



一般的注意



- ・配付されたペンのみ使用すること。プログラム機能のない計算機を使用すること。
- ・この理論問題の試験冊子は、一般的注意のページを除き、62 ページからなる。
- ・この理論問題は **9 つの大問** からなる。
- ・試験時間は **5 時間** である。
- ・**試験開始**の合図とともに**解答を始めよ**。
- ・すべての結果および解答は、解答用紙のそれぞれの問題の**解答欄**の枠内にペンを使って解答せよ。下書き用紙が必要なときは、問題用紙の裏面を使いなさい。解答欄の枠外に書かれた解答は採点されないことに留意せよ。
- ・必要なときには必ず、計算過程を解答欄内に書け。答えが仮に正しくても、計算過程が示されていないければ満点とはならない。
- ・試験監督者が試験終了 **30 分前**にその旨をアナウンスする。
- ・**試験終了**の合図と同時に**解答を止めよ**。**試験終了**の合図後、解答をやめなければ、試験は無効となる。
- ・試験監督者に申し出れば、英語版の試験冊子を確認のためだけに見ることができる。
- ・試験監督者の許可なく、試験室を離れてはいけない。離れたいとき（計算機が壊れた、トイレに行くなど）は、手を挙げて、試験監督者が来るまで待機せよ。

幸運を祈る！



問題と配点

問題番号	問題名	配点	全体に対する割合%
1	トルコの美しいもの 2 つ：ヴァン猫とアンカラ猫	24	8
2	反応性中間体の物語	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	対称性は重要だ！	66	10
5	コンヤ，ニンジン， β -カロテン，ビタミン A，免疫系，視覚	100	14
6	星間旅行の熱力学	80	12
7	フタロシアニン	85	12
8	ホウ素化合物と水素の貯蔵	58	14
9	重金属イオンの定量	100	12
	合計	641	100



作題者

ALANYALIOGLU, Murat, Atatürk University
AYDOGAN, Abdullah, Istanbul Technical University
BURAT, Ayfer Kalkan, Istanbul Technical University
DAG, Ömer, Bilkent University
DASTAN, Arif, Atatürk University
KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University
METIN, Önder, Koç University
SARAÇOGLU, Nurullah, Atatürk University
TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University
ÜNLÜ, Caner, Istanbul Technical University
YILMAZ, Ismail, Istanbul Technical University
YURTSEVER, Mine, Istanbul Technical University

編集者

SARAÇOGLU, Nurullah, Atatürk University



物理定数・公式集

アボガドロ定数	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ボルツマン定数	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
気体定数	$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm LK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
光速	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
プランク定数	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$
ファラデー定数	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
電子の質量	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
標準圧力	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
大気圧	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
セルシウス温度での 0 °C	273.15 K
1 pm (ピコメートル)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nm (ナノメートル)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
電気素量	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
理想気体の状態方程式	$PV = nRT$



物理定数・公式集

エンタルピー	$H = U + PV$
ギブズの自由エネルギー	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
エントロピー変化	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, ただし, q_{rev} は可逆過程における熱量を表す
エントロピー変化	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (理想気体の等温膨張において)
ネルンストの式	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
光子 1 個のエネルギー	$E = \frac{hc}{\lambda}$
積分形速度式	
0 次反応	$[A] = [A]_0 - kt$
1 次反応	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
2 次反応	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
アレニウスの式	$k = Ae^{-E_a/RT}$
直線近似した検量線の式	$y = mx + n$
ランベルト-ベールの法則	$A = \varepsilon lc$



周期表

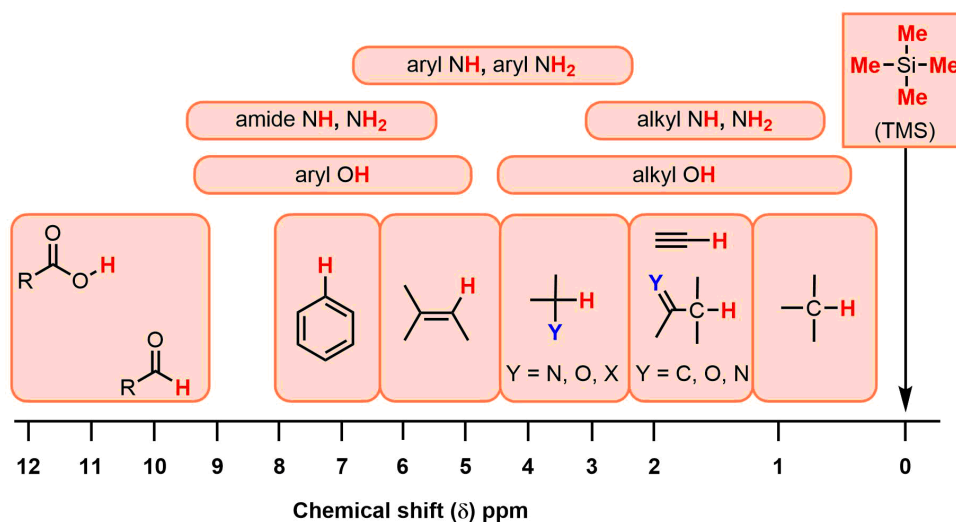
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight												13		14		15		16		17		2 He 4.003									
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



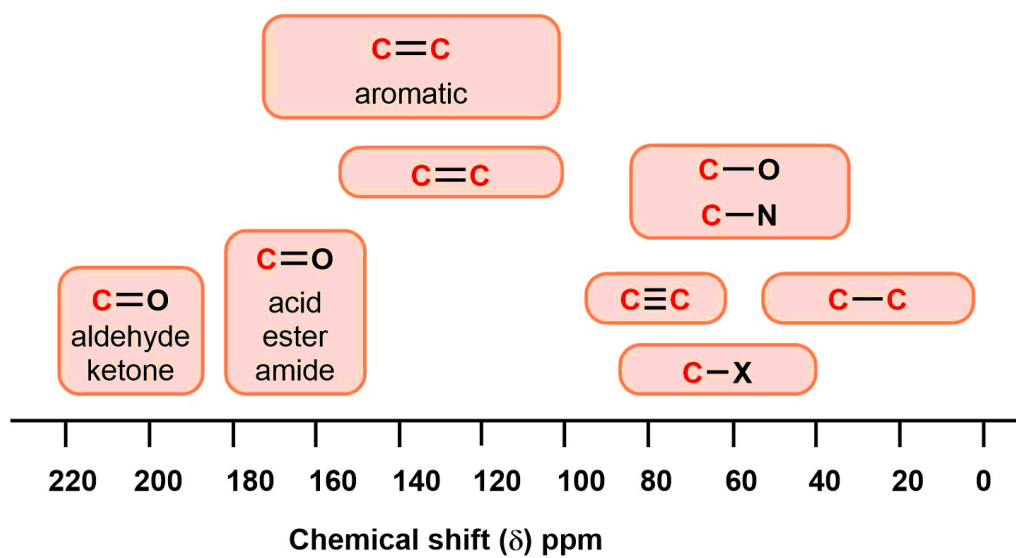
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry



代表的なカップリング定数

geminal $^2J = 0 \text{ Hz}$ (等価な水素間)	geminal $^2J = 2-15 \text{ Hz}$ (ジアステレオトピックな水素間)	vicinal $^3J = 6-8 \text{ Hz}$
ビシナル $^3J = 2-12 \text{ Hz}$ (二面角に依存)	シス $^3J = 7-12 \text{ Hz}$	トランス $^3J = 12-18 \text{ Hz}$
ジェミナル $^2J = 0.5-3 \text{ Hz}$	アリル $^3J = 3-11 \text{ Hz}$ (二面角に依存)	$^3J = 6-9 \text{ Hz}$ (オルト) $^4J = 1-3 \text{ Hz}$ (メタ) $^5J = 0-1 \text{ Hz}$ (パラ)





赤外吸収 (IR) 特性吸収帯の一覧表

官能基	振動形式	波数領域 (cm ⁻¹)	強度
アルコール			
O-H	(伸縮振動, 水素結合あり)	3600-3200	強, ブロード
	(伸縮振動, 水素結合なし)	3700-3500	強, シャープ
C-O	(伸縮振動)	1150-1050	強
アルカン			
C-H	伸縮振動	3000-2850	強
	変角振動	1480-1350	変化する
アルケン			
=C-H	伸縮振動	3100-3010	中程度
	変角振動	1000-675	強
C=C	伸縮振動	1680-1620	変化する
ハロゲン化アルキル			
C-F	伸縮振動	1400-1000	強
C-Cl	伸縮振動	800-600	強
C-Br	伸縮振動	600-500	強
C-I	伸縮振動	500	強
アルキン			
C-H	伸縮振動	3300	強, シャープ
C≡C	伸縮振動	2260-2100	変化する。対称アルキンでは観測されない。



赤外吸収 (IR) 特性吸収帯の一覧表

アミン			
N-H	伸縮振動	3500-3300	中程度 (1 級アミンは 2 本観測, 2 級アミンは 1 本観測。とても弱いときあり)
C-N	伸縮振動	1360-1080	中程度～弱
N-H	変角振動	1600	中程度
芳香族化合物			
C-H	伸縮振動	3100-3000	中程度
C=C	伸縮振動	1600-1400	中程度～弱, 複数ピーク観測
カルボニル化合物 (全般)			
C=O	伸縮振動	1820-1670	強
カルボン酸			
C=O	伸縮振動	1725-1700	強
O-H	伸縮振動	3300-2500	強, 大きくブロード
C-O	伸縮振動	1320-1210	強
アルデヒド			
C=O	伸縮振動	1740-1720	強
C-H	伸縮振動	2850-2820 & 2750-2720	中程度, 2 本観測
アミド			
C=O	伸縮振動	1690-1640	強
N-H	伸縮振動	3500-3100	無置換体は 2 本のピーク観測
	変角振動	1640-1550	



赤外吸収 (IR) 特性吸収帯の一覧表

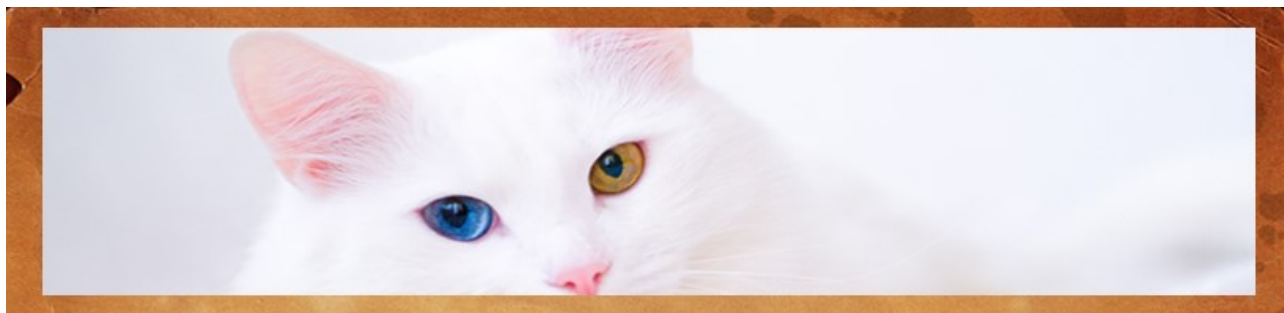
酸無水物			
C=O	伸縮振動	1830–1800 & 1775–1740	2 本観測
エステル			
C=O	伸縮振動	1750–1735	強
C–O	伸縮振動	1300–1000	2 本以上観測
ケトン			
鎖状ケトン	伸縮振動	1725–1705	強
環状ケトン	伸縮振動	3 員環-1850	強
	伸縮振動	4 員環-1780	強
	伸縮振動	5 員環-1745	強
	伸縮振動	6 員環-1715	強
	伸縮振動	7 員環-1705	強
α, β -不飽和ケトン	伸縮振動	1685–1665	強
共役構造により吸収ピークは低波数シフトする			
芳香族ケトン	伸縮振動	1700–1680	強
エーテル			
C–O	伸縮振動	1300–1000 (1150–1070)	強
ニトリル			
C $\equiv$ N	伸縮振動	2260–2210	中程度
ニトロ化合物			
N–O	伸縮振動	1560–1515 & 1385–1345	強, 2 本観測



Q1-1

Japanese (Japan)

トルコの美しいもの2つ：ヴァン猫とアンカラ猫



猫の中でも最も美しい猫はヴァン猫で、ヴァン湖周辺のようにに生息する純血種である。もう1種、固有種の猫でアンカラ猫も知られている。両者は合わせてアンゴラ猫と呼ばれている。アンゴラ猫は、両目の色が異なるところに大きな特徴がある。

Van cat



Ankara cat

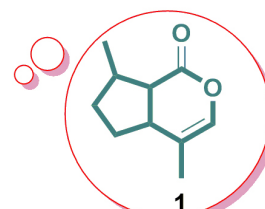
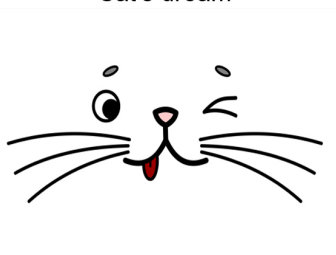
*Nepeta cataria* (catnip)

人間と同じように、猫もストレスを感じイライラすることがある。メラトニンが人間を幸せな気分にするのと同じように、ある天然物は猫のストレスを減らし、幸せにする。ネペタラクトンはネコミント (*Nepeta cataria*) という植物から単離された有機化合物で、猫の誘引物質である。ネペタラクトンはイソプレンから生合成される炭素数10の二環式モノテルペンで、シクロペンタンとラク톤の2つの環が縮環した構造をもつ。

Cat eating catnip in the garden



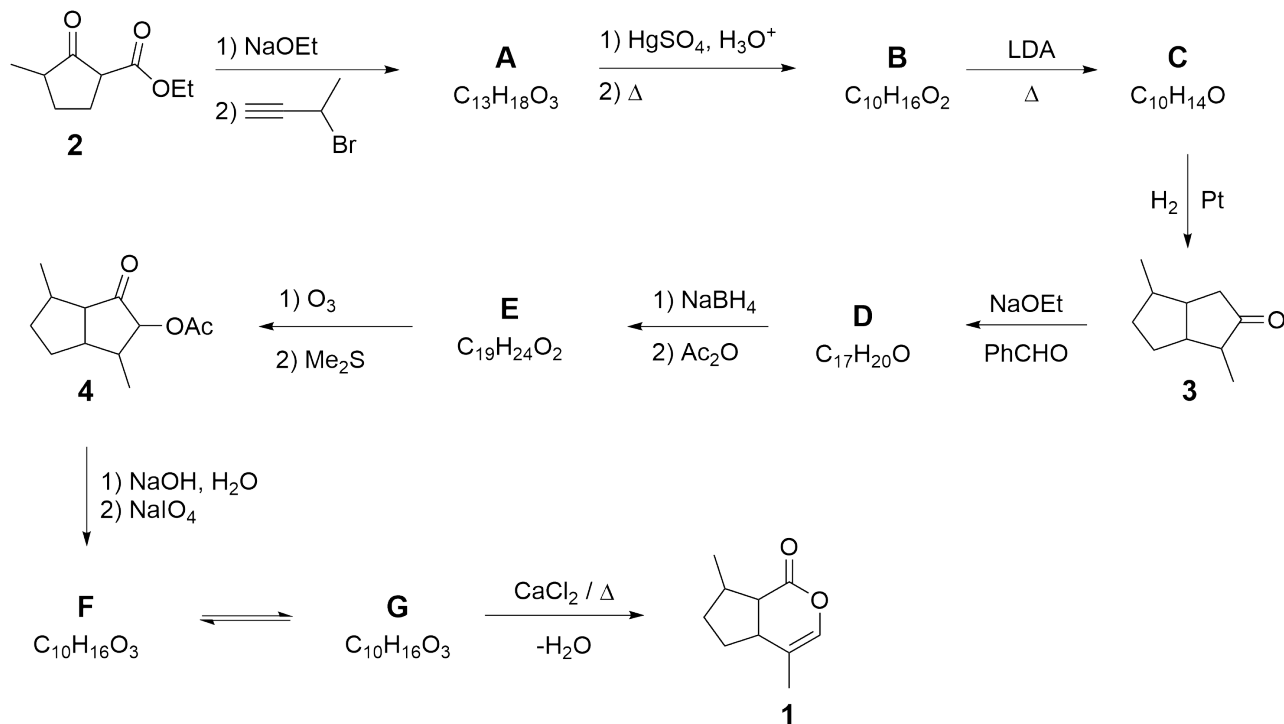
Cat's dream



Nepetalactone



ネペタラク톤の全合成：



1.1 ネペタラク톤の全合成を上記のスキームに示す。**A-G**の構造を、立体化学を示さずに描け。 14.0pt

ヒント：

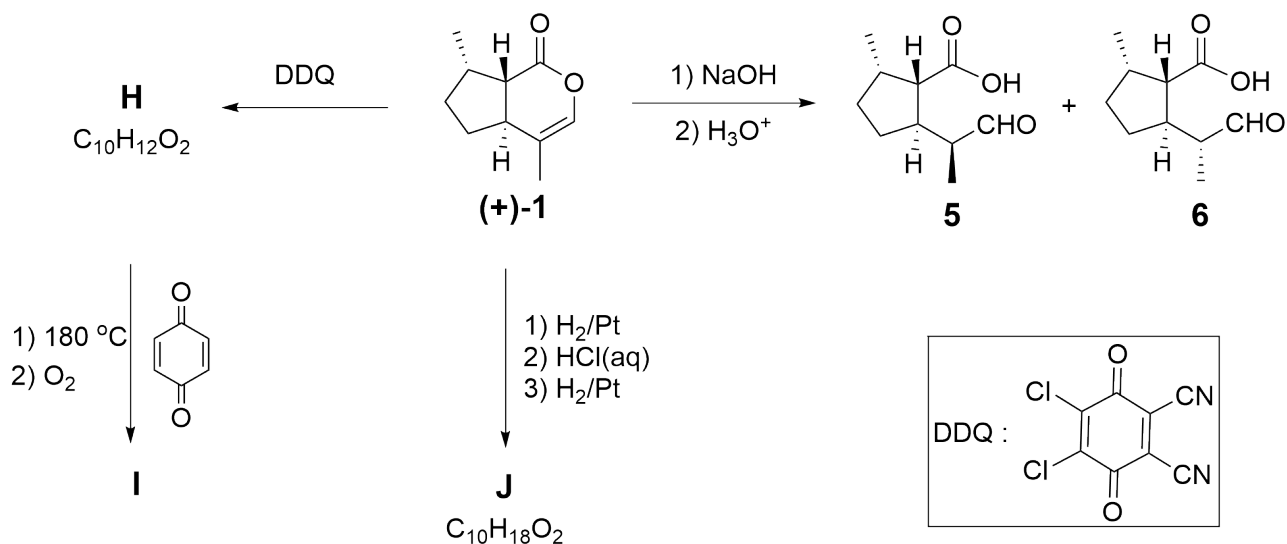
- 化合物 **A** は、IR スペクトルで 3300 cm^{-1} に強く鋭い吸収を持つ。
- A**, **B**, **F** は単環式、**C**, **D**, **E**, **G** は二環式化合物である。
- 1H -NMR スペクトルでは、**F** は 9.8 ppm に 1 本のダブルレットを示す。



Q1-3

Japanese (Japan)

ネペタラクトンの反応：



ネペタラクトンの立体異性体のうちの1つである **1** の反応を上記のスキームに示す。生成物のうちの3つ (**5**, **6**, および **J**) は、防虫剤として工業生産もされている。

1.2 **5** と **6** の関係について、正しいものはどれか、解答用紙にある正しい関係を示す用語の横にあるボックスを全て **チェックせよ**。 4.0pt

1 と DDQ の反応により、高度に共役した化合物 **H** が得られる。また、化合物 **H** を p-キノンと加熱すると、モル質量 226.28 g/mol の化合物 **I** が得られる。

1.3 立体化学を明示しながら、**H**, **I**, **J** の構造を描け。 6.0pt

ヒント：

- **I** が生成するときには、一連のペリ環状反応と、系に存在する O_2 による酸化反応が起こる。その反応の過程で生じる気体は誰でも知っているものである。
- **J** は、IR スペクトルで 3300 から 2500 cm^{-1} に強く幅広い吸収を示す。



トルコの美しいもの2つ：ヴァン猫とアンカラ猫

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Japanese (Japan)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ エナンチオマー
- ☐ ジアステレオマー
- ☐ 同一化合物
- ☐ 立体異性体

1.3 (6.0 pt)

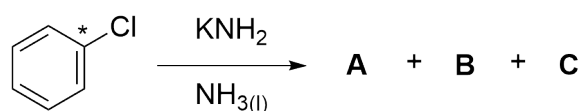
H	I
J	



反応性中間体の物語

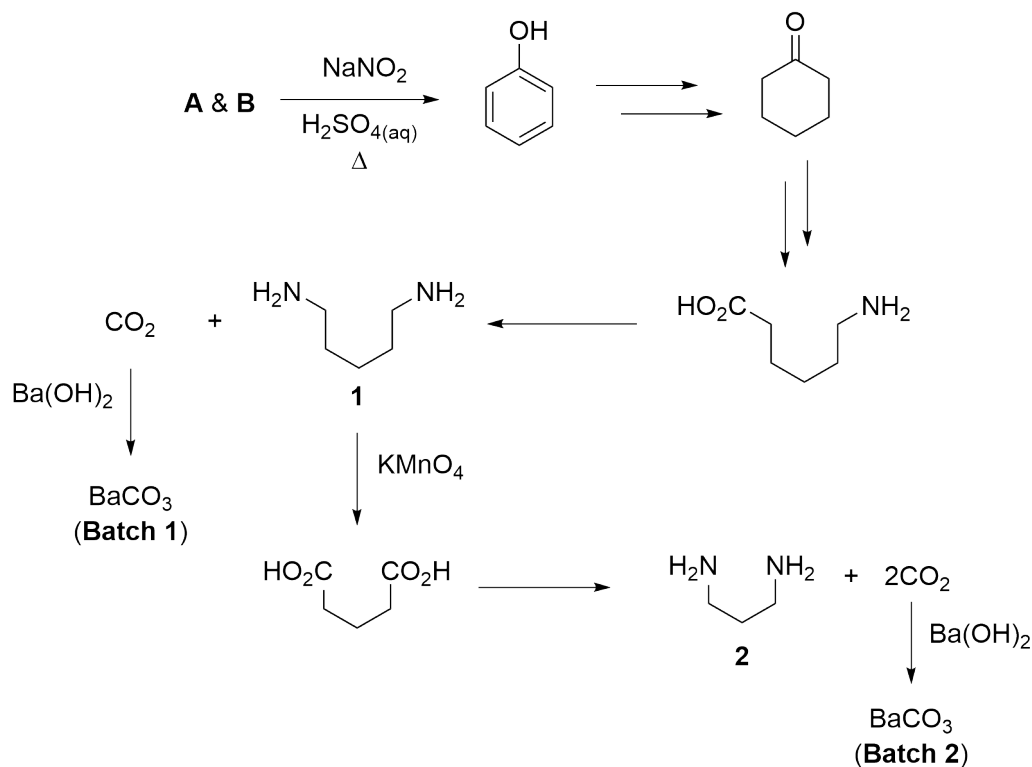
アリーン（ベンザインの一般名）は、反応性中間体の中でも特別なものである。アリーの構造に関する最初の実験的証拠は、1953年に J. D. Roberts らによる、見事な同位体標識実験によって得られた。

そのような実験の1つでは、1位の炭素が放射性の ^{14}C で標識されたクロロベンゼンが用いられた。これを液体アンモニア中で KNH_2 と反応させたところ、ほぼ同量の同位体異性体 **A** と **B**、および無機塩 **C** が得られた。この反応は、中間体としてアリーン **D** の生成を経て進行する。



2.1 **A**, **B**, および **D** の構造を描け。また、**C** の化学式を書け。 ^{14}C で標識された炭素を含むのであれば、 ^{14}C で標識された炭素の位置にアスタリスク (*) をつけよ。 7.0pt

生成物のどこが ^{14}C で標識されているのかは、次のような分解実験によって明らかにされた（構造式中には、どの炭素が ^{14}C で標識されているかは示していない）。中間体や最終生成物が放射性かどうかを調べた。



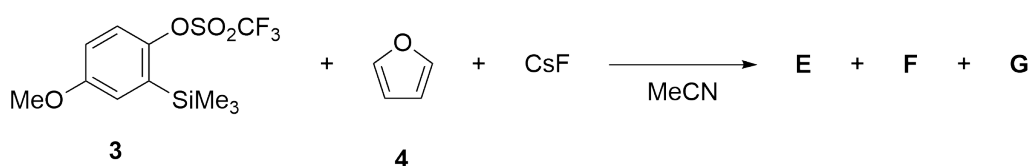


Q2-2

Japanese (Japan)

2.2 放射性であると予想される中間体および生成物はどれか，解答用紙の適切なボックスにチェックを付けよ。 9.0pt

アリーンを容易に生成させることを目指し，小林（九州大学）らはフッ化物イオンによって起こるアリーン生成法を開発した。この方法では，ベンゼン誘導体 **3** を CsF の存在下でフラン (**4**) と反応させると，生成物として **E**, **F**, **G** が得られる。



- **E** の元素分析を行なうと，元素の組成は次のようであった：炭素 75.8%，水素 5.8%，酸素 18.4%。
- **E** は， ^1H -NMR スペクトルで， D_2O と交換可能なプロトンを持たない。
- **F** はイオン性化合物である。

2.3 **E**, **F**, **G** の構造を決定せよ。ただし，立体化学は明らかにしなくてよい。 8.0pt

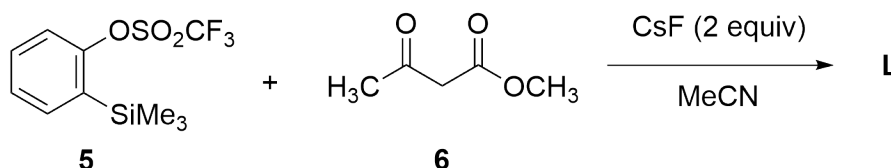
求核剤や他に反応するものがなければ，アリーンは適切な条件下で [2+2] 型の環状二量化反応や [2+2+2] 型の環状三量化反応を起こすことがある。**3** を MeCN 中で 1 当量の CsF で処理したときに生成するアリーン誘導体は，理論的には環化二量体および三量体を全部で 4 種類 (**H-K**) とえる。

- **H** は対称面を 2 つもつ。
- **I** は ^{13}C -NMR スペクトルで 21 本のシグナルを示すと期待される。
- **I** と **J** はどちらも質量スペクトルで m/z 318.1 の分子イオンピークを持つ。

2.4 **H-K** の構造を決めよ。 16pt

5 を 2 当量の CsF の存在下， 80°C で β -ケトエステル **6** と反応させると，**L** が主生成物として得られる。 CDCl_3 中の **L** の ^1H -NMR および ^{13}C -NMR スペクトルデータは次のとおりである。

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





Q2-3

Japanese (Japan)

2.5 Lの構造を決めよ。

5.0pt

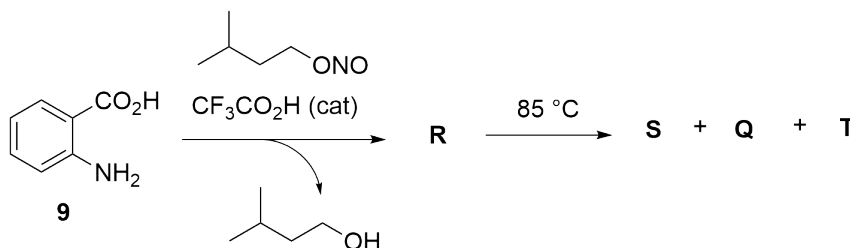
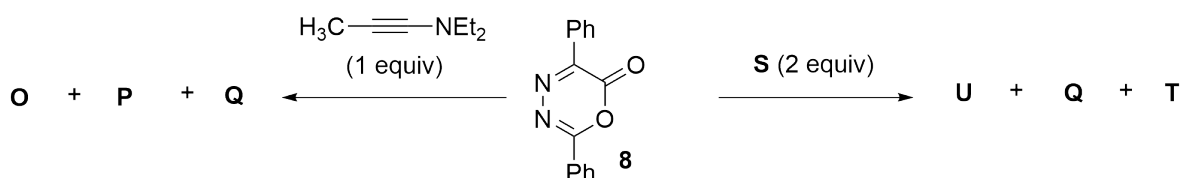
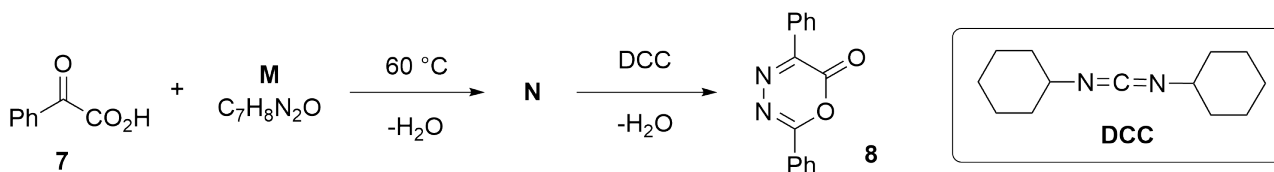
2.6 解答用紙の文章のうち、問2.5の反応におけるCsFの役割を述べている文章を全て選べ。

4.0pt

- ジメチルスルホキシド (DMSO) 中の HF および β -ケトエステル **6** の pK_a は、それぞれ約 15 および約 14 である。

ジアザピロン誘導体 **8** は、さまざまな環状化合物を合成するための出発物質として有用である。フェニルグリオキシル酸 (**7**) からの **8** の合成と、**8** を用いた2つの反応について、以下に示した。

- Q** および **T** は常温常圧で気体である。
- O** と **P** は構造異性体である。
- Q** は IR スペクトルで吸収を持たない。
- 1 モルの **R** を 85°C に加熱すると、1 モルの反応性中間体 **S** が生成する。
- 8** と 2 当量の **S** が反応することにより、**U**、**Q**、**T** が得られる。



語註：

equiv = 当量

cat = 触媒

2.7 M-Uの構造を決めよ。

28.0pt



反応性中間体の物語

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

A のみの反応を考えた場合:

- ☐ 化合物 **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ 化合物 **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)

B のみの反応を考えた場合:

- ☐ 化合物 **1**
- ☐ BaCO₃ (Batch **1**)
- ☐ 化合物 **2**
- ☐ BaCO₃ (Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



A2-3
Japanese (Japan)

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F⁻ は **5** のトリフルオロメタンスルホン酸エステル (CF₃SO₃) 部位を加水分解する。
- ☐ F⁻ は **5** の Me₃Si 基を攻撃する。
- ☐ F⁻ は塩基として働き、**6** を脱プロトン化する。
- ☐ F⁻ は求核剤として働き、**6** のエステル部位を攻撃する。



2.7 (28.0 pt)

M	N
O と P	Q
R	S
T	U

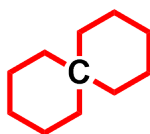


Q3-1

Japanese (Japan)

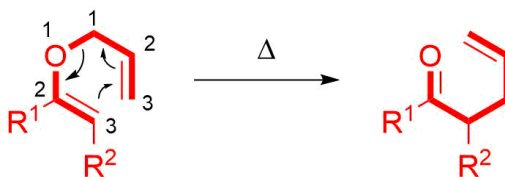
(±)-Coerulescine

スピロ化合物は、以下の図の太線で示すように一つの炭素原子（スピロ原子）のみを共有する二つの環を有する有機化合物である。スピロ[ピロリジン-3,3'-オキシインドール]環構造は、細胞分裂を抑制するアルカロイドや非天然化合物に含まれる骨格である。coerulescine (**1**) や horsfiline はこれに類似した単純な構造をした分子であり、様々な生理活性を示し、以下に示す経路により合成できる。



クライゼン (Claisen) 転位は [3,3]-シグマトロピー転位の一つであり、優れた炭素-炭素結合形成反応である。以下の式に示すように、アリルビニルエーテルの加熱により不飽和結合部位を有するカルボニル化合物に変換される。化合物 **A** を加熱するとクライゼン転位が進行し、カルボニル化合物 **B** が生成する。

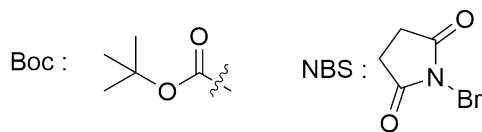
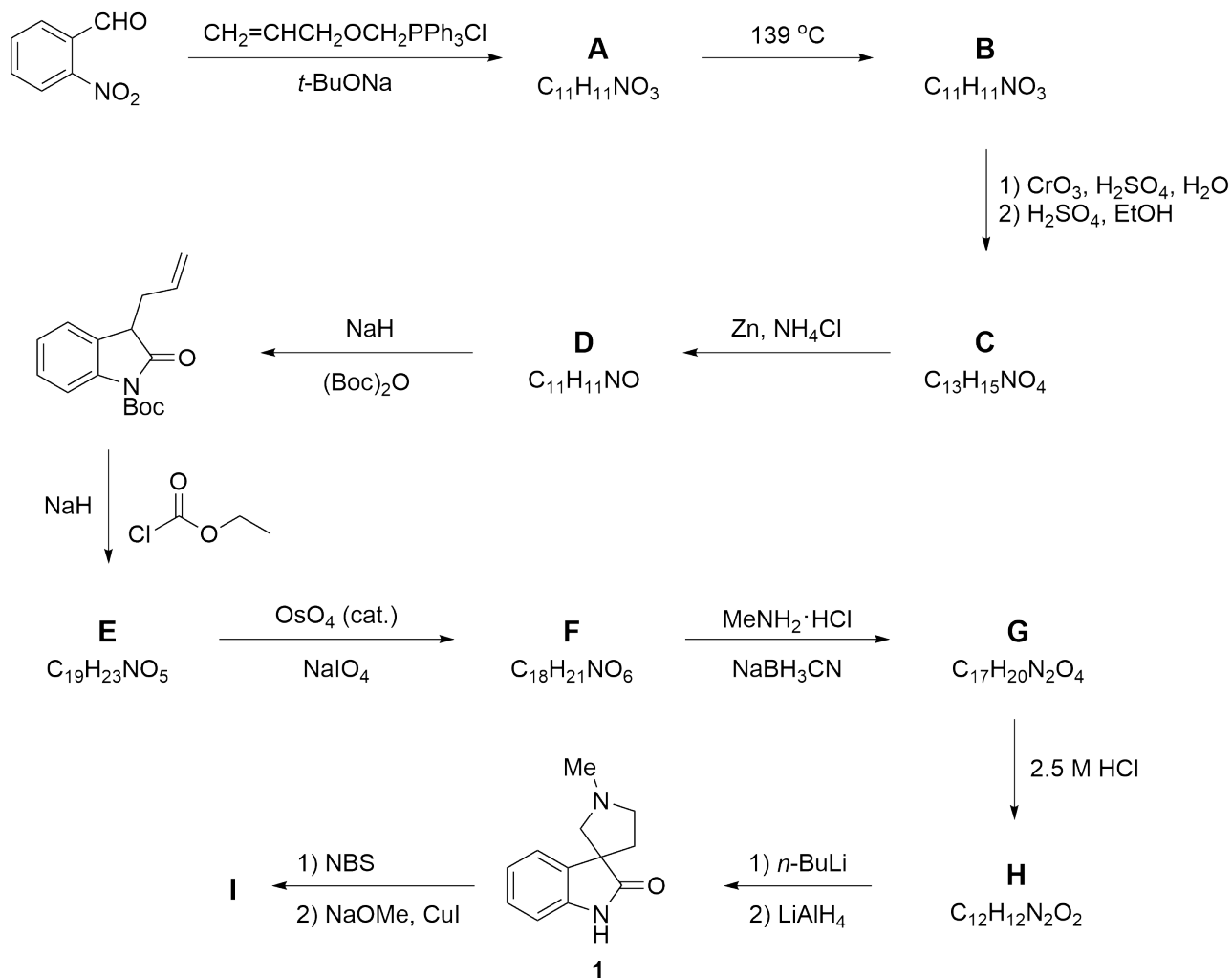
問題 3 に答えるにあたっては、立体化学を考慮しなくてよい。





Q3-2

Japanese (Japan)





Q3-3

Japanese (Japan)

- 3.1 化合物 **A**, **B** の構造式を描け。 8.0pt
- ・化合物 **A** は分離できないシス/トランス異性体の混合物である。
 - ・化合物 **B** は, 1726 cm^{-1} に IR 吸収がある。

- 3.2 化合物 **C**, **D**, **E**, **F** の構造式を描け。 16.0pt
- ・化合物 **D**, **E**, **F** は二環性化合物である。

- 3.3 化合物 **F** から化合物 **G** への変換において起きている各反応を正しい順に並べたものを選べ。 4.0pt

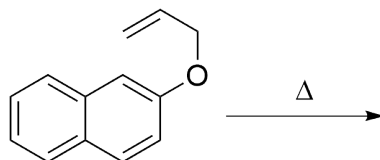
- 3.4 化合物 **G**, **H** の構造式を描け (いずれもスピロ化合物である)。 8.0pt

- 3.5 化合物 **H** から **coerulescine (1)** を得る反応において, n-BuLi を作用させた段階で生成する中間体の構造式を描け。 5.0pt

coerulescine (1) に N-ブロモコハク酸イミド (NBS) を作用させると, ブロモ体が生成する。このブロモ体をヨウ化銅 (I) 存在下, ナトリウムメトキシドと反応させると **horsfiline (I)** が収率 60% で生成する。

- 3.6 以下に示す ^1H -NMR スペクトルの一部のデータを参考に, 化合物 **I** の正しい構造を一つ選べ。 5.0pt
- δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

- 3.7 2-ナフトールのアリルエーテルを加熱すると, シグマトロピー転位が起こる。この反応により得られる主生成物の構造式を描け。 5.0pt





A3-1
Japanese (Japan)

(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ 1) イミン生成, 2) 還元, 3) アミド化
- ☐ 1) アミド化, 2) イミン生成, 3) 還元
- ☐ 1) 還元, 2) アミド化, 3) イミン生成

3.4 (8.0 pt)

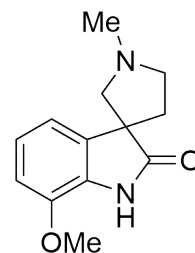
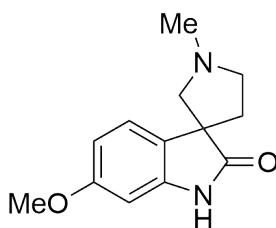
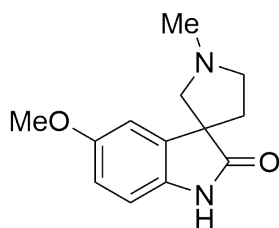
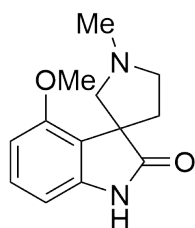
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

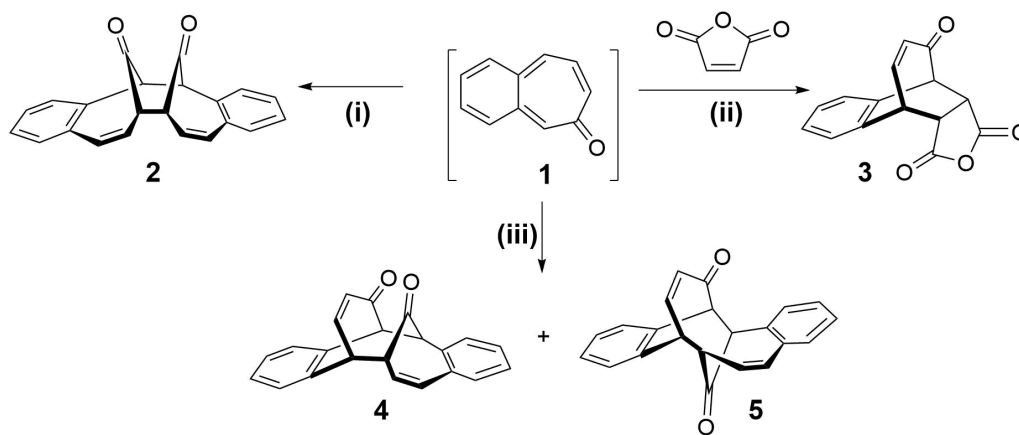


3.7 (5.0 pt)



対称性は重要だ！

有機化学において、環状遷移状態を経て進行する反応が多く存在し、ペリ環状反応に分類されている。Robert B. Woodward と Roald Hoffmann により確立されたウッドワード・ホフマン則により、ペリ環状反応における出発物質と生成物との間の立体化学や低い活性化エネルギーを合理的に説明することができる。



ウッドワード・ホフマン則				
電子数	電子環状反応		付加環化反応	
	熱的 (Δ)	光化学的 ($h\nu$)	熱的 (Δ)	光化学的 ($h\nu$)
4n (n = 1, 2, ..)	同旋的	逆旋的	禁制	許容
4n+2 (n = 1, 2, ..)	逆旋的	同旋的	許容	禁制

4.1 反応式 (i) – (iii) および生成物 2 – 5 について表した表の空欄をすべて埋めよ。 12.0pt

ベンゾトロポンには考えられる異性体が三つ存在する。そのうち二つのベンゾトロポン異性体は単離されているのに対し、3,4-ベンゾトロポン (**1**) はこれまで単離されていない。それは、3,4-ベンゾトロポン (**1**) が、ベンゼン環のような 6π 電子系を持たない o-キノイド型構造を有していることにより不安定だからである。

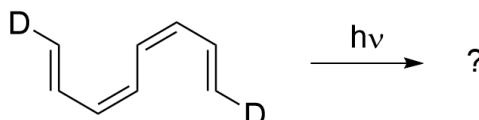
4.2 安定な二つのベンゾトロポン異性体 **A** (^{13}C -NMR において 6 本のシグナルが観測される) および **B** (^{13}C -NMR において 11 本のシグナルが観測される) の構造式を描け。 6.0pt



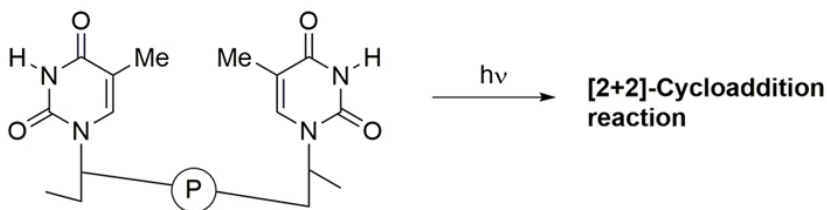
Q4-2

Japanese (Japan)

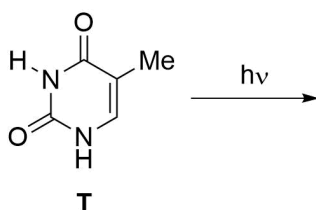
- 4.3** 以下に示すテトラエンを光化学反応条件下で反応させると、ウッドワード・ホフマン則に従い、出発物質の軌道対称性から許容され、環サイズの異なる三種類の生成物が得られる。それぞれの列において正しい方の解答にチェックを付けよ。 6.0pt



Prof. Dr. Aziz Sancar



トルコの科学者である Aziz Sancar, スウェーデンの科学者である Tomas Lindahl, およびアメリカの科学者 Paul Modrich は、「DNA 修復のメカニズムの研究」により 2015 年にノーベル化学賞を共に受賞した。ヒトの皮膚に達した紫外光により、DNA に存在するピリミジン塩基は、光化学的 **[2+2] 付加環化反応 ([2+2]-cycloaddition reaction, 上図参照)** を起こすことがある。この反応が DNA の損傷を引き起こして、最終的には皮膚がんにつながる可能性がある。Aziz Sancar 教授による研究では、この種の損傷における DNA 修復のメカニズムに焦点が当てられている。チミン (**T**, thymine) は核酸塩基の一つで、紫外光によるこのような光化学反応が進行し得る。核酸中のチミンではない、単なるチミンの溶液に光照射したと仮定してみよう。



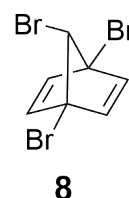
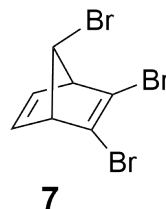
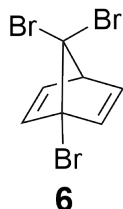
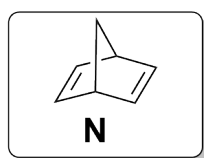
- 4.4** 立体化学を考慮して、2 つのチミン分子 (**T**) による上記反応の生成物として **考えられる化合物の構造式をすべて描け**。その中で、キラルな化合物の構造式をすべて **丸で囲め**。一組のエナンチオマー対においては、一方のエナンチオマーのみ描けばよい。この光反応では、C=C 結合のみが関与することに留意せよ。 16.0pt

様々なノルボルナジエン (**N**) のハロゲン置換体が知られている。トリブロモノルボナジエン ($C_7H_5Br_3$) は、六つのアキラルな (メソ体の) 異性体を有する。そのうち三つの異性体 (**6,7,8**) を以下に示す。



Q4-3

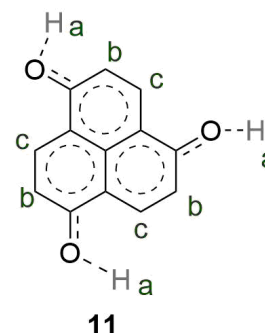
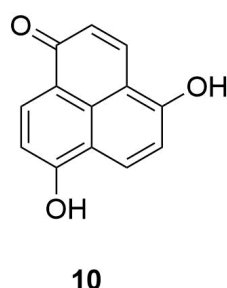
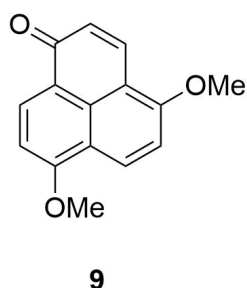
Japanese (Japan)



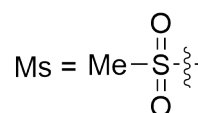
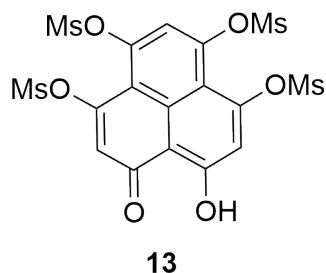
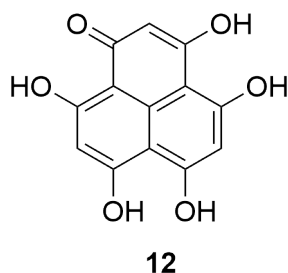
4.5 異性体 **6,7,8** の ^{13}C -NMR スペクトルにおいてそれぞれ何本のシグナルが観測されるか。空欄に書き入れよ。 9.0pt

4.6 残りの三つのアキラルな（メソ体の）トリブロモノルボナジエン ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) 異性体 (**C,D,E**) の構造式となるように解答欄内の図に必要なものを描き足せ。 9.0pt

エーテル **9** の NMR スペクトルは複雑である。環上のすべての水素原子だけでなく、二つの MeO 基も別々に観測される。しかし、ジフェノール **10** の NMR スペクトルは極めて単純であり、a,b,c の記号であらわされる三種類のプロトンのみ観測される。すべての共鳴構造や、分子の持つ対称性を考慮すると、合理的で平均化された構造を、**11** のように表すことができる。



4.7 化合物 **12,13** における ^{13}C -NMR および ^1H -NMR スペクトルにおいて、それぞれ何本のシグナルが観測されるか。 8.0pt





対称性は重要だ！

4.1 (12.0 pt)

反応	生成物	[? + ?] 付加環化	Δ もしくは $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

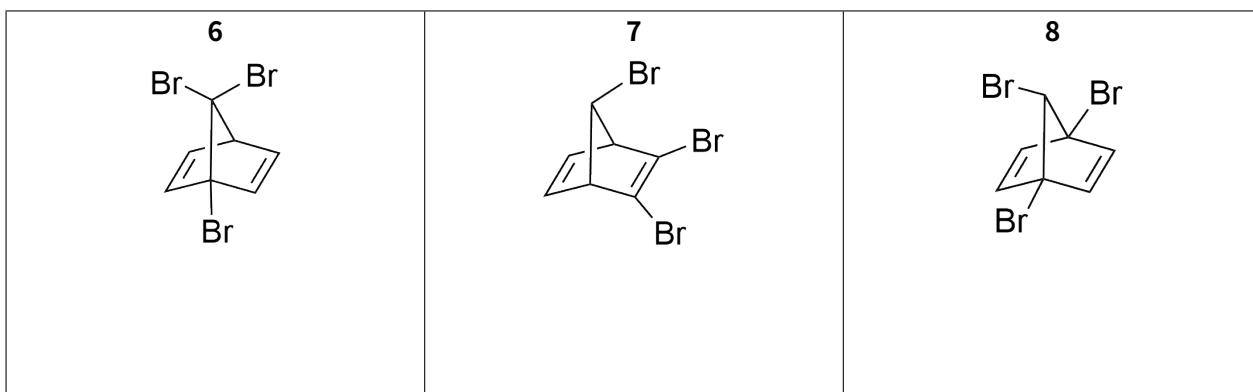
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

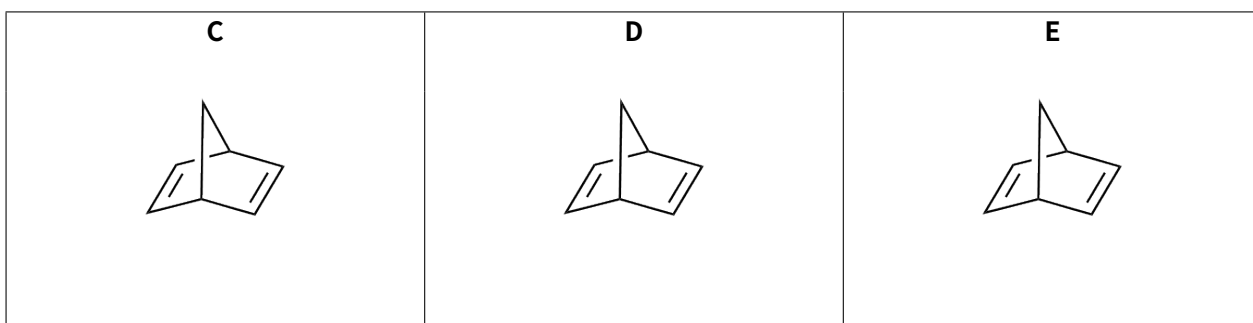
4.4 (16.0 pt)



4.5 (9.0 pt)

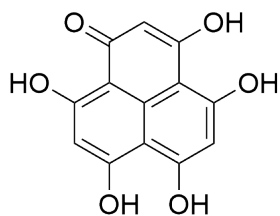


4.6 (9.0 pt)

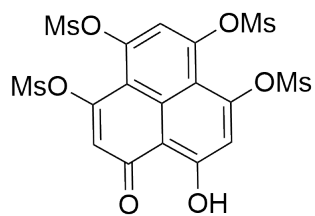


4.7 (8.0 pt)

12

¹³C-NMRにおいて..... 本¹H-NMRにおいて..... 本

13

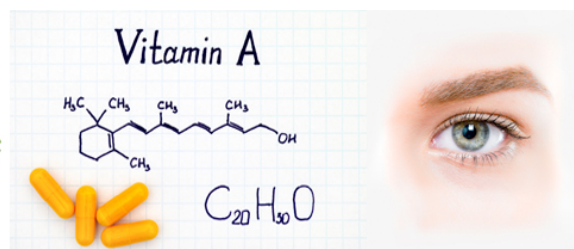
Ms = MeSO₂¹³C-NMRにおいて..... 本¹H-NMRにおいて..... 本



Q5-1

Japanese (Japan)

コンヤ，ニンジン，β-カロテン，ビタミン A，免疫系，視覚



メヴラーナ・ルミは、13 世紀にコンヤ（トルコの都市）で生涯を過ごした偉大な神秘的な詩人である。コンヤと化学との間接的な繋がり、同市がトルコで生産されるニンジンの 65% を供給し、そこから必須ビタミンの一つ（ビタミン A）が得られることである。

ニンジンには β-カロテンの重要な供給源である。そもそもニンジンがオレンジ色になっているのは、β-カロテンである。この分子は、植物や果物に含まれる赤橙色の色素であり、プロビタミン A カロテノイドである。この分子は、生体内で、正常な成長と発達、免疫系、そして視覚機能に不可欠なビタミン A に変換される。

β-カロテンは、単結合と二重結合が交互に連なった、22 個の炭素原子からなる共役 π 電子系をもつ。吸収極大 (λ_{max}) の実測値は 445 nm である。ここでは、 C_1 と C_{22} の間の全ての結合は共役していると仮定する。この分子中には 22 個の π 電子が存在する（図 1）。

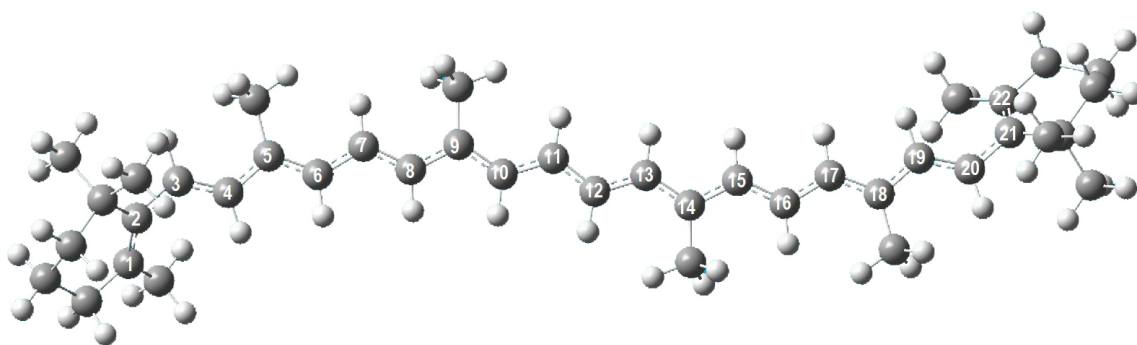


図 1. 棒球モデル表示による β-カロテンの構造。灰色と白色の球は、それぞれ炭素と水素の原子を示す。数字の入っている炭素原子は、π 電子共役系に属する炭素原子である。

一つの粗い近似として、分子平面に垂直な $C-2p_z$ 軌道の電子は、互いに相互作用することなく、分子の上を分子全体にわたって移動すると仮定することができる。この電子は、分子の中に閉じ込められていて、x 軸に沿って一次元で自由に動き回る粒子とみなすことができる。このような性質のために、π 電子は**一次元の箱の中の粒子**と呼ばれる最も単純なモデルで扱うことができる。

無限の高さの壁に挟まれた一次元の箱の中の電子についての波動関数と量子化されたエネルギー準位は、次のように表される。

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{式 1})$$

ただし、 n は量子数 ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$)、 L は箱の長さである。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{式 2})$$



Q5-2

Japanese (Japan)

自由に動き回る電子で近似した枠組みで考えると、二次元については、波動関数は二つの一次元の波動関数の積で表され、エネルギーは一次元のエネルギーの和で表される。二次元の長方形の箱の中の電子のエネルギー準位は、次のよう表される。

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{式 3})$$

ただし、 n_x と n_y は量子数で、正の整数である。 L_x と L_y は二次元の箱のサイズである。

- 5.1** 次の文のうち、二つだけが正しい。正しい文の記号の組み合わせを、解答用紙の選択肢の中から一つ選んでチェックを入れよ。 13.0pt

β-カロテンがオレンジ色に見えるのは：

- i) 電磁波のスペクトルのうち、可視光領域の光を吸収するからである。
- ii) 赤外光の吸収によって、HOMO → LUMO 遷移が起きるからである。
- iii) 22 番目と 23 番目のエネルギー準位の間隔が、オレンジ色の赤外光の光子のエネルギーに等しいからである。
- iv) 緑から青の波長の光を吸収し、赤から黄色の波長の光を透過するからである。
- v) この分子が正味の双極子モーメントをもたないため、紫外-可視領域の光を吸収するからである。

非常に非現実的な仮定であるが、この分子の共役系の部分が直線であり、図 2 に示すような一次元の箱の中の粒子のモデルで取り扱うことができると仮定する。この場合、箱の長さは、 $L = 1.40 \times n_C$ (単位は Å) と近似することができる。ただし、 n_C は共役系の炭素原子の数である。

上の情報を問 5.2 -5.6 を解く際に用いよ。

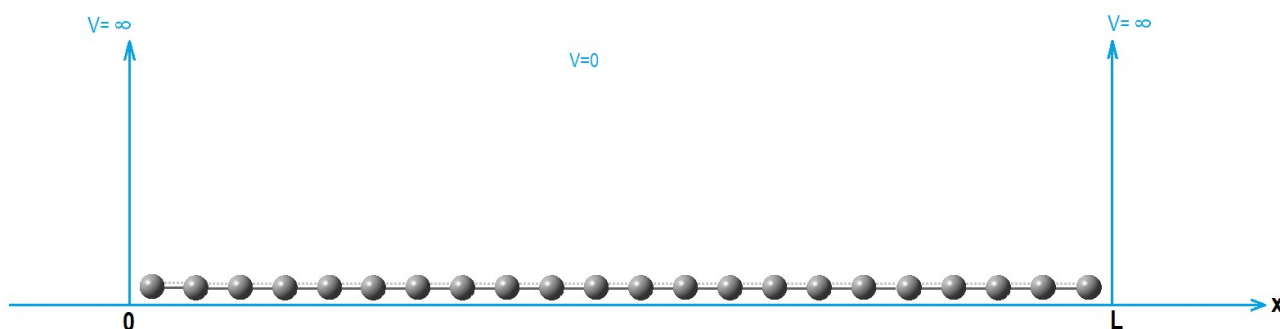


図 2. 長さ L の一次元の箱に入った β-カロテンの炭素原子で構成される共役系の模式図

- 5.2** 最下位の二つのエネルギー準位のエネルギーを J 単位で計算せよ。 13.0pt

- 5.3** 最下位の二つのエネルギー準位の波動関数を描け。 15.0pt

- 5.4** $n = 4$ までのエネルギー準位図を、エネルギー準位の相対的な間隔に注意して描け。 8.0pt

- 5.5** この分子の π 電子の全エネルギーを J 単位で求めよ。 12.0pt



Q5-3

Japanese (Japan)

- 5.6** 最高占有エネルギー準位と最低非占有エネルギー準位の間で起きる電子遷移の波長を nm 単位で計算せよ。 10.0pt

問 5.7–5.8 の解答には，二次元の箱のモデルを用いよ。

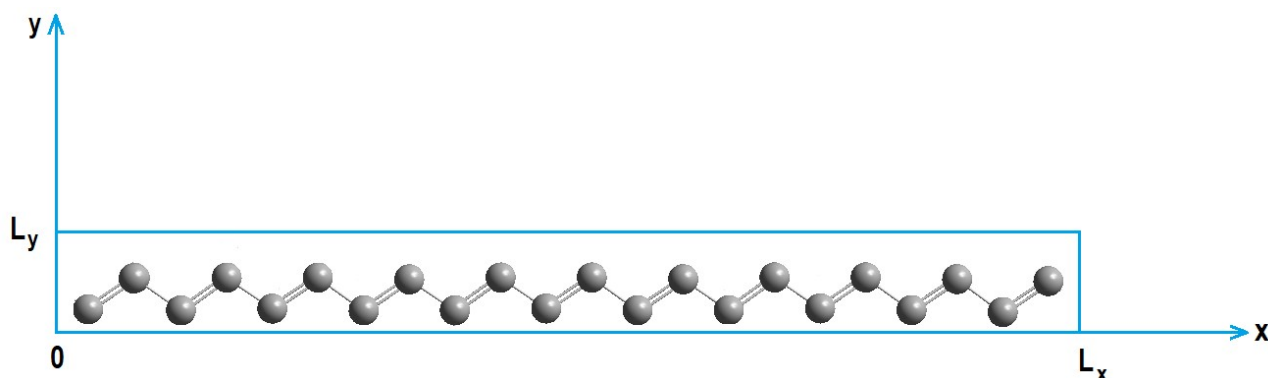


図 3. 二次元の箱に入った β -カロテンの炭素原子で構成される共役系の模式図

炭素原子で構成される共役系が二重結合に関して全てトランス配置になっていると仮定する。 π 電子は， $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ の二次元直方体の箱の中で動くものとする（図 3）。

- 5.7** 最高占有エネルギー準位と最低非占有エネルギー準位のエネルギーを J 単位で計算し，その二つの準位間で起きる電子遷移の波長を nm 単位で計算せよ。 17.0pt

- 5.8** この分子は実測において $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ の光を吸収する。これと整合する結果を得るためには， L_y の値を $3.0 \text{ \AA}$ に保つとすれば， L_x の値 ($\text{\AA}$ 単位) はいくらでなければならないか。（最高占有エネルギー準位と最低非占有エネルギー準位（HOMO と LUMO）の量子数 n_x と n_y は，問 5.7 と同じであると仮定する。） 12.0pt

**コンヤ, ニンジン, β -カロテン, ビタミン A, 免疫系, 視覚****5.1** (13.0 pt)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| ☐ a) i と ii | ☐ b) i と iii | ☐ c) i と iv | ☐ d) i と v |
| ☐ e) ii と iii | ☐ f) ii と iv | ☐ g) ii と v | ☐ h) iii と iv |
| ☐ j) iii と v | ☐ k) iv と v | | |

5.2 (13.0 pt)

計算過程：

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

計算過程：

5.7 (17.0 pt)

計算過程：



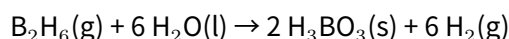
5.8 (12.0 pt)



星間旅行の熱力学

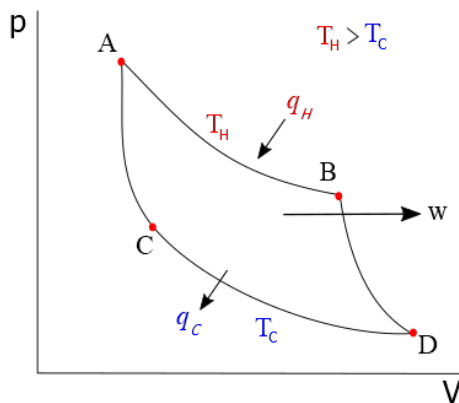
第1部

仮想宇宙において、未知量のジボランが以下の反応に関与する。



この仮想宇宙では、反応で得られた $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ は 300 K で完全に昇華すると仮定する。昇華に必要なエネルギーは、以下の理想的な熱機関から**一サイクル**で得られる仕事によって賄われる。この熱機関は、1 モルの単原子の理想気体が、以下の圧力 (p) - 体積 (V) 図で示されるサイクルを経るものである。

- A→B; 1000 K (T_H) の高温熱源から熱 250 J (q_H) を受け取る等温可逆膨張
- B→D; 断熱可逆膨張
- D→C; 300 K (T_C) の低温熱源に対して、ある熱量 (q_C) を放出する等温可逆圧縮
- C→A; 断熱可逆圧縮



熱の移動後に残ったエネルギーが仕事 (w) として得られる。また、 q_H 、 q_C は T_C 、 T_H と以下の関係にある。

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

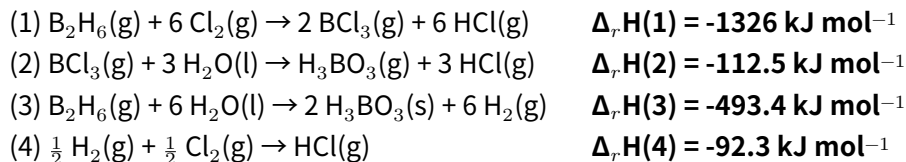
サイクルの効率は、サイクルで得られた仕事 (w) を吸収した熱量 (q_H) で割ることで求められる。

以下の反応の 300 K におけるエンタルピー変化は次のように与えられている。



Q6-2

Japanese (Japan)



6.1 300 K における H_3BO_3 のモル昇華エンタルピーを単位 kJ mol^{-1} で計算せよ。 5.0pt

6.2 反応 (2) と (4) の 300 K における $\Delta_r U$ (内部エネルギー) を単位 kJ mol^{-1} で計算せよ 12.0pt
(各反応において気体種は理想気体としてふるまうことを仮定せよ)。

6.3 この熱機関 1 サイクルで得られる仕事 ($|w|$) と低温熱源に放出される熱量を単位 J で計算せよ。 6.0pt

6.4 上記の熱機関の効率を計算せよ。 3.0pt

6.5 この熱機関の過程 $A \rightarrow B$ と $D \rightarrow C$ におけるエントロピー変化 (ΔS) を単位 J K^{-1} で計算せよ。 6.0pt

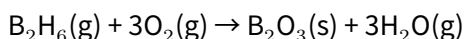
6.6 この熱機関の過程 $A \rightarrow B$ と $D \rightarrow C$ におけるギブズエネルギー変化 (ΔG) を計算せよ。 6.0pt

6.7 点 A と点 B における圧力の比を計算せよ (標準圧力は 1 bar とする)。 5.0pt

6.8 この問題で最初に掲げた反応によって、この熱機関 1 サイクルで生成する $\text{H}_2(\text{g})$ の物質量を単位 mol で計算せよ。 3.0pt

第二部

ジボランをロケット燃料として用いることで星間旅行を行うことができる。ジボランの燃焼は以下の反応式で示される。



100 L の密閉容器中で様々な温度でジボランの燃焼実験を行い、平衡に達したときの温度と物質量を測定した。

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol



Q6-3

Japanese (Japan)

すべての実験条件において、 $\text{O}_2(\text{g})$ の分圧は 1 bar で一定に保った。この仮想宇宙では $\Delta_r S^\circ$ と $\Delta_r H^\circ$ は温度に依存せず、 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ の標準モルエントロピーは圧力に依存せず、すべての気体種は理想気体として振舞い、各化学種が存在する相はすべての温度で同一であり、反応前後で更なる分解などが起こらないと仮定する。

6.9 8930 K と 9005 K における K_p (圧力基準の平衡定数) を **計算せよ**。 8.0pt

6.10 この反応の 8930 K と 9005 K における $\Delta_r G^\circ$ を単位 kJ mol^{-1} で **計算せよ**。
(K_p を求められていない場合は、 $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ を用いよ) 6.0pt

6.11 298 K におけるこの燃焼反応の $\Delta_r G^\circ$ (単位 kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (単位 kJ mol^{-1}), $\Delta_r S^\circ$ (単位 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) を **計算せよ**。
(K_p を求められていない場合は、 $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ を用いよ) 6.0pt

6.12 標準圧力 (1 bar) の下で、解答用紙の表中に与えられた温度でこの燃焼反応が熱力学的に有利かどうかを決定し、表中の正しい答えに **チェックを付けよ**。 8.0pt

6.13 以下の表中の数値を用いて、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) と S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) を **計算せよ**。
($\Delta_f H$ は生成エンタルピー、 S° は標準エントロピー)
(この燃焼反応の $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ が求められていない場合には、 $\Delta_r H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ を用いよ) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



星間旅行の熱力学

6.1 (5.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.2 (12.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.3 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ



6.4 (3.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.5 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.6 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ



6.7 (5.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.8 (3.0 pt)

計算過程を明記せよ



6.9 (8.0 pt)

計算過程を明記せよ



6.10 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ

6.11 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ

**6.12** (8.0 pt)

	熱力学的に有利	熱力学的に不利
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

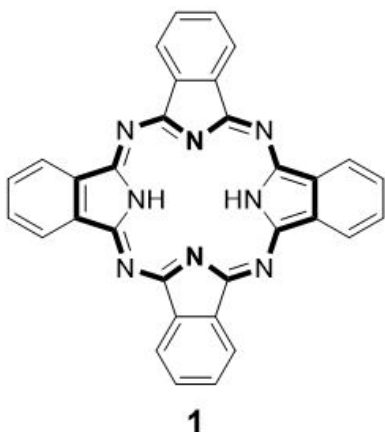
計算過程を明記せよ



Q7-1

Japanese (Japan)

フタロシアニン

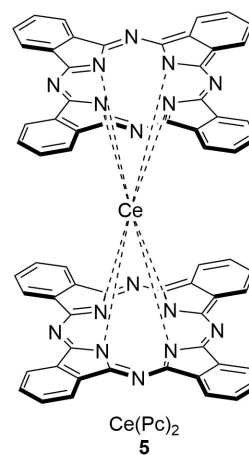
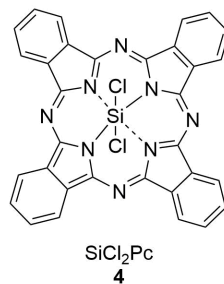
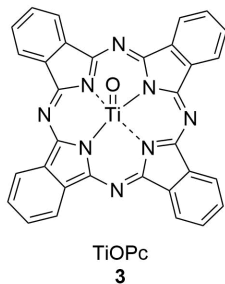
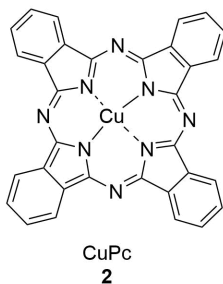


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

フタロシアニン (Pc) はギリシャ語で石油を意味する「ナフサ (naphtha)」と暗青色を意味する「シアニン (cyanine)」が語源である。トルコの科学者 Özer Bekaroğlu がトルコのフタロシアニン化学の開拓者とされている。

金属元素を含まないフタロシアニン (**1**, H_2Pc) は大きい平面状の大員環化合物であり、化学式は $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$ である。

7.1 上に示した化合物 **1** の H_2Pc 分子の太線の結合の部分には何個の π 電子があるか。 4.0pt





Q7-2

Japanese (Japan)

金属イオンを1つまたは2つ含む各種 Pc は金属フタロシアニン (MPc) とよばれ、上に示したようにそれぞれ異なる立体的構造をもつ。

7.2 解答用紙の表の該当する箇所に、化合物 2-5 の中心イオンの配位数を書き込め。 8.0pt

7.3 解答用紙の表の該当する箇所に、化合物 2, 3, および 5 の金属元素 (それぞれ Cu, Ti, および Ce) の酸化数を書き込め。 6.0pt

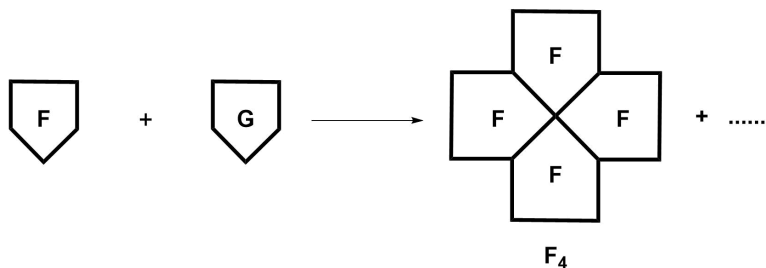
7.4 解答用紙の表の立体配置を示す欄に、該当する化合物 2-5 をその化合物番号で書き込め。 8.0pt

7.5 解答用紙の表の該当する箇所に、化合物 2-5 の磁性を示せ。 8.0pt
・常磁性に”p”, 反磁性に”d”の文字を用いよ。

7.6 化合物 4 のケイ素 (Si) イオンについて、基底状態における電子配置を書き、基底状態で各 2p 電子がもつすべての量子数を表に書き込め。 14.0pt

金属元素を含まないフタロシアニン (**1**, H_2Pc) は、一般にはフタロニトリルの環化四量化によって形成される。一方、異なる置換基をもつフタロシアニンは非対称フタロシアニンとよばれるが、異なる二種類のフタロニトリルの混合物を環化させることにより統計的確率に従って合成される。この方法には選択性がないので、生成物は可能性のあるすべての異性体の混合物となる。

7.7 フタロニトリル **F** と **G** を用いて環化したときに生じる可能性のあるすべての生成物を描け。もし異性体があれば、cis- または trans- の記号を付けて示せ。 19.0pt
・**F** と **G** は二種の異なる対称フタロニトリルである。
・生成物のうちの一つは下に示した **F₄** である。
・そのほかの生成物を、**F₄** と同様の形式に従って描け。



各種のフタロシアニンは、がんの光線力学治療 (PDT) において光増感剤として用いられる。それは可視光領域にモル吸光係数の大きい強い吸収をもつからである。PDT にはつぎのような三つの要素が必要となる。すなわち、**光増感剤**、**光**、**酸素**である。それぞれ個別には毒性がないが、一緒になると光化学反応を開始し、細胞毒性のある一重項酸素 (1O_2) を生じて、がん細胞を破壊する。



Q7-3

Japanese (Japan)

(多重度) $^1\text{O}_2$

- エネルギー準位の多重度は, $2S+1$ と定義されている。
- 二つの電子スピンの平行 ($\uparrow\uparrow$) ならば $S=1$ であり, 二つの電子スピンの反平行 ($\uparrow\downarrow$) ならば $S=0$ である。

- 7.8** 二酸素の一重項状態 ($^1\text{O}_2$) の最低エネルギーの 分子軌道 (MO) 準位図を描け。また, 結合次数を求めよ。計算過程も示せ。 12.0pt
- この状態の分子には不対電子はないものとする。

- 7.9** 三重項状態の二酸素を一重項状態に励起するのに必要な光の波長が 1270 nm であるとき, その遷移過程に必要な エネルギー (単位 kJ/mol) を求めよ。計算過程も示せ。 6.0pt



フタロシアニン

7.1 (4.0 pt)

H_2Pc 中の π 電子の数：

7.2 (8.0 pt)

中心イオン	銅イオン	チタンイオン	ケイ素イオン	セリウムイオン
配位数				

7.3 (6.0 pt)

化合物番号	2	3	5
金属元素の酸化数			

7.4 (8.0 pt)

立体配置	化合物
八面体	
正四角柱	
正四角錐	
平面正四角形	

7.5 (8.0 pt)

化合物	磁性
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

生成物：



A7-4
Japanese (Japan)

7.8 (12.0 pt)

分子軌道準位図：

結合次数：

7.9 (6.0 pt)

計算過程を明記せよ：

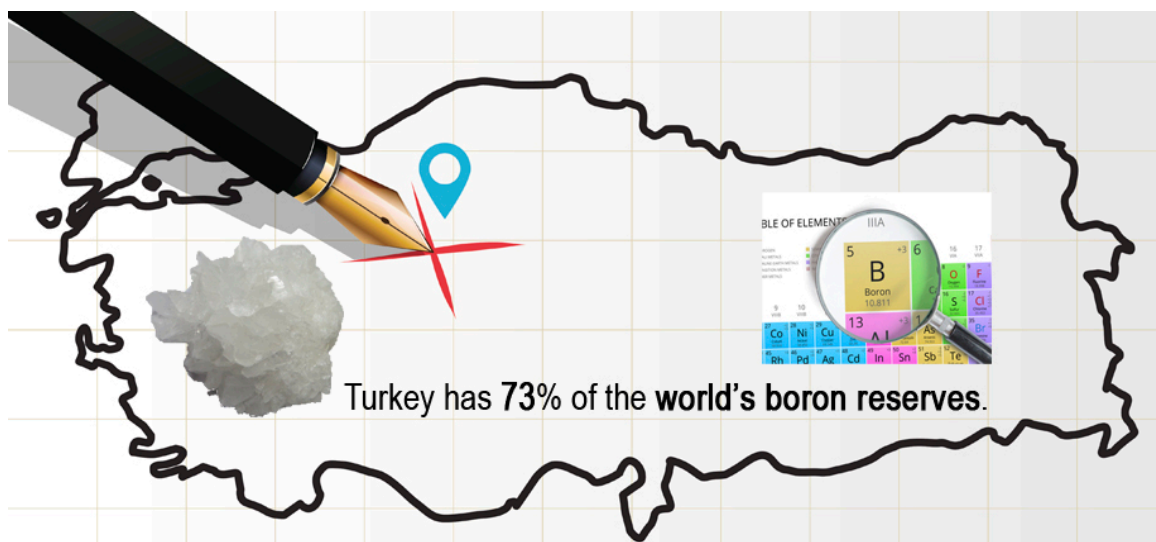
エネルギー = kJ/mol



Q8-1

Japanese (Japan)

ホウ素化合物と水素の貯蔵



水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) とアンモニアボラン (BNH_6) は、化学的な過程によって水素が貯蔵できる物質として、最もよく研究されている物質である。この問題では、ホウ素の化学とホウ素化合物の水素貯蔵物質としての利用について探究する。

ホウ砂 (ほうしゃ, Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、トルコの鉱山会社 ETI によって生産されているホウ素の鉱物である。 NaBH_4 は、二酸化ケイ素 (シリカ) の存在下、無水ホウ砂と金属ナトリウムの高圧水素下 700°C での反応 (パイヤー法) によって合成される。この製造プロセスでは、すべての水素は NaBH_4 に貯蔵される。一方、アンモニアボラン (BNH_6) は、乾燥テトラヒドロフラン (THF) 中 40°C での NaBH_4 と硫酸アンモニウムの反応によって、合成される。

(ヒント: BNH_6 の合成では、副生成物の一つとして可燃性の気体が生成するので、反応は換気効率の良いドラフトチャンバーの中で行わなければならない。)

NaBH_4 はイオン性の化合物であるが、 BNH_6 はルイス酸とルイス塩基の付加体である。

8.1 無水ホウ砂からの NaBH_4 の合成について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 3.0pt

8.2 NaBH_4 からのアンモニアボランの合成について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 3.0pt

8.3 BH_4^- イオンと BNH_6 分子の立体構造を描け。 4.0pt

8.4 NaBH_4 と BNH_6 の水素含有量を質量パーセント (wt%) で計算せよ。 4.0pt

この両物質に蓄えられた水素は、適切な触媒の存在下、室温での水との反応によって取り出すことができる。 1 mol の NaBH_4 と BNH_6 は、水との反応でそれぞれ 4 mol と 3 mol の水素ガスが放出し、このとき B-O 結合



Q8-2

Japanese (Japan)

を含むメタホウ酸イオンが生成する。

- 8.5** NaBH_4 と BNH_6 の水との反応について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 4.0pt

最も単純な構造をもつ安定なホウ酸化合物の一つに、三酸化二ホウ素 (B_2O_3) がある。B-O 結合を含み環状構造をもつ $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ のような分子量の大きいホウ酸イオンも生成する。 B_2O_3 は酸性の化合物なので、容易に水と反応し、ホウ酸 (H_3BO_3) を生じる。一方、高温高圧下での B_2O_3 とアンモニアの反応では、窒化ホウ素が生成する。窒化ホウ素は、B と N が交互に並んだグラファイト様の平らな二次元シート状構造をもつ。

- 8.6** ホウ酸と窒化ホウ素の合成について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 4.0pt

- 8.7** $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 、ホウ酸、および二次元シート状の窒化ホウ素の分子構造を書け。 6.0pt
ヒント：窒化ホウ素の構造を描く際には、少なくとも 10 個の B 原子を示せ。

さらに、B-H 化合物も重要なホウ素化合物の一つである。最も単純で安定なボランはジボラン (B_2H_6) で、ジボランの熱分解によって、より分子量の大きいボランをつくることができる。ジボランは、ハロゲン化ホウ素とヒドリド源のメタセシス反応によって、合成することができる。

- 8.8** BF_3 と LiBH_4 の反応によるジボランの合成について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 3.0pt
ヒント：生成物はどちらもホウ素化合物である。

- 8.9** ジボランの立体構造を描け。 2.0pt
ヒント：分子内に B-B 結合は存在しない。

BH_3 (ボラン) は不安定で反応性の高い分子である。したがって、通常の条件下では BH_3 として単離することはできない。しかし、一酸化炭素と反応させ、ボラン付加体の一つであるボランカルボニル (BH_3CO) とすることによって、安定化することができる。

- 8.10** BH_3CO 分子のルイス点電子式を、形式電荷を添えて描け。 3.0pt

- 8.11** 解答用紙に与えられている文の中で、 BH_3 と CO の間の結合生成の際に、CO 分子の C-O 結合について観測される事柄を記述したものはどれか。正しいものにチェックを入れよ。 2.0pt

ボラジンは、単結合と二重結合で繋がった環状の B-N 単位とそれに結合する水素原子からなり、 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ の分子式で表され、ベンゼンと等構造的である。ボラジンは、二段階の反応により合成できる。すなわち、まず、塩化アンモニウムと三塩化ホウ素の反応によって、対称に 3 置換されたボラジンの塩素化物 ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) を合成し、つづいてこの $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ を THF 中で LiBH_4 によって還元して、ボラジンを得る。

- 8.12** テトラヒドロフラン (THF) 中で塩化アンモニウムと三塩化ホウ素からボラジンを二段階で合成する反応について、物質収支のとれた化学反応式を書け。 4.0pt
ヒント：THF は、生成物の一つをルイス酸-塩基付加体を生成することによって安定化する。



Q8-3

Japanese (Japan)

8.13 ボラジンと、対称に3置換された塩素化ボラジンの分子構造を描け。

4.0pt

触媒は、エネルギーの低い経路を通して反応を進行させることによって、反応を加速する物質である。触媒の活性は触媒回転頻度 (TOF) によって決定される。TOF は、通常、生成物の物質量を触媒の物質量と時間で割ることによって計算される ($\text{TOF} = \text{生成物の物質量} / (\text{触媒の物質量} \times \text{時間})$)。BNH₆ を CuPt/C 触媒 (活性炭に担持された 8.2 wt% の Pt を含む CuPt 合金のナノ粒子) を用いる典型的な条件で加水分解した。10.0 mL の水中で、100.0 mM の BNH₆ を 5.0 mg の CuPt/C 触媒を用いて加水分解したところ、5 分間で 67.25 mL の水素が生成した。

8.14 上に示した BNH₆ の水との反応が標準条件下 (1 atm, 273.15 K) で行われたとし、発生した水素の体積を用いて、CuPt/C 触媒中の **Pt 原子だけについて** TOF (min⁻¹) を計算せよ。

4.0pt

合成した Cu_xPt_y 合金ナノ粒子 (下付の x と y は、それぞれの原子のモル% を示す。) についての詳細な構造解析の結果、Pt 原子は面心立方 (fcc) の単位格子を形成し、単位格子の面の中心にある Pt 原子が Cu 原子によって置き換えられ、Cu_xPt_y という置換型合金ナノ粒子を形成していることがわかった。この情報をもとに以下の問に答えよ。

8.15 合金ナノ粒子の組成を、Cu_xPt_y の x と y を求めることによって決定せよ。

2.0pt

8.16 合金ナノ粒子 Cu_xPt_y の結晶単位格子の構造について、単位格子中の原子の位置を示して描け。

2.0pt

8.17 上で用いた合金とは別に、Cu₂Pt₁ の組成をもつ合金がある。この合金も 1 辺の長さが 380 pm の fcc 単位格子をもつと仮定し、その格子内の原子の位置を Cu と Pt がランダムに占めるものと仮定して、この合金の密度を g/cm³ 単位で計算せよ。

4.0pt



ホウ素化合物と水素の貯蔵

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	ホウ酸	窒化ホウ素



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ BH_3 から CO への π -逆供与があるので，長くなる。
- ☐ CO が BH_3 に π -結合電子対を供与するので，長くなる。
- ☐ CO は BH_3 に 主として非結合電子対を供与するので，変化しないか，または少ししか変化しない。
- ☐ CO が BH_3 に π^* -反結合電子対を供与するので，短くなる。

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



重金属イオンの定量

工場の排水槽中の重金属イオンを定量するために、298 Kにおいて以下の手順で分析を行った。

手順 1) 排水槽の異なる 5 か所からそれぞれ 10 mL の試料を採取し、100 mL のビーカー中で混合し、マグネチックスターラーを用いて 5 分間攪拌した。

手順 2) 100 mL のビーカーから 10 mL の試料溶液を採取し、攪拌しながら 142 mg の Na_2SO_4 を加え、図 1a に示す三電極セルに移した。この電気化学セルでは、Pt 線、Ag/AgCl (3 M KCl)、Pt 箔がそれぞれ作用極、参照極、対極として働く。

手順 3) これらの電極をポテンシオスタットに接続し、図 1b (水平な線) に示すように、一定電圧 $-0.50\text{ V vs. Ag/AgCl}$ を 14 分間作用させた。起こると予想される電気化学反応は 14 分間あれば十分に完了するものと仮定する。

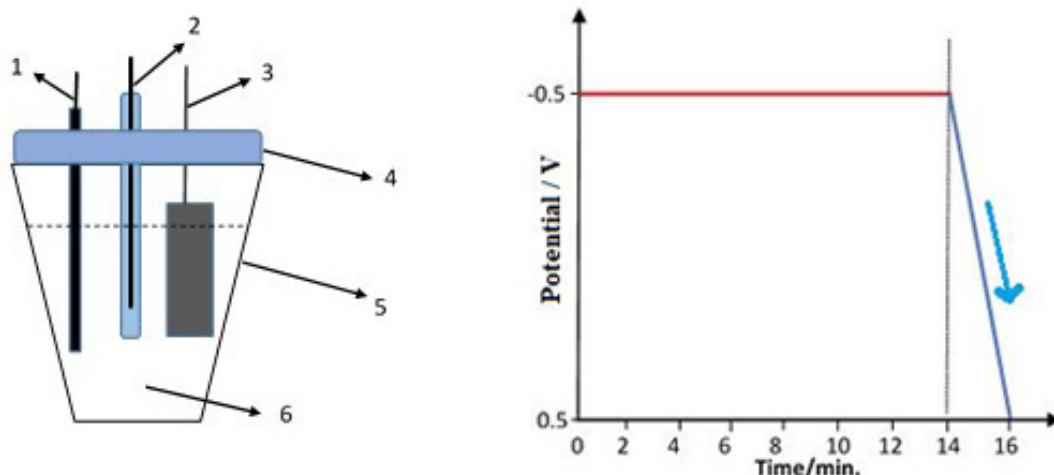


図 1. a) (左) 電気化学セル 1) 作用極 (Pt 線), 2) 参照極 (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) 対極 (Pt 箔), 4) セルの栓, 5) 電気化学セルの容器, 6) 10 mL の試料溶液. b) (右) 作用極の電位の時間変化。y 軸: 電位/V vs Ag/AgCl, x 軸: 時間/分。

手順 4) 電極を蒸留水ですすぎ、10 mL の $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液が入っている別の電気化学セルに移し、図 1b (負の傾きを持つ 2 分間の直線) に示すように -0.50 と $+0.50\text{ V}$ の間で電位を走査した。この手順における電流 – 電位データを図 2a に示す。この曲線はトルコの最高峰であるアララト山の絶景 (図 2b) に似ている。

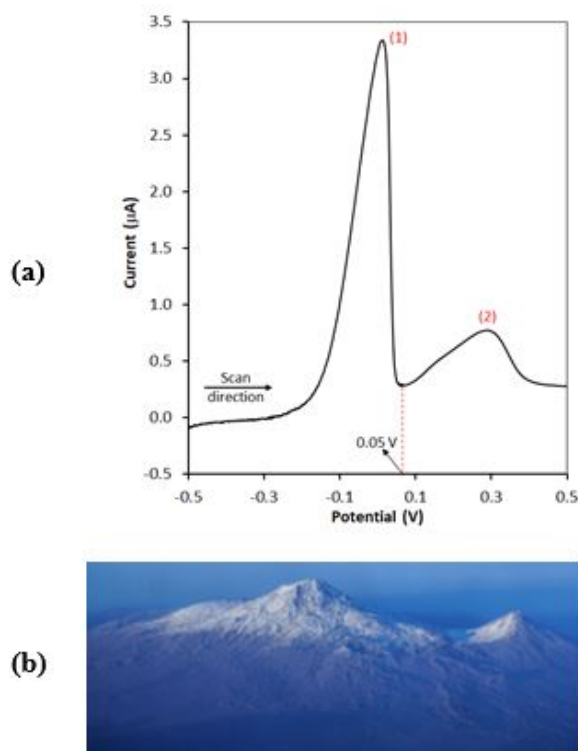


図 2. a) 図 1b の水平な線で示したように、10 mL の試料溶液に定電位 -0.50 V を作用させた後に、 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で作用極の電位の走査を行った際の、電流と電位の関係。y 軸: 電流/ μA , x 軸: 電位/V vs Ag/AgCl, b) 大アララト山と小アララト山の眺望

手順 5) 手順 1 で調製した溶液から別の 10 mL の試料溶液を採取し、手順 2 と 3 を同様に行った。電極を蒸留水ですすぎ、10 mL の $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液に漬けた。その後、作用極の電位を $+0.05\text{ V}$ で 14 分間一定に保った。起こると予想される電気化学反応は 14 分間あれば十分に完了すると仮定する。

手順 6) 手順 5 の終了後にセル中の溶液を適切なオープンに入れて、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で乾燥固体が得られるまで蒸発乾燥させた。

手順 7) 5 mL のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA, H_4Y) (図 3) 溶液を手順 6 で得られた固体に加え、固体が溶解するまで振とうした。この EDTA 溶液は、1 mL 当たり 3.85 mg の BaCO_3 と定量的に反応することが分かっている。その後、溶液の pH を 10.0 に調整した。過剰の EDTA を標準 $0.0010\text{ M Ni(NO}_3)_2$ 溶液で滴定したところ、滴定点での $\text{Ni(NO}_3)_2$ 溶液の消費量は 95.60 mL であった。

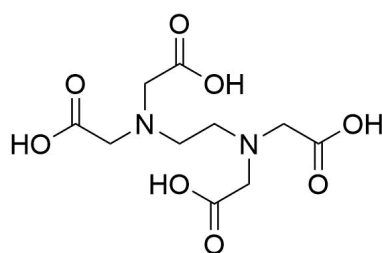


図 3. EDTA (H_4Y) の構造式



Q9-3

Japanese (Japan)

- H_2S で飽和した水中の平衡濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は 0.1 M である。
- 溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- 酸解離定数 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

反応	E°/V (298 K の値)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1 図 2a 中のピーク 1 と 2 の帰属として正しいと考えられるものはどれか。解答用紙の正しい欄にチェックを付けよ。 5.0pt

9.2 図 1b の最初の段階 (水平な線) で -0.5 V の代わりに -1.2 V の電位を印加したら何が起これと予想されるか。解答用紙の正しい欄にチェックを付けよ。 5.0pt

9.3 図 2a に示された 298 K における電位走査速度を mV/s の単位で計算せよ。 8.0pt

以下の電池の電位は 0.437 V である。

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0.92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl} (\text{飽和}) | \text{Ag}$

9.4 298 K における半電池 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ の標準電極電位の値 (単位 V) を計算せよ。 16.0pt
注意：計算過程は全て明記せよ。

9.5 分析中の手順 5 の目的は何か。解答用紙の適切な欄のすべてにチェックを付けよ。 5.0pt

9.6 手順 7 の錯形成及び逆滴定に対応する全イオン反応式を記せ。 6.0pt

9.7 工場排水中の Ni^{2+} 濃度を mg/L の単位で計算せよ。 25.0pt
注意：計算過程は全て明記せよ。

9.8 H_2S 気体を飽和溶解するまで吹き込むことによって、手順 5 で得られた溶液中の Ni^{2+} イオンが沈殿を形成し始める pH の最小値を計算せよ。もし問 9.7 の答えが得られていないのであれば、この問では、試料溶液中の Ni^{2+} 濃度として 20 mg/L を用いよ。 30.0pt
注意：計算過程は全て明記せよ。



重金属イオンの定量

9.1 (5.0 pt)

- ☐ ピーク 1: Ni の電気化学的還元/ Peak 2: Cu の電気化学的還元
- ☐ ピーク 1: Cu の電気化学的還元/ Peak 2: Ni の電気化学的還元
- ☐ ピーク 1: Ni の電気化学的還元/ Peak 2: Cu の電気化学的酸化
- ☐ ピーク 1: Ni の電気化学的酸化/ Peak 2: Cu の電気化学的酸化
- ☐ ピーク 1: Cu の電気化学的酸化/ Peak 2: Ni の電気化学的酸化

9.2 (5.0 pt)

- ☐ NO の発生
- ☐ NO₂ の発生
- ☐ 窒素の発生
- ☐ 酸素の発生
- ☐ 水素の発生

9.3 (8.0 pt)

計算過程を明記せよ

走査速度 = mV/s



9.4 (16.0 pt)

計算過程を明記せよ

標準電極電位 = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Ni-Cu 合金膜による Pt 線の修飾
- ☐ Ni 膜による Pt 線の修飾
- ☐ Cu と Ni で修飾された Pt 線から溶液中への, Cu と Ni 両方の電気化学的溶解
- ☐ Cu と Ni で修飾された Pt 線から溶液中への, Cu の電気化学的溶解
- ☐ Cu と Ni で修飾された Pt 線から溶液中への, Ni の電気化学的溶解

9.6 (6.0 pt)

錯形成

逆滴定



9.7 (25.0 pt)

計算過程を明記せよ

Ni²⁺ 濃度: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

計算過程を明記せよ

pH の最小値: