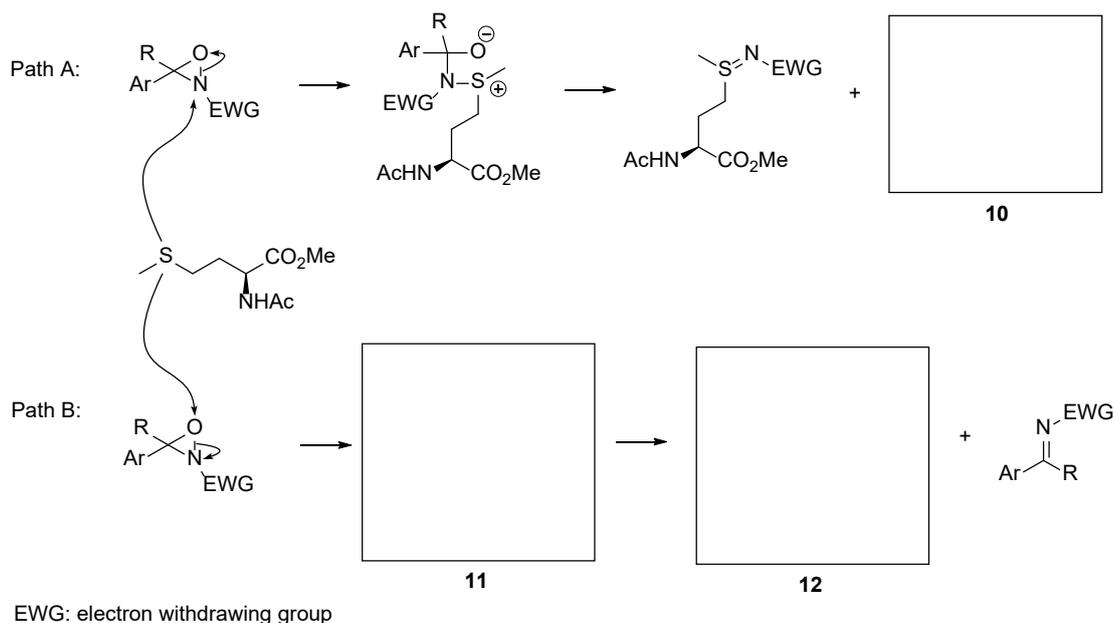


反応機構を下のスキームに示す。環状化合物 **9** の構造式を描け。



19-6 Besides cysteine, methionine can be selectively labeled with oxaziridine-based reagents under biocompatible reaction conditions. As shown below, the reaction can undergo two different pathways. **Draw** the structures of compounds **10**, **11** and **12**.

19-6 システインの他に、メチオニンもまた生体内と類似の穏和な反応条件下、オキサジリジン構造を持つ試薬で選択的に標識できる。下のスキームに示すように、この反応は、2つの異なる反応経路を介して進行しうる。化合物 **10**, **11**, **12** の構造式をそれぞれ描け。

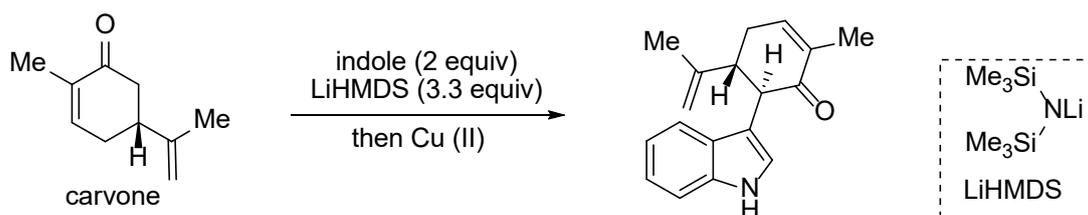


注) path : 反応経路、EWG (electron withdrawing group): 電子求引基

問題 20. ハパリンドール類天然化合物の全合成

ハパリンドールアルカロイドは、構造的に興味深い天然化合物であり、強力で優れた生理活性を示す化合物群である。このような複雑な分子構造の構築は、多くの面白く創造的な合成手法によって可能になっている。

フィル・バランのグループは下の図のような、この天然化合物群の核となる構造を素早く組み立てるための非常に効率的な合成戦略を開発した。

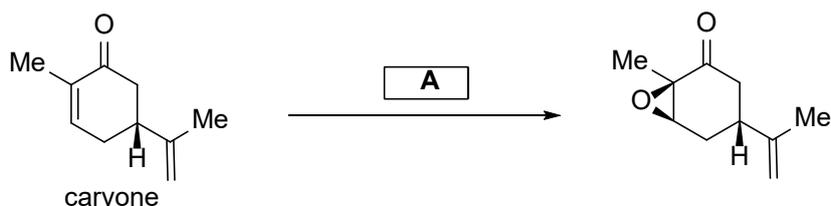


注) carvone: カルボン, indole: インドール

20-1 カルボンとインドール/LiHMDS との反応の種類として正しいものを下より選べ。

- (a) 求電子置換反応
- (b) 求核置換反応
- (c) 求電子付加反応
- (d) 求核付加反応
- (e) ラジカルカップリング

20-2 下記の反応条件から、次の反応に最も適するものを選べ。

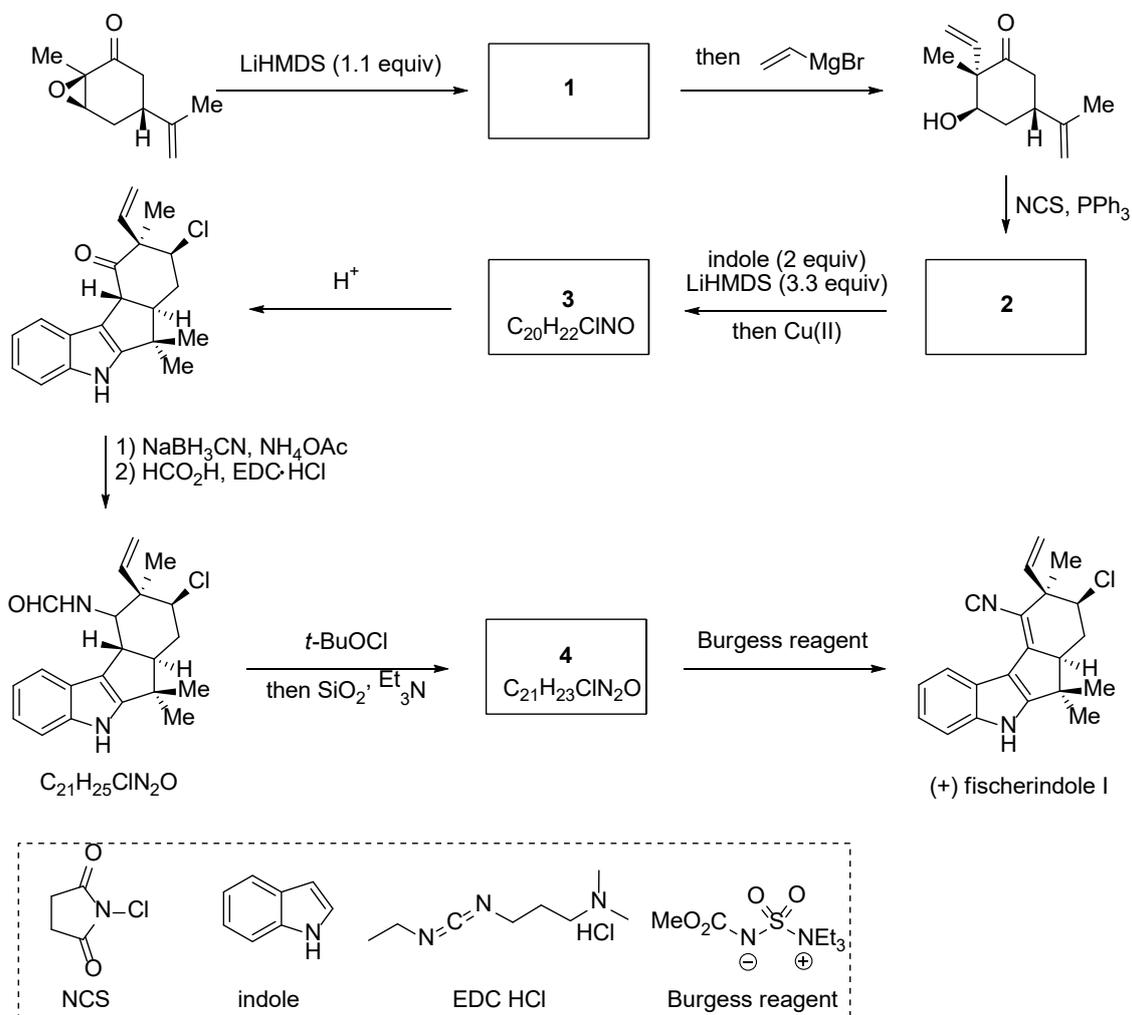


- (a) *m*-CPBA (*m*-クロロ過安息香酸)
- (b) H₂O₂, NaOH

(c) アセトン, オキシソ (ペルオキシ-硫酸カリウム)

(d) BH_3 , then H_2O_2 , NaOH

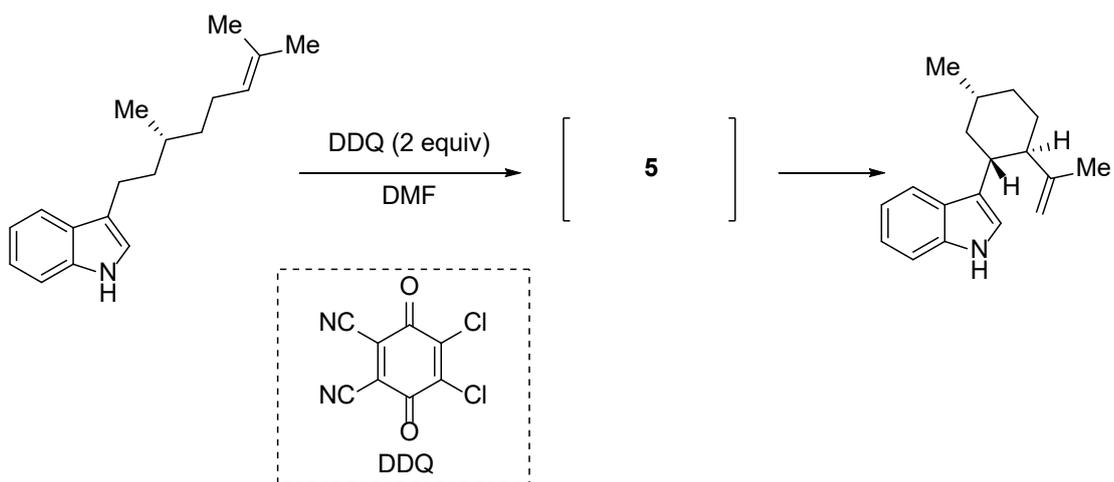
20-3 化合物 1-4 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。



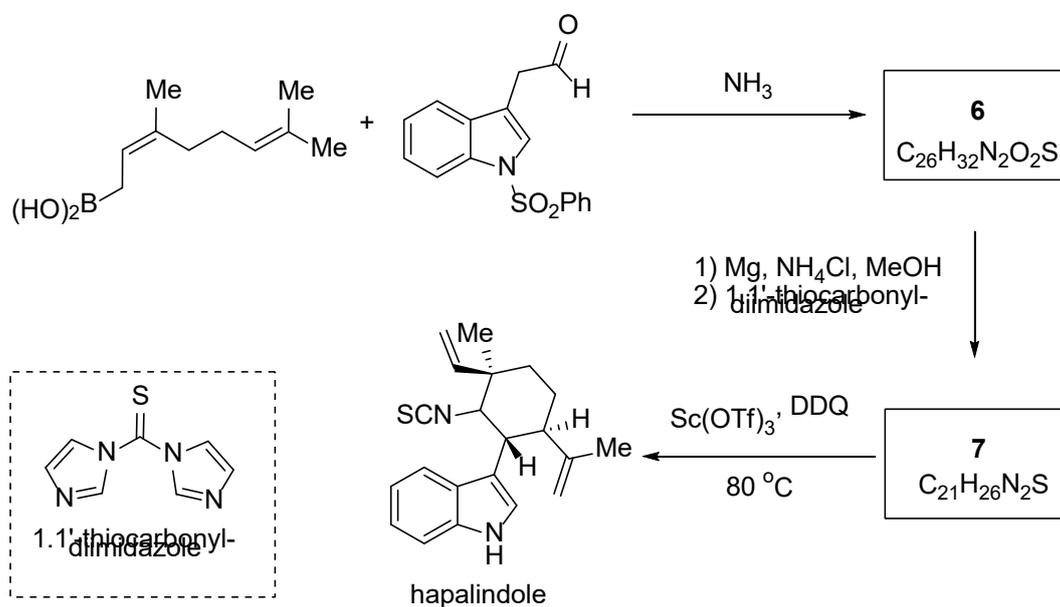
注) indole: インドール, Burgess reagent: バージェス試薬, fischerindole: フィシェリンドール

また、アン・リーのグループは、この天然化合物群の全合成に非常に貢献した。アン・リーのグループはこのアルカロイドの生合成経路として提案されている反応からヒントを得て、目的物の主要骨格を素早く構築することを可能とする次の合成手順を設計した。

20-4 化合物 5 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。

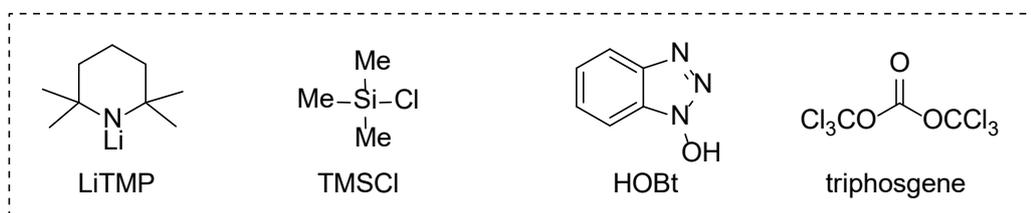
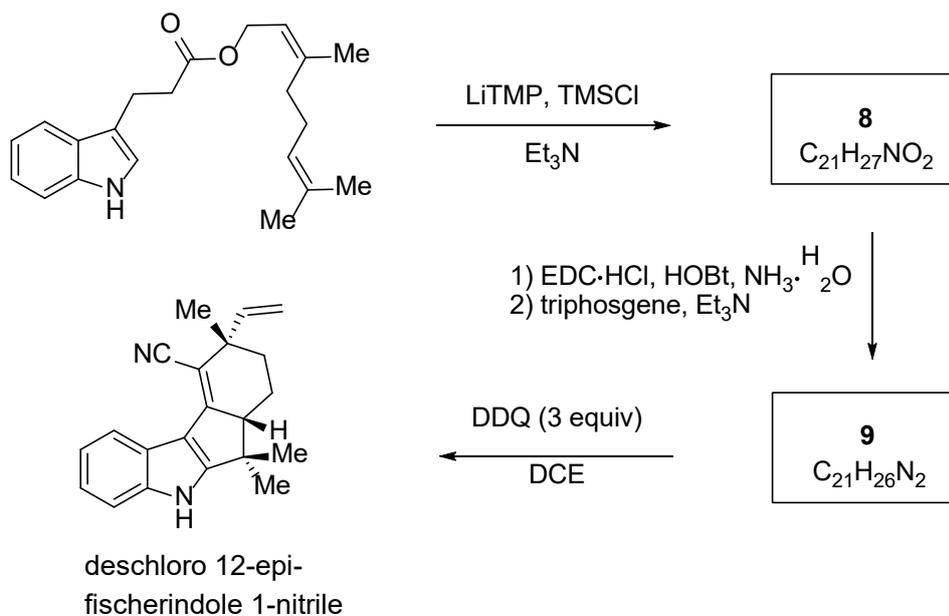


20-5 化合物 6 と 7 の構造を描け。



注) hapalindole: ハパリンドール

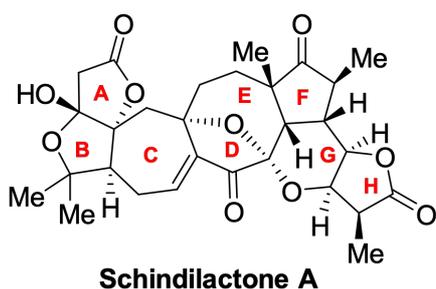
20-6 化合物 8 と 9 の構造を描け。



訳注：deschloro 12-epi-fischerindole 1-nitrile: ニトリル型 12-エピ-フィシェリンドール脱塩素化体
 (訳注: エピは一ヶ所のみ立体配置の異なるジアステレオマーのこと。)

問題 21: シンジラクトン A の全合成

シンジラクトン A は代表的なノルトリテルペノイドの 1 つであり、マツブサ科の植物から単離された。この植物は中国語で五味子と呼ばれる伝統的な漢方薬であり、リウマチ性腰痛や関連疾患の治療に用いられている。シンジラクトン A は高度に酸素化された骨格上に 12 個の不斉中心を持ち、そのうち 8 個は F/G/H の 3 環に連続して存在している。そして、ほとんど他に類を見ない特異な七員環—八員環縮環炭化骨格構造中に、酸素で架橋されたアセタール構造を 1 個有する。

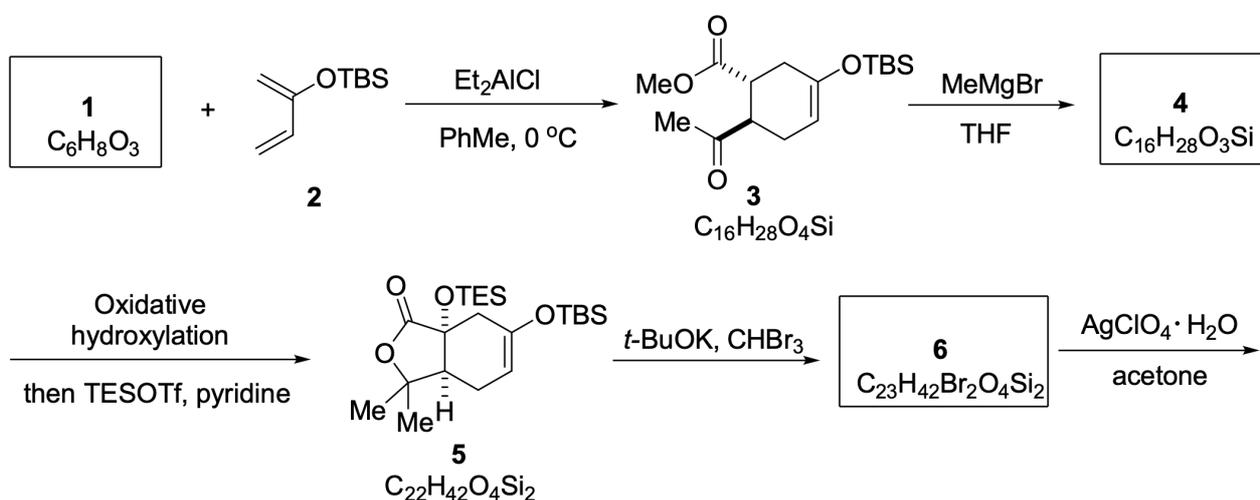


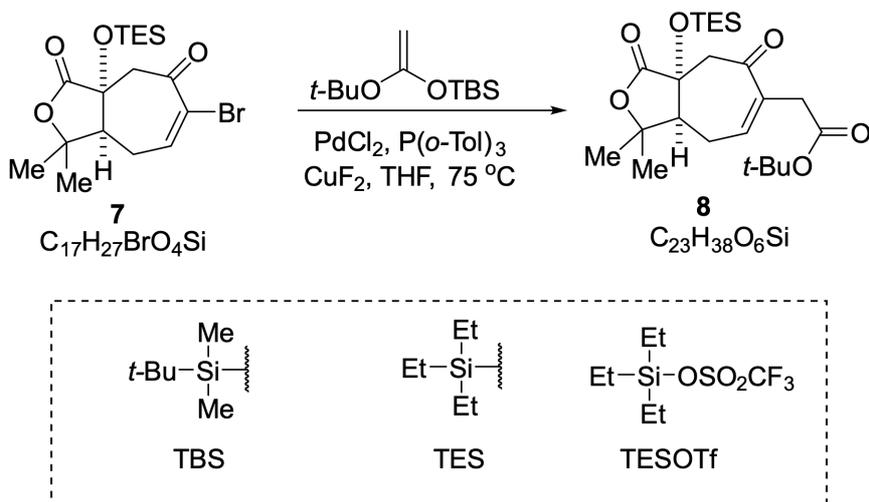
Wuweizi (五味子)

以下の問題中で描かれる光学活性化合物は、全てラセミ体であることに注意しなさい。

(訳注：原文の”racemic mixtures”は誤用；この場合は”racemates または racemic forms”；racemic mixture は conglomerate と同義；Crystallization in racemic solutions usually results in a racemic compound, a conglomerate or a solid solution.)

21-1 ラセミ体のシンジラクトン A の最初の全合成は、B/C 環の構築から着手された。鍵中間体 8 は、1 および 2 から以下に示す 7 工程で合成された。



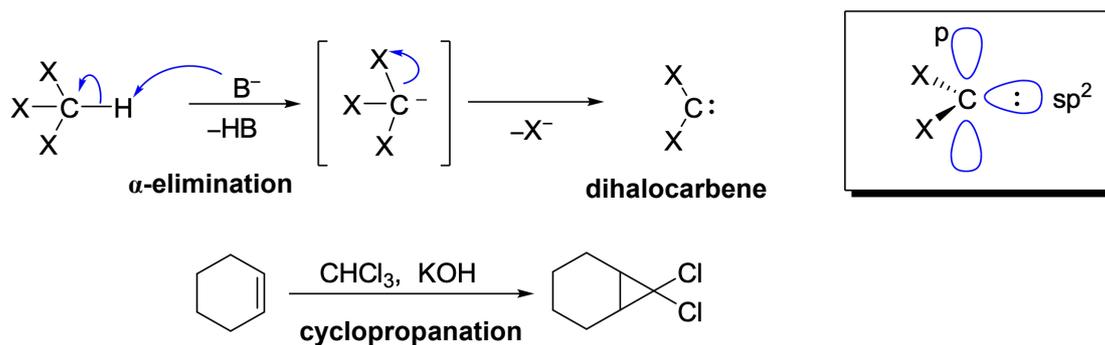


Oxidative hydroxylation: 酸化的ヒドロキシ化

21-1-1 化合物 1 と 4 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。

21-1-2 化合物 3 から 4 への変換における、2つのアニオン（陰イオン）性中間体の構造を描け。

21-1-3 塩基の存在下、ハロホルムは α -脱離によってジハロカルベンを生じる。この反応性中間体はアルケンによって捕捉され、シクロプロパン化生成物を与える。例えば、シクロヘキセンをクロロホルムと水酸化カリウムで処理すると、7,7-ジクロロビスクロ[4.1.0]ヘプタンが生じる。化合物 6 の構造を描け。



α -elimination: α -脱離; cyclopropanation: シクロプロパン化

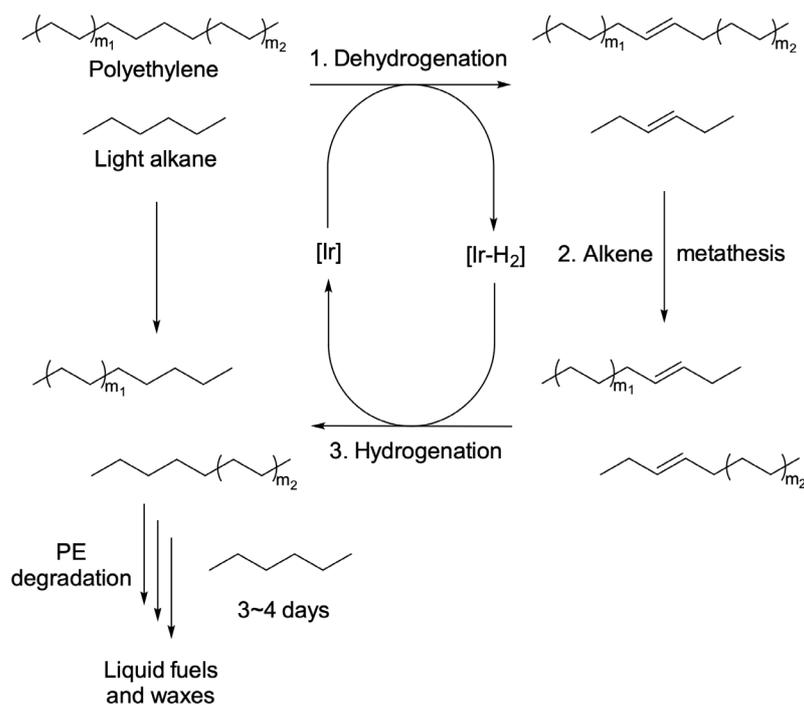
21-2 化合物 8 を臭化ブタ-3-エニルマグネシウムで処理すると化合物 9 が立体選択的に生じ、これはさらに 10 へと酸化された。化合物 9 の構造を、適切な立体化学を示して描け。

問題 22. 再生可能プラスチック—ゴミを宝に

白い汚染（訳注：ポリ袋などのプラスチックごみによる汚染のこと）は環境や生態系に深刻な悪影響を与えている。そのため近年、再生可能プラスチックや分解可能ポリマーは広く関心を集めている。ポリエチレン(PE)は世界で最も体積量が多いプラスチックで、一年間の製造量は 1 億トンを超える。他のプラスチックとは異なり、PE は極めて化学的反応性に乏しく、分解するには 400 °C 以上まで加熱する必要がある。これは PE を構成する全ての原子が強い C—C 単結合、C—H 単結合で繋がっていて、非常に安定なためである。よって、PE を分解可能にするためには C—C, C—H 結合の活性化から取り組む必要がある。

パート A

PE 分解の戦略の一つに、中国の科学者たちによって開発されてきた下図に示すクロスオレフィンメタセシス（訳注：alkene metathesis を日本で通常用いる名称に訳している）を含むタンデム触媒反応に基づくものがある。まず、脱水素化触媒が PE と低分子量アルカンの両方から水素を脱離させ、不飽和化合物と $[\text{Ir-H}_2]$ 錯体を生成する。その後、オレフィンメタセシス触媒によってアルケンの交差反応が進行し、新たに生成したアルケンを $[\text{Ir-H}_2]$ 錯体が水素化することで飽和アルカンが生成する。この結果、PE 鎖は 2 つに分断される。このように、低分子量アルカンとの触媒サイクルを複数回繰り返すことで、PE は最終的に油やワックスとして工業的に用いることができる低分子量の炭化水素鎖へと変換される。



* Polyethylene : ポリエチレン

light alkane : 低分子量アルカン

Dehydrogenation : 脱水素化

Alkene : アルケン

metathesis : メタセシス

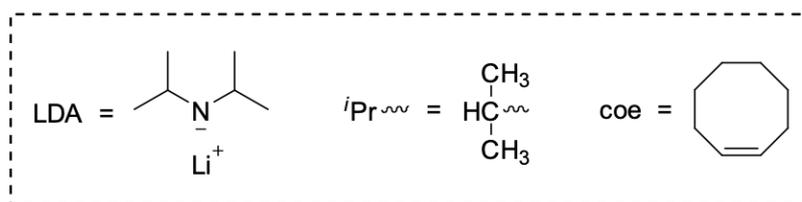
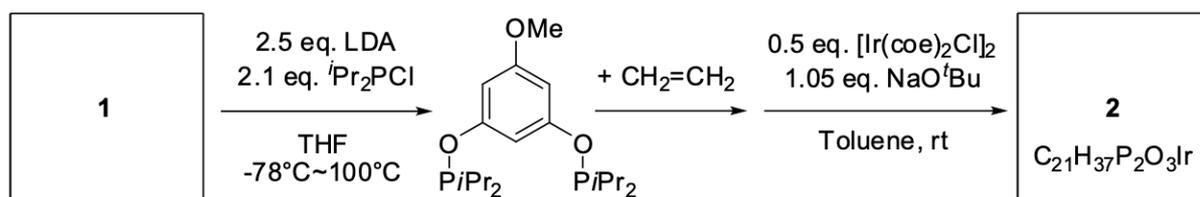
Hydrogenation : 水素化

PE degradation : PE 分解

liquid fuels : 液体燃料

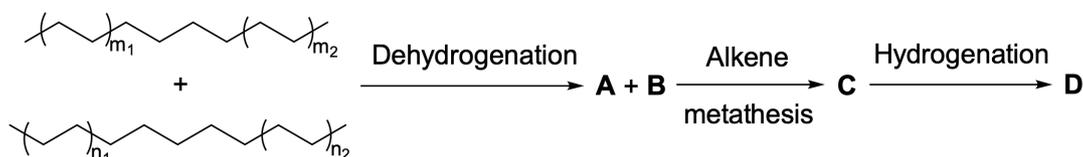
waxes : ワックス

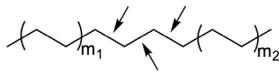
22-1 脱水素化と水素化の段階では配位触媒 [Ir] が必要となる。この触媒は以下の経路から合成される。1, 2 の構造式を描け。2 は2つの五員環を含んでいることが分かっている。



* eq. : 当量

22-2 PE の正確な反応位置について調べよう。PE を $\text{-(CH}_2\text{)}_{m_1}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{m_2}\text{-}$ と表わし、加えられる低分子量アルカン $\text{-(CH}_2\text{)}_{n_1}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n_2}\text{-}$ を ($m_1 > m_2 \gg n_1 > n_2 > 0$ とする) と表わすと、PE の分解過程は以下のように簡略化して示すことができる。 (‘ \gg ’ という記号は ‘はるかに大きい’ という意味である):



一段階目において、PE の脱水素化反応による生成物 **A** として異なる 3 種類の化合物が得られると仮定する (脱水素化されうる箇所: )。同様に、低分子量アルカンの脱水素化反応による生成物 **B** として 4 種類の化合物が得られると仮定する。(このとき、幾何異性は考慮せず、 n_1 と n_2 は非常に小さく化合物 **B** はポリマーとしてはみなせないとみなす。)

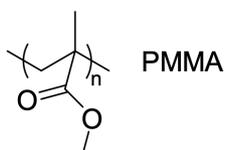
一回の反応サイクルの後、混合物 **C** には 最大 _____ 種類のポリマーが含まれる可能性がある。

22-3 問 22.2 において、実際の反応で $m_1 = 40$ かつ $m_2 = 38$ であるポリマー (脱水素化されうる箇所を 3 つ持つとする) に、低分子量アルカンとして n -ヘキサン ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) を加えるとし、 n -ヘキサンは分子中のどの箇所でも脱水素化されて $\text{C}=\text{C}$ 結合を形成しうるとするとき、一回の反応サイクルのあとに生成される混合物 **D** には 最大 _____ 種類のポリマーが含まれる。

2-4 実際のところ、多くの高分子材料は側鎖やヘテロ原子を含み、PE ほど「頑丈」ではなく、他の分解方法により適している。オレフィンメタセシスによる分解法が最も適していると考えられるポリマーを以下の選択肢の中から 1 つ 選べ。

- (a) ポリプロピレン (b) フェノール樹脂 (c) ポリアミド (d) ポリウレタン

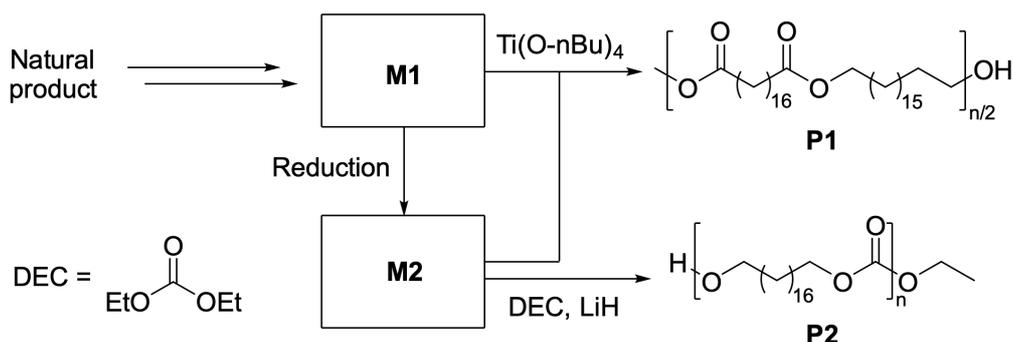
22-5 ポリマー分解の早期の段階は主に熱分解に依存している。ある決まった温度に達すると、まずポリマー主鎖の C—C 結合が分断されてフリーラジカルを生じ、それが他の反応を起こす。PMMA (ポリメタクリル酸メチル樹脂)は熱分解で主にモノマー(MMA: メタクリル酸メチル)を生じるのに、PE は熱分解でたった 1%のモノマーと、それより分子量が大きいフラグメントを大量に生成するのはなぜかということについて考えよう。下図に示したポリマーの構造を参照して、最も適切な理由を以下の選択肢の中から1つ選べ。



- (a) PMMA は加熱しても融解しないが、PE は加熱するとまず融解してしまうため。
- (b) PMMA は加水分解性エステル側鎖を持つが、PE は非加水分解性であるため。
- (c) PMMA はより低い熱分解温度をもつが、PE の熱分解温度はより高いため。
- (d) PMMA の側鎖はフリーラジカルを安定化するが、PE から生じるフリーラジカルは不安定であるため。

パート B

PE の炭化水素鎖に少量の含酸素官能基を導入すると、PE の結晶構造と望ましい材料特性を完全に保ったまま、高い再利用性 (回収率 96%以上) を実現できるということが報告されている。ここで “PE” と言っているのは実際にはポリエステルで、バイオマスである天然物の植物油を化学変換することで得られるモノマーから合成できる。



* Natural product : 天然物

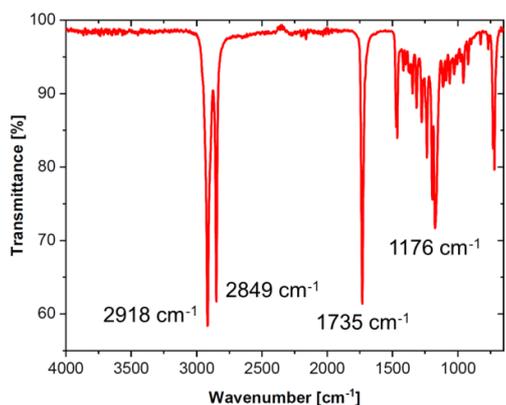
Reduction : 還元

22-6 これらのポリマーが分解性を有する理由を以下の選択肢から選べ。

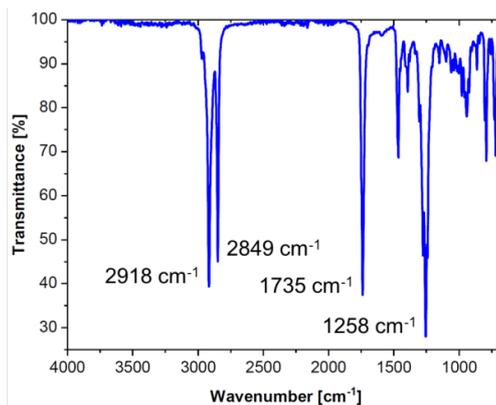
- (a) これらのポリマーは炭素と水素を含んでいて、これらの元素は可燃性であるため。
- (b) これらの高分子材料は優れた機械的性質を持つため。
- (c) これらのポリマー鎖は求核攻撃を受けることができるエステル結合を含むため。

22-7 ポリマーP1 および P2 の構造と合成ルートは上のスキームに示した通りである。P1 はモノマーM1 とモノマーM2 の重合によって得られ、P2 はモノマーM2 の重合によって得られる。M2 は M1 を還元すると生成する。モノマーM1 および M2 の構造式を描け。

22-8 2種のポリマーの FT-IR スペクトルは下図のようになる。それぞれのスペクトルが P1 もしくは P2 のどちらのものなのか区別して印を付けよ。



P1 P2

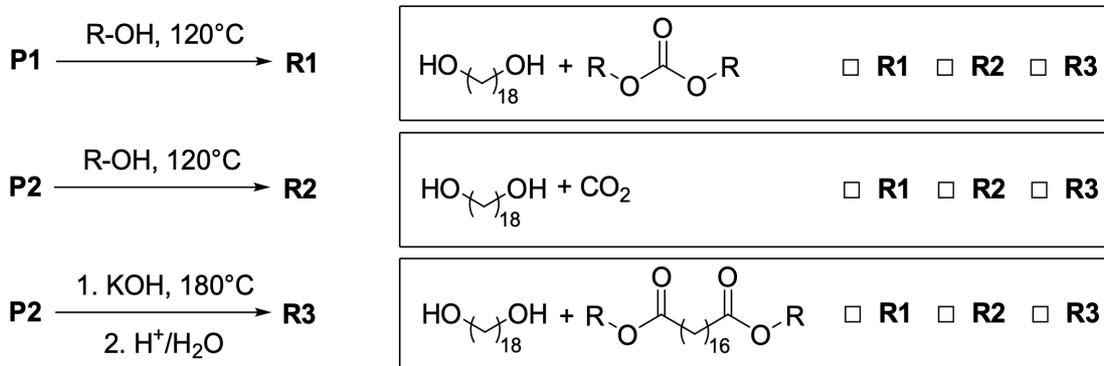


P1 P2

* Transmittance : 透過率

Wavenumber : 波数

22-9 ポリマー**P1** および **P2** はほとんど完全に分解でき、分解による生成物は新しい素材の合成で再利用することができる。以下の分解で生じる混合物がそれぞれ、**R1**, **R2**, **R3** のどの分解条件に該当するか印を付けよ。



問題 23. 水性ガスの燃焼

水性ガスとは水素と一酸化炭素を 1:1 (物質質量比) で混合したものである。水性ガスを完全燃焼させるためには、空気 (酸素 21%, 窒素 79%) から反応に要する 2 倍の量の酸素を供給する必要がある。298 K において、反応に関わる化学種の熱力学的データは以下の通りである。

	H ₂ O(g)	CO(g)	N ₂ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) (kJ mol ⁻¹)	-241.83	-110.52			-393.51
$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K) (kJ mol ⁻¹)		-137.27			-394.38
$C_{p,m}^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	33.58	29.14	29.12	29.36	37.13

Assume that $C_{p,m}^\ominus$ does not change with temperature.

$C_{p,m}^\ominus$ は温度に依存しないとしてよい。

23-1 反応開始時の温度が 298 K のとき、系が達する最高温度を計算せよ。ただし、圧力は 10⁵ Pa で一定に保たれ、反応は断熱条件下で起こるものとする。

23-2 エンタルピーとエントロピーの温度依存性は以下の式に従う。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1}$$

310 K での反応 $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ の $\Delta_r G_m^\ominus$ の値を計算せよ。

問題 24 分解反応の熱力学

扱う反応に関わる化学種の熱力学データを以下の表に示す。

	Ag ₂ CO ₃ (s)	Ag ₂ O(s)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (298 K) (kJ mol ⁻¹)	-501.66	-30.58	-393.51
S_m^\ominus (298 K) (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	167.4	121.8	213.8
$C_{p,m}^\ominus$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	109.6	65.7	37.6

24-1 Ag₂CO₃ の分解は、Ag₂CO₃(s) → Ag₂O(s) + CO₂(g) という化学反応式で進行する。298 K でのこの反応の標準平衡定数 K_p^\ominus (298 K) を 計算せよ。

24-2 エンタルピー及びエントロピーの温度変化は次の式によって表される。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus(T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ag₂CO₃(s) を圧力 10⁵ Pa、温度 383 K の一定条件下で熱風乾燥する場合、Ag₂CO₃(s) の分解を避けるために空気流中に必要な CO₂(g) の最小分圧を 計算せよ。

24-3 密閉した膨張可能な容器に入れた 1 mol の PCl₅(g) の分解は PCl₅(g) → PCl₃(g) + Cl₂(g) という化学反応式で進行する。平衡に達した後の混合気体の密度は、10⁵ Pa、440 K で 4.80 kg m⁻³ と測定された。すべての化学種が理想気体であると仮定して、440 K におけるこの反応の $\Delta_r G_m^\ominus$ を 計算せよ。

24-4 PCl₅(g) 分解系を分圧 0.5 × 10⁵ Pa の不活性ガス Ar とともに 10⁵ Pa の圧力に保つとき、分解率 (%) を 計算せよ。

問題 25 1-ブタノール蒸気の凝縮

273 K で 1-ブタノール蒸気を凝縮させるには過飽和比（平らな液面上における、凝縮に必要な実際の蒸気圧と飽和蒸気圧の比）は 4 である必要がある。273 K における 1-ブタノールの表面張力 σ は $2.61 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$, 密度 ρ は $0.81 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, モル質量 M は $74 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ である。曲率を持つ液面での飽和蒸気圧 p と平らな液面での飽和蒸気圧 p_0 の関係は次のケルビン方程式で表される。

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

ここで R は理想気体の気体定数、 T は絶対温度、 r は液滴の半径である。

25-1 過飽和比が 4 であるときの液滴の半径を計算せよ。

25-2 25-1 の半径を持つ 1-ブタノールの液滴中に含まれる 1-ブタノール分子の数を求めよ。

問題 26. 化学反応速度論

化合物 A_2B の分解反応の反応式は $2A_2B \xrightarrow{k} 2A_2 + B_2$ のように表され、反応速度は $r = kc_{A_2B}^2$ と表せる。反応速度のデータは以下の表のとおりである。

温度 (K)	967	967	1030	1030
A_2B 初濃度 (mmol dm^{-3})	156	39	7	49
A_2B の最初の半減期 (s)	380	1520	1442	206

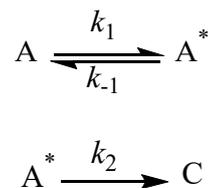
26-1 活性化エネルギー E_a と、967 K と 1030 K での反応速度定数 k の値を計算せよ。

26-2 A_2B の初期濃度が 1030 K で 54 mmol dm^{-3} のとき、 A_2B の転化率が 37% に達するのに必要な時間を計算せよ。

26-3 $A \rightarrow C$ の反応は 2 つの異なる経路によって起こる (図 26)。

(a) $A \xrightarrow{k_a} C$ の反応が直接起こるとき、半減期は初期濃度に依存しない。294 K では半減期は 1000 min であり、340 K では A の濃度が最初の $1/1024$ になるまでに必要な時間は 0.10 min である。

(b) 次に示す 2 段階で反応が起こるとき：



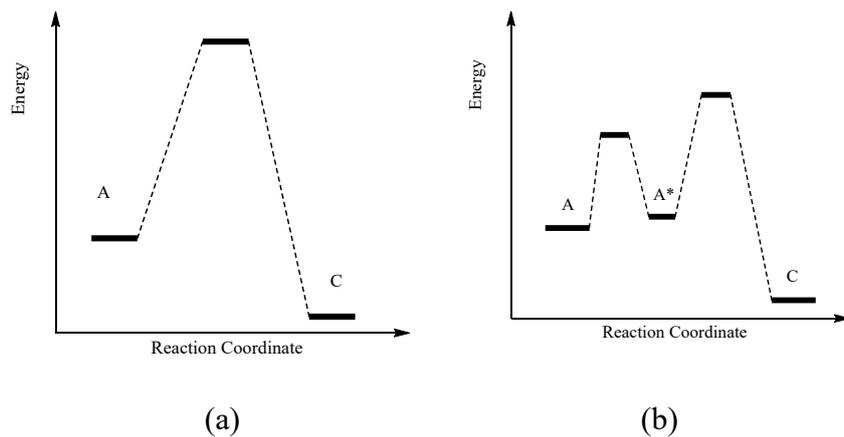


図 26. 2つの反応経路のエネルギー準位図

各段階の活性化エネルギーはそれぞれ, $E_{a,1} = 125.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a,-1} = 120.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a,2} = 167.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

2つの反応経路の頻度因子の値は同じであると仮定し, 活性化エネルギーと頻度因子の値は, どちらも温度に依存しないと仮定する。(a)の経路と(b)の経路の反応速度をそれぞれ r_a , r_b とするとき, 500 K での反応速度の比 r_b/r_a の値を計算せよ。

Problem 27: Electrochemistry

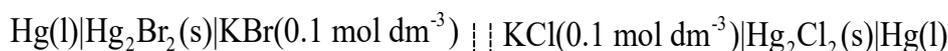
問題 27. 電気化学

The cell potential E of the following battery:



changes with temperature T under the relationship $E = a - bT$, where the unit of E is V, the unit of temperature is K, $a = 0.1318 \text{ V}$, and $b = 1.58 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$. At a certain temperature of T , the cell potentials of a calomel electrode with a concentration of 0.1 mol dm^{-3} KCl solution are $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = 0.3335 \text{ V}$ and $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$.

以下の電池の電池電位は温度によって変化し、 $E = a - bT$ という関係を満たす。ここで、 E の単位は V、温度の単位は K であり、 $a = 0.1318 \text{ V}$ 、 $b = 1.58 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$ である。ある温度において、 0.1 mol dm^{-3} の KCl 溶液を内部液とするカロメル電極の電極電位は $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = 0.3335 \text{ V}$ 、 $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ である。



27-1 Write the electrode half-reactions and cell reaction of this cell when there are two electrons involved in the reactions.

27-1 この電池について、反応に関わる電子が2つのときのそれぞれの電極での半反応と電池反応の反応式を書け。

27-2 The temperature coefficient of the standard cell potential could be used to calculate the standard entropy of the cell reaction, with the equation of $\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$. **Calculate** the $\Delta_r H_m^\ominus$ of the cell reaction at 298.15 K.

27-2 電池の標準電池電位の温度係数は電池反応の標準エントロピーを計算するために用

いることができ、 $\frac{dE_{\text{cell}}^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}$ という式に従う。298.15 K での電池反応の $\Delta_r H_m^\ominus$ の値を計算せよ。

27-3 Calculate the solubility (with the unit of mol dm⁻³) and solubility product, K_{sp}^{\ominus} , of a saturated Hg₂Br₂ solution at 298.15 K.

27-3 Hg₂Br₂の飽和溶液の 298.15 K における溶解度 (単位 mol dm⁻³) と溶解度積 K_{sp}^{\oplus} を計算せよ。

問題 28. π 共役系

井戸型ポテンシャル（訳注：原文では Particle in a box）とヒュッケル分子軌道（HMO）理論は π 共役系の π 電子を説明する簡単なモデルである。

直鎖状のポリエン中の π 電子は一次元の箱（井戸型ポテンシャル）の中を動く粒子と見ることができる。直鎖状のポリエン分子は $2k$ 個の C 原子を持ち、すべての C=C 二重結合と C-C 単結合の長さは d で、一次元の箱の長さ l は $(2k + 1)d$ であり、一次元の箱の中の電子のエネルギー準位は、電子の質量 m とプランク定数 h を用いて $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ ($n = 1, 2, \dots$) と表される。

28-1 (a) 1, 3-ブタジエン、(b) 1, 3, 5-ヘキサトリエン、(c) 1, 3, 5, 7-オクタテトラエンについて、最低空軌道（LUMO）と最高被占軌道（HOMO）のエネルギー差、 $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ を求めよ。

28-2 前問 28-1 の 3 つの分子それぞれの ΔE に対応する極大吸収波長 $\lambda_{a, \text{max}}$, $\lambda_{b, \text{max}}$, $\lambda_{c, \text{max}}$ を昇順に並べよ。

一次元井戸型ポテンシャルのモデルで求まる λ_{max} は実験値と比較して無視できないほど大きな誤差を持っている。このため、（訳注：より実験値に近い値を得るには） ΔE を以下の式で補正すべきである。

$$\Delta E' = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} + 3.25 \times 10^{-19} \left(1 - \frac{1}{2k} \right) \text{J}.$$

28-3 1, 3, 5-ヘキサトリエンの λ_{max} が 268 nm であるとする。このとき d を求めよ。

アントラセン中の π 電子は長さ a , 幅 b の二次元の箱（井戸型ポテンシャル）の中を動く粒子と見ることができる。二次元の箱の中の電子のエネルギー準位は以下の式で与えら

れる。

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \\ (n_x = 1, 2, \dots; n_y = 1, 2, \dots).$$

28-4 アントラセンの λ_{\max} は 357 nm である。 $a = 3b$ と仮定するとき、 b を求めよ。

直鎖状のポリエンをヒュッケル分子軌道 (HMO) 理論で扱うと、 π 電子のエネルギー準位は $E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{2k+1}$ ($n=1, 2, \dots, 2k$) で与えられる。ただし α, β は負の実数であり、 α は孤立した $2p_z$ 軌道中の電子のエネルギー、 β は隣り合う $2p_z$ 軌道の相互作用エネルギーを表す。

28-5 1, 3, 5-へキサトリエンのすべての占有軌道のエネルギー準位と HOMO のエネルギー準位を、HMO 理論の結果を用いて求めよ。

N 個のベンゼン環が直線状に縮合したポリアセンの π 分子軌道のエネルギー準位のうち 2 つは $E = \alpha + \beta$ と $E = \alpha - \beta$ で与えられ、残り $4N$ 個のエネルギー準位は以下で与えられる。

$$E = \alpha \pm \frac{\beta}{2} \left[1 \pm \sqrt{9 + 8 \cos \left(\frac{p\pi}{N+1} \right)} \right] \quad (p = 1, 2, 3, \dots, N)$$

28-6 吸収極大波長 λ_{\max} が 357 nm であるとき、 β を求めよ。