

一般的な注意

- すべてのページの上部にある空欄に、名前と受験番号を確実に書いてください。
- 解答時間は 5 時間です。「START」の合図があるまでは始めてはいけません。
- 与えられた計算機だけを使ってください。
- すべての解答は、所定の解答欄に書いてください。それ以外の場所に書いた解答は採点されません。下書きは解答用紙の裏側を使ってください。
- 途中の計算式が必要な場合、所定の解答欄に書いてください。それを書かずに最終的な結果だけ解答すると、たとえそれが正しくても、点は与えられません。
- **数字で答える問題では、適切な単位がついていないと意味がありません。単位が必要なときに書いていないと大きく減点されることになります。**解答を書くときには有効数字のケタ数にも注意してください。
- すべての気体は理想気体であるとします。
- 「STOP」の合図があったら、すぐに解答をやめてください。やめない場合には失格になる場合があります。
- 試験が終わったら、用紙を与えられた封筒に入れてください。封筒は開けたままにしてください。
- 監督者の許可があるまで試験会場を出てはいけません。
- この試験問題冊子は **46** ページです。
- 確認のためにだけ、申し出れば試験の公式英語版を見ることができます。

物理定数

名称	記号	値
アボガドロ定数	N_A	$6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ボルツマン定数	k_B	$1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
気体定数	R	$8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ファラデー定数	F	96485 C mol^{-1}
真空中での光速	c	$2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
プランク定数	h	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
標準圧力	p°	$1 \times 10^5 \text{ Pa}$
大気圧	p_{atm}	$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
絶対温度での 0°C		273.15 K
自由落下における標準重力加速度	g	9.807 m s^{-2}
ボーア磁子	μ_B	$9.274015 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

数式

立方体の体積

$$V = l^3$$

球の体積

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

重力による位置エネルギー

$$E = mgh$$

理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

アレニウスの式

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

スピンオンリーの磁気モーメント

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

周期表と原子量

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 13 Al 26.98	14 14 Si 28.09	15 15 P 30.97	16 16 S 32.06	17 17 Cl 35.45	18 18 Ar 39.95
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	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	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La* 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ⁺															

*ランタノイド	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	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
+アクチノイド	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

問題 1

10% of the total

アボガドロ定数を計算する

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Total
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

アボガドロ定数を決定するには、さまざまな方法が用いられてきた。3つの異なった方法を以下に示す。

方法 A – X線回折データから求める（現在の方法）

単位胞(単位格子)は、結晶構造における最小の繰り返し単位である。X線回折法によると、金結晶の単位胞は面心立方構造となっている。すなわち、各原子の中心が立方体の頂点と各面の中心とに存在する。単位胞の一辺の長さは 0.408 nm である。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- a) 単位胞と原子配置を描き、一つの単位胞がいくつの金原子を含むかを計算せよ。

単位胞：

単位胞中の金原子数：

- b) 金結晶の密度は $1.93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ である。立方格子の単位胞の体積と質量とを計算せよ。

体積：

質量：

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

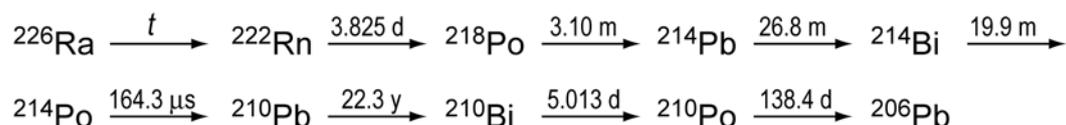
- c) 以上の結果を用いて、金原子の質量およびアボガドロ定数を計算せよ。
なお、金原子の相対原子質量(原子量)は 196.97 である。

金原子の質量：

アボガドロ定数：

方法 B — 放射壊変(放射性崩壊)から求める。(ラザフォード, 1911 年)

^{226}Ra の放射壊変系列は、次のとおりである。



上記の放射壊変中で矢印の上を示された数値は、半減期を表している。単位は、 y : 年, d : 日, m : 分である。上記の壊変系列で、半減期が t で表わされている最初の壊変は、他の壊変と比べてはるかに長い半減期を有している。



NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- d) それぞれの壊変が α 壊変または β 壊変のいずれであるかを下記の表に示せ。該当する壊変の型に印をつけて示すこと。

	α -壊変	β -壊変
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

- e) 192 mg の ^{226}Ra を含む試料を精製し、その後 40 日間放置した。その段階で定常状態に至っていない同位体のうち、壊変系列中で最も早い段階にあるものはどれか。ただし、Ra を除いて考えること。

- f) e) の状態の試料(40 日放置後)における α 壊変による放射能の合計は、27.7 GBq (1 Bq は毎秒 1 回の壊変が起こることを表す)であることがわかった。この試料を密封し、さらに 163 日間放置した。この放置期間内に生成した α 粒子の個数を計算せよ。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- g) 163 日が経過した後、密閉容器の中には 10.4 mm^3 (101325 Pa , 273 K) の He が存在していることがわかった。これらのデータから、アボガドロ定数を計算せよ。

- h) 質量分析計で測定した ^{226}Ra の相対同位体質量が 226.25 であるとき、文献値のアボガドロ定数 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を用い、最初の試料に含まれる ^{226}Ra の原子数 n_{Ra} 、 ^{226}Ra の壊変定数 λ 、 ^{226}Ra の半減期 t (単位は年) を計算せよ。なお、(e) で求めた同位体より前の壊変のみを考えればよい((e) で求めた同位体も考慮する必要はない)。

$n_{\text{Ra}} =$ $\lambda =$

$t =$

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

方法 C — 粒子の拡散により求める (ペリン, 1909 年)

アボガドロ定数の最初の精確な決定は、重力場(地上)における、水溶液中に拡散したコロイド状粒子の垂直方向への分散の研究により行われた。この実験の一つは、以下のように行われた。半径 $2.12 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、密度 $1.206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ の粒子を、 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ で試験管中の水に懸濁させた。状態が落ち着くまで十分な時間放置し、試験管の底から一定の高さごとに 4 つに区切った領域内での単位体積あたりの平均粒子数は、以下の表のとおりであった。

高さ / 10^{-6} m	5	35	65	95
単位体積あたりの平均粒子数	4.00	1.88	0.90	0.48

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

i) 粒子が球状であると仮定し、以下のものを計算せよ。

- 粒子の質量 m
- 1 個の粒子が排除する水の質量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$
- 浮力を考慮した水中での粒子の有効質量 m^* (すなわち、排除された体積の水が押し上げる力を考慮する)

なお、水の密度は 999 kg m^{-3} とする。

$m =$

$m_{\text{H}_2\text{O}} =$

$m^* =$

粒子の状態が安定したとき、異なる高さでの単位体積あたりの粒子数は、ボルツマン分布により説明できると考えられる。

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

ここで、

n_h : 高さ h における単位体積あたりの平均粒子数

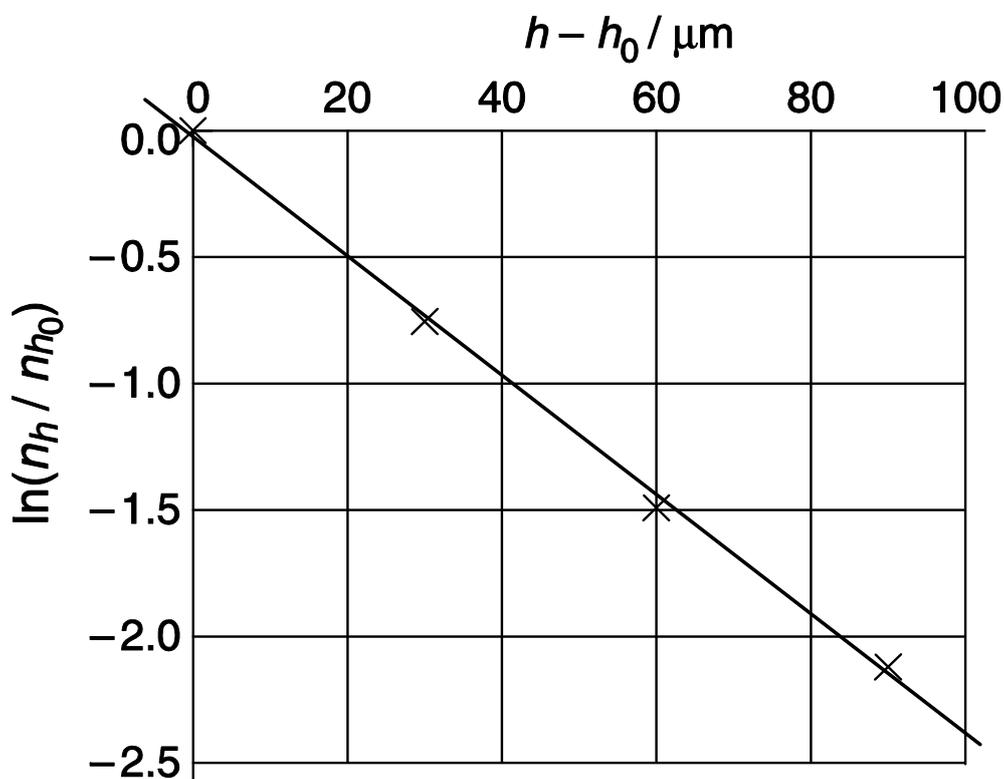
n_{h_0} : 基準の高さ h_0 における単位体積あたりの平均粒子数

E_h : 試験管の底にある粒子を基準とした、高さ h にある粒子 1モルあたり の位置エネルギー

R : 気体定数 $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

である。

上記の表にあるデータを $(h-h_0)$ に対して $\ln(n_h/n_{h_0})$ をプロットしたグラフは、以下のようになる。基準となる高さは、試験管の底から $5 \mu\text{m}$ の位置に取った。





NAME:

STUDENT CODE: JPN-

j) グラフの傾きを表す式を導け。

k) これらのデータからアボガドロ定数を決定せよ。

問題 2

10% of the total

星間での水素形成

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

2 つの原子が星間ガス雲 (恒星間の空間) で衝突すると、その結果生成する分子のエネルギーが非常に大きいのですぐに解離する。水素原子同士が反応して安定な水素分子 H_2 を形成するのは、ちり粒子表面上だけである。ちり粒子は過剰なエネルギーのほとんどを吸収し、新たに形成した H_2 はちり粒子の表面から素早く脱離する。本問ではちり粒子表面上での H_2 形成に関する 2 つの速度論モデルを取り上げる。

どちらのモデルについても、ちり粒子表面に H 原子が吸着するときの反応速度定数は $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である。一般に星間での H 原子の数密度 (単位体積あたりの H 原子の数) $[\text{H}]$ は $[\text{H}] = 10 \text{ cm}^{-3}$ である。

[注意：問題 2 では、表面に吸着した H 原子の数と気相中の原子の数密度を、反応速度式で通常用いている濃度と同様に取り扱うことになる。その結果、反応速度定数の単位はなじみの薄い単位になっているかも知れない。本問の反応速度の単位は、単位時間あたりに反応する原子数または分子数である。

- a) ちり粒子表面に H 原子が吸着する段階の反応速度を計算せよ。ここで用いた反応速度定数は、以降の各小問において常に一定であると仮定してよい。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

H 原子の脱離はちり粒子表面に吸着した H 原子の数に対して一次であり，脱離する段階における反応速度定数は $k_a = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

- b) ちり粒子表面では吸着と脱離だけが起きていると仮定して，定常状態におけるちり粒子表面の H 原子の数 N を計算せよ。

実際には，H 原子はちり粒子の表面上を動いている。原子が表面上で出会ると H_2 を形成し，その後脱離する。これから考えようとしている 2 つの速度論モデルは，反応をモデル化する方法が異なっているが，吸着，脱離，2 原子の反応に対する反応速度定数 k_a ， k_d ， k_r はどちらのモデルにおいても以下に示したものを使うと考えてよい。

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

モデル A

H_2 を形成する反応が二次反応であると仮定する。2原子の反応によってH原子が
ちり粒子表面から取り除かれる速度は $k_r N^2$ で表される。

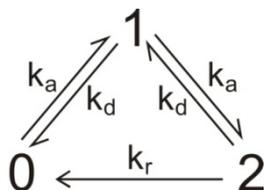
- c) 吸着, 脱離, 反応を併せてH原子の数 N の変化についての速度を表す式を示
せ。また定常状態を仮定したときのH原子の数 N を決定せよ。

$N =$

- d) このモデルにおけるちり粒子1個あたりの H_2 形成速度を計算せよ。

モデル B

モデル B では 1 個のちり粒子が 0 個, 1 個, または 2 個の H 原子を運んでいる割合について詳しく考えよう。下に示す反応の図式によって 3 つの状態はつながっている。この図式では 2 個の原子だけが同時に吸着できると仮定する。



x_0 , x_1 , および x_2 は, ちり粒子 1 個あたりに 0 個, 1 個, および 2 個の H 原子が存在する割合をそれぞれ表している。これらの割合は次の反応速度解析で濃度と同じように取り扱ってよい。ちり粒子 1 個につき m 個の粒子が x_m の割合で存在する場合, 考えられる 3 つの過程での速度は次のように表される。

吸着 ($m \rightarrow m + 1$): 速度 = $k_a[H]x_m$

脱離 ($m \rightarrow m - 1$): 速度 = $k_d m x_m$

2 原子の反応 ($m \rightarrow m - 2$): 速度 = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1)x_m$

e) x_0 , x_1 , および x_2 が変化する速度 dx_m/dt の式をそれぞれ書け。



NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- f) 定常状態を仮定した場合，**e)**の速度式を用いて割合の比 x_2/x_1 と x_1/x_0 を導き出し，さらにこれらの値を求めよ。

- g) 定常状態における割合 x_0 ， x_1 ，および x_2 を求めよ。

[もし **(f)** で比を求めることができなかつた場合， $x_2/x_1 = a$ とし， $x_1/x_0 = b$ とし，結果を文字式で示せ。]

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

h) このモデルにおけるちり粒子 1 個あたりの H₂ 形成に対する反応速度を求めよ。

i) この反応についての反応速度を実験的に求めることは今のところ不可能であるが、計算機シミュレーションにより、ごく最近になって反応速度が $9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ であることが発表された。次の記述は 2 つのモデルのうちどちらのモデルに当てはまると考えられるか。適当だと思ふ解答欄に印をつけよ。

記 述	モデル A	モデル B	どちらでも ない
この反応の律速段階は H 原子の吸着である。			
この反応の律速段階は H ₂ 分子の脱離である。			
この反応の律速段階はちり粒子表面上における H 原子の 2 原子反応である。			
この反応の律速段階は 2 個目の H 原子の吸着である。			
反応は吸着原子の数によらず起こるという暗黙の仮定が (少なくとも 2 倍の) 大きな誤差を引き起こしている。			
粒子表面に吸着する原子の数を 2 に制限したことが (少なくとも 2 倍の) 大きな誤差を引き起こしている。			

問題 3

9% of the total

タンパク質の畳み込み (フォールディング)

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

分子量が小さなタンパク質の多くは、タンパク質が自分の分子鎖を畳み込む構造 (Folded と表記) をとったり、畳み込みを解いた構造 (Unfolded と表記) をとったりしており、この反応は次の平衡式で表される。



タンパク質を畳み込む (Folding) 反応は一段階で進行すると考えてよい。タンパク質を畳み込む反応の平衡位置は温度とともに変化する。タンパク質の場合、Folded と Unfolded が半分ずつ存在するときの温度を融解温度 T_m と定義している。

キモトリプシン阻害剤 2 (Chymotrypsin Inhibitor 2; CI2) というタンパク質の 1.0 μM の試料溶液の波長 356 nm における蛍光強度を、温度を 58 $^{\circ}\text{C}$ から 66 $^{\circ}\text{C}$ まで変化させて測定した。

温度 / $^{\circ}\text{C}$	58	60	62	64	66
蛍光強度 (任意の単位)	27	30	34	37	40

全てのタンパク質が Folded になっているとき、1.0 μM の試料溶液の波長 356 nm の蛍光強度は 21 であった。一方、全てのタンパク質が Unfolded になっている 1.0 μM の試料溶液での蛍光強度は 43 であった。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- a) 各々の化学種の蛍光強度が試料の濃度に直接比例すると仮定したとき、Unfolded のタンパク質の割合 x をそれぞれの温度について計算せよ。

温度 /°C	58	60	62	64	66
x					

- b) 平衡定数 K を x の関数で示せ。さらに K の値を各温度についてそれぞれ計算せよ。

温度 /°C	58	60	62	64	66
K					

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- c) このタンパク質の T_m の値を見積もれ (最も近い整数値 [1 °C 単位] で答えよ)。

$T_m =$

タンパク質の畳み込みを解く (Unfolding) 反応に対する ΔH° と ΔS° は温度が変化しても変わらないと仮定すると、次の式に示す関係が成り立つ。

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

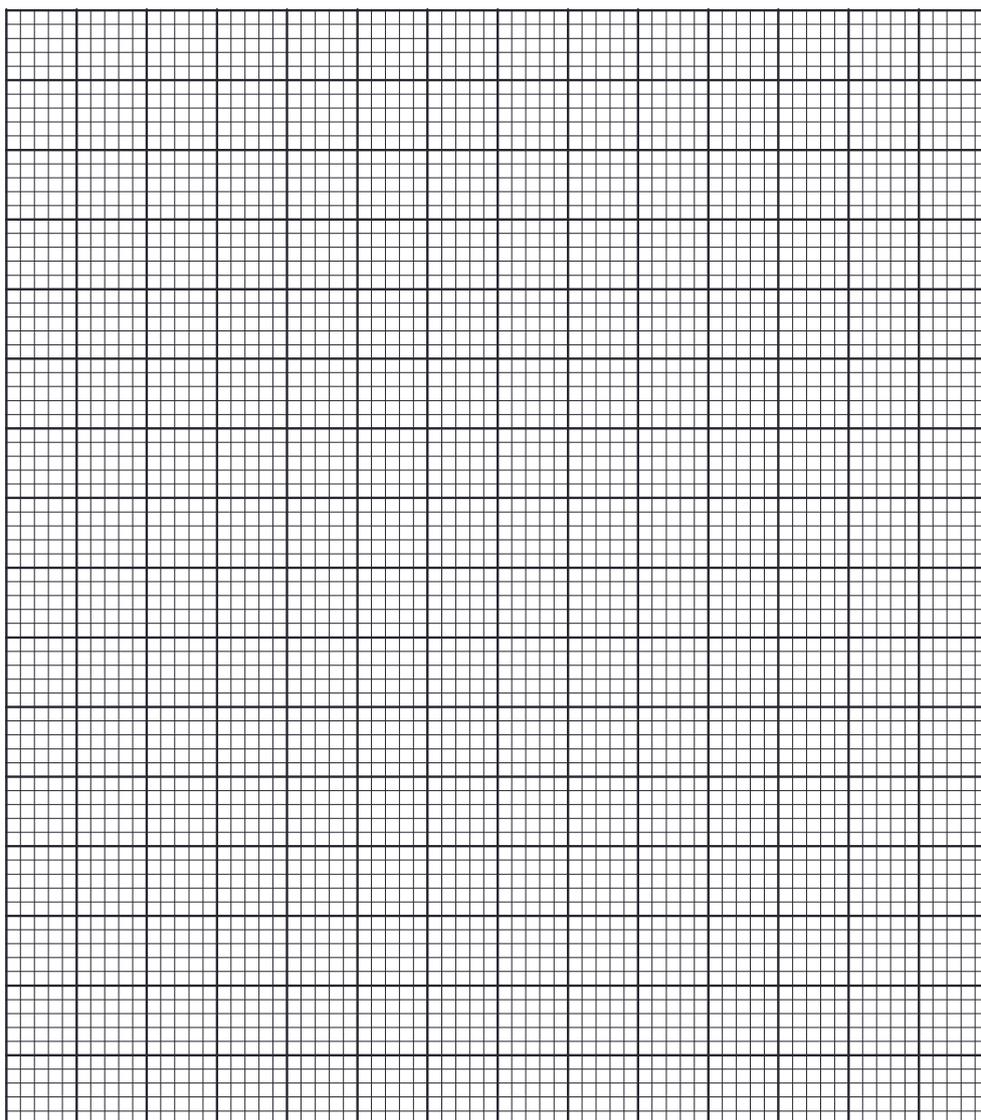
この式中の C は定数である。

- d) タンパク質の畳み込みを解く (Unfolding) 反応の ΔH° と ΔS° を求めるのにふさわしいグラフを描き、 ΔH° と ΔS° の値を決定せよ。



NAME:

STUDENT CODE: JPN-



$\Delta H^\circ =$

$\Delta S^\circ =$

ΔH° と ΔS° の値を求めることができなかつた場合、次に示す値 (正確ではない) を用いて以後の問いに答えよ。

$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- e) 25 °C におけるタンパク質の畳み込みを解く (Unfolding) 反応に対する平衡定数を計算せよ。

$K =$

K の値を求めることができなかつた場合、次に示す値 (正確ではない) を用いて以後の問いに答えよ。 $K = 3.6 \times 10^{-6}$

タンパク質である CI2 を畳み込む反応における一次の速度定数は Unfolded のタンパク質を再度 Folded にする際の蛍光強度の変化を調べることで決定することができる (通常は溶液の pH を変化させる)。波長 356 nm における蛍光強度の変化から、濃度が 1.0 μM の Unfolded のタンパク質が再度 Folded になるときの、試料溶液中の Unfolded のタンパク質の濃度を 25 °C で一定時間ごとに測定したところ、次の表のようになった。

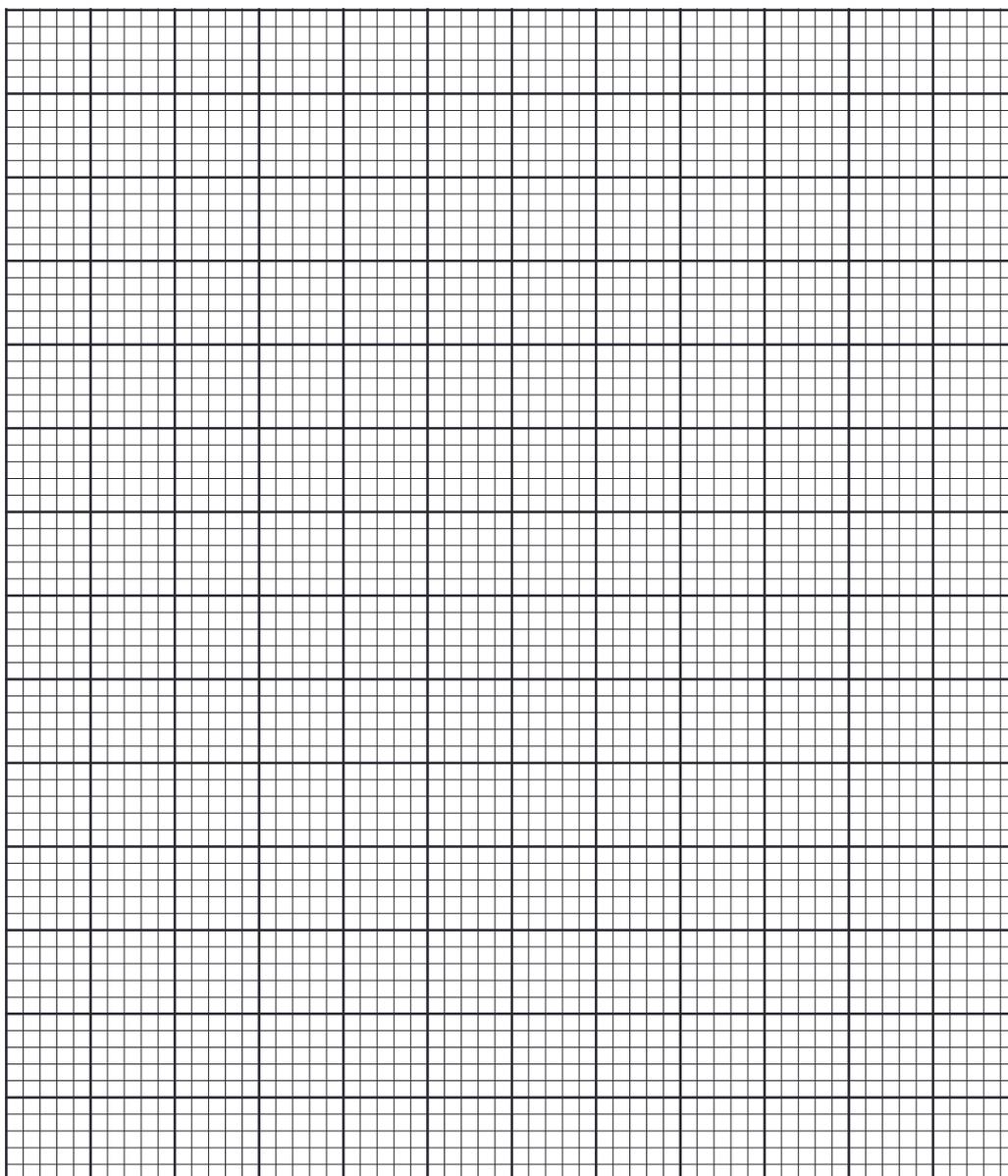
時間 / ms	0	10	20	30	40
Unfolded のタンパク質の濃度 / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

- f) 25 °C におけるタンパク質を畳み込む (Folding) 反応に対する速度定数 k_f を求めるのに ふさわしいグラフを描け。さらに k_f の値を 決定せよ。



NAME:

STUDENT CODE: JPN-



$k_f =$

k_f の値を求めることができなかった場合、次に示す値 (正確ではない) を用いて以後の問いに答えよ。 $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- g) タンパク質が自身の畳み込みを解く (*Unfolding*) 反応の速度定数 k_u の値 (25 °C での値) を決定せよ。

$k_u =$

- h) 20 °C でのタンパク質が自身を畳み込む (*Folding*) 反応の速度定数は 33 s^{-1} である。タンパク質が自身を畳み込む (*Folding*) の活性化エネルギーを計算せよ。

活性化エネルギー =

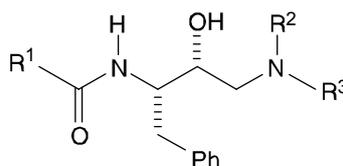
問題 4

9% of the total

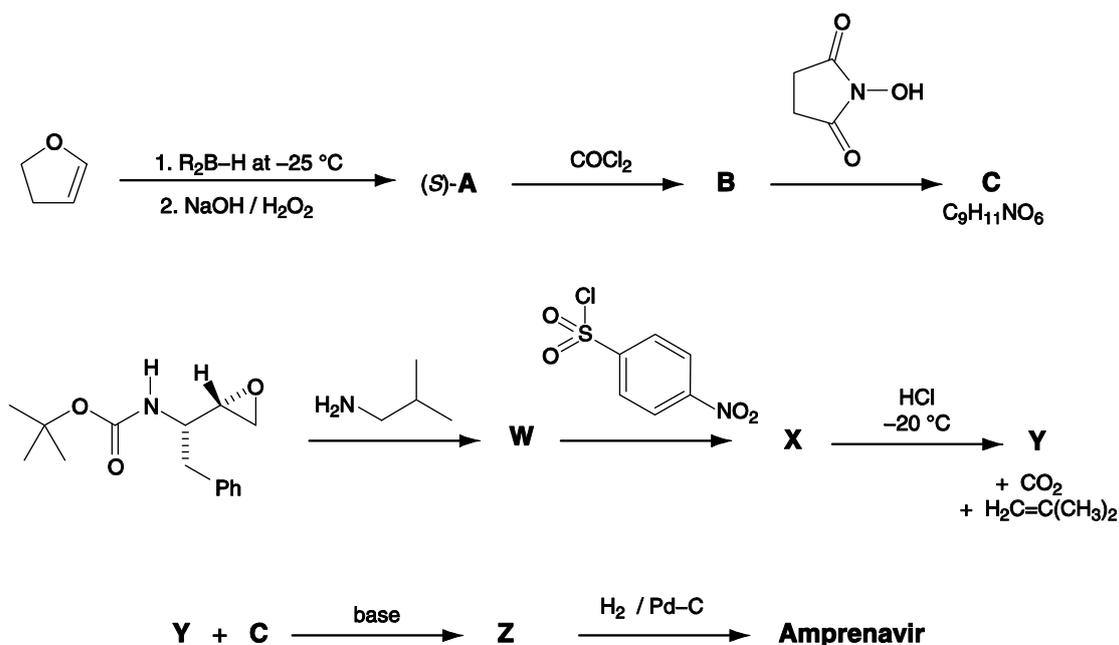
Amprenavir の合成

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Total
4	3	2	3	3	2	3	3	23

タンパク質分解酵素の阻害剤としても知られているある種の抗 HIV 製剤は、宿主細胞内でウイルスが会合する際に働く酵素の一つの活性部位をブロックすることで、HIV の活動を抑制するように作用する。二種類の優れた薬剤 *Saquinavir* と *Amprenavir* は、下に示すように酵素が働くときの遷移状態によく似た構造単位をもっている。この構造中の R^1 , R^2 および R^3 は水素以外の原子または原子団を表している。



Amprenavir は以下に示すような変換反応経路で合成される。



第一段階で使われる R_2B-H は、光学活性な試薬である。生成物 **A** は(S)-鏡像異性体として得られる。*Amprenavir* の 1H NMR スペクトルのシグナルのうち三つは、

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

測定溶液に D₂O を加えて振ることによって消失する。それは、 δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H), δ 5.1 (1H)の三つである。

a) 中間生成物 A, B, C, W, X, Y および Z と, b) *Amprenavir* の構造を示しなさい。解答は、各キラル中心の立体配置がはっきり分かるように描きなさい。

A	B
---	---

C

W



NAME:

STUDENT CODE: JPN-

X

Y

Z



NAME:

STUDENT CODE: JPN-

Amprenavir

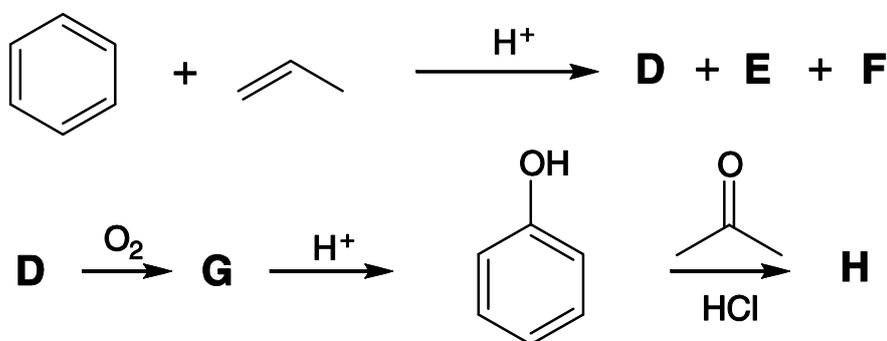
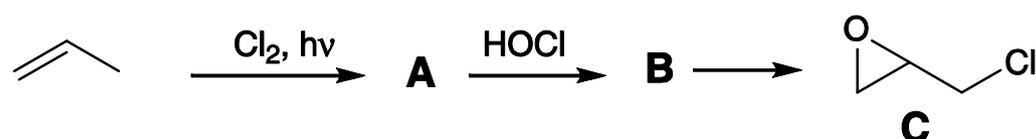
問題 5

10% of the total

エポキシ樹脂

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Total
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

エポキシ樹脂の合成は世界中で数十億ドル規模の工業に発展している。エポキシ樹脂はビスエポキシドとジアミンとの反応で合成される高性能接着剤である。このビスエポキシドは化合物**H**とエピクロロヒドリン(**epichlorohydrin**)**C**から合成される。化合物**C**と化合物**H**は下の合成経路式(**Scheme**)に従って合成される。



エピクロロヒドリン**C**の合成は、光照射下でのプロペンと塩素との反応から始まる。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

a) 化合物 **A** と化合物 **B** の構造式を描きなさい。

A	B
----------	----------

b) 化合物 **B** をエピクロロヒドリン **C** に変換するのに適切な試薬の化学式を答えなさい。

化合物 **H** の合成は酸触媒存在下でのベンゼンとプロペンの反応から始まる。この反応によって化合物 **D** が主生成物として、化合物 **E** と化合物 **F** が副生成物として得られる。

c) 次のデータに基づき、化合物 **D**, **E**, **F** の構造を描きなさい。

D: 元素組成 : C 89.94%, H 10.06%; ^{13}C NMRスペクトルに6本のシグナル

E: 元素組成 : C 88.82%, H 11.18%; ^{13}C NMRスペクトルに4本のシグナル

F: 元素組成 : C 88.82%, H 11.18%; ^{13}C NMRスペクトルに5本のシグナル

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

D	E	F
----------	----------	----------

化合物 **D** の熱した溶液に酸素を吹き込むと化合物 **G** が得られる。化合物 **G** を酸処理することでフェノール(ヒドロキシベンゼン)[phenol (hydroxybenzene)]とアセトン(プロパノン)[acetone (propanone)]が得られる。

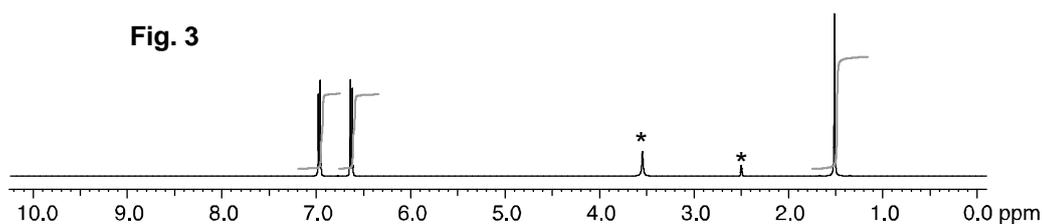
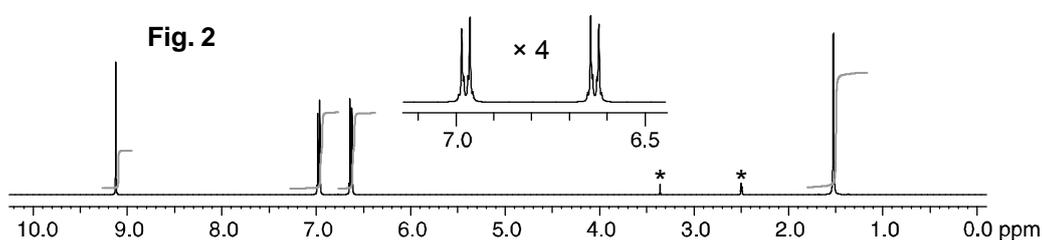
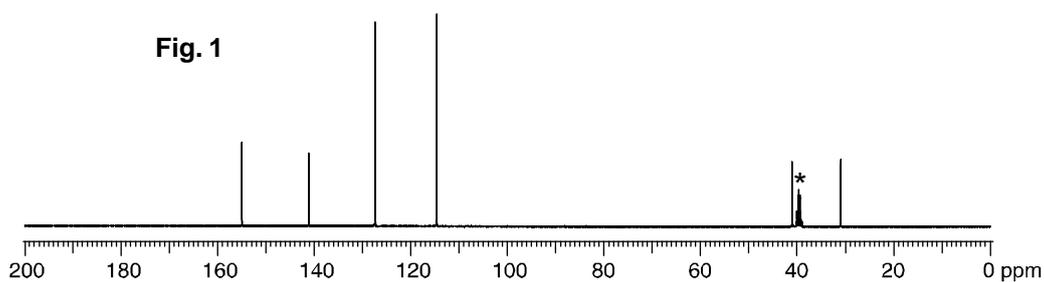
化合物 **G** はヨウ素-澱粉紙を白色から濃い青色に変える。化合物 **G** の ^{13}C NMR スペクトルは 6 本のシグナルを示し、 ^1H NMR スペクトルは次のシグナルを示す： δ 7.78 (1H, s), 7.45–7.22(5H, m), 1.56(6H,s); 測定溶液に D_2O を加えると $\delta = 7.78$ のシグナルが消失する。

d) 化合物 **G** の構造式を描きなさい。

G

フェノールとアセトンに塩酸を作用すると化合物 **H** が得られる。化合物 **H** の ^{13}C NMR を図 1 (Fig. 1)に示す。 ^1H NMR スペクトルは図 2 (Fig. 2)に示されており、6.5–7.1 ppm の 4 倍の拡大図も併せて示されている。測定溶液に D_2O を 1 滴加えた

後の¹H NMR スペクトルが図 3 (Fig. 3)に示されている。溶媒に起因するピーク(シグナル)にはアスタリスク(*)がついている。



e) 化合物 **H** の構造式を描きなさい。

H

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

f) 位置選択性を示す化合物 **H** の生成を説明しうるフェノールの共鳴構造を一つ描きなさい。

二つめの化合物, **I**, もまたフェノールとアセトンとの反応で生成する。化合物 **I** の ^{13}C NMR スペクトルは12本のシグナルを示す。 ^1H NMR スペクトルは次のシグナルを示す: δ 7.50–6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); 測定溶液に D_2O を加えると $\delta = 5.19$ と 4.45 のシグナルが消失する。

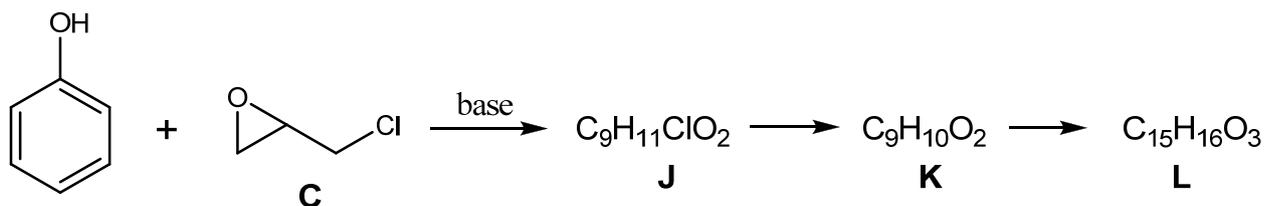
g) 化合物 **I** の構造式を描きなさい。

I

過剰量のフェノールが塩基の存在下でエピクロロヒドリン **C** と反応すると化合物 **L** を与え, その ^{13}C NMR スペクトルは6本のシグナルを示す。仮に, 反応が完結する前に反応を止めるとすると, 化合物 **J** と **K** を単離することができる。化合物 **L** は化合物 **K** から生成し, 化合物 **K** は化合物 **J** から生成する。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-



h) 化合物 **J**, **K**, および **L** の構造式を描きなさい。

J	K
----------	----------

L

化合物 **H** を過剰量のエピクロロヒドリン **C** および塩基と反応させると単量体のビス-エポキシド **M** を与える。化合物 **M** には塩素原子も **OH** 基も含まれない。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

i) 化合物 **M** の構造式を描きなさい。

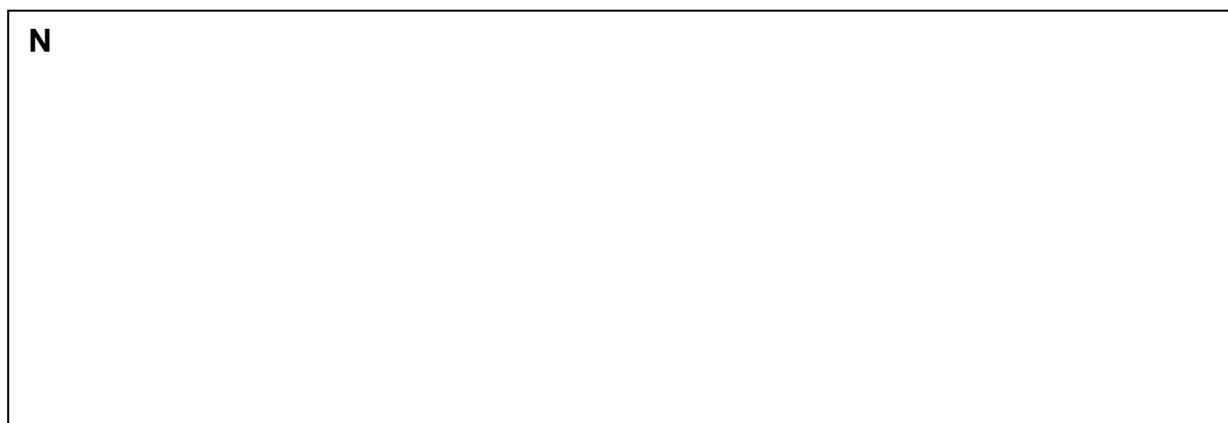
M



化合物**H**にわずかに過剰な量のエピクロロヒドリンと塩基を作用させると物質**N**が得られる。物質**N**は**末端基1- [繰返し単位構造] n -末端基2**の形式で表される構造を有し、その繰返し単位の数 n はおよそ10—15であり、その繰返し単位は塩素原子を含まず、OH基を一つ含んでいる。

j) 化合物**N**の構造式を上にした形式(**末端基1- [繰返し単位構造] n -末端基2**)で描きなさい。

N



k) ビス-エポキシド **M** とエタン-1,2-ジアミン (ethane-1,2-diamine) の反応で生成する高分子量体のエポキシ樹脂 **O** の繰返し単位構造の構造式を描きなさい。
(解答欄は次のページ)



41st INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
UK JULY 18-27, 2009

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

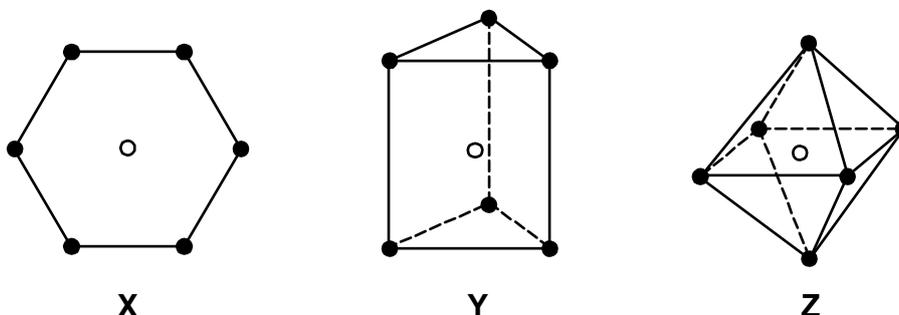
問題 6

12% of the total

遷移金属錯体

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Total
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

アルフレッド・ヴェルナーは、六配位金属錯体の構造を説明するのに「異性体の数を数える」という方法を用いた。彼が考えた三つの形は次のとおりである。



それぞれの構造で、白丸は中心金属の位置を示し、黒丸は配位子の位置を示している。構造 X は平面正六角形型、構造 Y は三角柱型、構造 Z は正八面体型である。

三つの構造それぞれにおいて、配位子が全て同じである場合、すなわち一般式 MA_6 (A は配位子) で錯体が表される場合には、構造は一義的に決定される。しかしながら、アキラルな配位子 A の一つあるいはそれ以上が、別のアキラルな配位子で置換された場合には、それぞれの構造は幾何異性体を形成することが可能となる。さらに、一つあるいはそれ以上の幾何異性体が光学活性となり、エナンチオマー対として存在する可能性もある。

a) 以下のような場合に、構造 X, Y, Z それぞれでいくつずつの幾何異性体が存在するかを下記の表に示せ。

- ・単座配位子 A が単座配位子 B で置換された場合
- ・単座配位子 A が、対称的な二座配位子 C-C で置換された場合

NAME:

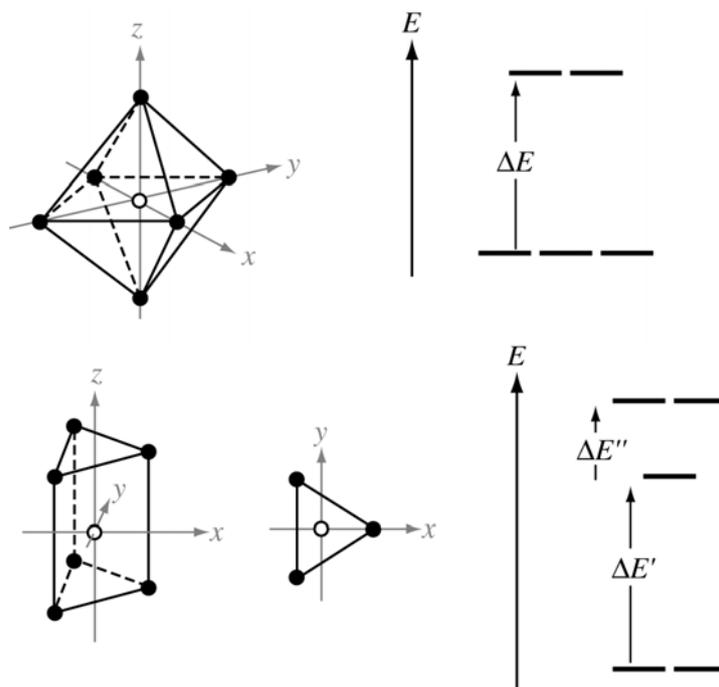
STUDENT CODE: JPN-

一個の二座配位子 $C-C$ は、隣り合う二個の単座配位子 A を置換することのみが可能である。すなわち、 X , Y , Z の各構造図で一つの辺の両端にある二個の配位子を置換することのみ可能である。

それぞれの場合において、幾何異性体の数を表の指示された欄に記入すること。異性体のうち一つがエナンチオマー対として存在する場合には、その欄の数字にアスタリスク一つ(*)をつけて示せ。幾何異性体のうち二つがエナンチオマー対である場合にはアスタリスク二つ(**), 三つ以上の場合にもエナンチオマー対の数と同じ個数のアスタリスクを付せ。たとえば、ある構造で幾何異性体が五つあり、そのうち三つがエナンチオマー対で存在すると考えた場合には、 5^{***} と記すこと。

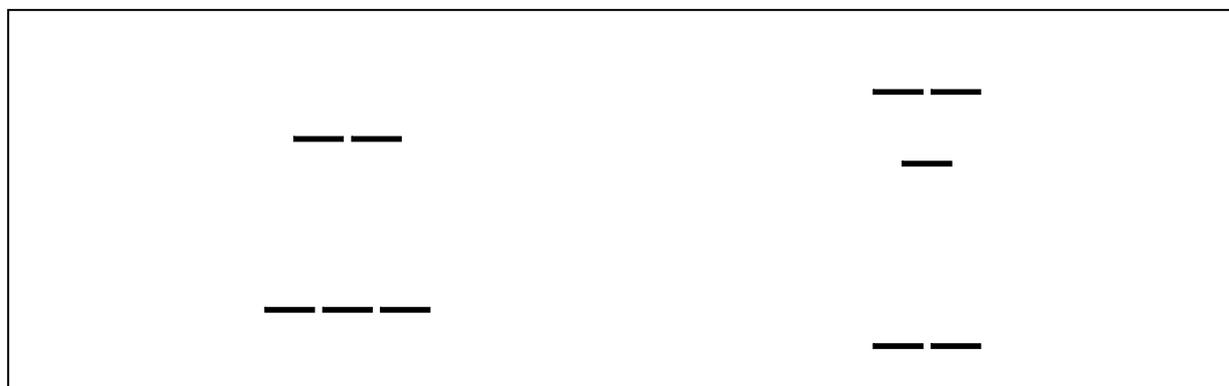
	幾何異性体の数		
	平面正六角形型 X	三角柱型 Y	正八面体型 Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

平面正六角形型構造をとる錯体は知られていないが、三角柱型構造 Y と正八面体型構造 Z をとる錯体はいずれも知られている。これらの錯体では、その構造に応じて、金属原子の d 軌道から生じる錯体の軌道のエネルギーが異なっている。三角柱型と正八面体型構造における金属の d 軌道に基づく錯体の軌道は、次の図のように分裂する。



なお、分裂エネルギー ΔE 、 $\Delta E'$ および $\Delta E''$ の値は、それぞれの錯体により異なる。

- b) それぞれの分裂パターンにおいて、どの d 軌道がどのエネルギーレベルにあるかを、解答欄の図中に示せ。

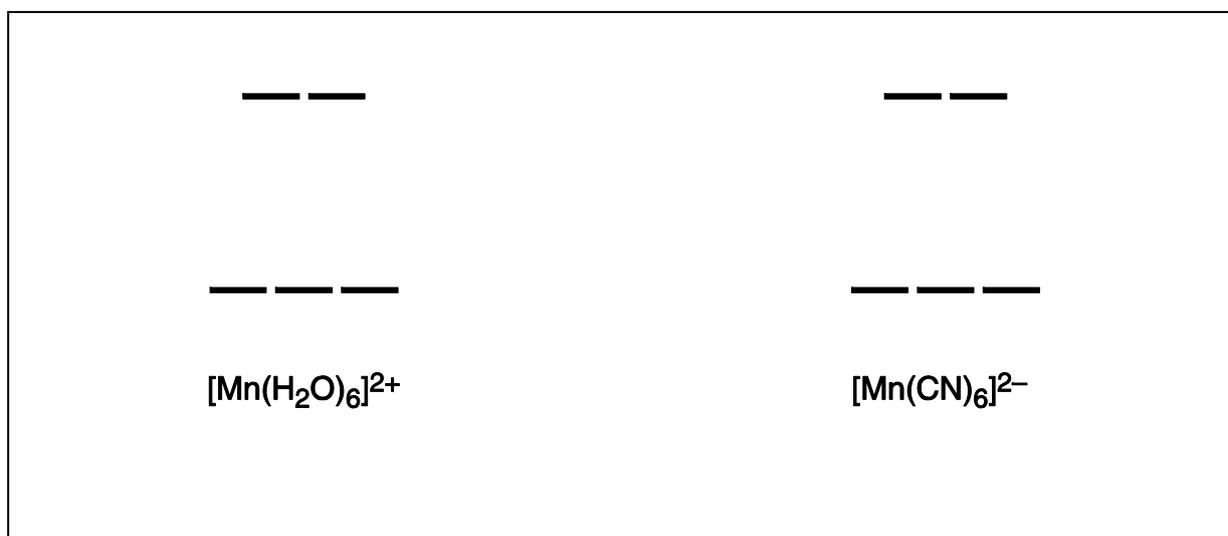


二つの錯体 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ はいずれも正八面体型構造をとる。片方は(スピン由来の)磁気モーメントは $5.9 \mu_B$ 、もう一方では $3.8 \mu_B$ である。ただしどちらがどの錯体であるかは各自で決めること。

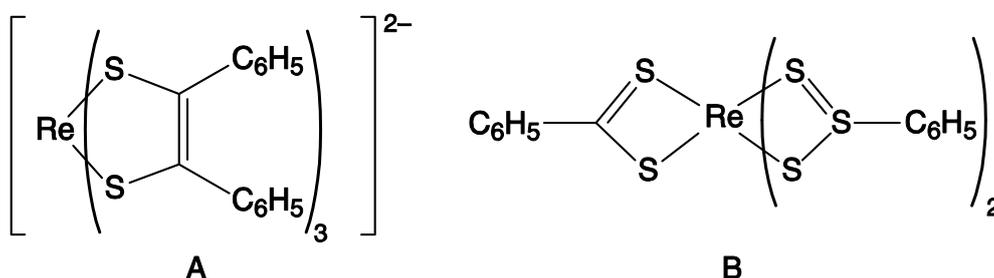
NAME:

STUDENT CODE: JPN-

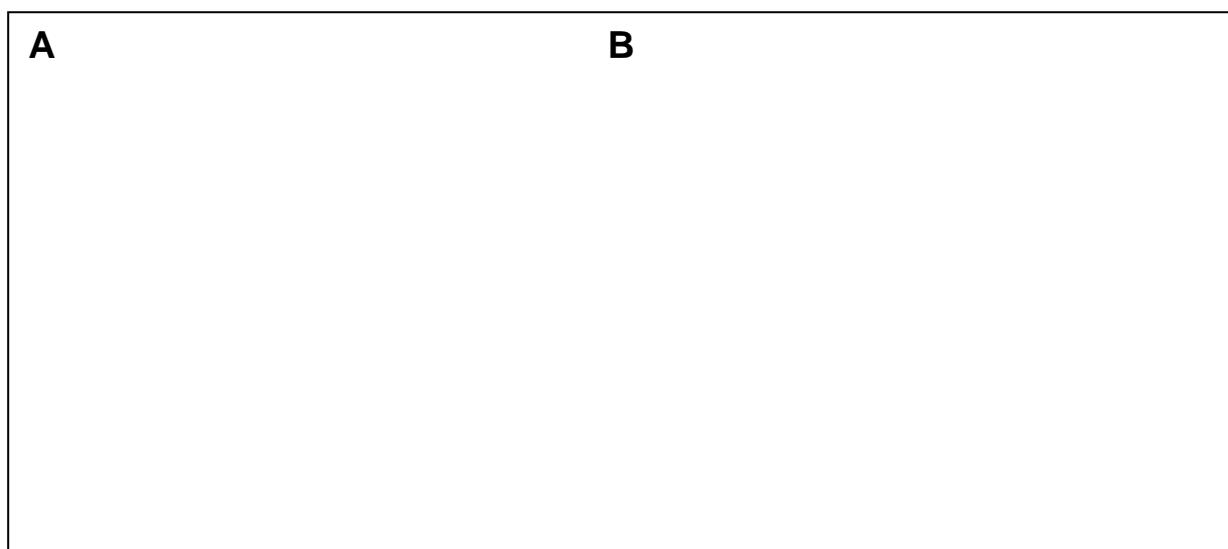
c) 下の図に、それぞれの錯体の電子配置を描き込め。



次に示す二つの錯体 A と B は、 $1.9 \mu_B$ および $2.7 \mu_B$ の磁気モーメントを持っている。どちらがどの錯体であるかは各自で決めること。



d) 二つの錯体それぞれについて、 d 軌道の軌道分裂図と電子配置を描け。



NAME:

STUDENT CODE: JPN-

正八面体型錯体は、三角柱型錯体に比べて、はるかによく見られる。ヴェルナーは Co(III) 、 Cl および NH_3 のみを含む五つの錯化合物 **C—G** を合成・単離した。これらは全て正八面体型錯体である。(実際にはもう一つの化合物があるが、ヴェルナーはこれを単離することができなかった。) これら五つの化合物は、以下の表に示すモル伝導率を有していた。伝導度は無限希釈に外挿して求め、任意の単位で示してある。錯化合物 **G** は硝酸銀水溶液とは反応しない。錯化合物 **C**、**D** および **E** は、硝酸銀水溶液と、それぞれ異なる化学量論比で反応する。**E** と **F** とは、ともに同じ割合で硝酸銀水溶液と反応する。

	C	D	E	F	G
モル伝導率	510	372	249	249	~0

e) 可能な範囲において、化合物 **C—G** の構造を推定し、図示せよ。

C	D
----------	----------

E	F
----------	----------

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

G

ヴェルナーはまた、正八面体型錯化合物のエナンチオマーの光学分割を行った最初の人物でもある。光学分割を行った化合物 H は、炭素原子を含まない。化合物 H はコバルト、アンモニア、塩化物イオン、および H_2O 、 OH^- 、 O^{2-} いずれかである含酸素化学種から構成されている。この化合物中のコバルトは、八面体型配位空間に位置している。全ての塩素は、硝酸銀水溶液により滴定することで容易に取り除くことができる。0.2872 g の化合物 H (結晶水は持っていない) は、全ての塩素を除去するために 0.100 M 硝酸銀水溶液 22.8 cm^3 を要した。

f) H 中の塩素の質量比を計算し、% で表せ。

H は酸に対しては安定であるが、アルカリにより加水分解を受ける。0.7934 g の H (結晶水は含んでいない) を過剰の水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱した。コバルト(III)酸化物が生じ、気体のアンモニアが発生した。生じたアンモニアを分留し、0.500 M の塩酸 50.0 cm^3 に吸収させた。残った塩酸を中和するために、0.500 M の水酸化カリウム水溶液 24.8 cm^3 を要した。

残ったコバルト(III)酸化物懸濁液を冷却し、約 1 g のヨウ化カリウムを加え、塩酸を加えて酸性溶液とした。遊離したヨウ素を 0.200 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 21.0 cm^3 を要した。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

g) H 中のアンモニアの質量比を計算し, %で表せ。

h) コバルト(III)酸化物と酸性ヨウ化カリウム水溶液との反応の化学反応式を示せ。

i) H 中のコバルトの質量比を計算し, %で表せ。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- j) 錯体中の酸素が化合物中でどのような形で存在しているかを、計算して示せ。
途中経過も示すこと。

- k) Hの実験式を示せ。

NAME:

STUDENT CODE: JPN-

- I) キラルな錯化合物である H の構造を推定せよ。(一方の光学異性体を示せばよい)