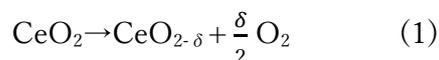


問題1. 太陽から燃料を作る計画

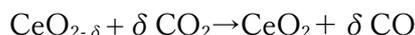
CO₂を合成ガスや高次の燃料に変換することは、人為的な炭素サイクルの形成となるので、多くの手法が研究されている。ETHZのA.Steinfeld教授が開発した有望な「太陽から燃料を作る」手法は、二酸化セリウムと太陽光の照射を利用して、工業規模で合成ガス（H₂、CO、CO₂の混合ガス）を生成するものである。CO₂は直接的な空気捕集（DAC）によって得ることができる。この手法は全部で3つの重要な部分である、DAC、不定比なCeO₂を用いた太陽光酸化還元装置、合成ガス組成に応じてメタノールや石油を生産するGTL（Gas To Liquid）装置からなる。

太陽光酸化還元装置では、2段階の触媒サイクルに依存している。第1段階では、太陽光のエネルギーによって、CeO₂が非化学量論的に還元されて酸素を失う。第2段階では、還元工程よりもはるかに低い温度で、CO₂による再酸化によってCOが、あるいはH₂Oによる再酸化によってH₂が生成する。還元後の不定比量はδで表され、CeO₂の酸素交換能力に寄与する。

この過程は、CeO₂の非化学量論的還元とCO₂またはH₂Oによる再酸化によって起こり、次の式で表される。



CO₂またはH₂Oによる再酸化は次の式で表される。



最初の実験では、CO₂とH₂Oを注入した後の、O₂発生量と合成ガス生成量を測定し、以下のデータが得られた（約15%の誤差あり）。

総O ₂ 発生量	1.52 mL g _{CeO₂} ⁻¹
総合成ガス生成量	3.15 mL g _{CeO₂} ⁻¹
総H ₂ 生成量	2.21 mL g _{CeO₂} ⁻¹
総CO ₂ 生成量	0.94 mL g _{CeO₂} ⁻¹

問題1. 太陽から燃料を作る計画

1.1 式(1)の δ を計算せよ。(この問題を通して、気体のモル体積は22.4 Lだとしてよい。)

その後、循環過程で完全な再酸化が達成できないことが明らかになった。そのため、還元の様式は以下のように書き直される。



ここで、 δ_{ox} は還元反応後の不定比量、 δ_{red} は再酸化反応後の不定比量である。

α は、 CeO_2 の酸素交換容量を意味するので、1サイクルあたりの燃料生産量となる。

1.2 i) $\text{CeO}_{2-\delta_{ox}}$ から $\text{CeO}_{2-\delta_{red}}$ への還元により、ちょうど1 molの酸素原子が生成し、ii) CO_2 と iii) H_2O によって、 $\text{CeO}_{2-\delta_{ox}}$ へ再酸化される式をそれぞれ書け。

α は温度と O_2 分圧に依存する。還元過程の $\Delta_R H$ は1 molの O_2 生成につき950 kJである。

1.3 還元過程に最も適切な条件を選べ

- 低 O_2 分圧と低温
- 低 O_2 分圧と高温
- 高 O_2 分圧と低温
- 高 O_2 分圧と高温

熱力学的データを用いると、 α は異なる温度での O_2 分圧の関数として計算することができる。関連する方程式は以下の通りである。

$$\log_2 \alpha_{1673\text{K}} = -(0.2105 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.613)$$

$$\log_2 \alpha_{1723\text{K}} = -(0.2168 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.4585)$$

$$\log_2 \alpha_{1673\text{K}} = -(0.2231 \log p(\text{O}_2)/\text{bar} + 2.3040)$$

1.4 1500 °C、 $p_{\text{O}_2}=0.1$ mbarの系における α を計算せよ。また、その酸素交換能力が問1の系よりも大きいことを示せ。

問題1. 太陽から燃料を作る計画

- 1.5 1500 °Cの代わりに 1400 °Cで還元を行った場合の α の低下率を求めよ。ただし、どちらの温度でも、 $p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ mbar}$ であると仮定する。

H_2O と CO_2 を同時に使用して再酸化をおこなった典型的な例として、同条件(1500°C、 $p(\text{O}_2)=0.1 \text{ mbar}$)で20分と8分の運転をしたところ、以下のデータが得られた。

循環時間	20.0 分	8.0 分
回収されたガス	18.5 L	9.4 L
ガスの組成	40.7% H_2O 、4.3% CO 、 22.4% CO_2 、32.6% Ar	59.9% H_2O 、6.0% CO 、 17.2% CO_2 、16.9% Ar

アルゴン、Arによって太陽光酸化還元装置を1 barに再加圧する。

- 1.6 20 分の運転において $\text{H}_2 : \text{CO}_x$ 比を計算せよ。ここで、 $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$ である。
- 1.7 20 分の運転における CO_2 から CO への変換収率を計算せよ。
- 1.8 反応の終了するタイミングによって、異なる組成が得られる。8分の運転において、問6, 7の計算を再度せよ。

最終段階 (Gas to Liquid : GTL) は、フィッシャー・トロプシュ (FT) 法によるメタノールまたは液体アルカンの合成である。FT法は CO と H_2 を用いるが、メタノール合成には CO_2 も用いることができる。

- 1.9 合成ガスからアルカンとアルケンが製造される一般的な反応式を書け。メタノールを製造する過程は、 $\text{H}_2 + \text{CO}$ と $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ の両方で進む。
- 1.10 両方の基質混合物の反応式を書け。

問題1. 太陽から燃料を作る計画

1.11 20.0分と8.0分の運転を比較して、どちらがメタノール合成に適しているか、また、どちらがFT法に適しているかを決めよ。

典型的な長時間運転では、96.2 Lの合成ガスが回収された。その組成は、 H_2 が59.5%、COが4.6%、残りは CO_2 とArであった。 H_2 と CO_x の比率は2.69であった。太陽から燃料を合成する過程の最終段階では、上記で考えた過程によってメタノールを合成することができる。

1.12 メタノールの収率が85%である。何グラムのメタノールが製造されたか計算せよ。

問題2. 炭素酸化物の多面性

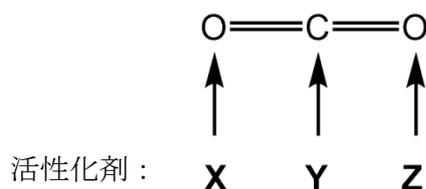
現代社会では、CO₂の回収・活用が大きな課題となっている。自然界では太陽エネルギーを利用してカルビン回路より見事にCO₂を炭水化物に変換しているが、産業界ではSabatier反応によりCO₂をメタンに変換している。この経路では、ギ酸のような部分的に還元された重要な中間体となる。CO₂の変換には活性化が必要であるので、現在ではこの反応のための均一系および不均一系触媒の研究が着実に進んでいる。

CO₂の変換には、基本的に共反応物質としてH₂が必要である。したがって、CO₂の活性化には、同時にH₂の活性化も必要である。そのため、触媒設計、機構解明、生体模倣化学など非常に興味深い化学が行われている。

- 2.1 次の反応系列の各段階にH⁺と2e⁻を入れ、最終的な副生成物を書き入れて完成させよ。また、AおよびBの構造を描け。



- 2.2 CO₂を活性化するためには、非共有結合性の相互作用によって極性を持たせる必要がある。以下のスキームに示されている、活性化剤となりうる物質X, Y, Zが持つべき、極性に関連する化学的性質を述べなさい



CO₂とアンモニア (NH₃) が反応することで生成する尿素 (CO(NH₂)₂) は、農業の肥料として広く利用されている。NH₃の大量生産が可能になる前は、CaCO₃と炭素が反応してできるカルシウムカーバイド (アセチリド、CaC₂) が農業に用いられていた。CaC₂は高温下で窒素を反応し、CaCN₂に変換される。CaCN₂は地中の水分と反応して尿素となるため、肥料として利用された。

- 2.3 CaCO₃から尿素にいたるまでの一連の反応式をすべて書け。

問題2. 炭素酸化物の多面性

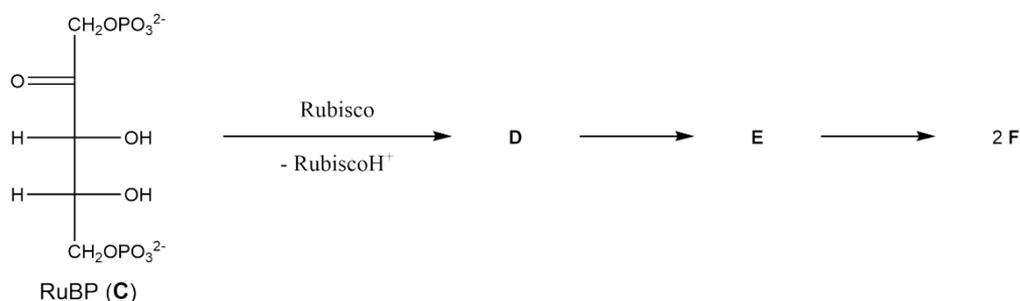
2.4 シアナミド H_2CN_2 に存在する2つの互変異性体のルイス構造を描け。

2.5 大気中の CO_2 を吸収させるために、さまざまな捕捉剤が使われている。 CO_2 と以下の化合物を反応させて得られる生成物をそれぞれ描け。

1. 第一級アミン R-NH_2
2. 1,2-ジアミン
3. グリセリン
4. ブタジエン (触媒下)

CO_2 は植物によって利用され、最終的には糖になる。 CO_2 固定の過程の最初の段階を説明すると、以下のようになる。

酵素ルビスコによる反応によって、リブローズ-1,5-ビスリン酸 RuBP (化合物 C) の C3 のプロトンが脱離して、エンジオレートが生成し、求核攻撃によって CO_2 と結合する。生じた β -ケト酸 E の C3 が水分子に即座に攻撃されて不安定な付加物を形成し、2分子の3-ホスホグリセリン酸 F に分解される。



2.6 この反応系列の D, E, F の構造を描け。

CO_2 の他に、炭素の中性二成分系化合物は CO_3 , C_3O_2 および C_{12}O_9 がある。最後はヘキサカルボン酸の無水物である。

2.7 これらの二成分系素酸化物の構造を描け。

1. CO_3
2. C_3O_2
3. C_{12}O_9

問題2. 炭素酸化物の多面性

一酸化炭素COは価数の低い遷移金属と非常によく結合する。このような錯体において最も安定性が高いのは、利用可能な軌道がすべて満たされたときである。

2.8 Ni^0 とCOの錯体の化学式を書け。また、その構造をVSEPR則に従って描け。

2.9 Fe^0 とCOの錯体の化学式を書け。また、その構造をVSEPR則に従って描け。

スクアリン酸は、2電子酸化によって4当量のCOを遊離する珍しい酸である。

2.10 スクアリン酸の構造を描け。

2.11 スクアリン酸はかなり強い有機酸である($\text{p}K_{a1} = 1.5$, $\text{p}K_{a2} = 3.4$)。この性質を説明せよ。

2.12 酸化すると5当量のCOが発生する酸の構造を提案せよ。

問題 3. CO₂ で何ができる

電気化学的な CO₂ の還元 (以下、CO₂RR と記す。) は、人為的な炭素循環の完成に役立つ可能性を大いに秘めている。

CO₂RR の魅力は、エネルギー密度の高い燃料 (e.g. メタノール, エタノール, 1-プロパノール) や化学原料 (e.g. ギ酸, エチレン, 合成ガス(CO/H₂)) といった付加価値の高い生成物が、太陽光や水力、風力などの再生可能エネルギーに由来する余剰電力によって生成できることである。CO₂RR の対反応は、電解槽の陽極で起こるが、化的酸素発生反応 (OER) が一般的である。

CO₂RR の過程において重要なのは、CO₂RR の速度と生成物の分配比とを制御するために、特定の触媒材料を使用することである。電気分解反応における生成物の分配比は、ファラデー効率 (Faradaic efficiency, $FE_{product}$ in %) で表記するのが典型的である。この量は、特定の電気分解生成物のために消費された電荷 ($Q_{product}$) と、電気分解反応の間に電極の表面に輸送された電荷全体 (Q_{total}) との比率から導かれる。

$$FE_{product} = \frac{Q_{product}}{Q_{total}} \cdot 100\%$$

すべての生成物のファラデー効率の合計は、100%である。

銀 (Ag) は、一酸化炭素 (CO) を生成するための CO₂RR 触媒の中で最も効率的なものの一つである。最近開発された高表面積触媒は、H₂ の放出と電気分解とを同時に行い、泡状構造の金属を得ることで生成された。Figure 1a-d には、このような新しい多孔質触媒材料が様々なスケールで示されている。

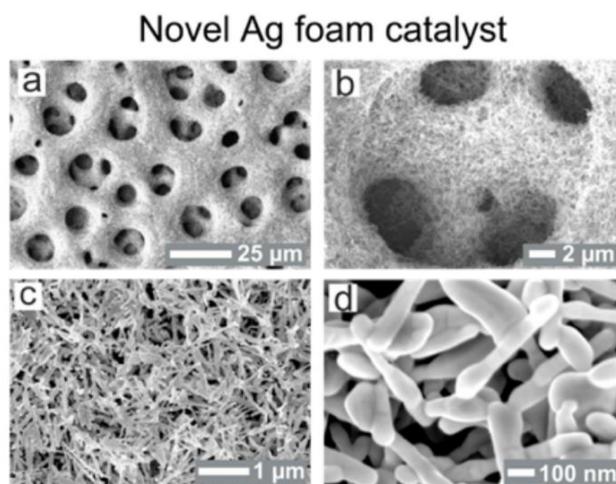


Figure 1: a-d) 新たな Ag 泡の走査型電子顕微鏡写真

この泡状構造の有効表面積は、電気化学的な手法を用いて計算できる。この手法では、ピーク電流 i_p (mA) が、電位掃引速度 v (V/s) に対して測定される。このピーク電流 i_p は、表面積 A と電位掃引速度 v (V/s) とに比例する。

この関係は、室温の可逆系に対して有効な Randles-Sevcik 式に見出せる。

問題 3. CO₂ で何ができる

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A c D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

ただし、 n = 輸送された電子の数； A = 有効表面積； c = 濃度； D = 拡散定数； v = 電位掃引速度であり、定数値は $c = 5.50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$ ； $n = 1$ である。定数値を k にまとめると、式は $i_p = kA\sqrt{v}$ と簡略化して表せる。

3.1 k を計算せよ。

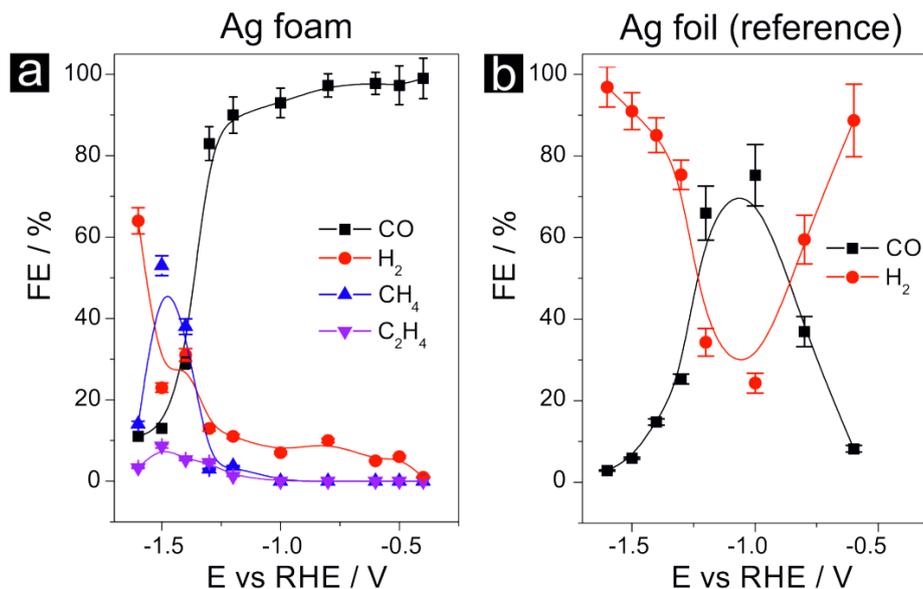
Ag 泡の触媒を動作させて 20 秒後、以下のデータが得られた。

掃引速度 (V/s)	ピーク電流 (mA)
0.005	0.45
0.01	0.84
0.025	1.53
0.05	2.34
0.1	4.21

3.2 上のデータをグラフにプロットして、フィッティングラインを引け。さらに、傾きと有効表面積 A (単位：cm²) とを計算せよ。

ヒント：傾きの計算では、単位として $\text{mA}/\sqrt{V/s}$ ではなく $A/\sqrt{V/s}$ を用いるとよい。

定電位条件における CO₂ の電気分解反応を、CO₂ で飽和した 0.5 M KHCO₃ 水溶液を電解液として、Ag 泡を用いて行った。更に、比較を目的として、平面の Ag 箔を用いて同様の実験を行った。**Figure 2a-b** は、カソードに適用された電気分解電位（電位は、可逆水素電極 (RHE) を基準とした値である）の関数として、実験から決定されたファラデー効率 (FEs) をプロットしたものである。グラフ a, b からは、CO₂RR による生成物の分配が、触媒材料 (e.g. Ag) の化学的性質のみならず、様々なスケールにおける触媒材料の形にも依存することが明白である。

問題 3. CO₂ で何ができるFigure 2: a) Ag 泡の触媒を用いた CO₂RR における、電位に対する生成物の分配。b) Ag 箔の触媒を用いた CO₂RR における、生成物の分配 (参照)

内部が分割された電気分解槽（陽極液と陰極液の区画が、薄膜によって区切られている）を用いて、典型的な三電極配置で水/CO₂の共電気分解を行った。以下では、CO₂RRの起こる陰極のみに着目する。電解液には、CO₂で飽和した0.5 M KHCO₃水溶液を用いた。陰極に適用された電気分解電位は、-1.0 V vs. RHEであった。また、Ag箔 ($A = 10 \text{ cm}^2$)が触媒として使用された (Figure 1a 参照)。電気分解における生成物は、CO ($FE_{CO} = 76\%$)とH₂ ($FE_{H_2} = 24\%$)のみであった。

3.3 CO₂からCOを生成する反応(CO₂RR)と、水の電気分解における水素発生反応とについて、釣り合いの取れた反応式を記せ。CO₂RRにおいては、水がプロトン源となる。

3.4 10時間の電気分解で5 mmolの一酸化炭素(CO)が生成されたとき、全体の電流密度(j_{tot} ; 単位表面積あたりの電流)を計算せよ。

3.5 電気分解における電流密度が一定であると仮定する。このとき、水素発生反応における部分的な電流密度(j_{H_2})を計算せよ。

より高性能なAg泡の触媒におけるCO₂の還元を考えよう。生成物の分配比に関する分析から、-1.5 V vs RHEの電気分解反応における全体の電流密度は、メタンの生成($j_{CH_4} = -18.8 \text{ mA cm}^{-2}$)、エタンの生成($j_{C_2H_6} = -1.8 \text{ mA cm}^{-2}$)、COの生成($j_{CO} =$

問題 3. CO₂ で何ができる

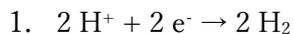
-4.8 mA cm^{-2})、水素の発生 ($j_{\text{H}_2} = -8.5 \text{ mA cm}^{-2}$) の部分的な電流密度から構成されていることが分かった。

3.6 それぞれの反応について、ファラデー効率 (FEs) を計算せよ。なお、慣例から、陰極の電流は負の符号を以って表記した。

問題4. H₂への道筋と触媒

水素化物イオンと錯体

一般的に、H⁺からH₂を生成する方法は二つある。



この問題では、水素化物イオン (hydride ion) を用いた二つ目の反応に注目しよう。

第二次世界大戦中、グリーンランドに駐在したアメリカの兵士は、錠剤型の水素化リチウム (LiH) を含んだサバイバルキットを装備していた。水素化リチウムは、水や氷と混ざると水素ガスを発生する、軽量のエネルギー源であったのだ。

4.1 この反応(二つ目の反応)の種類 (酸塩基反応、酸化還元反応、若しくはそれら両方) を述べよ。

今日、水素化物イオンを含む錯体は、水分解を目標とする反応システムにおいて、H₂を生成する直接の前駆体とみなされている。水素化物イオン錯体は、以下の式のよ
うにH⁺の供与体 (酸) /H⁻の供与体という二種類の振る舞いを示す。



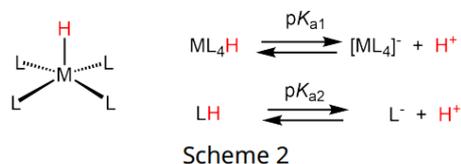
Scheme 1

4.2 反応 $2[\text{M-H}] \rightarrow 2[\text{M}^\circ] + \text{H}_2$ を進行させるために必要な、不均化反応 $2 \text{M}^\circ \rightarrow \text{M}^+ + \text{M}^-$ の化学ポテンシャルを計算せよ。M-H, H₂の結合エネルギーは、それぞれ180 kJ/mol, 432 kJ/molである。

4.3 H₂を生成する機構として、上記のScheme 1に示されたCo-H錯体二分子間における反応が提案されている。この反応でコバルトが最終的にとる酸化数を記せ。(最もとりやすいコバルトの酸化数を考えよう。)

問題4. H₂への道筋と触媒

次のスキームは、正四角錐の水素化物イオン錯体を示している。

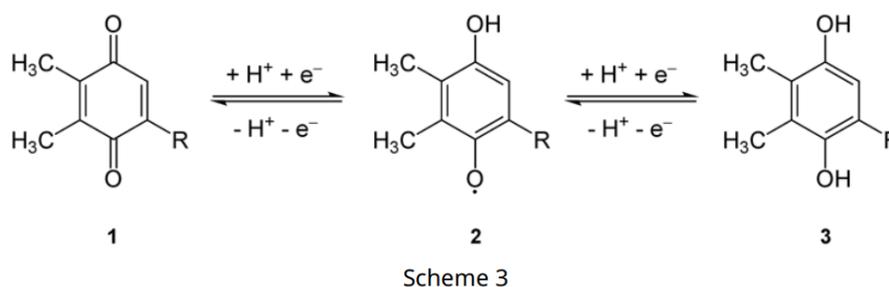


4.4 与えられた反応式から、錯体ML₄HのpK_{a1}と配位子LHのpK_{a2}との関係について、正答を選択せよ。

- pK_{a1}が大きくなると、pK_{a2}は小さくなる。
- pK_{a1}が大きくなると、pK_{a2}は大きくなる。
- pK_{a1}とpK_{a2}との間に相関はない。

光合成では、二つの光化学系 I, II が作用する。光化学系 I は、光エネルギーを用いてNADP⁺に電子を輸送し、NADP⁺をNADPHへと還元する。光化学系 II は、光によって水を電子、プロトン、酸素に変換する。

光化学系 II の一部において、プラストキノン (PQ, **1**) は、下記のスキームのように二度の還元とプロトン化とを受けてH₂PQ (**3**)に変換された後、光化学系 I に輸送される。



4.5 標準還元電位 $\Delta E_{1/2}^\circ$ は殆ど0 Vである。**2**が**1**と**3**に不均化するのを考慮して、pH=7における**1**→**3**のフロスト図(エネルギー vs 酸化状態)を描け。

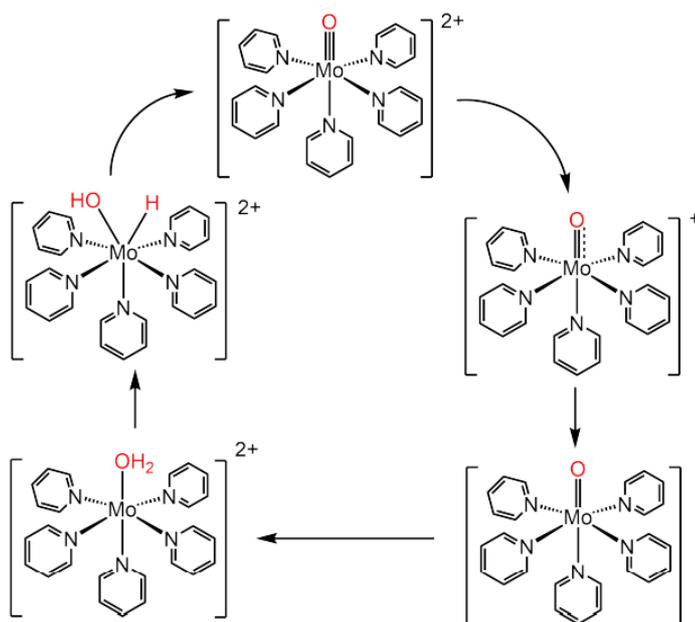
問題4. H₂への道筋と触媒

H₂を生成する他の道筋として、ZnOをZn⁰とO₂へ熱化学的に分解させる手法が挙げられる。Zn⁰とH₂Oとが逆反応を起こすと、H₂とZnOとが得られる。

- 4.6 下記の熱化学データから、反応 $2 \text{ZnO} \rightarrow 2 \text{Zn}^0 + \text{O}_2$ の平衡定数が1となる温度を計算せよ。 $\Delta H_f^\circ(\text{ZnO}) = -348 \text{kJ/mol}$, $S^\circ(\text{ZnO}) = -43.6$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205$
; $S^\circ(\text{Zn}) = 41.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

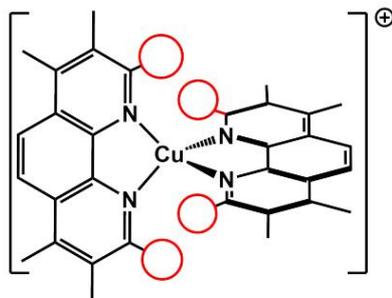
触媒

- 4.7 反応剤(電子やプロトン)と中心金属であるモリブデンの酸化状態とを補い、下記の触媒サイクルを完成させよ。

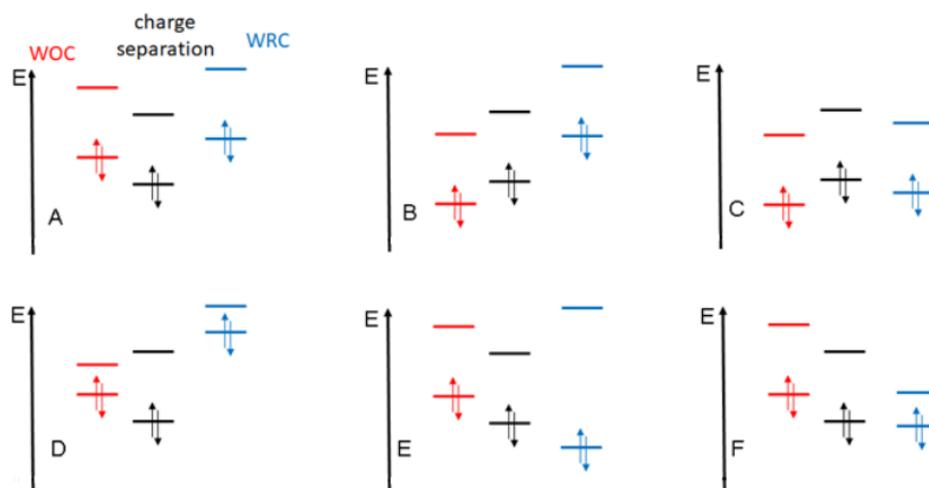


問題4. H₂への道筋と触媒

4.8 銅錯体は、酸化状態が I なら四面体型であり、II なら平面四角形型の構造を取る。四面体-平面四角形の遷移が配位子上の置換基 (○) によって阻害されるとき、標準還元電位がどのように変化するか述べよ。



4.9 以下の熱化学的配置 (A-F) のうち、完全な水分解を行うことのできるものを選び。WOC=water oxidizing catalyst (水・酸化触媒), WRC=water reducing catalyst (水・還元触媒), 黒=光増感剤。



4.10 光励起と連成反応とを起こした後に、電子が移動する過程を描け。H₂OのHO MOを右側に、LUMOを左側に配置して、スキームを完成させよ。

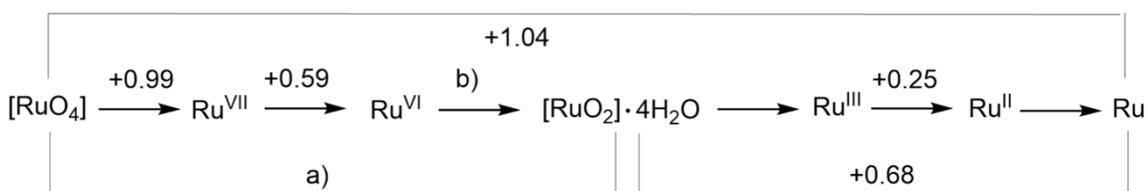
問題4. H₂への道筋と触媒

4.11 水分解の標準電位は、 $\Delta E^\circ = +1.23$ Vである。この反応を余剰エネルギーなく進行させられるフォトンの波長を計算せよ。(1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J)

4.12 上記の反応において、入射した500 nmのフォトンの余剰エネルギーは、熱ではなく光子に変換されたとする。このとき、余剰エネルギーのフォトンの波長 λ_{ex} を入射波長 λ_{inc} の関数として計算する式を、一般的な場合と500 nmのフォトンの場合(訳注; $\lambda_{inc} = 500$ nmの場合)とで示せ。

問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

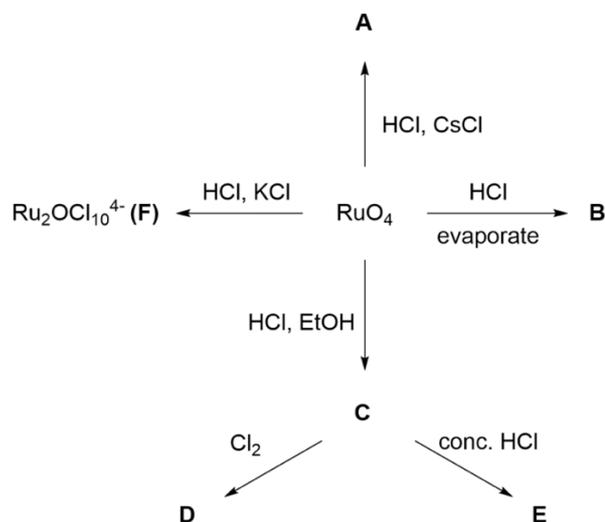
核分裂で生成されるルテニウム (Ru) 同位体のうち、 ^{103}Ru 及び ^{106}Ru は比較的長寿命であり、いずれも使用済み核燃料再処理時に発生する高レベル放射性廃棄物の抽出残渣に含まれている。特に、揮発性の高い RuO_4 は深刻な問題を引き起こす可能性があり、自然界へのルテニウムの流出の可能性を調査するため、酸化還元特性は重点的に研究されている。下図はルテニウムの酸性条件下におけるラチマー図である。



酸性条件 (pH = 0) におけるルテニウムのラチマー図 vs SHE (標準水素電極)

5.1 a)と b)に当てはまる値を求めよ。

ルテニウムが形成するクロロ錯体にはよく知られたものが多数ある。以下のスキーム2は、 RuO_4 から出発しそのようなクロロ錯体が生成される反応を示している。



問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

AからEまでの化合物は全て6つの配位子を有し、これらの配位子は Cl, H₂O, O, もしくはそれらの組み合わせから成る。さらに、これらの化合物に関する情報として次のものが与えられている。

化合物	ルテニウムの酸化数	錯体の電荷	分子量 (g/mol)
A	+VI	-2	540.69
B	+III		262.05
C	+III	-2	MM > 260
D	+IV	-2	
E	+III	-3	

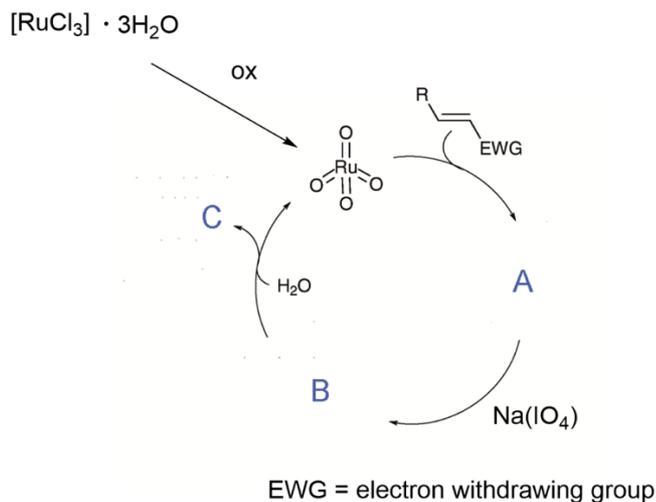
5.2 化合物AからEの分子式を求めよ。

5.3 化合物Fは Ru-O-Ru 結合を有している。化合物Fの構造を描写せよ。

5.4 RuO₄から化合物Aを生成する反応の反応式を書け。

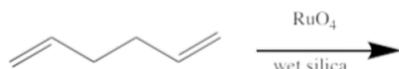
放射性廃棄物の処理に関する問題はさておき、近年、ルテニウムは触媒や生物無機化学の分野で非常に重要な役割を担っている。興味深い例として、「フラッシュジヒドロキシル化」と呼ばれる非常に速い触媒反応への[RuCl₃] \cdot 3H₂Oの利用が挙げられる。この反応は[OsO₄]を用いた有名なSharplessジヒドロキシル化に機構的に類似している。[RuCl₃] \cdot 3H₂O と Na(IO₄) を(再)酸化剤として用いることで、アルケンの*syn*-ジヒドロキシル化反応が多数達成されている。この反応の一般的なスキームを次に示す。

問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態



(脚注) electron withdrawing group : 電子求引基

- 5.5 A,B, 及び C に当てはまる構造をルイス構造式で書け。
- 5.6 全ての金属中心について形式酸化数を決定せよ。
- 5.7 反応中に1等量の水が放出されることに基づいて,フラッシュジヒドロキシル化により1,5-ジエンから得られる生成物を求めよ。



- 5.8 同じ反応条件下で1,6-ジエンから得られる生成物を求めよ。

塩基性水溶液におけるアルケンへの $K[MnO_4]$ の付加においても、触媒的ではないが似た反応性を観察することができる。しかし、過マンガン酸は酸化力が強く、過剰酸化や酸化的開裂を引き起こす可能性がある。表1と表2には、それぞれ $pH = 0$ と $pH = 14$ における水中でのマンガンの半反応式が示されている。

問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

Redox Reactions at pH 0	E_0 / V
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1.18
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.51
$MnO_2 + 4 H_3O^+ + e^- \rightarrow Mn^{3+} + 6 H_2O$	0.95
$H_3MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow MnO_2 + 3H_2O$	2.90
$H_2MnO_4 + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_3MnO_4 + H_2O$	1.28
$MnO_4^- + 2H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2MnO_4 + 3H_2O$	0.92

Table 1

Redox reactions at pH 14	E_0 / V
$Mn(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Mn + 2OH^-$	-1.56
$Mn_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \rightarrow 2Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0.25
$2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3 + 2OH^-$	0.15
$MnO_4^{3-} + 2H_2O + e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.97
$MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$	0.27
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{3-}$	0.56

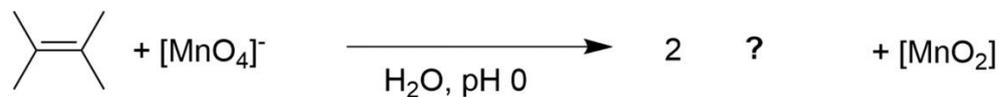
Table 2

(脚注) Redox reaction : 酸化還元反応

- 5.9 表1と表2に示されているデータに基づいて pH = 0, 及び pH = 14 における水中でのマンガンのフロスト図を書け。
- 5.10 pH = 0, もしくは pH = 14 のどちらの場合において $[MnO_4]^-$ の還元電位がより低くなるか答えよ。
- 5.11 フロスト図に基づいて, 次の化学種が安定に存在できるか答えよ. もし不安定であれば, それらの化学種の pH = 0 における水中での反応を書け.
- H_3MnO_4
 - Mn^{3+}
- (ただし, pH = 0 における水中を仮定している)

問題5. 二つの遷移金属 - 様々な酸化状態

アルケンが過剰酸化されると、下の例のようにアルケンと対応するケトンが生成される。

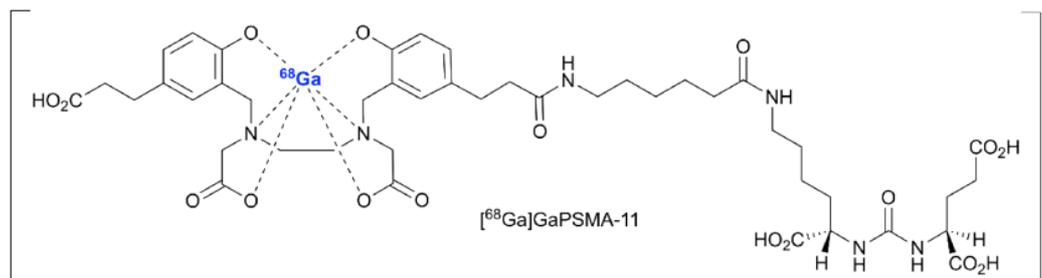


5.12 上の図に当てはまる構造をルイス構造式で書け。

5.13 上記の酸化還元反応について全反応式を求めよ。

問題6. 便利な放射能

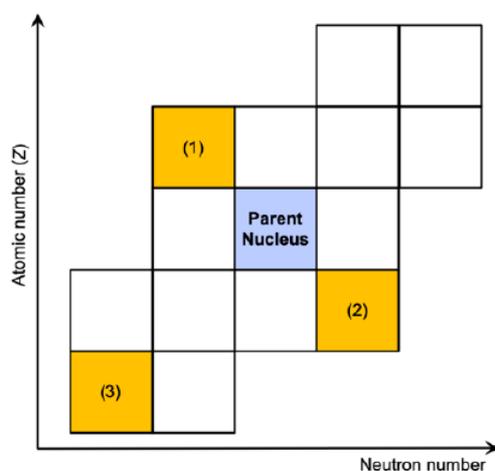
[⁶⁸Ga]GaPSMA-11は前立腺がんのPETイメージング(PET = Positron Emission Tomography; 陽電子放射断層撮影法)に用いられる放射標識された化合物である ($t_{1/2}({}^{68}\text{Ga})=67.7 \text{ min}$)。



6.1 [⁶⁸Ga]GaPSMA-11の含まれた試料は午前10:00に100 MBqの放射能を有していた。

- 12:00での放射能を答えよ。
- 17:30での放射能を答えよ。
- 患者のPETイメージを撮影するのに必要な投与時の放射能の最低値が15 MBqである時、この放射性医薬品を(PETイメージを撮影するために)注射により投与できる最も遅い時刻を答えよ。
- ⁶⁸Gaの比放射能(GBq/g)はいくらか。

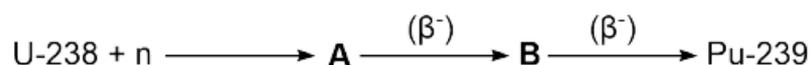
6.2 以下の図は核図表の模式図である。黄色い四角で囲われている(1),(2)および(3)の娘核種を与える親核種の壊変の種類を答えよ。



(訳注) Parent nucleus:親核種 Atomic number:原子数 Neutron number:中性子数

問題6. 便利な放射能

核燃料は原子力発電所でタービンを回すための熱を得るのに使われる燃料である。ほとんどの核燃料は、核分裂を起こし連鎖反応を起こすために重いアクチノイド元素を含んでいる。多く含まれる核分裂性の同位体は、上からウラン233、ウラン235、そしてプルトニウム239である。プルトニウム239は²³⁸Uが多く含まれる同位体混合物を使用している原子力発電プラント中で必ず生成される。これは中性子捕獲によるものである。



6.3 A及びBに当たる同位体を答えよ。

U-235をベースにした核燃料ではウラン濃縮が欠かせない。それに対してU-233は自然に発生する安定元素の中性子捕獲により生成することができる。このプロセスはPu-239の反応経路と類似している。

6.4 U-233を生成するために核反応物に加える必要のある元素を答えよ。また、U-233を生成する核反応及び壊変の種類を書け。

地質年代学は岩石、化石、堆積物の年代を決定する学問である。地質年代決定はRb-SrやSm-Nd系といった放射性同位体を用いて達成されてきた。そのような”精密時計”のシステムでは、以下のように娘核種(daughter nuclide)の量(N_D)を親核種(mother nuclide)の量(N_M)の関数としてあらわすことができる((訳注) λ :壊変定数 t:時間):

$$N_D = N_M \cdot (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

この式は放射壊変の原理から示される。

6.5 上式(1)を示せ。

興味深い精密時計としてK-40の壊変を基にしたものがある。K-40(天然存在比0.012%)は放射分析に望ましい半減期(1.25×10^9 年)を持っている(これは地球の年齢の1/4に相当する)。K-40は陽子、中性子共に奇数個の核を持っていて、特別な壊変特性を有す

問題6. 便利な放射能

る。K-40は β^- 壊変(89.14%、 $\lambda_{\beta}=4.962 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ (=/年))でCa-40(壊変エネルギー1.32 MeV)に、電子捕獲(0.2%)でAr-40(基底状態、壊変エネルギー1.51 MeV)に壊変する。また、電子捕獲によりAr-40の励起状態(10.66%、壊変エネルギー0.05 MeV)も得られる。Ar-40の励起状態は γ 放射(γ エネルギー1.461 MeV)によって基底状態に緩和される。電子捕獲の壊変定数は全体で $\lambda_e=0.581 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ である。

6.6 全ての壊変を含むK-40の壊変図式を描け。

岩石中のArの同位体比は一定でなく、Kの含有量と年齢と熱履歴の関数になっている。 $t=0$ (岩石ができた年代)において岩石はAr-40を含んでおらず、 $t=0$ から現在まで試料はKとArに対して閉鎖系にあった時、K-40/Ar-40比は岩石の年齢として表すことができる。

1 kgの火山性岩石の分析で全カリウム質量が0.14 kgであるとわかった。また、Ar-40の質量は $7.638 \times 10^{-4} \text{ mg}$ であった。

6.7 K-40の壊変図式に基づき、試料岩石の年齢を推定せよ。

問題7. 重金属の無毒化

2,3-ジメルカプトコハク酸(DMSA)は $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{SH})\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ という分子式で表される、鉛(Pb)、水銀(Hg)、ヒ素(As)といった金属による中毒に対する医薬品である。その無毒化のメカニズムはキレート作用によるもので、そのような作用を持つ薬剤のことをキレート剤と呼ぶ。キレート剤は金属イオンに1:1で強く結合して水溶性錯体を生成し、泌尿器系から排泄される。

ジカルボキシ化アセチレン**A**はチオ酢酸と反応して化合物**B**となり、最終的にDMSAを与える。



7.1 この一連の反応について、全ての中間化合物および試薬**X**の構造式を描け。

7.2 DMSAはいくつかの立体異性体を持つ。そのすべてを描き、番号をつけ、それぞれのキラル中心の絶対配置を答えよ。これらの中にエナンチオマーの関係にある異性体の組み合わせはあるか。もしあるなら、どれがエナンチオマーの関係にあるかを答えよ。

7.3 医薬品に含まれる活性物質は、複数ある異性体のうちの1つである。この異性体は、偏光計による測定で回転角がゼロであることがわかった。医薬品中で活性を示す異性体を答えよ。

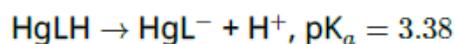
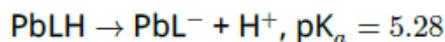
7.4 DMSAは4価の酸である。酸解離定数を以下に示す。

- $\text{pK}_{\text{a}1}$: 2.71
- $\text{pK}_{\text{a}2}$: 3.48
- $\text{pK}_{\text{a,SH1}}$: 9.65
- $\text{pK}_{\text{a,SH2}}$: 12.05

金属に配位していないDMSAの 0.1 mol/L 水溶液のpHを求めよ(水の自己プロトリスは無視してよい)。

Pb^{2+} と Hg^{2+} のモノ-O-メチルDMSAキレート錯体における、配位していない部分(基)の酸解離定数を以下に示す。

問題7. 重金属の無毒化



HgLHのIRスペクトルはプロトン化されたカルボキシ基の存在を示しており、PbLHのIRスペクトルは脱プロトン化されたカルボキシ基(カルボキシレート基)の存在を示していた。

7.5 PbおよびHgのDMSA錯体の構造を描け。

7.6 $\text{p}K_a$ の値の違いを説明せよ。

ある人が血液検査で血中鉛濃度(BLL; blood lead level)が $85 \mu\text{g}/\text{dL}$ となり、鉛中毒であると診断された。この患者には、体重に対して $5 \text{ mg}/\text{kg}$ のDMSAを静脈に投与するという治療が行われた。平均体重を 75 kg 、平均血液体積を 5 L とする。

7.7 DMSAの平衡濃度を投与量の99.5%と仮定し、平衡に達した後($t=0$)の遊離Pb濃度を求めよ。

Pb(DMSA)錯体の消失を6時間にわたってモニターした。結果は以下の表のようになった。

t / min	0	60	120	180	240	300	360
c / $\mu\text{mol}/\text{L}$	c (問題7.7より)	1.66	1.34	1.08	0.87	0.70	0.56

(値は単純化されている)

7.8 半減期 $t_{1/2}$ と速度定数 k をそれぞれ求めよ。

7.9 下限値である $90 \mu\text{g}/\text{L}$ に達するまでにかかる時間を求めよ。

この配位子と結合する別の有害金属イオンである Cd^{2+} と鉛DMSA錯体との間の相互作用を確認するために、以下の実験を行った。

問題7. 重金属の無毒化

0.1 mmolのDMSA-Pbを1 Lの水（中性）に溶解させた水溶液に、0.05 mmolのCd(II)塩を加えた。体積変化はなく、酸塩基反応も起こらなかったと仮定せよ。

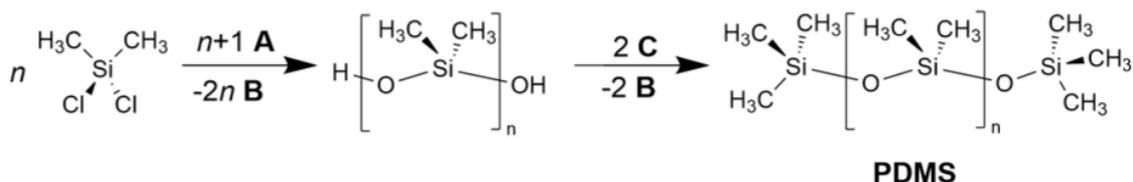
7.10 化学反応式を書き、その平衡定数を式で示せ。

7.11 平衡定数を求めよ。ただし、DMSA-Pbの安定度定数は $K_1=10^{17.6} \text{ M}^{-1}$ 、DMSA-Pbの安定度定数は $K_2=10^{16.5} \text{ M}^{-1}$ である。

7.12 4つの化学種について、それぞれの平衡濃度を求めよ。

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

ポリジメトキシシロキサン(PDMS)は透明な高分子材料であり、特に耐熱タイルに利用されている。工業的な合成ではジクロロジメチルシランを出発物質とする。酸素の存在下で真空紫外線(訳注: 波長200 nm以下の紫外線)を照射することにより、PDMS被膜を硬くて透明なSiO₂様の被膜へ改質することができる。PDMSの前駆体となる高分子は、反応性のシラノール末端を持っている。



8.1 化合物A-Cの構造式を描け。

8.2 以下のプロセスについて、エネルギーが小さいものから順に1~5の番号を書き入れよ。

プロセス	番号
X線の吸収	
γ線の吸収	
赤外線吸収	
分子間の電子移動	
分子のイオン化	

SiO₂様の層へ改質するためには、PDMSに波長172 nmの紫外線を照射する。PDMSのSi-O結合の結合エネルギーは444 kJ/molである。

8.3 波長172 nmの光子一個分のエネルギーがSi-O結合を切断するのに十分かどうか、計算して求めよ。

厚さが数 μmのPDMS層が示す真空紫外線の吸光度は調べられており、波長172 nmの真空紫外線に対する厚さ1 μmのPDMSの吸光度は3.5である。

8.4 99%の真空紫外線を吸収するのに必要なPDMSの厚さを求めよ。ただし、吸光度Aは $A = \ln(I_0/I_t)$ によって求められる。(I₀: 入射光強度、I_t: 透過光強度)

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

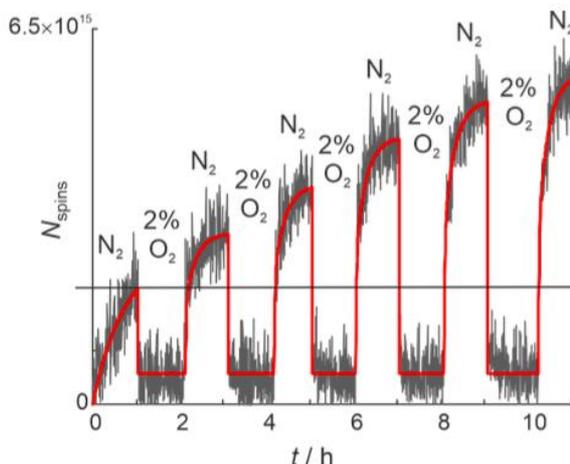


図1: 真空紫外線の照射時間 t に対するPDMS中の電子スピンの数 N_{spins} の発展を示したグラフ。測定中、純粋な窒素と2%の酸素を含む窒素を交互に流した。赤い線は、ラジカルの生成と減衰を速度論的にフィッティングしたものである。

厚さ2 mmのPDMSに酸素不在下で真空紫外線を照射すると、2種類のラジカル $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ (訳注: PDMSのC原子上に不対電子が存在するラジカル)と $\cdot\text{Si}\equiv$ (訳注: PDMSのSi原子上に不対電子が存在するラジカル)が8:1の割合で生成することが、電子常磁性共鳴(EPR)法により明らかとなった。どちらのラジカルも電子スピン数は1である。図1は真空紫外線の照射下での電子スピンの時間発展をEPRで計測したものである。測定中の気流は、純粋な窒素と2%の酸素を含む窒素を交互に入れ替えるようにした。

8.5 二つのラジカルが298 Kで平衡状態にあるとしたときに、両者のギブズエネルギーの差 $\Delta G = G(\cdot\text{Si}\equiv) - G(\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv)$ を計算せよ。

EPRスペクトルは核スピンによって分裂し、超微細線と呼ばれる多重線を示す。ピークの分裂はNMRと同じ原理に従う。

8.6 ラジカル $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ のピークに見られる超微細線の本数を答えよ。

8.7 図1について、以下から正しい記述を全て選べ。

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

- 酸化によってPDMSのモル吸光係数は減少する。よって、実験後半に気体が100%窒素である期間は、より多くの光が試料を透過するようになり、より多くのラジカルが生成する。
- 実験全体を通してラジカルは常に同じ速度で生成されているが、酸素が存在すると生成したラジカルは検出できなくなる。
- PDMSの酸化された部位は、よりラジカルを形成しやすくなる。
- 形成されたラジカル部位の一部は、2%の酸素存在下でも安定である。

この実験において、光の平均透過深度は $0.26\ \mu\text{m}$ で、照射面積は $1.5\ \text{cm}^2$ であった。また、PDMSの密度は $0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。最初の照射(訳注: 図1における最初の1時間の照射)の後、ラジカルの総数は 2×10^{15} であった。

- 8.8 PDMSの繰り返し単位のうち、 $\cdot\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ 型のラジカルとなったものの割合を求めよ。ただし、末端部分の影響は考えなくてよい。

窒素雰囲気下での最初の1時間の照射の間、EPRのシグナルは一次の反応速度式に従って増加し、その速度定数は $0.48\ \text{h}^{-1}$ であった。

- 8.9 窒素雰囲気下で十分長い時間照射を行った場合に、観察されるであろうラジカルの総数を計算せよ。

続く1時間の純粋な窒素下での照射において、50%のラジカル(Aサイト)は速度定数が $48\ \text{h}^{-1}$ の一次反応で生成され、残る50%(Bサイト)は速度定数が $4\ \text{h}^{-1}$ の一次反応で生成された。

- 8.10 真空紫外線の照射下で、2%の酸素を含む窒素から純粋な窒素に気体を切り替えてから15分後における、AサイトのBサイトに対する比率を計算せよ。

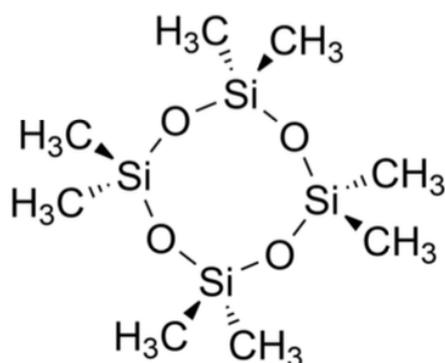
この実験に関連して、元素分析結果が[40.6% C, 35.6 % Si, 10.2% H, 残りはO]である化合物のNMRを測定した。 ^1H NMRでは、 $0.087\ \text{ppm}$ と $0.022\ \text{ppm}$ に二本のシングル

問題8. 真空紫外線によるPDMSの改質

ットピークが観測され、積分比は1000:334であった。プロトンデカップリングを行った¹³C NMR、および²⁷Si NMRにおいても、それぞれ二本のシングレットピークが観測された。

8.11 この化合物の構造式を描け。

$n = 4 \sim 8$ で、対称的な構造を持つ環状シロキサンオリゴマーの分析について考える。下に示すオリゴマーは $n = 4$ である。

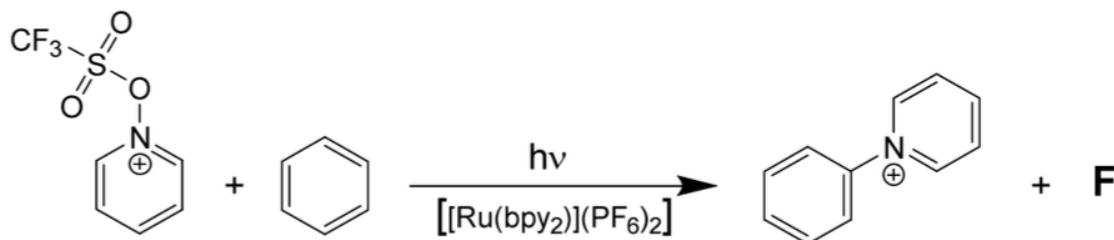


8.12 異なる n を持つオリゴマーを見分ける手法として、ふさわしいと考えられるものを一つ選べ。ただし、各オリゴマーのスペクトルの形状は事前にわかっていないものとする。

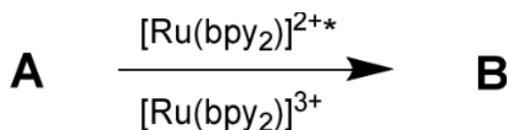
- IR
- ¹H NMR
- ²⁷Si NMR
- 分子質量の測定
- 元素分析

問題9. エキサイティングな芳香族

Ru(II)錯体は可視光によって励起され、適当なアクセプター分子に電子を受け渡してアクセプター分子をラジカル化させると同時に、自身はRu(III)錯体に酸化される。この酸化と続くRu(III)錯体の還元反応によって、触媒サイクルが構成される。アクセプターとして*N*-置換ピリジニウム試薬を用いると、光触媒反応により芳香族のピリジン化を行うことができる。



この反応の開始段階では、出発物Aへの一電子移動が起こる。



9.1 化合物AおよびBの構造を書け。

次のステップではBの結合が切れ、ラジカルカチオンCと中間生成物Dに変わる。

9.2 化合物CおよびDの構造を書け。

ラジカルカチオンCは続いて芳香環に攻撃し、中間生成物Eが生成する。

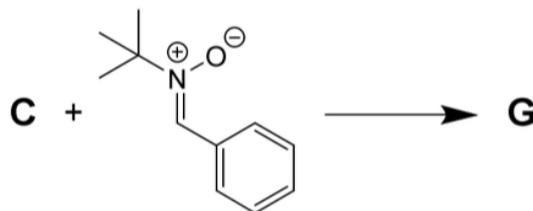
9.3 化合物Eの構造を書け。

Ru(III)錯体は中間生成物DおよびEによって還元される。この最終段階で、化合物Fが生成する。

9.4 化合物Fの構造を書け。

問題9. エキサイティングな芳香族

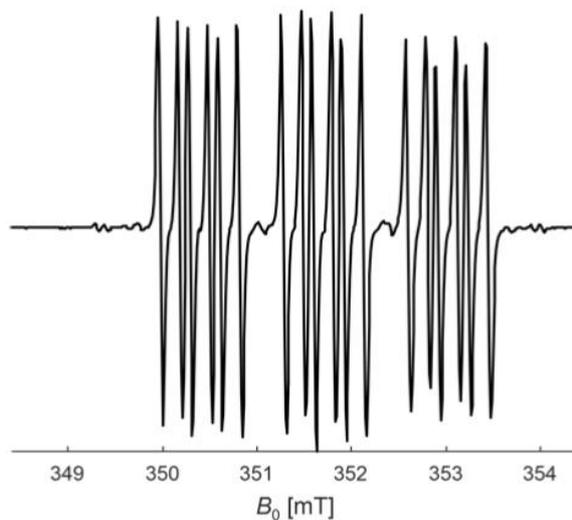
以上の機構は、中間体**C**をフェニル*N*-*t*-ブチルニトロンでスピントラップし、生じたラジカルカチオン**G**を電子常磁性共鳴法(EPR)によって検出することで解明された。



9.5 化合物**G**の構造を書け。

EPRスペクトルのピークは核スピンとの相互作用によって分裂を起こし、超微細線と呼ばれる複数のピークに分かれる。この分裂はNMRと同じ原理に従う。

¹H (核スピンは1/2で、多重度2またはdに相当) 以外では、¹⁴N (核スピンは1で、多重度3またはtに相当) は化合物**G**中で唯一の天然同位体存在比が大きい核種である。**G**のEPRスペクトルは下図に磁場 B_0 の関数として示されている。EPRスペクトルは吸収線の一階微分として表されるため、それぞれの吸収線に対して正のピークと負のピークが存在することに注意せよ。



9.6 図に示された超微細線の分裂に寄与している¹H核と¹⁴N核の数をそれぞれ答えよ。

問題9. エキサイティングな芳香族

触媒サイクルの完結のためには、結合エネルギーが469 kJ/molであるベンゼンのC-H結合が解離することが必要である。また、この光触媒反応は波長439 nmの励起光によって駆動する。

9.7 以下から正しい記述を全て選べ。

- C-H結合を切るには、励起光のエネルギーだけで十分である。
- C-H結合を切るためのエネルギーは触媒から供給される。
- C-H結合を切るためのエネルギーは、同じ反応段階の結合形成反応と分けて考えることはできない。
- C-H結合を切るためのエネルギーは、溶媒を加熱することで供給しなければならない。

可視光は電磁波の一形態にすぎない。

9.8 以下の電磁波の種類を、エネルギーの低い順に並べ替えよ。

[マイクロ波、緑色光、赤外線、赤色光、紫外線]

光励起した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の還元電位は $-1.2 \text{ V vs. Fe}^{0/+}$ であり、ピリジニウム試薬の還元電位は $-0.3 \text{ V vs. Fe}^{0/+}$ である。

9.9 錯体からピリジニウムへの電子移動反応の298 Kにおける平衡定数を求めよ。

ピリジニウム試薬が存在しないと、励起した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の寿命は 8.55×10^{-7} 秒であり、リン光を放出して基底状態に戻る。また、ピリジニウム試薬の濃度が5 mMの場合、放出されるリン光の強度は試薬が存在しない時の半分になる。

9.10 ピリジニウム試薬による励起錯体の酸化反応の反応速度定数を計算せよ。ただし、この酸化はリン光の放出を伴わない。

問題9. エキサイティングな芳香族

この実験に関連して、化合物**H**が合成・分析された。**H**の分子量は161.2 g/molで、元素分析による質量比は[81.9% C, 8.7% N, 残りはH]であった。また、¹H NMRスペクトルには以下のシグナルが見られた: 7.43-7.19 ppm (multiplet, 2H, シグナルa), 6.97 ppm (doublet of triplets, 2H, シグナルb), 6.90-6.71 ppm (multiplet, 1H, シグナルc), 3.74-2.91 ppm (multiplet, 4H, シグナルd), 1.87-1.67 ppm (multiplet, 4H, シグナルe), 1.66-1.44 ppm (multiplet, 2H, シグナルf)。

9.11 化合物**H**の構造を書き、シグナルa~fがどのプロトン由来か示せ。

電子移動触媒を用いて、互いに異性体であるカチオン化合物**I**, **J**, **K**が合成・分析された。全ての化合物がC, H, Nのみを含み、ESI-MSでは $m/z=212.1434$ にシグナルが現れた。また、化学式 $C_aH_bF_cN_dO_eS_f$ で表される有機カウンターアニオンとこのカチオン化合物によって構成される塩を元素分析したところ、C (53.18%), H (5.02%), F (15.77%), N (3.88%) との結果を得た。

9.12 カウンターアニオン $C_aH_bF_cN_dO_eS_f$ の化学式を、計算によって求めよ。

以下に、カチオン化合物**I**-**J**をそれぞれ含んだ塩のNMRシグナルを示す。

・**I**を含んだ塩

¹³C NMR: δ 155.4, 147.6, 145.7, 143.9, 131.1, 129.6, 129.3, 122.8, 122.5 (カウンターアニオン由来), 118.3, 36.0, 31.3

¹H NMR:

δ	ピーク多重度	積分強度
9.00 - 8.94	m	2H
8.69	tt, $J = 7.9, 1.3$ Hz	1H
8.24 - 8.16	m	2H
7.79	ddd, $J = 8.0, 1.8, 1.0$ Hz	1H
7.73	t, $J = 2.1$ Hz	1H
7.64	t, $J = 8.0$ Hz	1H

問題9. エキサイティングな芳香族

7.53	ddd, $J = 8.1, 2.4, 1.0$ Hz	1H
1.39	s	9H

・Jを含んだ塩

^{13}C NMR: δ 148.7, 147.9, 145.0, 141.9, 132.8, 130.9, 129.2, 129.2, 129.0, 128.6 (カウンターアニオン由来), 36.9, 32.0

^1H NMR:

δ	ピーク多重度	積分強度
8.95 - 8.86	m	2H
8.74	tt, $J = 7.9, 1.4$ Hz	1H
8.24 - 8.15	m	2H
7.83	dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz	1H
7.67	ddd, $J = 8.2, 7.3, 1.5$ Hz	1H
7.47	ddd, $J = 7.9, 7.3, 1.4$ Hz	1H
7.31	ddd, $J = 7.9, 1.5$ Hz	1H
1.12	s	9H

・Kを含んだ塩

^{13}C NMR: δ 156.2, 147.5, 145.5, 141.5, 129.4, 128.5, 124.9, 122.1 (カウンターアニオン由来: d, $J = 320.9$ Hz), 35.8, 31.3

^1H NMR:

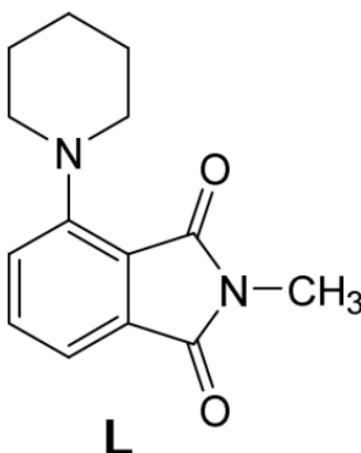
δ	ピーク多重度	積分強度
8.99 - 8.89	m	2H
8.68	tt, $J = 7.9, 1.3$ Hz	1H
8.20	dd, $J = 7.9, 6.6$ Hz	2H
7.80 - 7.74	m	2H
7.71 - 7.62	m	2H
1.39	s	9H

9.13 化合物I, J, Kの構造を書け。

問題9. エキサイティングな芳香族

9.14 化合物I中に、独立したスピン系(訳注: スピン相互作用している核の集団)はいくつ存在するか。

化合物Lはピリジン化された芳香族化合物を水素化することで得られる。



9.15 化合物LのNMRスペクトル中に観察されるシグナルの本数、およびそれらの多重度はどのようになるか。¹H NMRと¹³C NMRのそれぞれについて答えよ。

問題10. フッ素化典型元素化合物

セレンは人体にとって不可欠な元素である。その化学的性質は硫黄やテルル、いくつかの点においてはヒ素とも類似している。組成式がCFNOSeである化合物Aについて考えよ。

10.1 以下のa~dを満たす化合物AのLewis構造式を描け。

a)セレン原子は他の4つの元素のうち3つと結合していること b)NとOは取りうる中で最も低い酸化数であること c)多重結合は2本のみであること d)形式電荷は存在しないこと

10.2 この分子の中で最も小さいセレンについての結合角を選べ。

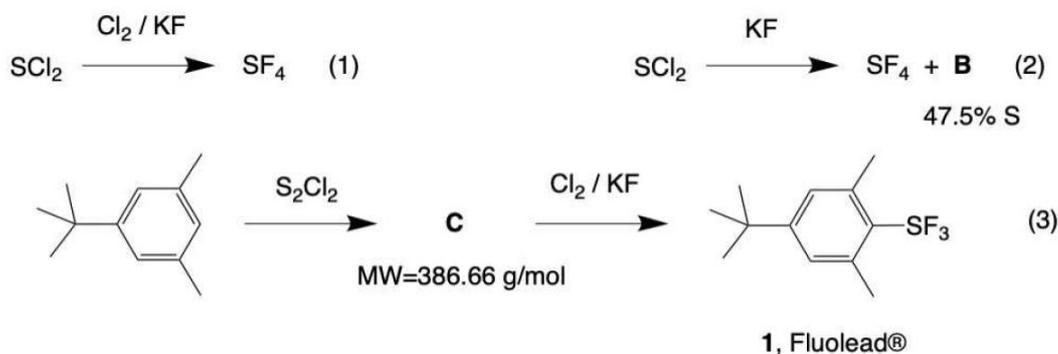
1962年のN.BartlettによるXe[PtF₆]の発見以来、今日では多くの貴ガス化合物が知られている。XeはFやOなど電気陰性度が高い元素だけではなく、Cのような電気陰性度が比較的低い元素とも結合を作る。

10.3 次のXe化学種について、それぞれLewis構造式を描き、分子の形を決定せよ;



フッ素化合物にはいくつか求核的な化合物が知られている。例えば、SF₄は反応性が高く、毒性のある気体である。これは下図に反応(1)として示された、KF存在下でのSCl₂とCl₂の反応により合成される。また、反応(2)に示されたように、SCl₂がKF存在下でCl₂を使わずに反応させたときにもSF₄は合成される。この時、化合物Bが副生成物として産生される。結晶状の物質であるFluolead(1)は反応性の高いSF₄が安定化された形であり、反応(3)に示された二段階反応によって合成される。

問題10. フッ素化典型元素化合物



10.4 化合物Bは(脚注：質量比と思われる)47.5%の硫黄を含んでいること、化合物Cの式量は386.66 g/molであることを考慮し、反応中間体BとCの構造式を描き、反応(1)-(3)における釣り合いのとれた化学反応式を記せ。

10.5 反応(2)について、最も適切な説明を下から選べ。

- SCl₂の酸化反応
- 求核置換反応
- 不均化反応
- 塩素の還元反応

10.6 化合物Bが取りうる2種類のLewis構造式を描け。

10.7 SF₄とFluolead (1) の構造を描け。なお、アリール基(芳香環)はArと略記せよ。また、最外殻電子の共有電子対の占める領域に注意してそれぞれの分子の形を述べよ。

Fluoleadはアルコールやケトン、カルボン酸などのように多くの酸素含有官能基と反応し、酸素原子をフッ素原子へと置換する。従って、ベンジルアルコール(PhCH₂OH)の脱酸素的フッ素化反応では対応する1級フッ化アルキルが生成される。

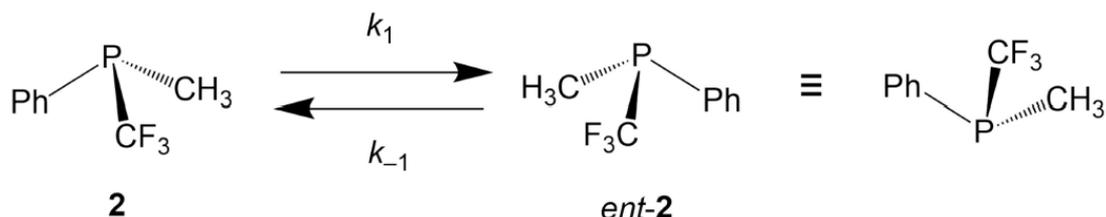
10.8 PhCH₂OHとSF₄、PhCH₂OHとFluolead(1)との反応式をそれぞれ書け。この反応はHFがガラスと反応するなどの理由により、ガラス器具の中では行われぬ。また、

問題10. フッ素化典型元素化合物

PhCH_2OH と SF_4 は1:1の量論比で反応する。また、それぞれの反応における硫黄含有生成物の構造を描け。

問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

PhP(CH₃)CF₃;化合物**2**はキラルである。鏡像異性体同士の転換反応における活性化エネルギーは反転障壁や鏡像異性化障壁と呼ばれ、 ΔG_{en} で表される。化合物**2**の気体状態においては $\Delta G_{en} = 37.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ という計算値が得られた。



k_1 および k_{-1} はそれぞれの一次速度論過程に対応する速度定数であり、次のように定義される。

$$k_1 = k_{-1} = k_{en}$$

また、ラセミ化の速度定数 k_{rac} は次の式で表される。

$$k_{rac} = k_1 + k_{-1} = 2k_{en}$$

11.1 化合物**2**およびその鏡像異性体である **ent-2** の絶対配置を答えよ。

11.2 $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ における k_{en} の値を下に示されたEyringの式を用いて求めよ。

$$\Delta G_{en} = R \cdot T \cdot \ln \ln \left(\frac{k_B \cdot T}{k_{en} \cdot h} \right)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数を指す。

11.3 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるラセミ化の半減期($t_{1/2}$)を求めよ。

11.4 鏡像異性体的に純粋な化合物**2**のサンプルを所有していると仮定する。 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、気体条件において鏡像異性体過剰率が90 %eeとなるまでに経過する時間を求めよ。

下に示された積分型反応速度式の一般型を用いよ。

$$\ln \ln \frac{[A]_t - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = -2 \cdot k_{en} \cdot t$$

$[A]$ は2つの鏡像異性体(**2**および**ent-2**)の濃度を表しており、添字の t , 0 , ∞ はそれぞれの時点における濃度を示す。

問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

アピコフィリシティーとは非常に電気陰性度の大きな置換基がアピカル位を取ろうとする傾向のことであり、三方両錐形分子構造において典型的である。この傾向を持たない異性体は反アピコフィリックであると表現される。

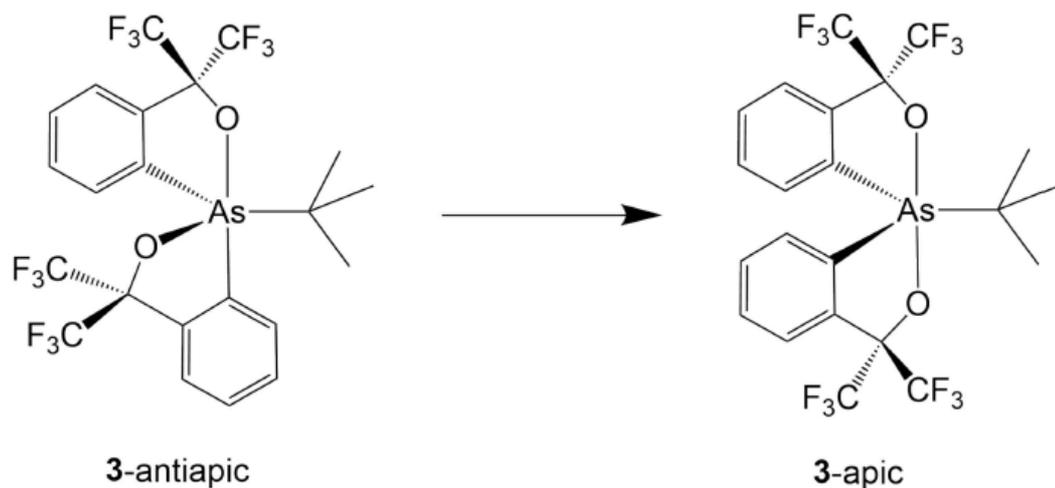
11.5 HPF₄が取りうる2つの構造(異性体)を描き、より存在比が多い構造を選べ。

11.6 これらの化合物から観測される¹⁹F NMRシグナルの数を述べよ。

11.7 副異性体が主異性体から形成されるという2つの異性体の平衡について考える。

ΔG° の計算値は4.24 kcal \cdot mol⁻¹である。この異性化反応の標準状態における平衡組成を求めよ。

下図に示されたアルソランの反アピコフィリック異性体(**3-antiapic**)は安定性が低い一方で、速度支配による生成物として生成する。最も安定な異性体(**3-apic**)への熱異性化反応(立体変異とも呼ばれる)の速度定数は333 Kおよび363 Kにおいて、それぞれ $1.78 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ および $5.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。



11.8 この過程の活性化エネルギー E_a をアレニウスの式を用いて求めよ。

問題11. 動的なリンおよびヒ素化合物

11.9 次の選択肢から化合物3-antiapicおよび3-apicの立体化学的關係として最も適切な關係を選べ。

- 鏡像異性体
- 回轉異性体
- ジアステレオマー
- cis-trans*異性体
- 構造異性体

問題12. 曲線から直線へ

スイスにおいての初めての列車は、1847年にチューリッヒからバーデンまでを(16 km)走行した。最初に建設された線路は鋼の熱膨張による応力が原因で曲がりうるものであった。更に、その線路を最初の直線の形に戻すことは出来なかった。後にこの問題を防ぐ為の工学的解決法が発展した。



数学においては、極度に曲がったグラフさえも時に線形で表すことができるため、線路のような問題はおこらない。また、線形のグラフは点が2つあれば一意に定義できるため、数学的な線形化はSTEMのビッグデータセット分析に有用である。線形化によって、複雑な方程式でさえも単純な関係を見いだすことができる。

A. 理想気体の法則

12.1 圧力(P)と体積(V)の関数で構成される変数を選ぶことで、一定温度下での理想気体の法則についての線形化された方程式を求めよ。

(脚注：一次関数の形の方程式を求めよ。)

12.2 前問の線形化された式をグラフで表示した場合における、傾きと x 及び y 切片を求めよ。また、温度が上昇した時にこのグラフがどの方向に移動するか述べよ。

12.3 実験的には、高圧下において気体の振る舞いはこの線形プロットからずれる。なぜこのようなずれが観測されるか説明せよ。

B. 平衡定数

12.4 平衡定数を温度の関数 $K=f(T)$ として線形にプロットをするためには、 x 軸と y 軸をどのように設定すべきか述べよ。

12.5 前問と同じような軸の組み合わせを用いると線形にプロットすることができる方程式を以下から選べ。また、選んだ方程式のそれぞれについて、プロットの傾きを計算する数式を求めよ。

- a) 一次反応の速度式
- b) ゼロ次反応の速度式

問題12. 曲線から直線へ

- c) 相平衡におけるクラウジウス-クライペロンの式(液体-気体)
- d) 相平衡におけるクライペロンの式(固体-液体)
- e) ネルンストの式(電位を特定の濃度の関数として書く)
- f) アレニウスの式

12.6 平衡定数を圧力の関数 $K=f(P)$ として線形にプロットをするためには、 x 軸と y 軸をどのように設定すべきか述べよ。この場合において、プロットの傾きを求めよ。

C. 数学的方程式の例

他の興味深い方程式 $y=a \cdot x/(b+x)$ を見てみよう。三つの異なる線形化手法がこの方程式に適応できる。最初の線形化法では傾き $1/a$ となり、二つ目では x 切片が $-1/b$ となり、三つ目では y 切片が a となる(表を見よ)。

No.	Linearized equation	Slope	Horizontal intercept	Vertical intercept
1		$1/a$		
2			$-1/b$	
3				a

脚注：Slope:傾き, Horizontal intercept: x 切片, Vertical intercept: y 切片

12.7 この表を完成させよ。

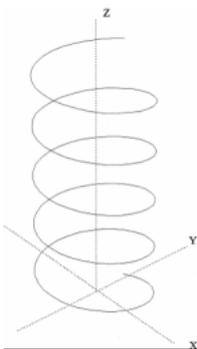
D. ヘリックスの方程式

1908年にブルジョーループ高架橋として知られる驚くべきらせん状の線路がスイスのグラウビュンデン州に建設された。この橋は2008年にユネスコの世界遺産に登録された。



同様のらせん構造を有する有名な分子として、二重らせん構造をとるDNAがある。それぞれのDNAヘリックスを表す数学的な三次元方程式は、半径 r とピッチ p (ヘリックスが完全に一回転するヘリックスの高さ) を定数として持つ弦巻線として知られている。

問題12. 曲線から直線へ



始点が $(x=0, y=r, z=0)$ であり、 z 軸がヘリックスの中心に位置し、らせんがその周りを回転するヘリックスの方程式を考えよう(図を見よ)。角度 α は XY 平面に対するヘリックスの傾きで、ヘリックス角として知られる。角度 β はヘリックスの回転の角度で、例えば $\beta=720^\circ$ はヘリックスの完全な二回転に相当する。ヘリックスの x および y 座標は β の関数として、 $x=r \cdot \sin \beta$, $y=r \cdot \cos \beta$ と書ける。

12.8 ヘリックスの高さを角度 α と β を用いた式で式を表せ。

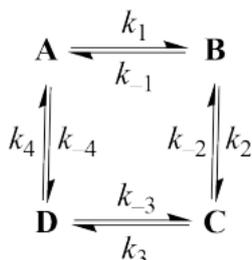
12.9 ヘリックスの高さを、積 $(\alpha \cdot \beta)$ の線形な関数で表した式を書け。

12.10 α が定数であるとき、(角度 β の代わりに x か y を用いて) z を線形な関数として表すことは可能か述べてよ。

12.11 2023回転を持つDNA分子鎖の合計の長さ(mm)を計算せよ。ただし、鎖の傾きは $\alpha=20^\circ$ で、半径は $r=20 \text{ \AA}$ とする。

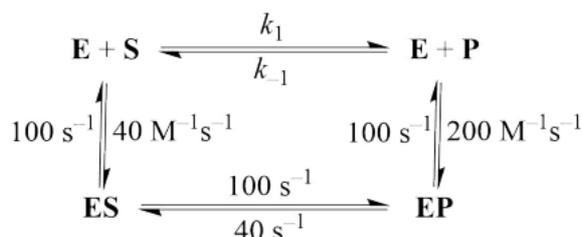
問題13. 甘いミカエリス–メンテン反応速度論

平衡にある一連の反応は、精緻な釣り合いを特徴とする。この釣り合いにおいて、系の正反応と逆反応の流れは等しい。最初に以下に示す単純なスキームから考えよう。



13.1 全ての正反応の速度定数(k_i)と逆反応の速度定数(k_{-i})との間に成り立つ関係を答えよ。(脚注： i は1から4までの整数である)

ある種の酵素触媒反応は次の形式で書き表せる。Eは酵素を表している。



遊離している生成物Pと遊離している基質Sの濃度比(平衡状態ではない)が $\frac{[\text{P}]}{[\text{S}]} = 10$ であるときを考える。

13.2 反応の流れの方向を選べ。

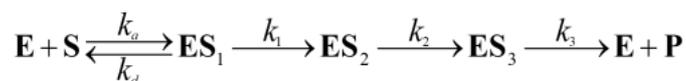
$\text{S} \rightarrow \text{P}$

$\text{P} \rightarrow \text{S}$

正味の流れなし

流れの概念を用いて酵素反応の速度を導き出すことができる。絶対流れ J_i はそれぞれのステップについて、正反応と逆反応の速度の差として定義される。つまり $J_i = v_i - v_{-i}$ である(脚注： v_i 、 v_{-i} はそれぞれ正反応、逆反応における反応速度である)。酵素反応における相対流れ j_i は反応速度を $[\text{E}]_0$ で割ったものである(脚注： $[\text{E}]_0$ は酵素Eを含む化学種の濃度の和である)。つまり $j_i = \frac{v_i}{[\text{E}]_0}$ である。定常状態にある以下のスキームにしたがって、反応 $\text{S} \rightarrow \text{P}$ を触媒する酵素Eを考えよう。

問題13. 甘いミカエリス-メンテン反応速度論



13.3 一般的な形のみカエリス-メンテン式を考えることで、流れの概念を用いて上のスキームの反応における k_{cat} の式を決定せよ。(脚注： k_{cat} は生成物の生成速度の速度定数である)

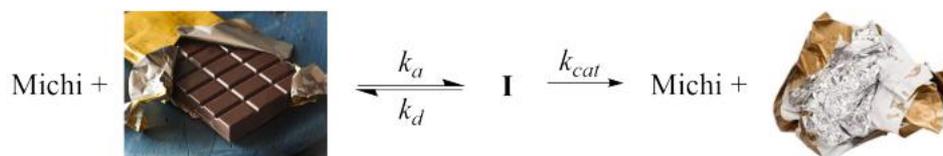
ヒント：古典的なみカエリス-メンテン機構において k_{cat} は $j = k_{cat} \frac{[S]}{K_M + [S]}$ が成り立つ。

スイスは高品質のチョコレートの生産において他に類を見ない。したがって、スイスの子供たちは同じぐらい良いチョコレートの種類を区別できる必要がある。

Michi(ミッヒ)はチョコレートを愛するスイスの子供である。彼の好きなブランドはXのチョコレートである。しかし、Xの競合他社であるYはMichiにYのチョコレートがよりおいしいと思ってもらえるよう努力している。

Michiは成長し、XとYのチョコレートをよく区別できるようになった。Michiを酵素、チョコレートを基質として扱い、みカエリス-メンテン反応速度論を適用しよう。Michiはチョコレートを手に取ることも(速度定数 k_a 、状態I)、それを袋に戻すことも(速度定数 k_d)食べることもできる(速度定数 k_{cat})。

(脚注：みカエリス-メンテン式が適応可能である前提に基づいて答えること。みカエリス-メンテン式を適用するためにはMichiがX、Yのチョコレートを無造作に取ることなどを仮定する必要がある。)



(脚注：この反応の右側の写真はチョコレートの包み紙を表しており、チョコレートを食べ終えた状態を示している)

問題13. 甘いミカエリス–メンテン反応速度論

13.4 ミカエリス定数 $K_M \gg [\text{チョコレート}]$ である場合には相対流れが基質の濃度と比例関係にあり、 $K_M \ll [\text{チョコレート}]$ である場合には相対流れが定数であることを示せ。

(脚注：この問題では体積モル濃度の類似として個数の割合について、反応速度論を考える。「[チョコレート]」はチョコレートの体積モル濃度ではなく、全てのチョコレートに対するX、Yのチョコレートの個数の割合を表していると考えられる)

Michiは誕生日のプレゼントとして、同じ個数のXとYのチョコレートがたくさん入っている「魔法の箱」を貰った。一年(およそ52.5週)後MichiはYに対して n (二桁の整数)倍の個数のXのチョコレートの包み紙を作り出した。そして「魔法の箱」に残っているチョコレートの個数の比は1.150になった。またMichiのXとYに対する k_{cat} の合計は2個週⁻¹であった。チョコレートの数は整数のみを取ることを考慮せよ。

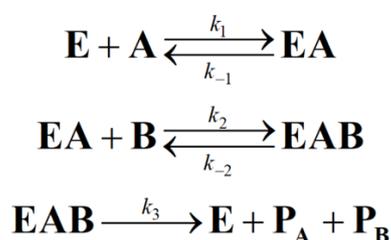
13.5 「魔法の箱」に最初に何個のチョコレートが入っていたかを求めよ。そしてMichiによるXとYのチョコレートの消費の相対流れの比を求めよ。

(脚注：Michiがチョコレートを食べていた期間はちょうど52.5週と考える)

問題14. 全てが“順番通り”の酵素

スイスは世界的に有名なチョコレートとチーズの生産国である。チョコレートとチーズの加工において化学的観点から共通するものは何だろうか？答えは発酵である。発酵とは酵素反応によって化学成分が変化する工程である。

Michaelis-Mentenのモデルは主に酵素反応速度論を記述する際に用いられる。元々このモデルは単一基質反応を論じるために構築されたものであるが、実際には既知の酵素反応のうちの約60%が二基質反応である。以下に示すのは順番が決まった逐次反応の機構として考えられる一つの例である。酵素Eの触媒作用によって、基質AとBが生成物P_AとP_Bに変換されている。



- 14.1 a) 複合体EAの生成反応は素早く平衡状態に達し、複合体EABについて定常状態近似を適用できると仮定して、EAB, A, Bの濃度から[E]と[EA]の式を導出せよ。ただし、以下に示す解離定数 K_1 を用いること。

$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E] \cdot [A]}{[EA]}$$

- b) 酵素の総濃度 $[E]_0$ についての物質収支を考慮し、EABのモル分率 α_{EAB} を示せ。
- c) P_AとP_Bの生成初速度の式を導出せよ

基質A, Bのどちらかの濃度が一定に保たれるとき、反応初速度の式はMichaelis-Mentenの形をとる。

- 14.2 以下に示す文に含まれる空欄を埋めよ。

- a) Aの濃度が一定 ($c_{A,0}$) に保たれるとき、[B]が増加するにつれて初速度は _____ (増加/減少) する。初速度の最小値は $v_{\min} = \underline{\hspace{2cm}}$ となり、最大値 (v_{\max}) は $c_{A,0}$ に依存 _____ (する/しない) 。

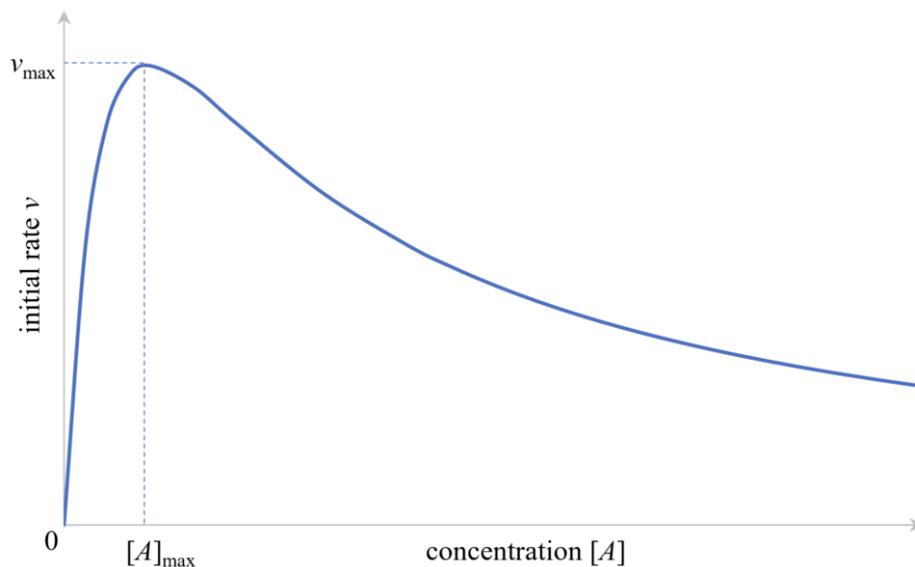
問題14. 全てが“順番通り”の酵素

b) Bの濃度が一定 ($c_{B,0}$) に保たれるとき、[A]が増加するにつれて初速度は____
____ (増加/減少) する。初速度の最小値は $v_{\min} =$ _____ となり、最大値
(v_{\max}) は $c_{B,0}$ に依存 _____ (する/しない)。

14.3 14.2a)および14.2b)の条件のもとでの v_{\max} の表式をそれぞれ求め、自身の回答を確認せよ。

14.4 古典的なMichaelis-Mentenの式に表れるMichaelis定数 K_M を、14.2a)および14.2b)のそれぞれの条件下について示せ。

酵素反応がMichaelis-Mentenの速度論に従わない場合、より複雑な機構によって上手く説明できることがある。とある酵素Eを用いて実験を行った場合、Aの濃度が一定に保たれるときのみ、反応速度論はMichaelis-Mentenの機構によって説明できた。一方、Bの濃度が一定 ($[B]_0$) に保たれ、Aの濃度が変化する場合、以下に示すグラフが得られた。



* initial rate: 初速度

concentration: 濃度

問題14. 全てが“順番通り”の酵素

14.5 問題14の初めに示した酵素反応に、**A**の濃度が高い場合に反応が阻害されることを説明できるステップを一つ加えて機構を完成させよ。ただし、1分子の酵素**E**は最大で2分子としか結合できないものとする。

上のグラフに示された初速度の最大値は以下の式で示される。

$$v_{\max} = \frac{k_3 \cdot [E]_0}{\frac{\alpha}{[B]_0} \cdot (1 + 2\beta) + 1}$$

ただし、 α および β はそれぞれ、速度定数（もしくは平衡定数）から導かれる定数である。

14.6 14.1と同様の手順に従って、 α と β の式を導出し、初速度が v_{\max} となる時の**A**の濃度、 $[A]_{\max}$ を求めよ。

ヒント: 関数 $ax + \frac{b}{x}$ は関数 ax と $\frac{b}{x}$ の交点に対応する x で極値をとる。

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

1943年のノーベル化学賞は「化学反応過程解析におけるトレーサーとしての同位体の使用についての研究」の功績により、George de Hevesyに授与された。現在、同位体交換反応は反応機構の研究のために、有機化学・無機化学・物理化学・生物化学・薬化学の各分野で広く用いられている。同位体交換反応においては、同位体的に異なる原子・原子団が移動するため、同位体分布は最終的に（モル分率で表される）平衡状態に達する。

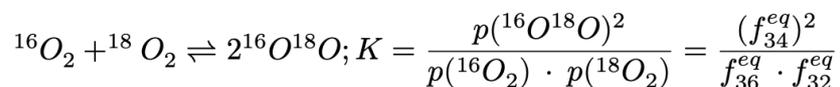
酸素分子間の $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 同位体交換反応はその一例である。同位体組成のみが異なる酸素分子のことをアイソトポログと呼び、同位体 ^{18}O と ^{16}O が存在する系中では3種類の酸素分子アイソトポログ ($^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) が存在する。

異なる O_2 アイソトポログを含む系の同位体組成（平衡濃度に達しているとは限らない）は、アイソトポログのモル分率を用いて表すことができる。 $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ に対応するモル分率をそれぞれ f_{32} , f_{34} , f_{36} とする。モル分率の合計は1となるため、同位体組成を示すには二つの独立したパラメーターで十分である。一つを $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ アイソトポログのモル分率とし、もう一つを系中に含まれる ^{18}O 原子の分率 (α) とするのが典型的なパラメーターの取り方である。

15.1 酸素分子アイソトポログのモル分率を用いて α を示せ。

15.2 f_{34} と α を用いて f_{32} と f_{36} を示せ。

気相中での均質な同位体交換反応は以下に示す反応で説明される。



ただし、 $p(x\text{O}y\text{O})$; ($x, y = 16, 18$) は平衡状態における酸素分子アイソトポログの分圧を示し、 f_i^{eq} ; ($i = 32, 34, 36$) は平衡状態におけるアイソトポログのモル分率を示し、 K は熱力学的平衡定数を示している。

系のエントロピー S は系の微視的な状態の数 W の自然対数に比例する。

$$S = k_b \cdot \ln W$$

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

ただし、 k_b は Boltzmann 定数である。

上に示した反応において、 $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ アイソトポログが取りうる微視的な状態の数はそれぞれ1である。一方で、分子を構成する酸素原子が区別可能なため、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の場合には $W = 2$ となる。合計 n 個の酸素原子からなり、 m 個の ^{18}O を含む任意の $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ アイソトポログの W は以下に示す式によって計算できる。

$$W = C_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!}, \quad \text{ただし、 } n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n; 0! = 1$$

この式に基づくと、上記の化学反応による標準エントロピー変化 ($\Delta_r S^0$) は以下のように計算できる。

$$\Delta_r S^0 = 2 * k_b \cdot \ln 2 - k_b \cdot \ln 1 - k_b \cdot \ln 1 = 1.87 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (11.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

15.3 上に示した気相中での均質な同位体交換反応の、298 Kにおける標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta_r G_{298 \text{ K}}^0$) および熱力学的平衡定数を計算せよ。

また、この反応の熱力学的平衡定数が温度に依存してどのように変化するか、以下に示す選択肢の中から選べ。

□ 温度が上昇するにつれて、平衡定数は増加する。
□ 温度が上昇するにつれて、平衡定数は減少する。
□ 温度変化は平衡定数に影響を及ぼさない。

□ 温度が上昇するにつれて、平衡定数も増加する。

□ 温度が上昇するにつれて、平衡定数は減少する。

□ 温度変化は平衡定数に影響を及ぼさない。

15.4 初期状態が0.5 molの $^{16}\text{O}_2$ と0.5 molの $^{18}\text{O}_2$ で構成される閉鎖系を考える。平衡状態における、すべてのアイソトポログのモル分率とパラメーター α を計算せよ。

閉鎖系で f_{34} の時間発展は以下の式で記述できる。

$$f_{34}(t) = f_{34}^{eq} - (f_{34}^{eq} - f_{34}(0))e^{-k \cdot t}$$

15.5 上に示した系において、同位体分布が平衡状態に達するまでの間、パラメーター α とすべてのアイソトポログのモル分率がどのように変化するか、グラフを描い

問題15. $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ の同位体交換反応

て示せ。ただし、平衡状態における同位体分布を計算できなかった場合、 $f_{36}^{eq} =$

$$f_{34}^{eq} = f_{32}^{eq} = \frac{1}{3} \text{として計算してよい。}$$

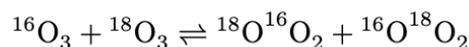
気相中での酸素のもう一つの同素体はオゾン (O_3) である。オゾンは $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_3$ というアイソトポログを取りうる。オゾンアイソトポログの中には、同じ数の同位体原子を持ちながら、分子中でのそれぞれの位置が違う異性体を持つものがある。そのような異性体のことをアイソトポマーと呼ぶ。

15.6 それぞれのアイソトポログが持ちうるアイソトポマーの数を選べ。ただし、オゾンは折れ線型 (V型) の構造を持つ。

アイソトポログ	アイソトポマーの数		
	1	2	3
$^{16}\text{O}_3$			
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2$			
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2$			
$^{18}\text{O}_3$			

15.7 すべてのオゾンアイソトポログについて、取りうる微視的な状態の数 W を計算せよ。

15.8 以下に示す、気相中でのオゾン間の同位体交換反応について考える。



標準エントロピー変化 ($\Delta_r S^0$) および、298 Kにおける標準ギブズエネルギー変化 ($\Delta_r G_{298\text{K}}^0$) と熱力学的平衡定数を計算せよ。ただし、オゾンアイソトポログの微視的な状態の数を計算できなかった場合、 $^{16}\text{O}_3$ と $^{18}\text{O}_3$ については $W = 1$ 、その他のアイソトポログについては $W = 4$ として計算してよい。

問題16. 酸素同位体の拡散

一般的な化学式が ABO_3 (A, Bは金属) と表されるペロブスカイトは、固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) の正極として長い間採用されてきた。ペロブスカイトの研究の一つとして、固体の同位体交換の実験が挙げられる。固体の同位体交換実験は、定められた温度で一定時間、ペロブスカイトを同位体ラベリングされた酸素と接触させることで行われる。接触させた後、気相の同位体組成を調べる。

ある実験では、0.4860 gの $SmCoO_3$ (密度: $8.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を、528.56 mbar, 298.0 Kの一定温度下、1.500 Lの反応槽にて2時間、 $^{18}\text{O}_2$ と反応させた。反応後、気相は3種類の異なる化合物の混合物から成り、それぞれの分圧や質量は $p(^{18}\text{O}_2) = 512.70 \text{ mbar}$, $p(^{16}\text{O}_2) = 2.640 \text{ mbar}$, $m(^{18}\text{O}^{16}\text{O}) = 27.21 \text{ mg}$ であった。

16.1 反応にて、どれだけの量の酸素原子が交換されたか計算せよ。そして、 $SmCo^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_y$ (x, y は整数でなくてもよい) の形で、同位体交換されたペロブスカイトの化学量論式を記せ。ただし、ペロブスカイトは元々 ^{16}O 原子のみを含んでいたと仮定し、固体の体積は無視する。

気相と固相との間における同位体交換反応は、ペロブスカイトの表面で進行する。交換反応の第一段階では、 ^{18}O 同位体を含んだ気相の分子が、 ^{18}O の多い部分から、ペロブスカイトとの同位体交換が絶えず進行して ^{18}O 同位体の少なくなった部分へと、移動・拡散する。

拡散の速度は、拡散定数 D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)で記述される。分子が気相を距離 L だけを移動するまでにかかる平均時間は、拡散の原理に基づいて $t = \frac{L^2}{D}$ と表される。そして、気体の酸素の拡散定数は、定数 $A = 2.23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ L}^{-3/2} \text{ Pa}$, モル質量 M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 絶対温度 T (K), 全圧 p (Pa)を用いて、 $D = A \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \cdot \frac{T^{3/2}}{p}$ と計算できる。

16.2 異なる三つの二酸素同位体の拡散定数の大小について、正答を選べ。

$D(^{16}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{18}\text{O}_2)$

$D(^{18}\text{O}_2) > D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) > D(^{16}\text{O}_2)$

$D(^{16}\text{O}_2) = D(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = D(^{18}\text{O}_2)$

問題16. 酸素同位体の拡散

16.3 16.1にて述べた実験において、 $^{18}\text{O}_2$ が反応槽の中心から壁まで移動するまでにかかる平均時間を計算せよ。ただし、反応槽は球形とし、ペロブスカイトの体積は無視する。

同位体交換反応が起こる前、表面の付近では最初に酸素分子が表面に吸着される。この吸着は、赤外振動分光法によって観測できる。

$^{16}\text{O}_2$ がペロブスカイトと接触するとき、赤外吸収スペクトルにてしばしば観測された一つのピークは 2237 cm^{-1} であった。このピークは、表面の金属と結合したスーパーオキサイドアニオン O_2^- が形成されていることを示している。

16.4 $^{18}\text{O}_2$ が金属酸化物と接触するとき、化学的に類似した超酸化物が形成される。異なる同位体種であっても、振動における力の定数が同じであると仮定する。このとき、形成された超酸化物が $^{18}\text{O}_2$ であった場合、上記のピーク波数から予想される波数を計算せよ。ただし、 ^{16}O 同位体の質量は16 Da、 ^{18}O 同位体の質量は18 Daとする。振動における角振動数は、(同位体の組成には依存しない)回転における力の定数 k 、換算質量 μ を用いて、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ と計算できる。

固体においては、その表面からバルクへ、ラベリングされた原子の拡散が起こる。固体内における酸素の拡散の主な原理は、結晶中の酸素欠損移動である。欠損 (vacancy) とは、あるはずの場所に原子が存在しない結晶の欠陥 (defect) である。酸素欠損が拡散のメカニズムに組み込まれているから、酸素欠損の濃度は拡散の速度に影響を与える。

欠損と原子の全サイトとの比率は、欠損の数 N_v 、特定の原子の格子におけるサイトの数 N 、欠損の生成エネルギー Q_v 、気体定数 R 、絶対温度 T (K)を用いて、 $\frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$ から計算できる。

16.5 与えられた0.4860 gの SmCoO_3 について、欠損の生成エネルギーを $1.006\text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$ として、298.0 Kにおける酸素欠損の数を計算せよ。

問題16. 酸素同位体の拡散

酸素欠損を介して拡散が起こるから、酸素欠損の数は拡散係数に影響を与え、その影響は拡散速度の変化として現れる。拡散係数は、いくつかの異なる欠損の濃度で決定され、その結果は下記の表にまとめられている。

拡散係数 D が、多項式依存性を持つ、つまり比例定数 k , 原子の全サイトに対する欠損の割合 $\frac{N_v}{N}$, 依存性の次数 x を用いて $D = k \left(\frac{N_v}{N}\right)^x$ と表せると仮定する。

16.6 拡散係数に及ぼす酸素欠損の濃度の影響を示すために、下記の表から x と k を決定せよ。

N_v/N	拡散係数 $D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1.225×10^{-17}	3.80×10^{-10}
2.204×10^{-17}	6.96×10^{-10}
9.062×10^{-17}	2.79×10^{-9}
1.46×10^{-16}	4.33×10^{-9}

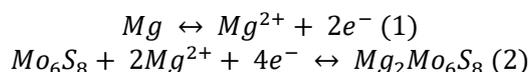
拡散係数がいくつかの異なる温度で計測されたとき、その温度依存性はアレニウス型の式によって記述され、それ故に拡散過程の活性化エネルギーが予測できる。SmCoO₃について、いくつかの異なる温度における拡散係数は、以下の表のように与えられる。

温度 / °C	拡散係数 $D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
640	1.31×10^{-8}
703	3.38×10^{-8}
740	6.46×10^{-8}
799	1.71×10^{-7}
842	3.39×10^{-7}

16.7 アレニウス型の挙動を仮定し、与えられたデータを用いて、拡散過程の活性化エネルギーを計算せよ。

問題 17. 安価な電池

今日、Mg イオン電池が、その潜在的な毒性の少なさと Li イオン電池の代替としての経済性から、注目を集めつつある。Mg イオン電池では、Mg 箔の負極が Chevrel 化合物 (Mo_6S_8) の陽極と組み合わせて使用される。電池の陽極と陰極とにおける半反応式は以下のように表される：



17.1 Mg イオン電池の全反応式を記し、電池の標準起電力 (単位: V) と反応の標準ギブスエネルギー値とを計算せよ。負極と正極とにおける半反応の標準電極電位は、それぞれ -1.3 V、-2.4 V である。

Powerwall (訳注: 家庭用蓄電設備) は、いつでもエネルギーを使用することができるよう設計された、家庭用の蓄電池である。いま、Powerwall の Li イオン電池を、同じだけの量のエネルギーを貯蔵できる商業用 Mg イオン電池で置き換えることを考えよう。以下の事柄を仮定する。

1. Powerwall の Li イオン電池に比エネルギー密度は、 $200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ である
2. Mg 箔と Mo_6S_8 の合計の質量は、Mg イオン電池の全質量の 50% である。
3. Mg 箔と Mo_6S_8 は、Mg イオン電池の全反応式に対応する化学量論比に含まれる

ただし、電池に固有のエネルギー密度 (単位: $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) とは、電池が放電することのできるエネルギーの量 (単位: Wh) を、電池の全質量 (単位: kg) で割った数値である。

17.2 商業用 Mg イオン電池で Powerwall を置き換えたとき、Li イオン電池に比べてどれだけ重くなるか計算せよ。

Mg イオン電池において、Mg の陰極と Chevrel 化合物の陽極がそれぞれ厚さ $10 \mu\text{m}$ の Mg 箔と 2.5 g の Mo_6S_8 からできており、両電極の表面積は 100 cm^2 であると仮定する。

17.3 Mg イオン電池を完全に放電させた後の、Mg 箔の厚さを計算せよ。ただし、Mg の密度は $\rho(\text{Mg}) = 1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。(訳注: Mg 箔の陰極の表面では、一様に電池反応が進行すると考えてよいだろう。)

17.4 比容量とは、ある物質が単位質量あたりに受容・放出できる電子の電荷を指す。与えられた半反応から、 Mo_6S_8 と Mg との組み合わせの比容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 計算せよ。(訳注: 質量については、Mg イオン電池の全質量ではなく、 Mo_6S_8 と Mg の質量のみを考えればよい。)

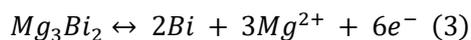
問題 17. 安価な電池

商業用 Mg イオン電池の全容量を、500 mAh と仮定する。

17.5 以下の事柄を仮定して、商業用 Mg イオン電池の全質量を計算せよ。

1. Mg 箔は、 Mo_6S_8 陽極と電荷バランスをとるために必要な量よりも、10 wt.% 過剰に含まれている。
2. Mg 箔と Mo_6S_8 との質量の合計は、Mg イオン電池の全質量の 50% である。

17.5 にて議論した Mg イオン電池の Mg 陰極を、 Mg_3Bi_2 で置き換えることを考えよう。 Mg_3Bi_2 は、以下の半反応式に沿って Mo_6S_8 と電池反応を起こす。



ただし、**17.5** とは違って、 Mo_6S_8 陽極と電荷バランスをとるために必要な量と比べて、Mg 箔は過剰に含まれていない。

17.6 Mg 箔を Mg_3Bi_2 に置き換えたときの、Mg イオン電池の質量の増加を計算せよ。 Mg_3Bi_2 と Mo_6S_8 の質量の合計は、求める電池の全質量の 50% であるとする。

問題 18. ナノ化する磁石

“nanomagnets”と呼ばれる磁性ナノ粒子は、ユニークな素材である。還元炎噴霧熱分解法によって生成されるとき、グラファイト状炭素 (graphite-like carbon) が磁性を持つ核に蒸着され、核・殻の構造が形成される。この炭素コーティングは、触媒や薬を共有結合によって固定することができる。このように、機能化された磁性ナノ粒子は、分離が容易なので応用の幅が広い。

鉄や鉄炭化物 (iron carbide) を還元炎噴霧熱分解法で熱分解するときは、 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ (2-EHA = 2-ethylhexanoate) を前駆体として用いる。この前駆体の溶液は、酸素によってノズルから噴射され、メタンと酸素とを化学量論比で予混合した二次火炎によって点火される。還元条件を制御するために、燃焼は窒素雰囲気下で行われる。Figure 1 は、その過程の模式図を示している。

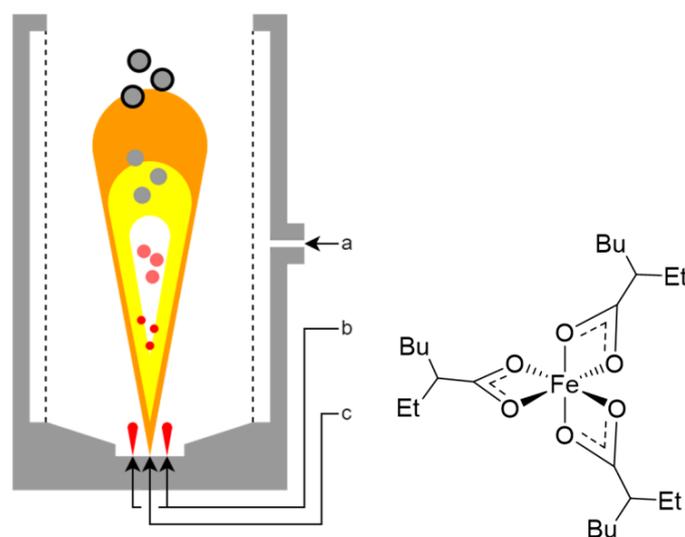


Figure 1 : 左図: 還元炎による熱分解の模式図。a: N_2 , b: $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, c: $2.7 \text{ g/min Fe}(\text{2-EHA})_3 + 1.8 \text{ g/min THF} + \text{O}_2$ 。右図: $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ 単量体の骨格構造。Bu = butyl = C_4H_9 , Et = ethyl = C_2H_5

18.1 以下の燃焼反応について、釣り合いの取れた反応式を記せ。

- $\text{Fe}(\text{2-ethylhexanoate})_3$ から CO_2 , H_2O , $\text{Fe}(0)$
- tetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) から CO_2 , H_2O

18.2 化学量論比でこれら二つの反応を行うために必要な、 O_2 の量を L/min 単位で計算せよ。18.1 が解けなかった場合は、 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ と THF それぞれ対して O_2 が 30 等量、6 等量必要であることを用いよ。(訳注: Figure 1 に記された条件を用いよ。)

問題 18. ナノ化する磁石

実際には、還元条件を達成するために、化学量論比を下回る量の O_2 が用いられる。下記の反応式が、燃焼過程の全容をまとめたものである。



18.3 放出される気体における、CO に対する CO_2 の比 a/b を計算せよ。

二元化合物である鉄炭化物は、炭素の質量分率が $wt\%_C = 6.67\%$ である。炭素の含有が少ない粒子は γ -鉄と鉄炭化物で構成される一方、炭素の含有が多い粒子は鉄炭化物と炭素 (elemental carbon) から成る。

18.4 18.3 において生成された粒子の構成について、正答を選択せよ。

- γ -鉄と鉄炭化物
- 鉄炭化物のみ
- 鉄炭化物と炭素

Figure 1 の燃料に加えてアセチレン (C_2H_2) を併用すると、より強力な還元条件を達成でき、炭素の質量分率が平均 $wt\%_C = 9.4\%$ の磁性ナノ粒子が生成された。得られた粒子に含まれる鉄炭化物の半径は、30.0 nm であった。鉄炭化物とグラファイト (graphite) の密度は、それぞれ 7.69 g cm^{-3} , 2.26 g cm^{-3} である。グラファイトのバルクにおいては、グラフェンの層同士の距離は 0.3225 nm である。(訳注: "graphite-like carbon" という序文の言葉遣いから、"elemental carbon" と "graphite" は同一の物質を指していると考えてよいだろう。)

18.5 粒子の全体積 $V_{particle}$ を nm^3 単位で計算せよ。

18.6 粒子における炭素殻の平均の厚さ d_{shell} を計算せよ。18.5 が解けなかった場合は、 $V_{particle} = 137300 \text{ nm}^3$ を用いよ。

18.7 ナノ粒子に蒸着されたグラフェンの層の平均数 n_{layers} を計算せよ。18.6 が解けなかった場合は、 $d_{shell} = 2.0 \text{ nm}$ を用いよ。

得られた粒子を、アミン官能基を担持させることで機能化した。表面における反応性を調べるために、アミン機能化 (amine-functionalized) した粒子を、ステアリン酸クロリド (stearoyl chloride, $CH_3(CH_2)_{16}COCl$) と更に反応させた。生成物の元素構成は、以下のよう

に報告された。

問題 18. ナノ化する磁石

Element i	$wt\%_{i,before}$	$wt\%_{i,after}$
C	9.38	11.05
H	0.02	0.31
N	0.16	0.16

- 18.8 アミン機能化された粒子とステアリン酸クロリドとの、釣り合いの取れた反応式を記せ。粒子表面のアミン官能基は、 $R-NH_2$ と略記せよ。
- 18.9 この反応の収率を計算せよ。反応における粒子の質量増加は無視できる。
- 18.10 反応前のアミン基の平均被覆率を、 nm^{-2} 単位で計算せよ。

問題19. 保持指標の予測

ガスクロマトグラフィーは、揮発性物質の混合物を分析するために用いられる実験手法である。まず、混合物はカラムと呼ばれる高温の細長い管の入口に注入される。カラムの内壁は、固定相と呼ばれる吸収性かつ不揮発性の物質（樹脂やオイルなど）で覆われている。次にカラムにキャリアガスを注入することで、先に入った空気と混合物を押し流し、カラム内を通過させて混合物を分離する。より揮発性の高い物質ほど、速くカラムを通り抜ける。カラムの出口では物質の検出信号が時間とともに記録され、いわゆるクロマトグラムとなる。ある物質が検出された時間から、空気の検出時間(デッドタイム)を引いたものを、その物質の保持時間と呼ぶ。

チューリッヒ工科大学に1955年から1967年まで在籍したE. Kovats教授は、一定の温度において、直鎖アルカンの保持時間が炭素数 n に対して公比1.6の等比数列（例えば、20.0 s, 32.0 s, 51.2 s, 81.9 s, 131.1 s, …）となることを見出した。所定の温度およびカラムのもとでは、 n -ヘキサンの保持時間は $t_6 = 100$ sとなる。

19.1 直鎖アルカンの同族体について、 n -ヘキサンから $C_{10}H_{22}$ までの保持時間を計算せよ。また、保持時間 t_n を炭素数 n の一次関数として表せるような形に変換せよ。

19.2 前問の変換を用いて、 t_n を使って t_{n+1} を表す式を書け。

炭素数が連続したいくつかの直鎖アルカンと未知の物質 X の混合物を同じ条件でカラムに注入し、物質 X が炭素数 n のアルカンと $n+1$ のアルカンの中間の保持時間でカラム管を通過したとする ($t_n < t_x < t_{n+1}$)。このような場合に、Kovatsは保持指標 R_x を以下のように定義した。

$$R_x = 100n + 100 \frac{\log(t_x/t_n)}{\log(t_{n+1}/t_n)}$$

この定義に従うと、炭素数 n の直鎖アルカンの保持指標は $100n$ である。また、他の同族体化合物にも同じ考え方が適用できることが実験的に示されている。すなわち、直鎖アルコールや直鎖アルデヒドなどの保持指標は、炭素数 n が増えるごとに100ずつ増加する ($R_{x,n+1} = R_{x,n} + 100$)。

問題19. 保持指標の予測

19.3 19.1と同じ条件のもとで、物質Xが直鎖アルコールであるとき、保持時間は $t_x = 200$ sとなった。保持指標 R_x を求めよ。

Kovatsの保持指標はカラムの温度をうまくプログラムすることでも得られる。カラム管を一定の割合(数°C/分)で加熱する場合、直鎖アルカンの保持時間がその炭素数 n に比例するような都合のいい昇温速度を設定することができる。

この条件のもとでの新しい保持指標 R'_x は以下のように書ける。

$$R'_x = 100n + 100 \frac{t'_x - t'_n}{t'_{n+1} - t'_n}$$

ここで、 t'_n は t'_x の直前にカラムを通過した炭素数 n の直鎖アルカンの保持時間である。定温条件で得られた保持指標 R_x は、温度プログラム法で得た保持指標 R'_x と等しいとみなされている。すなわち、Kovats指標はモル質量や常圧での沸点と同様に、系に依存しない基本的な量であると考えられる。上述のような昇温速度において、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカンの保持時間が、それぞれ $t = 160$ s, 180 s, 200 s, 220 s, 240 sであるとする。

19.4 この昇温速度のもとで、直鎖アルコールXの保持時間を求めよ。問題19.3が解けていない場合は、 $R_x = 720$ として計算せよ。

E. Kovats教授は、実験結果をもとに以下の法則を仮定した。

1. 炭素数 n の直鎖アルコールは、同じ炭素数の直鎖アルカンより280だけ大きい保持指標を持つ。例えば、エタノールの保持指標は480である。
2. 直鎖カルボン酸エチルは、同じ炭素数の直鎖アルカンより179だけ大きい保持指標を持つ（エステルの炭素は全て数える）。例えば、ステアリン酸エチル $C_{17}H_{35}CO_2C_2H_5$ の保持指標は2179である。
3. 隣接する炭素原子間に二重結合を導入すると、保持指標は30程度減少する。

ガスクロマトグラフィーは植物油中の脂肪酸含有量の分析に用いられる。天然に存在する脂肪酸トリグリセリド（グリセロール $C_3H_8O_3$ と脂肪酸のトリエステル）はガスク

問題19. 保持指標の予測

ロマトグラフィーに適さないため、まず揮発性のエステルに変換する必要がある。植物油をエタノール中で最小限のNaOHと加熱することにより、エステル交換が起こる。

19.5 パルミチン酸エステル ($C_{15}H_{31}CO_2R$) のみを含む植物油とエタノールによるエステル交換反応の化学反応式を書け。

植物油のエステル交換で得られた混合物に、炭素数が18~22の5種類のアルカンを加えて、温度プログラム法を用いてガスクロマトグラフィーで分析した。昇温速度は新たに設定した。分析の結果、以下に示す保持時間のピークが得られた。

16.43, 17.38, 18.13, 18.33, 19.28, 19.75, 19.99, 20.23 (分)

19.6 混合物に含まれる物質を全て答えよ。また、それらの物質がどのピークに相当するか、それぞれ示せ。ただし、グリセロールは検出されないものとせよ。

問題20. アルカンをバラバラにする

1960年代、スイスのティノ・ガウマン教授 (Prof. Tino Gäumann) は、アルカンが高密度ガンマ線によってどのように放射線分解されるかを研究していた。

アルカン分子に電離放射線が照射されると、共有結合が無作為に切断され、ラジカルと呼ばれる断片に変化する。ここでは、同一分子内で2個以上の結合が切断される場合は無視する。これらラジカルは無作為に再結合する。例えば、放射線を照射したメタン CH_4 はH原子とメチルラジカルに分解される。これらのラジカル断片の再結合により H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 が生成される。

より炭素数の多いアルカンではC-H結合とC-C結合の両方が切断されるが、この問題では、すべての結合が等しい確率で無作為に切断されると仮定してよい。(訳注: また、この問題では任意のラジカル種間の結合形成の確率は等しいと考える。さらに、この問題では再結合によって生成した化学種がさらに分解することは考えない)

最初にエタン (C_2H_6) の放射線分解について考えよう。どのエタン分子も結合は1つしか切れず、H原子、メチルラジカル ($\text{CH}_3\cdot$)、およびエチルラジカル ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) のみが生成すると仮定する。

20.1 エタンの放射線分解において、再結合によって生成する化合物を全て描け。

20.2 エタンの放射線分解において生成する全てのラジカル種について、得られる確率を計算せよ。

2つのラジカル種A、Bが結合して分子ABを形成するとき、再結合によって分子ABが得られる確率は $2 \cdot p(A) \cdot p(B)$ に等しい (訳注: $p(A)$ 、 $p(B)$ はそれぞれ全ラジカル種に対するA、Bの生成確率である)。A = Bの場合 (訳注: AとBが同一ラジカル種の場合)、 A_2 (訳注: A_2 は2個のAから生成する化学種である) が得られる確率は $p^2(A)$ である。メタンの放射線分解におけるラジカル断片の再結合では、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 が1:2:1の比率で生成する。

20.3 エタンの放射線分解で得られるすべての生成物の比率を求めよ。問2が解けなかった場合、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ の生成確率をそれぞれ1/4、1/2、1/4とせよ。

問題20. アルカンをバラバラにする

単一種のアルカンの放射線分解から得られる生成物の種類や分子量の分布は、アルカンの炭素数や分岐が多くなるにつれて劇的に複雑になる。

エタンからプロパン(C_3H_8)へ1つ炭素数を増やし、同様に放射線分解を考えるとこのことが分かる。いずれの分子も結合が1つだけ切断されると仮定すると、プロパンの放射線分解において、H原子、メチルラジカル($CH_3\cdot$)、エチルラジカル($C_2H_5\cdot$)、および2種類のプロピルラジカル($C_3H_7\cdot$)が生成する。

20.4 プロパンの放射線分解において、再結合によって生成する化合物を全て描け。

20.5 プロパンの放射線分解において、生成する確率が最も低い生成物と最も高い生成物をそれぞれ答えよ。

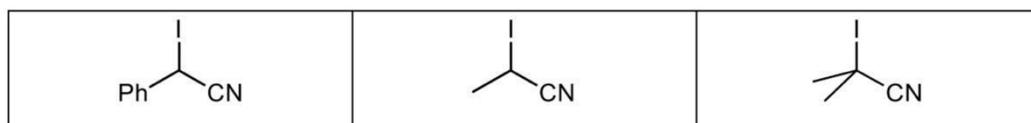
20.6 プロパンの放射線分解において、得られる全ての*n*-アルカンの比率を求めよ。

問題21. とてもラジカル

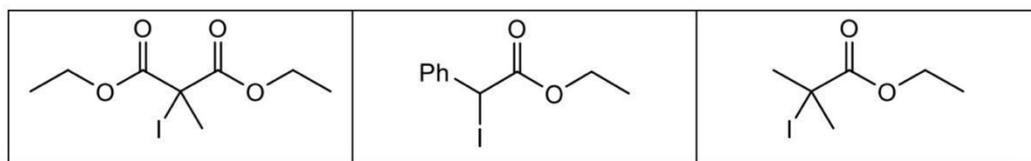
以下に示す化合物は炭素-ヨウ素結合ホモリシス (均等開裂) によって、ヨウ素原子と炭素ラジカルを生成する。

21.1 以下の化合物を、ラジカルの生成速度順に (遅い方から速い方へ) 並び替えてよ。

a)

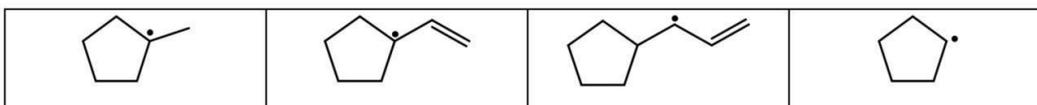


b)

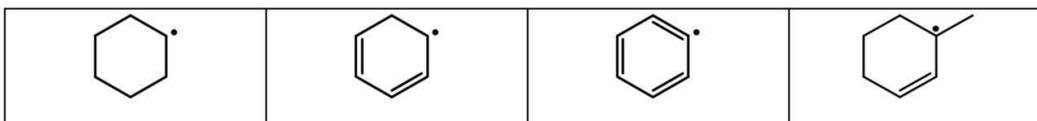


21.2 以下のラジカルを安定性の順に (不安定なものから安定なものへ) 並び替えてよ。

a)



b)



2-メチルブタンを当量の Cl_2 と反応させると、4つの異なるモノクロロ異性体が得られる。

21.3 それぞれの異性体の生成率を計算せよ。ただし、C-H結合の反応性は第三級：第二級：第一級=5:4:1とする。

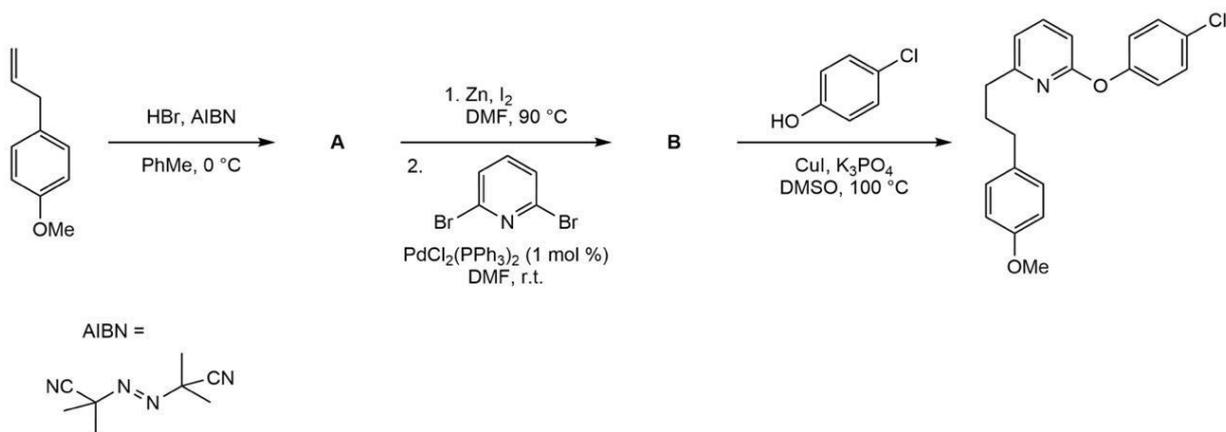
問題21. とてもラジカル

ジ-*tert*-ブチルペルオキシド(CH₃)₃CO-OC(CH₃)₃は室温で安定な液体であり、加熱すると容易にフリーラジカルを生成する。2-メチルプロパンと四塩化炭素の混合物は130-140°Cで安定であるが、ジ-*tert*-ブチルペルオキシドをこの混合物に少量加えると、混合物は主に*tert*-ブチルクロリドとクロロホルムを生成する。*tert*-ブチルアルコールも、加えたジ-*tert*-ブチルペルオキシドの2倍量単離できる。

21.4 このラジカル連鎖反応の開始段階と2つの伸長段階を示せ。

ラジカル反応は通常、ラジカル開始剤を必要とする。そのための開始剤の一つがAIBN (アゾビスイソブチロニトリル) である。反応開始後は、反応は自発的に進行する。

21.5 以下の変換における中間体AとBの構造を描け。

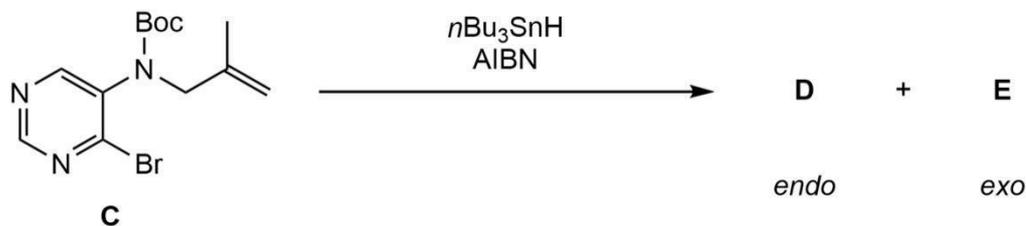


脚注：DMF: ジメチルホルムアミド, DMSO: ジメチルスルホキシド, r.t.:室温

臭化アリルCはラジカル環化反応によりエンド化合物Dとエキソ化合物Eになる。これらのうち一方は他方より優先的に生成する。

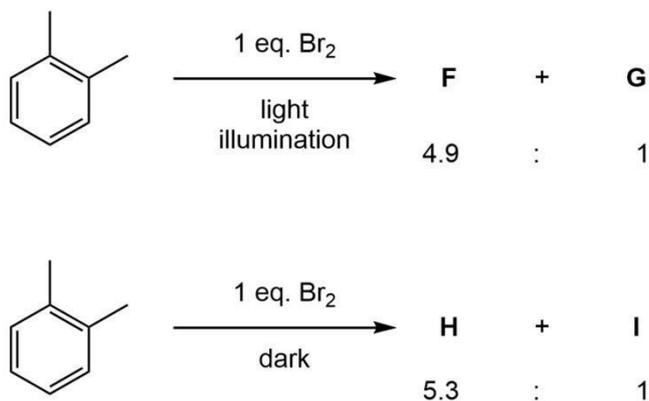
問題21. とてもラジカル

21.6 化合物DとEの構造を描け。



α -キシレンの臭素化は光照射下あるいは暗所で行われる。化合物FのNMRスペクトルの脂肪族領域では4.56 ppmに一重線が現れ、Gのスペクトルでは4.56 ppmに一重線、2.29 ppmに一重線が現れる。また、Fの分子量はGより大きいことが質量分析により確かめられた。

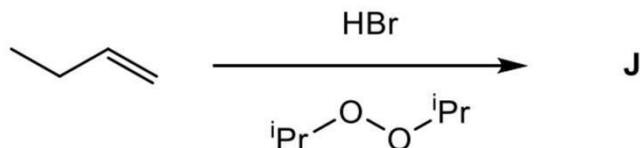
21.7 以下の反応それぞれの主な生成物 (F/G及びH/I) の構造を描け。



脚注：1 eq.: 1 当量, light illumination: 光照射下, dark: 暗所

ラジカル反応の停止は、2つのラジカルの再結合によって起こる。

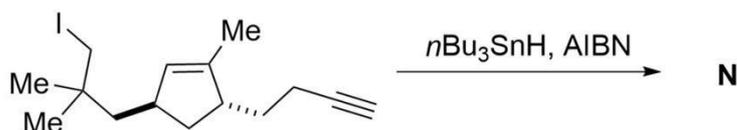
21.8 以下の反応の主生成物J及び、考えられる3つの停止生成物K-Mの構造を描け。



問題21. とてもラジカル

1985年, D.P. カランのグループはヒルステン (N) の華麗な合成法を報告した。この合成法では, 以下に示す前駆体の分子内ラジカルカスケード反応 (訳注: カスケード反応とは, 一つの素反応が別の部分に活性な官能基を生成し, それがさらに反応を起こす反応形式のこと) によって, 新しく2つの五員環が生成される。

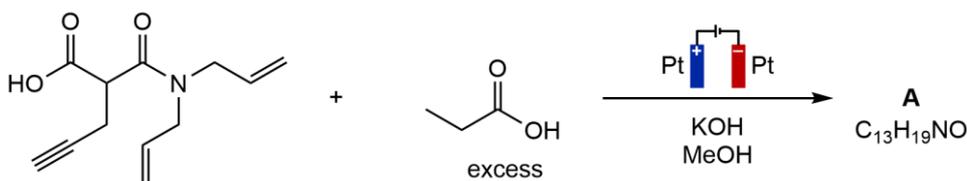
21.9 ヒルステン (N) の構造を描け (立体化学は明示しなくて良い)。



問題22. 電気を使えばできる

電気化学的手法を使うことで、他の方法では（少なくとも容易には）得られない物質を得ることができる。電気化学反応では、酸化/還元された状態の中間体が反応系中の求核剤/求電子剤と速やかに反応する。陽極酸化反応においては、この反応相手は溶媒であることが多い。

比較的高い電流密度でカルボン酸の電気分解を行うと、反応性の高いカルボニルラジカルが生成し、続いて脱炭酸が起こる。



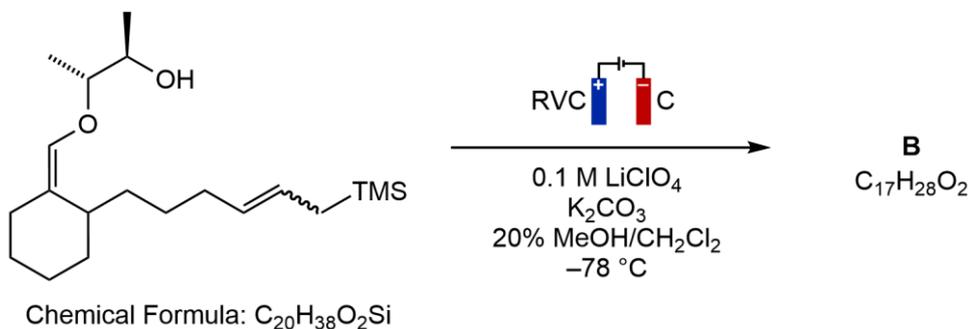
脚注：excess: 過剰量

22.1 Aの構造式を描け。

(ヒント：Aの触媒的水素化には3当量のH₂を要する)

22.2 上の反応におけるAの収率は64%であり、ファラデー効率（訳注: 全電流に対する生成物に寄与した部分電流の割合）は29%である。2.80 mmolのAが得られたとき、流された全電気量（単位：クーロン）を計算せよ。

以下の反応で用いられているRVC（網状化ガラス状炭素）陽極は、ガラス質炭素でできた発泡体で、高い電流密度を作りだすことができる。

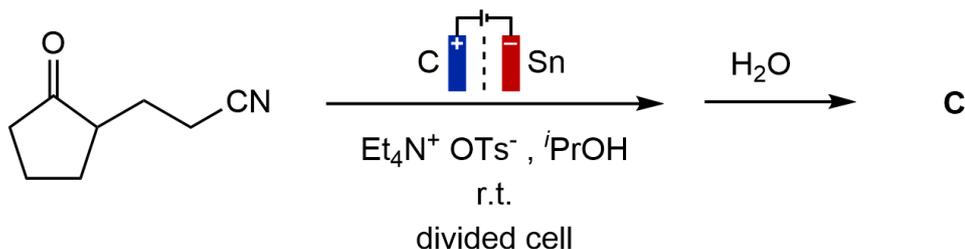


脚注：Chemical Formula: 化学式

問題22. 電気を使えばできる

22.3 化合物**B**の構造を描け。立体化学は明示しなくて良い。**B**は2つのシクロヘキサン環が縮環した構造とアセタール構造を持つ。

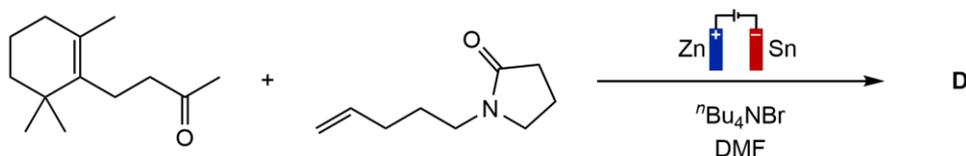
陰極での反応性は、陽極のそれとはかなり異なる。分割型セルを用いることで、起こる電気化学反応の種類を制御できる。



脚注：r.t.: 室温, divided cell: 分割型セル

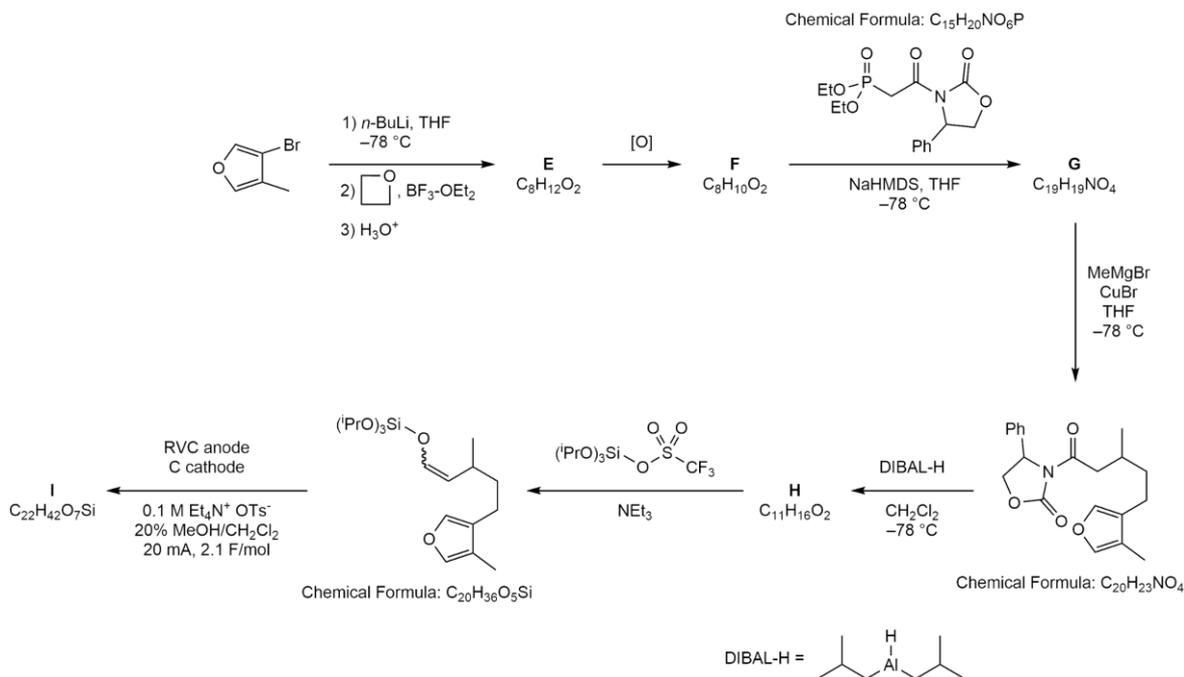
22.4 化合物**C**の構造を描け。化合物**C**は陰極での還元と水による後処理によって生成し、2つのシクロペンタン環が縮環した構造を持つ。

電解還元条件下では、下記のようなアルケンとケトンのカップリング反応も実現できる。



22.5 化合物**D**の構造を描け。

問題22. 電気を使えばできる



脚注： Chemical Formula: 化学式, anode: 陽極, cathode: 陰極,

THF: テトラヒドロフラン

22.6 化合物EからIの構造式を描け。立体化学は明示しなくて良い。

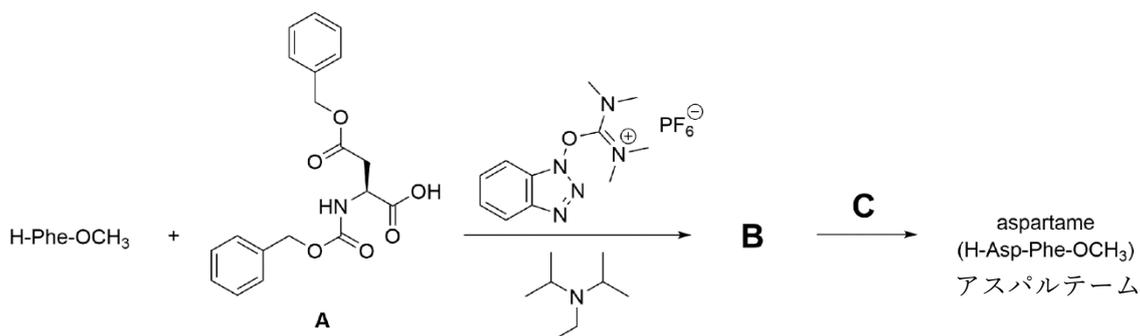
(ヒント：最後の反応ステップで新しい六員環が形成される。)

問題23. ペプチドの甘い導入

ペプチドは多岐にわたる生体的特性と工業用途をもつ普遍的な化学物質である。自然界では、ペプチドはホルモン(例: オキシトシン)、神経伝達物質(例: エンケファリン)、防衛機構(例: マンバ属のコブラが分泌するデンドロトキシン)等に現れる。数えきれない種類のペプチドがキログラムからトンのスケールで、医薬品として工業的に生産されている。スイスは世界的にペプチド化学を担う国の一つで、ペプチド化学大手のバクケム社などの企業が牽引している。ペプチド化学を知るために、最も有名な合成ペプチドの一つである、人工甘味料「アスパルテーム」に注目してみよう。

23.1 アスパルテーム(H-Asp-Phe-OCH₃)の構造式を描け。

アスパルテームはH-Phe-OCH₃と保護されたアミノ酸**A**の間にアミド結合を生成し、続いて保護基を外すことで合成することができる。



23.2 H-Phe-OCH₃と化合物**B**の構造を描き、保護されたアミノ酸**A**の3文字のアミノ酸表記のうち正しいものを選ぶことで、上記の反応式を完成させよ。また、試薬**C**に適するものを選べ。

アミノ酸**A**の3文字のアミノ酸表記:

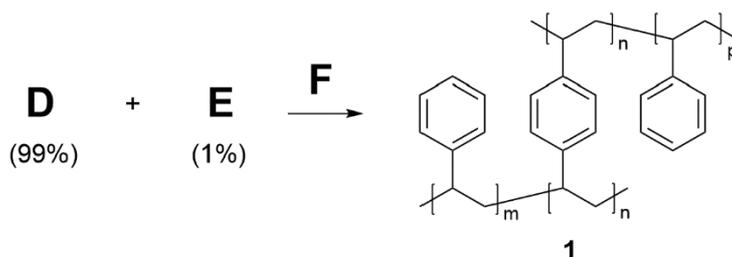
- Boc-Asp(^tBu)-CO₂H
- Boc-Asp(^tBu)-OH
- Boc-Asp(^tBu)-H
- Cbz-Asp(Bn)-CO₂H
- Cbz-Asp(Bn)-OH
- Cbz-Asp(Bn)-H

問題23. ペプチドの甘い導入

試薬C:

- 1% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ の CH_2Cl_2 溶液
- $\text{H}_2(\text{g})$, Pd/C
- 塩酸(4M)
- LiOHのTHF溶液
- ピペリジンのDMF溶液(20%)

アスパルテームのようなジペプチドは液相合成で簡単に合成することができるが、より長いペプチドを得ることを考えると、毎回後処理や精製が必要となるので液相合成は現実的ではなくなってしまふ。ペプチド固相合成(SPPS)は液相での長いペプチドの合成に代わる便利な手法である。SPPSは、成長するペプチド鎖を固体の担体に固定し、カップリング、洗浄、脱保護の繰り返しを効率化できる点で優れている。SPPSに用いられる担体は通常、活性化処理により官能基が導入された多孔質の有機ポリマーである。「メリフィールド樹脂」はSPPSの発明者であるロバート・ブルース・メリフィールドによって開発された伝統的な担体で、官能基が導入されたポリスチレンを基に作られている。

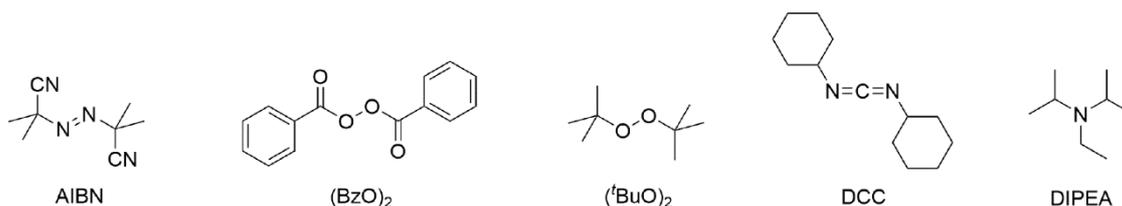


23.3 上記のポリスチレン(1)の合成について、モノマーD及びクロスリンカー(架橋試薬)Eの構造を描け。また、開始剤Fに適切なものを全て選べ。

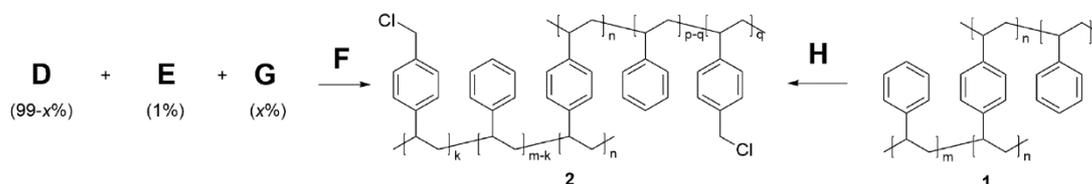
開始剤F:

- アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)
- 過酸化ベンゾイル(BzO_2)
- ジ-*tert*-ブチルペルオキシド($(^t\text{BuO})_2$)
- N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)
- ジイソプロピルエチルアミン(DIPEA)

問題23. ペプチドの甘い導入



メリフィールド樹脂(2)は**活性化部分**としてクロロメチル基をもつ。これらは適切なモノマーを用いた共重合か、ポリスチレンをクロロメチル化試薬で処理することで導入することができる。



23.4 モノマーGの構造を描け。また、クロロメチル化試薬Hに適切なものを全て選べ。

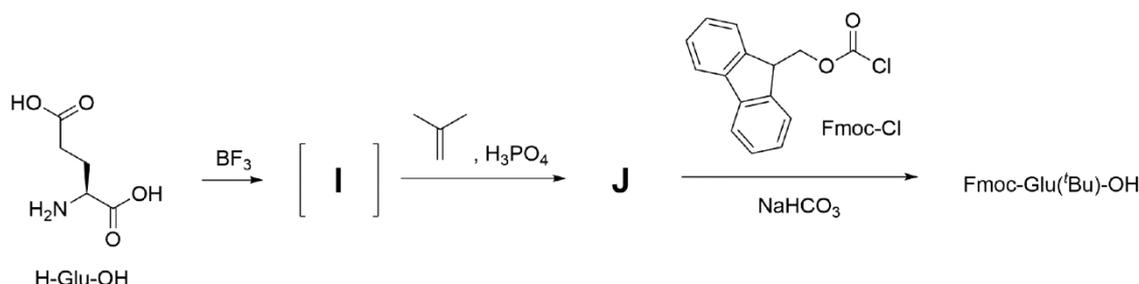
クロロメチル化試薬H:

- CH₃OCH₂Cl, H₂SO₄
- CH₂Cl₂, KOH
- CHCl₃, (tBuO)₂
- Cl₂, hν
- ホルムアルデヒド, HCl, ZnCl₂

SPPSでは、カップリング、洗浄、脱保護の各段階が繰り返し行われる。今日最も一般に用いられている方法は、「Fmoc/tBu法」とよばれており、Fmoc保護されたα-アミノ基、遊離のα-カルボキシ基、酸性条件で分解される保護基(tBuやBocなど)で保護された側鎖の反応性官能基を併せ持つ、アミノ酸のビルディングブロック(訳注:有機合成の基本となるパーツ)が使われる。しかし、一部のアミノ酸のビルディングブロックの合成は簡単なものではない。例えば、Fmoc-Glu(tBu)-OHの合成には、α-カルボキシ基の存在下で側鎖のカルボキシ基への選択的なtBu保護基の導入が必要である。こ

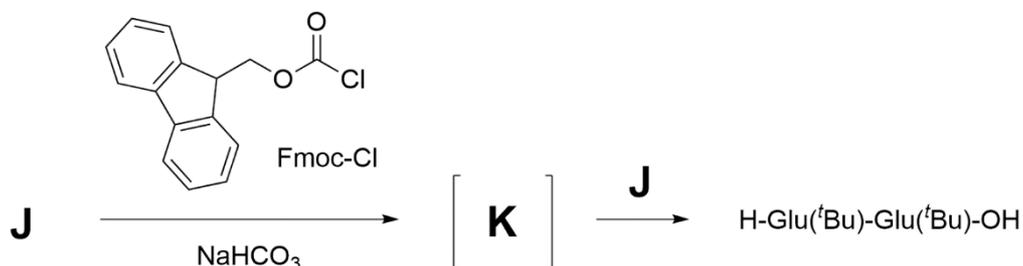
問題23. ペプチドの甘い導入

の問題は、 α -アミノ基と α -カルボキシ基がルイス酸と二座配位子を形成し、効率的に2つの官能基を不活性にすることで解決される。



23.5 中間体I及びJ、そして生成物であるFmoc-Glu(^tBu)-OHの構造を描け。

Fmoc-Clを用いてFmoc保護基を導入する際に生成される主な副生成物はアミノ酸の二量体(ジペプチド)である。

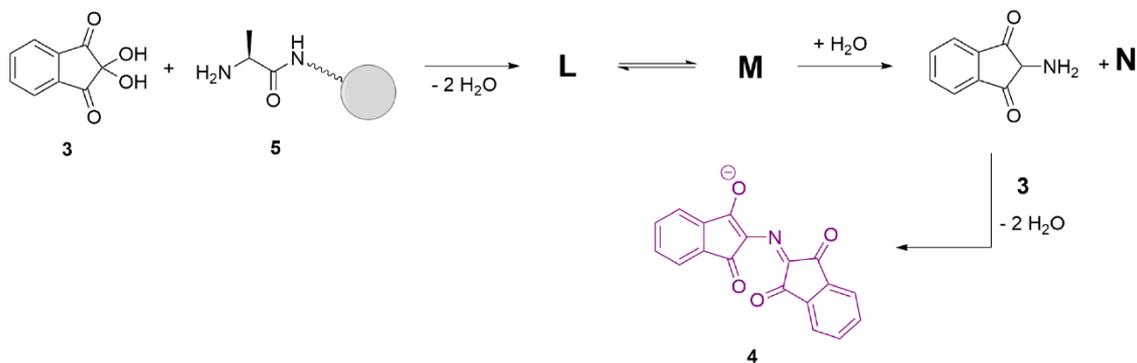


23.6 中間体K及び二量化生成物であるH-Glu(^tBu)-Glu(^tBu)-OHの構造を描け。

問題「チーズの国、スイス」(訳注: Q24)で特定の合成を考える前に、SPPSに関する最後の道具として、樹脂上の反応を可視化する方法が残されている。液相反応と異なり、NMRスペクトルやクロマトグラフィーなどの分析技術では、ペプチドを担体から外すことなく樹脂上での化学反応を追跡することはできない。しかし、呈色試薬を用いれば、樹脂上の物質がもつ官能基を可視化することができる。ニンヒドリン(3)は、カップリングの段階が完了したことを確認するために用いられる最も一般的な試薬で、もし未反応のアミノ基が存在すれば、ニンヒドリンと反応してルーエマン紫(4)

問題23. ペプチドの甘い導入

とよばれる青から紫がかった生成物を与える。つまり、もし樹脂が紫色に呈色すれば、ペプチドのカップリングの段階が不完全であったことを示す。



23.7 未反応のアミノ基をもった樹脂上のアラニン(5)の存在下でニンヒドリン(3)からルーエマン紫(4)が生じる上記の反応において、LからNの構造式を描け。

23.8 上記の反応機構に基づいて、ニンヒドリンが存在してもルーエマン紫が生成されないようなアミノ酸の名称を答えよ。

問題24. チーズの国、スイス

導入:

数千年間、牛乳は世界中の人々にとって栄養の源となっていた。その腐敗しやすさは、大切な栄養源を長持ちする食品に作り変える方法を模索する原動力となった。バターやクワルク(訳注:ドイツのフレッシュチーズ)に続き、チーズはこの目的で作られる主要な食品となった。現代のスイスの地域の中には、チーズの製造と輸出に関するパイオニアが存在した場所がある。紀元前1世紀には既に、ローマの歴史家のガイウス・プリニウス・セクンドゥスが彼の著書で「*caseus Helveticus* (ラテン語でスイスのチーズの意)」に言及していた。エメンタールチーズ(ベルン州にあるエメンタール谷に由来)やグリュイエールチーズ(フリブール州にあるグリュイエールという地域に由来)といった、世界的に有名なたくさんのスイスチーズの歴史は中世、つまりスイス連邦の黎明期に遡る。この間、スイスのアルペン地方ではチーズは貨幣と並んで支払いの代替法となるほど重要なものとなっていた。今日では、スイスはいくつかの世界で最も洗練されたチーズを製造し、スイス国民は彼ら自身、この芳香がある乳製品の情熱的な消費者で、チーズの1人当たりの消費量はなんと世界の上位10位にのぼる。

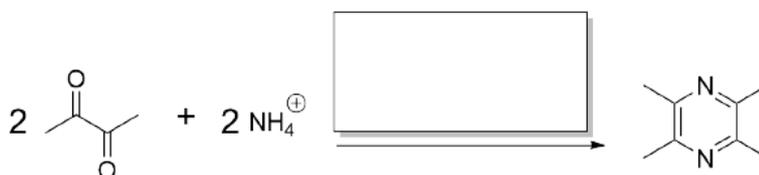
チーズのにおいと味は多くの種類の有機代謝物に起因し、それらは水と油の両方に溶ける。私たちは鼻で揮発性物質を感知するが、それと同時に舌で不揮発性物質との組み合わせを楽しむ。酸化還元反応が風味豊かな代謝物を生み出す主要な化学反応で、これらは酵素を触媒として引き起こされることもあれば、特に光によって促進されることで酸素や環境中の酸化剤が酵素なしに酸化反応を起こすこともある。よって、チーズの熟成や保管の環境はチーズの最終的な風味に多大な影響を与える。

問題24. チーズの国、スイス

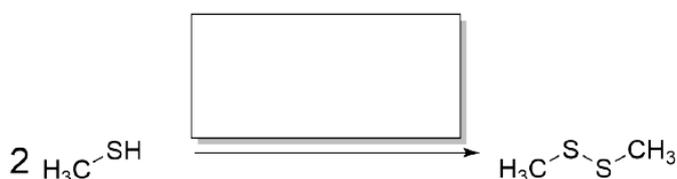
24.1 以下に示した反応は全て、チーズの熟成中に(直接的に、もしくは複数段階を経て)起こるものである。それぞれの反応について、酸化反応か、還元反応か、酸化還元反応でないか決定せよ。また、酸化還元反応の場合、全体の変化でいくつの電子が移動するか示せ。(訳注: 括弧内は、その物質がどのような風味につながるかを示す。)



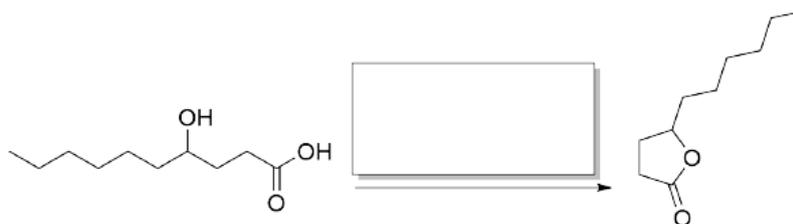
イソバレルアルデヒド(麦) → イソ吉草酸(チーズ)



ジアセチル(バッテリー) + アンモニア(リコリス)
→ テトラメチルピラジン(カビ・発酵)



メタンチオール(硫黄・腐敗) → ジメチルジスルフィド(ニンニク)



4-ヒドロキシデカン酸(石鹸) → γ -デカラクトン(桃)

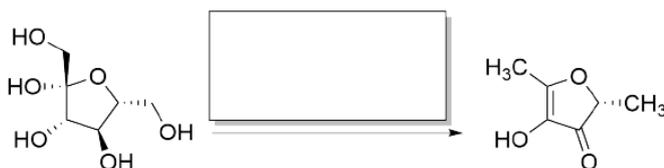


フルクトース(甘味) → フラネオール(苺)

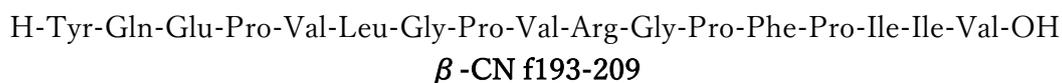
問題24. チーズの国、スイス

チーズの味の中で鍵となる要素の一つは苦味である。その中でも主要な物質はカゼイン類のタンパク質の酵素的加水分解から生じた疎水性のペプチドである。カゼインとチーズの関係はラテン語でチーズを意味する「caseus」という名称に既に現れている。

バランスのとれた味のチーズには、微量の苦味分子が不可欠である。しかし過剰に含まれてしまうと、味のバランスを崩し、あなたの料理経験を台無しにすることだろう。



β -カゼインのC末端の断片(β -CN f193-209とよぶことにする)は、チーズの製造過程においてアスパラギン酸プロテアーゼの一種であるキモシンが β -カゼインに作用することで生成する。 β -CN f193-209の配列は以下の通りである。



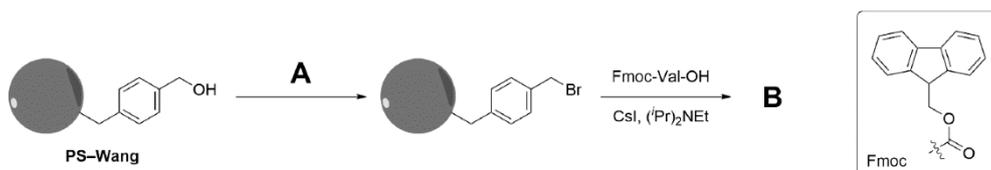
苦いペプチドである β -CN f193-209の含有量は質量分析法で定量化できるが、そのためには β -CN f193-209の標準溶液が必要である。この標準溶液は、Fmoc/^tBu法(訳注: Q23を参照)を用いたペプチド固相合成(SPPS)によって作ることができる。

24.2 ワングリンカーがついたポリスチレン(PS)樹脂(訳注: リンカーとは担体とペプチドを結ぶ部分のこと)は、C末端のカルボン酸でペプチドを担持させる際の標準的な担体である。最初のアミノ酸を担体に担持させるために、Wangリンカーをハロゲン化ベンジルに変換し、続いて保護されたアミノ酸と S_N2 反応を起こすようにする。適切な試薬**A**を選び、生成物**B**の構造を描くことで、ワング樹脂がFmoc-Val-OHを担持する以下の反応を完成させよ。

問題24. チーズの国、スイス

試薬A:

- AgOH, Br₂
- Br₂, hν
- CBr₄, PPh₃
- KBr, アセトン
- LiBr, H₃PO₂

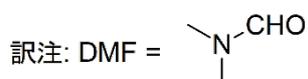
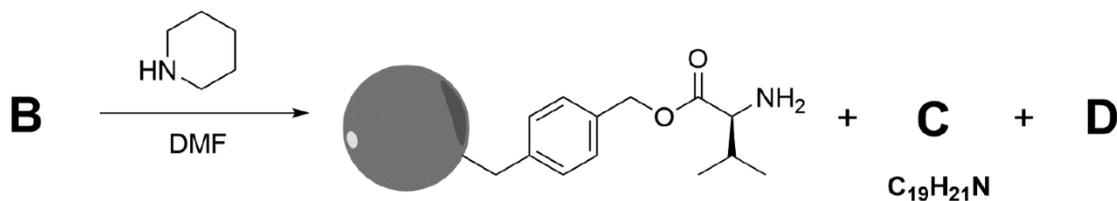


24.3 上記の反応におけるCsIの役割を以下から選べ

- 触媒 (ヨウ化物はカルボン酸塩より優れた求核剤で、かつ臭化物より優れた脱離基である。)
- イオン強度の増加(イオン性の化学種は反応途中に生成する電荷をもった中間体を安定化する。)
- 副反応の阻害剤 (弱酸性の塩は*i*Pr)₂NEtの塩基性を和らげ、Fmoc保護基の意図せぬ切断を防ぐ。)
- 可溶化剤 (Fmoc-Val-OHのセシウム塩はほとんどの有機溶媒によく溶ける。)
- 膨張剤 (電荷をもった化学種が樹脂内でπ-π相互作用と拮抗することで、全てのリンカーがよりアミノ酸に接触しやすくなる。)

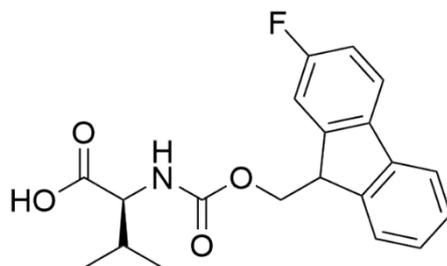
樹脂に最初のFmoc保護されたアミノ酸が担持された後は、SPPSではFmoc保護の脱保護とアミノ酸とのカップリングを繰り返す。Fmocと性質が異なる保護基で特定のアミノ酸を保護することで、望まぬ副反応を抑えることができる。

24.4 Fmocの脱保護は、20%ピペリジンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を作用させて行われることが多い。有機化合物の副生成物C及び気体の副生成物Dの構造を描け。



問題24. チーズの国、スイス

24.5 2-フルオロ-Fmoc [Fmoc(2F)]保護基の脱保護は、従来のようにFmoc保護基を20%ピペリジンのDMF溶液で脱保護する時に比べて速くなるか？遅くなるか？答えと最も適切な説明を選べ。



Fmoc(2F)-Val-OH

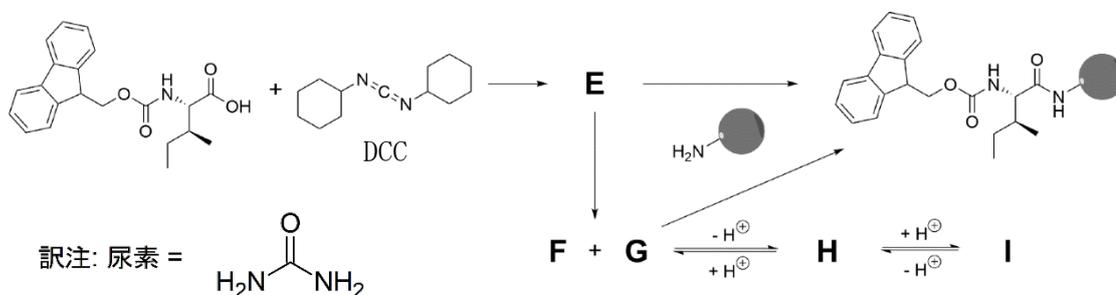
- 遅くなる、反応途中で生成するカルボカチオン中間体が電氣的に陰性なフルオロ基によって不安定化するため。
- 遅くなる、フルオロ基が立体的にピペリジンの接触を妨げるため。
- 速くなる、反応途中で生成するカルバニオン中間体が電氣的に陰性なフルオロ基によって安定化するため。
- 速くなる、フルオロ基がピペリジンに配位することで、隣接するフルオレニルメチル基の反応を促進するため。

24.6 ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)はペプチド合成において一般的なカップリング剤である。しかし、DCCを用いると、アミノ酸の α 炭素がエピマー化してしまう副反応が一般に起きる。

Fmoc-Ile-OHがDCCと反応してできる活性エステルEの構造を描け。

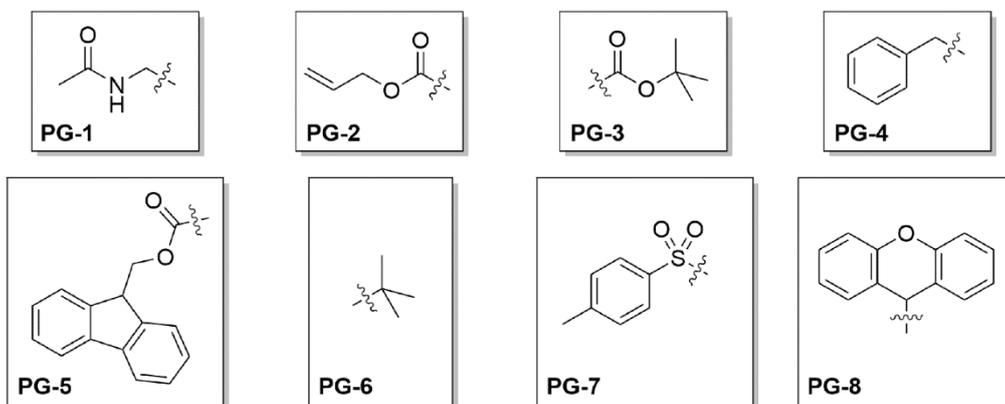
また、活性化されたイソロイシンのエピマー化反応について、中間体F-Iの構造を描け。

ヒント：Fは尿素の誘導体で、GとIは互いにジアステレオマーの関係にある環状中間体である。



問題24. チーズの国、スイス

24.7 β -CN f193-209の配列中のアミノ酸の中で、SPPS中に保護されるべき官能基を側鎖にもつものを示せ。それぞれのアミノ酸について、最も適切で、酸に弱い(9% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ で脱保護される)保護基を以下から選べ。注意: 同じ保護基を複数回選んでよい。

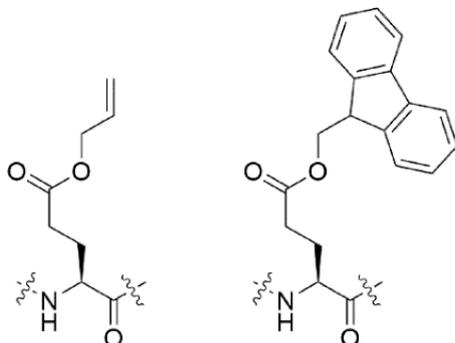


訳注: PG = 保護基

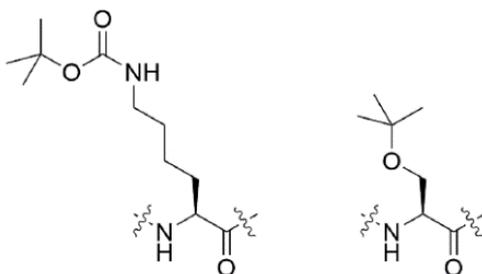
保護基の脱保護条件は様々である。「性質が異なる保護基」を用いることで、他の保護基を保ったまま選択的に特定の保護基を脱保護することができる。

問題24. チーズの国、スイス

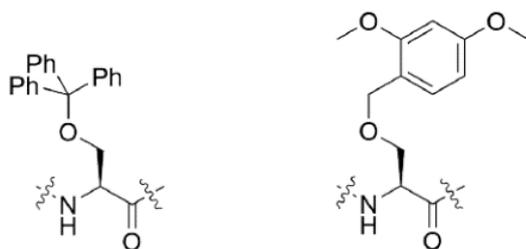
24.8 以下に示された条件で、片方の保護基のみが選択的に脱保護されるものを選び。また、その場合に脱保護される側の保護基を円で囲め。



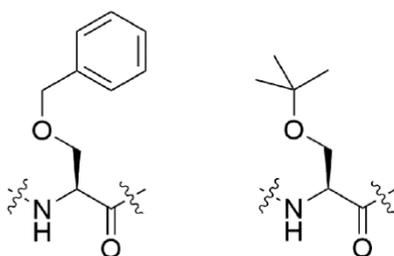
a. 脱保護の条件: 20 % ピペリジンのDMF溶液、15 分



b. 脱保護の条件: 95 % aq. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60分



c. 脱保護の条件: 1 % $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ の CH_2Cl_2 溶液、15 分

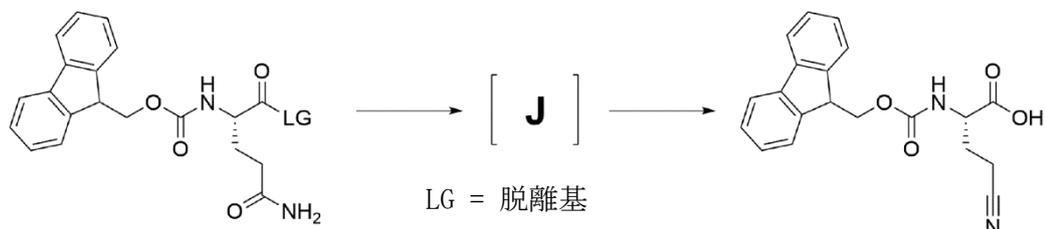


d. 脱保護の条件: H_2 (g), Pd/C, 60 分

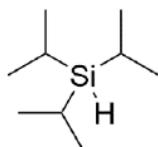
問題24. チーズの国、スイス

グルタミンがもつアミド基は不活性で、通常は側鎖の保護なしにアミノ酸とカップリングを起こすことができる。しかし、保護基をつけないと、カップリングの段階でアミド基の脱水が望まぬ副反応として起こることがある

24.9 以下の脱水反応における環状の中間体Jの構造を描け。



樹脂に担持されたペプチドが目的の長さになった後、95% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 2.5% H_2O , 2.5% トリイソプロピルシラン(TIS)の溶液を作用させることで、全ての保護基を切断すると同時にペプチドを樹脂から切り離す。少量の水とTISは、非常に強い酸性の脱保護条件で生じる望まぬ副反応によって、反応性の高い副生成物が発生することを防止するために添加される。



TIS

目的のペプチドは質量分析法(MS)で分析すると $m/z = 1881$ (プロトン付加体、 $\text{M} + \text{H}^+$)にシグナルを示す。もしペプチドを樹脂から切り離す際に $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, H_2O , TISの混合物ではなく純粋な $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ を用いた場合、 $m/z = 1937$ に副生成物のシグナルが現れる。

24.10 副生成物が生じる過程を説明し、副生成物として考えられる構造を少なくとも2つ描け。

SPPSが成功するかどうかは、繰り返される長い反応の中の各々の段階の収率に強く依存している。段階一つの収率があまり悪くなくても、繰り返されることで収率の低下を引き起こすかもしれない。

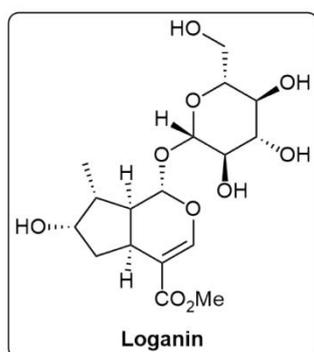
問題24. チーズの国、スイス

24.11 各段階の収率が以下のものであったと仮定し、 β -CN f193-209の収率を計算せよ。

- ・ 樹脂に担持: 90%, Fmoc保護: 90%, カップリング: 90%, 樹脂の切断: 90%
- ・ 樹脂に担持: 90%, Fmoc保護: 99%, カップリング: 97%, 樹脂の切断: 90%

問題25. リンドウの化学

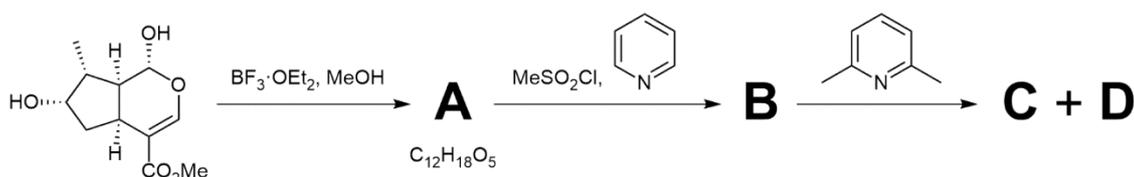
リンドウ(竜胆)は山地に生育する顕花植物で、紫色や鮮やかな青色のラッパ状の花を咲かせる。その根は、アルプスで生産されるリキュール(gentian liqueur)などの蒸留酒に特徴的な香りづけとして使用される。また、リンドウの根からは様々な天然化合物が見つかった。リンドウから単離されたロガニンはモノテルペン配糖体であり、構造が類似した一連のアルカロイドの生合成において起点となる。



ロガニン

- 25.1 ロガニンの全ての立体異性体の個数を計算せよ。また、糖の部分の立体異性を無視した場合に何個の立体異性体が存在するか答えよ。

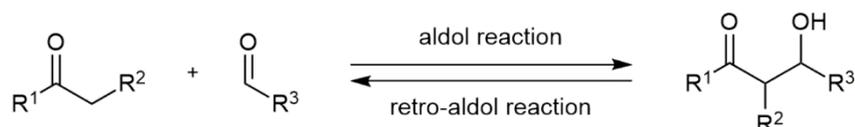
新たに単離された天然物の構造(特に立体構造)を同定するためには、特徴的な化合物データ(融点、旋光度、IRスペクトルなど)を構造既知の化合物のそれと比較することが定石である。ロガニンのアグリコン(非糖部分)をオレフィン**C**, **D**に変化し、文献既知のオレフィンと比較することで、自然界には上記の1種類の立体異性体しか存在しないことが確認された。



- 25.2 **A**から**D**に当てはまる構造を描け。この条件では、ヘミアセタールはエーテル化されやすいことを考慮せよ。

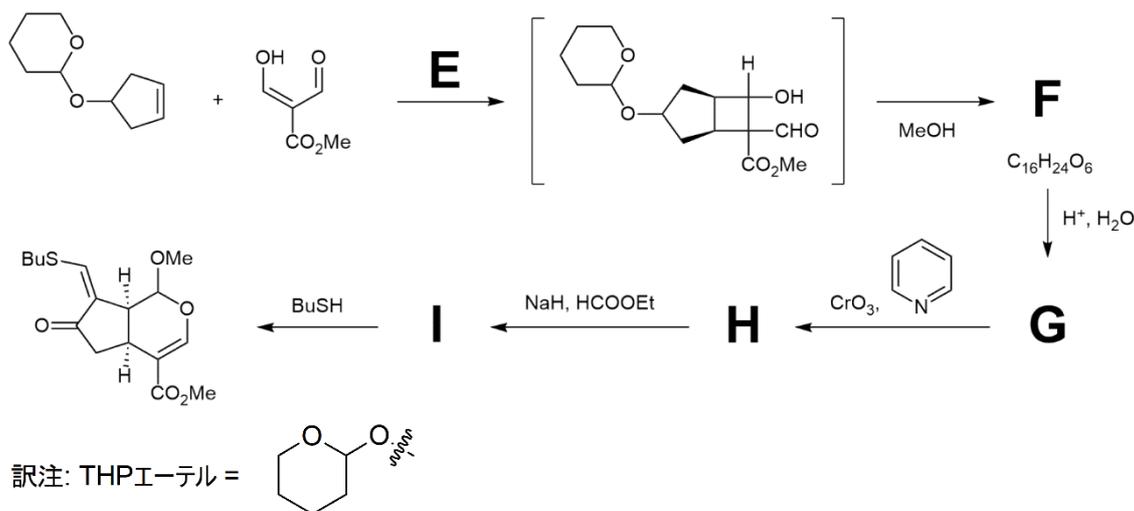
問題25. リンドウの化学

最初のロガニンの(形式)全合成はスイスの化学者であるジョージ・ビュッヒによって達成された。最初に[2+2]環化付加を行った後、中心の5/6縮環構造がレトロアルドール反応(アルドール反応の逆反応)によって形成された。



aldol reaction: アルドール反応、retro-aldol reaction: レトロアルドール反応

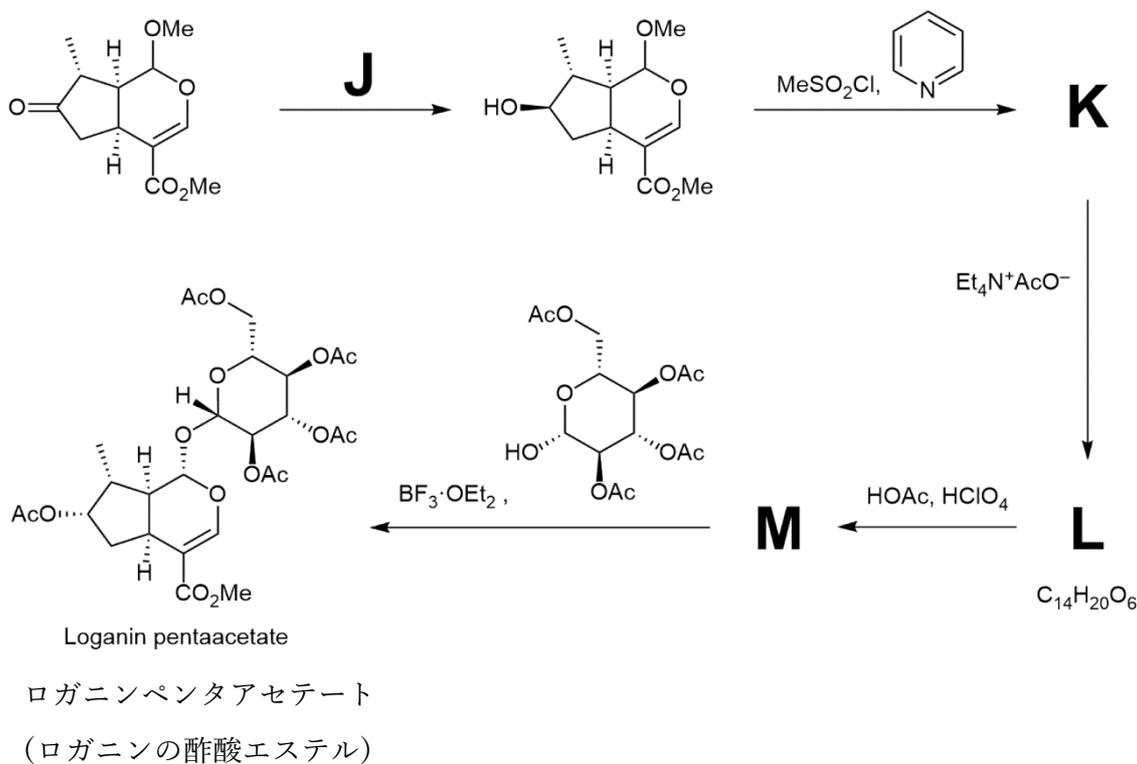
25.3 下のスキーム中に[]で示された中間体のレトロアルドール反応によって生じる中間体FからIの構造を描け。THPエーテルは酸性条件下で不安定であることを考慮せよ。



25.4 スキームに示されている2つの出発物質それぞれについて、適切なフロンティア分子軌道(FMO)を示し、反応の立体選択性を説明せよ。また、FMOを用いて、望みの変換を起こすために適切な反応条件Eを提案せよ。

ニッケル触媒を用いてチオエーテルを除去した後、Büchiらは以下に示す二環式のケトンを得た。その後5段階を経て目的のロガニンペンタアセテートを合成した。これは天然のロガニンから誘導された化合物と一致した。

問題25. リンドウの化学



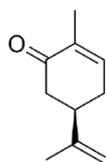
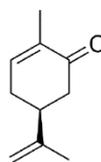
25.5 スキームに示した変換を起こすために適切な反応条件Jを提案せよ。また、KからMにあてはまる中間体の構造を描け。

問題26. 香りと香水の化学

導入:

香りのある物質の利用の歴史は長い。私たちの祖先は、ハーブやスパイスを料理の香りづけに使い、香油を薬や宗教儀式や、単に楽しむために用いてきた。カルボンは多くの精油に含まれるモノテルペンケトンである。カルボンはキラルな化合物で、(-)-カルボンと(+)-カルボンの両方が天然資源から単離されている。1841年にスイスの化学者であるエドゥアルト・シュヴァイツァー(Eduard Schweizer: 彼の名字からしてスイス人であることが伺える)が初めて(+)-カルボンをヒメウイキョウ(学名: *Carum carvi*)の種子油から単離し、これはカルボンの名前の由来となった。対して、(-)-カルボンはスペアミントオイルに高濃度で含まれている。

同じ分子の光学異性体が人間の嗅覚受容体に対して異なる生体応答を引き起こす例として、カルボンは最初に知られた化合物である。(-)-カルボンは典型的な甘いミントの香りがするが、その鏡像異性体である(+)-カルボンはキャラウェイシードのようにスパイシーなアロマの香りがする。

(-)-carvone
(spearmint)(+) -carvone
(caraway seeds)

carvone: カルボン、speamint: スペアミント、
caraway seeds: キャラウェイシード(香昧料)

26.1 立体化学を示す(+)及び(-)の意味を説明せよ。

26.2 カルボンの2つのエナンチオマーの絶対配置を、カーン・インゴールド・プレローグ(CIP)順位則を用いて決定せよ。

問題26. 香りと香水の化学

26.3 絶対配置と(+)及び(-)の記号の関係について正しいものを選べ。

- (R)体は必ず(-)である
 (S)体は必ず(-)である
 (R)体は必ず(+)である
 絶対配置と(+)及び(-)の記号に関係性はない

26.4 (+)-カルボンと(-)-カルボンの混合物があり、組成を決定したい。混合物(無溶媒)の比旋光度を計測した結果、 -23° であった。どちらのエナンチオマーが多く含まれているかを答え、*ee*を計算せよ(計算式は以下である)。(+)−カルボン(無溶媒)の比旋光度は $+61^\circ$ である。

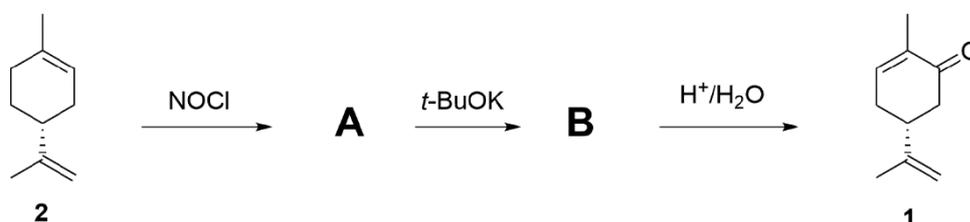
$$ee = \frac{(R - S)}{(R + S)}$$

26.5 カルボンの2つのエナンチオマーを分離するための適切な方法を選べ。

- 蒸留
 昇華
 キラルカラムクロマトグラフィー
 シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー

26.6 (+)-リモネン(2)から(-)-カルボン(1)の合成における中間体A, Bの構造式を描け。

ヒント: NOClはBrClのアルケンへの付加と同じ位置選択性で反応する。

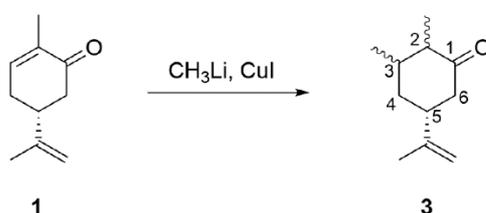


カルボンは食品・香料産業において様々に利用されているだけでなく、化学の分野でも重宝している。例えばキラルプール法(訳注: キラルな分子を原料にして他のキラ

問題26. 香りと香水の化学

ルな分子を合成する手法)に用いられる分子の一つとして、カルボンは複雑な天然物を全合成するうえで魅力的な出発物である。

- 26.7 (一)–カルボン(1)は求核剤と共役付加を起こす。例えば、ジメチル銅(I)リチウムと付加反応を起こして生成物3を与える。この反応で化合物3の立体異性体がいくつ生成するか答えよ。また、(2*R*,3*R*,5*R*)–体の最もエネルギーが低い立体配座の構造を描け。



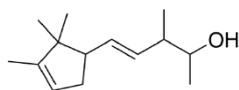
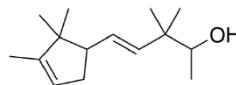
導入:

香水に使われる全ての香り成分が天然由来であるわけではない。実際、エルネスト・ボー(Ernest Beaux)という調香師は『シャネルNo.5』を創作し、『新しい香料を開発するには化学者の力を借りなければならない。香料の未来は主に化学者の手に委ねられている。』という言葉を残した。実際、香りと香水の産業(F&F industry)は数十億ドル規模の産業であり、世界有数の企業がスイスに拠点を置いている。

合成香料は通常小さな揮発性の親油性分子で、嗅覚の受容体と相互作用することによってにおいの感覚を誘発する。合成された各分子の香りは柑橘系、ハーブ系、樹木系、スパイス系、樹脂系、オリエンタル系、フローラル系の7酒類に分類される。

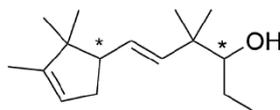
樹木系香料の例として、スイスの企業であるジボダン(Givaudan)とフィルメニッヒ(Firmenich)がそれぞれ製造するエバノール®とポリサントール®は、ともに強いビヤクダン(白檀)の香りを持ち、多くの香水に使用されている。

問題26. 香りと香水の化学

Ebanol[®]Polysantol[®]

Ebanol: エバノール、Polysantol: ポリサントール

さらに強い香りをもつ可能性のある新しい香料を開発するために、化合物**4**を合成し、それぞれの立体異性体について香りの特性を調べることにした。



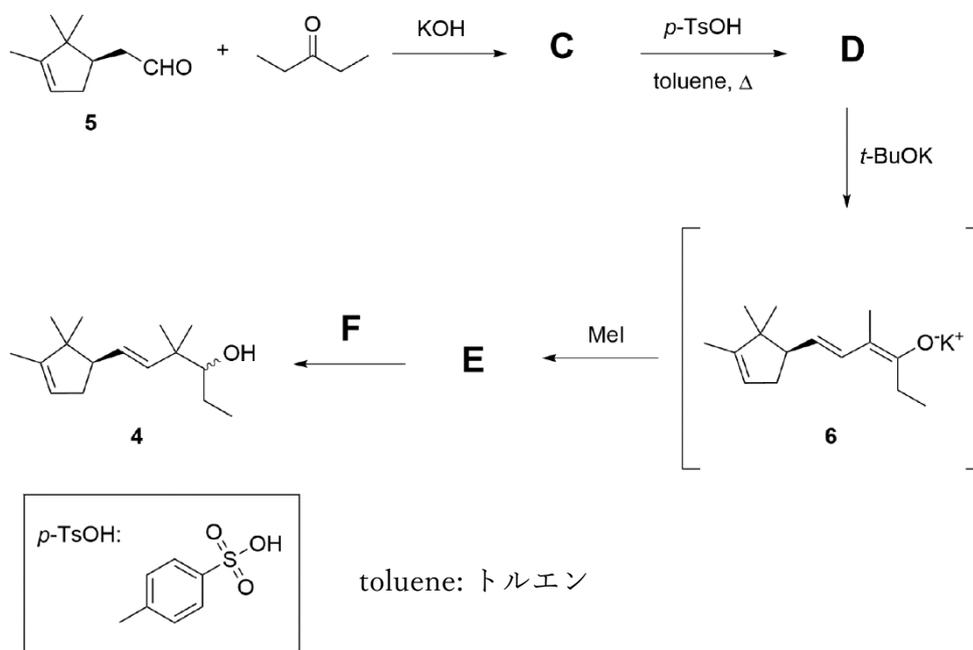
4

26.8 化合物**4**の2つの立体異性体の合成は光化学的に純粋な(*R*)-カンホレンアルデヒド(**5**)を出発物とする。**C**から**E**に当てはまる構造を描け。また、**F**として適切な反応条件を選べ。

条件**F**:

- LiAlH₄
- NaOH
- NaBH₄
- H₂, Pd/C

問題26. 香りと香水の化学

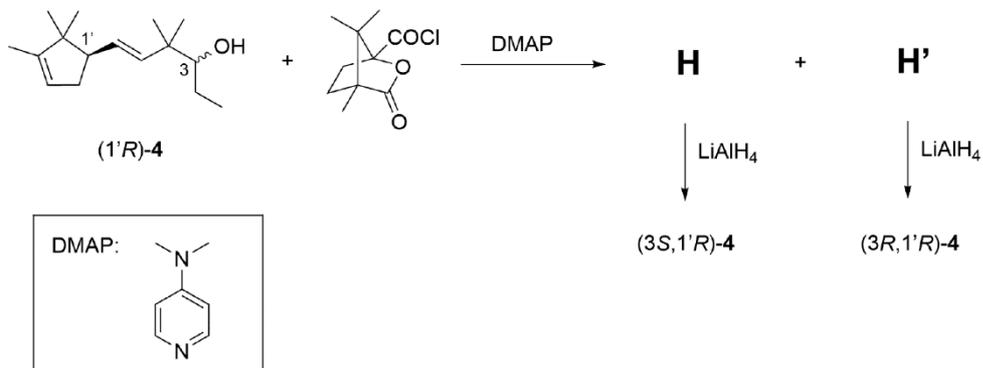


26.9 化合物CからDを合成する際、ディーン・スターク装置を用いて水を取り除き、平衡をDが生成するように傾ける。混合物から水を除去できる他の方法を選べ。

- モレキュラーシーブ3Aを加える
- 垂鉛粉末を加える
- 脱水トルエンを溶媒に用いる
- MgSO_4 (無水)を加える

26.10 生成物(1'*R*)-4は2つのジアステレオマーが55:45の比率の混合物として得られた。2つのジアステレオマーを分離するために、化合物(1'*R*)-4を対応するカンファン酸エステル誘導体に変換し、生成した2つのジアステレオマー(HとH')をカラムクロマトグラフィーで分離した。そしてそれぞれのエステルを還元することで、目的化合物4を純粋なジアステレオマーかつエナンチオマーとして得た。HとH'及び化合物4の両方の異性体の構造を、立体化学を考慮して描け。

問題26. 香りと香水の化学



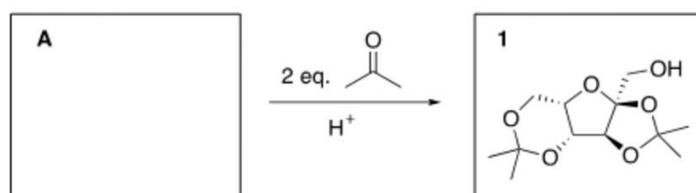
化合物4の2つのジアステレオマーを合成した後、最終段階としてそれらの香りを評価した。その結果、異性体(3*S*,1'*R*)-4の香りが最も強く、かつ最も実際の白檀に近いことが分かった。

問題27. ビタミンC

ビタミンC (L-アスコルビン酸) は人間が体内で合成することができない必須栄養素の一つであり、傷の治癒や抗酸化作用に関わるなど多くの生理学的役割を担っている。このビタミンCが不足すると、コラーゲンの形成が妨げられ、最終的に壊血病を引き起こす。壊血病の治療法を研究する中で、1912年にビタミンCが発見され、抗壊血病(“anti-scurvy”)の意からL-アスコルビン酸と名付けられた。また、1928年には単離が、1933年には初めて実験室での合成が達成された。その後まもなく、スイスの化学者であるタデウス・ライヒシュタイン (Tadeus Reichstein) がスイス連邦工科大学チューリッヒ校においてビタミンCの大量生産方法を開発した。

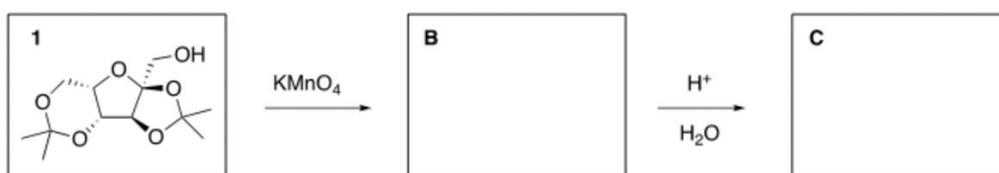
注：炭水化物の化学に関する詳細な知識は試験では想定されていない。この問題の目的は、立体化学の理解を深めることである。

27.1 このいわゆるライヒシュタイン法の合成中間体に α -L-ソルボフラノース (A) があり、酸性条件下で2等量のアセトンと反応させることで化合物 **1** に変換される。 α -L-ソルボフラノース (A) の構造を書け。



(脚注) 2eq. : 2等量

27.2 次の過程において、化合物 **1** は KMnO_4 と反応することで化合物 **B** を与える。この後、酸性水溶液中で加熱すると2-ケト-L-グルロン酸 (C) を与える。化合物 **B** 及び **C** の環状構造を書け。

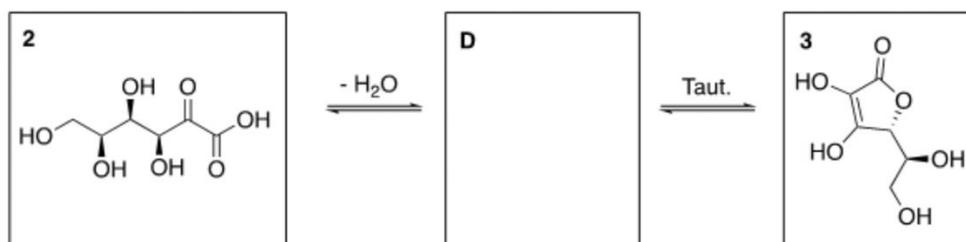


問題27. ビタミンC

27.3 この合成におけるアセトンの役割として正しいものを以下から選べ。

- (a) 保護基
- (b) 溶解性の向上
- (c) 配向基

27.4 最後に、2-ケト-L-グルロン酸 (2) が分子内エステル化を経てラクトン D を与え、続く互変異性化により L-アスコルビン酸 (3) が得られる。D の構造を書け。



(脚注) Taut.: 互変異性化

27.5 水溶液中における L-アスコルビン酸 (3) の pKa は 4.2 である。最も酸性なプロトンはどれか答えよ。また、同等の pKa を持つ官能基を示せ。

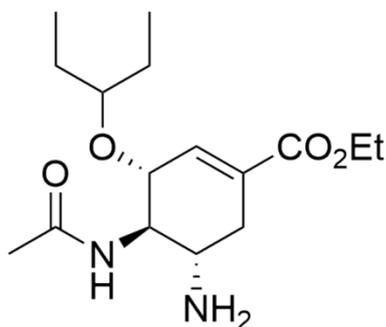
27.6 ビタミンC は生体内における重要な抗酸化物質であり、酸化されるとL-デヒドロアスコルビン酸 (E) となる。E の構造を示せ。

問題 28. 抗ウイルス剤「タミフル」

導入

オセルタミビルは、スイスの製薬会社ロシュが「タミフル」という商品名で販売している抗ウイルス剤である。オセルタミビルは、ノイラミニダーゼというウイルス酵素を阻害することで、ウイルスに感染されたヒトの細胞から新たなウイルス粒子が放出されるのを抑制している。タミフルはインフルエンザの治療と予防のために最も広く使用されている薬剤の一つで、2019年には米国で500万件以上処方された。オセルタミビル (1) の効率的かつ安全な大量合成法を開発するために、多くの研究室による広範な研究が行われてきた。ロシュ社が開発した12ステップの合成ルートでは、約35%の総括収率が得られている。この合成法では、もともとトウシキミから抽出することで得られ、今日では遺伝子組換え大腸菌から組み換え生産されている(-)-シキミ酸を出発物質としている。

2009年に林らはオセルタミビルの効率的かつ安価な合成ルートを開発した。彼らは3段階のワンポット合成により57%の総括収率でこの薬剤を合成した。

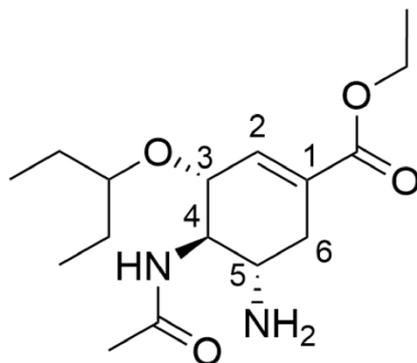


Oseltamivir (1)

(脚注) Oseltamivir : オセルタミビル

28.1 オセルタミビル (1) の C(4) の絶対配置を決定せよ。

問題 28. 抗ウイルス剤「タミフル」



1

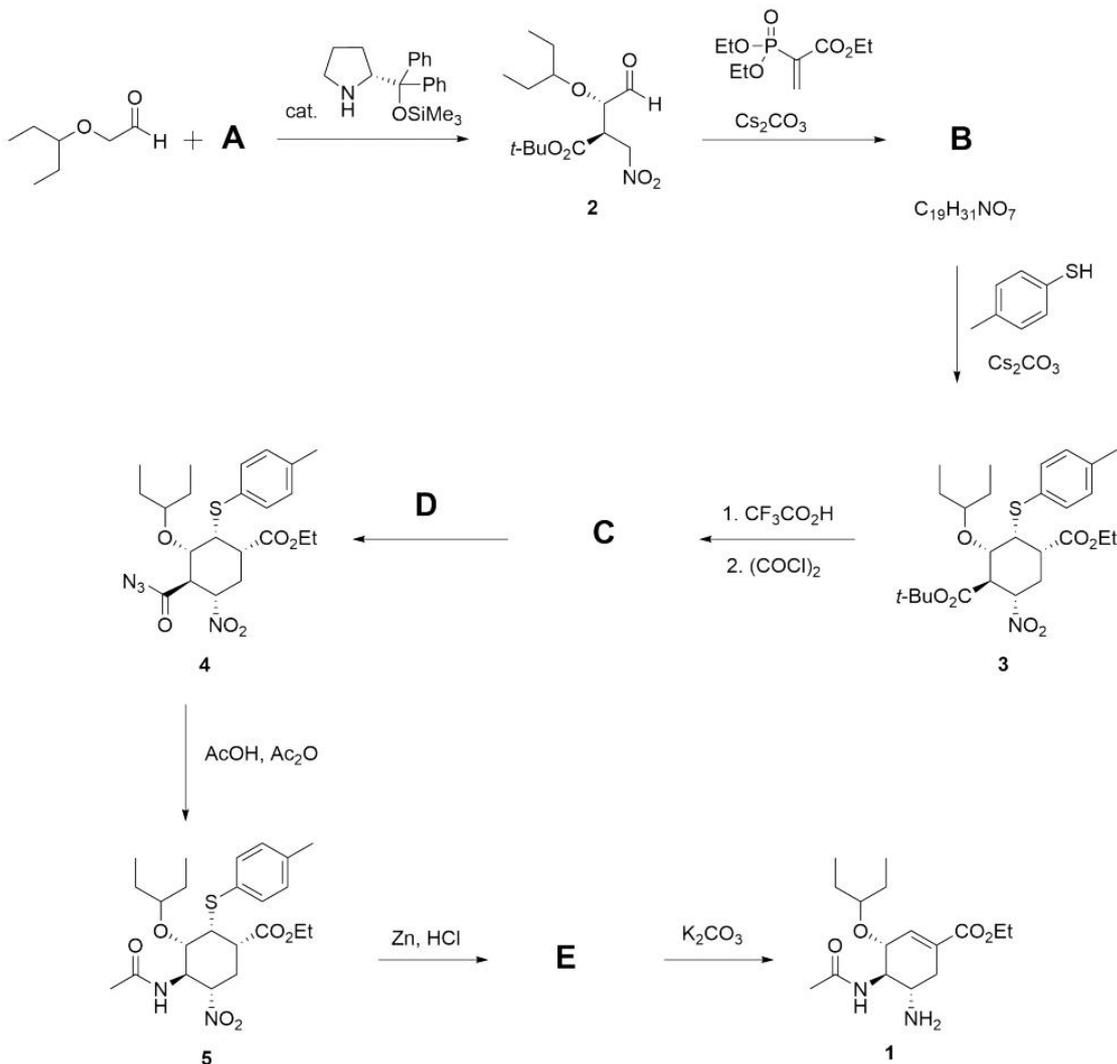
28.2 C(3)と C(4)上の置換基同士の関係として正しいものを下から選べ。

- cis*
- trans*
- syn*
- anti*

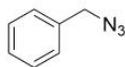
問題 28. 抗ウイルス剤「タミフル」

28.3 オセルタミビル (1) の合成において、化合物 **A-C**, および **E** に当てはまる構造を書け。また、**D** に適する試薬を選択肢から選べ。ただし、全ての化合物について立体化学を正しく明記せよ。

(注) 反応過程における立体化学モデルに関する知識は必要ない。立体化学は与えられた構造 **1-5** から推測することができる。



options for reagent **D**



NaN₃

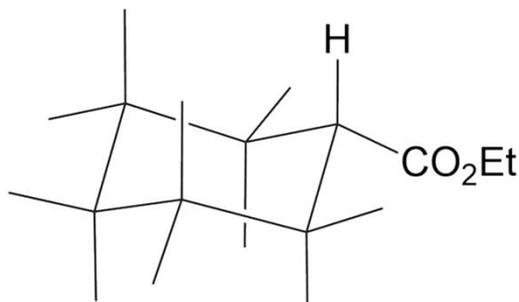
CH₂N₂

NH₃

(脚注) options : 選択肢

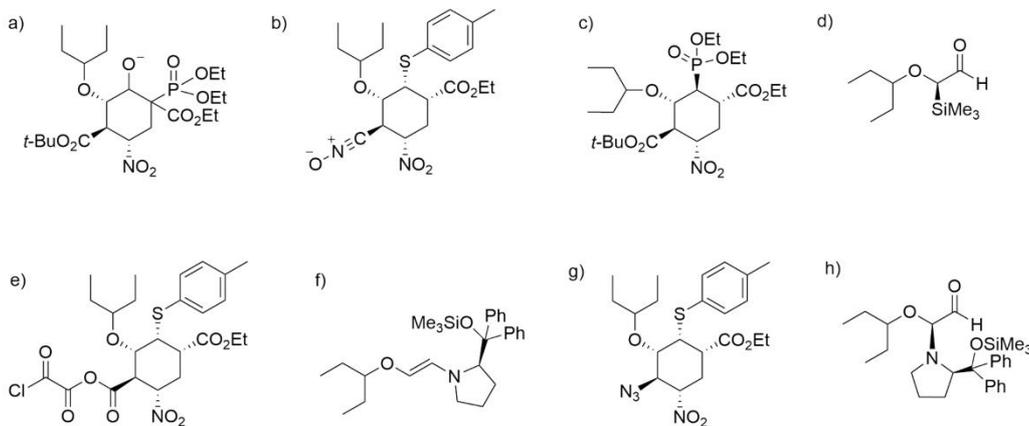
問題 28. 抗ウイルス剤「タミフル」

28.4 化合物 **3** のイス型構造を下のテンプレートを用いて示せ。



3

28.5 オセルタミビル (**1**) の合成において生成される中間体はどれか。正しいものすべてを選べ。

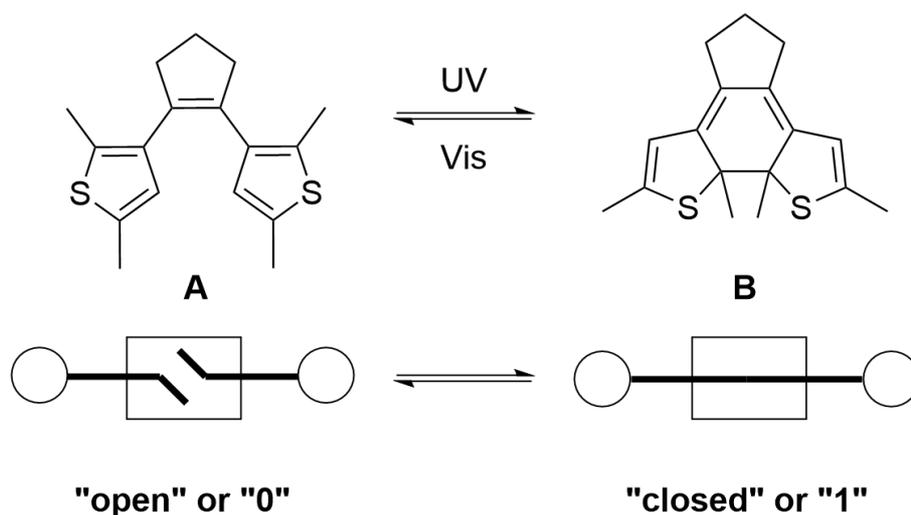


28.6 タミフルはプロドラッグ（訳注：体内で代謝を受けることにより活性をもつ化合物に変化する薬剤）であり、肝エステラーゼにより活性体であるオセルタミビルカルボン酸塩 **F** に変換される。**F** の構造を書け。

問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

スイスは高性能なクロノメーター（機械式時計）で有名である。このような一流の技術を駆使した高度な製品には、非常に小さな歯車やコンタクタ（接触器）が必要となる。しかし、これらのマクロな部品のサイズには自ずと限界がある。化学者たちは、ロジックデバイスや高機能な薬剤分子に利用できる、より小さなスイッチを研究する中で、技術者を凌ぐ方法を発見した。

分子スイッチとしてよく知られているのはジアリールエテン類であり、**A**はその単純な例である。**A**に紫外線を照射すると、電子環状反応により閉じた状態の**B**に切り替わる。論理的には、二進法で開いた状態の**A**が0を表し、**B**が1を表すことができる。**B**に可視光を照射すると逆反応が進行し、電子環状反応による開環で**A**を与える。



UV：紫外光、Vis：可視光

"open" or "0"：開いた状態またはゼロ、"closed" or "1"：閉じた状態または1

Aと**B**を相互変換する光化学反応は、1960年代にロバート・バーンズ・ウッドワード (Robert Burns Woodward) とロアルド・ホフマン (Roald Hoffmann) が定式化した包括的な規則に従う。電子環状反応に関与する軌道の対称性を考えることで、この規則を簡略化して、熱的あるいは光照射条件での反応の起こりやすさや、生成物の立体化学を予測することができる。

簡略化したウッドワード-ホフマン則を適用するには、まず反応に直接関与する電子数 (N_e) を数える必要がある。結合は2個の電子で構成されるので、この数は、出発物質において切断される結合の総和の2倍、あるいは生成物において新たに形成された

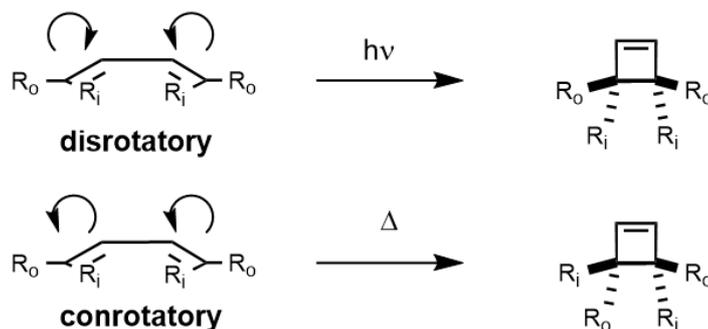
問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

結合の総和 (σ 結合と π 結合の両方) の2倍に等しい。続いて、以下の表と図からわかるように、閉環あるいは開環反応における回転方向は反応条件によって決まる。

π 電子数 (n は自然数)	条件	回転の向き
$N_e = 4n$	熱 (Δ)	同旋
$N_e = 4n$	光 ($h\nu$)	逆旋
$N_e = 4n+2$	熱 (Δ)	同旋
$N_e = 4n+2$	光 ($h\nu$)	逆旋

電子環状反応のウッドワード-ホフマン則

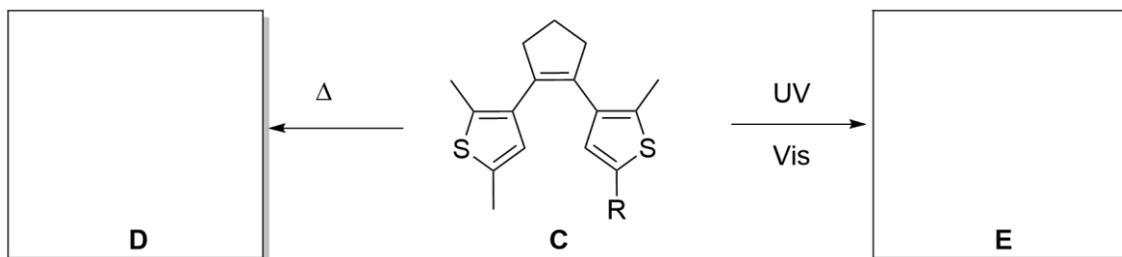
逆旋的な閉環では、新たにC-C単結合を形成する原子上の置換基は反対方向に回転する (すなわち一方は時計回りで他方は反時計回り)。一方、同旋的な閉環では、置換基は同じ方向に回転する (すなわち両方が時計回り、または両方が反時計回り)。開環反応の場合も同様である。ただし、時計回りと反時計回りの反応は同じ確率で起こり、通常は両方の立体異性体が等量生成する。



disrotatory : 逆旋的、conrotatory : 同旋的

- 29.1 ジアリールエテンAについて、光化学的な電子環状反応による閉環でBが生成する際に直接関与している電子数 (N_e) を答えよ。
- 29.2 Bが生成するとき、ウッドワード-ホフマン則に従うとジアリールエテン上のメチル基はどのように動くか (逆旋的か同旋的か) 答えよ。

問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン



29.3 化合物Cが熱あるいは光照射条件で環化した生成物DとEの構造式を、相対配置を明示して描け。

29.4 得られた構造DとE間の立体化学的關係を選べ (R = Me)。

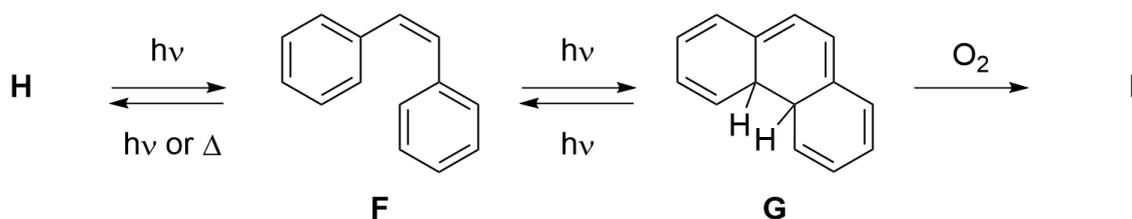
- ジアステレオマー
- エナンチオマー
- エピマー
- 構造異性体
- 配座異性体

29.5 R = Etの場合、熱および光化学条件下で生じ得る生成物の数を答えよ。

29.6 R = Etの場合の光化学的閉環で生じる生成物の立体化学的關係を選べ。

- ジアステレオマー
- エナンチオマー
- エピマー
- 構造異性体
- 配座異性体

データ記憶デバイスへの応用には、目的の光スイッチング反応の収率を低下させるような副反応がないことが望ましい。また、スイッチのサイクル安定性が高いこと、すなわち不可逆的な副反応を起こさないことが望まれる。



問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.7 スチルベン**F**と電子環状反応の生成物**G**から生じる可能性のある反応生成物**H**と**I**の構造を答えよ。

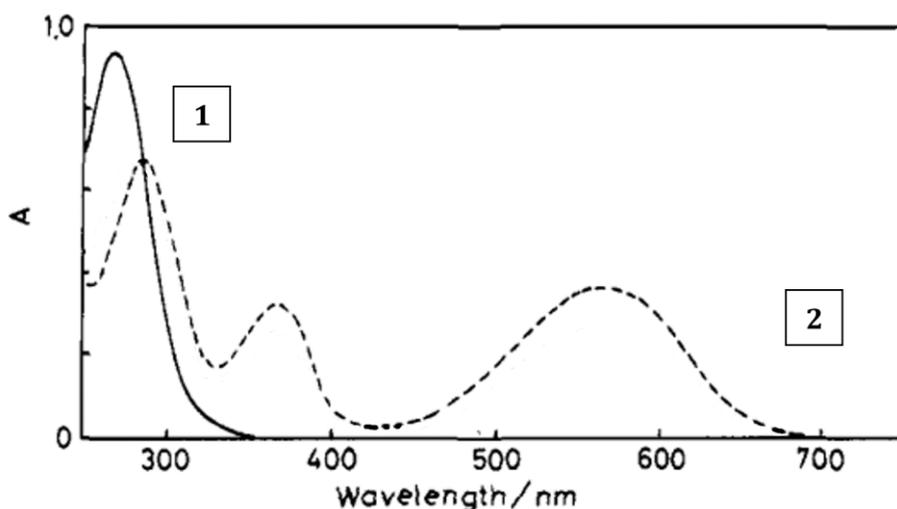
問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.8 **F**や**G**と同様の副反応を起こしにくくする**C**の優れた点として適切なものをすべて選べ。

- 水素原子の代わりにメチル基が存在すれば、不可逆的な酸化による多環式芳香族化合物の生成を防ぐことができる。
- メチル基があると分子量が増え、構造のエネルギーがより小さくなる。
- シクロペンテン骨格は*Z*体から*E*体への異性化を防ぐ。
- 水素原子の代わりにメチル基があると、親油性が向上する。

光スイッチング実験では、通常、熱力学的により安定な異性体に特定の波長の光を照射し、光化学的な異性化を誘起する。光スイッチング実験は可逆的であり、定量的に変換するには、出発物質と生成物のスペクトルの重なりが、照射する波長において十分に小さくしなければならない。これにより、光照射によって生成物が出発物質に戻ることがなくなる。照射波長でのスペクトルの重なりが大きいと、反応収率が低下し、異性体の平衡混合物となる。そこで、**A**から**B**への変換（紫外光）と**B**から**A**への逆反応（可視光）には、異なる波長の電磁波が使用される。

29.9 **A**と**B**の変換について当てはまる選択肢をすべて選べ（グラフのY軸のAは吸光度を表す）。

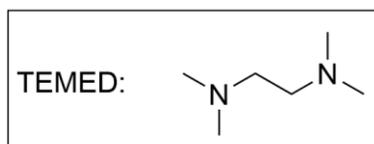
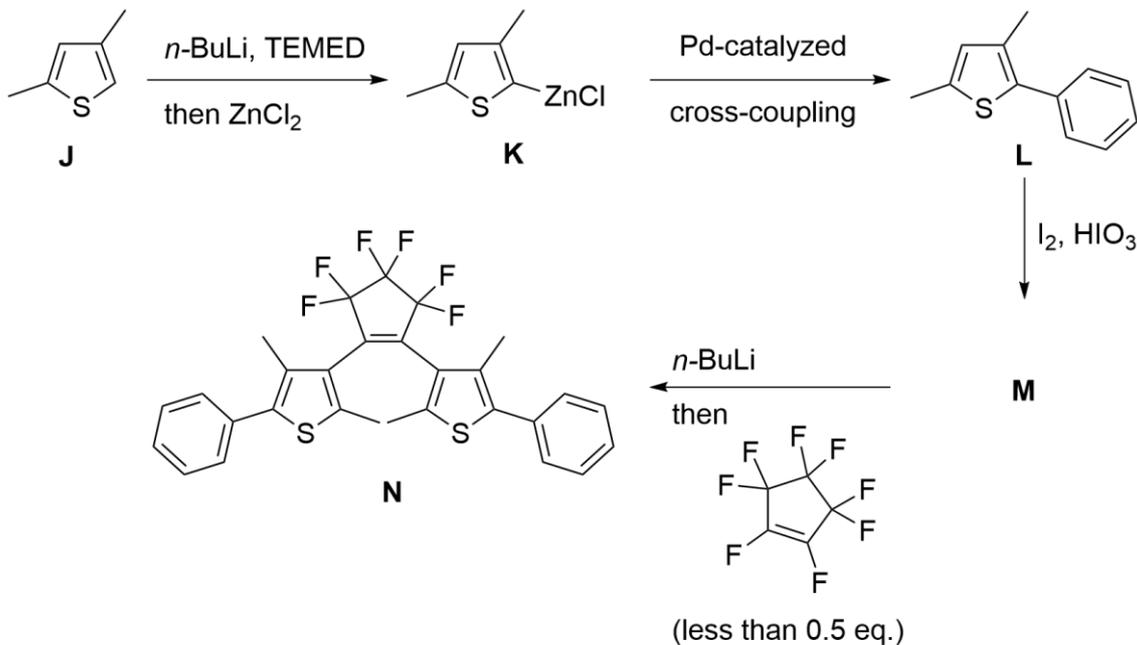


- A**と**B**の光スイッチングに関する極大吸収波長は $\lambda_{\text{MAX,A}} > \lambda_{\text{MAX,B}}$ である。
- A**と**B**の光スイッチングに関する吸収極大の波数は、 $\tilde{\nu}_{\text{MAX,A}} > \tilde{\nu}_{\text{MAX,B}}$ である。
- A**の吸収スペクトルは破線(2)で表される。
- B**の吸収スペクトルは実線(1)で表される。
- A**の吸収スペクトルは実線(1)で表される。
- B**の吸収スペクトルは破線(2)で表される。

問題.29 光スイッチとしてのジアリールエテン

29.10 BからAに変換するための適切な波長を見積もれ。

ジアリールエテンNは、九州大学の入江らによって、金属を用いる以下の変換で合成された。



then : 続いて、Pd-catalyzed cross-coupling : Pd触媒クロスカップリング

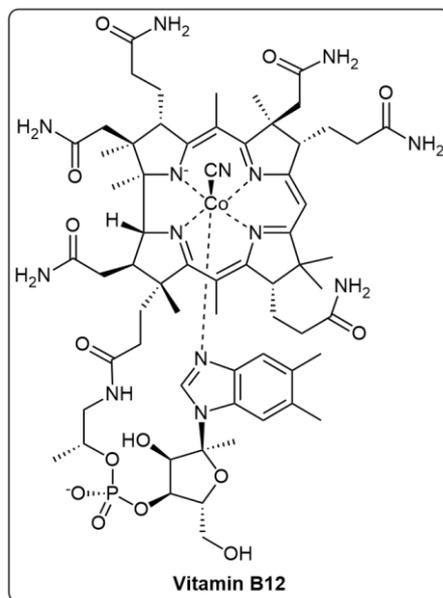
less than 0.5 eq : 0.5当量以下

29.11 KからLに変換するための試薬と触媒を提案せよ。

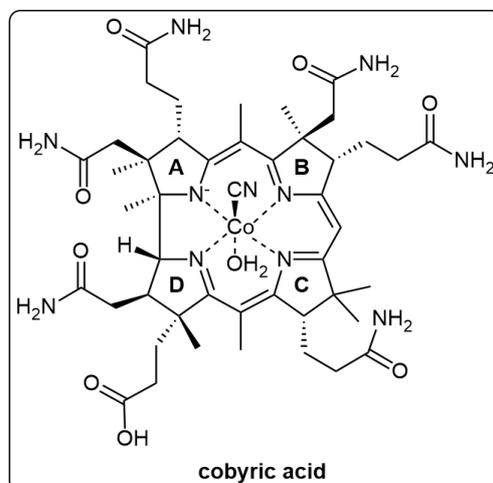
29.12 中間体Mの構造を示せ。

29.13 J→K、K→L、M→Nの各過程について、有機金属化合物の役割を選べ。

- 脱プロトン化とトランスメタル化
- 金属触媒クロスカップリング反応
- ハロゲン-金属交換
- 化学量論量の遷移金属による酸化
- 金属触媒によるオレフィンのクロスメタセシス反応

問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究vitamin B12 : ビタミンB₁₂

ビタミンB₁₂は、コバラミンとも呼ばれ、代謝に関与する水溶性ビタミンの一種である。ビタミンの中で構造が最も複雑であり、人間にとって、動物由来の食品またはサプリメントから摂取しなければならない唯一のビタミンでもある。ビタミンB₁₂の構造は、ヘムに含まれるポルフィリン環に似たコリン環が基本骨格となっている。生化学的には、コバルト中心は2電子および1電子の還元プロセスに関与し、+1、+2、+3の酸化状態の間を行き来するため、ビタミンB₁₂は様々な化学反応に関与している。この分子の完全な化学構造は、1956年にドロシー・ホジキン (Dorothy Hodgkin) によって結晶学的データに基づいて決定された。この研究および結晶学への貢献により、彼女は1964年にノーベル化学賞を受賞した。ビタミンB₁₂の直接的・間接的な研究に関して、これまでに5人がノーベル賞を受賞している。



cobylic acid : コビリン酸

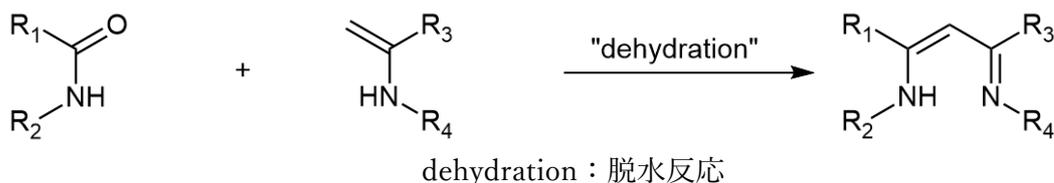
問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究

ビタミンB₁₂の最初の全合成は、1973年にハーバード大学のロバート・バーンズ・ウッドワード (Robert Burns Woodward) のグループとスイス連邦工科大学チューリッヒ校 (チューリッヒ工科大学: ETH) のアルバート・エッセンモーザー (Albert Eschenmoser) のグループにより共同で達成され、今でも有機合成の古典的偉業の1つとなっている。1960年にETHのグループが研究を開始し、その後1961年にハーバード大学でも開始され、1965年以降は共同で進められた。この共同研究には、数か国から集まった91人の博士研究員と12人の博士課程の学生が参画した。その過程で、彼らは驚異的な合成を達成しただけでなく、その後発展するいくつもの新分野を開拓した。ウッドワード-ホフマン則は、その中でも最も有名なものであろう。さらに、1972年以降も散発的な合成研究は行われているものの、エッセンモーザーとウッドワードの合成は、現在でも完成した唯一の (形式的な) 全合成である。

エッセンモーザーの sulfide contraction

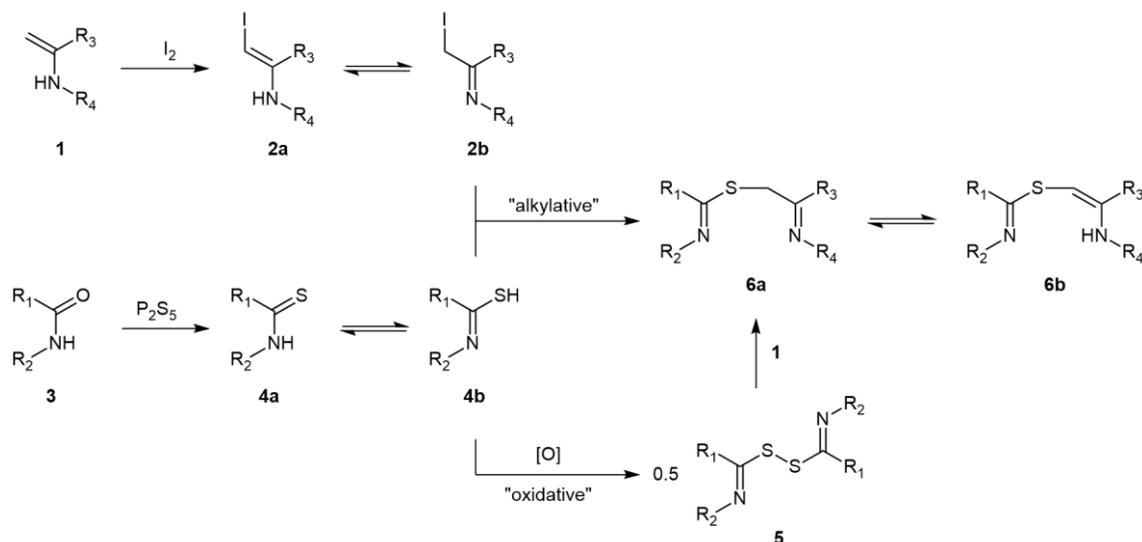
(訳注: sulfide contractionには定着した日本語訳がないため原文のまま表記する。以下の説明にあるように、スルフィドから硫黄原子を除去して結合を“収縮” (contract) させる反応を指す)

ETHのエッセンモーザーのグループは、B/C環フラグメント (訳注: コビリル酸の構造式中で各5員環に振ってあるA/B/C/Dの記号に対応する) の構築の際に、5員環フラグメントどうしを炭素で連結する次のような仮想的な反応を想定した。



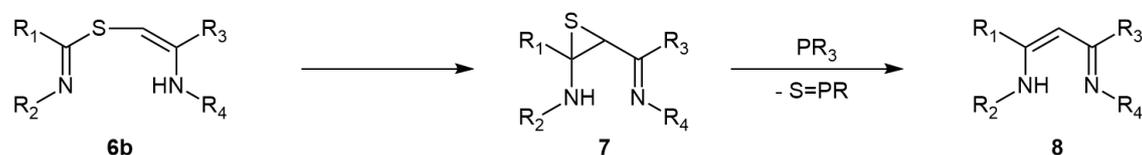
アミドとエナミンはそれ自体ではこのようには反応しないが、研究者たちは、全体として同じ変換になるような方法を考案した。

問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究



alkylative : アルキル化反応、oxidative : 酸化反応

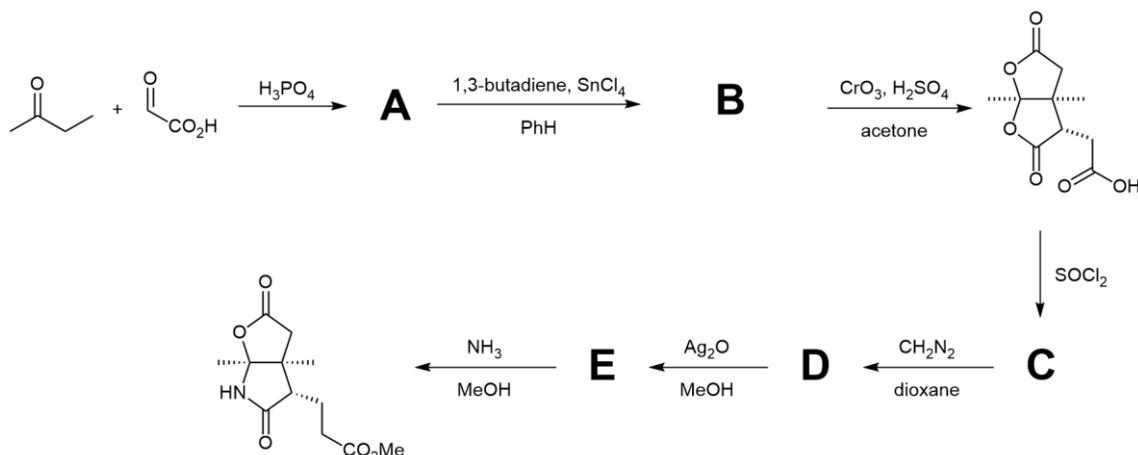
まずアミド**3**をより反応性の高いチオアミド**4a**に変換し、次に**2b**によるアルキル化によって、もしくは酸化により**5**を経て**6a**を得る。互変異性の後、リン試薬で硫黄を引き抜くことで目的生成物**8**が得られる。



エッシェンモーザー-sulfide contractionは、ビタミンB₁₂の大環状構造の構築に極めて重要な役割を果たした。

問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究

A/B環フラグメントは以下のステップで合成された（問題30.1～30.6では生成物の立体化学は考えなくてよい）。

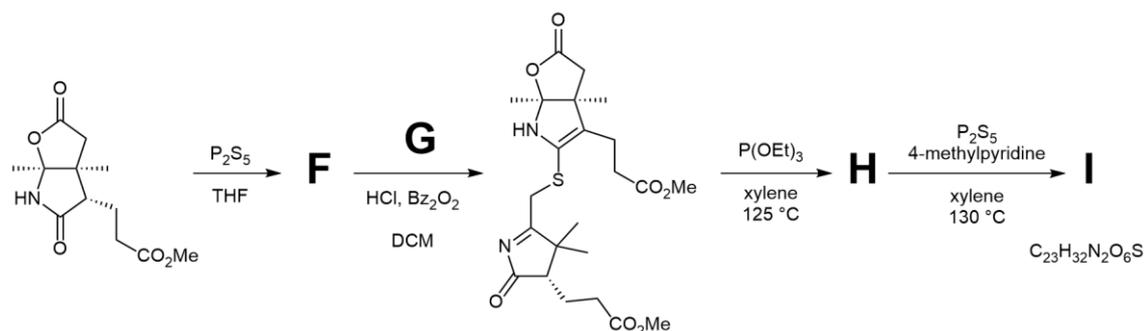


1,3-butadiene : 1,3-ブタジエン、acetone : アセトン、dioxane : ジオキサン

30.1 中間体AからEの構造を示せ（ヒント：Bから次の中間体への変換は、オゾン分解と続く酸化的後処理など別の条件でも可能）。

30.2 AからBが得られる反応名を答えよ。また、この反応におけるSnCl₄の役割を説明せよ。

その後、エッシェンモーザー-sulfide contractionを利用して、IのA/B環部の構築を完了した。

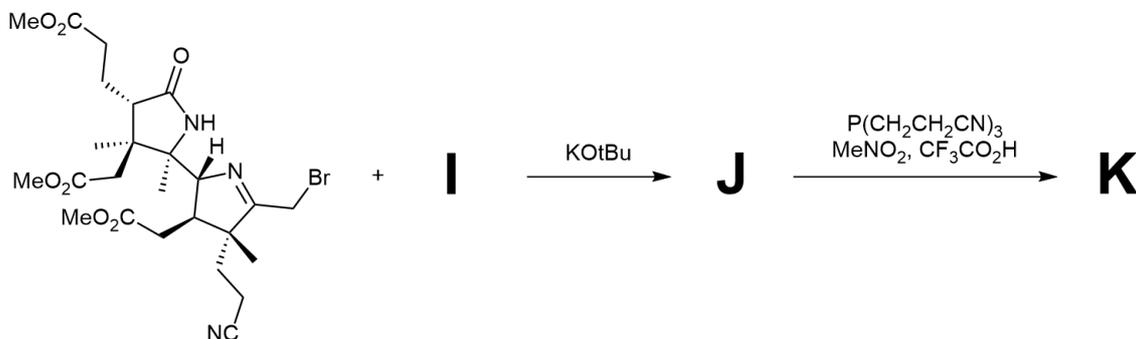


xylene : キシレン、4-methylpyridine : 4-メチルピリジン

30.3 FからIの構造を答えよ。

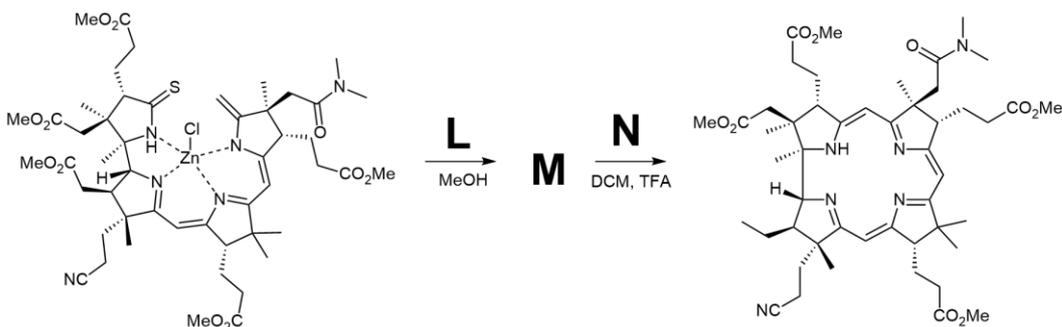
問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究

同様にしてC/D環部を含むフラグメントを構築した後、両フラグメントを連結した。



30.4 中間体**J**と**K**の構造を答えよ。

閉環後の最終中間体はコビリル酸に容易に変換できる。そこからビタミンB₁₂への変換は分解反応の研究によって既に知られていたため、これで全合成が完了した。閉環反応の合成ステップを以下に示す。



30.5 条件**L**および**N**として適切なものを提案せよ。また中間体**M**の構造を描け。

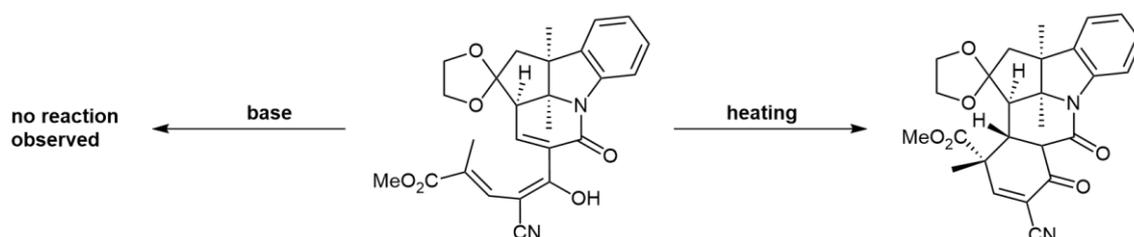
30.6 条件**L**において ZnCl_2 の役割を述べよ。

問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究

フロンティア分子軌道

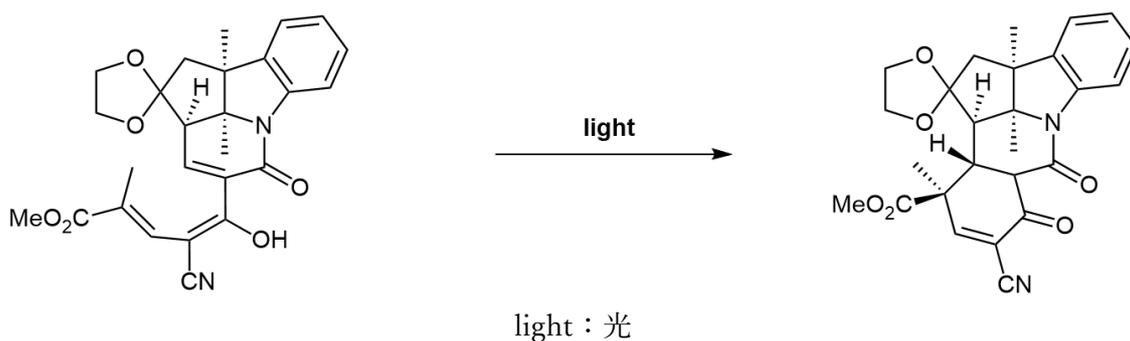
ハーバード大学のウッドワードのグループは、コビリン酸の環構築において別のルートを検討していた際、A環部を合成するために次のようなマイケル反応を試みた。しかし、塩基性条件下では反応は全く進行しなかった。

この化合物（訳注：スキーム中央の出発物質）の融点を測定しようとしたところ、目的の結合形成が観測されたが、新たに生成した四級炭素は目的とは異なる立体化学となっていた。



base : 塩基、heating : 加熱、no reaction observed : 反応は何も起こらなかった

ウッドワードはこう言っている。「しかし研究が進むにつれて、立体化学に関する予想がまったくの間違いであったことが明らかになってきた。本当にジレンマに陥っていた。最先端の理論に照らしてこの状況を非常に注意深く分析したにもかかわらず、全然違う結論に達してしまった。私は愕然とした」。明らかに、当時の理論は実験結果を合理的に説明するためには十分でなかった。さらにやっかいなことに、光照射下では逆のジアステレオマーのみが生成した。



これらの観測結果を合理的に説明するために、ウッドワードはロアルド・ホフマン (Roald Hoffmann) とともにウッドワード-ホフマン則を開発した。似たような方法として、福井謙一が独自に開発した、いわゆるフロンティア分子軌道 (FMO) 理論があり、こちらのほうがより使い勝手がよい。

問題.30 ビタミンB₁₂に関する研究

- 30.7 上記のモデル反応として(2*E*,4*Z*,6*E*)-オクタ-2,4,6-トリエンのフロンティア軌道を描け。
- 30.8 反応が進行するには、軌道が同位相のローブどうしで重なる必要がある。このことから、上記の熱反応で生成したジアステレオマーを説明せよ。また、この反応が逆旋的か同旋的か述べてよ。
- 30.9 電子環状反応で熱と光を用いた場合に生成物の立体化学が異なる理由を、フロンティア軌道理論を用いて説明せよ。