

## 問題 1. SI 基本単位の改定

2019年5月20日、SI基本単位の定義が全面的に改定された。そのうち、化学にまつわるいくつかのものについて調べよう。

その1.

改定される前、アボガドロ定数  $N_A$  は「0.012 kg の  $^{12}\text{C}$  に含まれる原子の数」と定義されていた。このことは、 $N_A$  個の  $^{12}\text{C}$  原子の集合の質量は 0.012 kg である、とも言い換えられる。 $N_A$  を実験的に決定するためには 0.012 kg の  $^{12}\text{C}$  を正確に量り取らなくてはならないため、今度は質量の基準が必要になる。歴史的に、これにはキログラム原器が用いられてきた。日本の組織を含む 8 つの組織からなる国際研究組織は、実際には  $^{28}\text{Si}$  のみからなるシリコンの単結晶を製造し、切り出した真球を用いることで  $N_A$  を決定した。シリコンの単結晶は、図 1 に示されているように、ダイヤモンド型の結晶系をなし、立方体型の単位格子を持つ。

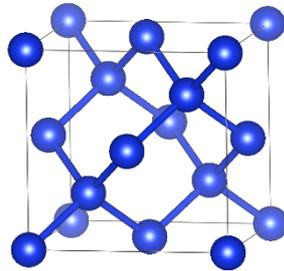


図 1. シリコンの単結晶

1-1. 単位格子内のシリコン原子の個数  $n$  を求めよ。

シリコンの単結晶でできた真球の密度を考えよう。単位格子の各辺の長さを  $a$  [m] とする。 $^{28}\text{Si}$  の原子質量は  $m = 28.09 u$  で与えられる。ただし、 $u$  は改定前の SI 単位において、

$$u = \frac{1}{N_A} \times 10^{-3} \text{ kg}$$

で定義され、原子質量の単位であるダルトン (Da) と等しい。

1-2.  $n, m, N_A$  および  $a$  のうち必要なものを用いて、密度  $d$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] を表せ。

シリコンの真球の半径  $r$  は測定の結果 4.69 cm であった。キログラム原器を用いて、真球の質量  $w$  は 1.00 kg と決定された。X線構造解析により、単位格子の一辺の長さ  $a$  は 5.43 Å であることがわかった。

1-3. 測定された数値を用いて、アボガドロ定数  $N_A$  を求めよ。有効数字は3桁とする。

その2.

新たな単位系において、 $N_A$  は有限の桁数の値として定義されている。このとき、 $N_A$  個の  $^{12}\text{C}$  原子の質量は、0.012 kg からわずかにずれることになる。

新しい定義を採用することで、問題 1-3 で用いた式によって質量を計算できるようになる。実際、現在では体積が正確に測定できる場合、質量はキログラム原器を用いず決定できる。キログラム原器は容易に利用できるものではなく、そのレプリカであっても、あらゆる国や地域で使えるものではない。加えて、キログラム原器自体の劣化も無視できない。その

ため、キログラム原器を用いず質量が決定できるようになることには大きな価値がある。結果的に、複数の研究機関の合意に基づき、最新の測定データを用いて 7 つの重要な基礎定数が決定された。そのうち 3 つが以下の表 1 に示されている。

表 1. 再定義された 3 つの定数

定数	記号	新たな定義値	単位
アボガドロ定数	$N_A$	$6.02214076 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
プランク定数	$h$	$6.62607015 \times 10^{-34}$	$\text{J s}$
光速	$c$	$2.99792458 \times 10^8$	$\text{m s}^{-1}$

ここで、アボガドロ定数とプランク定数の積もまた理論的に定数である。(訳注: この積はモルプランク定数と呼ばれ、かつてはアボガドロ定数やプランク定数自身よりも正確な値が得られていた。)

2-1. 以上の事実に基づき、質量の決定に関して正しい選択肢を全て選べ。(訳注: このあと議論されるように、長さの決定に  $h$  は必要でない。また、モルプランク定数は既知としてよい。)

質量の決定には

□  $N_A$  のみで十分である      □  $N_A$  と  $h$  の両方が必要である      □  $h$  のみで十分である

定数の単位に注目することで、質量を定義しよう。アボガドロ定数は単位  $\text{mol}^{-1}$  を持つが、この単位は質量を明示的に含まないため、質量の定義に用いるのは難しい。一方、プランク定数の単位  $\text{J s}$  は  $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$  と書けるため、アボガドロ定数よりも質量の定義に向いていると考えられる。そのためには、時間  $1 \text{ s}$  と、長さ  $1 \text{ m}$  の定義を理解する必要がある。

詳細は省くが、新たな SI 基本単位において  $1 \text{ s}$  は、磁場中に置かれた  $^{133}\text{Cs}$  原子の超微細構造準位間のエネルギー差を実験的に観察することで決定される。このエネルギー差は周波数単位  $\text{Hz}$  において

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 \text{ Hz}$$

で与えられる。この高精度な値は、周波数の定義  $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$  を用いると、

$$\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9192631770 (1 \text{ s})^{-1}$$

と書ける。したがって、次の定義を得る。

$$1 \text{ s} = \frac{9192631770}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

このことは、 $1 \text{ s}$  とは  $\Delta\nu_{\text{Cs}}$  遷移の 9192631770 倍の長さの時間であることを意味し、 $1 \text{ s}$  の新たな定義を与える。

同様に、 $1 \text{ m}$  は光速  $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$  を用いて定義される。つまり、 $1 \text{ m}$  は光が  $1 \text{ s}$  の間に進む距離の  $1/299792458$  として定義される。 $1 \text{ s}$  の定義を  $1 \text{ m}$  の定義に代入することで、新しい  $1 \text{ m}$  の定義

$$1 \text{ m} = \frac{9192631770}{299792458} \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}} = 30.633319 \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

を得る。

2-2. これらの新しい物理量の定義を用いて、 $1 \text{ kg}$  の定義を与えよ。有効数字は 8 桁とする。

一方で、質量はエネルギーの観点からも考えることができる。静止質量  $m$  の粒子は静止エネルギー  $mc^2$  を持ち、次の等式によって、対応する周波数  $\nu$  を持つとみなせる。

$$h\nu = mc^2$$

逆に考えれば、この意味で光子も質量を持つと考えることができる。(訳注:なお、実際に光子が静止することはない。)

2-3. レーザーポインタから放出される 635 nm の波長を持つ光子の、みかけの質量  $m$  [kg] を求めよ。

## 問題 2. 水は沸騰するか、それとも蒸発するか？

理想気体が等温的に  $p$  [bar] から  $p'$  [bar] ( $p > p'$ ) まで膨張するとき、気体のエントロピー変化  $\Delta S$  は以下のように表される：

$$\Delta S \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] = -R \ln\left(\frac{p'}{p}\right) \quad (1).$$

液体の水が圧力  $p_0$  [bar] において蒸発して水蒸気になるときのエンタルピーとエントロピーの変化をそれぞれ  $\Delta H_v^\circ$  [J mol<sup>-1</sup>],  $\Delta S_v^\circ$  [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>] とする。ここでは、これらの値は温度に依存せず、水蒸気は理想気体であるとみなして考えよう。このとき、液体の水が圧力  $p_1$  [bar] において蒸発し、そのエンタルピー変化が  $\Delta H_v$  [J mol<sup>-1</sup>] =  $\Delta H_v^\circ$  であるとすると、エントロピー変化は  $\Delta S_v$  [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>] =  となる。

1. 空欄 (a) に当てはまる適当な式を書け。

以下の問いでは次の数値を用いること：

$$\Delta H_v^\circ = 4.070 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_v^\circ = 1.091 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (p_0 = 1 \text{ bar のとき})$$

2. 1 bar における水の沸点を計算せよ。

3. 87 °C における飽和水蒸気圧を計算せよ。

4. 温度 87 °C、湿度 50% の条件下で水が蒸発するときの 1 モルあたりのギブスエネルギーを計算せよ。湿度は実際の水の分圧を飽和水蒸気圧で割った値で表されている。

図 1 のようなピストン付きの容器の内部を、0.10 mol の Ar と 1.00 mol の水（液体及び水蒸気）で満たした。容器全体の温度は 87 °C、内部の全圧は 1 bar であった。液体の水や中に置かれたカップの体積は無視でき、水と Ar の温度は常に 87 °C で維持されているものとする。この初期状態での、Ar の分圧は  bar、水蒸気分圧は  bar であり、ガス全体の体積は  L、液体の水の物質量は  mol である。

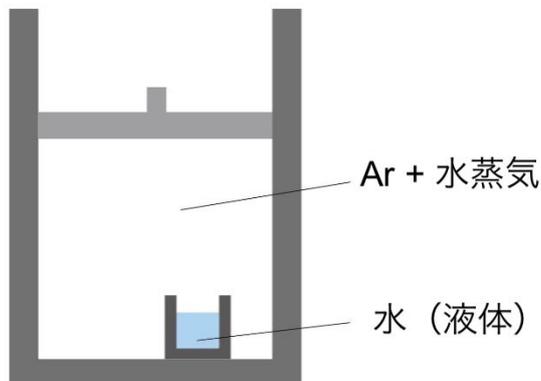


図 1. Ar ガスと水蒸気、及びカップに入った液体の水を含むピストン付き容器

ここでピストンを素早く引っ張り上げて内部の気体の体積を 15.8 L に調整した。ピストンを引っ張った瞬間、Ar と水蒸気に分圧はそれぞれ  bar と  bar に減少した。この状態では、気体の全圧が 87°Cにおける飽和水蒸気圧よりも小さくなってしまうので、カップ内の水は沸騰する。それにより沸騰が止まるまでの間、水蒸気分圧が上昇する。沸騰が止まったときに残っている液体の水は  mol となる。だが、その後も平衡に達するまで水の蒸発は続き、最終的に平衡に達したときの液体の水の物質量は  mol となる。

5. 空欄 (b) – (i) に当てはまる適当な数値を計算せよ。

### 問題 3. 水や金属と出会う分子

#### I. 気体の水への溶解

水にわずかに溶解する気体には，気体の分圧  $P$  と水に溶けた気体分子のモル分率  $x$  との間に比例関係が成り立つ（ヘンリーの法則）：

$$P = k_H x$$

ここで， $k_H$  はヘンリー定数である。窒素，酸素，アルゴンの 25 °C での水に対するヘンリー定数はそれぞれ  $8.57 \times 10^4$ ， $4.42 \times 10^4$ ， $4.02 \times 10^4$  bar である。以下の問題では気体に圧力をかけることによる水の圧縮は無視できる。

#### パート 1. 潜水病

ダイバーが水中深くに長時間滞在すると，水圧が高いために体内の窒素分子が血液に溶解する。もしダイバーが水面まで急速に上昇してきてしまうと，溶解した窒素が泡となり血管や臓器を傷める。潜水病のことを想像しながら，密閉容器内の水への気体の溶解に関する以下の問題に答えよ。

1-1. 水深 20.0 m での圧力[bar]を計算せよ。水の密度は  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$ ，海水の比重は 1.02，1 kg の物体にかかる重力は 9.81 N，大気圧は 1.01 bar とする。

1-2. 25 °C の下で大人の血液量に相当する 5.00 L の水をピストン付きの容器に入れ，容器を窒素で満たす。それからピストンを押し下げ窒素の圧力を問題 1-1 で求めた値にして，気液平衡が成り立つのに十分な時間待つ。このとき水に溶解している窒素の物質量 [mol] を計算せよ。

1-3. ピストンを動かして大気中の窒素の分圧に相当する 0.800 bar まで圧力を下げ，気液平衡が成り立つのに十分な時間待つ。問題 1-2 で水に溶解した窒素のうち，気相に放出された窒素の 25 °C での体積[L]を計算せよ。

#### パート 2. 炭酸飲料

高压ガスの密閉容器中の水への溶解は炭酸飲料とも関わりがある。

2-1.  $V = 570 \text{ mL}$  の容器に  $V_l = 500 \text{ mL}$  の水を入れ， $P_0 = 50 \text{ atm}$  の二酸化炭素で満たし，10 °C で気液平衡が成り立つまで待った。容器内の二酸化炭素の圧力[atm]と水に溶解した二酸化炭素の物質量[mol]を計算せよ。10 °C の水に対する二酸化炭素のヘンリー定数は  $k_H = 0.104 \times 10^4 \text{ atm}$  で水中での二酸化炭素の反応は無視できるとする。

2-2. 水 1 L に二酸化炭素が  $N \text{ L}$  溶解した状態のことを  $N \text{ GV}$  (ガスボリューム) と呼ぶ。ここで  $N$  は 0 °C，1 atm での二酸化炭素の体積である。問題 2-1 で得られた水溶液の  $\text{GV}$  はいくらか計算せよ。

2-3. この容器を 50 °C まで加熱したときの容器内の二酸化炭素の圧力[atm]と水に溶解した二酸化炭素の物質量[mol]を計算せよ。50 °C の水に対する二酸化炭素のヘンリー定数は

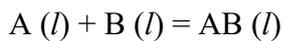
$0.283 \times 10^4 \text{ atm}$  である。

### パート 3. 溶解した酸素の除去

- 3-1. 1.0 L の水と空気を入れた 2.0 L の容器を 1.0 bar, 25 °C の下で長時間放置した。水に溶解した酸素のモル分率と質量[mg]を計算せよ。大気中には酸素が 21%含まれるとする。
- 3-2. 水と触れていた大気を 1.0 bar のアルゴンと入れ替え密閉し, 25 °C での気液平衡が成り立つまで十分混ぜた。このとき水に溶存している酸素のモル分率を計算せよ。気体を入れ替える際の水の蒸発は無視できるとする。
- 3-3. 水に溶存する酸素のモル分率を 1 ppt (=  $10^{-12}$ ) 以下にするには 3-2 の操作を何回繰り返して行う必要があるか計算せよ。

### パート 4. 水中での複合体の形成

ヘンリーの法則を満たす異なる 2 種類の気体(A と B)の混合物について考えよう。気体分子 A と B が気相中でも水中でも互いに相互作用しない場合, 水に溶解するそれぞれの気体の量はそれぞれの分圧によってのみ定まり, 他方の気体の分圧には依存しない。しかし, 水中で A と B が複合体 AB を形成する場合を考えよう:



$x_i$  ( $i = A, B, AB$ )を溶解した化学種のモル分率とし,  $K_{AB}$  を上の反応の平衡定数とする:

$$K_{AB} = x_{AB}/x_A x_B$$

$V_l=1.00 \text{ L}$  の水と気体 A,B の混合物を 25 °C で容器 ( $V=2.00 \text{ L}$ ) に入れたとする。A と B のヘンリー定数をそれぞれ  $1.0 \times 10^4$ ,  $2.0 \times 10^4 \text{ bar}$ , 平衡定数を  $K_{AB}=500$  とする。以下の問題に答えよ。

- 4-1. それぞれの気体の最初の分圧  $P_A^0$  と  $P_B^0$  はともに 2 bar である。平衡が成り立ったときのそれぞれの気体の圧力と水に溶解した気体分子のモル分率を計算せよ。
- 4-2. 気体 A の最初の分圧を 10 bar にしたとき (気体 B の分圧は 2 bar のまま), 水に溶解した気体 B のモル分率の, 問題 4-1 で求めた気体 B のモル分率に対する比[%]を求めよ。

## II. 金属表面での分子の吸着

以下の仮定の下で金属表面での気体分子の吸着について考えよう。(1) 気体分子は金属表面の特定の部位に吸着される, (2) 気体分子が吸着部位を占有しているとき, その部位には他の分子を吸着できない, (3) 空の部位が分子を吸着する確率は近くの部位が分子吸着しているかどうかには関係しない, つまり金属表面に吸着された分子は互いに相互作用しない。ここで吸着に関連する変数を定義する。  $S_0$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を吸着部位の密度,  $a$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を表面の単位面積に吸着した分子数とし,  $\theta = a/S_0$  を被覆率とする。また,  $S$  [ $\text{mol m}^{-2}$ ] を単位面積あたりの空の部位の数とする。このとき, 以下の問いに答えよ。

### パート 5. 吸着等温線

- 5-1. 金属表面を圧力  $P$  の気体の下に置く。吸着と脱着の反応速度定数をそれぞれ  $k_a, k_d$  とする。吸着速度と脱着速度を  $P, k_a, k_d, a, S$  を用いて表わせ。
- 5-2. 吸着速度と脱着速度が等しくなったとき吸着平衡が成り立つ。平衡定数を  $K = k_a/k_d$  とする。平衡状態での被覆率  $\theta$  を  $K, P$  を用いて表わせ。
- 5-3. 被覆率が極めて小さい ( $\theta \ll 1$ ) ときの  $P$  を,  $\theta$  および  $K$  を用いて表わせ。
- 5-4.  $m = 100 \text{ g}$  の金属粒子を  $V = 1.00 \text{ m}^3$  の容器の中に置き, 気体 A を圧力  $P_0 = 100 \text{ Pa}$  で容器に導入した。その後, 気体の圧力は減少し一定の値になった。減少した後の気体の圧力 [Pa] と金属表面に吸着された気体分子の物質量 [mol] を計算せよ。金属粒子の単位質量あたりの表面積を  $A = 10.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  とする。また,  $S_0 = 1.66 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ ,  $K = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$  とし, 系の温度は一定で  $T = 300 \text{ K}$  とする。金属粒子の体積は無視できるとしてよい。

### パート 6. 混合気体の吸着

- 6-1. 2 種類の気体 (A と B) が金属表面に吸着される場合を考えよう。これらの気体は気相中でも, 吸着後の表面でも互いに相互作用したり反応したりしないとし, 吸着部位は A, B をいずれか 1 つしか吸着できないとする。A と B の被覆率  $\theta_A, \theta_B$  を気体の分圧  $P_A, P_B$  および吸着平衡の平衡定数  $K_A, K_B$  を用いて表わせ。
- 6-2. 問題 5-4 で用いた容器に気体 A, B を入れたところ, 平衡に達したあとのそれぞれの気体の分圧は  $P_A = 70.0 \text{ Pa}$ ,  $P_B = 30.0 \text{ Pa}$  であった。金属粒子の表面に吸着されたそれぞれの気体の被覆率を計算せよ。気体 A と B の吸着平衡の平衡定数をそれぞれ  $K_A = 10.0 \text{ Pa}^{-1}$ ,  $K_B = 20.0 \text{ Pa}^{-1}$  とする。
- 6-3.  $K_A P_A \ll 1, K_B P_B \ll 1$  の条件の下で被覆率  $\theta_A, \theta_B$  はどのように近似できるか。近似した表式を  $P_A, P_B, K_A, K_B$  を用いて表わせ。
- 6-4. 気体 A, B を問題 5-4 で用いた容器に導入し, 系は吸着平衡に達した。気体 A の分圧は問題 6-2 と同じく  $70.0 \text{ Pa}$  だったが気体 B の分圧は問題 6-2 の 2 倍の  $60.0 \text{ Pa}$  だった。気体 A の被覆率の, 問題 6-2 の条件下での気体 A の被覆率に対する比率 [%] を計算せよ。

### III. 注

パート 4 と 6 を比較することで, 気体が液体に溶解するときと金属表面に吸着されるときとの違いが以下のように理解できる。ヘンリーの法則が成り立つ状況では気体分子の液体への溶解は対象としている気体の分圧にのみ依存する。金属表面への吸着に関しても被覆率が十分低いときには同じことが成り立つ。しかし, ヘンリーの法則が成り立つ状況でも, 液体中の異なる化学種どうしで相互作用や関係があるときには, 溶解するそれぞれの化学種の量はその気体の分圧だけでなく他の気体の分圧にも依存する。一方で吸着の場合は被覆率が大きくなると, 異なる化学種の間にも相互作用がなくても, ある化学種の吸着量が他の気体の分圧にも依存するようになる。これは金属表面の気体分子が吸着される部位が有限であることによる。

#### 問題 4. ダイヤモンドの合成

炭素の同素体の一つであるダイヤモンドは、宝石に限らず、その極めて高い硬度ゆえさまざまな道具に用いられる。天然のダイヤモンドは、地中奥深くの高温高压条件の下で生成されると考えられている。最近では、さまざまな手法で人工的に合成することが可能になっており、大量の人工ダイヤモンドが工業的に用いられている。

室温、大気圧条件下 (1 bar, 298.15 K) でのダイヤモンドの安定性を調べよう。この条件のもとでの、1 mol のグラファイト、ダイヤモンド、C<sub>60</sub>の燃焼エンタルピー ( $\Delta_c H^\circ$ ) および標準生成エントロピー ( $\Delta_f S^\circ$ ) が表1に示されている。グラファイトとダイヤモンドに関して、1 mol は 12.01 g に対応する。

表 1. 炭素同素体の熱力学データ

	$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
グラファイト	-393.5	(0)
ダイヤモンド	-395.3	-3.25
C <sub>60</sub>	-25965	1.54

1. 室温、大気圧条件下において、1 mol のグラファイトをダイヤモンドおよび C<sub>60</sub> に変換する場合のエンタルピー、エントロピーおよびギブズ自由エネルギーの変化を計算せよ。ギブズ自由エネルギーの観点から、グラファイト、ダイヤモンド、C<sub>60</sub> を安定な順に並べよ。
2. 室温、大気圧条件下において、ダイヤモンドはグラファイトよりもエネルギー的に不安定であるが、自発的にグラファイトに変化することはない。その理由を説明せよ。

グラファイトとダイヤモンドの燃焼エンタルピーは値がほとんど同じであるため、グラファイトからダイヤモンドに変化する際のエンタルピー変化を問 1 のような方法で精確に決定するのは難しい。そこで、次の電池が持つ起電力の温度依存性を測定した。



(脚注: graphite グラファイト, diamond ダイヤモンド)

この電池は固体電池であり、正極 (電流が出る側) にダイヤモンドが、負極 (電子が出る側) にグラファイトが用いられている。正極において、ダイヤモンドは還元され、CaC<sub>2</sub> が生成する。負極においては、CaC<sub>2</sub> が酸化され、グラファイトが生成する。

3. 正極および負極において生じる反応の半反応式を書け。
4. 940–1260 K において、この電池の起電力  $E$  は絶対温度  $T$  を用いて次のように表される。

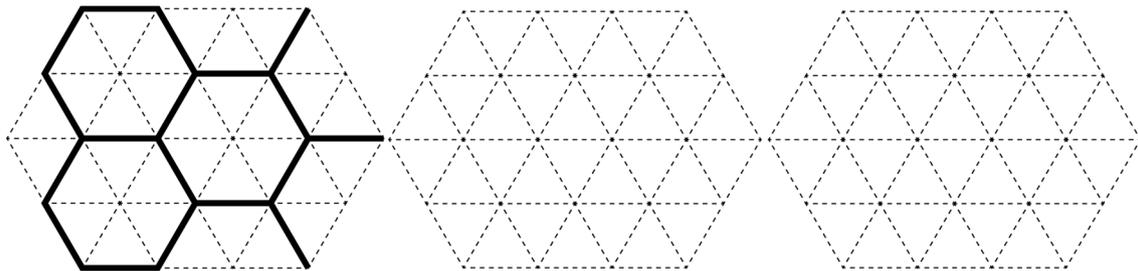
$$E = 11.4 + 0.0481T \text{ [mV]} \quad (2)$$

この温度領域において、1 mol のグラファイトをダイヤモンドに変換する際のエンタル

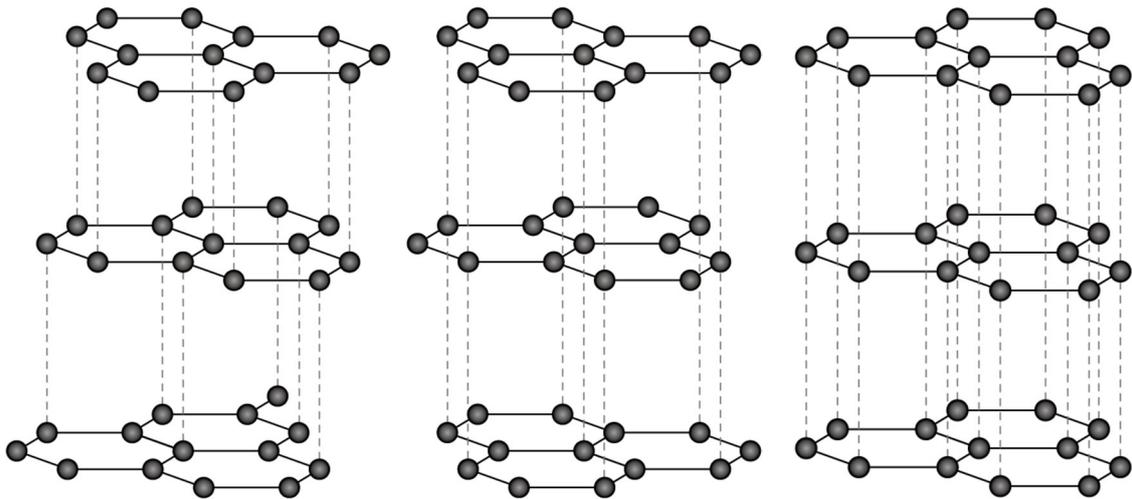
ピーおよびエントロピーの変化を計算せよ.

ダイヤモンドの合成手法の一つとして、グラファイトに高い圧力を加えて直接ダイヤモンドに変換させる方法がある。この変換の仕組みは、パッカリング機構として知られている。グラファイトは、グラフェンの層の積み重ねでできている。層を積み重ねる際、相対的に3通りの配置が考えられる。以下、それぞれをA,B,Cとする。結晶構造は、AAAAAA... (1H, Hは六角形状 (hexiagonal) の H), ABABAB... (2H), もしくは ABCABC... (3R, Rは菱面体 (rhombohedral) の R) の3つのうちいずれかを取る。もっとも安定な構造は2Hであり、典型的なグラフェンは少量の3R構造を含む。

5. 3つの配置のうち1つが下に示されている (図中左, これをAとする). その他の2つを描け (BおよびCとする, これらを区別する必要はない).

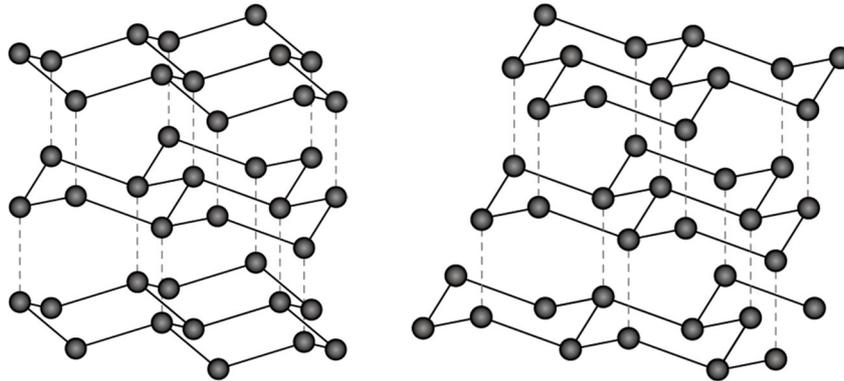


6. 以下の図の結晶構造はそれぞれ 1H, 2H, 3R のうちどれか決定せよ.

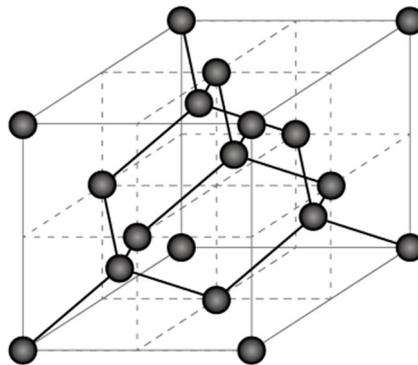


立方格子構造を取るダイヤモンドは、3R 構造において、各炭素原子を面と垂直な方向にずらすことで得られる。1H 構造において同様の変形を行なうことでもダイヤモンドに似た結晶構造が得られる。この構造はロンズデーライトと呼ばれ、六方格子構造を取る。純粋なロンズデーライトは、ダイヤモンドよりも硬いことが理論的に予言されてきた。

7. 下図がそれぞれダイヤモンドとロンズデーライトのどちらか決定せよ.



8. 室温，大気圧条件下において，グラファイト内の共有結合で結ばれた炭素原子間の距離は  $1.42 \text{ \AA}$  なのに対し，グラフェン層間の距離は  $3.35 \text{ \AA}$  である．一方，ダイヤモンド内の共有結合の長さは  $1.54 \text{ \AA}$  である．このことを用いて，室温，大気圧条件下におけるグラファイトおよびダイヤモンドの密度を計算せよ．ダイヤモンドの単位格子は下図に示されている．



パッカーリング機構には 2 種類のエネルギー障壁が存在する．ひとつは 2H 構造から 3R 構造への変形 (段階 1) における障壁であり，もうひとつは，平面配位から四面体配位への炭素原子の移動 (段階 2) における障壁である．

9. (訳注:同重量の) グラファイトとダイヤモンドの体積に差がなければ，段階 2 における活性化エネルギーは小さくなる．このとき，グラファイト内のグラフェン層間の距離はいくらになるか計算せよ．ただし，グラファイトおよびダイヤモンド内の共有結合距離は加えられる圧力によって変化しないものとする．

[注] 上記の直接的な変換法は， $10 \text{ GPa}$  程度の高圧と同時に，反応速度を上げるため  $3000\text{--}4000 \text{ K}$  の高温も必要とする．これまでに開発されてきた新規手法の一つでは，グラファイトを金属とともに溶かし，炭素間の共有結合を切断した後，ダイヤモンドが熱力学的に安定になる高圧環境において新たな共有結合を形成することによりダイヤモンドの合成が行われる．

直接的な変換法のほかに，ダイヤモンドは化学気相成長法 (chemical vapor deposition method, CVD 法) によって合成することもできる．この手法では，熱または放電によって炭化水素

ラジカルのガスを発生させ、そこに基板を曝すことで、ダイヤモンドの薄層を基板上に成長させる。

例として、メタンと水素原子を原料としたダイヤモンドの合成を考えよう。ダイヤモンドおよびグラファイトの生成速度  $v_d$  および  $v_g$  は、基板表面付近に存在する  $\text{CH}_3$  ラジカルのような活性炭化水素種の濃度  $C_C$  と、それぞれ反応の速度定数  $k_d$  および  $k_g$  によって、次のように表される。

$$v_d = k_d C_C \quad (3)$$

$$v_g = k_g C_C \quad (4)$$

同時に、基板上のダイヤモンドとグラファイトは表面付近の水素原子と反応することで、炭化水素ラジカルのような気体化学種が遊離する。この過程をエッチングと呼ぶ。ダイヤモンド、グラファイトそれぞれのエッチングの反応速度  $v'_d$  および  $v'_g$  は、基板表面付近の水素原子の濃度  $C_H$  とそれぞれの反応の速度定数  $k'_d$  および  $k'_g$  を用いて次のように与えられる。

$$v'_d = k'_d C_H \quad (5)$$

$$v'_g = k'_g C_H \quad (6)$$

10. 基板表面上のグラファイトの量が変化しないときの水素原子の濃度を、 $C_C$  および適当な速度定数を用いて表せ。
11. 基板表面上のグラファイトの量が変化しないときのダイヤモンドの正味の増加量を  $v_d$  および適当な速度定数によって表せ。(この結果によって、速度定数が満たさなくてはならない条件が得られる。)

基板上のダイヤモンドの成長速度を用いて、この過程の活性化エネルギーを求める。基板温度および原料の気体組成を変化させた場合の、ダイヤモンド層の厚みの成長する速度を測定した結果が表 2 に示されている。水素ガスのみの場合、式 (5) に示されるエッチングの効果によって基板は薄くなっていく。

表 2. CVD 法によるダイヤモンドの成長速度

基板温度	900 °C	1100 °C
CH <sub>4</sub> 13% + H <sub>2</sub> 87%	30.34 μm h <sup>-1</sup>	63.43 μm h <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> 100%	-1.58 μm h <sup>-1</sup>	-5.52 μm h <sup>-1</sup>

ダイヤモンドの合成ないしエッチングの素過程についてはよく知られていないものの、反応速度 (訳注:速度定数でないことに注意) がアレニウス則に従うことから、全反応の活性化エネルギーを定義することには合理性がある。

12. 気体組成が CH<sub>4</sub> (13%) + H<sub>2</sub> (87%) のときのダイヤモンド合成の活性化エネルギーを求めよ。水素ガスによるエッチングの効果はダイヤモンド合成に比べて無視できるものとする。

13. 水素原子によるダイヤモンドへのエッチングに関して、頻度因子 (アレニウスの式の指数関数の前にかかる数) および活性化エネルギーを求めよ.
14. 原料となる気体の組成を  $\text{CH}_4$  (1%) +  $\text{H}_2$  (99%) とし、温度を  $1000^\circ\text{C}$  にした結果、基板の厚みは変化しなかった. エッチングと合成が独立して起こるため、エッチングの頻度因子および両過程の活性化エネルギーがこれまでの問題で得た値と等しいという仮定のもと、 $\text{CH}_4$  (1%) +  $\text{H}_2$  (99%) の気体組成において成長速度が  $0.50 \mu\text{m h}^{-1}$  となる基板温度を求めよ. ダイヤモンドの合成とエッチングの反応速度を本問のように調整することで、極めて薄いダイヤモンドコーティングが可能となる.

## 問題 5. 状態数の計算

ボルツマンはエントロピーを以下の式のように、系が取り得る微視的な状態の数  $W$  を用いて定義した。

$$S = k_B \ln W$$

ただし、 $k_B$  はボルツマン定数である。ここでは注目する系と外界の間に粒子やエネルギーの出入りはないとし、系は一定の温度で平衡状態にあると仮定する。さらに、気体分子は理想気体として振る舞うとする。

問 1 から問 7 で、上式の定義に従って気体分子のエントロピーについて調べてみよう。

壁で隔てられた二つの領域、A と B にそれぞれ 4 個と 6 個、計 10 個の分子が入っているとす。この微視的状态を、(4, 6) と表すことにする。

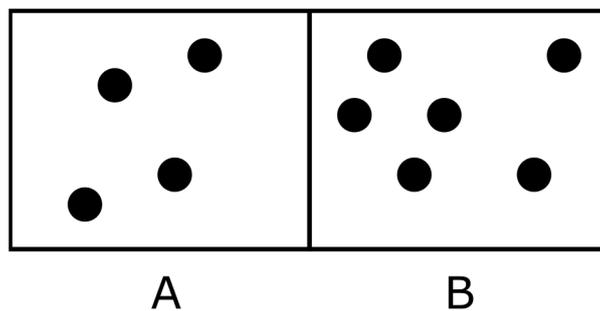


図 1. 10 個の分子が 2 つの領域に分配されている微視的状态の例

10 個の区別可能な分子が (4, 6) に分配される場合の数は以下のように計算される。

$$W(4,6) = {}_{10}C_4 = 10!/6!4! = 210$$

(5, 5) の場合は以下のようになる：

$$W(5,5) = {}_{10}C_5 = 10!/5!5! = 252$$

よって  $W(5,5)$  は  $W(4,6)$  より大きい。この系においてこの場合の数は、気体分子の 2 領域へのある分配に対する状態数を表している。

1.  $W(40,60)$  と  $W(50,50)$  を、以下の階乗の近似公式を用いて有効数字 2 桁で計算せよ。

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

(訳注：階乗に関して以下の不等式が成立する。

$$\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n e^{\frac{1}{12n}}$$

例えば  $n = 40$  のとき  $e^{\frac{1}{480}} = 1.002$  なので、上記の近似式は有効数字 3 桁以上の精度を持っている。)

図 1 の 2 領域を隔てる壁を取り除くと気体分子は容器全体を動けるようになる。壁を取り除いた直後に分子が領域 A と B にどのように分配されているか測定可能であるとする。この測定を十分多く繰り返すと、ある分配 (n, m) が観測される確率が計算できる。

2.  $N=10$  と  $100$  の場合について、分配  $(n, N-n)$  の中で発生確率の最も高いものを求め、その分配の確率を求めよ。また、このときの  $n$  を  $n^*$  とする。さらに、 $N=10$  と  $100$  の場合について、 $n$  が  $n^* - 0.02N \leq n \leq n^* + 0.02N$  を満たす分配  $(n, N-n)$  を観測する確率を求めよ。

体積  $\Delta V$  の小領域によって分割されている体積  $V_1$  の領域 A 内の空間を考えよう。任意の時刻においてある領域 A 内の分子は小領域のどれか一つに存在しているので、分子が存在し得る場所の個数  $W_A$  は  $W_A = V_1/\Delta V$  で与えられる。同様に、体積  $V_2$  の容器全体を移動できる分子が存在し得る場所の個数は  $W_{AB} = V_2/\Delta V$  と書ける。よって：

$$\frac{W_{AB}}{W_A} = \frac{V_2/\Delta V}{V_1/\Delta V} = \frac{V_2}{V_1}$$

今、領域 A には  $n$  モルの気体分子が入っており、領域 B には分子が存在せず真空であったとする（状態 1）。その後境界の壁を取り除いたところ、領域 A 内の気体が一定温度で自発的に容器全体へ膨張した（状態 2）。

3. エントロピー変化  $\Delta S = S_2 - S_1$  を  $n$ 、気体定数  $R$ 、 $V_1$ 、 $V_2$  を用いて表せ。
4. 領域 A にははじめ  $0.30$  mol の酸素分子が入っていたとする。 $V_1 = 0.10 \text{ m}^3$  と  $V_2 = 0.40 \text{ m}^3$  を用いて等温膨張におけるエントロピー変化を計算せよ。

図 2 のように、状態 1 は体積が等しい容器 A と B にそれぞれ異なる種類の気体分子が入っている状態である。等温過程によってこれらの気体が容器 A や B と等しい体積の容器へと混合されたとする（状態 2）。

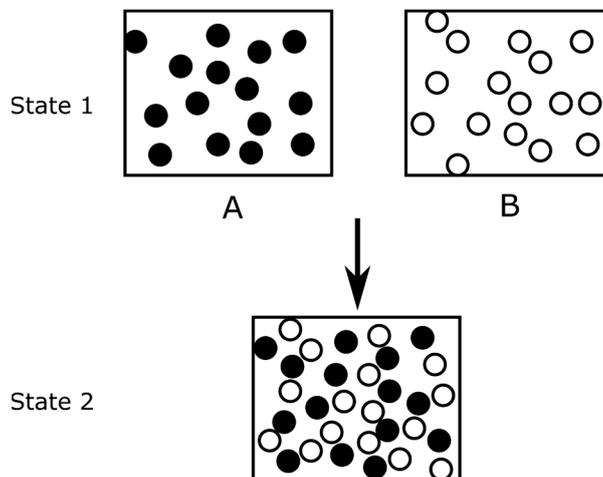


図 2. 等体積の容器内の異なる気体分子の等温混合過程

5. 混合過程によるエントロピー変化を計算せよ。

図 3 のように、二種類の気体分子  $\alpha$  ( $n_\alpha$  モル) と  $\beta$  ( $n_\beta$  モル) がそれぞれ領域 A (体積  $V_A$ ) と領域 B (体積  $V_B$ ) に入れられていたとする。このとき温度と圧力はどちらも  $T$  と  $P$  であった（これを状態 1 とする）。また、二領域の境界の壁を取り除き気体分子が完全に混合した状態を状態 2 とする。

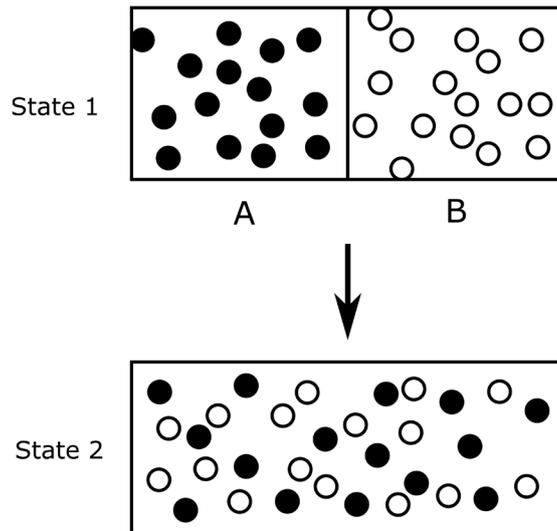


図 3. 異なる気体分子の膨張を伴う混合過程

6. 状態 1 から状態 2 へのエントロピー変化  $\Delta S = S_2 - S_1$  を  $R$ 、 $n_\alpha$ 、 $n_\beta$  を用いて表せ。
7. 問 6 で領域 B が気体分子  $\beta$  ではなく、気体分子  $\alpha$  ( $n_\beta$  モル) で満たされていたとする (状態 1)。境界の壁を取り除いたあとの状態を状態 2 とするとき、状態 1 から状態 2 へのエントロピー変化を計算せよ。

問 8 と問 9 では結晶内の分子の配向によるエントロピーを考察する。

熱力学の第 3 法則によると、純粋で完全な結晶は絶対温度が  $0 \text{ K}$  に近づくとエントロピーは  $0$  に近づく。しかし実際の分子結晶では、結晶内の分子は低温度でも完全には配列しない。よって絶対温度が  $0 \text{ K}$  に近づいた場合でも結晶は有限で  $0$  でないのエントロピー値を持っている。これを残余エントロピーという。例えば一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) は異核二原子分子であるため、 $\text{CO}$  分子は  $\text{CO}$  結晶内で決まった配向を持っている。図 4A はいくつかの分子の配向が乱れている  $\text{CO}$  結晶を表している。 $\text{CO}$  分子は結晶内で 2 種類の配向を取れるので、もし結晶内で配向が完全にランダムであったとしたら 1 モル当たりの残余エントロピーは、  

$$S = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2 = 5.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
 となる。

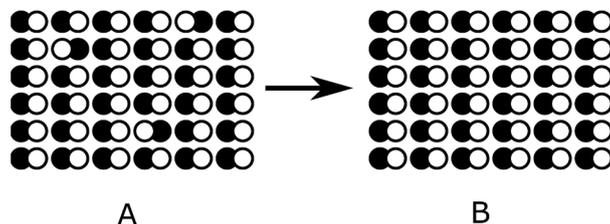


図 4.  $\text{CO}$  結晶の分子配向の乱雑さを示す概念図。A：いくつかの  $\text{CO}$  分子が逆方向に配向している。B：分子配向に全く乱雑がない理想の結晶

8. 結晶中でメタン ( $\text{CH}_4$ ) 分子はいずれも 4 つのメタン分子に四面体状に囲まれている。分子が完全にランダムに配向するとき、同位体でラベルされたメタン  $\text{H}_3\text{CD}$  のモル残余エントロピーを計算せよ。

図5は氷（ $\text{H}_2\text{O}$ の固体）の分子配置である。この場合は中央の水分子の周りに四面体状に4つの水分子が配位している。

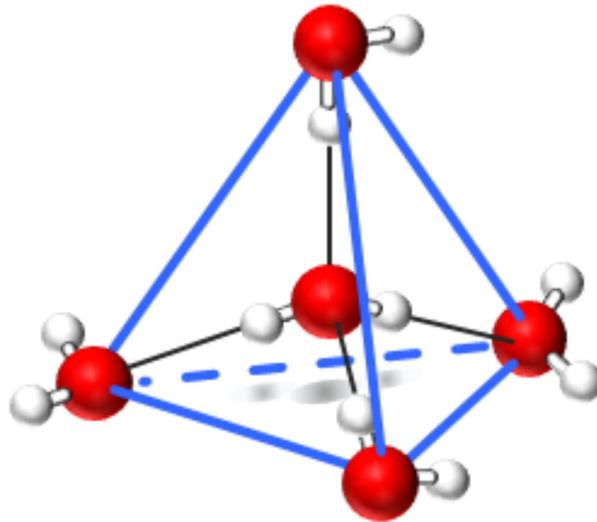


図5. 氷結晶内での水分子の配置

結晶中の全ての水分子は下記の‘ice rules’に従って並んでいる。

- (1) 全ての水素原子は二つの隣接する酸素原子の間に位置している。
- (2) それぞれの酸素原子を囲む4つの水素原子のうち、2つの水素原子はその酸素原子との距離が反対側の酸素原子との距離より小さく、残り2つの水素原子はその酸素原子との距離より反対側の酸素原子との距離の方が小さい。

9. それでは氷のモル残余エントロピーを以下の手順に従って計算しよう。

9-1. 隣接する酸素原子間に、水素原子が入る安定なサイトは2か所ある。‘ice rules’の条件を無視するとき、1モルの水（ $N_A$ 個の分子）で形成されている結晶内での水素原子の配置の場合の数を求めよ。

9-2. 図5で中央の酸素原子のまわりの4つの水素原子が取り得る配置の数を求めよ。（訳注：‘ice rules’は無視）

9-3. 3つの水素原子が中央の酸素原子の最近接に位置している( $\text{H}_3\text{O}^+$ )のように、問9-2で計算した配置のうちいくつかは‘ice rules’を満たしていない。‘ice rules’を満たしていない配置の化学式を全て挙げ、それぞれの化学種に対して取りうる場合の数を求めよ。その後、‘ice rules’を満たしている配置の数を求めよ。

9-4. 以上のことから、氷の中で水分子の配向が完全にランダム（訳注：‘ice rules’は満たしている）であった場合のモル残余エントロピーを計算せよ。

## 問題 6. 化学反応の経路

分子の構造とその変化はポテンシャルエネルギーの観点から理解することができる。二原子分子 AB の運動について考えてみよう。原子 A と B の質量をそれぞれ  $m_A$ 、 $m_B$  とし、速度を  $v_A$ 、 $v_B$  と表す。このとき、系の運動エネルギーは次のように与えられる。

$$T = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 \quad (1)$$

A と B はそれぞれ 3 つの自由度を持つため、系には全体で 6 つの自由度がある。分子 AB の運動は、分子全体の並進と回転運動の部分と、2 つの原子の相対運動の部分から成るので、上記の式は次のように書くことができる。

$$T = \frac{1}{2}M_1 v_1^2 + \frac{1}{2}\mu(v_A - v_B)^2 \quad (2)$$

ここで  $\mu$  は換算質量であり、次のように定義される。

$$\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{-1} \quad (3)$$

1. 式(2)における  $M_1$  と  $v_1$  を計算せよ。ただし、 $M_1$  と  $v_1$  はそれぞれ質量と速度の次元を持つ。

二原子分子の形状は 2 つの原子の相対位置、すなわち二原子間の距離  $R$  のみによって決定される。これは分子の振動運動と対応する。平衡構造近傍のポテンシャルエネルギー  $E$  を  $R$  の関数として表すと、次のように近似できる。

$$E(R) - E_0 = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (4)$$

ここで  $E_0$  は基準となるエネルギー、 $R_0$  は平衡核間距離である。通常の場合では、分子は最もエネルギーが低い安定した状態を取る。この式において、 $k$  はバネ定数に対応する物理量であり、結合が強固になるほど増加する。このような二次関数による表現は調和振動子近似と呼ばれ、 $k$  は換算質量および振動数  $\nu$  と次のような関係がある。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

2. 二原子分子 XY は単結合、または二重結合を形成できるとする。それぞれの結合での  $k$  ( $k^S$  と  $k^D$ )、及び平衡核間距離 ( $R^{S_0}$  と  $R^{D_0}$ ) にはどのような関係が成り立つだろうか。適切な解の一つを選べ。

<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$
<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$
<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$

実際には、二原子分子の核間距離  $R$  が十分大きくなったとき結合は切断されるので、2つの原子は互いに相互作用を及ぼさなくなり、エネルギーは変化しなくなる。このような分子のポテンシャルエネルギーの特性を良く表現する近似として、二次関数に代わってモースポテンシャル近似と呼ばれる次の近似がよく用いられる。

$$E(R) - E_0 = D_e \{1 - e^{-a(R-R_0)}\}^2 \quad (6)$$

ここで、 $D_e$ 、 $a$ 、及び  $R_0$  は定数である。

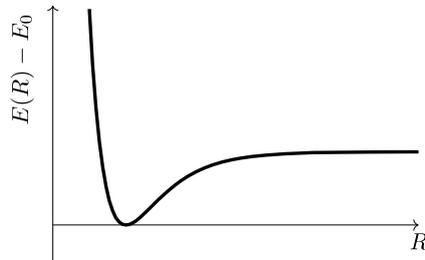
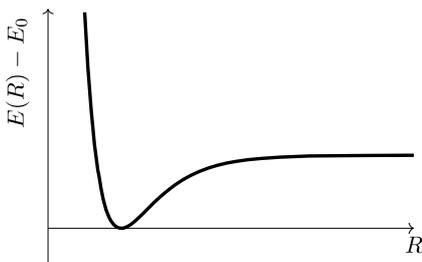


図 1. モースポテンシャル

3.  $D_e$  と  $R_0$  を下の図に書き込め。



4. 調和振動子近似とモースポテンシャル近似のエネルギー曲線について正しい説明を全て選べ。

- 調和振動子近似(式 4)とモースポテンシャル近似(式 6)とでは、平衡核間距離は等しい。
- $R$  が長い領域では、モースポテンシャル近似のエネルギーは調和振動子近似のエネルギーよりも低い。
- $R$  が短い領域では、モースポテンシャル近似と調和振動子近似は一致する。
- モースポテンシャル近似において  $a$  が増加すると、井戸の幅は狭くなる。

二原子分子ではエネルギー  $E$  は  $R$  のみに依存する一次元的な曲線として描かれる (図 1)。一方、一般的な多原子分子では多次元な面として表現され、エネルギー面上の点が分子の構造と対応する。下記の図では、 $x$  軸方向にはモースポテンシャル、 $y$  軸方向には調和振動子となっているようなエネルギー面の俯瞰図を示している。

$$E(x, y) = 5.0\{1 - e^{-2.0(x-1.0)}\}^2 + 20.0(y - 2.0)^2$$

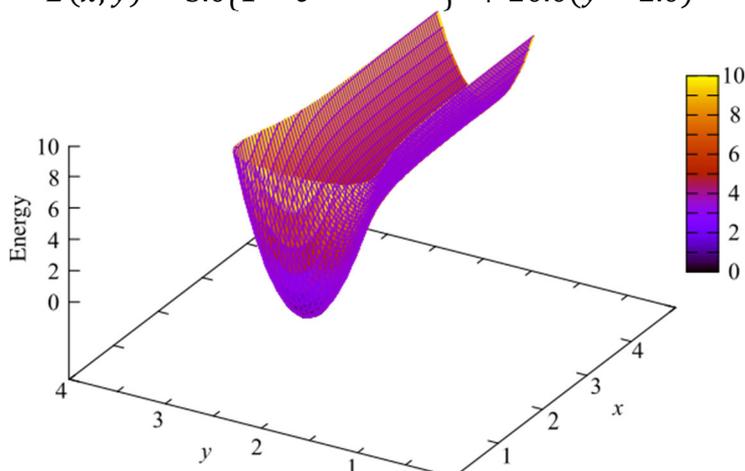
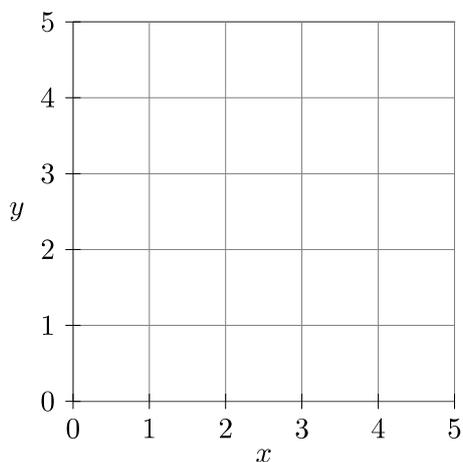


図 2. 二次元エネルギー面

5.  $x$  軸を横軸、 $y$  軸を縦軸としてエネルギー面の等高線を図示せよ。



三原子分子の分子構造は、2つの核間距離と1つの結合角という構造を特徴づける3つのパラメータによって決定できる。3つの原子から成る典型的な反応  $A+BC \rightarrow AB+C$  でのポテンシャルエネルギー面の等高線を図 3 に示す。

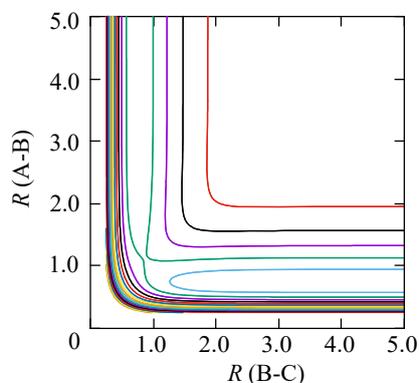
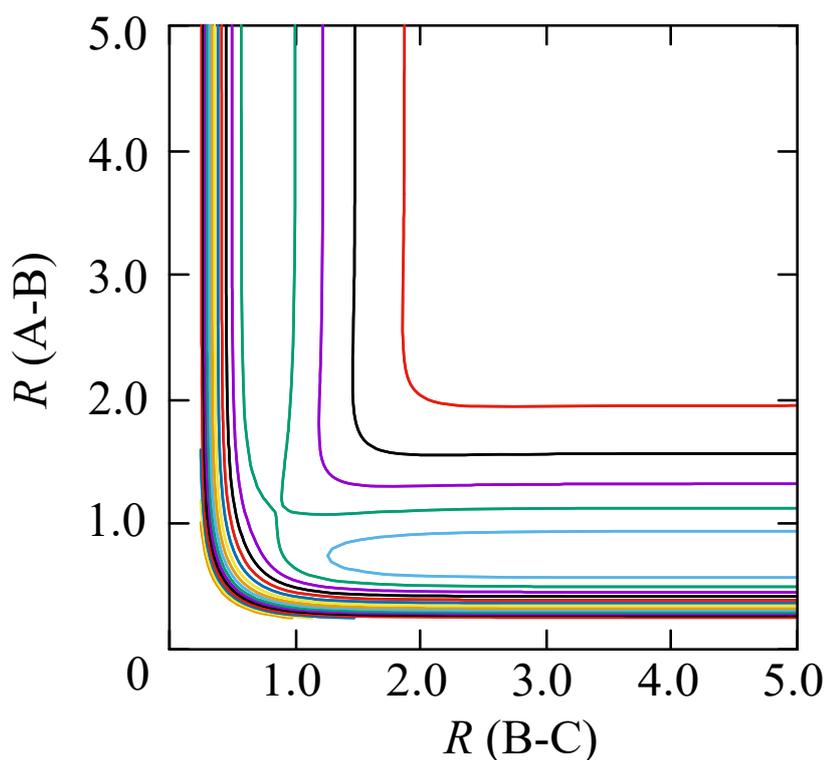


図 3. 反応  $A+BC \rightarrow AB+C$  での等高線図

ここでは、A と二原子分子 BC との衝突によって、新しい二原子分子 AB と単原子 C が生じている。この3つの原子が常に一直線に並ぶと仮定すると、2つの自由度のみで反応経路における3つの原子の配置を完全に決定することができる。図3では縦軸が AB 間の核間距離を、横軸が BC 間の核間距離を表している。

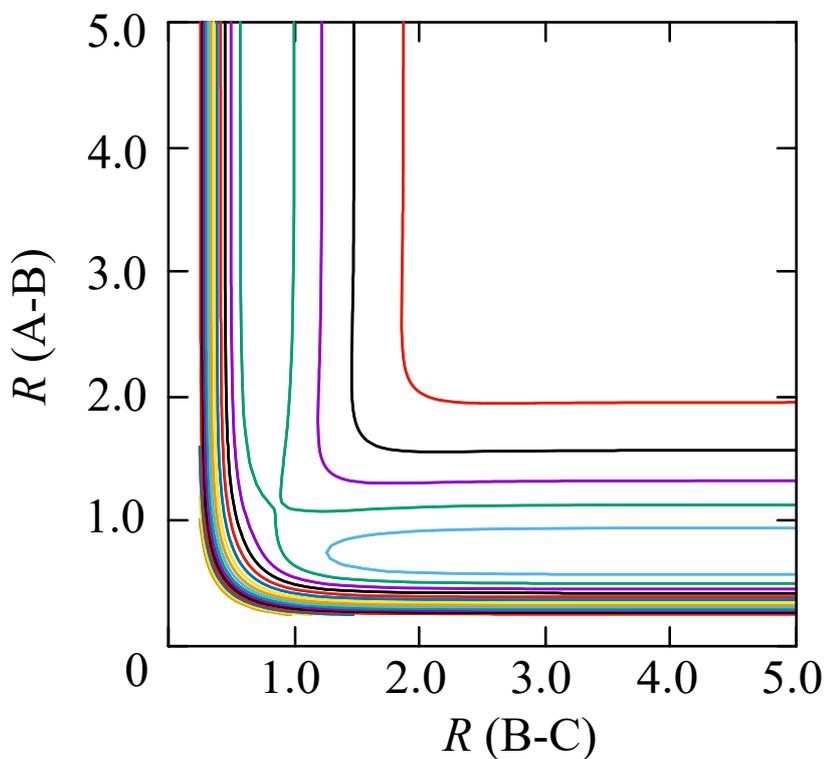
したがって、反応における構造変化はポテンシャルエネルギー面上の経路として解釈することができる。福井謙一はこの経路を固有反応座標(IRC)と定義した。

6. 反応経路として、その反応経路方向を除くいずれの方向でもポテンシャルエネルギーが最小になるような経路を考える。このような経路を下の図に描け。



実際の反応では、原子の再配列に直接関与しない原子核も、振動によって完全に停止しているわけではない。これを「ボブスレー効果」という。この運動は、反応座標に対して垂直方向の運動に対応する。

7. BCはAと衝突する前に振動しており、またABも衝突後に振動していると仮定する。この反応の経路を下記の図に描け。



より複雑な分子における反応を考えるためさらに一般化しよう。



この脱離反応では、反応の結果、全ての原子が位置、結合長、及び結合角を変化させる。図4に示されている距離について注目しよう。

$R_{\text{CC}}$ : 炭素原子間の距離

$R_{\text{HF}}$ :  $\text{H}_\alpha$  とフッ素(F)間の距離

$R_{\text{CH}}$ : 4種類ある水素原子(H)と炭素原子間の距離の平均

$R_{\text{CM}}$ : HFの部分における重心と  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ の部分における重心間の距離

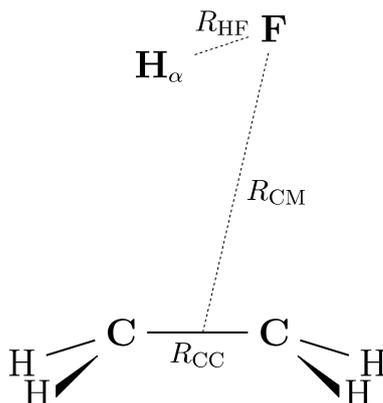


図4. 反応  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$  における  $R_{\text{CC}}$ 、 $R_{\text{HF}}$ 、 $R_{\text{CH}}$ 、及び  $R_{\text{CM}}$

図5は反応が進行するとともに分子構造がどのように変化していくかを示している。グラフの縦軸は反応開始時点からの原子間距離の変化  $\Delta R$  を示している。対して、横軸は左から右を進行方向として、反応の進行度を示した反応座標となっている。

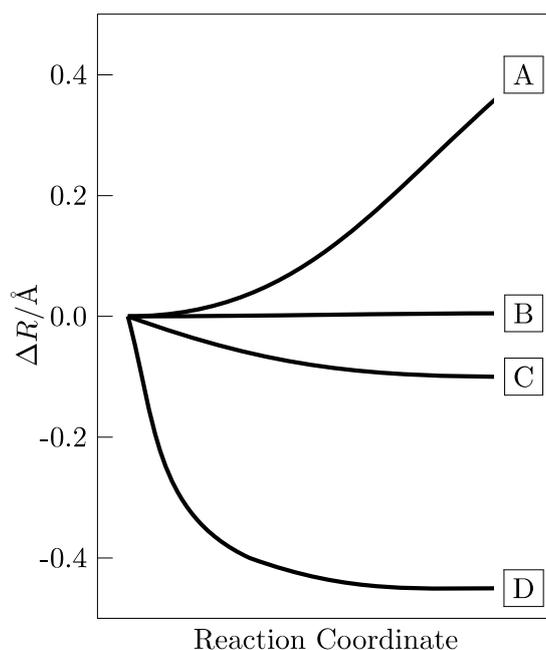


図5. 反応  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$  における  $R_{\text{CC}}$ 、 $R_{\text{HF}}$ 、 $R_{\text{CH}}$ 、及び  $R_{\text{CM}}$  の変化

8. グラフ内の A から D に上に示した 4 つの距離 ( $R_{CC}$ 、 $R_{HF}$ 、 $R_{CH}$ 、及び  $R_{CM}$ ) を対応させよ。

## 問題 7. 分子振動と赤外分光法

フッ化水素(HF)の分子振動について考える。HF を過剰量のアルゴン(Ar)で希釈したものを、12 K で冷却したヨウ化セシウム(CsI)基板上に吹き付けると、ガスは凝縮され基板上に薄膜を形成する。この薄膜は「Arマトリックス」と呼ばれる。このマトリックス中では、HFの回転は無視することができ、加えて Ar と HF 間の分子振動における相互作用も考えなくて良い。結果的に孤立した HF 1 分子の分子振動を、赤外分光法(IR)を用いて独立して測定することができる。またこれによって分子振動を定量的に計測できる。CsI は IR 領域の光を吸収しないので、Ar マトリックス膜内の HF のスペクトルは IR 分光法を用いて容易に測定することができる。スペクトルには  $3953.8 \text{ cm}^{-1}$  に強い IR 吸収ピークが出現した。

HF の分子振動の振動数  $\nu_{\text{HF}}$  は次のように与えられる：

$$\nu_{\text{HF}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HF}}}}$$

ここで、 $k$  は H と F 間の化学結合のバネ定数を表し、結合次数が増えるにつれて増加する。また  $\mu_{\text{HF}}$  は換算質量であり、次のように定義される：

$$\mu_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{F}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}}$$

ここで、 $m_{\text{H}}$  と  $m_{\text{F}}$  はそれぞれ H と F の原子の質量である。

1. Ar マトリックス法を用いて測定したフッ化重水素(DF)の IR スペクトルにおける吸収ピークの波数を計算せよ。ただし、D-F 結合のバネ定数は H-F のものと等しいとする。また、F、H、及び D の原子量はそれぞれ 18.998、1.0079、及び 2.0141 とする。

分子振動の量子化されたエネルギー準位  $E_v$  は次のように定義される：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

ここで、 $v$  は振動についての量子数である。

分子振動のエネルギーは量子化されたエネルギー準位にわたって分布しているが、その分配比率は次の因子に比例する：

$$\exp\left(-\frac{E_v}{k_{\text{B}}T}\right)$$

この因子はボルツマン因子と呼ばれ、 $k_{\text{B}}$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。ボルツマン因子は分配比率に比例しているものの、各準位を占める確率と等しいわけではない。よって全てのボルツマン因子を足し合わせても和は 1 にはならず、分配関数  $q_{\text{vib}}$  となる。各準位の正確な分配比率は、この分配関数を規格化定数として用いることで決定することができる。

2. 振動温度  $\theta$  を  $\theta = h\nu/k_{\text{B}}$  と定義する。この振動温度  $\theta$  を用いて、温度  $T$  における分配関数の式を等比級数の和として計算せよ。
3. HF の振動温度を計算せよ。

基板の温度が 26 K まで上昇すると Ar マトリックス内で HF 分子が動き始める。すると、水

素結合を介して 2 つの HF 分子が会合体(HF)<sub>2</sub>を生成するようになり、水素結合に特有のピークが IR スペクトルにおいて観測された。この水素結合は孤立電子対の電子の波動関数と水素原子の持つ電子の波動関数が重なりあうために生じる。水素を供与する分子を「ドナー」と言い、一方で孤立電子対に水素を受け取る分子を「アクセプター」と呼ぶ。2 つの HF 分子間の水素結合は、アクセプターの孤立電子対とドナーの H-F 結合が一直線に整列した状態が最も安定である。この状況では 1 つの水素原子が 2 つのフッ素原子によって共有されている。

4. 上記の説明に基づいて、分子会合体(HF)<sub>2</sub>の構造を描け。ただし、水素結合は点線で表し、またアクセプターのフッ素原子の孤立電子対を明示せよ。
5. IR スペクトルには水素結合を有するアクセプター分子に対応する新たな吸収ピークが出現した。この新たなピークは孤立 HF 分子の IR ピークに比べて低波数側、もしくは高波数側のどちらに現れるだろうか。正しい変化の方向を最も適切な理由とともに選べ。ただし、H-F の振動が F-H-F の振動となり見かけの質量が変化することや、2 つのフッ素原子によって 1 つの水素原子が共有されると H-F 結合の結合次数が減少することを考慮せよ。

- (1)  $k$  は小さくなり、 $\mu$  も小さくなる; ピークの変化を予測することは難しい。
- (2)  $k$  は小さくなり、 $\mu$  は大きくなる。この結果、低波数側に移動する。
- (3)  $k$  は大きくなり、 $\mu$  は小さくなる。この結果、高波数側に移動する。
- (4)  $k$  は大きくなり、 $\mu$  も大きくなる; ピークの変化を予測することは難しい。

IR 吸収において活性なものは振動エネルギー遷移のうち  $\Delta v = +1$  を満たすものである。この遷移は様々なエネルギー準位間で見られる。しかし、温度が低くなると  $v=1 \leftarrow v=0$  という遷移のみを考えるだけで良い。ここで、左方向への矢印は上の準位へのエネルギー遷移を表している。このような近似は  $v=1$  での占有数  $g_1$  が  $v=0$  での占有数  $g_0$  よりも非常に小さいために成り立つ。その結果、 $v=2 \leftarrow v=1$  といったより高いエネルギー準位からのエネルギー遷移は無視できる。

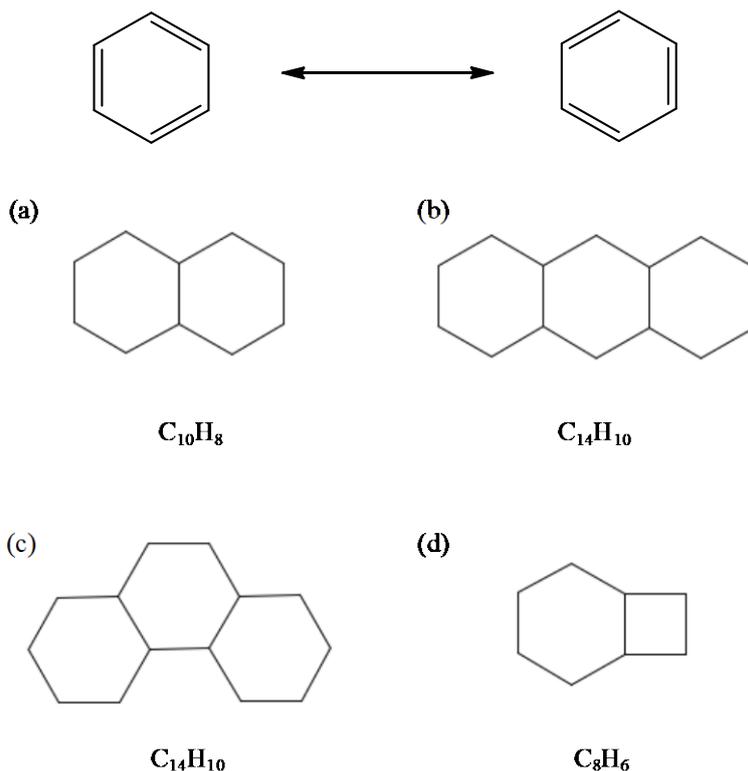
(訳注) IR 吸収において活性なものとは、IR スペクトルにおいてピークが観測されるものという意味である。

6. 吸収ピークを  $3953.8 \text{ cm}^{-1}$  として 12 K と 25 °C での占有数の比率  $g_1/g_0$  をそれぞれ計算せよ。ただし、ある準位の占有数はその準位での分配比率と比例する。

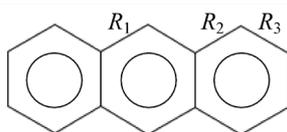
## 問題 8. 芳香族化合物の量子化学

$\pi$  電子の振る舞いは、芳香族化合物の反応性や光物理的性質を理解する上で最も重要な要素である。有機化学における電子論では、電子構造は複数の「共鳴する」電子状態の重ね合わせとして考えられる。

- 以下の例を参考に、その下の全ての化合物に関して可能な共鳴構造を全て描け。原子(核)の位置は動かないことに注意せよ。分子の骨格のみ描かれているので、化学式に合うように適切に結合を書き足すこと。電荷や不対電子が生じないようにすること。

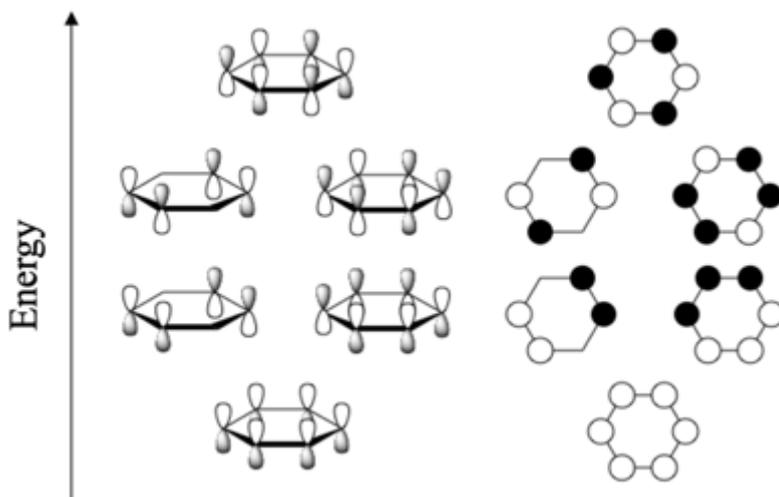


- 現実のベンゼンでは、全ての炭素-炭素結合の長さが  $1.399 \text{ \AA}$  で等しい。このことは、2つのシクロヘキサトリエン共鳴構造は極限的なものであり、それらの重ね合わせが実際の分子の状態であることを意味する。この点を考慮に入れた上で、下図のアントラセン内の結合長  $R_1, R_2, R_3$  を考える。  $R_S$  を典型的な炭素-炭素単結合の長さ  $1.53 \text{ \AA}$  とし、  $R_D$  を  $C=C$  二重結合の長さ  $1.34 \text{ \AA}$  としたとき、  $R_S, R_D, R_1, R_2, R_3$  を長さの短い順に並べよ。



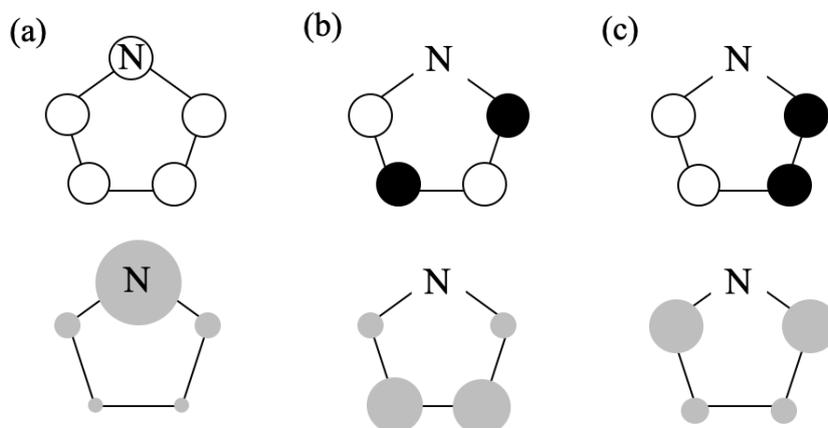
(以下は無理に解く必要はない)

分子の性質は、波動関数によって記述される。共鳴構造はさまざまな物理的性質を議論するのに役立つものの、反応性の予測に用いることは難しい。対して、福井謙一らによって提唱されたフロンティア軌道理論は、分子軌道に基づき反応性の議論を行うのに適している。以下の図には、ベンゼンの6つの分子軌道が例示されている。



上図の左側に示したように、 $\pi$ 軌道は各原子の持つ、分子面に垂直な p 軌道からなる。図中の白と黒は波動関数の符号の正負に対応する。右側には同様の情報がよりシンプルに記してある。

3. ベンゼン、ナフタレン、ピロールにおいて、 $\pi$  電子が占有する分子軌道の個数を求めよ。
4. 以下の事実に基づき、ピロールの HOMO (highest occupied molecular orbital, 最高被占軌道) を描いた図として正しいものを (a) から (c) のうちより選べ。上段には波動関数の正負が白黒で示されている。下段には、電子密度に比例した大きさの円が、原子上に描かれている。
  - 反応は、HOMO において最も電子密度の大きい箇所で行いやすい。
  - ピロールの求電子置換反応は、3位よりも2位で進行しやすい。



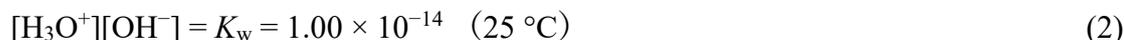
5. これらの軌道を、エネルギーの低い順に並べよ。ベンゼンの図を参考にして良い。

## 問題 9. プロトン性イオン液体

水は以下のように自動プロトン分解する。



分解したイオンの濃度の積は定数で、自動プロトン分解平衡定数として知られる。



$\text{H}_3\text{O}^+$ 濃度の常用対数の-1倍はpHとして知られ、水溶液の酸性度の尺度として用いられる。



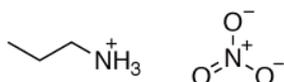
自動プロトン分解によって生成した陽イオンと陰イオンの濃度が等しいとき、その溶液は中性である。25°Cの水において中性条件、つまり $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ は、 $\text{pH}=7$ である。

1. 自動プロトン分解は水以外の液体でも起こる。例えば、メタノールの自動プロトン分解平衡定数は25°Cで $10^{-16.7}$ である。

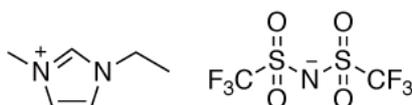
1-1. メタノールの自動プロトン分解の化学反応式を書け。

1-2. 25°Cの中性条件下において、陽イオン化したメタノールの濃度を計算せよ。

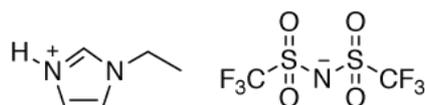
塩化ナトリウムなどのイオン結合でできた化合物は通常、室温では固体として存在する。1914年、硝酸エチルアンモニウムが室温下でも液体として存在する独特の塩として報告された。このような塩はイオン液体として知られ、近年大きな注目を集めている。



1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド(以後  $\text{CM}^+/\text{B}^-$ と表す)はよく用いられるイオン液体である。



1-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド(以後  $\text{CH}^+/\text{B}^-$ と表す)は、イミダゾール環上のメチル基がプロトンで置き換えられていることを除いて、 $\text{CM}^+/\text{B}^-$ と似た構造を持ち、これもまたイオン液体である。



$\text{CH}^+/\text{B}^-$ は自動プロトン分解と似たような平衡を示す。



$\text{CH}^+/\text{B}^-$ の $K_s$ を求めるため、電気化学測定を行った(図1)。 $\text{CH}^+/\text{B}^-$ を溶媒として $0.35 \text{ mol L}^{-1}$ のビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド溶液(以後 HB 溶液とする)と $3.2 \text{ mol L}^{-1}$ の1-

エチルイミダゾール溶液(以後 C 溶液とする)を用意した。

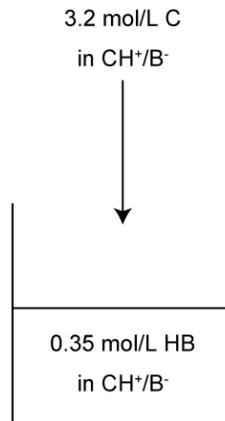


図 1. 実験設定の概要図

7.3 mL の HB 溶液を C 溶液で滴定し、滴定の間、HB に応答する電極で起電力を測定した。こうして得られる電圧  $E_i$  は次のように表せる。

$$E_i = E^\circ + RT/F \ln[\text{HB}] \quad (6)$$

加えた C 溶液の量  $V_i$  と電圧の関係を図 2 に示す。

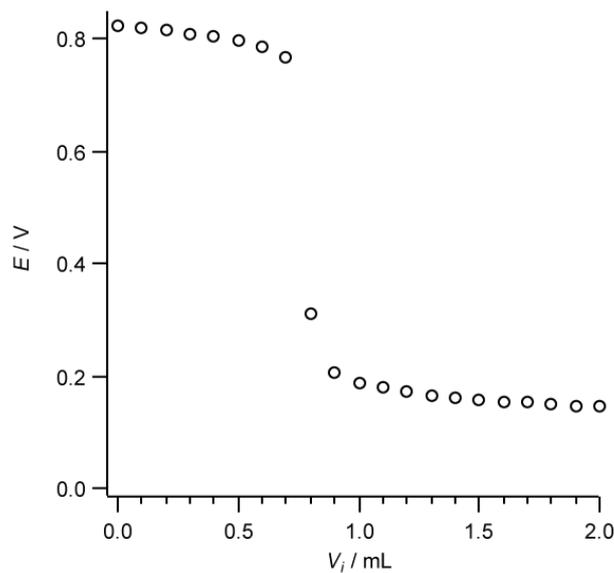


図 2. HB 溶液の滴定中の電圧と加えた C 溶液の量  $V_i$  との関係

プロトンの総濃度  $C_H$  と、イミダゾールの総濃度  $C_{im}$  は次のように表せる。

$$C_H = [\text{HB}] + [\text{CH}^+] \quad (7)$$

$$C_{im} = [\text{C}] + [\text{CH}^+] \quad (8)$$

以下の問題では、溶液の温度は 25 °C とせよ。

2. はじめに、HB が過剰である場合を考えよう。中和点において、測定電圧は急激に変化

した。このことは  $K_s$  がとても小さい，すなわち，中和点より前に加えられた C のほとんどがプロトン化されたこと ( $[C] \ll [CH^+]$ ) を示している。

2-1. HB 溶液の初期濃度が  $[\text{HB}]_0 (=0.35 \text{ mol L}^{-1})$ , C 溶液の濃度が  $[\text{C}]_0 (=3.2 \text{ mol L}^{-1})$ , 溶媒由来の  $\text{CH}^+$  が  $[\text{CH}^+]_{\text{sol}}$ , 滴定前の HB 溶液の量が  $V_0 (=7.3 \text{ mL})$  である場合を考える。  $C_{\text{H}}, C_{\text{im}}$  を  $V_0, V_i, [\text{HB}]_0, [\text{C}]_0, [\text{CH}^+]_{\text{sol}}$  を用いて表わせ。  $[\text{CH}^+]_{\text{sol}}$  は滴定の間変化しないとする。

2-2. 0.50 mL の C 溶液を加えたとき,  $E_i$  は 0.796 V であった。  $E^\circ$  の値を計算せよ。 HB の濃度は  $[\text{HB}] = C_{\text{H}} - C_{\text{im}}$  と近似できる。

得られた結果を分析するため, 図 2 を  $(V_0 + V_i) \exp(\pm E_i F / RT)$  を縦軸として描き直した(図 3)。

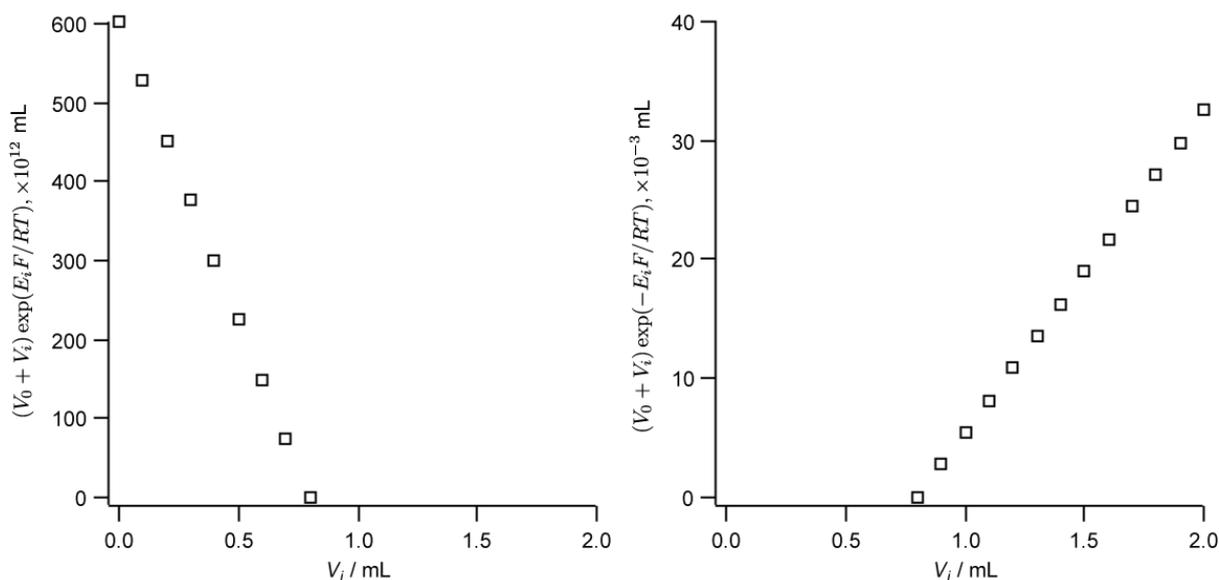


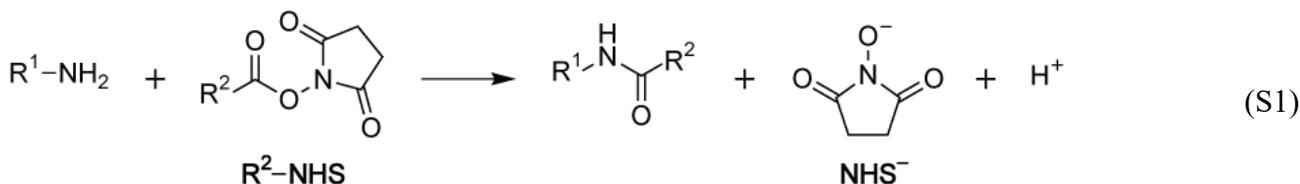
図 3. 図 2 を描き直したグラフ  
(左)中和点の前 (右)中和点の後

3. 中和点を越えて C 溶液を加えると, C が過剰になる。この場合, ほとんどすべてのプロトンが C と結合していて, HB の形で存在するプロトンはほとんどなくなる。

3-1. 中和点以降の  $[\text{HB}]$  を  $C_{\text{H}}, C_{\text{im}}, K_s$  を用いて表わせ。  $C_{\text{H}} = [\text{HB}] + [\text{CH}^+] \approx [\text{CH}^+]$  の関係が, C が過剰なとき成り立つとする。

3-2. 中和点以降の  $(V_0 + V_i) \exp(-E_i F / RT)$  の  $V_i$  に対する傾きは 0.0271 である。  $K_s$  を計算せよ。

以下の化学反応の反応速度を制御する方法を考えよう。



アミンと活性エステルとの反応によりアミド結合が形成される。以下の問題では、生成した *N*-ヒドロキシコハク酸イミド(水中での  $pK_a = 6.0$ )はすべて脱プロトン化された形( $NHS^-$ )で存在するとする。活性エステルの分解反応は無視せよ。溶液の温度は  $25^\circ C$  とする。

はじめに、緩衝水溶液中での反応 S1 を考えよう。水溶液中では、 $R^1-NH_2$  の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a = [R^1-NH_2] [H_3O^+] / [R^1-NH_3^+] = 10^{-9.27} \quad (10)$$

S1 の反応速度は 2 次の反応として表せる。

$$d[-NH-CO-]/dt = k [R^1-NH_2][R^2-CO-NHS] \quad (11)$$

$[-NH-CO-]$  の時間変化は式 11 を積分することで得られる。

$$[-NH-CO-] = ([R^1-NH_2]_0 + [R^1-NH_3^+]_0)(1 - \exp(-k[R^2-CO-NHS]f_a t)) \quad (12)$$

$[R^1-NH_2]_0$ ,  $[R^1-NH_3^+]_0$  はそれぞれ  $R^1-NH_2$  および  $R^1-NH_3^+$  の初期濃度を表し、 $f_a$  は以下で定義され、アミンのうちプロトン化されていないものの比率を表す。

$$f_a = [R^1-NH_2] / ([R^1-NH_2] + [R^1-NH_3^+]) \quad (13)$$

緩衝水溶液中で反応が起こるとき、溶液の pH が一定であるため、 $f_a$  も反応の間一定に保たれる。

4.  $20 \mu mol$  の  $R^1-NH_2$  を含む  $10 mL$  の緩衝溶液と  $200 \mu mol$  の  $R^2-CO-NHS$  を含む  $10 mL$  の緩衝溶液を混合させたときの反応の進行を  $NHS^-$  の紫外領域光の吸収を通じて観察する。この場合、 $R^2-CO-NHS$  の濃度が  $R^1-NH_2$  の濃度より十分大きいいため反応の間一定とみなせる(擬 1 次反応)。反応 S1 はプロトン化されていないアミン  $R^1-NH_2$  に対してのみ起こる。プロトン化されたアミン  $R^1-NH_3^+$  は活性エステルと反応しない。

4-1.  $k' = k[R^2-CO-NHS] = 5.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ ,  $pH = 9.27$  のとき、加えた  $R^1-NH_2$  のうち半分が反応するまでの時間を計算せよ。

4-2. 別の緩衝溶液を使ったとき、 $k' = 5.0 \times 10^{-2} s^{-1}$  の下で、加えた  $R^1-NH_2$  のうち 3 分の 1 が反応するまでにかかる時間は  $500 s$  である。この緩衝溶液の pH を計算せよ。

次に、イオン液体  $CM^+/B^-$  での反応 S1 について考えよう。 $CM^+/B^-$  中では  $R^1-NH_2$  の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a^A = [R^1-NH_2] [HB] / [R^1-NH_3^+] = 10^{-16.40} \quad (15)$$

S1 の反応速度は 2 次の反応として表せる。

$$d[-NH-CO-]/dt = k_I [R^1-NH_2][R^2-CO-NHS] \quad (16)$$

5. 問題 4 で示されたように、S1 の反応速度を制御するためには、溶液中のプロトン濃度を調整することにより  $[R^1-NH_2]$  の比率を適切な値にする必要がある。しかし、イオン

液体  $CM^+/B^-$  はプロトンを含んでいない。この問題を解決するために、 $CM^+/B^-$  へのプロトン源として、問題 2 と問題 3 で扱ったイオン液体  $CH^+/B^-$  を用いよう。 $CM^+/B^-$  中での  $CH^+$  の酸塩基平衡は次のように表せる。



$$K_a^C = [C][HB] / [CH^+] = 10^{-14.90} \quad (18)$$

5-1. イオン液体  $CM^+/B^-$  に溶かした  $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の  $CH^+/B^-$  溶液の  $[HB]$  を計算せよ。

5-2. 問題 5-1 の溶液を溶媒として  $R^1-NH_2$  溶液を用意した。10 mL の溶媒中に  $100 \mu\text{mol}$  の  $R^1-NH_2$  を溶かした溶液の  $[HB]$  は  $5.39 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$  である。 $CH^+$ ,  $C$ ,  $R^1-NH_3^+$ ,  $R^1-NH_2$  の濃度をそれぞれ計算せよ。

問題 5-2 で示されたように、 $CH^+$  として加えたプロトンのほとんどは  $R^1-NH_2$  に移り、 $R^1-NH_3^+$  の形で存在する。同様に、反応 S1 で生成したプロトンもまた  $R^1-NH_2$  と結合する。こうしてできる化学種  $R^1-NH_3^+$  は活性エステルと反応しないので、反応が進むにつれて、反応速度は小さくなる。

5-3. 問題 5-2 の溶液に  $100 \mu\text{mol}$  の  $R^2-CO-NHS$  を溶かした溶液で反応 S1 を始めた。 $R^2-CO-NHS$  の濃度が  $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  になったときの  $HB$ ,  $CH^+$ ,  $C$ ,  $R^1-NH_3^+$ ,  $R^1-NH_2$  の濃度をそれぞれ計算せよ。

5-4. 反応速度の減少を避けるため、 $HB$  の濃度を一定にする必要がある。 $CH^+/B^-$  と  $C$  を共に溶かしたとき、 $HB$  の濃度は  $C$  と  $CH^+$  の濃度の比によって決まる。 $[HB]$  を  $[C]$ ,  $[CH^+]$ ,  $K_a^C$  を用いて表わせ。

$CM^+/B^-$  を溶媒とした  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$  の  $CH^+/B^-$  溶液に  $C$  を適量加えて緩衝溶液を用意した。 $20 \mu\text{mol}$  の  $R^1-NH_2$  を含む 10 mL の緩衝溶液と  $200 \mu\text{mol}$  の  $R^2-CO-NHS$  を含む 10 mL の緩衝溶液を混合させたときの反応の進行を観察する。 $[-NH-CO-]$  の時間変化は次のように表せる。

$$[-NH-CO-] = ([R^1-NH_2]_0 + [R^1-NH_3^+]_0)(1 - \exp(-k_f' f_a t)) \quad (19)$$

5-5.  $k_f' = k_f[R^2-CO-NHS] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  の下で加えた  $R^1-NH_2$  のうち 3 分の 1 が反応するのにかかる時間は  $2000 \text{ s}$  である。緩衝溶液の  $C$  の濃度を計算せよ。

[注]上記で説明したような反応制御技術はすでに図 4 に示すような 2 つのポリマー間の縮合に応用されている。結果として水溶液、イオン液体の両方から均質なネットワーク構造をもつ高強度のゲルを得ることができる(たとえば, T. Sakai *et al.*, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5379 を参照されたい)。

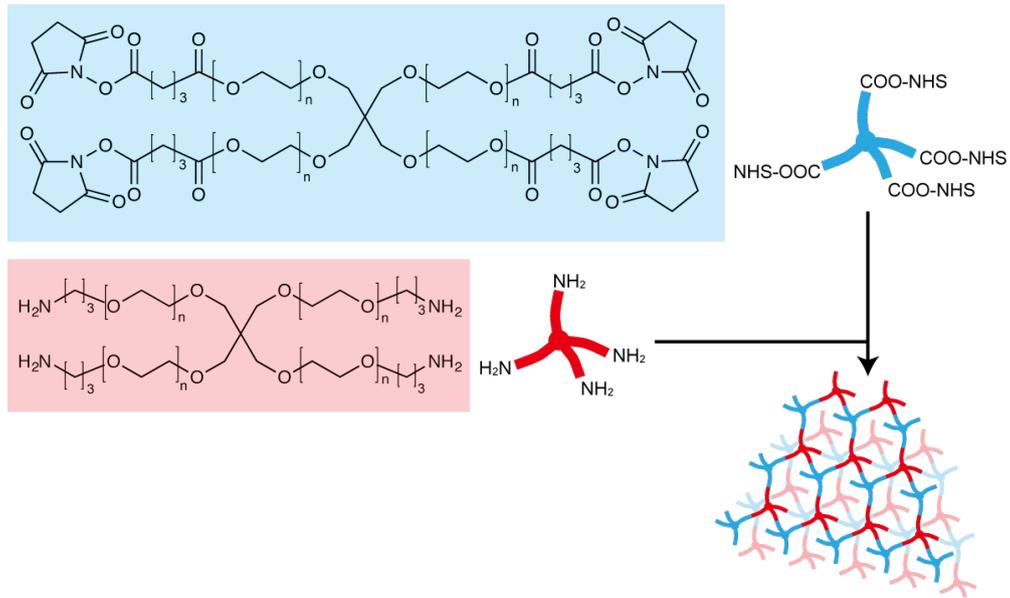


図4. 高強度ゲルの制御合成の概念図

## 問題 10. 山田式万能指示薬

この問いでは光学セルの光路長は 1.0 cm として計算せよ。光学セルや溶媒による吸光は無視できるものとする。

1. ブロモチモールブルー (BTB) の酸解離定数は  $10^{-7.10}$  である。pH = 2.00, 12.00 における  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  BTB 水溶液の吸光度を測定した結果を表 1 に示す。

表 1.  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  BTB 水溶液の吸光度

波長	420 nm	501 nm	520 nm
pH = 2.00	1.74	0.70	0.36
pH = 12.00	0.60	0.70	1.06

- 1-1. 波長 420 nm, 501 nm, 520 nm における BTB のプロトン化体、脱プロトン化体のモル吸光係数を計算せよ。
- 1-2. ある pH の値において、少量の BTB を含む水溶液の 420 nm, 520 nm における吸光度は、それぞれ 1.13, 0.52 であった。この水溶液の pH を計算せよ。
- 1-3. 問 1-2 で用いた水溶液を pH = 1 の塩酸で 5 倍に希釈した。希釈後の溶液の 501 nm における吸光度を計算せよ。
- 1-4. 問 1-2 で用いた水溶液を pH = 12 の水酸化ナトリウム水溶液で 5 倍に希釈した。希釈後の溶液の 501 nm における吸光度を計算せよ。

溶液の pH を調べるには、目的の pH の範囲で明確な色の変化を示す指示薬を用いるべきである。このために使いやすいものとして万能指示薬が開発されてきた。万能指示薬は、幅広い pH の範囲で色の変化が見られるように調製された数種類の指示薬の混合物である。代表的な万能指示薬として、1933 年に日本の研究者の山田忍により開発された山田式万能指示薬について考えよう。

表 2 から表 5 ではそれぞれ、山田式万能指示薬の成分、様々な pH における色、各指示薬のモル吸光係数、各指示薬の酸解離定数がまとめられている。

表 2. 山田式万能指示薬の成分 (エタノール 100 mL 中)

指示薬	分子量	質量 (mg)
チモールブルー (TB)	466.6	5.00
メチルレッド(MR)	269.3	12.5
ブロモチモールブルー (BTB)	624.4	50.0
フェノールフタレイン (PP)	318.3	100.0

表 3. 山田式万能指示薬の色の pH 依存性

pH	-3	3-6	6-8	8-11	11-
Color	Red	Yellow	Green	Blue	Purple
色	赤	黄	緑	青	紫

表 4. 各指示薬のモル吸光係数 (単位 :  $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ )

波長 (nm)	400	450	500	550	600	650
TB, $\text{H}_2\text{A}$	5500	2500	6000	18000	1500	0
TB, $\text{HA}^-$	6000	7000	3000	500	0	0
TB, $\text{A}^{2-}$	3500	1500	3500	10000	17500	2500
MR, $\text{HA}^-$	1000	10000	35000	35000	1500	0
MR, $\text{A}^{2-}$	15500	16000	4000	500	0	0
BTB, $\text{HA}^-$	7500	9000	3500	500	0	0
BTB, $\text{A}^{2-}$	5000	1000	3500	10000	20000	10000
PP, $\text{HA}^-$	0	0	0	0	0	0
PP, $\text{A}^{2-}$	1000	1000	6000	21000	1000	0

表 5. 各指示薬の酸解離定数 (本問ではこれら以外の酸解離は無視してよい)

指示薬	TB	MR	BTB	PP
$\text{pK}_a$	$\text{pK}_{a1} = 1.7, \text{pK}_{a2} = 8.9$	5.1	7.1	9.7

2. 山田式万能指示薬 (1.0 mL) を様々な pH の水溶液 (29.0 mL) に溶解させ、これらの溶液の吸光度を測定した。測定した吸光度と溶液の色は表 6 にまとめられている。山田式万能指示薬を加えた後の溶液 (1), (2), (3) の pH を小数点以下 1 位まで計算せよ。なお、各 pH の条件において、4 種類の指示薬のうちの一つのみが解離度に劇的な変化を示し、溶液全体の pH の値を僅かに変化させる。

表 6. 吸光度の測定値と溶液の色

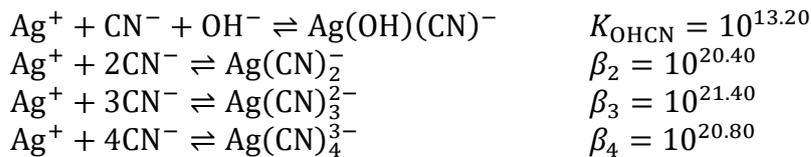
	色	波長 (nm)					
		400	450	500	550	600	650
pH = 1.0	赤	0.236	0.407	0.655	0.609	0.028	0.000
(1)	黄	0.323	0.455	0.460	0.352	0.018	0.002
(2)	緑	0.435	0.440	0.176	0.121	0.179	0.089
(3)	青	0.466	0.360	0.645	1.979	0.673	0.275
pH = 12.0	紫	0.490	0.384	0.793	2.498	0.701	0.276

問題 11. 銀の電気めっき

銀の電気めっきは、銀で金属表面を覆う手法で、装飾や電気伝導性をあげるために行われる。銀の電気めっきではたいてい、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{CN}^-$ を含むアルカリ水溶液を用いる。この方法では、めっきしたい金属をカソード（陰極），純銀をアノード（陽極）として用いる。酸化的な溶解によって銀イオンが溶液中に供給される一方，銀イオンが還元的に金属表面に析出する。純銀をアノードとして，される。 $\text{Ag}^+$ の還元的な析出/酸化的な溶解の半反応式と標準電極電位は次のように表せる：



溶液中では， $\text{Ag}^+$ は $\text{CN}^-$ 、 $\text{OH}^-$ と様々な錯体を生成する。錯生成反応と生成定数は次のように表せる：



ただし，全生成定数 $\beta_i$ を $\beta_i = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_i^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^i}$ と定義する。

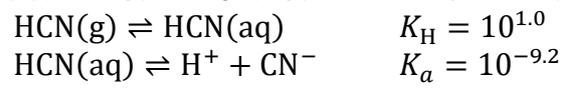
以下の問題に答えよ。特に注記のない限り， $[\text{CN}^-] = [\text{OH}^-] = 1.00 \text{ M}$ ，溶解している化学種で銀を含むものの総濃度は $1.00 \text{ mM}$ である。絶対温度は $T = 298.2 \text{ K}$ を用いよ。

- この溶液中の溶解している化学種で銀を含むものを濃度の高い順に5つ書け。最も濃度の高い化学種の濃度を計算せよ。

>  >  >  >

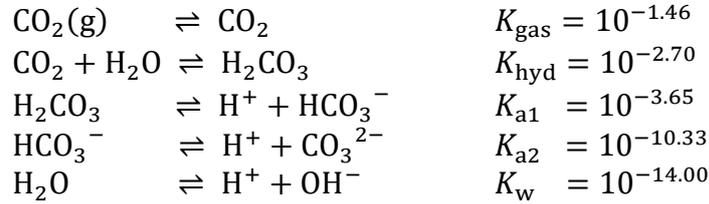
- 問題 1 の最も濃度が高い化学種が  $\text{Ag}(\text{s})$ に還元される半反応式を書け。その半反応式の  $E^\circ$ を計算せよ。
- $[\text{CN}^-]$ が $1.00 \text{ M}$ から変化すると，問題 1 の化学種の相対的な順番も変化する。問題 1 の相対的な順番が保たれる $[\text{CN}^-]$ の範囲を計算せよ。
- カソードの表面が  $\text{Ag}(\text{s})$ で覆われているとしてカソードの平衡電位を計算せよ。
- 銀の還元的な析出反応は水素発生反応 (HER) と競合する。HER が起こる電位は溶液の pH に依存する；pH が大きくなると HER が起こる電位は負方向に動く。問題 4 で計算した平衡電位を HER の平衡電位と比較することで，銀の還元的な析出反応が HER よりも熱力学的に有利であるような pH の下限を計算せよ。

6. HCN(g)は毒性がかなり強いため、ドラフトチャンバーを使用していてもこの気体の発生は最小限にする必要がある。平衡時の HCN(g)の分圧を 10 ppm (=  $10^{-5.0}$  bar)以下にするための pH の条件を計算せよ。計算のために以下の平衡の式を用いよ。



問題 12. 大気中の CO<sub>2</sub> は海水の pH にどのように影響するか？

大気中の二酸化炭素濃度の増加によって生じる海水の酸性化における、炭酸に関する化学平衡を考えよう。以下の平衡反応と平衡定数を用いよ。



ここで、(g)は化学種が気体状態にあることを示している。またこれらの値はCO<sub>2</sub>(g)とH<sub>2</sub>O以外の全ての化学種が水溶液に溶けているときのものである。現在の大気中の二酸化炭素のモル分率 $x_{\text{CO}_2}$ を 410 ppm (= 410 × 10<sup>-6</sup> bar)とする。

1. 純水が大気に晒されると大気から二酸化炭素を吸収し、その結果 pH が変化する。以下の電荷保存の式を用いて、大気と平衡にある水の pH を計算せよ。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

2. 問 1 の大気と平衡にある水に強塩基または強酸を加え、再び大気に晒した結果 pH が±1 だけ変化した。強酸や強塩基を加える前と比べて、吸収されている二酸化炭素の量はどのように変化したか？それぞれの場合に対し、吸収されている二酸化炭素の量の変化を以下の選択肢から選べ。ただし、酸や塩基を追加する過程で液体の体積は変化しないものとする。

- (a) 強塩基 (ΔpH = +1)
- (b) 強酸 (ΔpH = -1)

選択肢

- (1) 吸収されている二酸化炭素の量は初めの値の 2 倍を超えた。
- (2) 吸収されている二酸化炭素の量は初めの値の 1/2 未満になった。
- (3) 吸収されている二酸化炭素の量の変化は選択肢(1)や(2)よりも小さかった。

3. 現在、 $x_{\text{CO}_2}$  は上昇傾向にある。ある報告によると、 $x_{\text{CO}_2}$  は 2070 年には 800 ppm を超えると予想されている(cf. IPCC RCP 8.5)。 $x_{\text{CO}_2}$  が現在の値の 2 倍( $x_{\text{CO}_2} = 2 \times 410 = 820$  ppm)であるような大気と平衡にある水の pH を計算し、現在の $x_{\text{CO}_2}$ を用いた問 1 の結果と比較したときの pH の変化量(正負も含めて)を計算せよ。

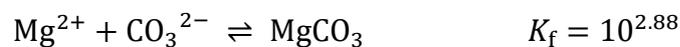
$x_{\text{CO}_2}$  の増加に伴って、海水は純水と同じように酸性度が高まる。現在の海水の pH は空間的、時間的変動はあるものの平均して 8.05 である。18 世紀の産業革命前の値と比較すると、現在の海水の pH は 0.1 低下している。もし将来 pH がさらに 0.2 低下して 7.85 になると、[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]の減少によりサンゴや植物プランクトンを構成するCaCO<sub>3</sub> (あられ石) が低温で溶解するようになり、海の生態系に深刻な損害をもたらす。どれほどの $x_{\text{CO}_2}$ の増加が pH を低下させるか推定しよう。

4. まず、 $x_{\text{CO}_2}$ の増加による海水の酸性化を、炭酸以外の化学平衡を無視して推定しよう。様々なイオンが海に溶解している。強電解質に由来するカチオンとアニオンの濃度差  $C_{\text{C-A}}$  が、電荷保存の式に定数として現れる。

$$[\text{H}^+] + C_{\text{C-A}} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$C_{\text{C-A}} = 0.72 \text{ mM}$  とし、 $x_{\text{CO}_2}$  が 410 ppm から 820 ppm へ増加したときの pH の変化を計算せよ。

5. 実際の海水では、炭酸以外の化学平衡も pH の変化量に影響する。以下の  $\text{MgCO}_3$  イオン対(これは溶存化学種である)のイオン対生成の平衡定数も考慮に入れて pH の変化量を計算しよう。



電荷保存の式は以下のように書ける。

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] + C_{\text{C-A}} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$C_{\text{C-A}} = -105.0 \text{ mM}$  と Mg の全濃度  $C_{\text{Mg}} = 53.0 \text{ mM}$  を用いて、 $x_{\text{CO}_2}$  が 410 ppm から 820 ppm に変化するときの pH の変化量(正負を含めて)を求めよ。 $x \ll 1$  の近似式  $(1-x)^{-1} \sim 1+x$  を用いてもよい。サンゴは生き残れるだろうか？

問3と問4で評価した pH 変化量の意味を、以下のように解離する仮想の弱酸 HA を用いて考察しよう。



解離定数を  $K_a = 10^{-3.00}$  とする(この値は炭酸の解離定数と異なる)。HA の濃度が  $C_{\text{HA}}$ 、共役塩基の塩  $\text{NaA}$  の濃度が  $C_{\text{NaA}}$  であるような溶液を調製した。この溶液の pH はこれらの濃度に依存する。 $\text{p}C_{\text{HA}} (= -\log_{10} C_{\text{HA}})$  と  $\text{p}C_{\text{NaA}} (= -\log_{10} C_{\text{NaA}})$  に対する pH の依存性を以下の等高線図に示した。 $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になると  $\text{p}C_{\text{HA}}$  は -0.30 だけシフトする。

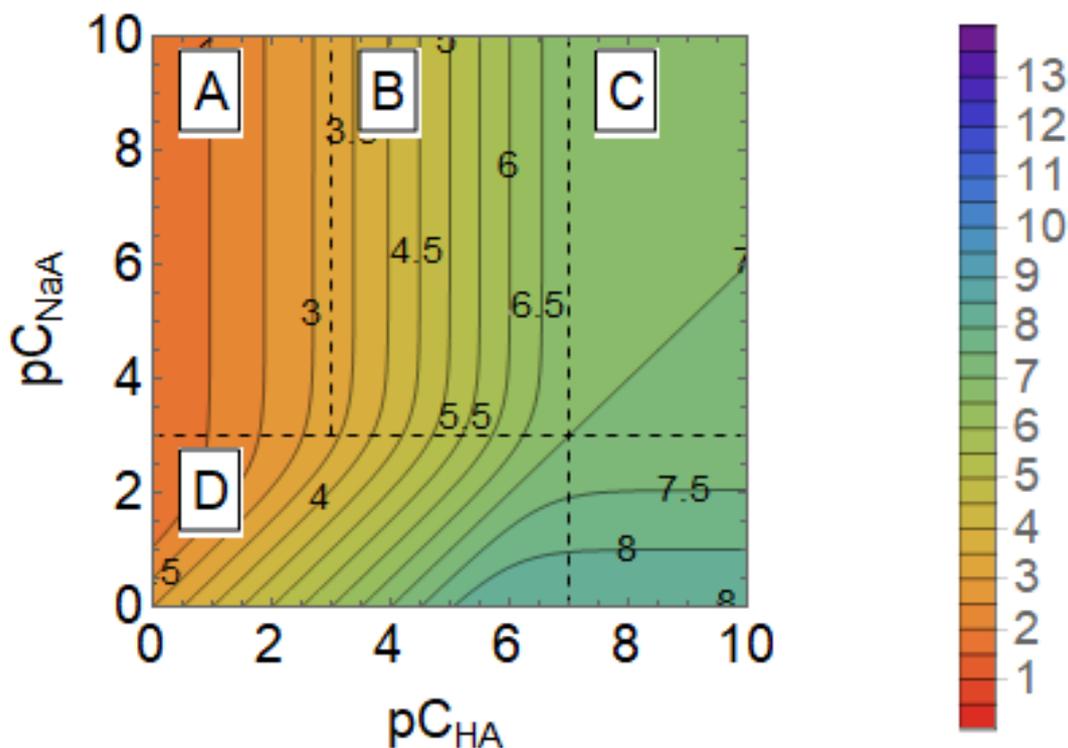


図 1. HA/NaA 溶液の pH の等高線図

6. 問 3 (純水と大気との平衡) では、 $C_{\text{NaA}}$  は理想的に 0 であり無視することができるとして計算した。この状況は、上の等高線図において  $pC_{\text{NaA}}$  が大きな領域 A、B または C に対応し、それぞれの領域では  $pC_{\text{HA}}$  に関して以下の不等式が成立する。

(領域 A)  $pC_{\text{HA}} < pK_a$

(領域 B)  $pK_a < pC_{\text{HA}} < \frac{pK_w}{2}$

(領域 C)  $\frac{pK_w}{2} < pC_{\text{HA}}$

以下の電荷保存の式と上の不等式を用いて、それぞれの領域について、pH を  $pC_{\text{HA}}$  の関数として求めよ。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

$C_{\text{HA}}$  を 2 倍することは  $pC_{\text{HA}}$  を -0.30 シフトさせることに対応するので、求めた pH の解から pH の変化量が計算できる。 $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になった時の pH の変化量を領域 A、B、C のそれぞれについて計算せよ。

問 3 の状況は領域  に対応する。空白に A、B または C を入れよ。

7. 問 4 の、炭酸以外の化学平衡を無視した  $\text{pH} = 8.05$  の溶液においては、炭酸関連の溶存化学種の中では  $\text{HCO}_3^-$  が主な化学種になっている。従って、この溶液は  $\text{NaHCO}_3$  の水溶液とみなすことができ、これは等高線図の中では  $C_{\text{NaA}}$  が大きく  $pC_{\text{NaA}}$  が小さい領域 D にあたる。領域 D では、 $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$  と  $[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}}$  によって平衡定数  $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  を近似した式であるヘンダーソン-ハッセルバルヒの式が成立する。ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式を用いて、領域 D において  $C_{\text{HA}}$  が 2 倍になったときの pH 変化量(正負を含めて)を計算せよ。

### 問題 13. 硫酸を生成し、爆発させることなく希釈する方法

日本は硫黄資源が豊かな国である。硫化銅、硫化鉄、硫化鉛といった硫化鉱資源から硫酸を合成することができる。

1. 酸素の存在下、溶鉱炉にて高温で黄銅鉱 ( $\text{CuFeS}_2$ ) とケイ砂 ( $\text{SiO}_2$ ) の混合物を融解すると、 $\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{FeSiO}_3$  とともに二酸化硫黄が生成する(反応 1)。反応 1 で生じた  $\text{Cu}_2\text{S}$  は高温条件下で酸素と反応し、銅と二酸化硫黄を生成する(反応 2)。反応 1 と反応 2 についての反応式を書け。
2. 問 1 で説明した方法によって、100 kg の純粋な黄銅鉱から得られる銅の質量と二酸化硫黄の 25 °C, 1.00 bar 条件下での体積を計算し、銅の質量は kg 単位、二酸化硫黄の体積は L 単位で答えよ。ただし、全ての反応は完全に進行し、全ての気体は理想気体であるとみなせ。
3. 酸化バナジウム(V)のような触媒を使うことにより、二酸化硫黄は空気酸化されて三酸化硫黄となる。酸化は発熱的に進行する。また、この反応は可逆反応であるため、最終的に化学平衡に至る。以下の条件の中で、最も三酸化硫黄の生成率を上げるのに適しているものはどれか。(1) ~ (4) の中から 1 つ選べ。
  - (1) 低温 / 低圧
  - (2) 低温 / 高圧
  - (3) 高温 / 低圧
  - (4) 高温 / 高圧
4. 二酸化硫黄 (7.00 mol) と酸素 (3.00 mol) の混合物を、容量が 50.0 L の耐熱・耐圧容器の中に触媒とともに入れた。容器を 350°C まで温めると、圧力は 8.60 bar まで上昇した。この反応で生成した三酸化硫黄の物質量を計算し、mol 単位で答えよ。
5. 濃硫酸に三酸化硫黄を吸収させることで、発煙硫酸が生成する。その後、発煙硫酸を希硫酸で希釈することで、所望の濃度の硫酸を得ることができる。20.0 kg の 32% 発煙硫酸(質量比で 32% の  $\text{SO}_3$  と 68% の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を含む)を希釈して、98% 硫酸を得るために必要な 60% 硫酸の質量を計算し、kg 単位で答えよ。希釈の過程における成分の揮発は無視できると仮定せよ。

6. 8.0 kg の 98%硫酸を水で希釈し 60%硫酸が得られた。希釈の過程で発生した希釈熱  $Q$  [J] を計算せよ。ただし、1 mol の硫酸が  $n$  mol の  $\text{H}_2\text{O}$  で希釈された場合に発生する希釈熱  $Q_0$  [J] は以下の式で表される。

$$Q_0[\text{J}] = \frac{7.47 \times 10^4 \times n}{n + 1.80}$$

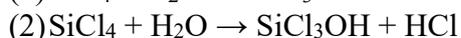
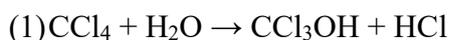
1 g の水の温度を 1 °C 上昇させるために必要な熱量は 4.18 J (1 cal) である。希釈熱  $Q$  [J] によって 10 kg の水 (0 °C) の温度が何°C 上昇するか計算せよ。

### 問題 14. 炭素化合物とケイ素化合物の加水分解、及び窒素と塩素の電気陰性度

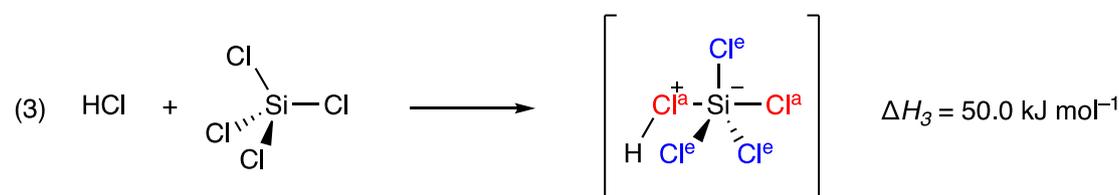
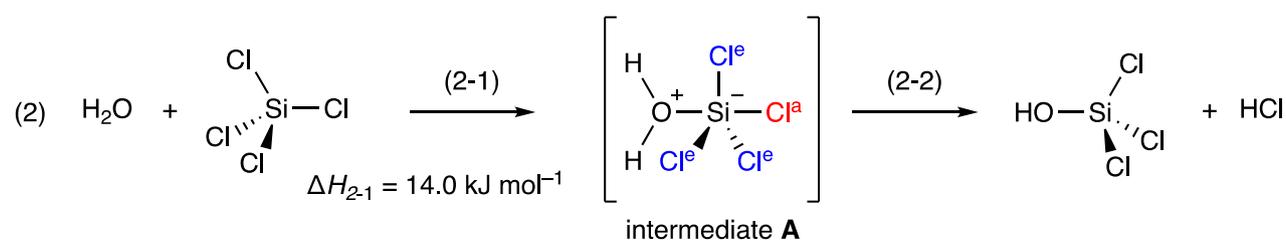
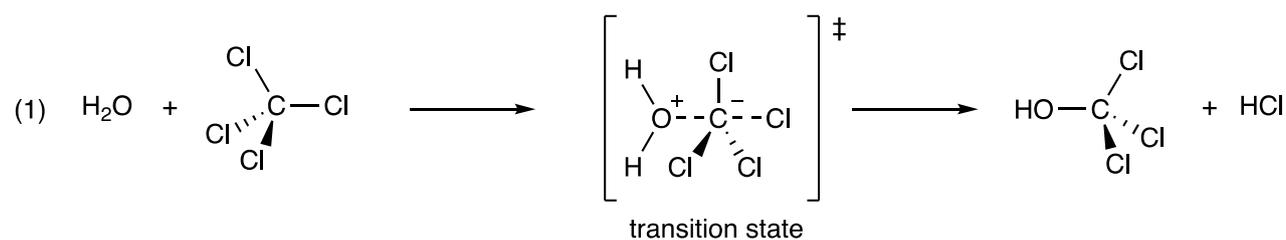
1. 以下の間に答えよ。回答にあたり、反応エンタルピー変化は反応物と生成物の結合解離エネルギーのみで表されると仮定せよ。結合解離エネルギーの値として下記 ( $\text{kJ mol}^{-1}$  単位) を用いよ。

C-Cl: 335, C-O: 392, O-H: 467, H-Cl: 426, Si-Cl: 451, Si-O: 500, C-H: 413, Si-H: 318.

1-1. 水中において、四塩化炭素は安定であるが、四塩化ケイ素は容易に加水分解される。以下の反応(1)及び反応(2)は、それぞれの加水分解反応の最初の段階である。結合解離エネルギーに基づき、各反応についての反応エンタルピー $\Delta H$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]を計算せよ。



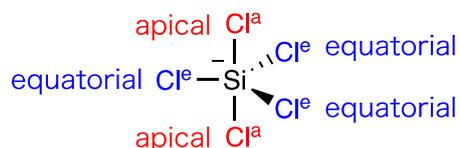
問 1-1 に関し、(結合解離エネルギーから計算される) 反応物と生成物とのエンタルピー変化だけでは、反応が速やかに進行するかどうかを判断することはできない。問 1-1 で取り上げた四塩化炭素と四塩化ケイ素の反応性の違いは、四塩化炭素の反応が 1 段階であるのに対し、四塩化ケイ素の反応が多段階であることから説明できる。



(訳注) transition state: 遷移状態 intermediate: 中間体

反応式(1)に示す 1 段階反応は、遷移状態において炭素原子が 5 配位となるため、非常に高い活性化エネルギーを伴う。反応式(2)は 2 段階反応であり、ケイ素原子が 5 配位である中

間体を経由する。反応式(3)は、シリケートの一種として知られる 5 配位ケイ素化合物を四塩化ケイ素と HCl との反応により生じる反応の例である。5 配位ケイ素化合物分子はケイ素原子を中心とする三方両錐形構造を持ち、ケイ素に結合する原子が各頂点に位置する。



geometry of pentachlorosilicate  $\text{SiCl}_5^-$ ,  
penta-coordinated silicon species

5 配位ケイ素化合物の一種、 $\text{SiCl}_5^-$  の構造

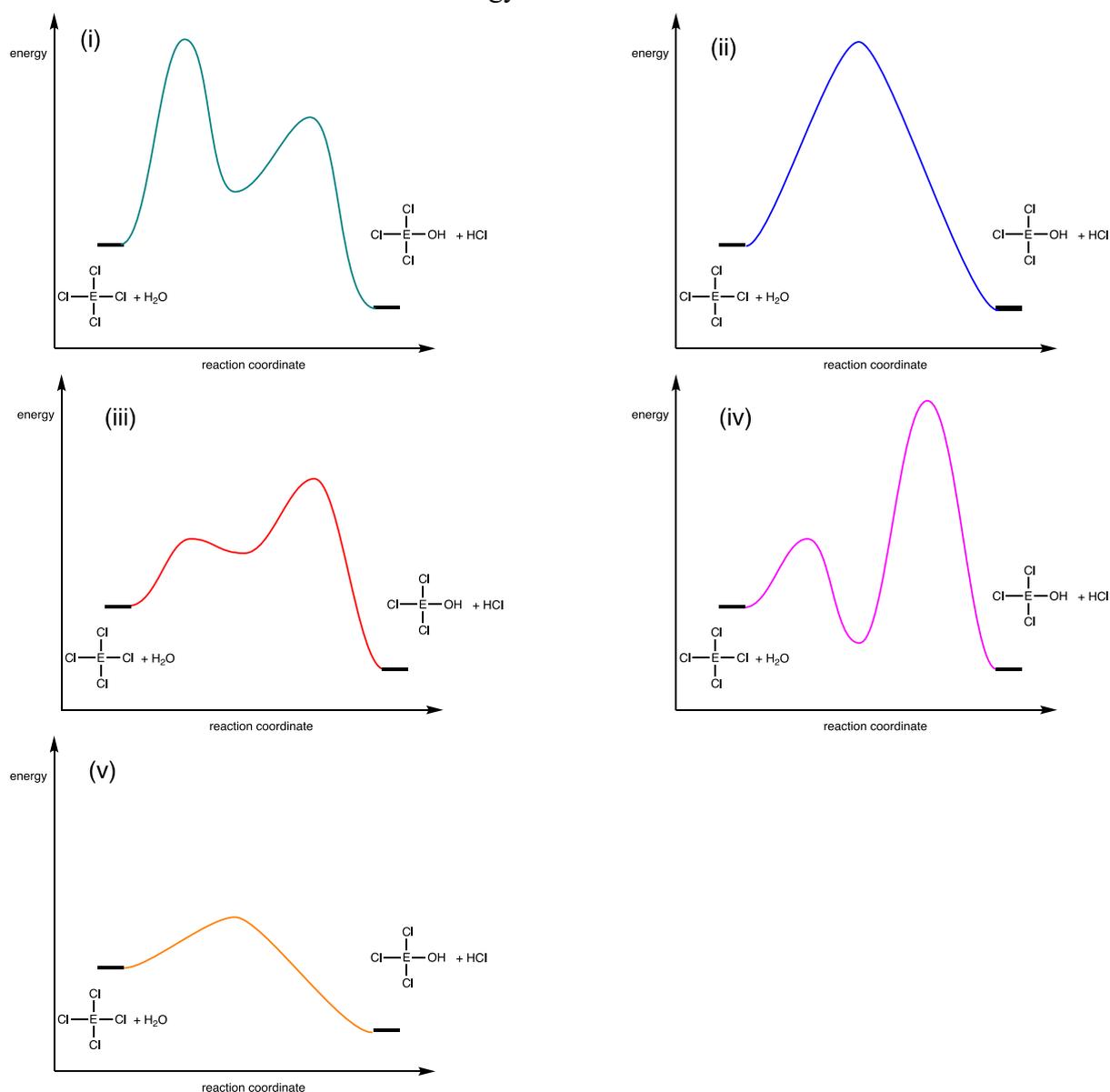
(訳注) apical: アピカル equatorial: エクアトリアル

5 配位ケイ素中間体において、ケイ素原子の上下の 2 頂点（アピカル位）にある原子と、ケイ素を中心とする三角形を形成する 3 頂点（エクアトリアル位）にある原子とでは、結合解離エネルギーが異なる。エクアトリアル位に対応する Si-Cl 結合の結合解離エネルギーを（一定であると仮定し） $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$  と表す。また、アピカル位に対応する Si-Cl 結合の結合解離エネルギーを（同様に、一定であると仮定し） $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$  と表す。アピカル位に  $\text{H}_2\text{O}$  分子が O 原子で配位しているとき、5 配位ケイ素原子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子との間の結合解離エネルギーは  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 $\text{H}_2\text{O}$  分子や HCl 分子がケイ素原子に配位すると、分子内 O-H 結合や Cl-H 結合の結合解離エネルギーも変化するが、この変化は無視できるほど小さい。

1-2. 反応式(2-1)における  $\Delta H_{2-1}$  の値を  $14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、反応式(3)における  $\Delta H_3$  の値を  $50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする。 $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$  と  $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$  を計算せよ。

1-3. ここまで見てきたように、炭素原子と異なり、ケイ素原子は5配位構造を持つ準安定な中間体を形成することができるという点が重要である。この違いは、ケイ素の結合長が炭素の結合長よりも長いため、中心ケイ素原子の周囲に空間的な余裕ができ、配位子間の反発が小さくなることに由来する。問 1-2 からわかるように、5配位ケイ素化合物におけるケイ素-配位子間結合解離エネルギーは、4配位ケイ素化合物の値よりも（結合1本あたりでは）小さいが、結合が5本あることで全体としては十分な安定化エネルギーが得られる。このため、5配位ケイ素化合物は4配位ケイ素化合物に匹敵する安定性を持つ。上の議論を踏まえ、反応過程におけるエネルギー変化を示すグラフとして適切なものを、反応(1)と反応(2)のそれぞれについて以下から選べ。

(訳注) 縦軸はエネルギー (energy)、横軸は反応座標 (reaction coordinate) である。



なお、図(i)-(v)の縦軸のスケールはすべて等しい。

一般に、元素 A と B について、ポーリングの電気陰性度  $\chi_A$  と  $\chi_B$  をそれぞれ以下の式で定義する。

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB}) / 2$$

$D_{AB}$ : A-B 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

$D_{AA}$ : A-A 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

$D_{BB}$ : B-B 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

(訳注) 1 eV は、1 V の電位差で電子 1 個が得るエネルギーであり、 $1 \text{ eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$  である。J mol<sup>-1</sup> に換算するにはアボガドロ定数を掛ける必要があることに注意。

以下、水素、窒素、塩素のポーリングの電気陰性度として、それぞれ以下の値を用いよ。

$$\chi_{\text{H}} = 2.10, \chi_{\text{N}} = 3.04, \chi_{\text{Cl}} = 3.16$$

また、結合解離エネルギーとして以下の値 (kJ mol<sup>-1</sup> 単位) を用いよ。

$$\text{N}=\text{N}: 945, \text{O}=\text{O}: 498, \text{N}-\text{N}: 158, \text{H}-\text{H}: 436, \text{H}-\text{Cl}: 426, \text{Cl}-\text{O}: 206, \text{O}-\text{H}: 467$$

2-1. 結合解離エネルギー  $D_{\text{NH}}$ 、 $D_{\text{NCl}}$ 、 $D_{\text{ClCl}}$  を、kJ mol<sup>-1</sup> 単位で計算せよ。

2-2. 下記の文における **A**、**B**、**C**、**D** にあてはまる分子式を書け。また、**Q** にあてはまる値を計算せよ。

窒素と塩素のポーリングの電気陰性度 (それぞれ  $\chi_{\text{N}} = 3.04$ 、 $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$ ) に基づくと、N-Cl 結合は  $\text{N}^+-\text{Cl}^-$  という極性を持つと考えられる。これを踏まえると、例えばモノクロロアミン ( $\text{H}_2\text{NCl}$ ) の加水分解反応では窒素含有生成物 **A** と塩素含有生成物 **B** が生じると予想される。しかし実際には、下の反応式に示すように、窒素含有生成物 **C** と塩素含有生成物 **D** が生じる。この結果は、ポーリングの電気陰性度では説明することができない。結合解離エネルギーに基づくと、実際のモノクロロアミンと水の反応におけるエンタルピー変化は  $\Delta H = Q$  [kJ] と計算でき、吸熱反応であることが示唆される。



オールレッドとロコウは以下の式で電気陰性度を定義した。オールレッド・ロコウの電気陰性度 ( $\chi_{\text{AR}}$ ) は、価電子に対する有効核電荷 ( $Z_{\text{eff}}^{\text{VE}}$ ) と、原子の共有結合半径 ( $r$  [pm]) で決まる。この定義は、電気陰性度は原子表面における電場の強さの指標であるべきだという考え方に基づくものである。

$$\chi_{\text{AR}} = 3590 \left( \frac{Z_{\text{eff}}^{\text{VE}} - 0.35}{r^2} \right) + 0.744$$

有効核電荷 ( $Z_{\text{eff}}$ ) は、以下に示すスレーター則を用いて計算する。

- (i) 対象原子の電子配置を記述する。このとき、s 軌道と p 軌道の電子は同じグループにまとめ、d 軌道の電子は別のグループとする。例えば、[1s], [2s, 2p], [3s, 3p], [3d]。
- (ii) 価電子にあたる電子を特定し、それより上（上記の例でいえば右側）のグループにある電子を全て無視する。これらの電子は核電荷の遮蔽に関係しない。
- (iii) 価電子が s 軌道または p 軌道にある場合（すなわち、[ns,np]グループに属する場合）、価電子と同じグループに属する電子は、1 個につき核電荷を 0.35 遮蔽する。ただし 1s 電子は例外であり、1 個につき 0.30 遮蔽する。
- (iv) このとき、価電子が属するグループを[ns, np]とすると、n-1 グループの電子は 1 個につき核電荷を 0.85 遮蔽する。
- (v) 同様にこのとき、n-2 およびこれより下のグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 1.00 遮蔽する。
- (vi) 価電子が d 軌道または f 軌道にある場合（[nd]または[nf]グループに属する場合）、価電子と同じグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 0.35 遮蔽する。これより上の[nd]または[nf]グループにいる電子はすべて無視する。
- (vii) このとき、価電子のグループよりも下のグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 1.00 遮蔽する。

例えば、スレーター則によると、ケイ素 ( ${}_{14}\text{Si}$ 、電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ ) の価電子に対する有効核電荷は  $4.15 [= 14 - (0.35 \times 3) - (0.85 \times 8) - (1.00 \times 2)]$  と計算できる。

2-3. 窒素と塩素の共有結合半径はそれぞれ  $r(\text{N}) = 70.0 \text{ [pm]}$ 、 $r(\text{Cl}) = 99.0 \text{ [pm]}$ である。スレーター則に基づく有効核電荷  $Z^{\text{VE}}_{\text{eff}}$  を用い、窒素と塩素のオールレッド・ロコウの電気陰性度  $\chi_{\text{AR}}(\text{N})$ 、 $\chi_{\text{AR}}(\text{Cl})$  を求めよ。

オールレッド・ロコウの定義に基づく電気陰性度を用いると、モノクロロアミンの加水分解反応の結果を説明することができる。かように、電気陰性度という概念は、本来は定性的なものとして導入されたのであるが、その具体的な値は定義に依存する。

## 問題 15. 火山と温泉の硫黄

日本は火山の国として知られており、全国に広く分布する温泉は非常に親しまれている。温泉は、温度・酸性度(pH)・色・匂いなどの性質が非常に多様であり、含まれる化学物質によって分類される。興味深いことに、多くの温泉水は成分として硫黄を含む。

1. ある温泉水 (比重: 1.00) は、チオ硫酸イオンと硫化水素を共に含む。100 mL のこの温泉水に過剰量の酢酸カドミウムを加えると沈殿 (9.50 mg) が生じたため、ろ過によってこれを分離した。このろ液に少量のでんぷんを指示薬として加え、続いて  $I_2/KI$  水溶液 ( $I_2$  の有効濃度:  $2.50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) をゆっくりと 1 滴ずつ加えた。すると、この分析液に  $I_2/KI$  水溶液を 7.30 mL 加えたところで、ヨウ素による呈色が見られた。このとき、この温泉水に含まれていたすべての硫黄 (S) の含量 [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] を求めなさい。ただし、硫黄はすべてチオ硫酸イオンまたは硫化水素の形で含まれており、これら以外の化学種が反応に参与することはないものとする。
2. 1.00 kg の温泉水に  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  由来の硫黄(S)が 2 mg 以上含まれている温泉は「硫黄泉」と呼ばれる。ある温泉から採取した試料は、比重が 1.00、pH が 8.000、 $[S^{2-}]$  が  $1.00 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  で、1.00 kg あたり  $5.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$  のチオ硫酸イオンが含まれている。この温泉水のすべての硫黄の含量 [ $\text{mg kg}^{-1}$ ] を求めなさい。  
硫化水素の第一・第二酸解離定数は、それぞれ  $K_1 = 9.50 \times 10^{-8}$ 、 $K_2 = 1.30 \times 10^{-14}$  である。
3. 火山ガスに含まれる硫化水素と二酸化硫黄の含有量を調査するため、10.0 L の火山ガスが採取された。このガスを 500 mL の塩基性  $I_2/KI$  水溶液 ( $I_2$  の有効濃度:  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) に吸収させたところ、単体硫黄が生成した。この単体硫黄をろ過によって除去し、ろ液に水を加えて体積を 1.00 L とした。この水溶液を 100 mL ずつ 2 つのビーカー (A と B と呼ぶ) に取り分けた。ビーカー A の水溶液に、新たな沈殿が生成しなくなるまで塩化バリウムを加え、沈殿をろ過により分離したところ、41.5 mg の白色沈殿が得られた。ビーカー B の水溶液は、でんぷんを指示薬として  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。すると滴定液を 73.0 mL 加えたところで、ヨウ素による呈色が消失した。このとき、火山ガス中の硫化水素と二酸化硫黄の濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ] をそれぞれ求めなさい。ただし、火山ガス中の硫黄を含んだ成分は硫化水素と二酸化硫黄のみであるとする。また、硫化水素と二酸化硫黄は希薄であるため、この実験の過程で硫化水素が二酸化硫黄と直接反応することはないものとする。更に、この実験の過程では、硫化水素、二酸化硫黄、及びこれらから生成される物質以外の物質が反応に参与することはないものとする。

## 問題 16. 未知の化合物と同素体の同定

### Part 1. 無機化合物の同定

[A] は二元化合物(異なる2種類の元素を含む化合物)の結晶状の固体である。この化合物は金属イオン  $X^{n+}$  を含み、灰白色である。[A] は室温で水とゆっくり反応し、気体の発生とともに [B] を生成する。この化合物 [B] は水にわずかしか溶解しない。[B] を  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  程度で加熱することで脱水が起き、白色の化合物である [C] を生成する。この化合物は  $39.7\%$  の酸素を含む。[A] を加熱することで加熱した [A] に対する比率にして  $7.6\%$  の量の気体が生じ、金属 X の単体が生成した。(i) 窒素雰囲気下にて質量  $M$  [g] の X を加熱することで黄緑色の金属窒化物が生じる。また、(ii) この金属窒化物を大量の水と反応させることで化合物 [D] が生成した。この時生成した [D] は気体の状態、圧力  $1\text{ bar}(10^5\text{ Pa})$ 、温度  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  の条件下にて体積が  $120\text{ mL}$  であった。

1-1. 化合物 [A]、[B]、[C]、[D] の化学式を答えよ。

1-2. 下線部(i) と(ii)で述べられている化学反応の反応式を書け。

1-3.  $M$  の値を計算せよ。

### Part 2. 同素体

「同素体」という用語は、同じ物理的状态における同一元素の単体の 1 つ、あるいは複数の物理的形態のことをいう。同素体どうしは一般的に異なる物理的特性を示し、化学的な反応性も異なる場合がある。例として、グラファイトとダイヤモンドは以前から炭素の同素体として知られているが、最近になってフラーレン(閉殻空洞状の炭素クラスター)やカーボンナノチューブが炭素のさらなる同素体として発見された。

リンの同素体のひとつとして  $\text{P}_4$  分子からなる固体があり、白リンと呼ばれている。白リンの融点は  $44\text{ }^{\circ}\text{C}$  と低く、かつ強い毒性を有するので、保管には注意が必要である。

2-1. フラーレン  $\text{C}_{60}$  (図 1 参照) 溶液の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは、[E] 個のピークを示す。また、X 線回折測定によりフラーレン  $\text{C}_{60}$  の結晶構造中において [F] 種類の異なる炭素-炭素間共有結合長が存在すると分かった。[E] と [F] に入る適切な整数値を答えよ。

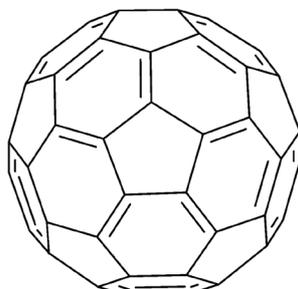


図 1. フラーレン  $\text{C}_{60}$  の構造

2-2. フラーレン  $C_{60}$  はファンデルワールス力により結晶を形成している。室温におけるフラーレン  $C_{60}$  の結晶構造は立方体の単位格子からなり、単位格子の1辺の長さは  $1.41 \text{ nm}$  である。また、単位格子において分子はすべての頂点と各面の中心に配置されている。フラーレン  $C_{60}$  の結晶の密度  $[\text{g cm}^{-3}]$  を求めよ。

2-3.  $P_4$  分子は高い対称性を有し、すべての  $P-P-P$  結合角が  $60^\circ$  である。 $P_4$  の立体構造を描け。

酸素分子( $O_2$ )とオゾン( $O_3$ )は酸素の同素体である。オゾンは強力な酸化剤としてはたらく。例えば、(iii) オゾンによるヨウ化カリウムの水溶液における酸化反応は酸素分子の生成を伴い、この反応はオゾンの定量に用いられている。オゾンは成層圏にも存在し、日光中の有害な紫外線を吸収するフィルターとして機能している。成層圏において酸素分子には波長

$240 \text{ nm}$  未満の紫外線が照射されると、酸素分子がふたつの酸素原子に分解されて他の酸素分子と反応することでオゾンが生成する。一方で、オゾンは波長  $240 \text{ nm}$  から  $315 \text{ nm}$  の紫外線にさらされると酸素分子と酸素原子に分解される。このオゾンの生成反応と分解反応が平衡にある場合成層圏中のオゾン濃度は一定に保たれ、地上にいる人間が有害な短波長の紫外線に晒されることを防いでいる。対照的に、(iv) 大気中で一酸化窒素はオゾンと反応し、(v) 二酸化窒素が酸素原子と反応することで、結果として(vi) オゾンが酸素分子へ変換される反応が生じたことになる。これによりオゾンホールが発生し、太陽光中の有害な紫外線の地表への放射を許してしまうこととなる。

2-4. 下線部(iii)の反応式を書け。

2-5.  $N [\text{mol}]$ のオゾンを濃度  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ のヨウ化カリウム水溶液  $15 \text{ mL}$ に通し、オゾンが完全に反応したと仮定する。次にこの溶液を濃度  $0.20 \text{ mol L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。滴定にはチオ硫酸ナトリウム水溶液  $3.5 \text{ mL}$ を要した。 $N$ の値を計算せよ。

2-6. 下線部(iv)から(vi)の反応式を書け。

問題 17. 金属酸化物

1. ほとんどの金属酸化物の結晶構造において、酸化物イオン ( $O^{2-}$ ) は最密充填構造を形成する。そして、金属イオンは  $O^{2-}$  によってつくられた間隙を占める。図 1(a) に  $O^{2-}$  によって構成された立方最密充填構造を示す。 $O^{2-}$  のイオン半径は 0.140 nm である。以下の問いに答えよ。

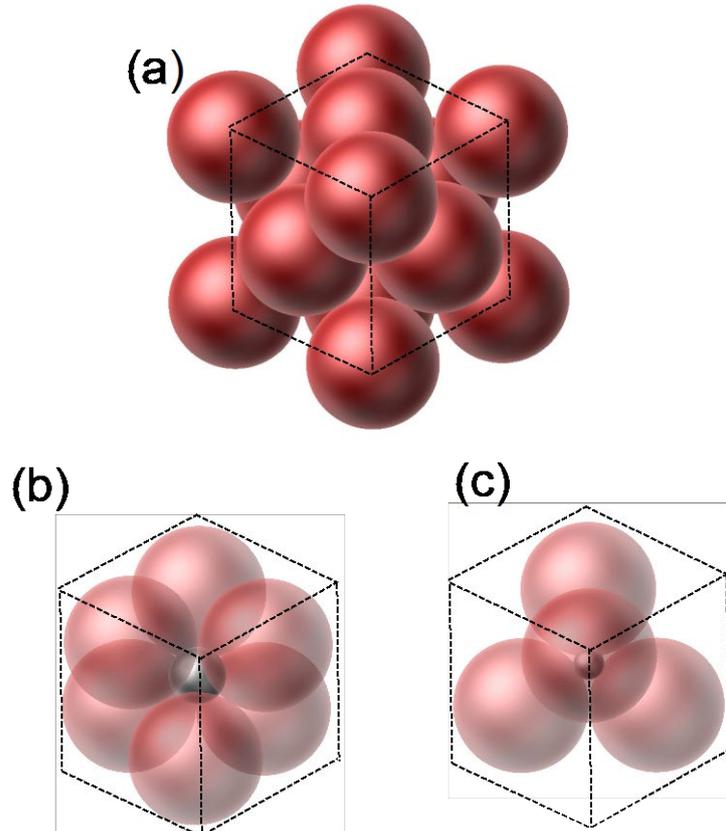


図 1. (a) 金属酸化物中の  $O^{2-}$  によって構成された立方最密充填構造  
(b) 八面体間隙, (c) 四面体間隙, ●  $O^{2-}$  イオン, ● 間隙.

- 1-1.  $O^{2-}$  を互いに接した硬い球体であるとみなし、立方最密充填構造における隙間の体積の割合を求めよ。(訳注: 球体に占められていない空間の体積の割合を求めよ)
- 1-2. 図 1 の(b)と(c)を参考にし、 $O^{2-}$  によって構成された立方最密充填構造において、間隙を占めることができる球体の半径の最大値を、八面体間隙と四面体間隙のそれぞれについて求めよ。
- 1-3. 3つの元素からなる金属酸化物  $A_xB_yO_z$  では、 $O^{2-}$  が立方最密充填構造を形成している。金属イオン A は四面体間隙の  $1/8$  を占有しており、金属イオン B は八面体間隙の  $1/2$  を占有している。(訳注:  $x, y, z$  の値を求め、)  $A_xB_yO_z$  の組成式を記せ。

1-4. 固体における規則的な原子やイオン、分子の配列は、「単位格子」として知られる繰り返し単位によって表される。SrTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造をとるが、Sr<sup>2+</sup>と O<sup>2-</sup>の半径はほとんど等しく、SrTiO<sub>3</sub>の結晶中では Sr<sup>2+</sup>と O<sup>2-</sup>からなる立方最密構造が構成されている。Ti<sup>4+</sup>イオンは O<sup>2-</sup>によってつくられた八面体間隙の全てを占有している。この情報に基づき、図 2 に示す SrTiO<sub>3</sub> の単位格子を完成させよ。なお、図 2 において Ti<sup>4+</sup> (●) は立方体の中心に位置している。また、解答にあたっては、Sr<sup>2+</sup>を●で表し、O<sup>2-</sup>を×で表すこと。

(訳注: Ti<sup>4+</sup>は、Sr<sup>2+</sup>が頂点の少なくとも 1 つとなるような八面体間隙は占有しておらず、四面体間隙も占有していない)

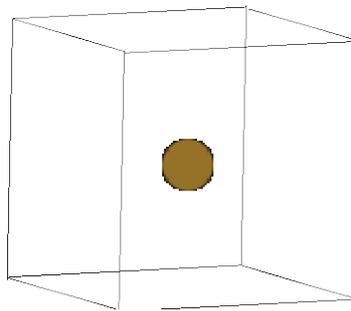


図 2. SrTiO<sub>3</sub> の単位格子。中心の Ti<sup>4+</sup>のみが示されている。

二価金属イオンの酸化物 (MO) の結晶のほとんどは、M<sup>2+</sup>が O<sup>2-</sup>によってつくられる八面体間隙を占有する岩塩(NaCl)型構造をとる(図 3)。

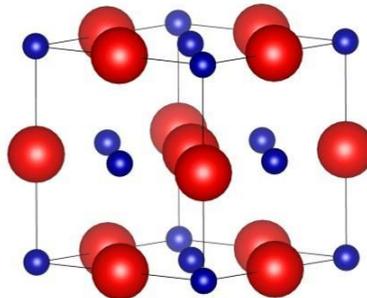


図 3. CaO の単位格子。青い球は Ca<sup>2+</sup>、赤い球は O<sup>2-</sup>を表す。(● Ca<sup>2+</sup>, ● O<sup>2-</sup>)

金属酸化物の熱力学的性質は、イオン性の固体から気体のイオンが生成する反応における標準モルエンタルピー変化 ( $\Delta H_{\text{Lexp}}$ ) の点から議論することができる:



$\Delta H_{\text{Lexp}}$  は「格子エンタルピー」として知られる。格子エンタルピーは直接測定することはできないが、ボルン-ハーバーサイクルを用いることによって、エンタルピーのデータ (表 1) から求めることができる。ボルン-ハーバーサイクルは、格子生成を含むいくつかの過程

を一周してもとの状態に戻る一連の閉じた過程である。

表 1. ボルン-ハーバーサイクルに含まれる反応のエンタルピー変化

過程	エンタルピー変化 [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Ca(s)の昇華: Ca(s) → Ca(g)	+193
Ca(g)の Ca <sup>+</sup> (g)へのイオン化: Ca(g) → Ca <sup>+</sup> (g) + e <sup>-</sup> (g)	+590
Ca <sup>+</sup> (g)の Ca <sup>2+</sup> (g)へのイオン化: Ca <sup>+</sup> (g) → Ca <sup>2+</sup> (g) + e <sup>-</sup> (g)	+1010
O <sub>2</sub> の解離: O <sub>2</sub> (g) → 2 O(g)	+498
O(g)による電子獲得: O(g) + e <sup>-</sup> (g) → O <sup>-</sup> (g)	-141
O <sup>-</sup> (g)による電子獲得: O <sup>-</sup> (g) + e <sup>-</sup> (g) → O <sup>2-</sup> (g)	+878
CaO(s)の生成: Ca(s) + ½ O <sub>2</sub> (g) → CaO(s)	-635

2-1. 表 1 のエンタルピーのデータとボルン-ハーバーサイクルを用いて、CaO の  $\Delta H_{\text{Lexp}}$  [kJ mol<sup>-1</sup>]を計算せよ。

イオン性結晶の格子エンタルピーは、構成イオンを点電荷とみなし、それらの間のクーロンエネルギーの和を求めることにより理論的に計算することができる ( $\Delta H_{\text{Lcalc}}$ )。イオン間のクーロンエネルギー  $E$  は以下の式によって表現される:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $e$  は電気素量、 $Z_1$  と  $Z_2$  はイオンの価数、 $r$  はイオン間の距離である。陰イオンと陽イオン間では  $E$  は負となりイオンは互いに引き合い、陰イオンどうしまたは陽イオンどうしでは  $E$  は正となりイオンは互いに反発する。

$\text{Ca}^{2+}$  は八面体形の配置の 6 個の  $\text{O}^{2-}$  によって囲まれている。

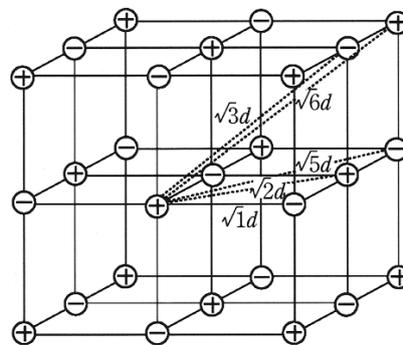


図 4. マーデルング定数を計算するための岩塩(NaCl)型構造の単位格子。

図 4 の岩塩(NaCl)型構造において (訳注: 最も近接した)  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  との距離を  $d$  とすると、1 個の  $\text{Ca}^{2+}$  と 6 個の  $\text{O}^{2-}$  の間のクーロンエネルギー ( $E_1$ ) は以下の式で表される:

$$\quad \quad \quad (3)$$

(訳注: (3) には 1 個の  $\text{Ca}^{2+}$  と 6 個の  $\text{O}^{2-}$  の間のクーロンエネルギーの和を表す式が入る)

図 4 の構造では、1 つの  $\text{Ca}^{2+}$  から  $\sqrt{2}d$  の距離に 12 個の  $\text{Ca}^{2+}$  がある。 $\text{Ca}^{2+}$  とそれを取り囲む 12 個の  $\text{Ca}^{2+}$  との間のクーロンエネルギー ( $E_2$ ) は以下の式で表される:

$$\quad \quad \quad (4)$$

(訳注: (4) には 1 つの  $\text{Ca}^{2+}$  とその  $\text{Ca}^{2+}$  から距離  $\sqrt{2}d$  にある 12 個の  $\text{Ca}^{2+}$  の間のクーロンエネルギーの和を表す式が入る)

同様に、どの  $\text{Ca}^{2+}$  についても、8 個の  $\text{O}^{2-}$  が  $\sqrt{3}d$  の距離に、6 個の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\sqrt{4}d$  の距離に、24 個の  $\text{O}^{2-}$  が  $\sqrt{5}d$  の距離に、24 個の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\sqrt{6}d$  の距離にそれぞれある。全体のクーロンエネルギー  $E_{\text{all}}$  は  $E_n$  の和を求めることにより求めることができ、以下の式に収束する (訳注:  $E_n$  は  $\text{Ca}^{2+}$  から  $n$  番目に近距離にあるイオンと  $\text{Ca}^{2+}$  の間のクーロンエネルギーである):

$$E_{\text{all}} = \frac{N_{\text{A}} Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d} M \quad (5)$$

ここで、 $Z^+$  と  $Z^-$  はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数であり、 $N_{\text{A}}$  はアボガドロ定数、 $M$  はマーデルング定数である。岩塩( $\text{NaCl}$ )型構造では  $M$  は 1.748 である。理論的な格子エンタルピー  $\Delta H_{\text{Lcalc}}$  の値は以下のボルン-マイヤーの式を用いて計算される。この式では、隣接するイオンの電子間反発と核間反発が考慮されている。

$$\Delta H_{\text{Lcalc}} = \frac{N_{\text{A}} |Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) M \quad (6)$$

ここで  $d^*$  は定数で、典型的な値は 0.0345 nm である。

2-2. 空欄(3), (4)を適当な式で埋めよ。

2-3. 式(6)を用いて、 $\text{CaO}$  の  $\Delta H_{\text{Lcalc}}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]を計算せよ。ただし、 $d = 0.240 \text{ nm}$  である。

## 問題 18. 配位化学とその固体触媒への応用

遷移金属錯体は配位子 (例:  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$ ) が遷移金属やそのイオンに配位することによって形成される。ほとんどの遷移金属錯体は美しい色を呈するが、その色は古典的な化学結合理論では説明できない。そのため、結晶場理論が発展してきた。結晶場理論によると、d 電子と配位子の非共有電子対が負の点電荷同士として反発し、5 重に縮退した d 軌道のエネルギーが分裂する。このエネルギー準位の分裂幅に対応する遷移が可視光のエネルギーと一致するために、遷移金属錯体は色を有する。

八面体形の遷移金属錯体を考える。金属イオンは 3 次元座標系の原点に置かれ、 $x, y, z$  の各軸上に原点から等距離の位置に負の点電荷として 6 個の配位子が置かれているとする (図 1a)。5 重に縮退した d 軌道のエネルギーは  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道の 2 つのグループに分裂する。 $e_g$  軌道は軸に沿った方向を向いており、 $t_{2g}$  軌道は軸の間の方向を向いている。

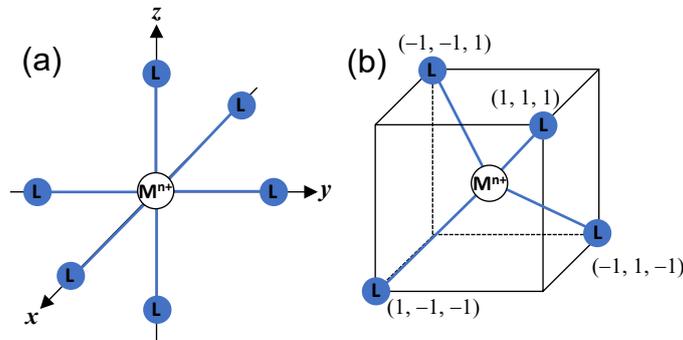


図 1. (a)八面体錯体 (b)四面体錯体 における金属イオン ( $M^{n+}$ ) と配位子 (L) の配置。青の実線は配位結合を表す。金属イオンは 3 次元座標系の原点  $(0, 0, 0)$  に位置している。分かりやすいように、四面体錯体における 4 つの配位子の座標が表記されている。

1. 5 つの d 軌道を  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道に分類せよ。

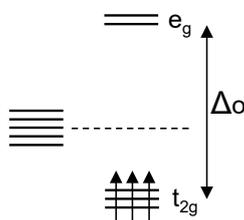
$e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギーの差 (結晶場分裂パラメーター) を  $\Delta_0$  とする。ここで、添字 O は八面体形 (octahedral) の配置であることを表す。 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギー準位の重心は 5 個の縮退した d 軌道のエネルギー準位に等しい。

2.  $\Delta_0$  を使って、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギーを、重心からの差として表わせ。

遷移金属イオンと配位子の反発によってエネルギー的に分裂した d 軌道は、フントの規則に従って電子を収容する。例えば、d 電子を 1 個もつ ( $d^1$ )  $\text{Ti}^{3+}$  は八面体錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を形成する。この錯体は、配位子がない状態の  $\text{Ti}^{3+}$  よりもエネルギー的に安定である。つまり、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の d 軌道エネルギー準位の重心は、配位子がない  $\text{Ti}^{3+}$  の重心よりも低くなる。

この安定化分は「結晶場安定化エネルギー (CFSE)」として知られる。1 番目から 3 番目の d 電子 ( $d^1$  から  $d^3$ ) は互いに別々の  $t_{2g}$  軌道に収容される。しかし、 $d^4$  から  $d^7$  については、基底状態の電子配置として 2 種類の可能性がある。すなわち、CFSE が小さい場合はフントの規則が適用され、スピン対を形成しない電子が多い「高スピン」の基底状態となる。一方、CFSE が大きい場合、フントの規則は適用されず、スピン対を形成しない電子が少ない「低スピン」の基底状態となる。一般的に、CFSE は配位子の種類に依存する (分光化学系列参照)。

3. 以下に示された  $d^3$  錯体の電子配置を参考に、八面体形の  $d^4$  錯体から  $d^7$  錯体の高スピンの電子配置を図示せよ。また、 $\Delta_o$  を用いてそれぞれの CFSE を表せ。



6 配位の八面体錯体は遷移金属錯体のなかで最も一般的なものだが、4 配位の錯体もよく見られる。4 配位錯体には四面体錯体と平面四角形錯体の 2 種類がある。これら 2 つのうち、四面体錯体の配位子どうしの立体反発は小さく、八面体錯体と同様に結晶場理論をもちいて d 軌道のエネルギー分裂を考えることができる。四面体形の結晶場 (図 1b) において、5 つの縮退した d 軌道のエネルギーは e 軌道と  $t_2$  軌道の 2 組の軌道に分裂する。

4. 結晶場分裂パラメーター  $\Delta_T$  を用いて、e 軌道と  $t_2$  軌道のエネルギー分裂を図示せよ。なお、 $\Delta_T$  の添字 T は四面体形 (tetrahedral) の配置であることを表す。また、5 つの d 軌道を e 軌道と  $t_2$  軌道とに分類せよ。 $\Delta_T$  を用いて、e 軌道と  $t_2$  軌道のエネルギーをそれぞれ重心からの差として表せ。

八面体錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を含む水溶液に可視光を照射した。このとき、1 個の d 電子が  $t_{2g}$  軌道から  $e_g$  軌道に励起され、それに伴って緑色の光 (波長  $\lambda = 500 \text{ nm}$ ) が吸収された。その結果、水溶液は緑色の補色である赤紫色を呈した。

5.  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  における  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギー差  $\Delta_o$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を計算せよ。

一酸化炭素 (CO) を配位子としてもつ遷移金属錯体は「金属カルボニル」と呼ばれる。その代表例として、八面体形の  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  や四面体形の  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  が挙げられる。遷移金属錯体において、金属と配位子から供与される電子の総数は「有効原子番号 (EAN)」と呼ばれ、18 電

子則によると EAN が貴ガスの原子番号と等しいとき錯体が安定である。例えば、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  の場合、Cr は 6 個、CO 配位子は  $2 \times 6 = 12$  個の電子を供与する。同様に、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  の場合は、Ni は 10 個、CO 配位子は  $2 \times 4 = 8$  個の電子を供与する。これら金属カルボニルは 18 電子則を満たす。金属原子が 1 つの単核金属カルボニルのみならず、複数の金属原子をもち金属-金属結合を有する多核金属カルボニルも存在する。

6.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  と  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  の分子構造を描け。そして、金属原子 1 つあたりの EAN が 18 であることを示せ。

一酸化炭素 (CO) と金属との間に形成される配位結合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの触媒担体上に担持された金属ナノ粒子の大きさを見積もるために用いることができる。アルミナに担持された白金触媒 ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の概略図を図 2a に示す。これは自動車用の触媒として用いられている。

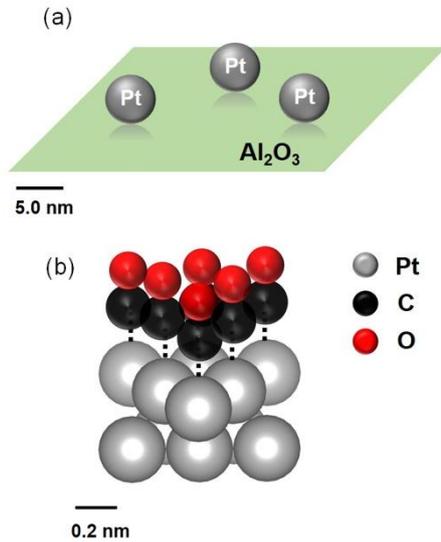


図 2. (a)  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の概略図 (b) Pt の表面に吸着された CO 分子の概略図  
(a)における Pt 金属の粒子は同じ大きさである。

0.010 g の Pt 金属を含む 1.0 g の  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒が調製された。これを CO 気体に曝露したところ、触媒 1.0 g あたり 0.55 mL (1.0 bar, 273 K) の CO が吸着された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の Pt 金属粒子は球体で、その表面は隙間なく Pt 原子で覆われているとみなせる。図 2b に示されているように、CO 1 分子は表面に露出した Pt 1 原子に配位する。Pt 金属の密度は  $21.45 \text{ g cm}^{-3}$  であり、Pt 原子 1 個によって占められる表面積は  $8.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$  である。

7. 以下の問に答えよ。

7.1 球体の Pt 金属粒子において、Pt 原子の総数に対する表面に露出した Pt 原子の割合を計算せよ。

7.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に分散した Pt 金属 1.0 g あたりに吸着された CO 分子の数を計算せよ。

7-3. Pt 金属 1.0 g あたりの表面積 [ $\text{m}^2$ ]を計算せよ。

7-4. Pt 金属粒子の直径を計算せよ。

## 問題 19. 酸と塩基

ブレンステッドとローリーの定義（1923 年）によると，酸塩基反応はプロトン（ $H^+$ ）のドナー（酸）からアクセプター（塩基）への移動と定義される．



フッ化水素（HF）はブレンステッド酸の例であり，アンモニアはブレンステッド塩基の例である．一方，水（ $H_2O$ ）は両性，すなわちブレンステッド酸としてもブレンステッド塩基としても振る舞う．酸塩基反応が平衡にあるとき，その反応式は(1)，(2)のように 2 つの片矢印で結ばれる．HF がプロトンを  $H_2O$  に供与すると， $F^-$  と  $H_3O^+$  がそれぞれ共役塩基，共役酸として生成する．ブレンステッド酸性は酸性度定数により定量的に評価でき，また (a) 共役塩基の安定性に基づき定性的に評価することもできる．

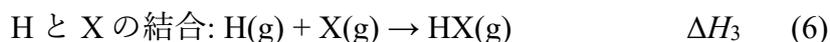
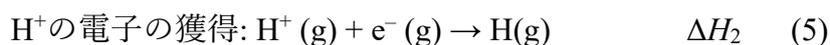
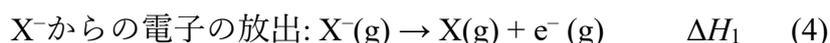
1. 下線部(a)を参考に，以下のブレンステッド酸を酸性度の増加する順に並べ替えよ．



ハロゲン化水素（HX,  $X = F, Cl, Br, I$ ）のブレンステッド酸性度は，共役塩基（ $X^-$ ）のプロトン化反応に伴う標準エンタルピー変化（ $\Delta H_{HX}$ ）により評価できる．



この反応は 3 段階に分割できる．



ゆえに， $\Delta H_{HX}$  は  $\Delta H_{HX} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  という式により計算される．

2. F のプロトン化反応の熱力学サイクルを描いて， $\Delta H_{HF}$  の絶対値  $|\Delta H_{HF}|$  を  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で計算せよ．必要ならば以下の値を用いよ．

H-F 結合解離エンタルピー:  $567 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; 水素のイオン化エンタルピー:  $1312 \text{ kJ mol}^{-1}$

フッ素の電子取得エンタルピー:  $-328 \text{ kJ mol}^{-1}$

3. I のプロトン化反応の熱力学サイクルを描いて， $\Delta H_{HI}$  の絶対値  $|\Delta H_{HI}|$  を  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で計算せよ．必要ならば以下の値を用いよ．

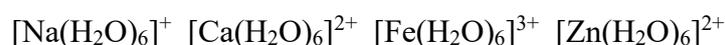
H-I 結合解離エンタルピー:  $298 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ヨウ素の電子取得エンタルピー:  $-295 \text{ kJ mol}^{-1}$

4. Q2 と Q3 より  $|\Delta H_{\text{HI}}|$  (a)  $|\Delta H_{\text{HF}}|$  であるため、ハロゲン化水素のブレンステッド酸性度は次のような順となる。HF (b)  $\underline{\hspace{1cm}}$  HCl (b)  $\underline{\hspace{1cm}}$  HBr (b)  $\underline{\hspace{1cm}}$  HI. 空白(a), (b)に当てはまる不等号 ('<'か'>') を選べ (訳注: 3 か所の(b)には同じ記号が入る) .

金属イオンは水溶液中で水和を受ける。一般に、金属イオンの第一水和殻 (訳注: 金属原子と直接相互作用している水分子のこと) は 6 個の水分子からなる。水分子の酸素原子が金属イオンに強く配位しているとき、配位水は式(7)に示されるようにプロトンのドナーとしてはたらく。

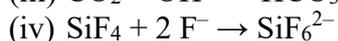
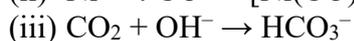


5. 以下のアクア酸を酸性度の増加する順に並べ替えよ。



プロトンが関与しない反応にも適用できるような、より一般化された酸塩基の概念がルイスの定義である。ルイスの定義では、酸塩基反応は電子対のドナー (ルイス塩基) から電子対のアクセプター (ルイス酸) への電子対の授受である。ブレンステッド酸 HA はルイス酸  $\text{H}^+$  とルイス塩基  $\text{A}^-$  の間に形成された錯体であることを踏まえると、全てのブレンステッド酸、ブレンステッド塩基はそれぞれルイス酸性、ルイス塩基性を持つと言える。

6. 以下の反応におけるルイス酸とルイス塩基を答えよ。



7. リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )とホウ酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )はともに 3 個の水素原子を含む酸である。リン酸が三塩基酸として反応するのに対し、ホウ酸は一塩基酸として反応する。ホウ酸と水との反応を考えて、ホウ酸の共役塩基のルイス構造式を描け。(訳注: 一塩基酸は 1 個のみプロトンを提供できるブレンステッド酸のことである。一方、三塩基酸は最大 3 個のプロトンを提供できるブレンステッド酸のことである。)

## 問題 20. 半導体

気体や液体として存在する分子においては、構成原子の原子軌道が重なり合うことで分子軌道が形成される。これに対して、固体は事実上無限個の原子で構成されるため、固体の電子状態においては、非常に多くの原子軌道が重なり合っている。これにより、近いエネルギー準位を持つ多数の分子軌道が形成される。準位の間隔は非常に狭いので、これら多数の分子軌道をまとめ、1つの連続的なエネルギーバンドとして表すと実用上便利である。絶縁体は、電子で完全に占有された価電子帯 (valence band, VB) と、電子が入っていない伝導帯 (conduction band, CB) の間に大きなエネルギーギャップを持つ (図 1)。

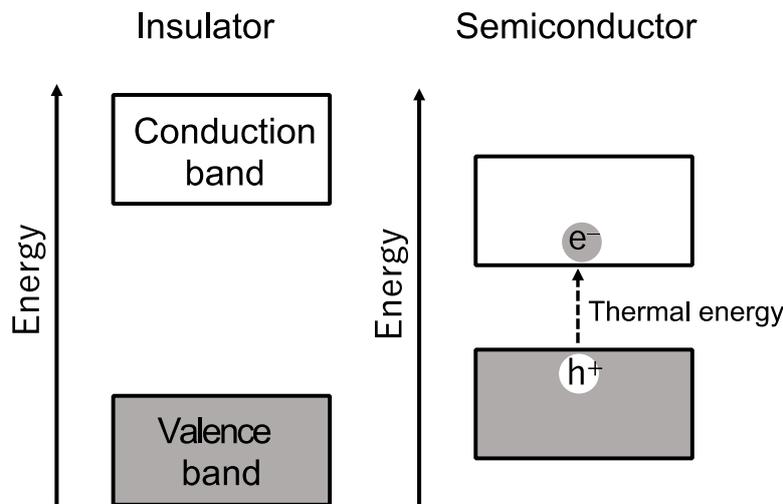


図 1. 固体物質におけるバンド構造の模式図。

(訳注) insulator: 絶縁体 semiconductor: 半導体 energy: エネルギー conduction band: 伝導帯 valence band: 価電子帯 thermal energy: 熱エネルギー

絶縁体においては、電子は価電子帯に束縛されている。対照的に、半導体においては、価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップが比較的小さいため、価電子帯に存在する電子 ( $e^-$ ) の一部が熱エネルギーにより伝導帯に遷移する。この電子遷移により、価電子帯には電子の抜けた穴、すなわち空孔が形成される。空孔は通常  $h^+$  と表され、正の電荷を持った粒子のように振舞う。このようにして生じる電子と正孔は動くことができるため、半導体は電気伝導性を持つことになる。

1. 金属は伝導体であり、低温でも電気伝導性を示す。図 1 を参考に、金属のバンド構造を図示せよ。

半導体は真性半導体と不純物半導体に分類される。真性半導体は純物質で構成されており、熱エネルギーやその他の要因により同数の電子と正孔が生成される。真性半導体の電気伝導性はそれほど高くない。一方、不純物半導体には n 型と p 型の 2 種類あり、一般に真性半

導体よりも高い電気伝導性を持つ。n型、p型半導体においては、それぞれ少量の電子、正孔が純物質に加えられて（ドーピングされている）。例えば、典型的な真性半導体である Si に少量の P をドーピングすると、電子が加えられることになる（図2）。これにより、P をドーピングした Si は n 型半導体の性質を示す。

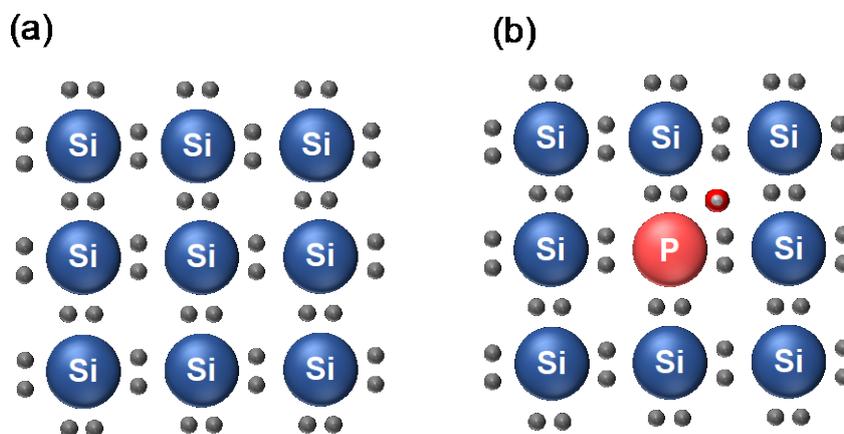


図 2. (a) 純粋な Si と (b) P をドーピングした Si の電子状態の模式図。

2. 以下に挙げる元素のうち、Siに加えたとき p 型半導体としての性質を示すと考えられるものを選べ。

Ga, Ge, As, B

TiO<sub>2</sub> は代表的な酸化物半導体であり、光エネルギーを駆動力として室温で水分解反応を進行させることができる。水分解反応は水から H<sub>2</sub> を生成するため、近未来の再生可能エネルギー源として有望視されている。TiO<sub>2</sub> のような光触媒の開発が始まったきっかけの一つとして、ある現象の発見が挙げられる。水の電気分解は、(1)電圧をかけることで水分解反応が進行するものである。一方、(2)TiO<sub>2</sub> 電極と白金電極を図 3 のように配置し、TiO<sub>2</sub> 側に光を照射すると、酸素と水素がそれぞれ別々の電極から生成する。この現象は本多・藤嶋効果と呼ばれ、1972 年に発見された。TiO<sub>2</sub> に光を照射することで生じた電子と正孔が、それぞれ水の還元と酸化を引き起こすのである。

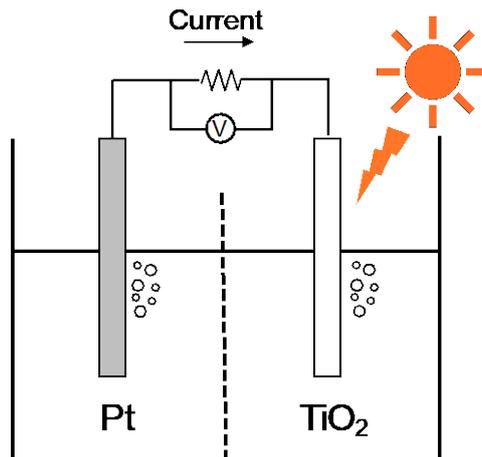


図 3. 光電気化学的水分解反応の模式図。

(訳注) current: 電流

- 3-1.  $\text{TiO}_2$  を水素気流下で熱処理すると、n 型半導体としての性質を示すようになる。この現象が起きる理由を説明せよ。
- 3-2. 下線部(1)について、熱力学的に水の電気分解が起こる電圧はいくらか、計算せよ。水分解反応の標準ギブズエネルギー変化は  $237 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

3-3. 下線部(2)について、 $\text{TiO}_2$  電極における気体生成反応を表す半反応式を、正孔 ( $\text{h}^+$ ) を含んだ形で書け。なお、 $\text{TiO}_2$  に光を照射すると、図 3 に示す方向に電流が流れる。

3-4. 太陽光に含まれる光子のうち、 $\text{TiO}_2$  表面での水分解反応に利用できるものは数にして最大何%か。最も近いものを以下から選べ。 $\text{TiO}_2$  のバンドギャップ (価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギーギャップ) は 3.0 eV である。図 4 は太陽光のスペクトルである。光子数の計算においては、300 nm より短波長または 800 nm より長波長の太陽光は考慮しないこととする。

(a) <1.0 % (b) 1–10 % (c) 10–20 % (d) 20–30 %

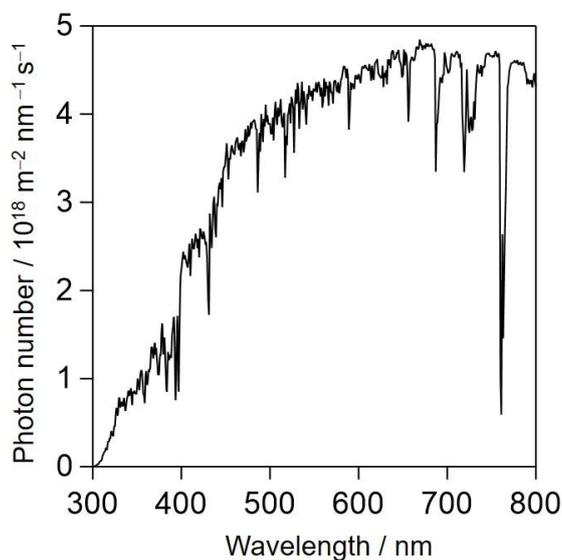


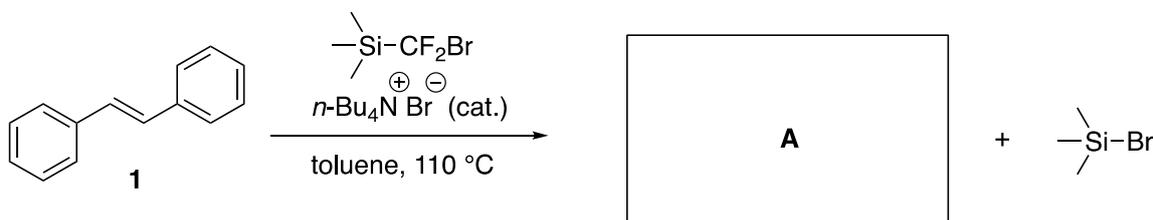
図 4. 太陽光における波長と光子数の関係。

(訳注) photon number: 光子数 wavelength: 波長

3-5. 照射された光子の数に対する、水分解反応に使われたキャリア (電子または正孔) の数の割合を量子効率という。 $\text{TiO}_2$  に 1.00 W、波長 350 nm の光を 100 秒間照射したところ、 $5.00 \mu\text{mol}$  の水素が生成した。量子効率を計算し、%で答えよ。

## 問題 21. カルベンと非ベンゼン系芳香族化合物

本問では、カルベンの極めて特異的で興味深い反応性について出題する。



$^1\text{H NMR}$  7.23 ppm (10H), 2.95 ppm (2H)

$^{19}\text{F NMR}$   $-134.5$  ppm (triplet,  $J = 8.5$  Hz)

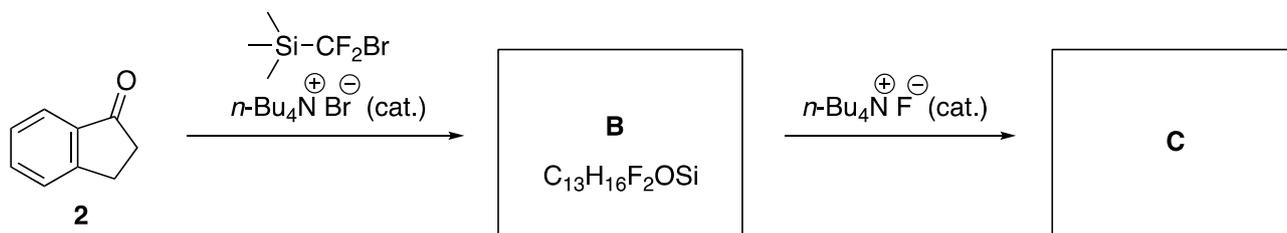
(訳注 triplet: 三重線)

上記の反応条件のもと、オレフィン **1** は二重結合をもたない **A** へと変換される。

(訳注)二重結合をもたないといっても、ベンゼン環に含まれる  $\text{C}=\text{C}$  結合がなくなるという意味ではない

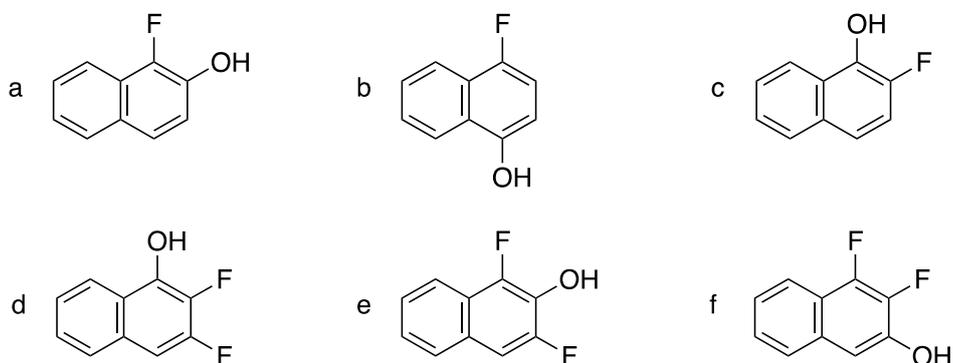
1. **A** の構造式を描きなさい。

同様の反応条件で、ケトン **2** の互変異性体は **B** へと変換され、続いてフッ化物イオン存在下 **C** へと変換される。



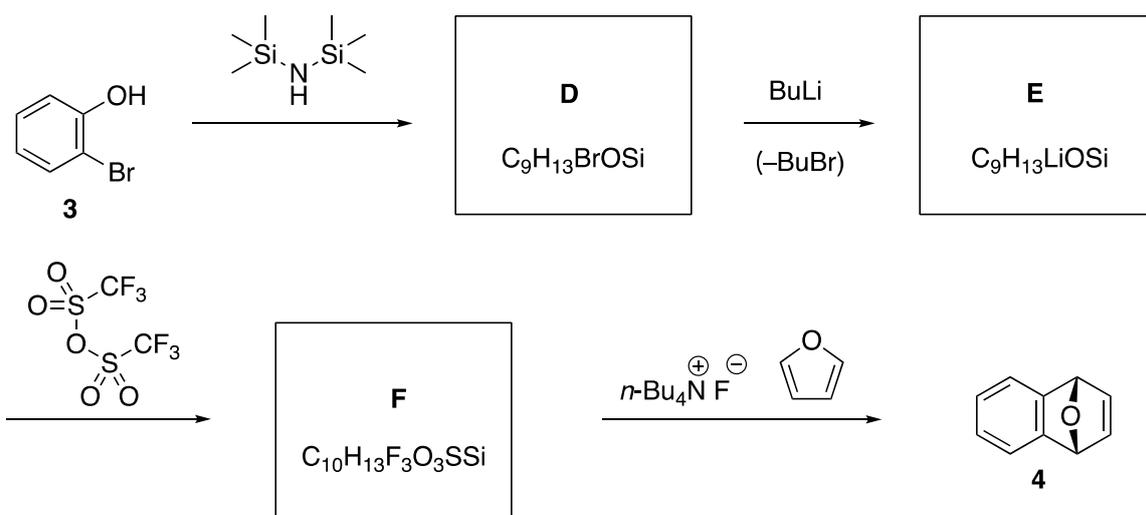
2. **B** の構造式を描きなさい。

3. **C** の構造式として想定されうるものをすべて選びなさい。



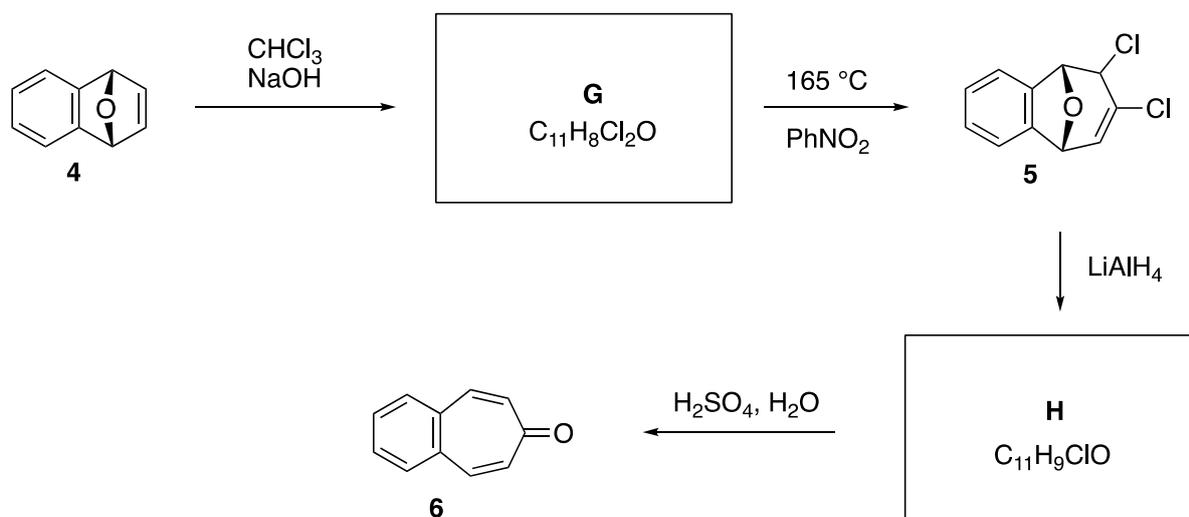
酸素と特にフッ素に対して、ケイ素は極めて高い親和性を持つ。この反応性をうまく利用したものがベンザインの生成反応である。

4. 4工程の変換で**3**から**4**を得ることができる。**D-F**の構造式を描きなさい。



続く4工程の変換で、**4**からシクロヘプタトリエノン構造を有する**6**を得ることができる。**G**の構造は**4**よりも環構造が一つ多い。

5. **G**の構造式を描きなさい。(一般に反応性を考えるうえで立体化学は重要になるが、本問の趣旨からは外れるためここでは不問とする)



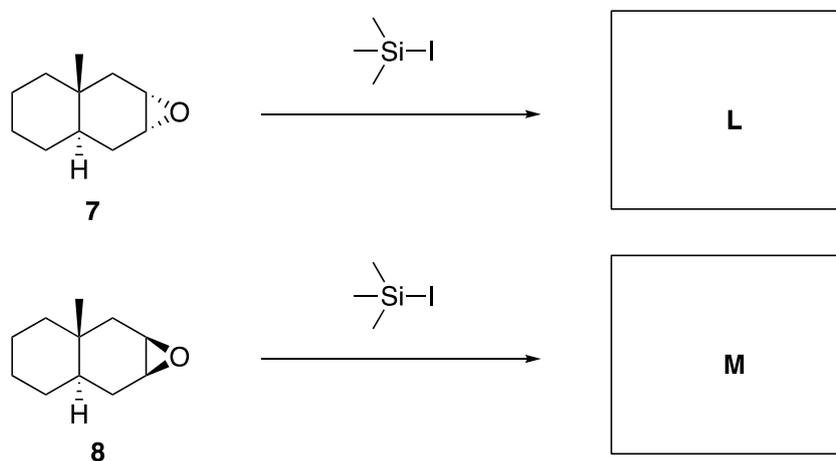
6. **H**の構造式を描きなさい。

続いて、シクロヘプタトリエンカチオン種が示す芳香族性をうまく利用することで、**6**は**I**へと変換できる。**I**にグリニャール試薬  $\text{MeMgI}$  を作用させると、**J**と**K**の混合物が得られる。一方、**I**を  $\text{CCl}_4$  中触媒量の  $\text{HCl}$  を作用させると異性体 **I'**が得られ、この **I'**にルイス酸性を有するグリニャール試薬を作用させても**J**と**K**の混合物へと変換される。



7. **I, J, K**の構造式を描きなさい。

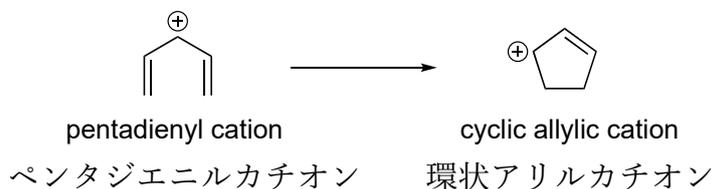
六員環上のエポキシド構造の開環は、導入される官能基と脱離後の酸素官能基がアキシアル位をとるように起こる。エポキシド **7**と**8**はどちらもトリメチルシリルエーテルと反応するが、それぞれ異なる生成物を与える。



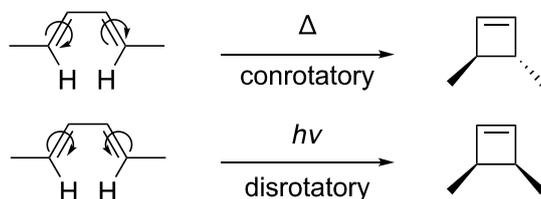
8. **L**と**M**の構造式を描きなさい。

## 問題 22. ナザロフ環化

5員環の形成は有機化学において非常に重要な変換反応である。その5員環形成の一つであり、“ナザロフ環化”と呼ばれる興味深い反応について、以下の問いに答えなさい。

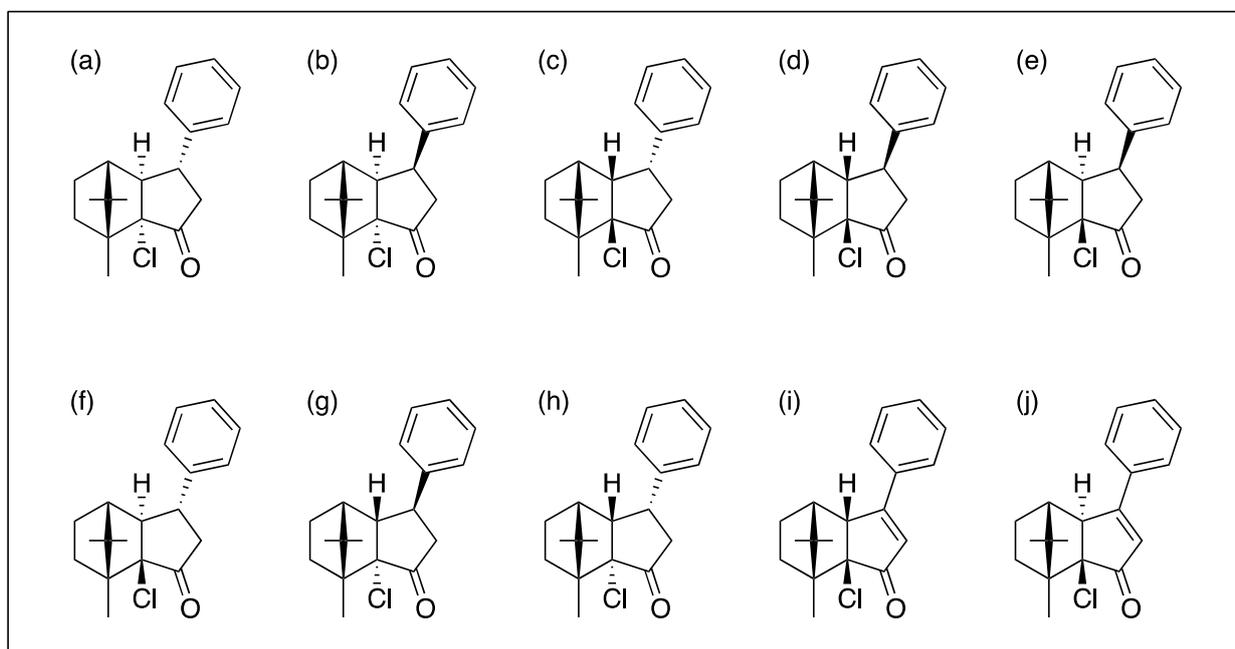
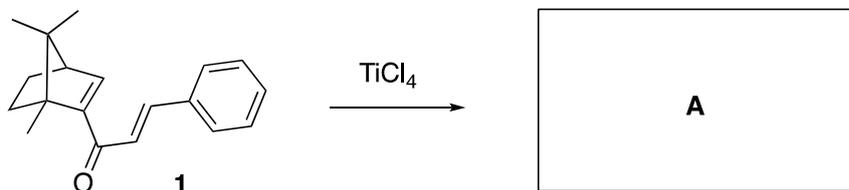


一般に、 $4\pi$ -電子環状反応は二つの環化形式のうちのいずれかで進行する。熱的な反応条件では同旋的な環化が起こり、光照射下では逆旋的な環化が起こる。

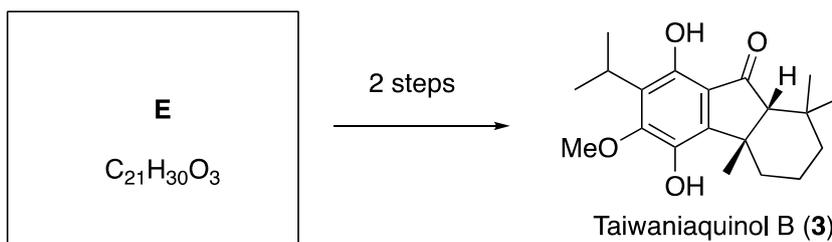
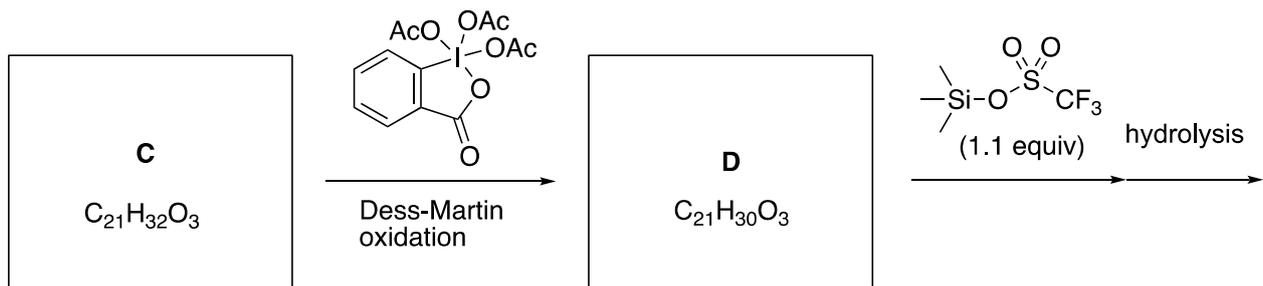
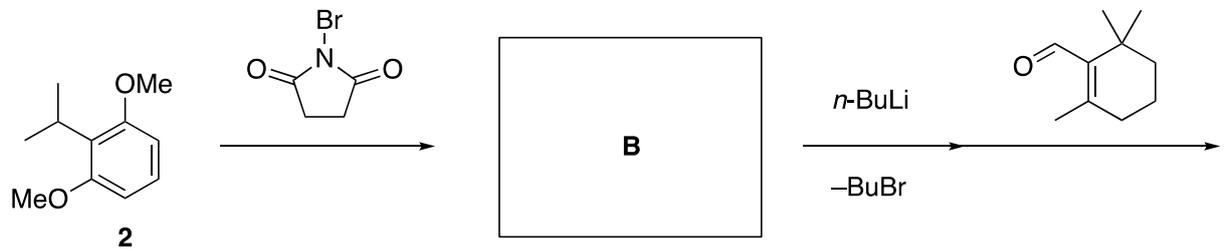


conrotatory : 同旋、disrotatory : 逆旋、 $\Delta$ : 熱、 $h\nu$ : 光照射

1. 四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) は化合物 **1** のカルボニル基を活性化するルイス酸である。生じたペンタジエニルカチオン中間体は同旋的なナザロフ環化を起こす。その後、生成したカチオン中間体が塩化物イオンにより捕捉されることで化合物 **A** が生じる。化合物 **A** として生じる可能性のある構造をすべて選びなさい。



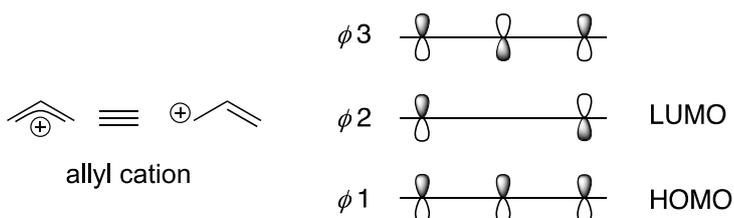
2. 化合物 **2** はナザロフ環化を鍵反応としてタイワニアキノール **B (3)** へと変換される。化合物 **B, C, D, E** の構造を描きなさい。



Dess-Martin oxidation : デス-マーチン酸化、equiv : 当量、hydrolysis : 加水分解

### 発展問題

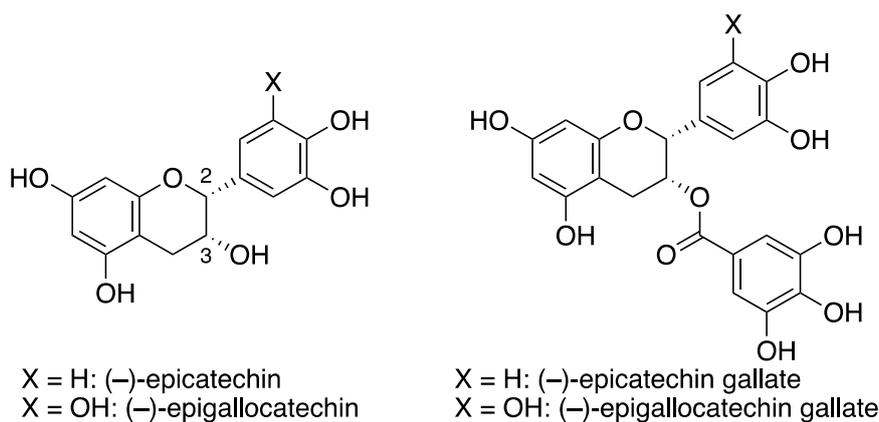
3つの炭素原子と1つの  $\pi$  軌道からなるアリルカチオンのフロンティア分子軌道は以下に示すとおりである。最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) と最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) が図中に示してある。図と同様にしてペンタジエニルカチオンの分子軌道を描き、LUMO と HOMO がいずれかわかるように示しなさい。



Allyl cation : アリルカチオン

## 問題 23. 茶会

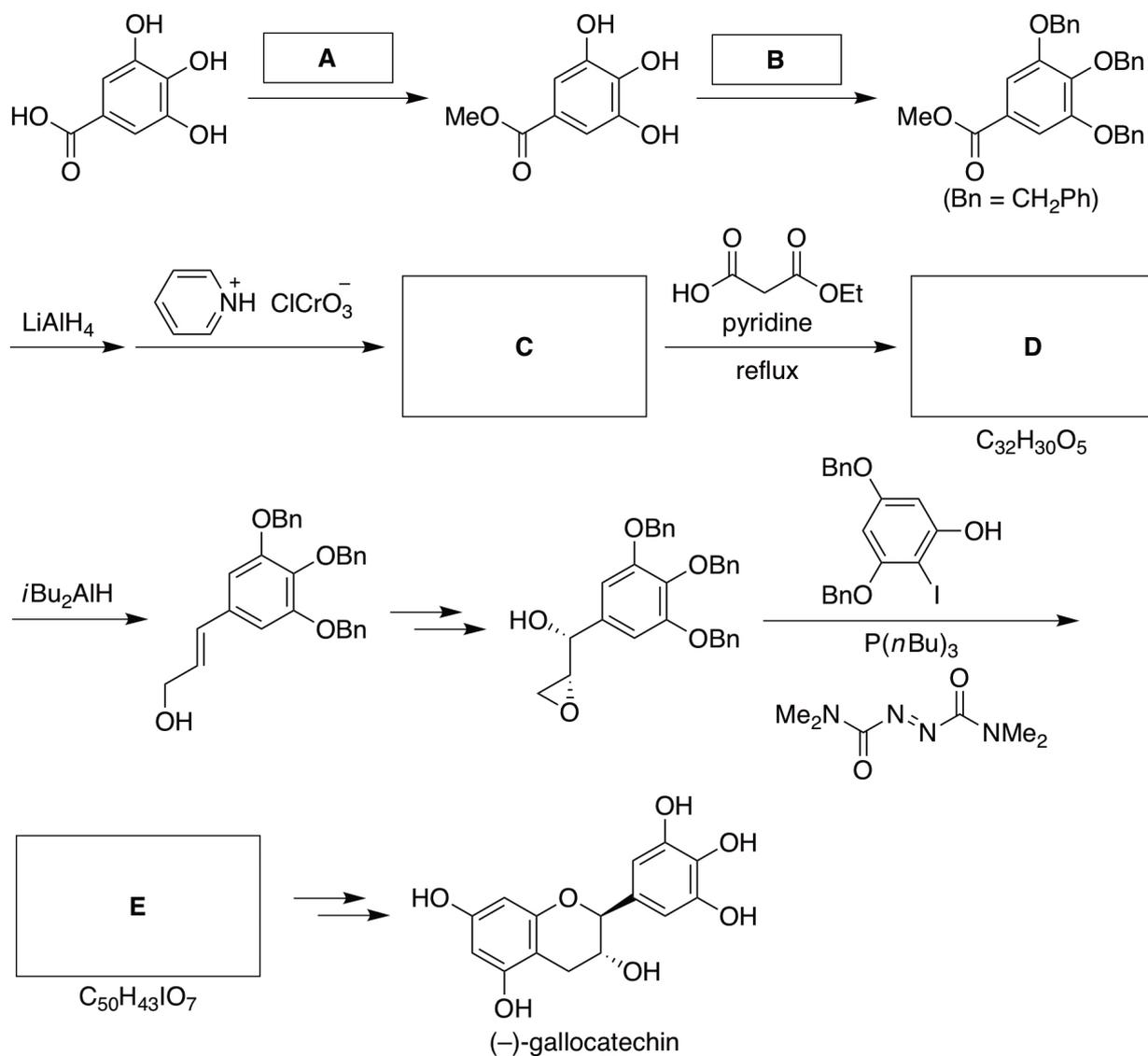
日本での茶葉の栽培・緑茶の文化は 1200 年代初期に始まった。それ以来、この文化は発展していき、現在の伝統的な「茶道」の形となり、茶道では抹茶が点てられ飲まれている。さらに、通常の緑茶は日常的に消費され、日本の食生活の必需品となっている。緑茶の独特な味わいの元となっているカテキンは、多様な健康増進効果と関連づけられてきた。茶葉はエピカテキン、エピガロカテキン、没食子酸エピカテキン、没食子酸エピガロカテキンといったようないくつかの種類のカテキンを含んでいる。緑茶は苦味のあるカフェインと、うまみを加えるテアニンも含んでいる。



- ※ (-)-epicatechin : (-)-エピカテキン  
 (-)-epigallocatechin : (-)-エピガロカテキン  
 (-)-epicatechin gallate : (-)-没食子酸エピカテキン  
 (-)-epigallocatechin gallate : (-)-没食子酸エピガロカテキン

1. 不斉中心である (-)-エピカテキンの 2 位, 3 位について、*R/S* 命名法を用いて絶対立体配置を示せ。

以下のスキームは (-)-ガロカテキンの合成ルートを示している。(-)-ガロカテキンは (-)-エピガロカテキンのエピマーである。



※ pyridine : ピリジン

reflux : 還流

(-)-gallocatechin : (-)-ガロカテキン

2. 以下の条件の中から、A に最も適しているものを選び。

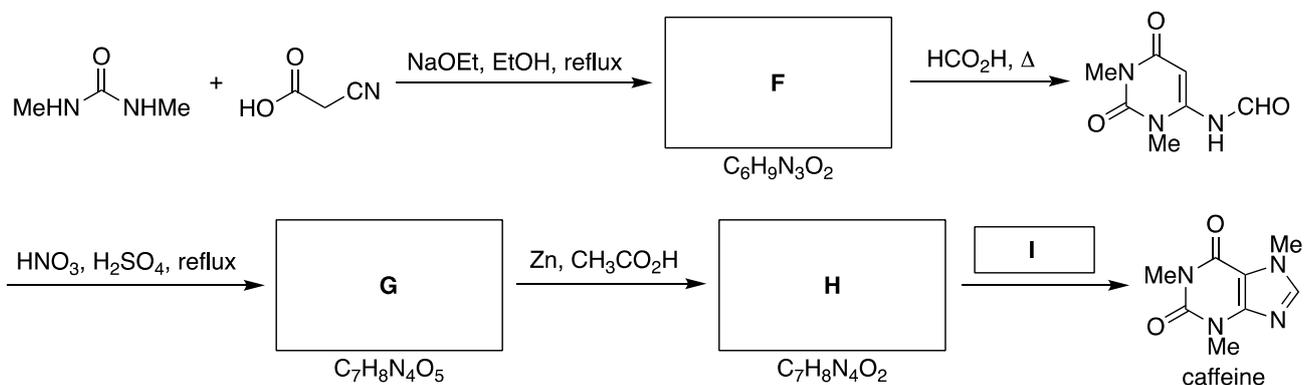
- MeMgBr, THF
- NaOMe, THF
- NaBH<sub>4</sub>, MeOH
- HCl, MeOH

3. 以下の条件の中から、**B**に最も適しているものを選び。

- PhCH<sub>2</sub>OH, NaH
- PhCH<sub>2</sub>Cl, NaH
- PhCHO, HCl
- PhCO<sub>2</sub>H, HCl

4. 化合物 **C-E** の構造式を描け。ただし、必要な箇所については立体化学を明示せよ。

緑茶の苦味の元となるカフェインは以下のようにして合成できる。



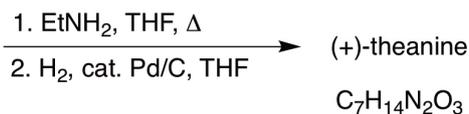
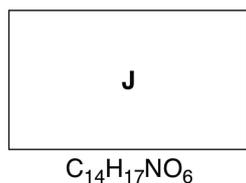
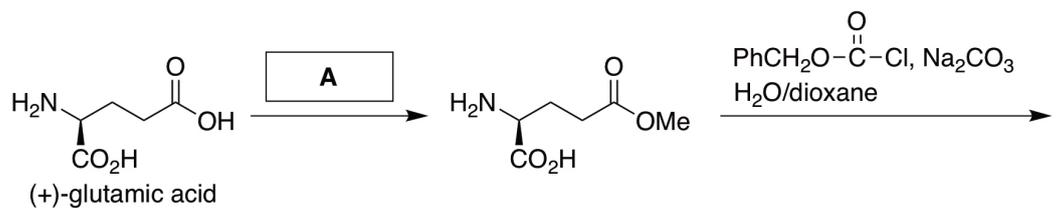
※caffeine : カフェイン

5. 化合物 **F-H** の構造式を描け。

6. 以下の条件の中から、**I**に最も適しているものを選び。

- 1) NaH, 2) MeI
- 1) MeMgBr, 2) H<sub>2</sub>O
- NaOMe, MeOH
- NMe<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O

緑茶のうまみの元となる (+)-テアニンは以下のように (+)-グルタミン酸から合成できる。



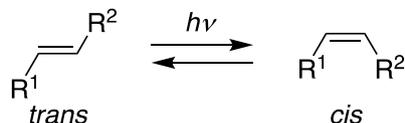
( A is the same as in question 2 )

※ (+)-glutamic acid : (+)-グルタミン酸  
 dioxane : ジオキサン  
 (+)-theanine : (+)-テアニン  
 ( A は問 2 のものと同じものである )  
 cat.= 触媒量の

7. 化合物 **J** と(+)-テアニンの構造式を描け。ただし、必要な箇所については立体化学を明示せよ。

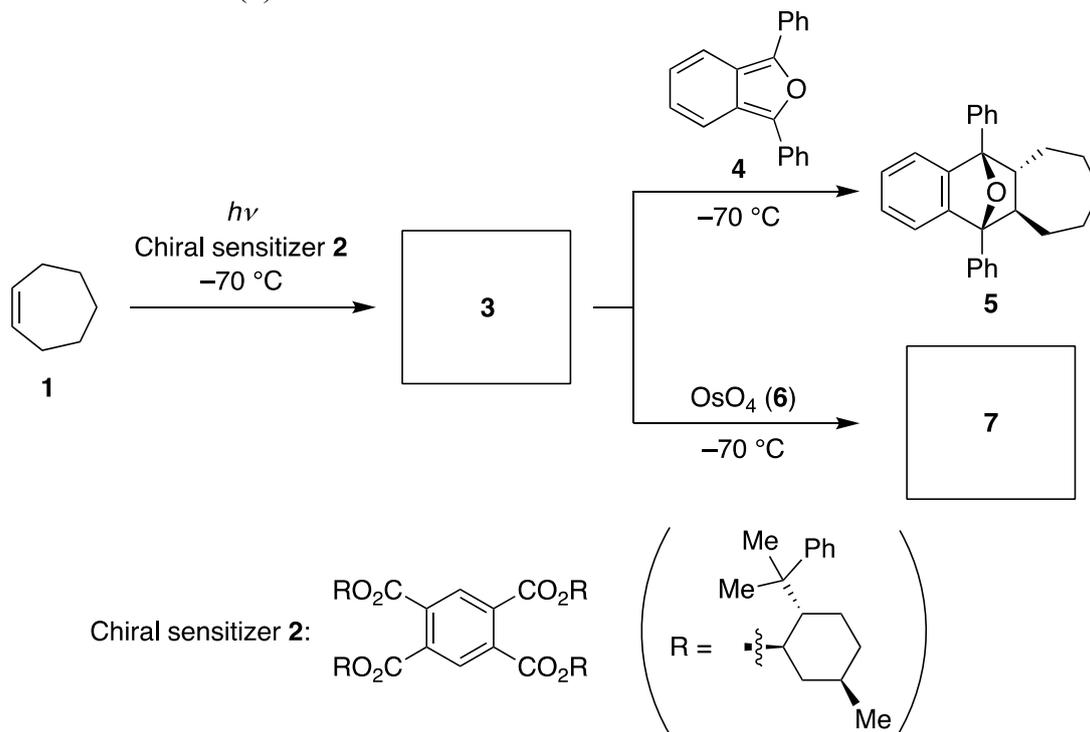
## 問題 24. E-Z 幾何異性

アルケンは下に示すように、光照射によって *trans/cis* 異性化が進行する。光吸収によって励起されたエネルギーをアルケンへ受け渡すはたらきをする増感剤を加えると、この異性化反応を促進させることができる。



この光励起型 *trans/cis* 異性化は一部のシクロアルケンでも起こる。シクロアルケンとは、アルケンの置換基(上図の  $R^1$  と  $R^2$ ) 同士が結合し、環構造を形成する化合物群を指す。一般に、七員環、八員環および九員環の *trans*-シクロアルケンには環ひずみが大いいために反応性が高い。このような化合物の  $\pi$  平面は、一方の面とその反対の面で反応性が異なる。すなわち、一方の面は環内部に面し、炭素鎖によって他分子の接近が妨げられる一方で、反対の面は外にむき出しになるため、化学反応はこちらの面で選択的に起こる。

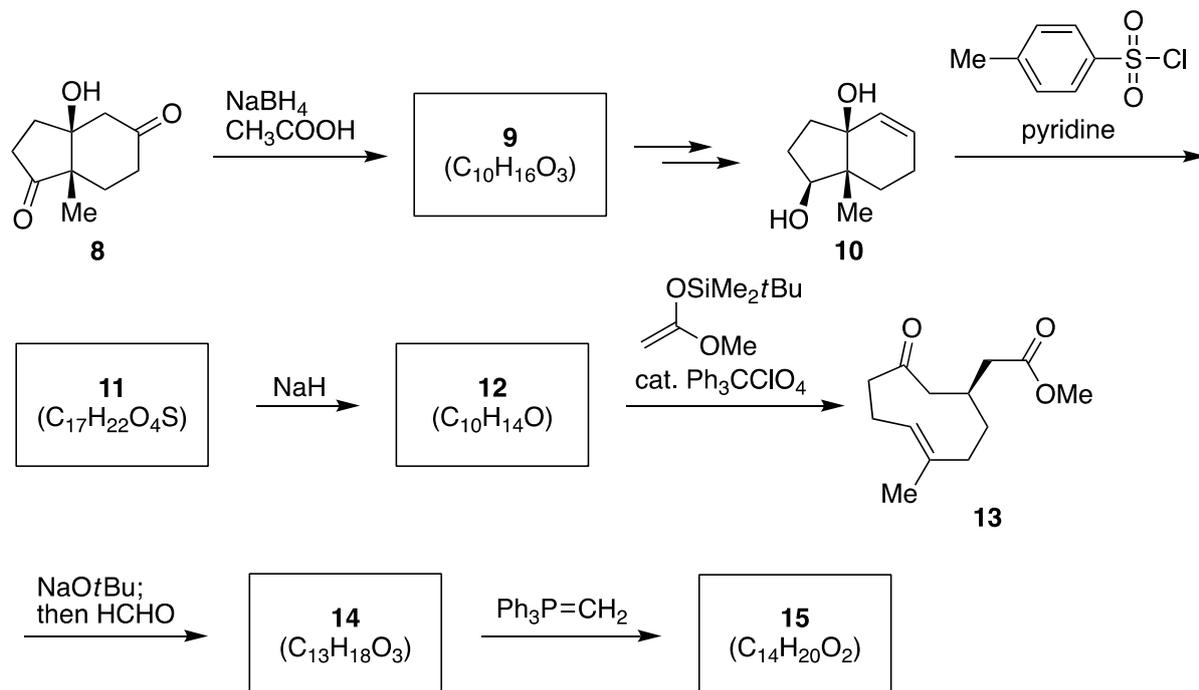
さらに、キラル増感剤の存在下シクロアルケンに光照射することで、不斉合成が可能である。例えば、下のスキームに示すように、シクロヘプテン(1)をキラル増感剤 2 存在下低温で光励起させると 3 が生成し、さらに 3 の 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン(4)とのディールズ=アルダー反応がエナンチオ選択的に進行し、光学活性分子 5 が得られる。同様の光照射条件下、3 を  $OsO_4$  (6) と反応させると光学活性分子 7 が得られる。



(訳注 chiral sensitizer: キラル増感剤)

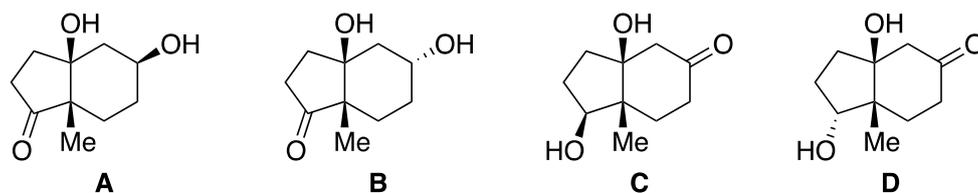
1. 3 と 7 の構造式を描きなさい。必要な立体化学を明示すること。

天然物コラクセニオライド(Coraxeniolide)は九員環と十六員環が縮環した二環性化合物である。8からシクロアルケン誘導体12を経てコラクセニオライド前駆体15を合成するルートを下に示す。



pyridine: ピリジン, cat.: 触媒, then: その後

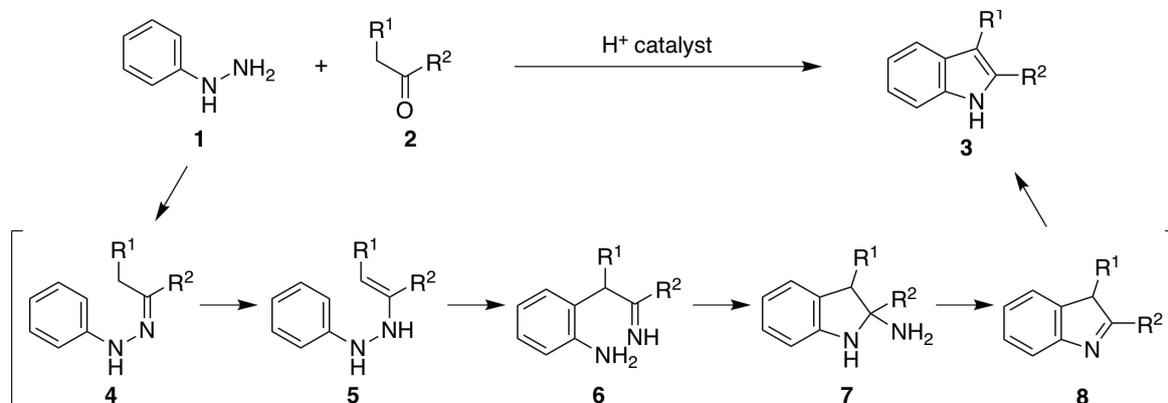
2. 一般にカルボニル基にかさ高い置換基が結合していると求核付加反応は容易には進行しない。しかし8のように二環性構造をとり、カルボニル基の両面の反応性が異なる場合は、求核付加反応が分子の外面から選択的に進行する。この一般的な考え方に基づいて、9として最も適切な構造式をA-Dから選びなさい。



3. 一般に、アルコールのヒドロキシル基の求核性は隣接するアルキル基のサイズが小さくなるほど増大する。必要な立体化学を明示して11の構造式を描きなさい。
4. 12は不斉炭素中心を持たないにもかかわらずキラル化合物である。必要な立体化学を明示して12の構造式を描きなさい。
5. 必要な立体化学を明示して14と15の構造式を描きなさい。

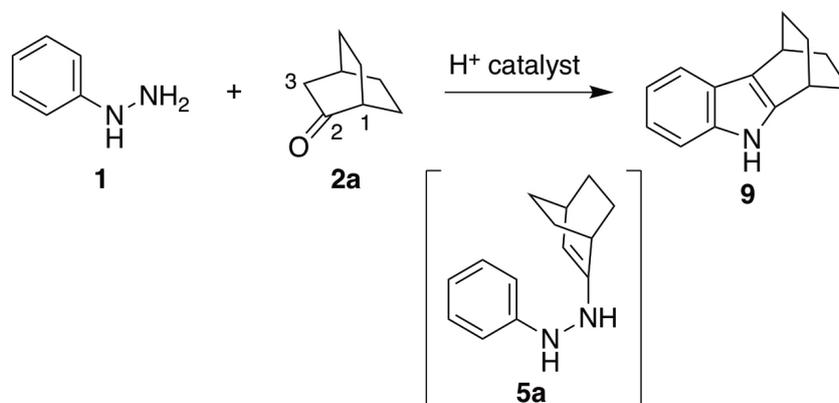
## 問題 25. Fischer インドール合成

Fischer インドール合成とは、フェニルヒドラゾン **1** とカルボニル化合物 **2** が酸触媒により反応を起こし、中間体 **4-8** を経てインドール **3** を生成する反応である。



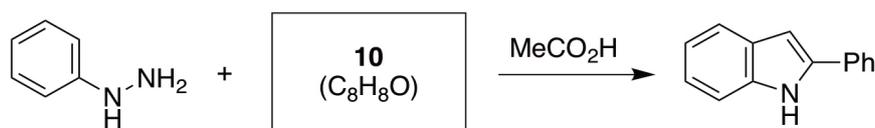
(脚注) catalyst: 触媒

カルボニル化合物として二環式ケトン **2a** を用いると、中間体 **5a** を経てインドール **9** が選択的に得られる。もし C2 と橋頭炭素である C1 との間に二重結合が生成した場合には大きな歪みが生じてしまうので、これを避けるために、C2 と C3 の間に二重結合が生成する。



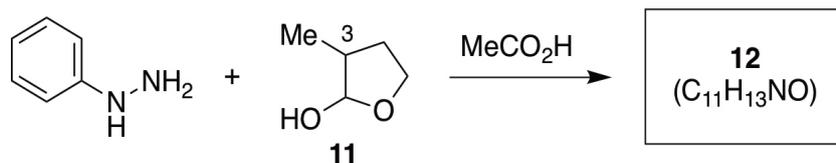
(脚注) catalyst: 触媒

1. 下図の反応における化合物 **10** の構造式を描きなさい。

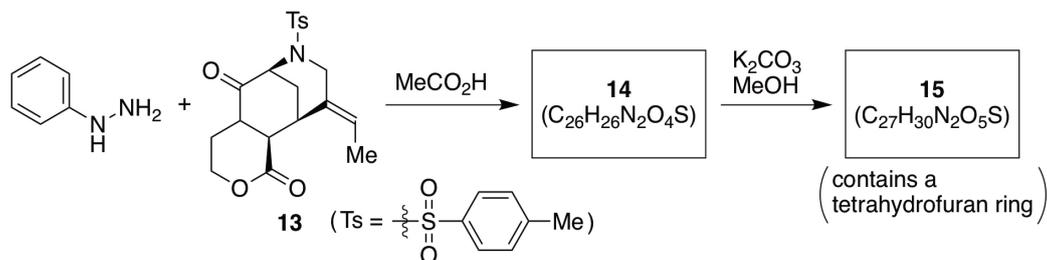


2. 下図の反応では、化合物 **11** の 3 位に置換基が存在するため、インドールの代わりに三

環式化合物 **12** が生成する。化合物 **12** の構造式を描きなさい。

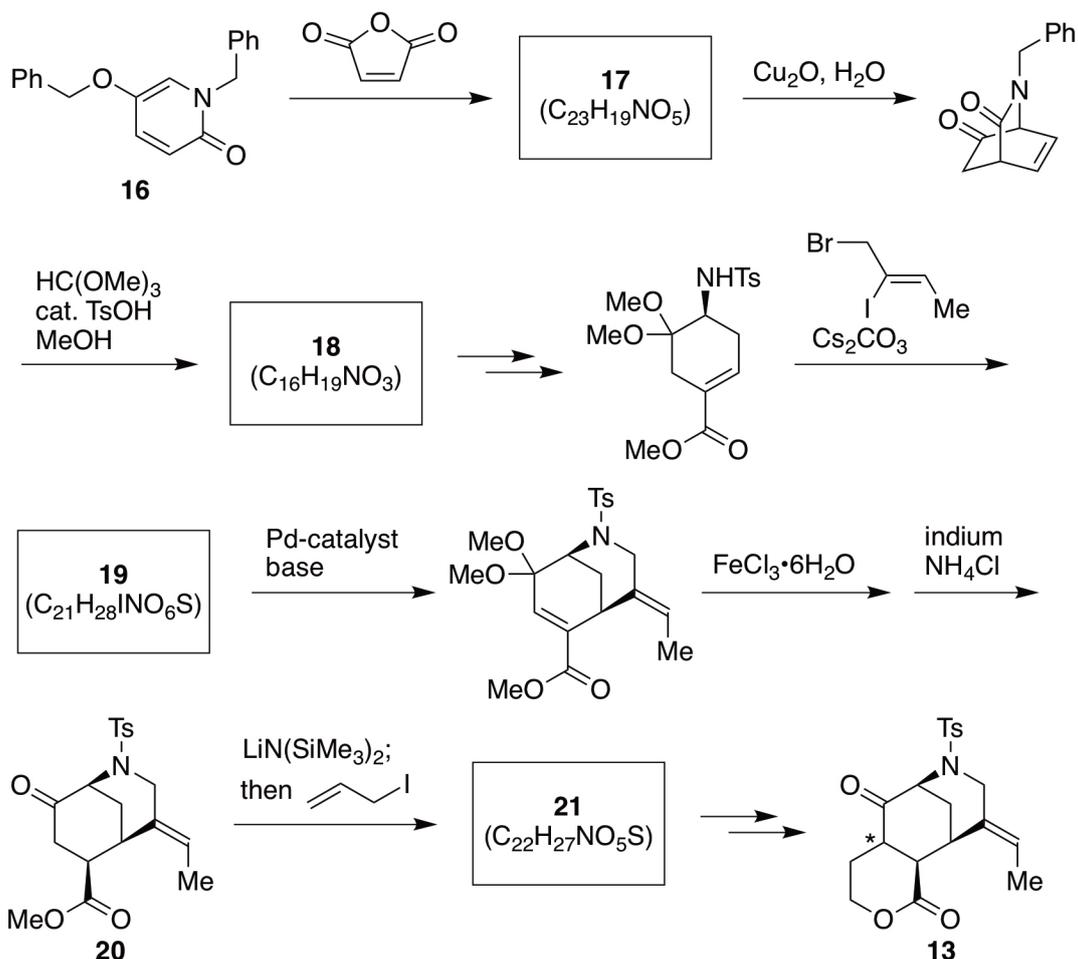


3. 下図中の化合物 **14** と **15** の構造式を描きなさい。必要であれば立体化学も示すこと。



(脚注) contains a tetrahydrofuran ring: 一つのテトラヒドロフラン環を含む

上図の化合物 **15** は、天然物であるアスピドフィリン A の前駆体である。また化合物 **13** は、下図のように、化合物 **16** から合成される。



(脚注) cat.: 触媒量の, catalyst: 触媒, base: 塩基, indium: インジウム, then: その後

4. 化合物 **17** と **18** の構造式を描きなさい。必要であれば、相対的な立体化学も示すこと。  
(訳者注: 相対的な立体化学を示すとは、異なるジアステレオマーと明確に区別できるように表記するという意味である。)
5. 化合物 **19** の構造式を描きなさい。必要であれば、立体化学も示すこと。
6. 化合物 **13** 中の \* で示された部分の立体化学は、化合物 **20** から **21** への変換の過程で決定する。**20** から **21** へと変換されるこの反応は、立体障害が小さい側で選択的に進行する。化合物 **21** の構造式を描きなさい。必要であれば、立体化学も示すこと。

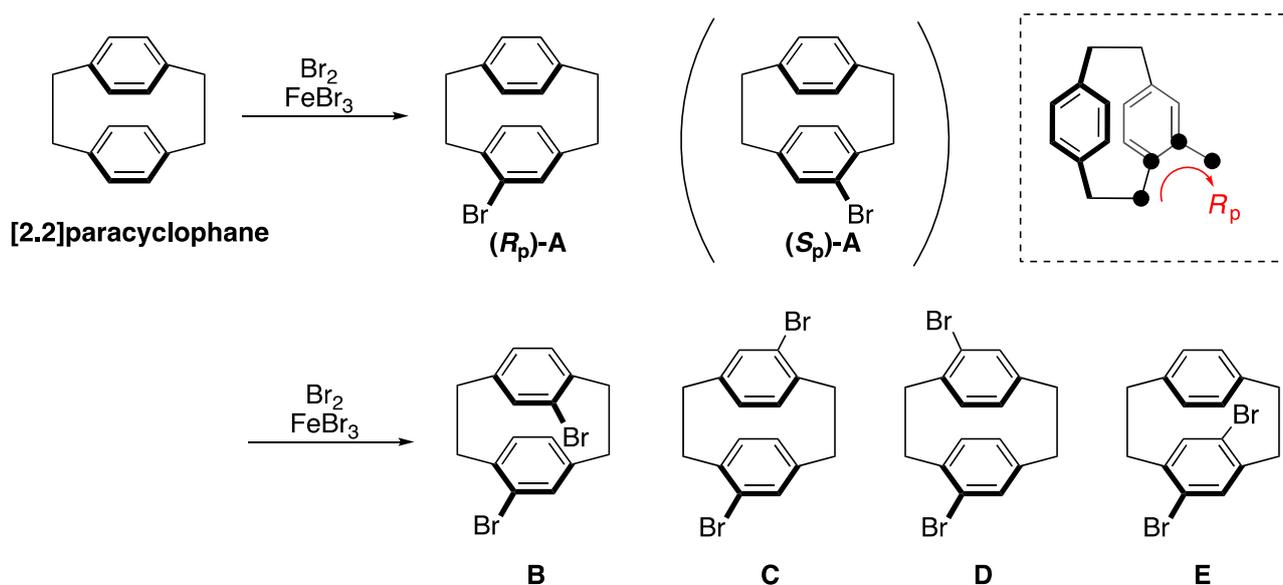
## 問題 26. 面性キラリティー

シクロファンは複数の芳香環(ベンゼン環が典型的である)と、芳香環上の 2 つの隣接しない位置にある炭素原子同士をつないで架橋する飽和炭化水素鎖からなる化合物である。下に示す通り、橋の部分がエチレン鎖(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)でありベンゼン環への置換様式がパラである場合、その化合物は[2.2]パラシクロファン([2.2]paracyclophane)と呼ばれる。[2.2]パラシクロファンの中には、(立体障害により)芳香環が回転できないことを考慮すればエナンチオマーが芳香環上の置換基の配置に基づいて分離できるものも存在する。(訳注：太線で示された結合は紙面の手前側に突き出ていることを示す。)

[2.2]パラシクロファンの臭素化によってモノブロモ化物 **A** が得られ、この化合物は面性キラリティーを有し  $R_p$  体と  $S_p$  体の二つの異性体が存在する。 $R_p$  の定義とは点線の枠内に示すように、注目する芳香環のオルト位にある置換基がもう一つの芳香環からエチレンの架橋部を通過してたどった場合に時計回りに位置しているということである。

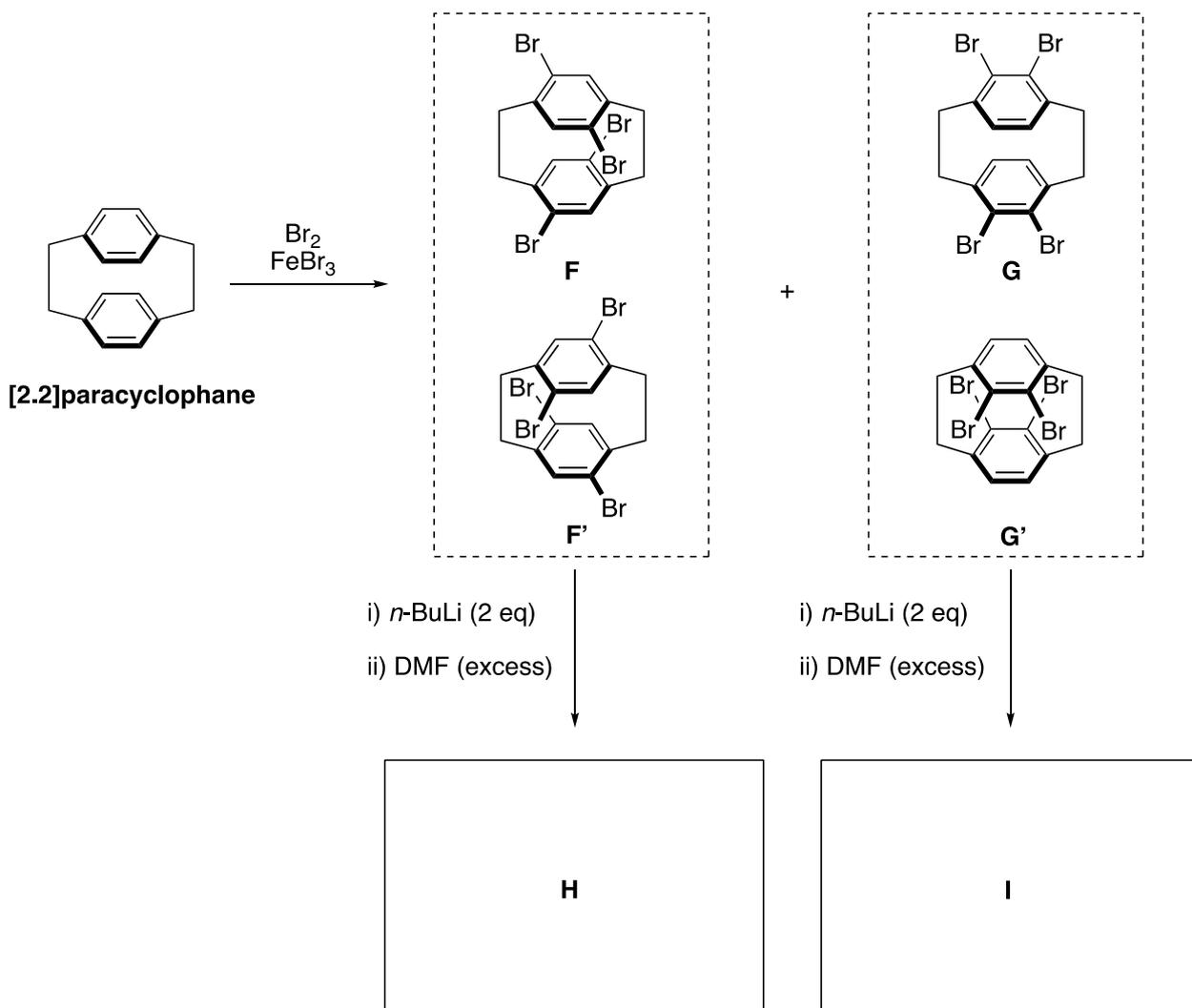
(訳注：図のように、注目している芳香環が奥側として考える。)

**A** のさらなる臭素化は、ジブロモ体 **B-E** を与える。



1. 化合物 **B** から **E** の中から光学活性のものをすべて選べ。

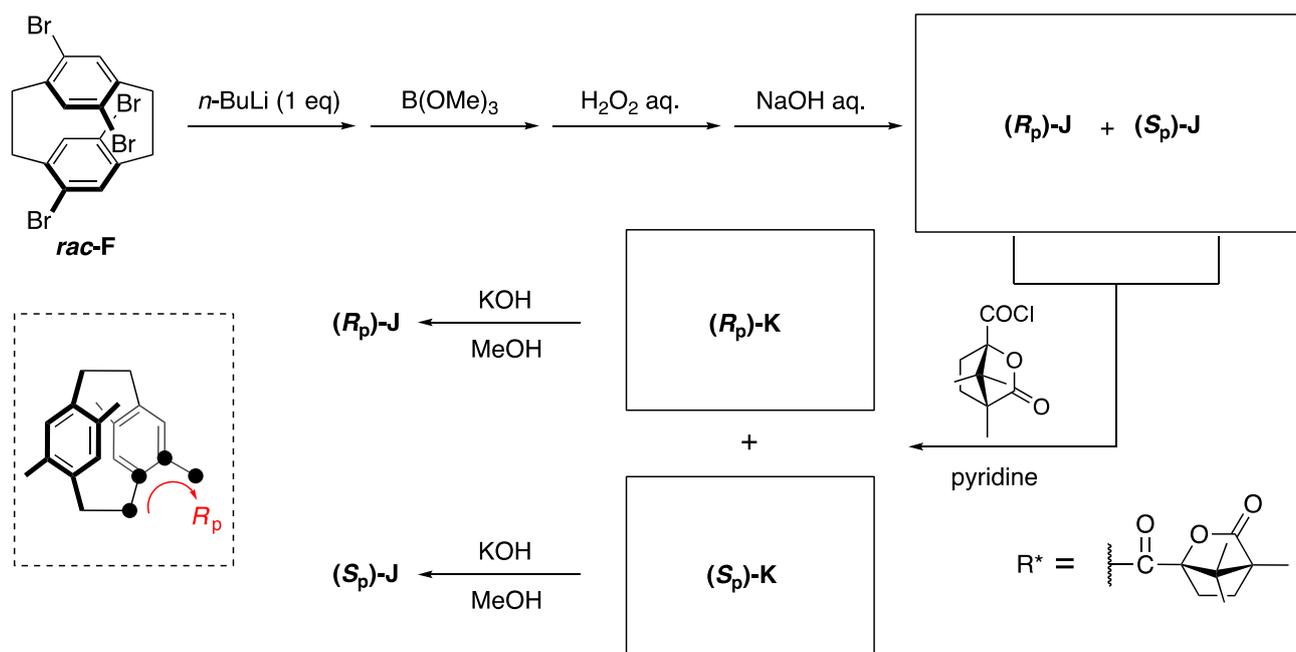
FeBr<sub>3</sub> 存在下での過剰量の臭素による[2.2]パラシクロファンの臭素化はそれぞれのベンゼン環のジブロモ化を引き起こし、テトラブロモ化された生成物 **F** (**F'**)と **G** (**G'**)を生じる。**F** と **F'**はエナンチオマーのペアである一方で、**G** と **G'**は同一の化合物であることに注意しよう。低温下にて **F** や **G** の溶液に2当量の *n*-BuLi を加えることで、それぞれのベンゼン環上の2つのブロモ基のうちの1つずつがリチウムに置換され、続いて過剰量の DMF を加えることによりホルミル化された複数の生成物が得られる。



DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド、excess: 過剰量

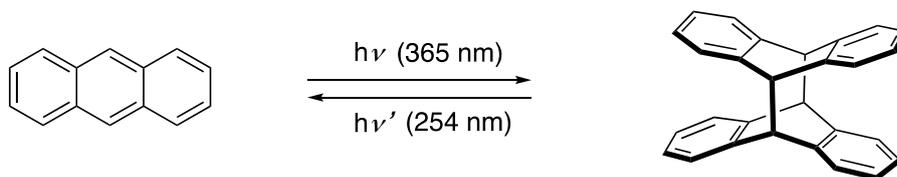
2. 反応が完全に進行すると仮定して、**H** と **I** としてあり得る立体異性体をすべて描け。

テトラブロモ化された化合物 **F** (*rac-F*) のラセミ体は下記の反応条件により **J** へ変換される。ここで、**J** は (*R<sub>p</sub>*)-**J** と (*S<sub>p</sub>*)-**J** の混ざったラセミ体である。このラセミ混合物は光学活性の(-)-カンファン酸クロリドと反応し (*R<sub>p</sub>*)-**K** と (*S<sub>p</sub>*)-**K** のジアステレオマー混合物を与える。この混合物はカラムクロマトグラフィーにより分離される。(*R<sub>p</sub>*)-**K** と (*S<sub>p</sub>*)-**K** は加水分解でき、光学的に純粋な (*R<sub>p</sub>*)-**J** と (*S<sub>p</sub>*)-**J** がそれぞれ得られる。ここで、*R<sub>p</sub>* (と *S<sub>p</sub>*) の定義は問題 1. と同じである。ベンゼン環に複数種の置換基がある場合には、定義はカーン・インゴルド・プレログ順位則訳注：立体異性体の立体中心周りの *R* 体、*S* 体の決定のための規則) に従う。

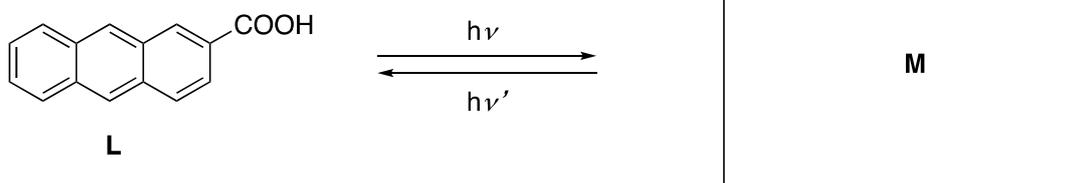


3. (*R<sub>p</sub>*)-**J**、(*S<sub>p</sub>*)-**J**、(*R<sub>p</sub>*)-**K**、(*S<sub>p</sub>*)-**K** の構造式を描け。(-)-カンファン酸クロリド由来のアシル基を **R\*** と略してよい。

アントラセンの光二量化によって得られる生成物は、シクロファンと似た面性キラリティーを有する。下に示す通り、アントラセンは紫外線照射により光二量化が進行する。

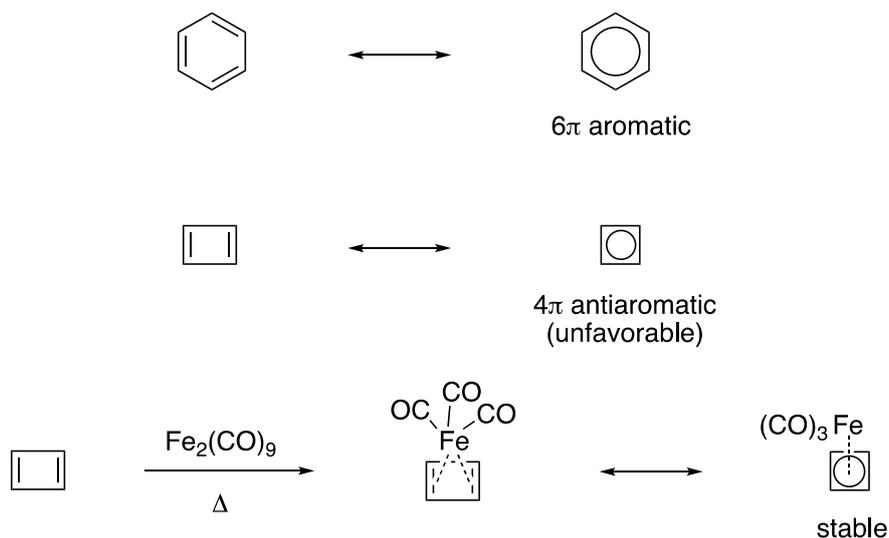


4. 2 位が置換されたアントラセン **L** の光二量化による生成物の立体異性体をすべて描け。描いた複数の構造について、エナンチオマーの対同士を線で結べ。



## 問題 27. シクロブタジエン

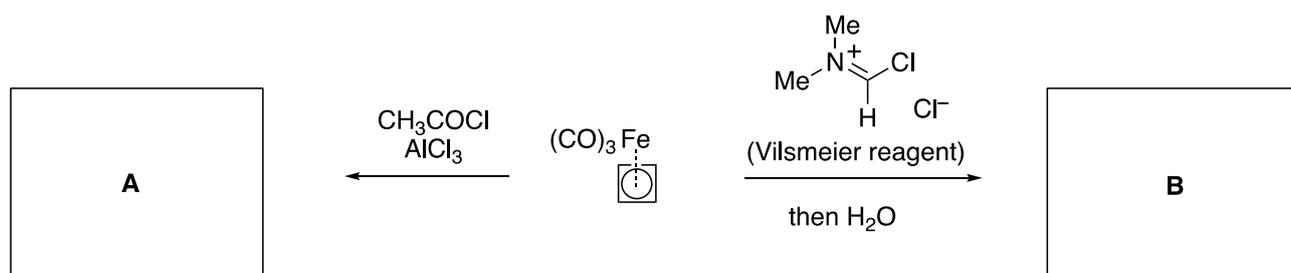
ベンゼンとは対照的に、シクロブタジエンは  $4\pi$  電子による反芳香族性を避けるため、長方形の構造をとる。シクロブタジエンそのものを室温条件で単離するのは困難であるが、トリカルボニル鉄錯体は単離可能であり、酸や塩基に対しても比較的安定である。また、この錯体は容易に求電子置換反応を起こす。すなわち、ベンゼンと類似の反応性を示す。



$6\pi$  aromatic:  $6\pi$  芳香族性、 $4\pi$  antiaromatic (unfavorable):  $4\pi$  反芳香族性 (不利)

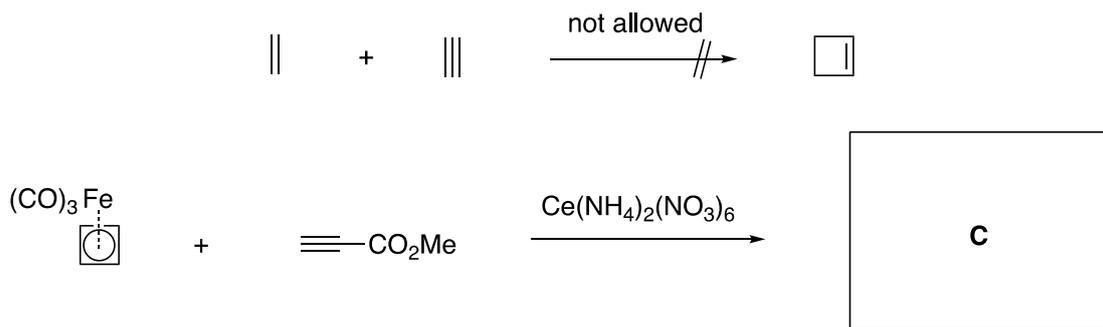
$\Delta$ : 加熱、stable: 安定

1. シクロブタジエン錯体を以下に示した条件に付したとき、得られる化合物 **A** と **B** の構造を描きなさい。鉄錯体部分の構造は、反応物と同様に書き表して良い。



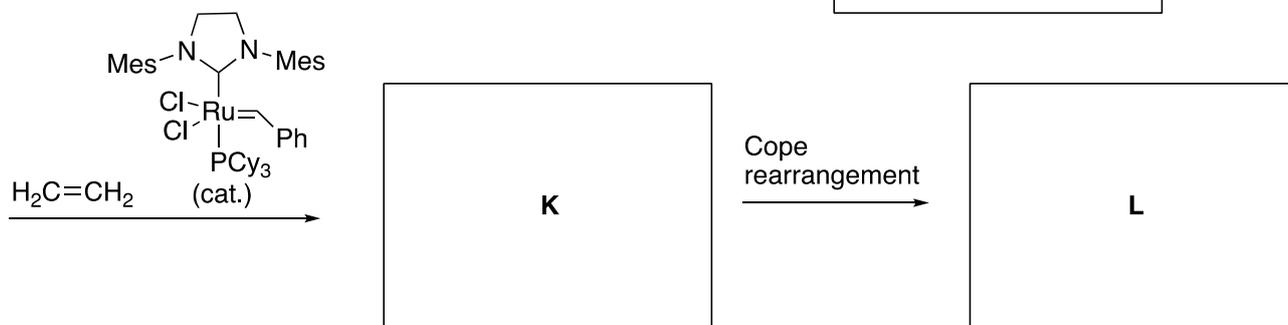
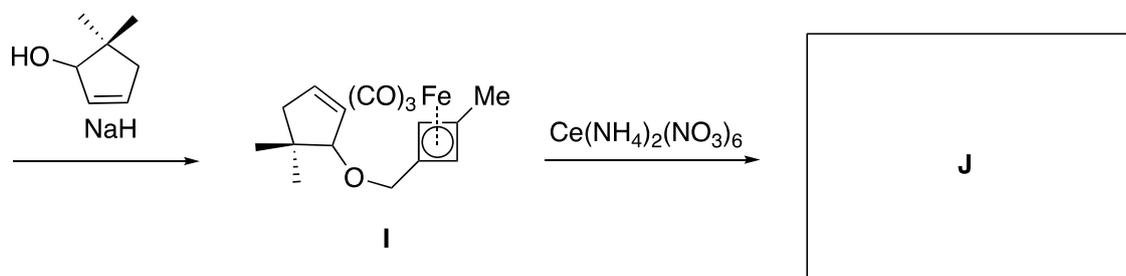
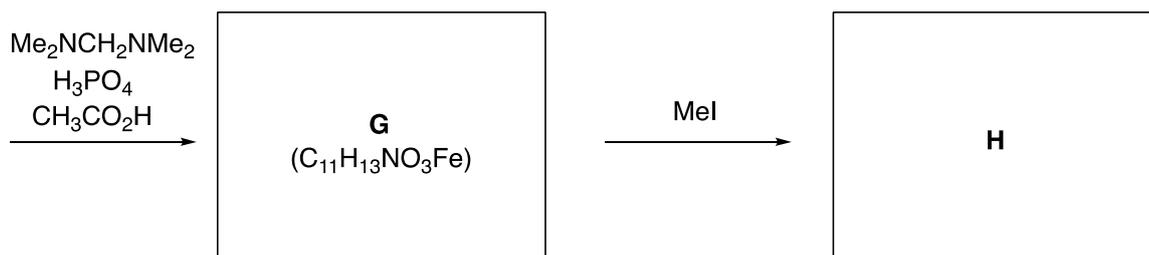
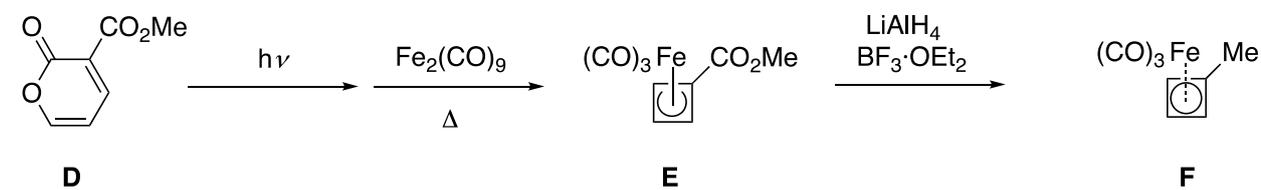
Vilsmeier reagent: Vilsmeier 試薬、then H<sub>2</sub>O : 後処理として水を加えた

2. この錯体上の鉄は、硝酸セリウムアンモニウム  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  で処理することにより除くことができる。通常、(訳注:熱的な)[2+2]付加環化反応は禁制であり進行しないが、この処理によって生成したシクロブタジエンは非常に反応性が高く、アルケンやアルキンと [2+2]付加環化反応を起こす。以下のスキームに示された化合物 **C** の構造を書きなさい。ただし、立体化学は示さなくてよい。



Not allowed: 禁制

3. 以下に示すのは、アステリスカノリドと呼ばれる天然物の全合成経路の一部である。



hν: 光照射、cat.: 触媒量、Cope rearrangement: Cope 転位

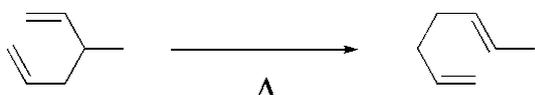
3-1. 化合物 **D** とアセチレンジカルボン酸ジメチルの混合物を加熱したとき、得られる芳香族化合物の構造を描きなさい。

3-2. 化合物 **G** および塩 **H** の構造を描きなさい。ただし、**H** は **G** から **I** への反応の中間体である。

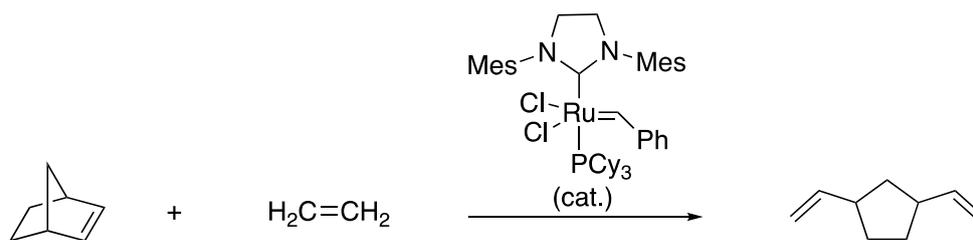
3-3. 四環性化合物 **J** の構造を描きなさい。立体化学は示さなくてよい。

3-4. **J** の開環メタセシス反応は **K** を与え、続く Cope 転位により **L** が生成する。ともに三環性化合物である **K** および **L** の構造を描きなさい。立体化学は示さなくてよい。なお、Cope 転位と開環メタセシス反応の例は以下に示す通りである。

Cope 転位:



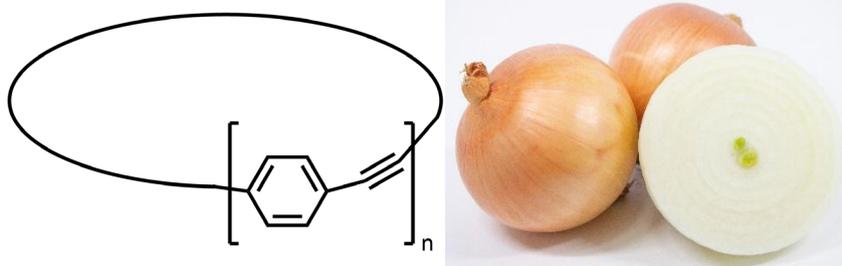
開環メタセシス反応:



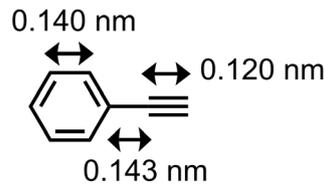
$\Delta$ : 加熱、cat.: 触媒量

問題 28. 玉ねぎのような複合体

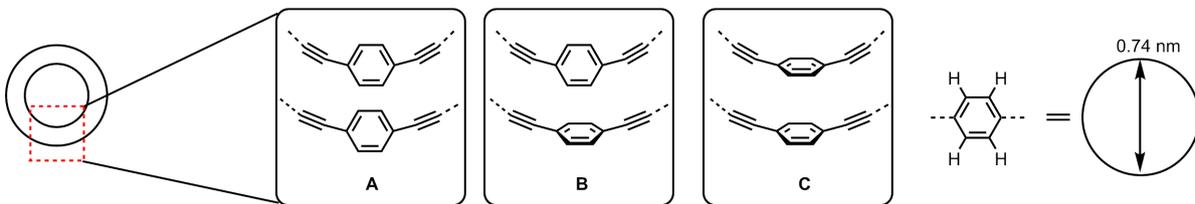
下の図に示す、ベンゼン構造とアルキン構造が交互に配列された環状分子は、環の大きさがそれぞれ異なる分子を適切に組み合わせると、玉ねぎのような同心円状複合体を作ることができる。



1.  $n = 6$  の場合について、環状分子の外周の長さを計算しなさい。問題に関係のある結合長の一覧は下に示した通りである。ベンゼン環は正六角形であるとして考えよ。さらに、環状分子は真円であるという仮定の下、直径を計算しなさい。

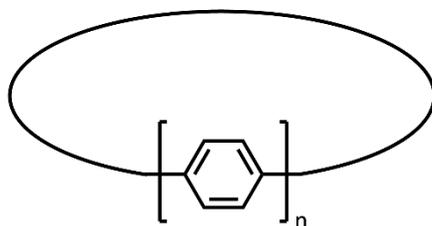


2.  $n = 9$  の場合について問 1 と同様の仮定の下、環状分子の外周の長さとして直径を計算しなさい。
3. 環状分子 **1** ( $n = 6$ ) と環状分子 **2** ( $n = 9$ ) から同心円状の複合体をクロロホルム中で形成することができる。2 つの環状分子の間の空隙の幅を計算しなさい。(原子の大きさは考えなくてよい)
4. 環が存在する平面に対して垂直な方向から見たときに、環状分子 **1** と **2** で構成された錯体中のベンゼン環が取るのが可能な立体配置を、以下に示された **A**~**C** の中から全て選べ。ここでは、ベンゼン環は直径  $0.74 \text{ nm}$  の円とみなすこと。



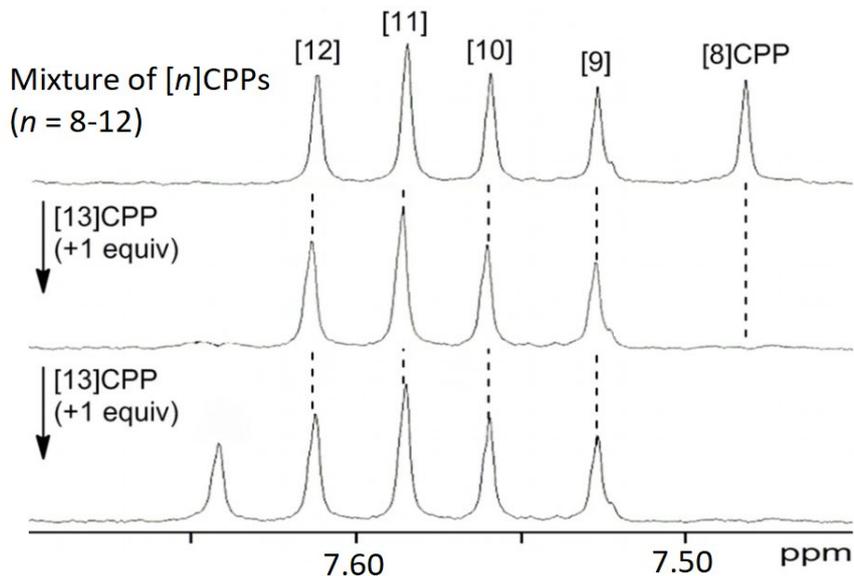
5. 環状分子 **1** が環状分子 **2** によって包摂されるように、 $\text{C}_{60}$  (訳注: 球形の炭素同素体、 $\text{C}_{60}$  フラーレンのこと) も環状分子 **1** に包摂される。分子間の空隙が環状分子 **1, 2** の場合と同じ値であったと仮定して、 $\text{C}_{60}$  の直径を見積りなさい。

シクロパラフェニレン類 (CPPs) はパラ位同士が結合したベンゼン環のみで構成された環状分子である。構成しているベンゼン環の数 ( $n$ ) に応じて、CPPs は通常  $[n]$ CPP と表記される。 $[n]$ CPP の組み合わせによっては玉ねぎのような同心円状複合体を形成する。



6. 重水素化ジクロロエタン中 323.15 K の条件下で、 $[11]$ CPP が  $[6]$ CPP を包摂するときの自由エネルギー変化は  $-18.00 \text{ kJ mol}^{-1}$  と見積もられた。 $[6]$ CPP と  $[11]$ CPP の重水素化ジクロロエタン溶液 ( $0.800 \text{ mmol L}^{-1}$ ) をそれぞれ同じ体積分だけ用意し、323.15 K で混合したとき、遊離状態の $[6]$ CPP (つまり、複合体を一切形成していない $[6]$ CPP)の濃度を計算せよ。ただし、得られる混合物は均一であるとする。

7. 5種類の  $[n]$ CPP ( $n = 8 \sim 12$ ) が 1 当量ずつ含まれた溶液に対して、2 当量の  $[13]$ CPP を含んだ溶液を 2 回に分けて加えた。以下に示すのは  $^1\text{H}$ NMR スペクトルの変化である。示しているスペクトルの範囲外には CPPs に由来するシグナルは観測されなかった。 $[13]$ CPP を最初の 1 当量分だけ加えると、沈殿形成が認められた。与えられた情報をもとにして、選択肢 (a) ~ (e) の中から正しい記述を全て選べ。

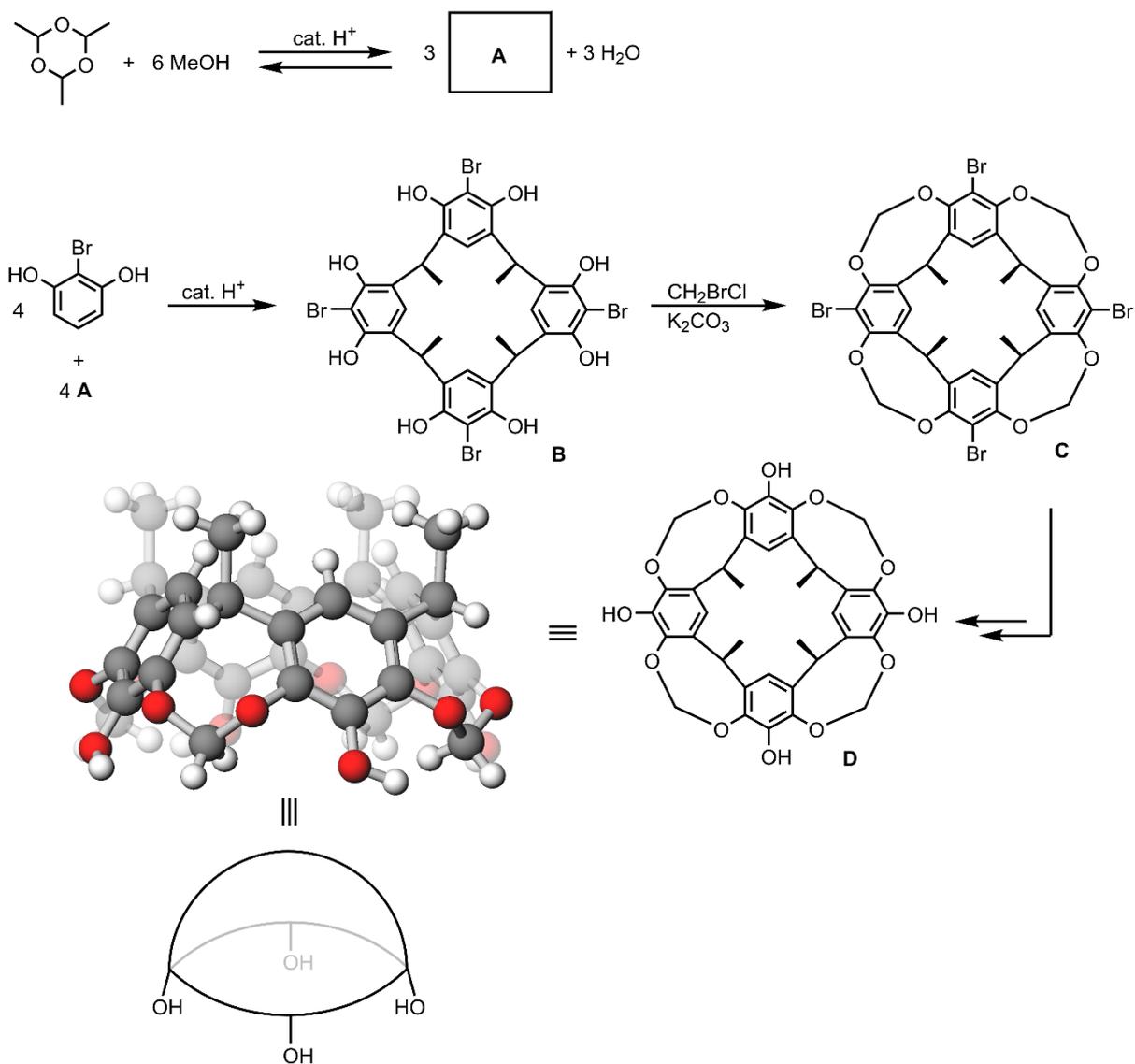


※ mixture of  $[n]$ CPPs :  $[n]$ CPP の混合物  
1 equiv : 1 当量

- (a)  $[13]$ CPP は  $[8]$ CPP を包摂し、沈殿を形成した。  
 (b)  $[13]$ CPP は定量的に、全ての  $[n]$ CPPs ( $n = 8 \sim 12$ ) と複合体を形成し、沈殿を生成した。  
 (c) 約 7.64 ppm に現れた新たなピークは、 $[13]$ CPP と  $[8]$ CPP の錯体に帰属される。  
 (d) 約 7.64 ppm に現れた新たなピークは、 $[13]$ CPP に帰属される。  
 (e)  $[13]$ CPP の存在下で、 $[8]$ CPP に関連するピークは十分に低磁場シフトした。

## 問題 29. 水素結合性カプセル

カリックス[4]アレーンは以下のスキームで合成されるお椀型の分子である。

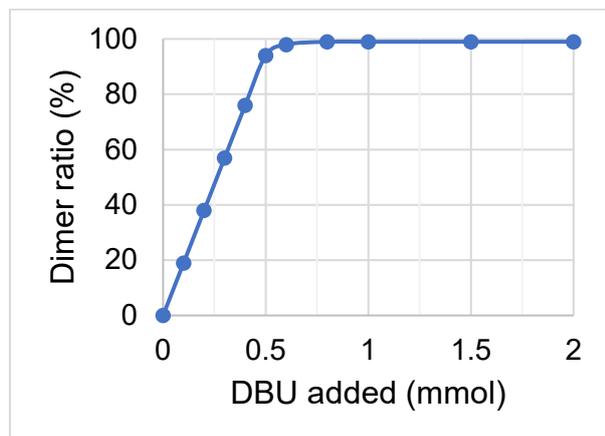


(訳注：cat. = 触媒量の)

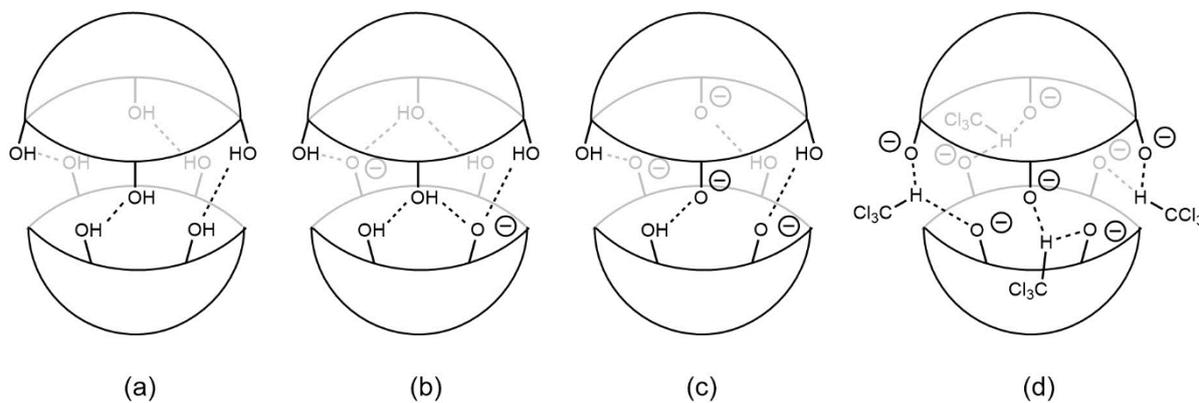
1. 中間体 **A** の構造を描け。
2. **C** から **D** へ変換する反応の条件として最も適切なものを選び。

- (a) *t*BuLi, その後 B(OMe)<sub>3</sub>, さらに AcOH
- (b) *t*BuLi, その後 B(OMe)<sub>3</sub>, さらに H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH aq.
- (c) BBr<sub>3</sub>, その後 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH aq.
- (d) PMe<sub>3</sub>, その後 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- (e) PMe<sub>3</sub>, その後 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq.

3. **D** のクロロホルム溶液に DBU（求核性は弱いが塩基性は強い有機化合物：下記の構造を参照）を添加すると、2分子の **D** が水素結合を介して集合体を形成する。(a)~(d)の中から、**D** の二量体中で支配的な水素結合性ネットワーク構造として、最も可能性の高いものを選びなさい。なお、0.25 mmol の **D** が溶けたクロロホルム溶液に添加した DBU の量と二量体の比率(%)を示す以下のグラフを参照すること。



(訳注：Dimer ratio = 二量体の比率、DBU added = 加えた DBU の物質質量)



問 3 で述べた **D** の二量体カプセル（ホスト）は、他の分子（ゲスト）を取り込むことができる。溶液中では、ゲストの取り込みと放出は可逆的に起こる。このときの会合定数  $K$  は次式で与えられる。

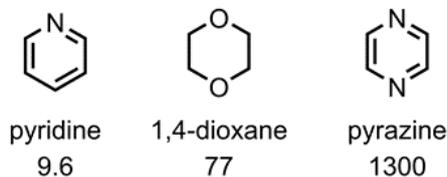
$$K = \frac{[\text{solvent}][\text{guest@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest}]}$$

(訳注：solvent = 溶媒、guest = ゲスト、host = ホスト)

ここで、ゲスト **A** がホスト **B** によって取り込まれた状態を **A@B** と表現する。相対会合定数  $K_{\text{rel}}$  は、異なるゲスト分子が共存した状態において、遊離したゲスト分子と取り込まれたゲスト分子の比率を測定することによって計算できる。すなわち、 $K_{\text{rel}}$  は次式で与えられる。

$$K_{\text{rel}} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{solvent}][\text{guest2@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest2}]} / \frac{[\text{solvent}][\text{guest1@host}]}{[\text{solvent@host}][\text{guest1}]} = \frac{[\text{guest2@host}][\text{guest1}]}{[\text{guest1@host}][\text{guest2}]}$$

以下にいくつかの分子のクロロホルム中でのベンゼン(ゲスト 1)に対する  $K_{\text{rel}}$  の値を示す。



(訳注：pyridine = ピリジン、1,4-dioxane = 1,4-ジオキサソラン、pyrazine = ピラジン)

十分な量の DBU の存在下では、**D** はほぼ定量的に二量体を形成する（訳注：**D** はほとんどが二量体として存在するため、単量体は無視できる）。以下の問いでは、遊離した **D** は無視してもよい。

4. 過剰の DBU の存在下で、**D** のクロロホルム溶液にピラジンと 1,4-ジオキサソランを等モル添加した。系が平衡状態に達した後、遊離した 1,4-ジオキサソランと取り込まれた 1,4-ジオキサソランの比率が 75:25 であることがわかった。ピラジン全分子に対する、**D** によって取り込まれたピラジンの割合を推定せよ。
5. ベンゼンを包接した **D** の二量体のクロロホルム溶液に対し、(a)と(b)の操作をそれぞれ行くと、カプセル構造とベンゼン分子はどうなるか、(1)~(3)の中から選びなさい。

- (a) 塩化アセチルとピリジンを加える。
- (b) クロロホルムで希釈する。

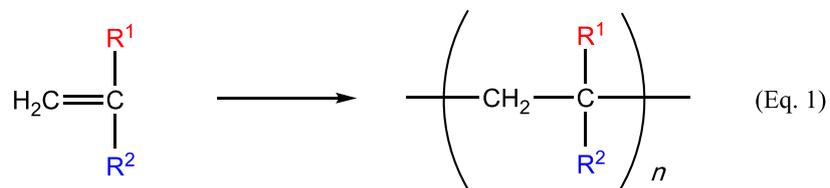
- (1)カプセルが解離してベンゼンが放出される。
- (2)カプセルもベンゼンもそのままである。
- (3)カプセル構造は保たれるが、ベンゼンが放出される。

(訳注：「カプセル構造がそのままである/保たれる」は、二量体が一度解離してから再度会合することを含意する)

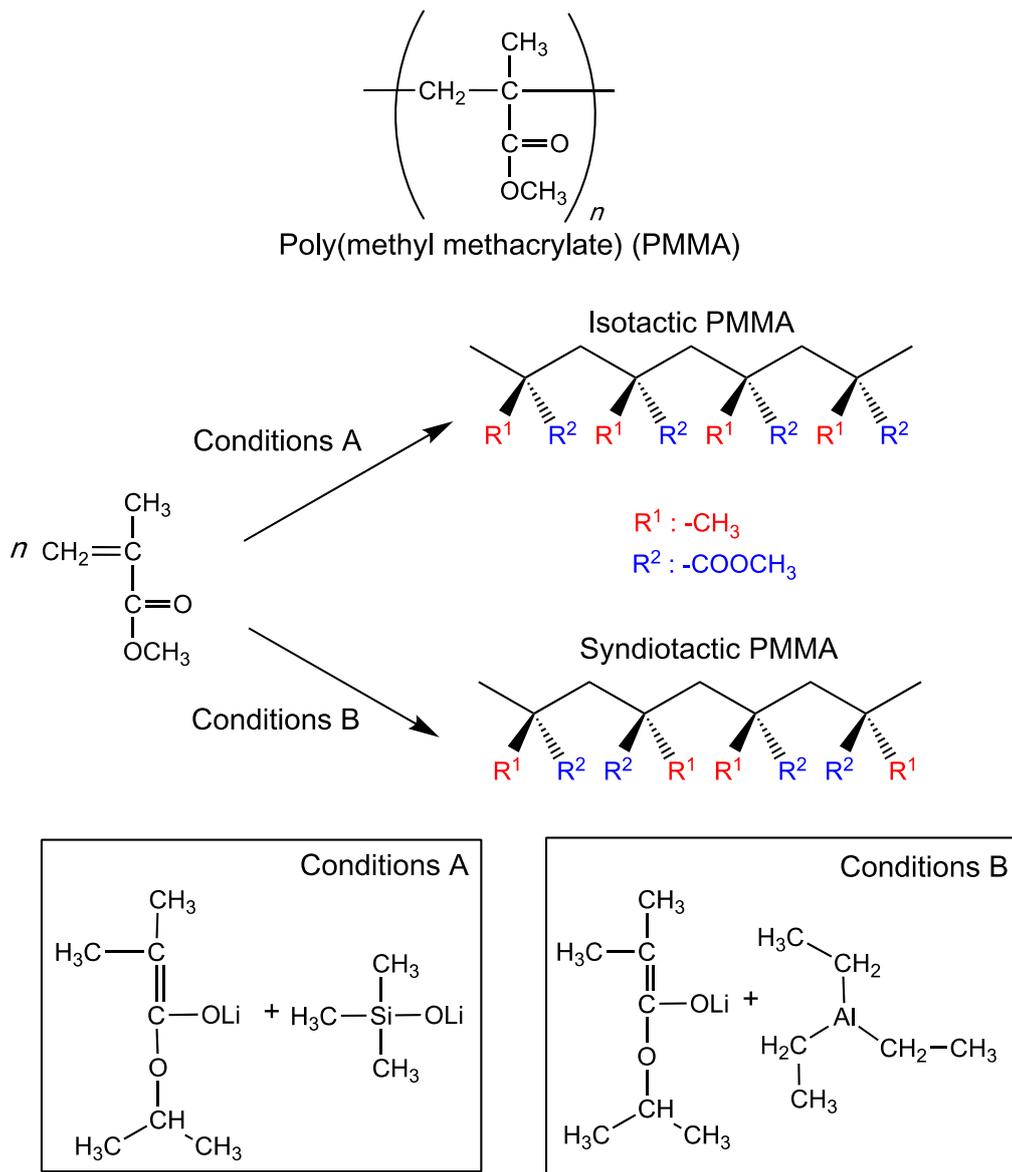
6. 問 5 で使用したのと同じ溶液（訳注：(a), (b)の操作を行う前の溶液）を  $\text{K}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  で処理した(冒頭の合成スキームの反応  $\text{B} \rightarrow \text{C}$  参照)。その後、ベンゼンよりも取り込まれやすいピラジンを加えた。しかし、包接されたベンゼンとピラジンとの交換は観察されなかった。この観察結果を説明せよ。

### 問題 30. ポリマーの合成と構造解析

炭素-炭素結合を基本的な主鎖とするポリマーはよくビニルモノマーの連鎖重合によって合成される(式 1)。



主鎖をジグザク状に表現したとき、置換基  $\text{R}^1$ (もしくは  $\text{R}^2$ )が主鎖に対して全て同じ側に位置している場合をイソタクチックと言ひ、一方全ての置換基が主鎖に対して交互に位置している場合をシンジオタクチックと呼ぶ。置換基が  $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2 = -\text{COOCH}_3$  となるようなポリマーはポリメチルメタクリレート(PMMA)と呼ばれる。イソタクチック PMMA は下の反応式における条件 A において得られ、シンジオタクチック PMMA は条件 B において得ることができる。



(訳注)Poly(methyl methacrylate): ポリメタクリル酸メチル, Conditions: 条件, Isotactic: イソタクチック, Syndiotactic: シンジオタクチック

図 1 にイソタクチックとシンジオタクチック PMMA の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

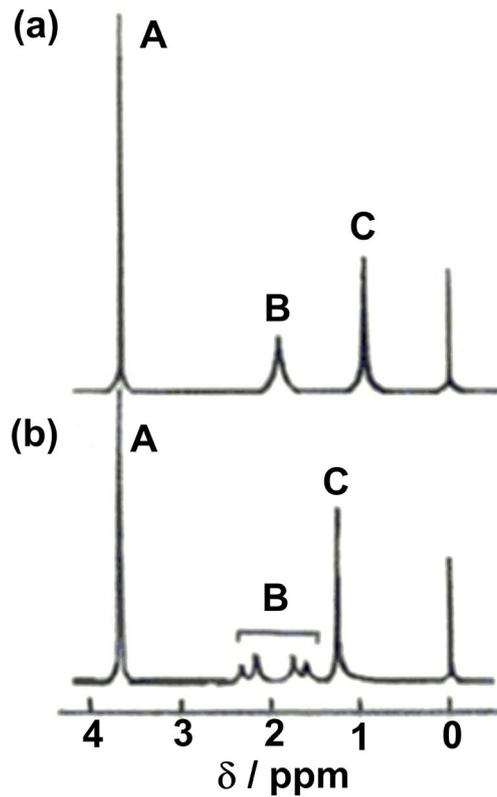
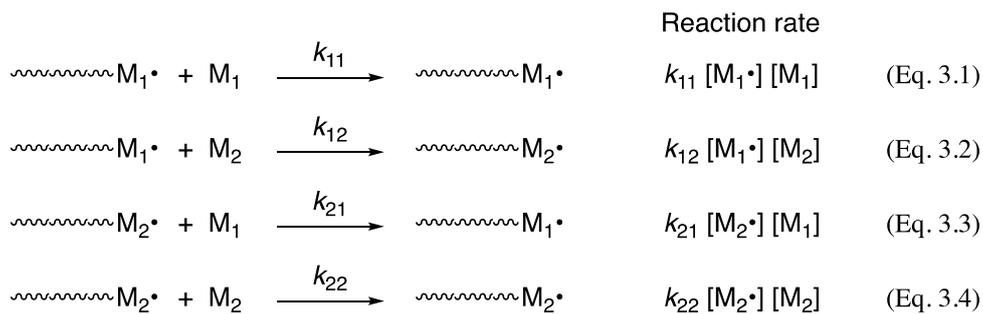


図 1.  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  中  $100\text{ }^\circ\text{C}$  で測定した二種類の PMMA の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (100 MHz)

1. 図 1 において、ピーク A、B、及び C の強度比は 3:2:3 である。PMMA のプロトンをそれぞれのピークに帰属させよ。
2. 図 1 において、どちらの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルがイソタクチック PMMA のものだろうか。(a)と(b)で正しい方を選べ。

2種類モノマー(M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>)から成る共重合体のうち、M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の配列に規則性がないものをランダム共重合体と呼び、一方2種類モノマーが交互に配列している場合には交互共重合体と呼ばれる。M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>が共重合するとき、ポリマーの組成と配列はM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の(相対的な)反応性によって決定される。ラジカル反応により重合が進行していく場合、重合鎖の成長末端の活性種には2つの種類があり、またその活性種と反応するモノマーにも2つの種類が存在する。したがって、式3.1-3.4に示すように、ポリマーの成長末端へのモノマーの付加には4通りの可能性がある。ここで、ポリマーの成長末端とモノマー(M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>)との反応は成長末端のラジカル種(M<sub>1</sub>・とM<sub>2</sub>・)のみに依存すると仮定する。ポリマー成長末端がM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>のラジカル活性種の濃度を[M<sub>1</sub>・]および[M<sub>2</sub>・]、M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>のモノマーの濃度を[M<sub>1</sub>]及び[M<sub>2</sub>]とすると、反応3.1-3.4の反応速度は次のように表現される:



(訳注) Reaction rate: 反応速度

これらの反応は、どちらかのモノマーを末端に持つ反応性鎖末端(M<sub>1</sub>・とM<sub>2</sub>・)で起こる。その反応速度定数をkとすると、M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の消費速度は式4.1と式4.2を用いて次のように表される:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1\cdot] [M_2] + k_{22} [M_2\cdot] [M_2] \quad (\text{Eq. 4.2})$$

定常状態において、重合中の各種ラジカルの濃度は一定であることから、成長末端の活性種M<sub>1</sub>・が反応してM<sub>2</sub>・に変化する速度と、M<sub>2</sub>・がM<sub>1</sub>・に変化する速度は等しい。このような条件下でのM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>の消費速度の比は、 $k_{11} / k_{12} = r_1$ 、及び $k_{22} / k_{21} = r_2$ とすると、下記の式5のように示される。それぞれの成長末端における反応性の比( $r_1$ と $r_2$ , モノマー反応性比)は、あるモノマーが、既に同一のモノマーが末端となっているポリマーに付加する際の反応速度定数と、異なるモノマーが末端となっているポリマーに付加する際の反応速度定数の比となっている。これらの比は、2つのモノマーうち一方のモノマーが成長末端に付加する際に、成長末端のモノマー単位が異種の場合よりも同種の場合を優先する度合を表している。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \quad (\text{Eq. 5})$$

3.  $r_1$ と $r_2$ が下記の(1)、(2)、及び(3)に示す値である場合、どのようなポリマーが得られるだろうか。2種類のモノマーを1:1で混合して合成したポリマーにおけるそれぞれのモノマー単位の配列と含有量の比を最も適切に表現しているものを **a - g**の中から選べ。また、ポリマーにおける  $M_1$  単位の割合(0から1.0)を縦軸に、モノマー中の  $M_1$  の初期モル分率 ( $[M_1]/([M_1]+[M_2])$ ; 0から1.0)を横軸にプロットしたとき、各条件において得られるポリマーの特徴を最も正確に反映しているグラフを **A - F**の中から選べ。

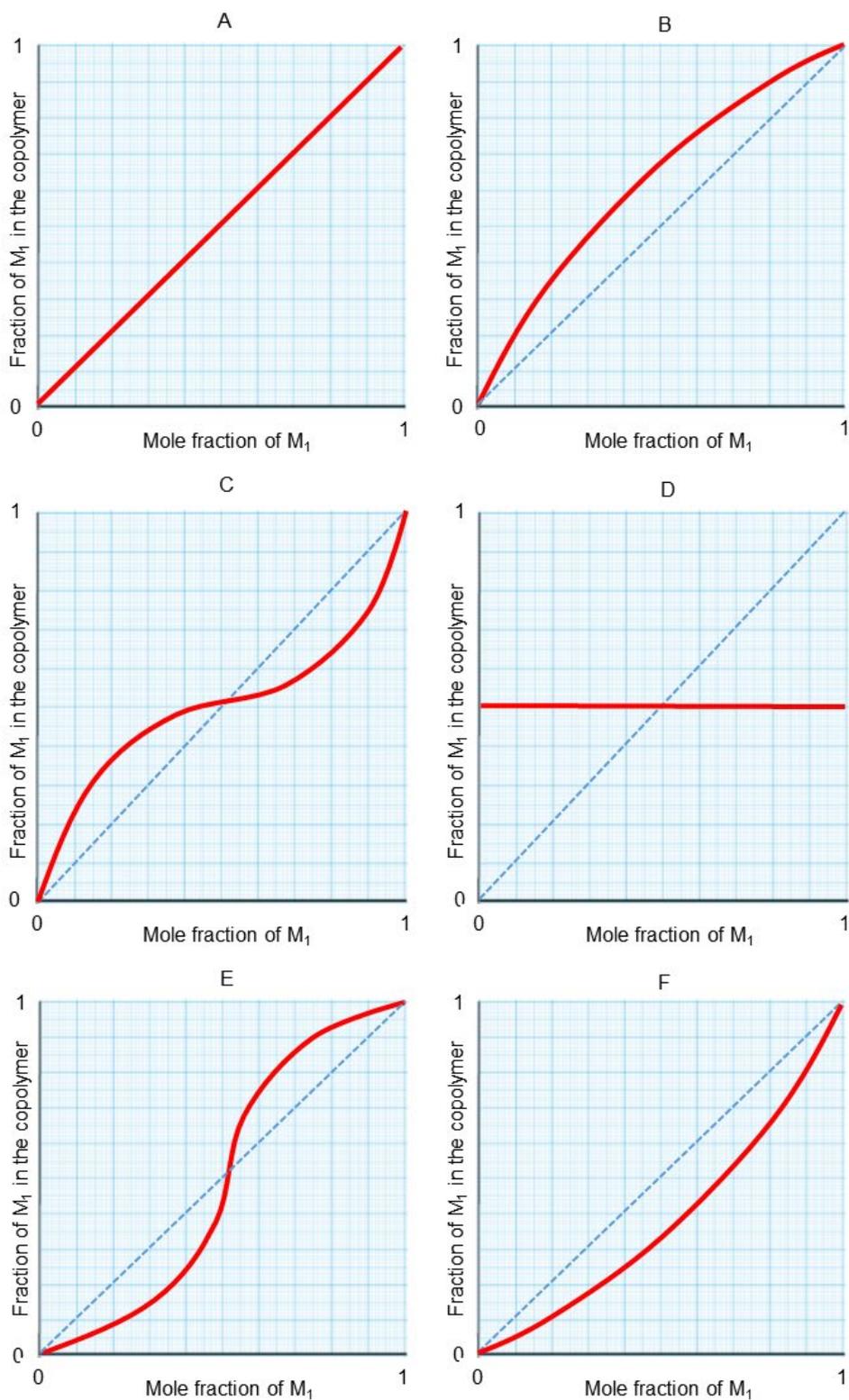
- (1)  $r_1 = 1.0, \quad r_2 = 1.0$   
 (2)  $r_1 = 2.0, \quad r_2 = 0.50$   
 (3)  $r_1 = 0, \quad r_2 = 0$

ポリマーにおけるモノマー単位の配列と含有量の比:

- a** ----- $M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2$ -----  
**b** ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1$ -----  
**c** ----- $M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----  
**d** ----- $M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_1-M_1-M_2-M_1$ -----  
**e** ----- $M_2-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2-M_1-M_1$ -----  
**f** ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----  
**g** ----- $M_1-M_2-M_2-M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_1$ -----

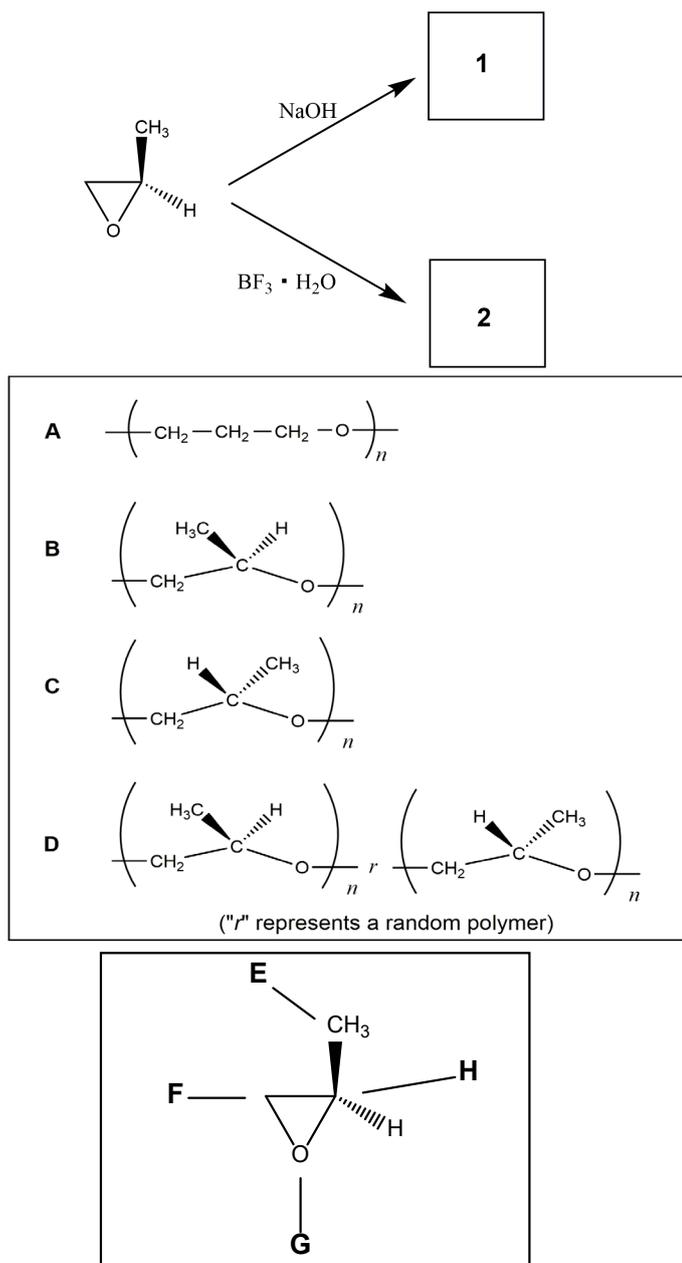
4.  $r_1 = 0.50$ 、 $r_2 = 0.50$  であるときどのようなポリマーが得られるだろうか。縦軸をポリマーにおける  $M_1$  単位の割合(0から1)、横軸をモノマー中の  $M_1$  の初期モル分率(0から1)としたとき、得られるポリマーの特徴を表すグラフを選べ。

Q3、及び Q4 のグラフの候補



(訳注) Fraction of  $M_1$  in the copolymer: 共重合体中の  $M_1$  の割合、Mole fraction of  $M_1$ : モノマー中の  $M_1$  のモル分率

5. ラジカル重合開始剤を用いて、モノマー反応性比が  $r_1 = 0.40$ 、及び  $r_2 = 0.10$  である 2 種類のモノマー( $M_1$  と  $M_2$ )から共重合体を合成する。重合の初期段階で  $M_1$  の含有量が 50 mol%となるような共重合体を合成するには、 $M_1$  を  $M_2$  とどのぐらい混合させるべきか答えよ。ただし、2つのモノマーの合計に対する  $M_1$  の mol%量として解答せよ。
6. 光学活性なプロピレンオキシドの重合において、開始剤として a) NaOH を用いた場合(アニオン重合)と、b) 少量の水の存在下で  $BF_3$  を用いた場合(カチオン重合)とでは、得られるポリマーの構造や絶対配置が異なる。生成するポリマー**1** と **2** の構造として適切なものを **A - D** のうちから選べ。また、**1** 及び **2** の合成において、開始剤と反応するモノマーの部位として適切なものを **E - H** のうちから選べ。



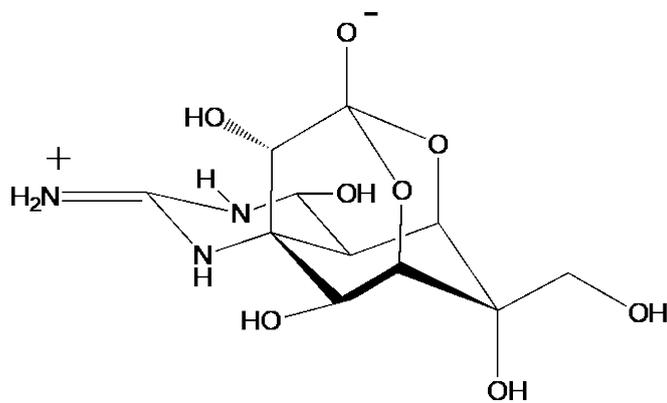
(訳注) “r” represents a random polymer: “r”はランダム共重合体を表す

### 問題 31. テトロドトキシンの全合成

魚のフグは興奮すると膨らんで威嚇するが、美味であり日本では珍味として販売されている。



しかし、フグはテトロドトキシシン (TTX) をはじめとする毒性の高い物質を含んでおり、とても危険な生物でもある。TTX は日本人化学者によって構造決定と不斉全合成が達成されている。



テトロドトキシシン (TTX)

1. 化合物 **7** は以下に示された合成経路で **1** から合成された。**2** と **6** の構造式を描け。必要ならば立体化学を明示すること。化合物 **7** は、次の図のように 3 位にヘテロ原子を含む 1,5-ジエン構造を有する化合物の [3,3]-シグマトロピー転位により得られる生成物である。

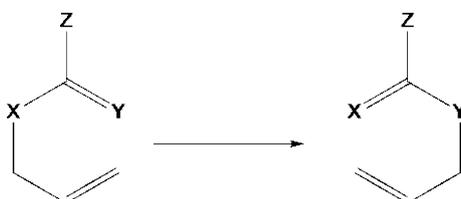
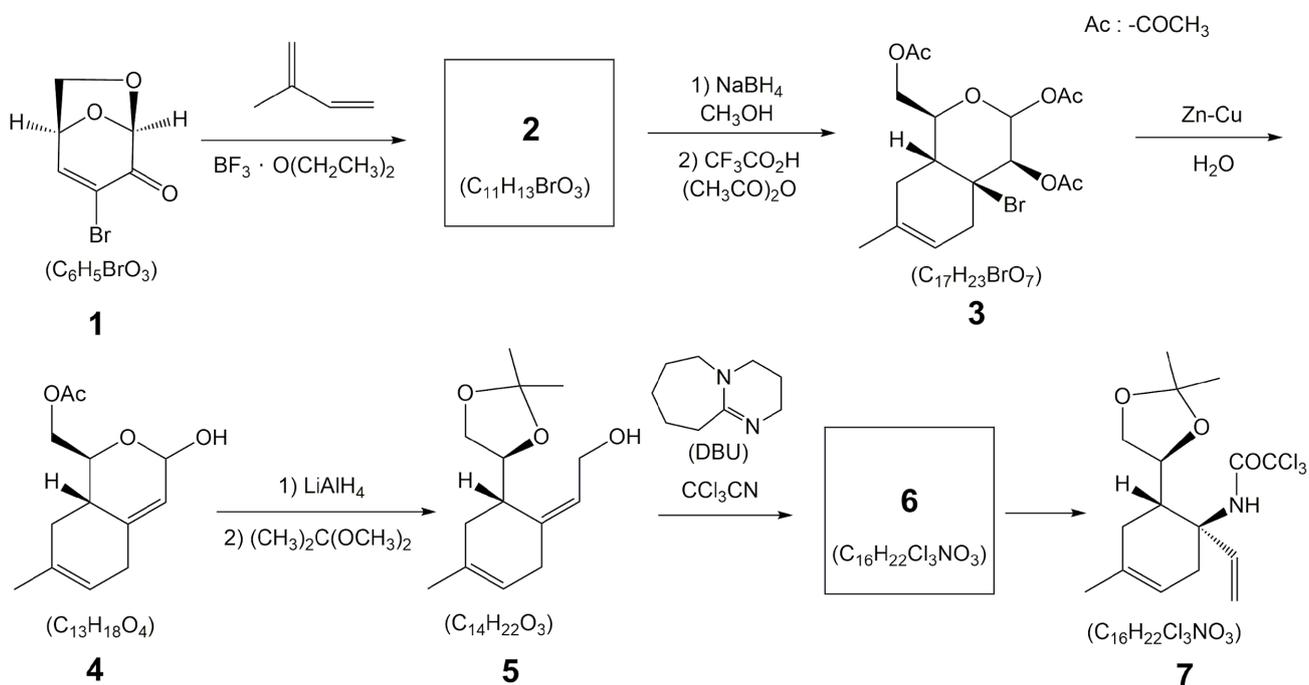
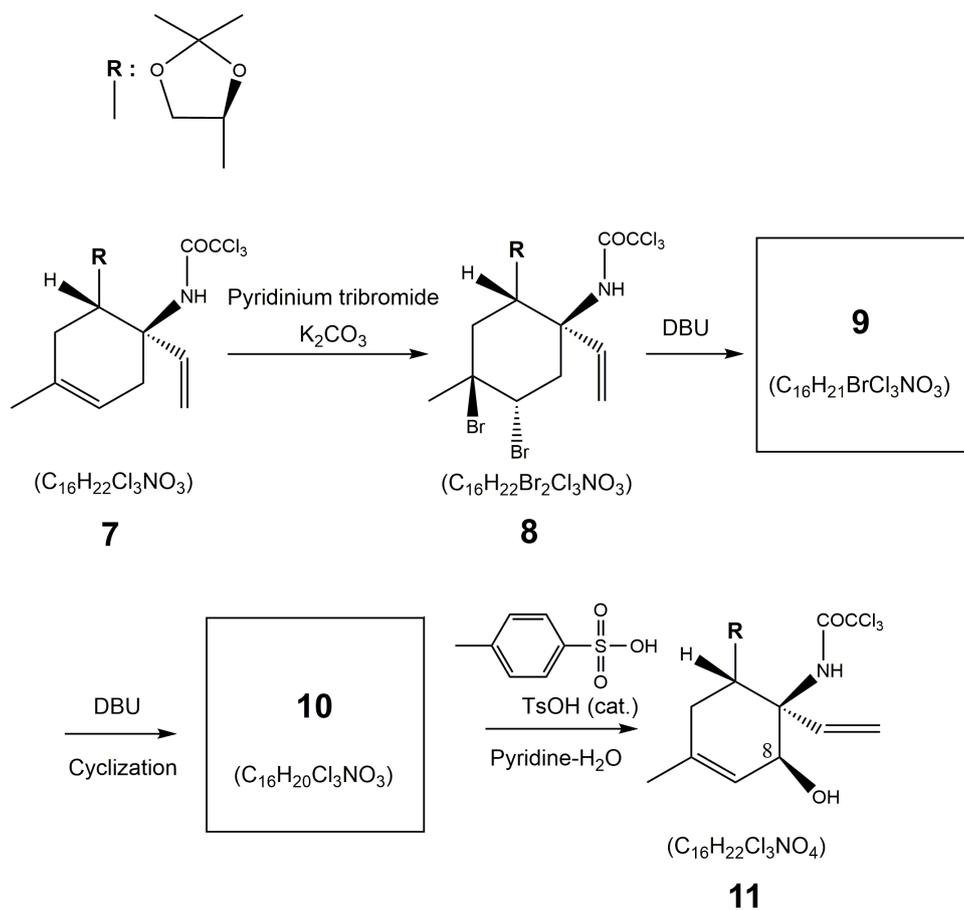


図. [3,3]-シグマトロピー転位反応



2. **11** を合成するためには、位置特異的かつ立体選択的に **7** にヒドロキシ基を導入しなければならない。**9** と **10** の構造式を描け。必要なら立体化学を明示すること。



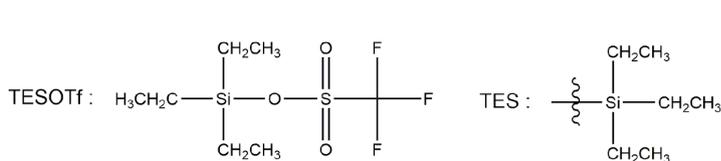
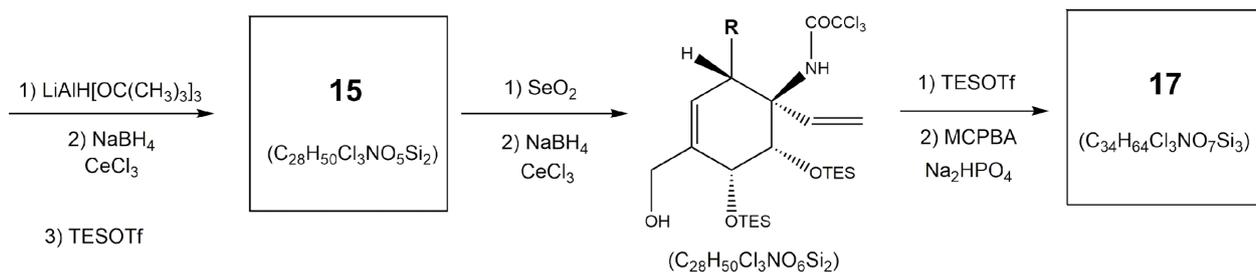
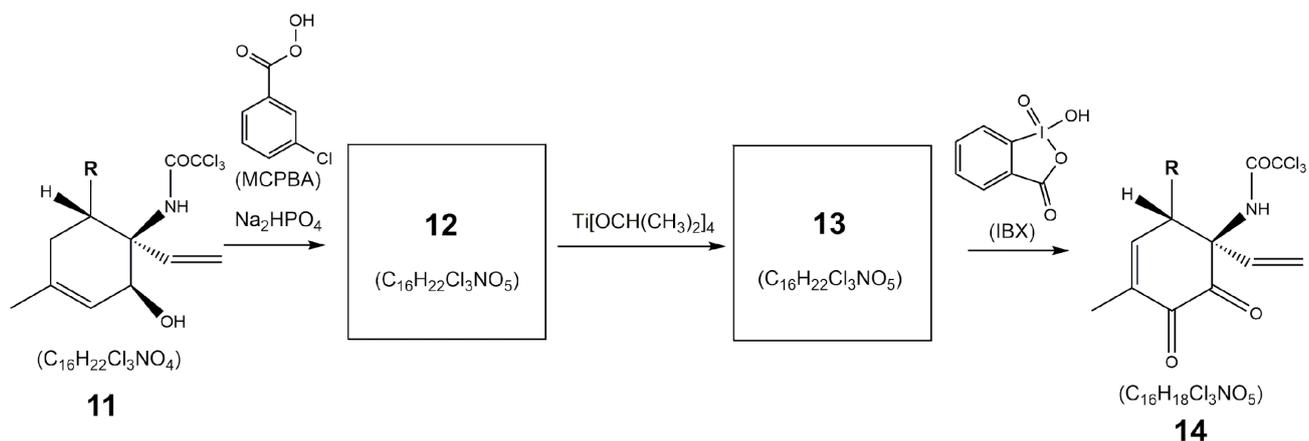
Pyridinium tribromide: ピリジニウムトリブロミド (訳注:  $C_5H_6N^+Br_3^-$ )

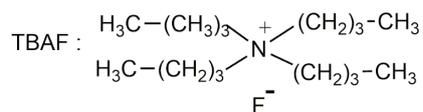
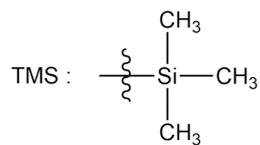
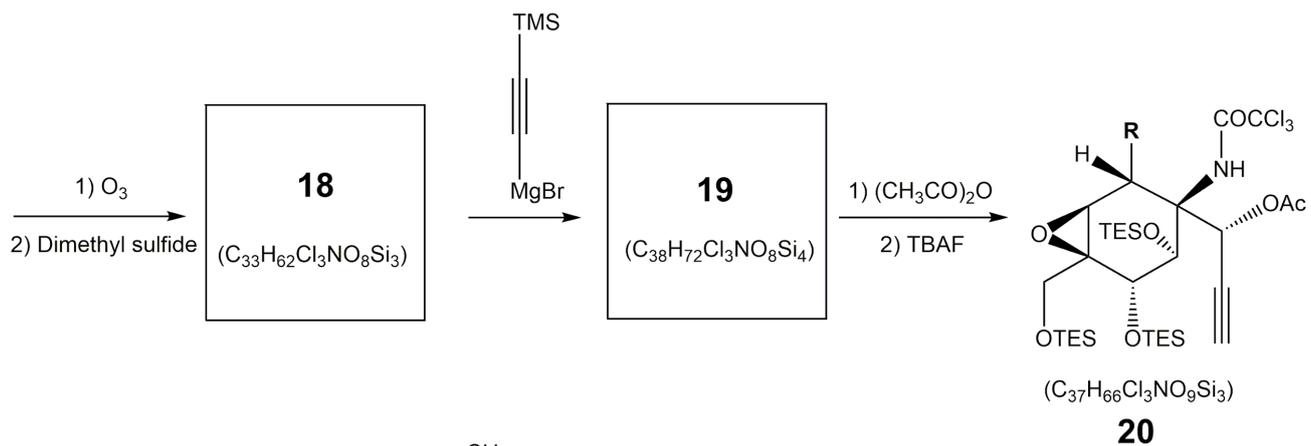
Cyclization: 環化

Pyridine: ピリジン

cat.: 触媒

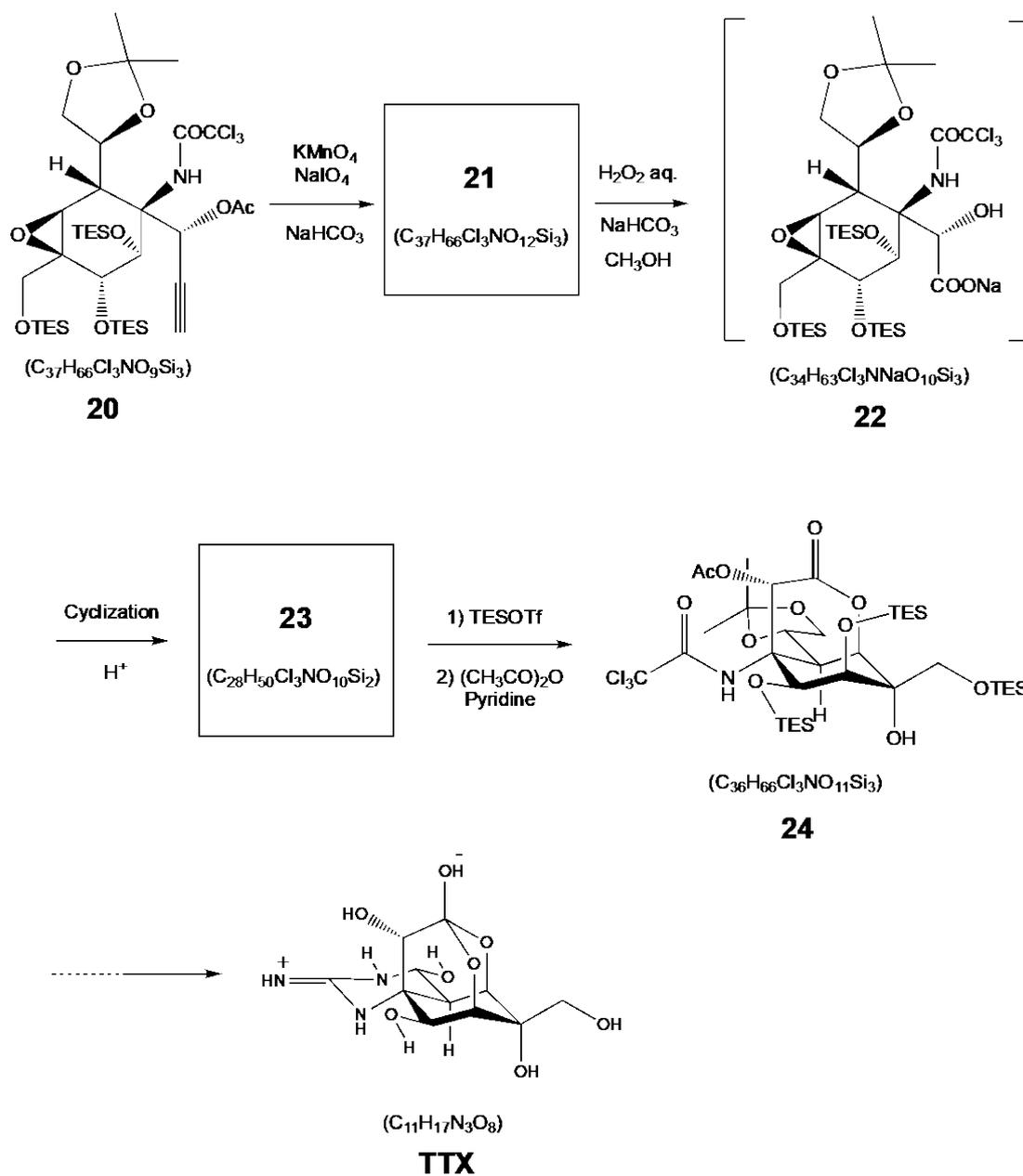
3. **TTX** の合成にはさらに多くのヒドロキシ基をはじめとする酸素原子を含む官能基を導入する必要がある。それら官能基は、環状オレフィンのエポキシ化、アリルアルコールへの異性化、 $\text{SeO}_2$  によるアリル位の酸化、そしてさらなるエポキシ化によって導入される。以下の反応スキームにおける **12**, **13**, **15**, **17**, **18**, **19** の構造式を描け。必要なら立体化学を明示すること。





Dimethyl sulfide: ジメチルスルフィド

4. **20** から **24** への合成では、**22** から **23** への変換でエポキシドの位置選択的な開環が行われている。**TTX** の全合成は、グアニジンを導入したあと、酸性条件下で保護基をすべて加水分解することによって達成された。 $\alpha$ -ケト酸 (訳注:  $\alpha$ 位にケトン基をもつカルボン酸) 誘導体 **21** と環化生成物 **23** の構造を描け。必要なら立体化学を明示すること。



aq.: 水溶液

Cyclization: 環化

Pyridine: ピリジン