

Chemistry for Life,
Chemistry for better Life



Theoretical Test



2006. 7. 7
Gyeongsan, Korea

注意事項

- 解答用紙の全ページに「氏名」と「コード番号」を記入する。
- 試験時間は5時間。試験終了を告げたとき、ペンを置かない者は0点になる。
- 答えと計算は指定された枠内に書くこと。
- ペンと電卓は、机上に置いてあるものだけを使うこと。
- 問題用紙は22枚、解答用紙は19枚ある。
- 参照用に英語版も用意してある。
- トイレに行きたいときは監督者の許可を得る。
- 試験終了時には、問題用紙と解答用紙をすべて封筒に入れ、封をする。
- 指示があるまで着席して待つこと。

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

物理定数と有用な公式

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

ファラデー定数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

標準状態の圧力: $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

標準状態の温度: $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$

アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

真空中の光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad Q = (\text{生成物の濃度の積} \div \text{反応物の濃度の積})$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ K}) \times C_p \quad (C_p = \text{定数})$$

アレニウスの式 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$

ネルンストの式 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$

Beer-Lambert の法則 $A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon cd$

円柱の体積 $V = \pi r^2 h$

球の表面積 $A = 4\pi r^2$

球の体積 $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

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

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$$

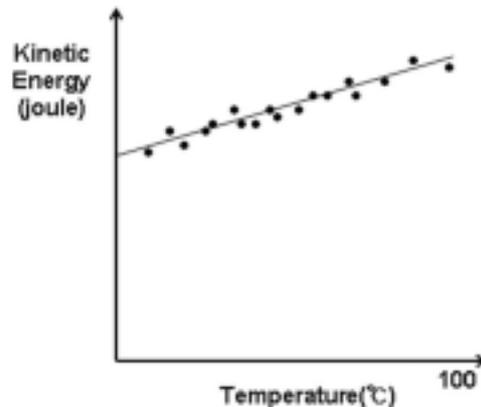
1. アボガドロ数

(5 pts)

27 °C で気体のアルゴン中に球状の水滴が分散している。水滴は、1個の直径が 1.0ミクロン (1.0 μm) で、アルゴン分子と衝突を繰り返す。水滴どうしの衝突は起きないとする。水滴の平均速度は、27 °C で 0.50 cm/s だった。水滴の密度は 1.0 g/cm³ である。

1-1. 27 °C で水滴がもつ平均運動エネルギー ($mv^2/2$) を計算せよ。半径 r の球の体積は $(4/3)\pi r^3$ と表される。

温度が変わると、水滴のサイズも平均速度も変わる。温度 0 °C~100 °C で水滴 1 個の運動エネルギー (Kinetic Energy) を測ったところ、温度に対して直線的に変わった (下図)。この直線関係は、0 °C 以下でも保たれる。



熱平衡の状態では、どんな質量の粒子も平均運動エネルギーが等しい (エネルギー等分配の法則)。

体積が一定の場合、アルゴン (原子量 40) の比熱容量は 0.31 J / (g · K) である。

1-2. 理想気体の法則も気体定数もボルツマン定数も使わずに、アボガドロ数を計算せよ。

2. 水素の検出

(5 pts)

水素は宇宙に満ちている。生命活動も水素のおかげで営まれる。

2-1. 宇宙には約 10^{23} 個の星がある。どの星も太陽（半径 70万 km；密度 1.4 g/cm^3 ；質量組成比が水素 3/4、ヘリウム 1/4）と同じだとする。全宇宙の星に存在する陽子の総数を見積もれ。

1920 年代にペインは、星の光のスペクトル分析から、ほとんどの星で最大量を占める元素は水素だと見つけた。

2-2. 水素原子内の電子エネルギーは、電子と陽子が無限に離れたときを 0 に決めれば、 $-C/n^2$ と表される (n は主量子数と呼ぶ自然数。 C は定数)。 $n = 2 \rightarrow n = 3$ の電子遷移（バルマー系列に現れる波長 656.3 nm の吸収線）を検出するには、まず、水素原子の基底状態にあった電子を $n = 2$ の励起状態に上げる必要がある。星が出す光に現れる吸収線のうち、 $n = 1 \rightarrow n = 2$ の遷移を表す線の波長を計算せよ。

2-3. ウィーンの法則によれば、絶対温度 T の黒体が出す光の強さが最大になる波長を λ としたとき、 $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$ の関係が成り立つ。水素原子の $n = 1 \rightarrow n = 2$ 遷移に相当する波長で強さが最大になるような黒体放射をしている星の表面温度を計算せよ。

水素原子の基底状態は、陽子の磁気モーメントと電子の磁気モーメントが働き合う結果、2 本のエネルギー準位をもつ。1951 年にパーセルは、星間空間にある水素原子のエネルギー間の電子遷移（超微細レベル間遷移）を表す振動数 1420 MHz ($1.42 \times 10^9 / \text{s}$) のスペクトル線を観測した。

2-4. 星間空間の水素原子は、星の光では電子励起されない。しかし、宇宙に存在し、絶対温度 2.7 K に相当する「背景放射」は、超微細レベル間の遷移を引き起こす。振動数 1420 MHz に放射のピークをもつ黒体の温度を計算せよ。

2-5. ウィーンは、希薄な水素に放電して水素イオンをつくり、 e/m (電荷/質量) 比を求めた。その値は、調べた気体のうちで最大だった。1919年にはラザフォードが、窒素原子 (^{14}N) にアルファ粒子 (^4He) をぶつけて水素イオンをつくり、それをプロトン (陽子) と名づけた。解答用紙の () 内を埋めよ。

3. 星間物質の化学

(5 pts)

星間空間では、ちり（氷粒子）の表面で進む不均一反応から分子が生まれる。氷粒子の表面で H 原子と C 原子が結合し、CH ができるでしょう。できた CH は、氷粒子の表面から脱離するか、表面上を移動しながらさらに吸着 H 原子と反応し、CH₂、CH₃ などをつくる。

分子は、居場所からどれほど激しく「ジャンプ」するかで、表面を永久に離れたり（脱離）、表面上の別の場所にまた着地したりする。脱離の速さも、表面移動を生むジャンプの速さも、アレニウスの式

$$k = A \exp(-E/RT)$$

に従う。ここで k は脱離や移動ジャンプの速度定数、 A は 1 秒間のジャンプ回数、 E は現象それぞれの活性化エネルギーを表す。

3-1. 氷粒子からの CH の脱離は、一次反応とみてよい。 $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 、 $E_{\text{脱離}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ として、CH が温度 20 K の氷粒子の表面にとどまる平均時間を計算せよ。

3-2. 氷粒子の表面でジャンプを繰り返す 1 個の CH 単位が、ある位置から出発し、氷粒子の真裏に達するまでの最短時間 t を見積もろう。表面移動の活性化エネルギーは $E_{\text{移動}} = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、氷粒子は半径 0.1 μm の球だとする。CH は、1 回のジャンプで横方向に 0.3 nm だけ進む。考察の過程を書いたうえで、正しい答えを次の (a)~(e) から一つ選べ。

- (a) $t \leq 1$ 日 (b) 10 日 $\leq t \leq 10^2$ 年 (c) 10^3 年 $\leq t \leq 10^6$ 年
(d) 10^7 年 $\leq t \leq 10^{10}$ 年 (e) $t \geq 10^{11}$ 年

3-3. 一酸化炭素 CO が H₂ と結合してホルムアルデヒド H₂CO になる反応を考える。金属触媒の表面では活性化エネルギーが 20 kJ mol⁻¹ となり、温度 300 K のとき、反応点 1ヶ所あたり毎秒 1 分子のホルムアルデヒドが生成する。同じ反応が 20 K で進めば、反応点 1ヶ所あたりのホルムアルデヒド生成速度はいくらになるか見積もれ。

3-4. 次の文章のうち、正しいものの組み合わせを、下の選択肢から一つ選べ。

(a) 氷粒子の表面にある CH のほとんどは、表面移動で別の反応物に出会う前に、表面から脱離する。

(b) 星間空間にある氷粒子は、単純な分子が複雑な分子に変化するのを助ける。

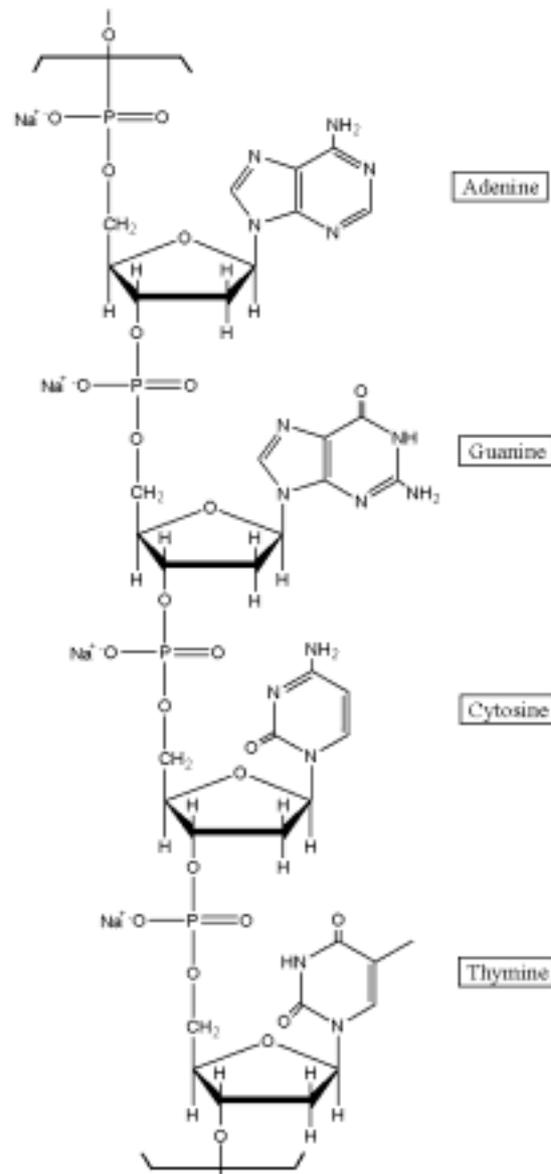
(c) 宇宙の年齢（約 1×10^{10} 年）の間に、ある化学反応が氷粒子の表面（温度 20 K）で十分な速さで進むには、活性化エネルギーがゼロか、ゼロに近い必要がある。

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

4. DNAの化学

(5 pts)

4-1. 1944年、Oswald Avery は遺伝物質を単離し、元素分析によってそれがデオキシリボ核酸のナトリウム塩であることを示した。DNAの部分構造を下に示す。式量は1323.72である。



DNA 中には四種類の塩基が等量ずつあると考えると、P 原子一個あたりの H 原子の数を答えよ。また、DNA を元素分析した場合、H の質量百分率の計算値を有効数字 3 桁で求めよ。

4-2. **Chargaff**はDNAを分解して塩基を抽出し、**UV**吸収測定でそれぞれの濃度を求め、**Beer-Lambert**の法則を使ってモル濃度を算出した。その結果、塩基のモル比は次の値だった。

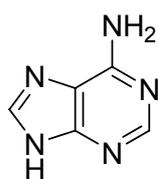
$$\begin{array}{ll} \text{アデニン/グアニン} = 1.43 & \text{チミン/シトシン} = 1.43 \\ \text{adenine / guanine} & \text{thymine / cytosine} \\ \text{アデニン/チミン} = 1.02 & \text{グアニン/シトシン} = 1.02 \end{array}$$

Chargaffの発見は、DNA中の塩基が対になって存在している可能性を示していた。**Watson**と**Crick**は1953年の**Nature**誌に掲載された記念すべき論文で次のように記した。「我々の提案した対形成説が、遺伝物質の複製機構を示唆するものだとわかる。」

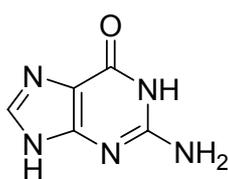
DNA中に存在する二組の塩基対形成を構造式で答えよ。水素結合がわかるように示せ。糖とリン酸からなる骨格部分は省略すること。

4-3. 上記以外の塩基対ができると、突然変異が起こる可能性がある。上記以外に考えられる塩基対形成のうち3つを構造式で答えよ。

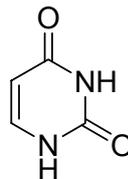
4-4. プリン塩基やピリミジン塩基は、生物が現れる前の地球大気中で、**HCN**、**NH₃**および**H₂O**から生じたと示唆する実験結果がある。次の化合物が生成するには、それぞれ何個以上の**HCN**分子と**H₂O**分子が必要か答えよ。



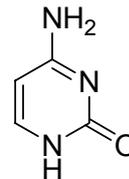
adenine



guanine



Uracil



cytosine

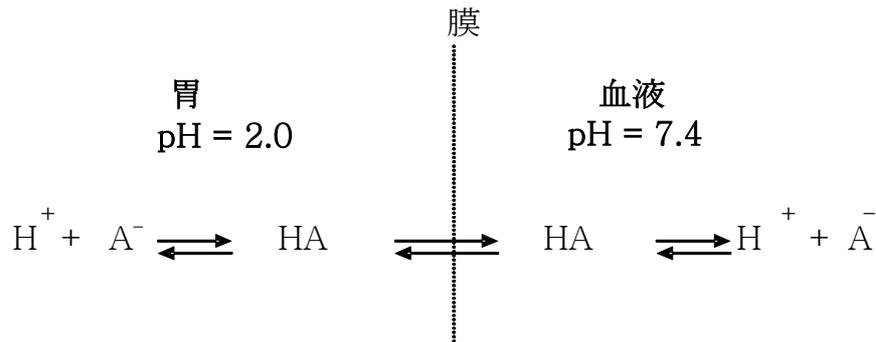
5. 酸—塩基の化学

(5 pts)

5-1. 25°Cで 1.0×10^{-7} Mの硫酸 ($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$) 中の $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 、 $[HSO_4^-]$ 、 $[SO_4^{2-}]$ を求めよ。物質と電荷の収支を考慮して計算し、有効数字2桁で答えよ。

5-2. pH 7.4の緩衝液を作りたい。濃リン酸3.48 mLを含む水溶液250 mLに、0.80 M NaOH溶液を何mL加えればいいのか。有効数字3桁で答えよ。ただし、濃リン酸の質量パーセント濃度は 85 %、密度は 1.69 g/mL、式量は98.00、 $pK_1 = 2.15$ 、 $pK_2 = 7.20$ 、 $pK_3 = 12.44$ とする。

5-3. 薬の効果は血液に吸収されやすいかどうかで大きく変わる。薬の吸収には酸・塩基の化学が重要な役割を果たす。



弱酸性の薬 (HA) がイオン (A^-) になっているときは膜を透過しないが、中性 (HA) のときは自由に透過すると仮定する。また、膜の左右は平衡になっていて、両側のHAの濃度は互いに等しいと仮定する。血液中のアスピリン (アセチルサリチル酸、 $pK = 3.52$) の全濃度 ($[HA] + [A^-]$) と胃中の全濃度との比を求めよ。

6. 電気化学

(5 pts)

水はたいへん安定な分子で、地球上には膨大な量があり、生命に欠かせない。そのため水は、長らく「元素」だと思われてきた。しかし、1800年にボルタ電池が発明されてすぐ、ニコルソンとカーライルは電解で水を水素と酸素に分解した。

6-1. 水は「酸素により酸化された水素」と見なせる。たとえば水素は、硫酸ナトリウムを電解液に使い、電池の負極につないだ白金電極上で水を還元すれば再生する。そのとき電極のそばにある溶液は塩基性になる。水の還元を、電子を用いた反応式で書き表せ。

6-2. 水は「水素により還元された酸素」とも見なせる。たとえば酸素は、電池の正極につないだ白金電極上で、水を酸化すれば再生する。水の酸化を、電子を用いた反応式で書き表せ。

6-3. 陽極にも陰極にも銅を使った場合、電解の初期には片方の電極だけから気体が出る。気体が出ないほうの変化を、電子を用いた反応式で書き表せ。

溶液中には、還元されうる物質としてナトリウムイオンもある。水溶液中では、水のほうが還元されやすいため、ナトリウムイオンが金属ナトリウムに還元される反応は起きない。しかし 1807年にデービーが見つけたとおり、塩化ナトリウムの熔融塩（融解塩）を電解すればナトリウムが得られる。

6-4. 以上の観察事実をもとに、左欄の反応と、右欄の標準電極電位（ボルト単位）を線で結べ。

銅イオン (Cu^{2+}) の還元	· ----- ·	+0.340
酸素の還元	· ·	-2.710
水の還元	· ·	-0.830
ナトリウムイオン (Na^+) の還元	· ·	0.000
水素イオンの還元	· ·	+1.230

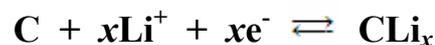
電極電位は、電極のそばの溶液中で進む現象によって変わる。たとえば、0.100 M Cu^{2+} 水溶液に浸した Cu^{2+}/Cu 電極の電位は、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿ができると変化する。温度を 25 °C、水のイオン積を 1.00×10^{-14} として、以下の問いに有効数字 3 桁で答えよ。

6-5. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿形成は $\text{pH} = 4.84$ で始まる。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積を求めよ。

6-6. 反応 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$ の標準電極電位を計算せよ。

6-7. $\text{pH} = 1.00$ における Cu^{2+}/Cu 電極の電位を計算せよ。

リチウムイオン二次電池は、正極に酸化リチウムコバルトを、負極に特殊な炭素材料を使う。リチウムイオン電池の充放電は、次の可逆な反応の組み合わせで進む。



電池に貯めることのできる電気エネルギー（電池の容量）は、mAh という単位で表せる。「容量 1500 mAh」と表示された電池は、100 mA の電流を 15 時間にわたって流せる。

6-8. 炭素材料の一つグラファイト（黒鉛）では、原子のつくる層のすき間にリチウムイオンが入る。グラファイト 6 mol に最高 1 mol のリチウムイオンが入りこむとして、グラファイト 1.00 g の理論的な最大容量を mAh / g 単位で計算し、有効数字 3 桁で答えよ。

7. 水素エコノミー

(4 pts)

水素は、同じ質量の炭素より発熱量が大きい。そのため燃料は、「石炭→石油→天然ガス→水素」と、水素のモル分率が高いものになってきた。水素をエネルギー源にする社会（水素エコノミー）の実現には、水素を安くつくり、安全に貯蔵できなければいけない。

7-1. 25 °C、80 MPa でボンベに詰めた水素を考える。理想気体の式を使い、ボンベ内の水素の密度を kg/m^3 単位で見積もれ。

7-2. 水素を燃やしたときの発熱量は、同じ質量の炭素を燃やしたときの発熱量の何倍か、計算せよ。計算には、 $\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$ と $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ を使え。

7-3. 水素 1 kg の燃焼で得られる理論上の最大仕事を、(a) 燃料電池を使う電気モーターで得る場合と、(b) 低温側が 25 °C、高温側が 300 °C の熱機関で得る場合につき計算せよ。理想的な熱機関の最大効率（「とり出せる仕事」÷「吸収した熱量」）は、低温側の絶対温度が $T_{\text{低温}}$ 、高温側の絶対温度が $T_{\text{高温}}$ のとき、 $1 - (T_{\text{低温}}/T_{\text{高温}})$ と書ける。また、次のデータを用いよ。

$$S_{298}^\circ [\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J / (K mol)}$$

$$S_{298}^\circ [\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J / (K mol)}$$

$$S_{298}^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 70 \text{ J / (K mol)}$$

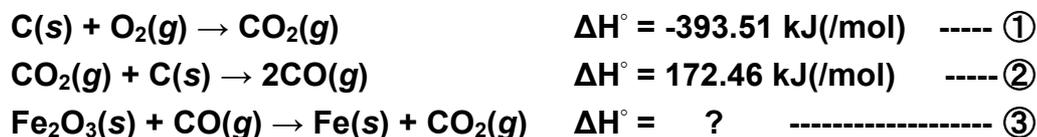
この燃料電池が、理論的な電圧のもと、出力 1 W で働くととき、電気モーターは、どのような電流値でどれだけの長さ働くか計算せよ。

8. 酸化鉄の化学

(5 pts)

あらゆる元素のうち原子核がもっとも安定な鉄は、巨大な赤色巨星の中心に集まる。そこでは生物の必須元素（C, N, O, P, Sなど）が核反応で生まれる。それで、重い元素のうちでは鉄が宇宙でもっとも多い元素になっている。鉄は地球にも多い。

8-1. 酸化鉄を還元して鉄を作る技術は、人類の文明を前に進めた。溶鉱炉の中で進む主な反応は次のように書ける。



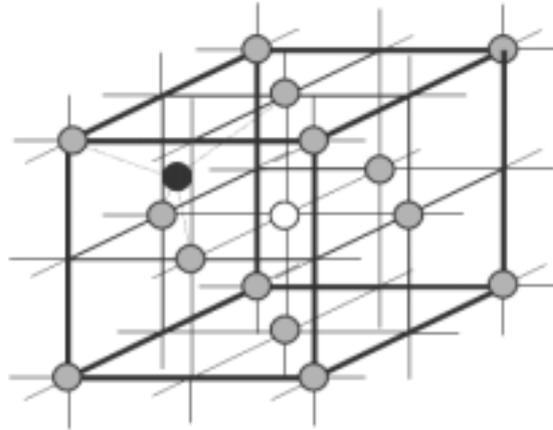
8-1-1. 各反応の還元剤を答えよ。

8-1-2. 化学反応式③に係数をつけて完成させ、**1200 °C**での平衡定数を計算せよ。以下の数値を用いること。 $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2 \text{ kJ/mol}$ 、 $S^\circ(\text{J/mol/K})$: $\text{Fe(s)} = 27.28$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40$ 、 $\text{C(s)} = 5.7$ 、 $\text{CO(g)} = 197.674$ 、 $\text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$ 。

8-2. 青磁づくりでは、炉の中で Fe_2O_3 が部分的に還元され、 Fe_3O_4 と FeO が生じる。両酸化物の比率が青磁の色合いを生む。

Fe_3O_4 （磁鉄鉱）は、 Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンを含む混合酸化物で、一般式 AB_2O_4 で表される。酸化物イオンは面心立方格子の配列をとる。下の図は、酸素（灰色の●）の位置とともに、2価イオンAと3価イオンBの代表的な位置を表す。黒い●は四面体型の位置の一つを、白い○は八面体型の位置の一つを表している。





8-2-1. 上記の AB_2O_4 の単位格子には、鉄イオンが入れる八面体型の位置はいくつあるか答えよ。位置によっては、隣接する単位格子と共有されているので注意すること。

AB_2O_4 は正スピネル型とよばれる構造か、逆スピネル型とよばれる構造になれる。正スピネル型構造では、2個のBイオンが八面体型の位置のうち2ヶ所を占め、Aイオン1個が四面体型の位置のうち1ヶ所を占める。逆スピネル型構造では、Bイオンのうち1個が四面体型の位置の一つを占め、もう1個のBイオンとAイオン1個が、それぞれ八面体型の位置のうち1ヶ所を占める。

8-2-2. 四面体型の位置のうち何パーセントが、 Fe_3O_4 の Fe^{2+} イオンか Fe^{3+} イオンで占められているか。

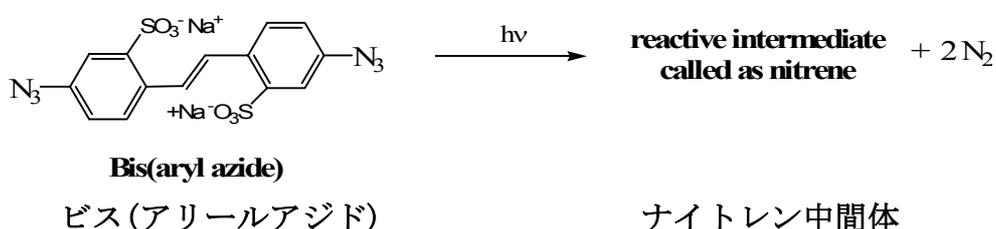
8-2-3. Fe_3O_4 は逆スピネル型構造をもつ。 Fe^{2+} のd軌道の結晶場による分裂パターンを描き、電子を↑または↓で描きこめ。ただし、電子対形成による反発エネルギーは、八面体型の結晶場による軌道の分裂の大きさよりも大きいことを考慮に入れること。

9. フトリソグラフィ

(5 pts)

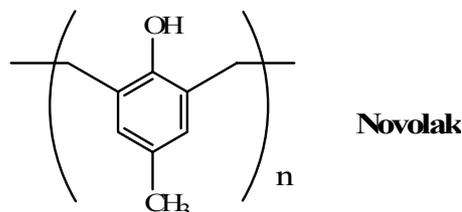
フトリソグラフィとは、基板表面に原版となるフォトマスクの回路パターンを転写して半導体素子をつくる過程をいう。典型的なフトリソグラフィは、回路パターンを持つ原版をシリコンウェファー上の薄いフォトレジスト（感光膜）に投影させる。

9-1. 初期のフォトレジストは、ビス(アリアルアジド)から活性な反応中間体が生じる光化学反応を用いていた。パターン形成は、アジドから生じるナイトレンの架橋反応で実現できる。

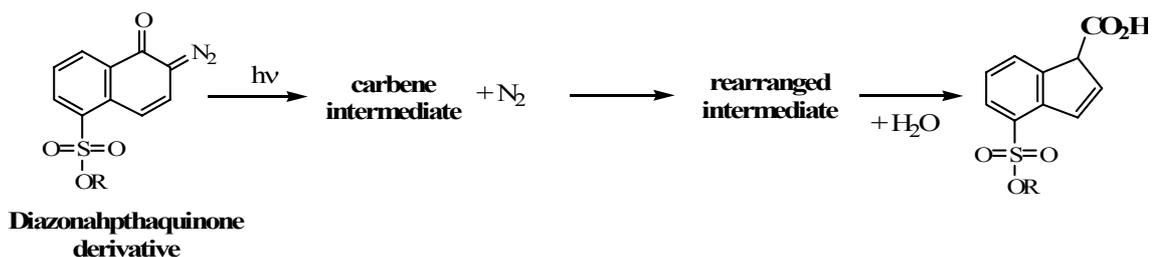


- 9-1-1. CH₃-N₃は、ビス(アリアルアジド)と同様の活性をもつ可能な構造式を2つ描け。非共有電子対と形式電荷がある場合はすべて示せ。
- 9-1-2. CH₃-N₃から生じるナイトレンの構造式を描け。非共有電子対はすべて示せ。
- 9-1-3. CH₃-N₃ から生じるナイトレンがエチレンと反応してできる2つの可能な生成物を構造式で描け。非共有電子対はすべて示せ。

9-2. ノボラック(**Novolak**)からなるフォトレジストは酸を用いて溶解性を変化させる。その酸はジアゾナフトキノンから光化学反応でつくれる。実際にノボラックは現代エレクトロニクス革命に寄与したポジ型フォトレジストである。



ジアゾナフトキノンに光照射すると、光分解に続いて転位反応が起こりカルボン酸ができる。



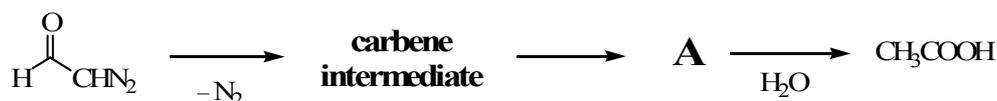
ジアゾナフトキノロン類 カルベン中間体 転位中間体

9-2-1. ジアゾナフトキノロンと同様の活性基をもっている化合物のうち、最も単純なジアゾアセトアルデヒド（下記の構造）の3つの可能な構造式を描け。非共有電子対と形式電荷がある場合はすべて示せ。

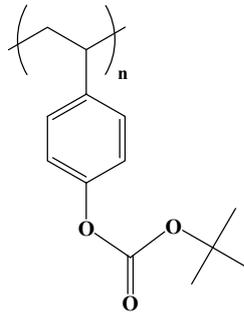


diazoacetaldehyde

9-2-2. ジアゾアセトアルデヒドが窒素を放出したのち転位して生成する中間体Aの構造式を描け。非共有電子対と形式電荷がある場合はすべて示せ。ただし、Aはオクテット則を満たし、水と反応して酢酸になる。

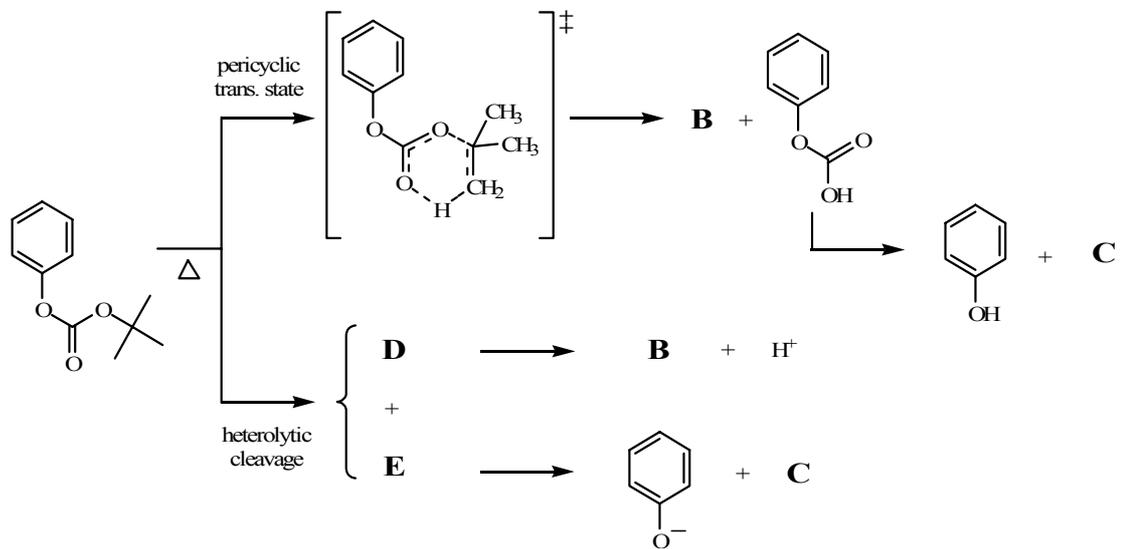


9-3. 新しいフォトレジストが1982年に開発された。ポジ型用の最も一般的なものでは、*t*-ブトキシカルボニル基 (*t*-BOC) のような保護基をもつポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)樹脂に酸を作用させ、保護基をはずす。

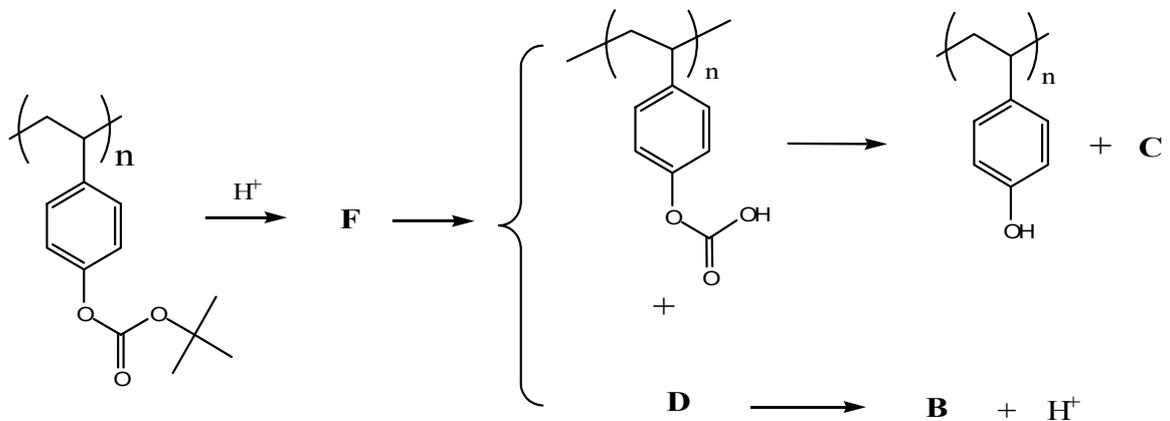


炭酸エステルの熱分解はふつう150°C以上で起こる。

9-3-1. この熱分解反応は、活性化エネルギーがかなり高く、次の2つの反応経路が考えられる。各反応中間体と生成物の構造を描け。



9-3-2. わずかな酸を加えると、反応温度を100°C以下に下げることができる。t-BOC基がはずれる下記の反応について、中間体Fの構造を描け。



10. 天然物—構造解析

(9 pts)



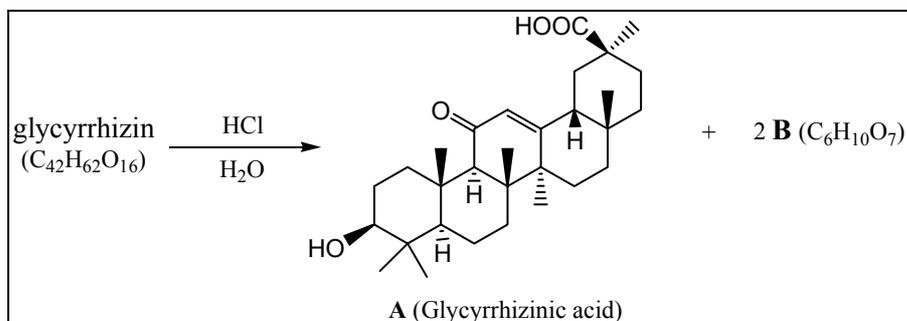
Licorice (Glycyrrhizia. Uralensis)
カンゾウ(Glycyrrhizia. Uralensis)



Licorice Root
カンゾウの根

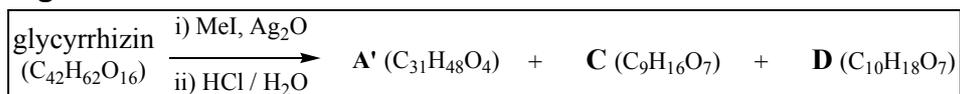
マメ科のカンゾウ（甘草）から抽出される甘味料は、砂糖の50-150倍の甘さがある。カンゾウの甘さと薬理活性の原因物質は、**glycyrrhizin (C₄₂H₆₂O₁₆)**である。**Glycyrrhizin** 1モルは、3モルの水酸化ナトリウムで中和される。**Glycyrrhizin**を酸加水分解すると、**Glycyrrhizinic acid (A (C₃₀H₄₆O₄))**と**B (C₆H₁₀O₇)**が1 : 2のモル比で得られる。(図1)

Figure 1.



glycyrrhizinのメチル化可能な基のすべてを、ヨウ化メチル化でメチル化し、そのあと加水分解すると、図2のように**A'** (メチル化 **glycyrrhizin**), **C**と**D**が得られる。**B**、**C**、**D**はアノマー異性体 (α と β の異性体) 混合物である。

Figure 2.



Cと**D**をヨウ化メチルでメチル化すると、どちらからも同一の化合物**J**が生じる

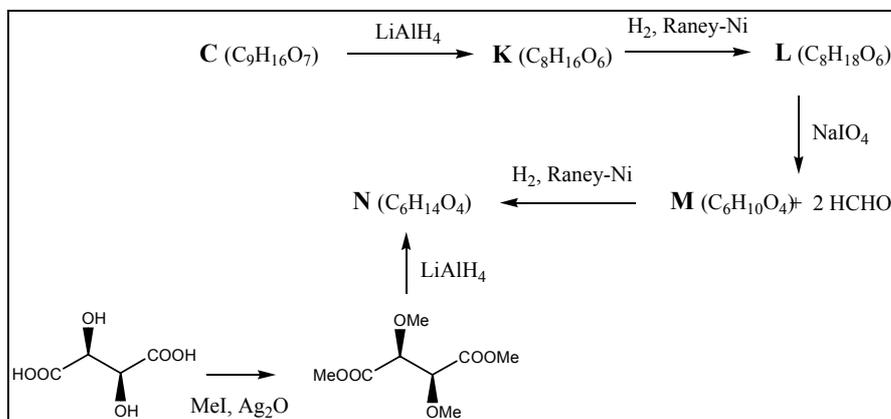
が、これはアノマー異性体混合物である。

Figure 3.



CをLiAlH₄で還元して得られるKをさらに還元するとLが生じる。Lの隣り合うジオール間の炭素—炭素結合をNaIO₄で酸化開裂すると2分子のホルムアルデヒドとともにMが生じる。Mを還元するとNになる。Nの立体構造はD-(-)-酒石酸のメチル化と還元で合成できるNと比べて確認できた(図4)。L中のメチル基は¹H-NMRで2本のピークとして現れるため異なる環境にある(L分子中に対称面はない)。

Figure 4.



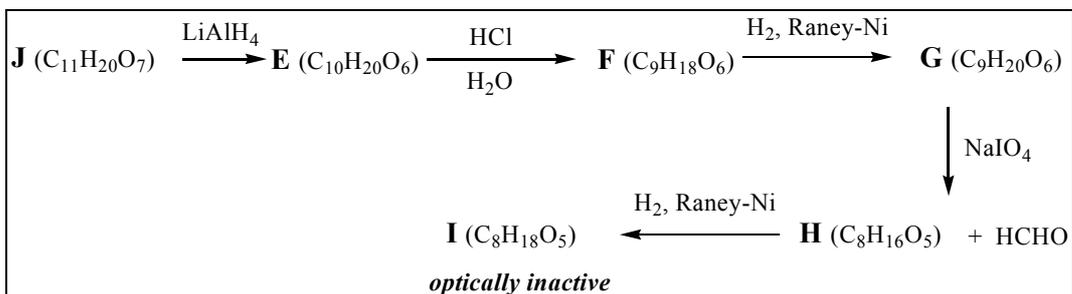
10-1. 解答用紙のL、M、Nの構造を完成させよ。

10-2. Cの可能な構造は何個あるか。Cの可能な構造を完成させよ。

Cの構造を決めるために次の一連の反応を行った。

Jを還元してEにし、さらに酸による加水分解を行いFを得た。Fを還元して得たGは、NaIO₄で酸化開裂することにより、Hと1分子のホルムアルデヒドになった。Hを還元するとIが得られた。AからIのうち化合物のうちIのみが光学不活性(optically inactive)。

Figure 5

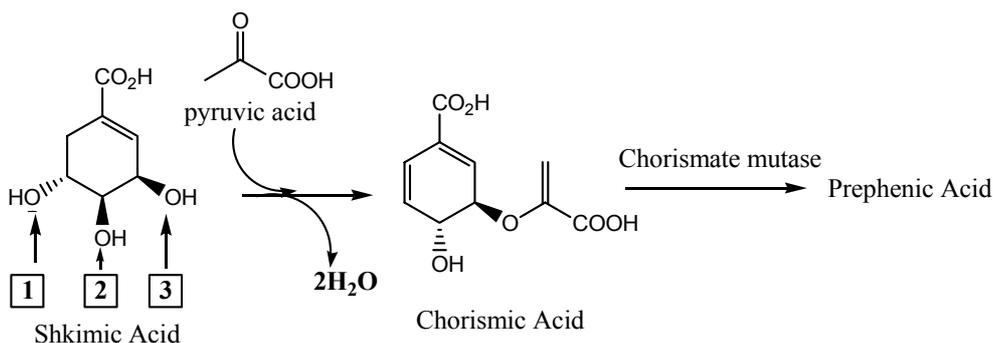


- 10-3.** **G**と**I**の構造を描け。
- 10-4.** **10-2**で答えた**C**の構造のうち、正しい構造はどちらか。番号で答えよ。
- 10-5.** **B**、**D**、**J**の構造を描け。
- 10-6.** **Glycyrrhizin**の構造を描け。

11. 酵素反応

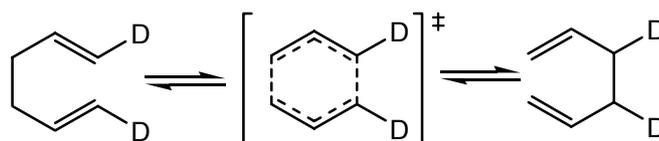
(7 pts)

シキミ酸の生合成はアミノ酸、アルカロイド、ヘテロ環状天然物の重要な合成経路である。シキミ酸(**Shikimic Acid**)は多段階酵素反応でコリスミン酸(**Chorismic Acid**)に変わる。コリスミン酸ムターゼ(**Chorismate mutase**)はコリスミン酸からプレフェン酸(**Prephenic Acid**)への変化を触媒する。



11-1. コリスミン酸はシキミ酸の脱水で生じる。そのとき失われるヒドロキシル基はどれか。数字で答えよ。

11-2. コリスミン酸ムターゼの作用でコリスミン酸は転位し、同じ分子式で表されるプレフェン酸になる。この転位反応はクライゼン転位とよばれ、コープ転位（下記）のような協奏的ペリ環状反応である。

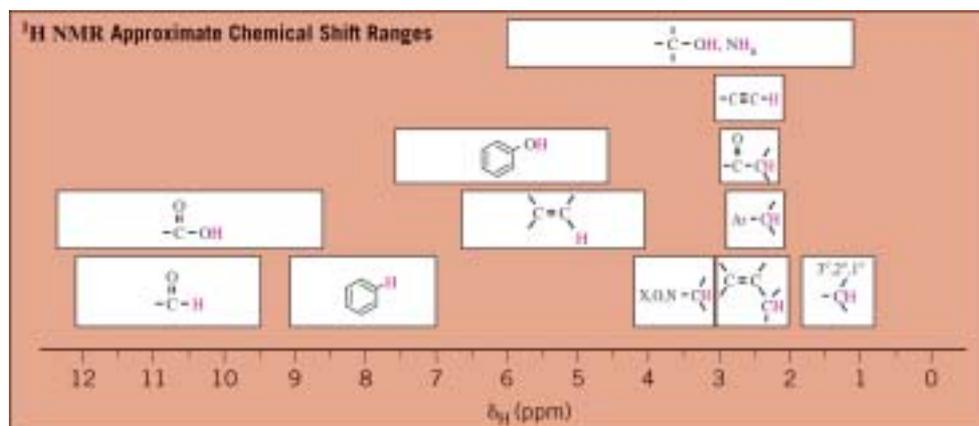


次のスペクトルデータを参考にして、プレフェン酸の構造を描け。

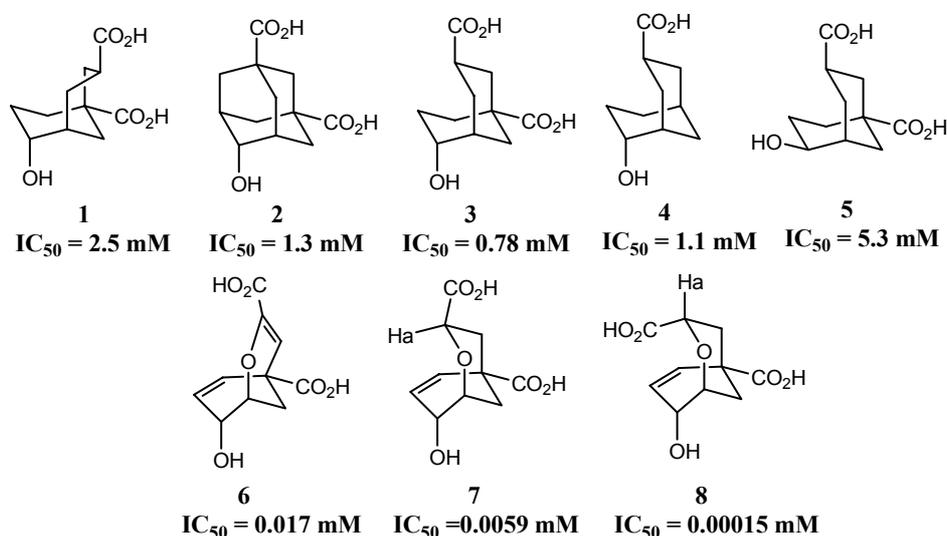
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 250 MHz): δ 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), 5.92 (2H, dd $J = 10.4, 3.1$ Hz), 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Hz), 3.12 (2H, s). プレフェン酸分子中には、 D_2O の重水素により非常に速く交換される3種類のプロトンと、ゆっくり交換される2個のプロトン(δ 3.12)がある。

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz): δ 203, 178, 173, 132 (同じ環境の炭素原子2個), 127 (同じ環境の炭素原子2個), 65, 49, 48.

δ , chemical shift; H, integrals; d, doublet; dd, doublet of doublet; J , coupling constant; t, triplet; s, singlet



コリスミン酸ムターゼは、クライゼン転位の遷移状態を安定化する。したがって、阻害剤設計の興味深いターゲットになる。遷移状態と構造が似ている阻害剤は、酵素の活性中心に結合するよう設計する。物質8種類の設計と合成をした。**IC₅₀**値（酵素活性の50%を阻害する濃度）が小さいほど、よい阻害剤になる。



- 11-3.** 上に示した阻害剤の構造と**IC₅₀**値から判断して、次の記述のうち、正しいものをすべて記号で書け。**IC₅₀**値が5倍違えば重要と考えよ。
- 遷移状態の構造にも阻害剤の設計にも、ヒドロキシル基の配置が重要である。
 - 遷移状態の構造にも阻害剤の設計にも、カルボキシル基2個の存在

が重要である。

- (c) 遷移状態では、いす型とねじれ舟型の2つの六員環ができる。
- (d) 7と8はH_aの¹H-NMRによって区別できる。

11-4. コリスミン酸をプレフェン酸に変える反応の遷移状態を、遷移状態と似ている物質の構造とIC₅₀値をもとに描け。

11-5. 触媒を使わない熱反応に比べて、コリスミン酸ムターゼはコリスミン酸がプレフェン酸になる反応の活性化エネルギーを下げ、25°Cでの反応を1.0x10⁶倍も加速する。コリスミン酸ムターゼが25°Cで活性化エネルギーをどれだけ下げるか計算せよ。

コリスミン酸からプレフェン酸への熱反応の ΔH^\ddagger は86900 J/molである。 $E_a = \Delta H^\ddagger$ とすると、触媒を使わない熱反応の速度が酵素触媒反応の速度と等しくなるのは、温度が何°Cのときか。