

Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Name:

Code:

解答にあたって

- それぞれの解答用紙の上部の所定の欄に名前と受験番号を記入すること。
- この試験は8問からなり、問題冊子は49ページある。
- 解答時間は5時間である。**START**の合図で試験を開始せよ。
- 与えられたボールペンと電卓だけを使うこと。
- すべての解答は、所定の解答欄に書くこと。それ以外の場所に書いた解答は採点されない。下書きには解答用紙の裏面を使うこともできる。
- 必要ならば途中の計算式も所定の解答欄に書くこと。計算過程が示されたときのみ、正しい解答に対して満点が与えられる。
- 試験が終了したら、解答を書いた問題用紙を所定の封筒に入れること。自分で封を閉じてはならない。
- 「**STOP**」の合図があったら、すぐに解答をやめること。
- 試験監督者の許可があるまで席を立たないこと。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができる。

Name:

Code:

物理定数と公式

アボガドロ定数、 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ボルツマン定数、 $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

気体定数、 $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

光速、 $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

プランク定数、 $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

電子の質量、 $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

標準圧力、 $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

大気圧、 $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

0 °C、273.15 K

1 ナノメートル (nm) = 10^{-9} m

1 ピコメートル (pm) = 10^{-12} m

円の方程式、 $x^2 + y^2 = r^2$

円の面積、 πr^2

円周の長さ、 $2\pi r$

球の体積、 $4\pi r^3/3$

球の表面積、 $4\pi r^2$

ブラッグの法則 : $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code:

1	1	1.00794 H 0.28	2	4	9.01218 Be	18	2	4.00260 He 1.40																												
1	3	6.941 Li	4	9.01218 Be	10	10	18.9984 F 0.64	17	9	15.9994 O 0.66																										
2	11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg	13	13	26.9815 Al	14	14	28.0855 Si	15	15	30.9738 P	16	16	32.066 S	17	17	35.4527 Cl	18	18	39.948 Ar														
3	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	21	44.9559 Sc	22	47.867 Ti	23	50.9415 V	24	51.9961 Cr	25	54.9381 Mn	26	55.845 Fe	27	58.9332 Co	28	58.6934 Ni	29	63.546 Cu	30	65.39 Zn	31	69.723 Ga	32	72.61 Ge	33	74.9216 As	34	78.96 Se	35	79.904 Br	36	83.80 Kr
4	37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	39	88.9059 Y	40	91.224 Zr	41	92.9064 Nb	42	95.94 Mo	43	(97.905) Tc	44	101.07 Ru	45	102.906 Rh	46	106.42 Pd	47	107.868 Ag	48	112.41 Cd	49	114.818 In	50	118.710 Sn	51	121.760 Sb	52	127.60 Te	53	126.904 I	54	131.29 Xe
5	55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	57-71	La-Lu	72	178.49 Hf	73	180.948 Ta	74	183.84 W	75	186.207 Re	76	190.23 Os	77	192.217 Ir	78	195.08 Pt	79	196.967 Au	80	200.59 Hg	81	204.383 Tl	82	207.2 Pb	83	208.980 Bi	84	208.98 Po	85	209.99 At	86	(222.02) Rn
6	87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra	89-103	Ac-Lr	104	(261.11) Rf	105	(262.11) Db	106	(263.12) Sg	107	(262.12) Bh	108	(265) Hs	109	(266) Mt	110	(271) Ds	111	(272) Rg	112	(285) Cn	113	(284) Uut	114	(289) Fl	115	(288) Uup	116	(292) Lv	117	(294) Uus	118	(294) Uuo
7	89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr	104	(260.1) Lr	105	(260.1) Lr		

原子番号 →
原子量
元素記号
共有結合半径、A

1	1.00794 H 0.28
---	----------------------

57	138.906 La	58	140.115 Ce	59	140.908 Pr	60	144.24 Nd	61	(144.91) Pm	62	150.36 Sm	63	151.965 Eu	64	157.25 Gd	65	158.925 Tb	66	162.50 Dy	67	164.930 Ho	68	167.26 Er	69	168.934 Tm	70	173.04 Yb	71	174.04 Lu
89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr

Name:

Code:

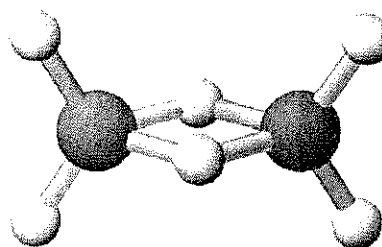
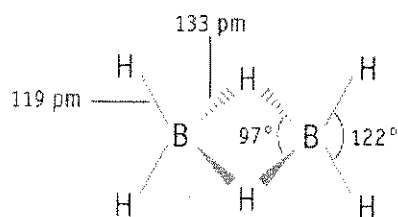
問題 1

全体の7.5%

a-i	a-ii	a-iii	b	c	問題 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. 水素化ホウ素および他のホウ素化合物

水素化ホウ素の化学はAlfred Stock (1876-1946)によって最初に確立された。一般的に分子式 B_xH_y で表される20種以上の中性的水素化ホウ素分子の性質が調べられた。もっとも簡単な水素化ホウ素は B_2H_6 で表されるジボランである。



i. 下記のデータを使って水素化ホウ素化合物 A および B の分子式をそれぞれ導き出せ。

物質	25 °C, 1 気圧での物質の状態	ホウ素の質量%	モル質量 (g/mol)
A	液体	83.1	65.1
B	固体	88.5	122.2

A = _____

B = _____

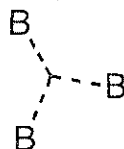
Name:

Code:

ii. William Lipscombは1976年にノーベル化学賞を「化学結合の問題に着目したボラン類の構造研究」で受賞した。Lipscombは、すべての水素化ボウ素において各ボウ素原子は通常2電子結合の状態にある水素との結合(B-H結合)を少なくとも1つもつことを明らかにした。しかし、残る結合には様々なタイプがあり、Lipscombはいろいろ研究した結果、水素化ボウ素の構造を数列 $styx$ で表す方法を開発した。ここで、 $styx$ は:

s = 1分子中のB-H-B架橋の数

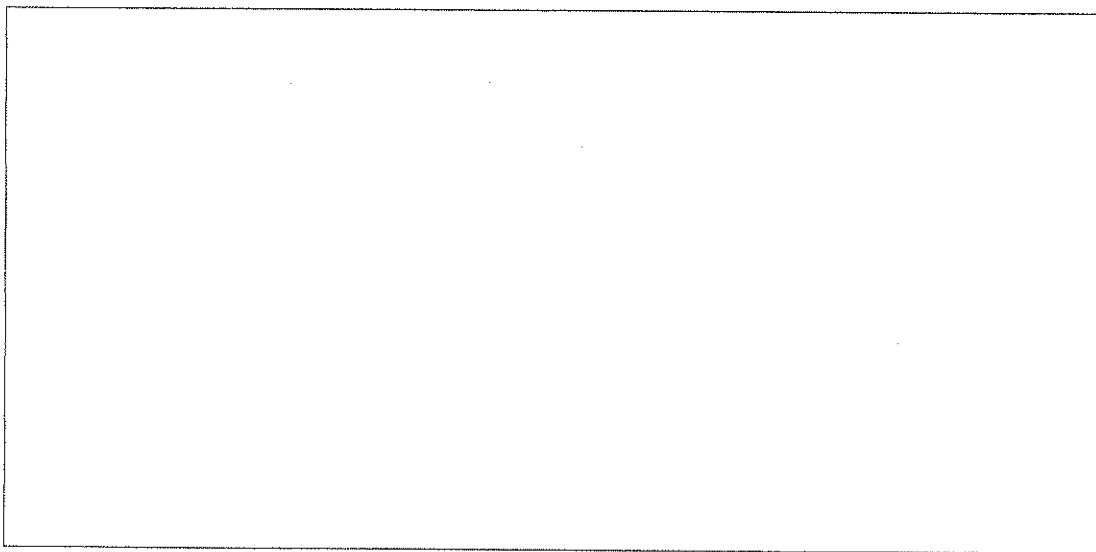
t = 1分子中の三中心BBB結合の数



y = 1分子中の二中心BB結合の数

x = 1分子中のBH₂基の数

B₂H₆の $styx$ 数は2002である。 $styx$ 数4012であるテトラボランB₄H₁₀の考えられる構造を1つ描け。



Name:

Code:

iii. ホウ素、炭素、塩素、酸素からなるホウ素化合物 (B_4CCl_6O) がある。そのスペクトルから、この分子には正四面体と平面三角形の2種類の結合様式を持つホウ素原子が含まれており、その比は1 : 3であることが示された。同時に、スペクトルからCO三重結合が含まれていることも分かった。 B_4CCl_6O で示されるホウ素化合物の可能な立体構造を描け。

構造：

Name:

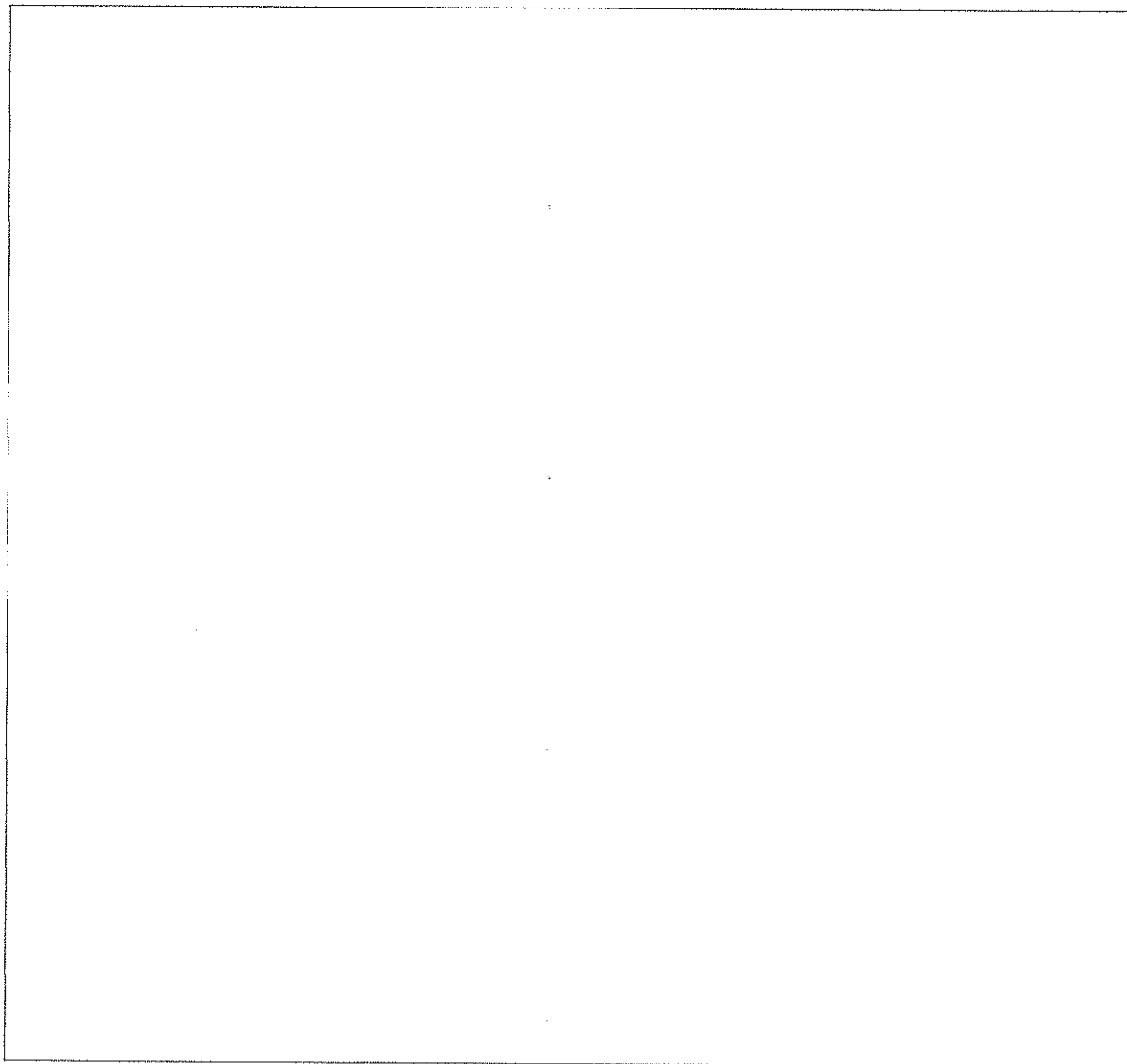
Code:

b. ホウ素化合物の熱力学

次に示されるデータを用いて $B_2Cl_4(g)$ のB-B 単結合の解離エンタルピーを計算せよ。

結合	結合解離エンタルピー (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

化合物	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

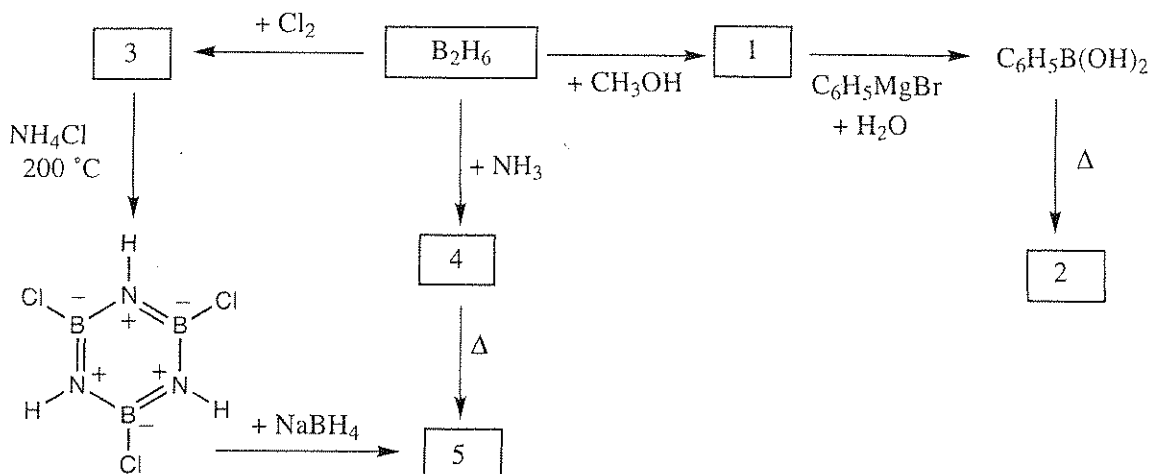


Name:

Code:

c. ジボランの化学

下記のスキームの空欄にあてはまる構造を描け。各々番号が与えられた化合物はホウ素化合物である。



注意：

- 化合物 **5** の沸点は $55\text{ }^\circ\text{C}$ である。
- すべての反応には過剰の試薬を使っている。
- 0.312 g の化合物 **2** をベンゼン 25.0 g に溶解させた溶液の凝固点降下は $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ であった。ベンゼンのモル凝固点降下は $5.12\text{ }^\circ\text{C/mol}$ である。

Name:

Code:

番号	化合物の分子構造
1	
2	
3	
4	
5	

問題 2

全体の7.8%

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	問題 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

白金(II)化合物、異性体、*Trans* 効果

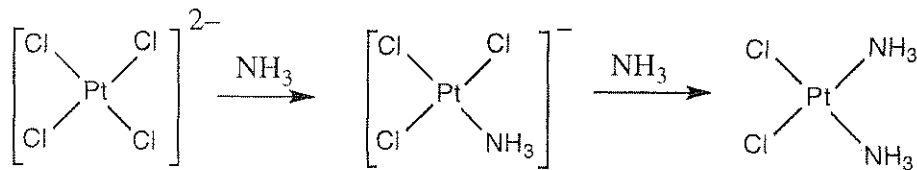
白金と他の 10 族金属は平面四角形型の錯体を形成する。これらの錯体の反応の機構については広く研究されてきている。例えば、これらの錯体の置換反応は立体化学を保持して進むことが知られている。



また、配位子 X の Y による置換の速さが X に対して *trans* の位置の配位子 (この場合は配位子 T) の性質に依存することもまた知られている。これは *trans* 効果として知られている。配位子 T が次のリスト中の分子やイオンであるとき、トランス位における置換反応速度は左から右に行くに従って小さくなる。



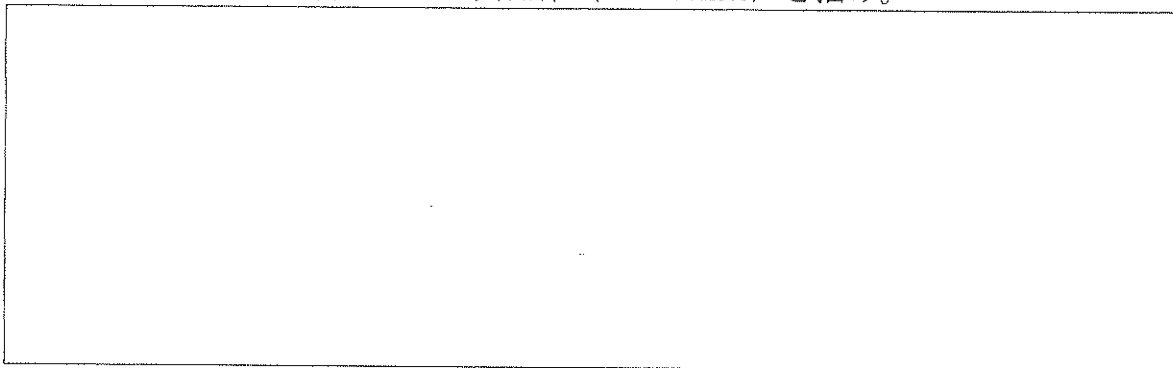
cis-および *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ の合成法は *trans* 効果に依存する。一般に cisplatin と呼ばれるガンの化学療法薬である *cis*-異性体の調製では、K₂PtCl₄ とアンモニアとを反応させる。



Name:

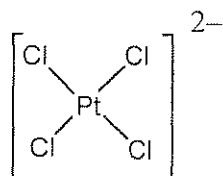
Code:

i. 化学式 $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (py = ピリジン、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)で表される平面四角形型の白金(II)化合物が取り得る全ての異性体 (stereoisomer) を描け。

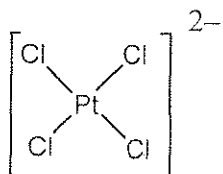


ii. PtCl_4^{2-} 、アンモニア (NH_3)、および亜硝酸イオン (NO_2^-) の試薬を用いて、水溶液中で $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ の異性体 (stereoisomer) を調製する反応を示す反応スキームをそれぞれ描け。もし中間体があれば、それを含んだ反応スキームとすること。反応は *trans* 効果によって速度論的に支配される。

cis-異性体:



trans-異性体:



Name:

Code:

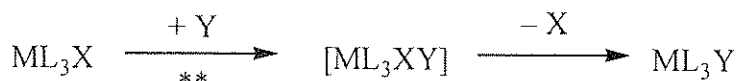
b. 平面四角形型錯体の置換反応の速度論研究

平面四角形型錯体での配位子XのYによる置換反応

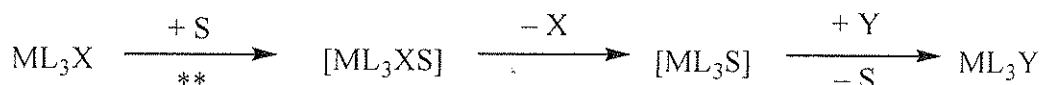


は次の2つの経路のいずれか、またはその両方で起こりうる。

- **直接置換**：入ってくる配位子Yが中心金属に結合し、五配位錯体を形成後、直ちに配位子Xを脱離させて生成物 ML_3Y を与える。

** = 律速段階, 反応速度定数 = k_Y

- **溶媒が補助する置換**：溶媒分子Sが中心金属に結合して ML_3XS を生成し、Xを脱離して ML_3S を与える。Yは直ちにSと交換して ML_3Y を与える。

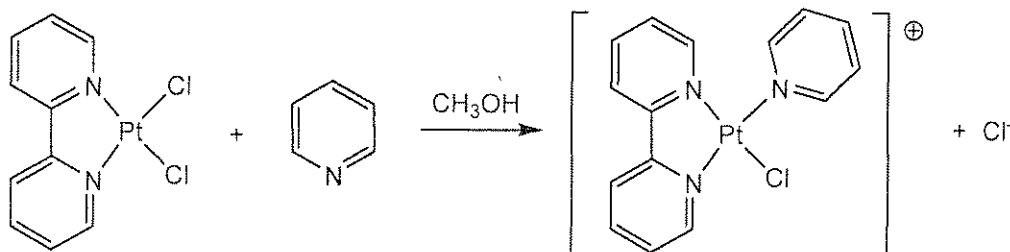
** = 律速段階, 反応速度定数 = k_S

このような置換反応全体の速度式は次のようになる。

$$\text{反応速度} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

ここで、 $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ とすると、反応速度 = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ となる。

k_S と k_Y の値は用いた反応物と溶媒に依存する。その一つの例として平面四角形型白金(II)錯体 $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ のCl配位子の、ピリジン($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)による置換がある。(上記の ML_3X についての反応機構は ML_2X_2 にも適用される。)



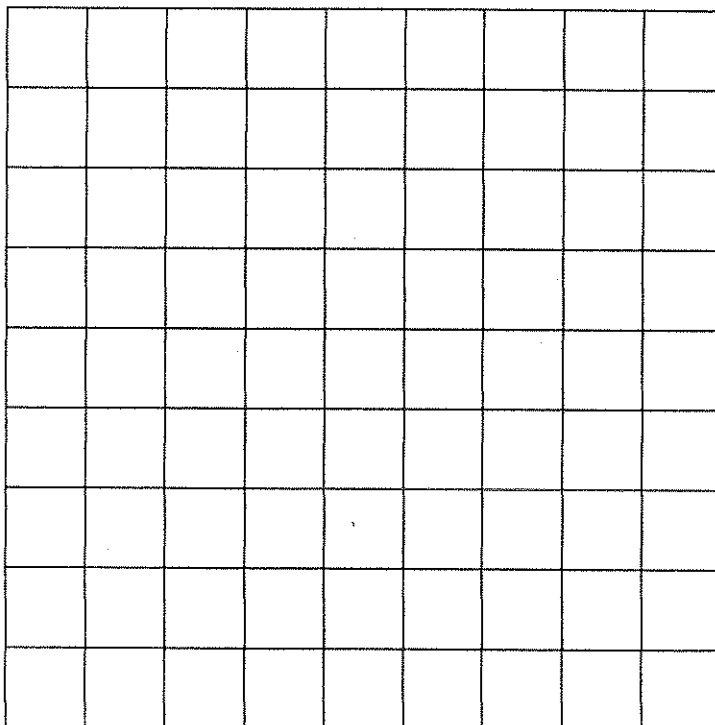
[ピリジン] \gg 白金錯体の濃度、のとき、25°C、メタノール中での反応のデータが下の表に示されている。

Name:

Code:

ピリジンの濃度(mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. k_s と k_y の値を計算せよ。各定数に適切な単位をつけよ。
必要であれば下記のマス目状に線の引かれた枠を使ってもよい。



Name:

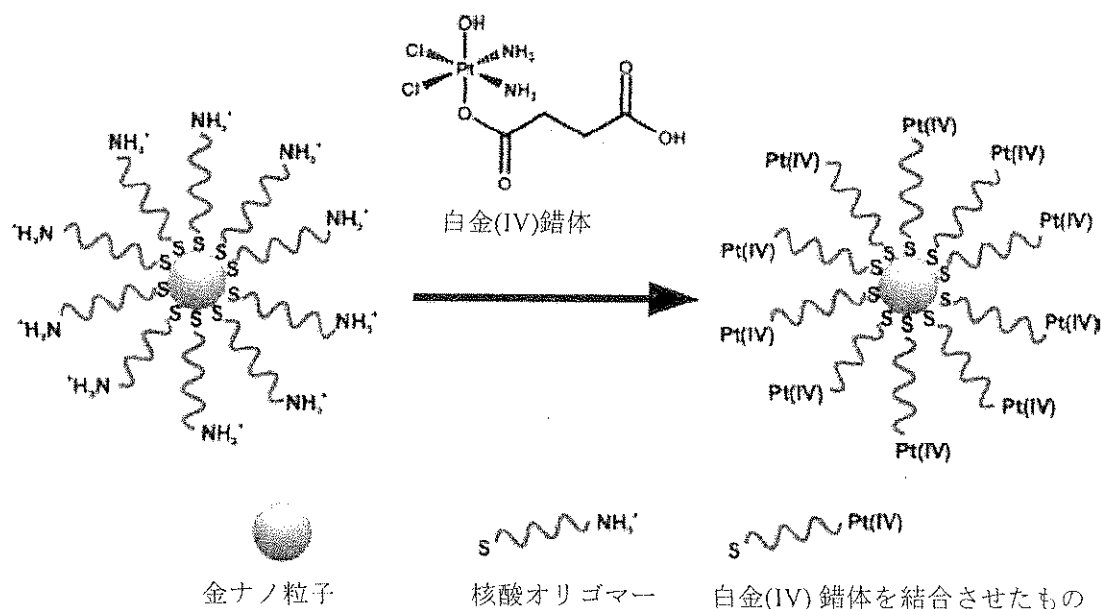
Code:

ii. [ピリジン]=0.10 mol/L のとき、下記の記述のうち正しいものはどれか？(正しい答えの隣の欄に印をつけよ)

	ピリジンの入った生成物の大部分は溶媒が補助する置換(k_S)経路で生成する
	ピリジンの入った生成物の大部分は直接置換(k_Y)経路で生成する
	生成物は両方の経路で大体同じくらいの量生成する
	2つの経路により生成する生成物の相対的な量については結論を出せない

c. 化学療法剤

MITのLippard教授のグループはcisplatinをよりガン細胞に効かせる研究を行っており、核酸オリゴマーを介して白金(IV)錯体を金ナノ粒子に結合させた。



実験では直径 13 nm の金ナノ粒子を用いている。それぞれのナノ粒子には 90 個の核酸オリゴマーが結合しており、そのうちの 98% に白金(IV)錯体が結合していた。白金(IV)ナノ粒子を細胞に作用させるのに用いた反応容器の容積を 1.0 mL、溶液の濃度を白金に関して 1.0×10^{-6} M と仮定せよ。この実験に用いられた金と白金の重量を計算せよ。(金の密度 = 19.3 g/cm^3)

Name:

Code:

白金の重量

金の重量

Name:

Code:

問題 3

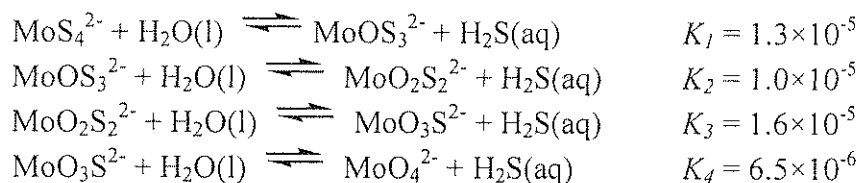
全体の 7.5 %

a	b	c-i	c-ii	問題 3	
4	12	6	12	34	7.5%

チオモリブデン酸イオンは、モリブデン酸イオン MoO_4^{2-} の酸素原子を硫黄原子で置換することで得られる。自然界では、チオモリブデン酸イオンは黒海の深層水などに存在し、そこでは生物による硫酸塩還元で H_2S が生成する。

モリブデン酸イオンからチオモリブデン酸イオンへの変換は、Mo を沈殿化させるために海水中に溶けている Mo の急速な減少を引き起こし、生命にとっての必須微量元素である Mo を海水から枯渇させる。

希薄水溶液中でのモリブデン酸イオンとチオモリブデン酸イオンの相対濃度は、以下の平衡反応によって決定される：



- a. 平衡状態で MoO_4^{2-} の濃度が 1×10^{-7} M、溶液中の H_2S の濃度 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ が 1×10^{-6} M のとき、 MoS_4^{2-} の濃度を求めよ。

Name:

Code:

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 MoOS_3^{2-} 、 MoS_4^{2-} を含む水溶液は、可視光領域の 395 nm と 468 nm に吸収極大を持つ。その他のイオンと H_2S については、可視光領域の吸収は無視できるほど小さい。これら 2 つの波長について、モル吸光係数 (ϵ) は以下の表のようになっている：

	468 nm での ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹	395 nm での ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. 平衡状態にない MoS_4^{2-} 、 MoOS_3^{2-} 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ を含む水溶液を想定する。Mo を含んだ化学種は上記以外に系中に存在しないものとする。Mo を含んだ全ての化学種の濃度の合計は $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ であった。10.0 cm の分光光度計用のセルでこの溶液の吸光度を測定したところ、吸光度は 468 nm で 0.365、395 nm で 0.213 であった。含まれる 3 つの Mo を含む陰イオンそれぞれについて、濃度を計算せよ。

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Name:

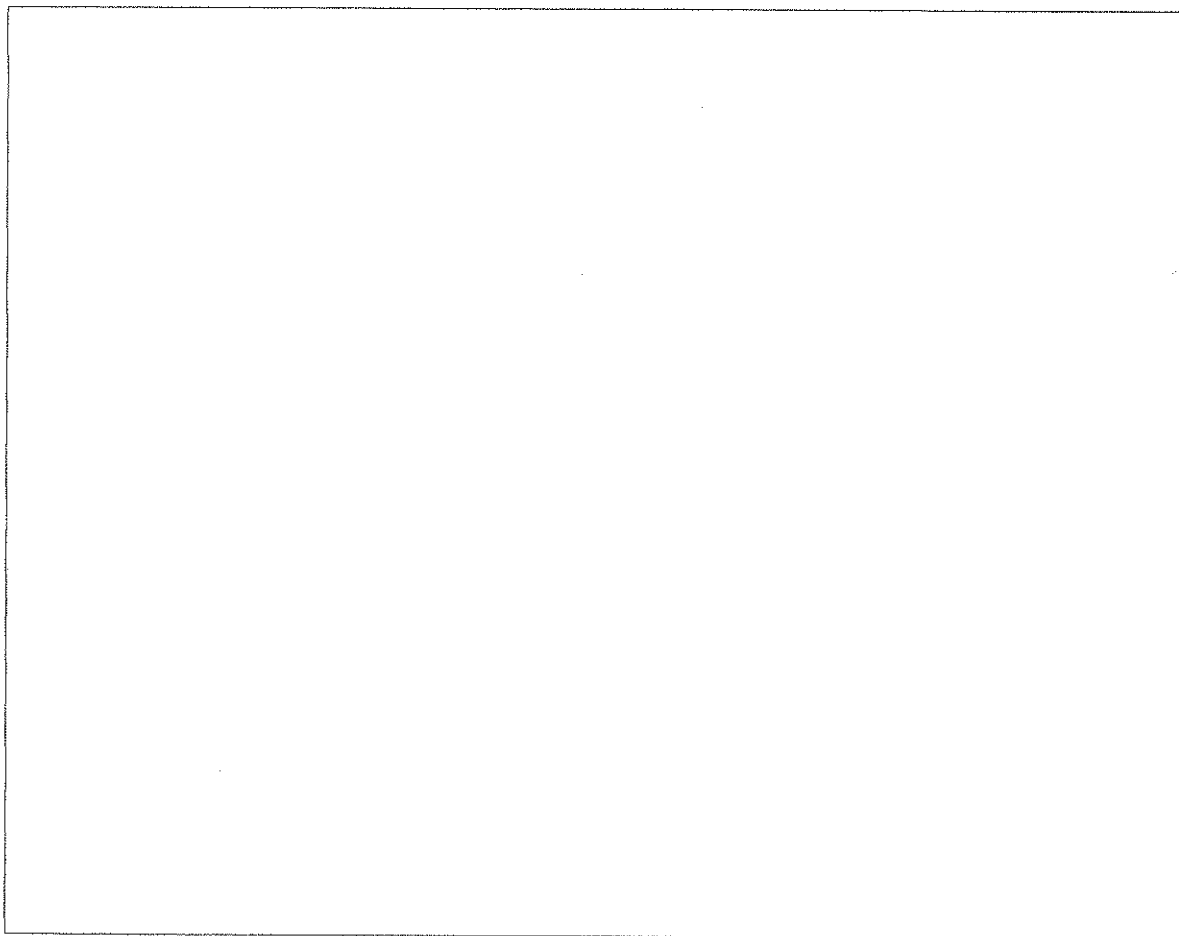
Code:

c. 操作を施す前に 2.0×10^{-7} M の MoS_4^{2-} を含む溶液が、閉鎖系で加水分解することを考える。発生する H_2S は、系が平衡に達するまで溶液中に蓄積する。平衡に達したときの溶液中の H_2S の濃度 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ と、5つの Mo を含む陰イオン

(MoO_4^{2-} 、 $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 MoOS_3^{2-} 、 MoS_4^{2-}) 全ての濃度を計算せよ。pH によって H_2S が HS^- にイオン化する可能性があるが、これは無視してよい。

(配点の 1/3 は、この問いを解くのに必要な 6 つの独立の方程式を示すことで与えられる。残りの 2/3 の配点は、正しい濃度を示すことで与えられる。)

i. 系中の物質の濃度を決定するのに必要な 6 つの独立の方程式を書け。



Name:

Code:

- ii. 適切な近似を行なうことで、6つの化学種それぞれについて濃度を計算せよ。
有効数字は2桁とせよ。

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

Name:

Code:

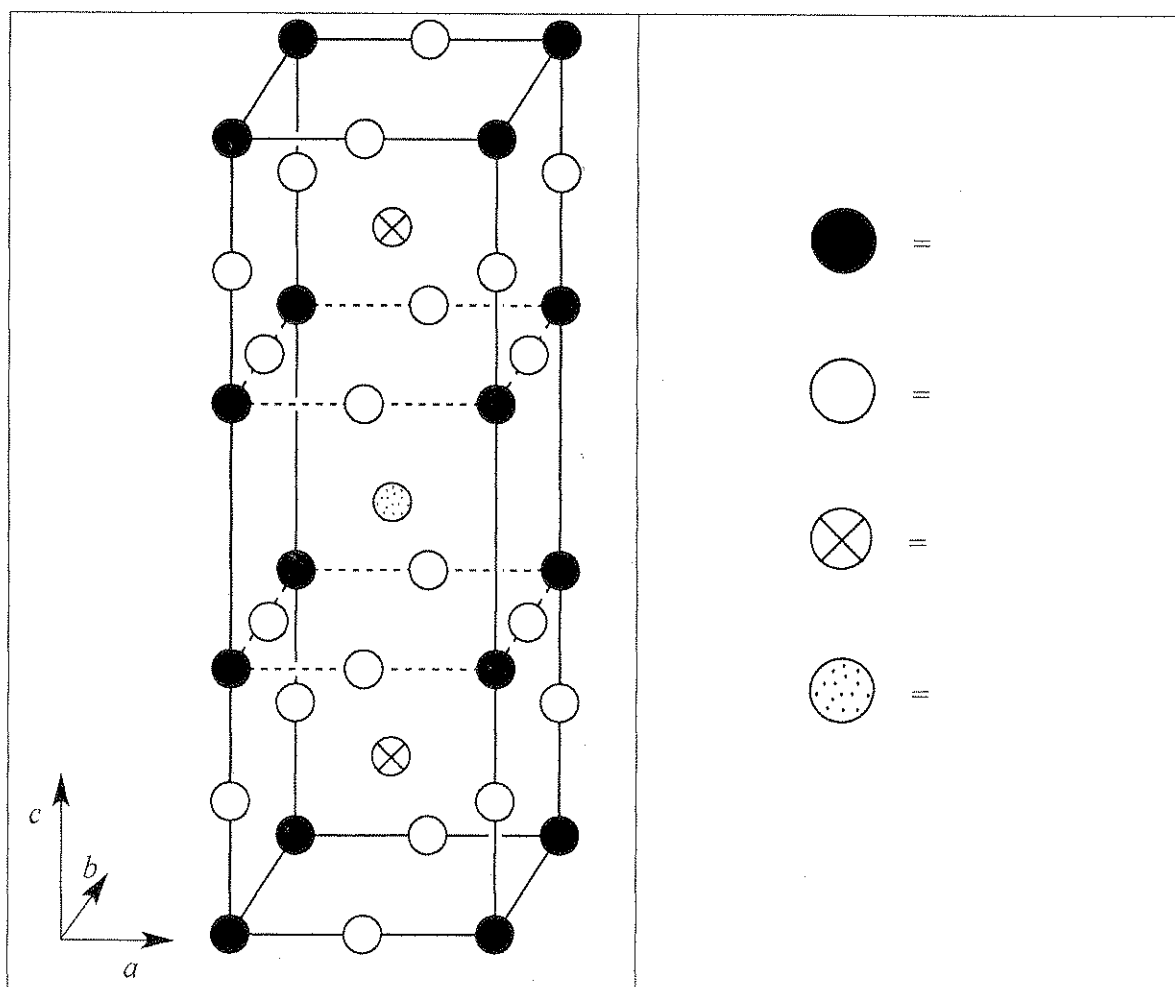
問題 4

全体の 7.8 %

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	問題 4	7.8%
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	

1980年代に、約 90 K で優れた超伝導性を示すある種のセラミックが発見された。ひとつの典型的な化合物はイットリウム、バリウム、銅、そして酸素からなり、“YBCO”と呼ばれる。YBCO は基本的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の組成で示されるが、実際の組成は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) の化学式で示されるように変化する。

a. YBCO の理想的な結晶構造中のひとつの単位格子を下に示す。どの円がどの元素に対応するか、同定せよ。



Name:

Code:

実際、YBCOの真の構造は斜方晶系($a \neq b \neq c$)であるが、おおよそは $a \approx b \approx (c/3)$ で、正方晶系に近い。

b. $\delta = 0.25$ であるYBCOの試料を、Cu $K\alpha$ 線($\lambda = 154.2$ pm)を使ったX線回折分析にかけた。もっとも小さな散乱角を持つピークは $2\theta = 7.450^\circ$ に観測された。 $a = b = (c/3)$ と仮定して、 a および c の値をそれぞれ求めよ。

$a =$

$c =$

c. このYBCO ($\delta = 0.25$)試料の密度を計算し、 g cm^{-3} の単位で示せ。b.で a および c の値を計算していないときは、 $a = 500$ pm、 $c = 1500$ pmとして計算せよ。

密度 =

Name:

Code:

d. YBCO を 1.0 M 塩酸に溶かしたところ、気体の泡が見られた（ガスクロマトグラフィーから O_2 と判明した）。溶け込んでいる気体を追い出すためにこの試料溶液を 10 分間煮沸した後、過剰の KI 水溶液を加えたところ、黄色～茶色を呈した。溶液を、でんぷんを指示薬としてチオ硫酸溶液で滴定した。YBCO を KI と HCl を 1.0 M 含む溶液にアルゴン雰囲気下、直接投入したところ、溶液は黄色～茶色を呈したが、気体は発生しなかった。

i. 固体 $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ が O_2 発生を伴って塩酸に溶けたときの反応を、イオン反応式で書け。

ii. i. の溶液から溶存酸素を追い出した後、酸性下過剰の KI と反応させたときの反応を、イオン反応式で書け。

Name:

Code:

- iii. ii.の溶液をチオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$)で滴定したときの反応を、イオン反応式で書け。

- iv. 固体 $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ をアルゴン雰囲気下、過剰の KI を含む塩酸に溶解させたときの反応を、イオン反応式で書け。

Name:

Code:

e. δ 値が不明である YBCO の同一な 試料を、2 個作成した。最初の試料を 1.0 M 塩酸 5 mL に溶解させたところ、酸素の発生が見られた。この試料溶液を、溶存気体を追い出すために煮沸、冷却し、0.7 M の KI 水溶液 10 mL をアルゴン雰囲気下加えた後、チオ硫酸イオンを用いてでんぷんを指示薬として滴定したところ、 1.542×10^{-4} mol のチオ硫酸イオンが必要であった。2 番目の YBCO 試料をアルゴン雰囲気下 K を 1.0 M、HCl を 0.7 M 含む水溶液 7 mL に直接投入し、滴定したところ、終点までにチオ硫酸イオン 1.696×10^{-4} mol を要した。

i. この YBCO 試料中の銅のモル数を計算せよ。

ii. この YBCO 試料の δ 値を計算せよ。

$\delta =$

Name:

Code:

問題 5

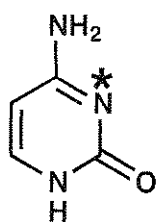
全体の 7.0 %

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	問題 5	7.0%
2	4	4	2	12	6	4	34	

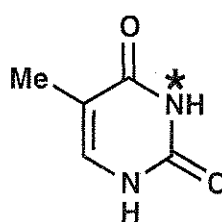
デオキシリボ核酸 (DNA) は生命の基本分子の一つである。問題 5 では、DNA の分子構造の変換に関して、自然界で起きている経路および人類によって考案された方法について考える。

a. ピリミジン塩基である、シトシン (C) とチミン (T) について考える。両者のうちいずれかの塩基の N-3 原子 (*で示した) は、一重らせん DNA のアルキル化において、通常の求核試剤として働く部位となる。しかし、もう一方の塩基の N-3 原子ではそうはならない。

i. C あるいは T のうち、より求核的な N-3 原子をもつものを選んで丸で囲め。



C



T

(i)

C

T

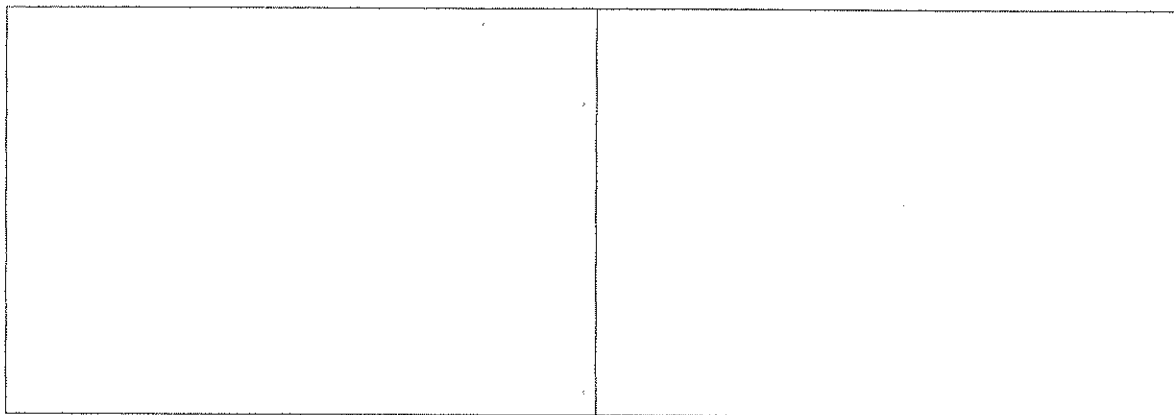
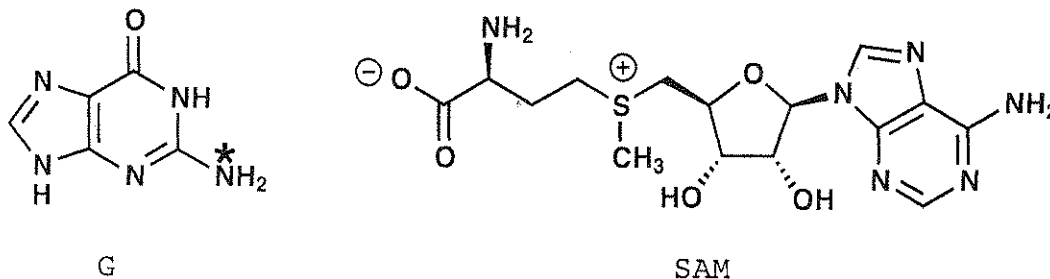
ii. i. の答えの裏付けとなる、i. で選んだ分子の極限共鳴構造を二つ描け。極限共鳴構造を描く際には、形式電荷がゼロではない原子には形式電荷を示すこと。

(ii)

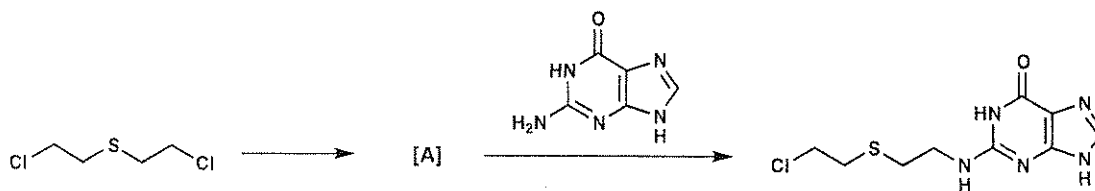
Name:

Code:

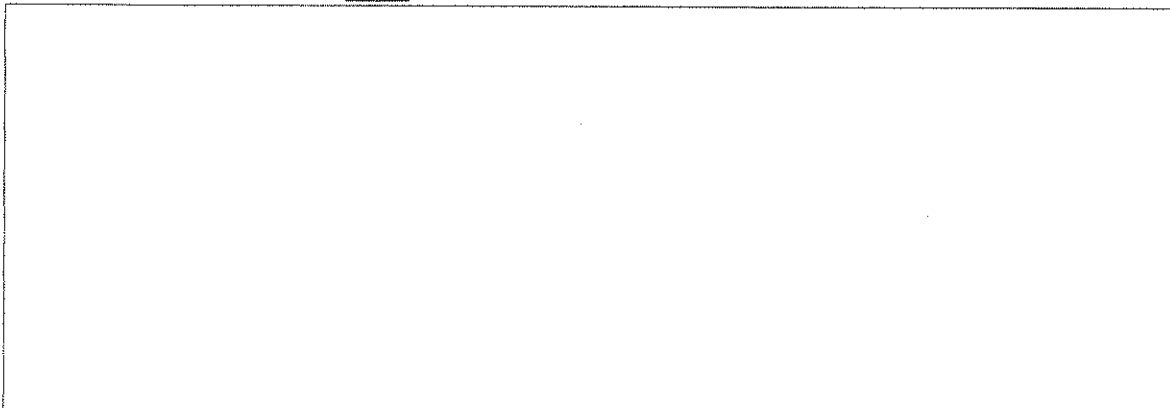
b. 自然界においてよく起きている DNA の変換の一つは、S-アデノシルメチオン (S-adenosyl methionine, SAM) によるグアニン (G) の(*)で示した位置でのメチル化である。グアニンと SAM との反応では、両者はそれぞれどのような生成物となるか、その構造を描け。



c. 最も初期に開発された人工的な DNA のアルキル化剤の一つはマスタードガスである。



マスタードガスはまず分子内反応を起こして中間体 A となり、その中間体が直接 DNA をアルキル化することで、上の反応式のような核酸誘導体を与える。反応性中間体 A の構造を描け。

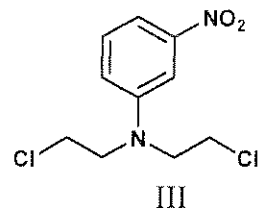
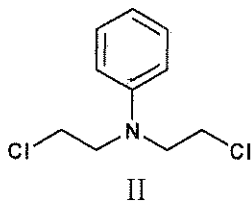
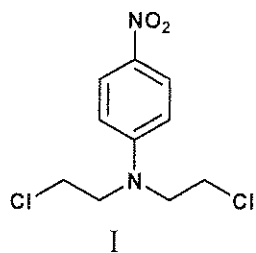


Name:

Code:

d. 窒素マスタードも c. の硫黄マスタードと同様の経路で反応する。窒素マスタードの反応性は窒素原子上の三つ目の置換基によって変えることができる。中央の窒素原子の求核性が増すほど、窒素マスタードの反応性も大きくなる。以下の窒素マスタードのグループの中で、最も反応性の高いもの、および最も反応性の低いものをそれぞれ選べ。

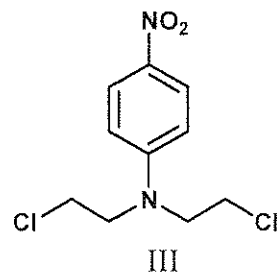
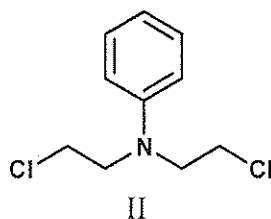
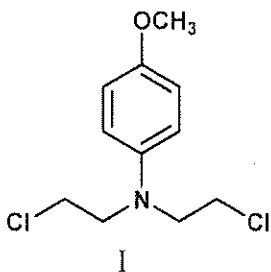
i.



最も反応性が高いもの：

最も反応性が低いもの：

ii.



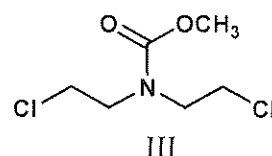
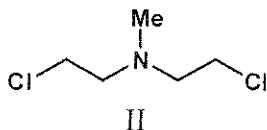
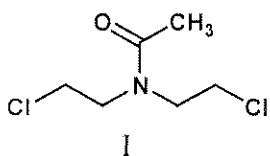
最も反応性が高いもの：

最も反応性が低いもの：

Name:

Code:

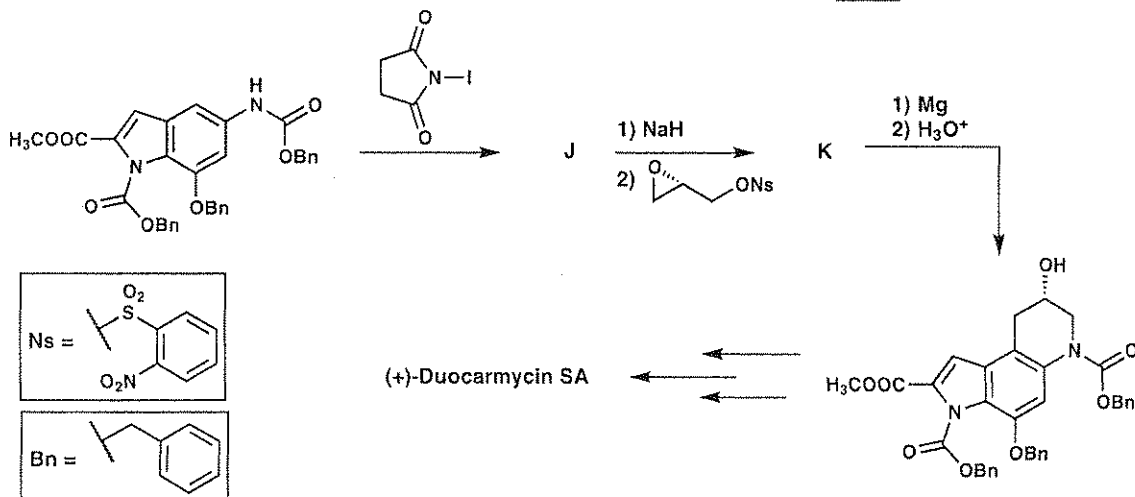
iii.



最も反応性が高いもの：

最も反応性が低いもの：

e. 天然の化合物の中には DNA のアルキル化剤として作用するものがある。そのためそれらは抗癌活性を示し、癌治療に用いられている。そのような化合物群の一つに duocarmycin 類がある。下に示したのは天然物である、duocarmycin SA の不斉合成である。単離可能な化合物 **J** および **K** の構造を描け。



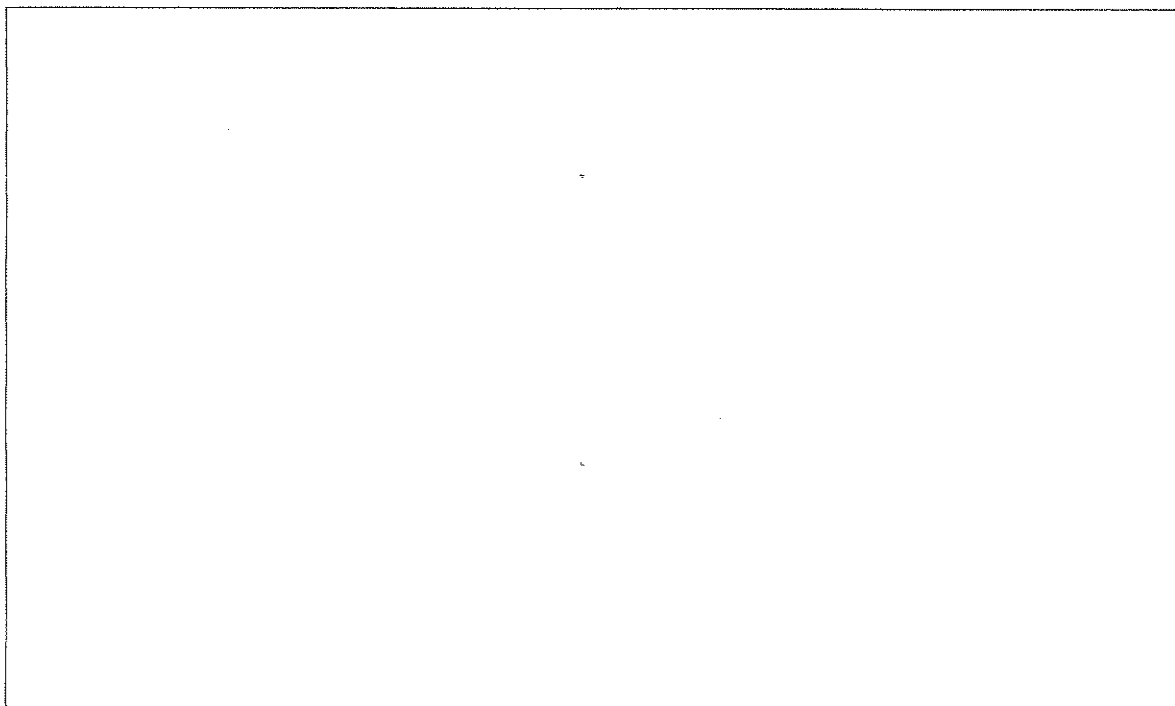
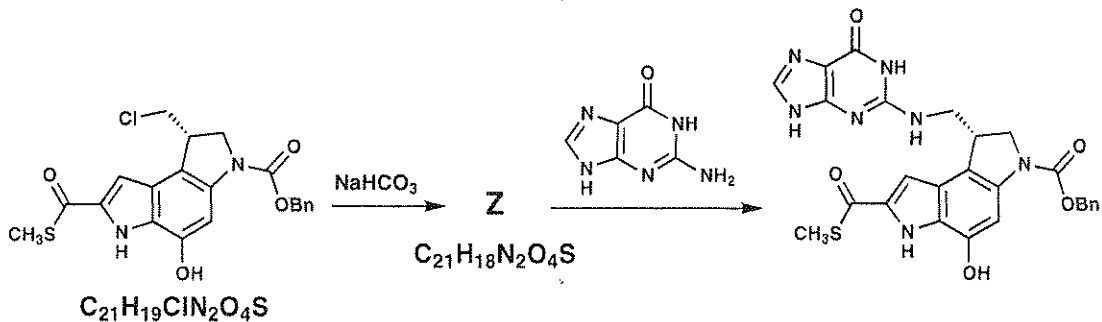
J

K

Name:

Code:

f. duocarmycin 類がどのような経路で作用するのかを研究するために、類似の小分子が合成されている。以下に示したチオエステルはその一例である。活性中間体 **Z** の構造を描け。



Name:

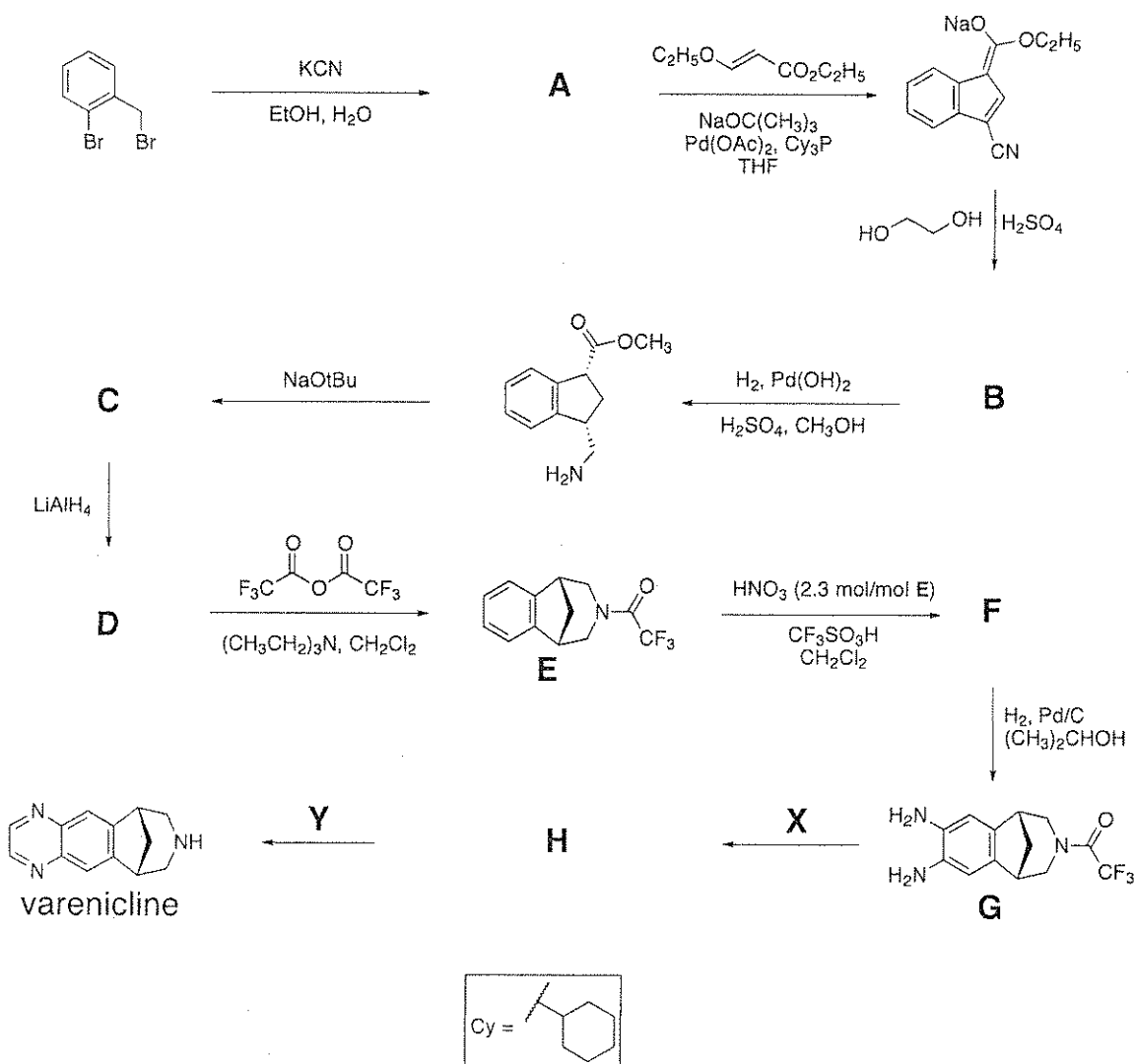
Code:

問題 6

全体の 6.6 %

a	b	c	d	問題 6	
2	4	6	8	20	6.6%

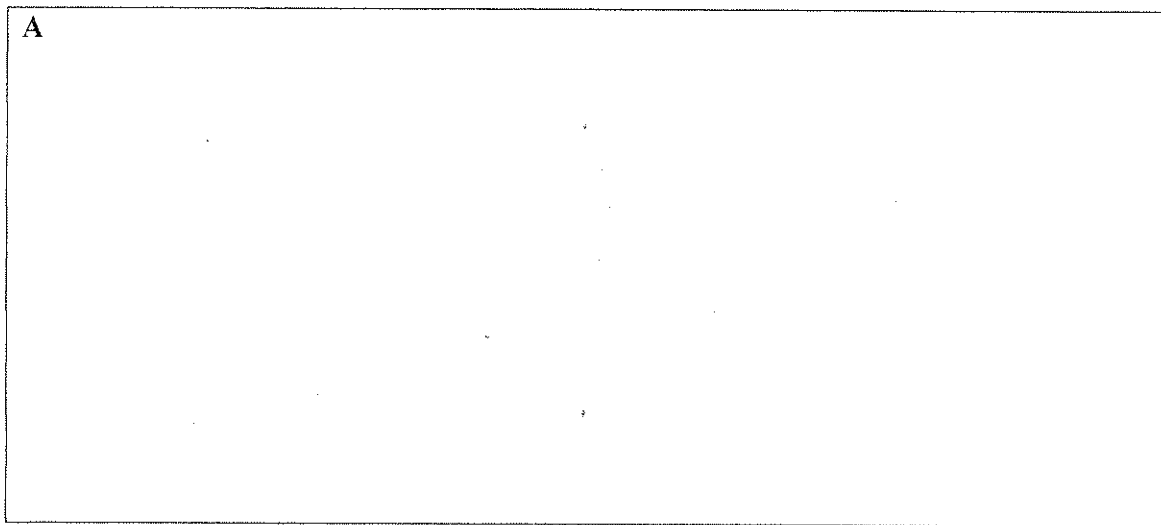
Varenicline は喫煙中毒に対する経口治療剤として開発されてきており、下に示す経路で合成することができる。記号 **A-H** で示される全ての化合物は、電荷を帯びていない単離可能な化合物である。



Name:

Code:

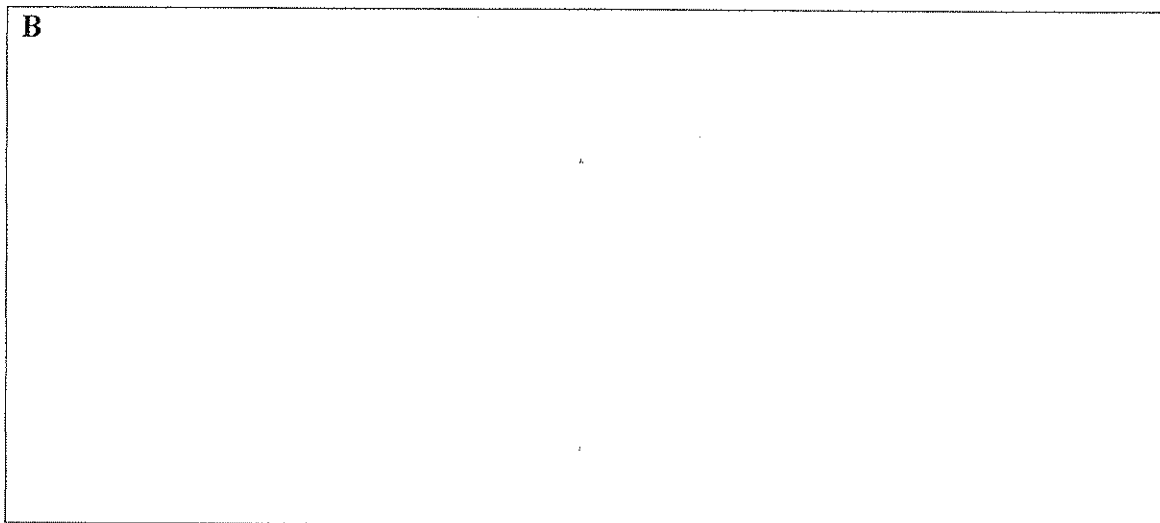
a. 化合物 A の構造を示せ。



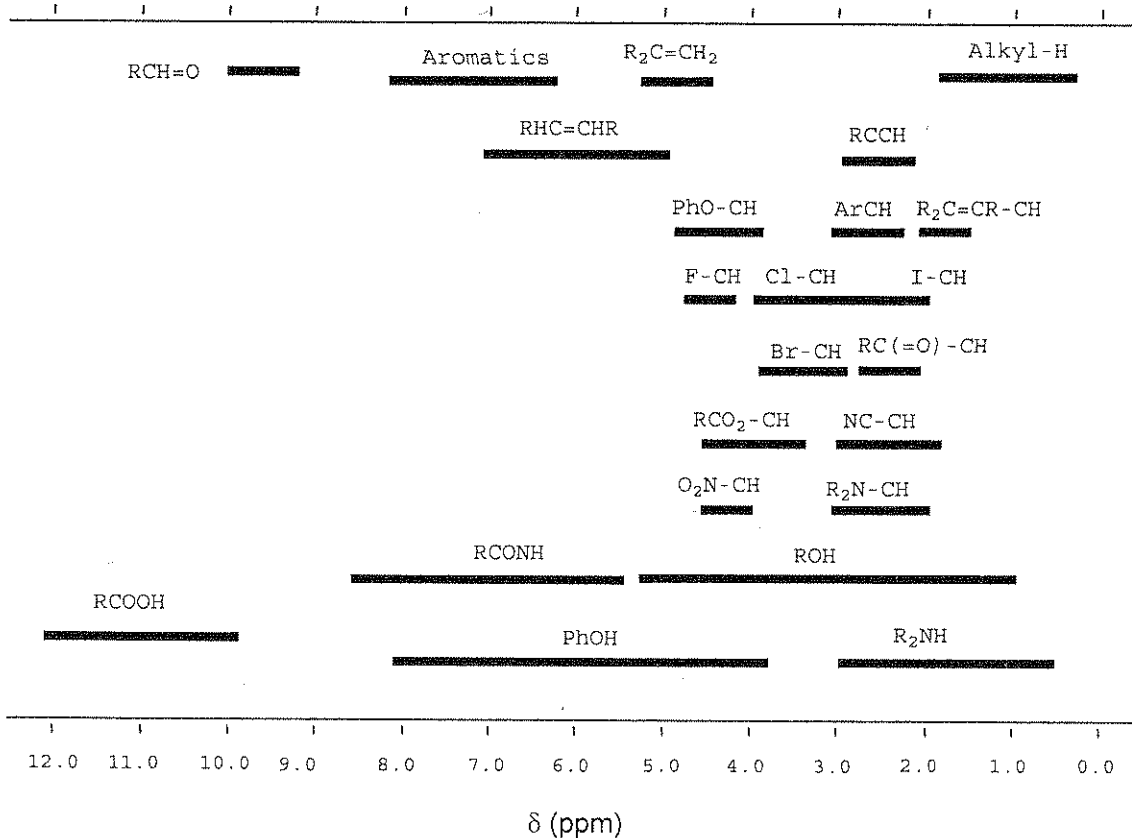
Name:

Code:

b. 次の $^1\text{H-NMR}$ のデータに合致する化合物 **B** の構造を示せ： δ 7.75 (singlet[一重線], 1H), 7.74 (doublet[二重線], 1H, $J=7.9$ Hz), 7.50 (doublet[二重線], 1H, $J=7.1$ Hz), 7.22 (multiplet[多重線], 2つの非等価な水素核 H), 4.97 (triplet[三重線], 2H, $J=7.8$ Hz), 4.85 (triplet[三重線], 2H, $J=7.8$ Hz)



$^1\text{H NMR}$ の化学シフト表



[Aromatics: 芳香族化合物、Alkyl-H: アルキル基-H]

Name:

Code:

c. 化合物 **C**、**D**、**F** の構造を示せ。

C	D
F	

d. 化合物 **G** を *varenicline* に変換する試薬 **X** と **Y** を示せ。また、この経路の途中で生成する単離可能な中間体 **H** を示せ。

X	Y
H	

Name:

Code:

問題 7

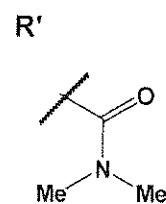
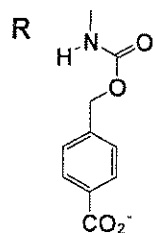
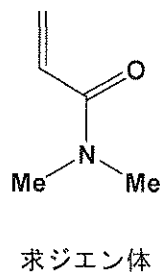
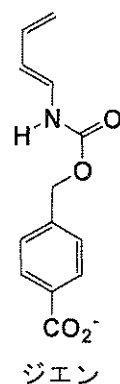
全体の 7.5 %

a	b	c	d	e	f	問題 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

下の二つの分子（ジエンと求ジエン体）を認識し、それらの Diels-Alder 反応を触媒する人工酵素をデザインした。

a. 酵素を用いない場合、下の二つの分子の Diels-Alder 反応では、八つの化合物が生成する可能性がある。

i. 下の解答欄に、生成する可能性のある化合物のうち、互いに構造異性体（原文：regioisomers）の関係にある二つの化合物を、一組選んで描け。その際、くさび(—)と破線(.....)を用いてそれぞれの化合物の立体化学を示すこと。直接には反応に関与しない下記の官能基については、R、R' と略すこと（右下の図参照）。



--	--

Name:

Code:

ii. 下の解答欄に、生成する可能性のある化合物のうち、互いにエナンチオマーの関係にある二つの化合物を、一組選んで描け。その際、くさび(—)と破線(.....)を用いてそれぞれの化合物の立体化学を示すこと。問 i.と同様に **R**、**R'**を用いること。

--	--

iii. 下の解答欄に、生成する可能性のある化合物のうち、互いにジアステレオマーの関係にある二つの化合物を、一組選んで描け。その際、くさび(—)と破線(.....)を用いてそれぞれの化合物の立体化学を示すこと。問 i.と同様に **R**、**R'**を用いること。

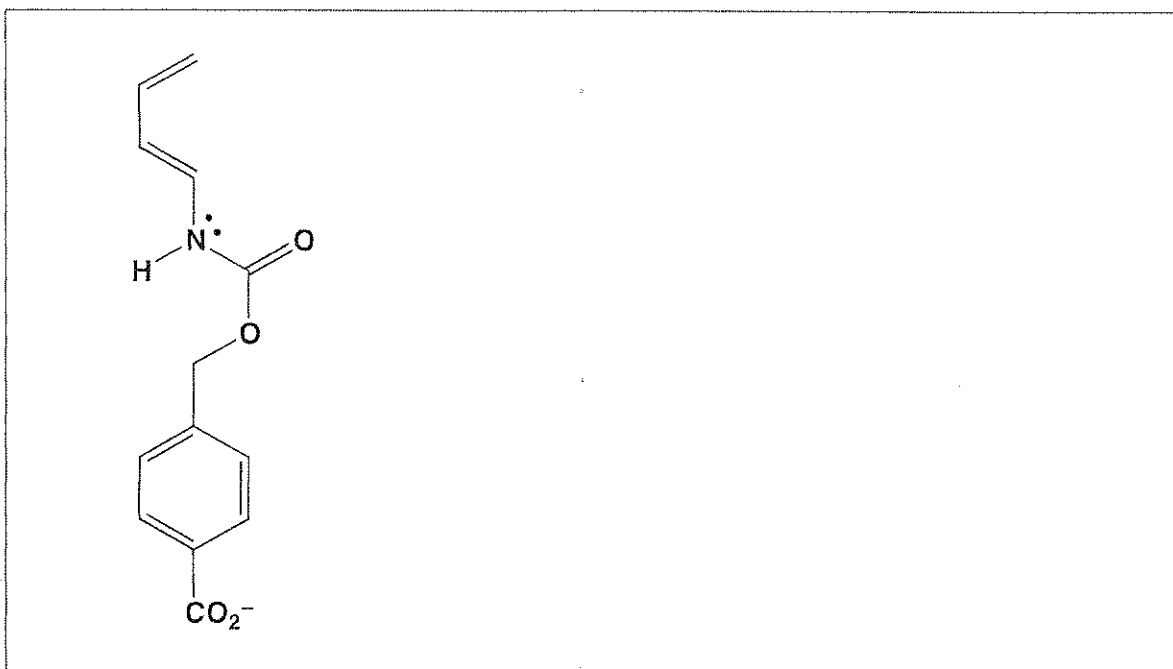
--	--

Name:

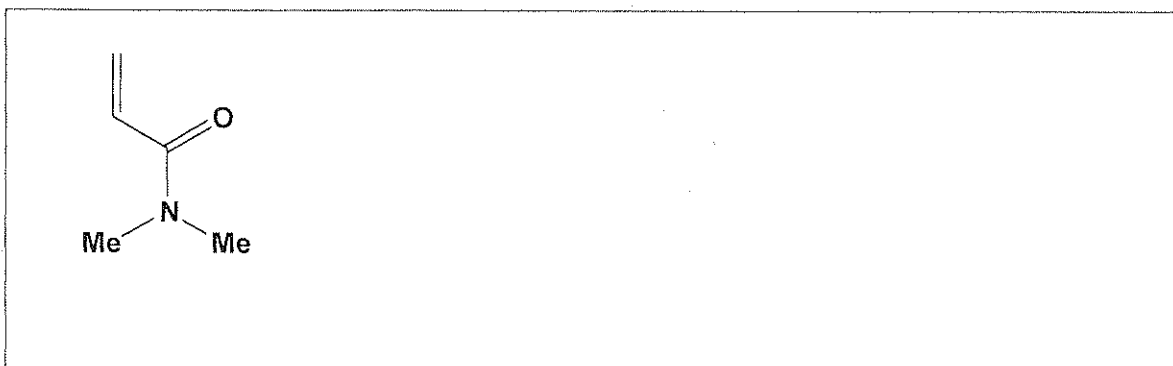
Code:

b. Diels-Alder 反応における反応性や位置選択性は、二つの反応物の電子的な相補性の度合いによって決まる。a. のジエンおよび求ジエン体の構造を以下の解答欄に示す。

i. ジエンの炭素原子のうち、電子密度が増大しているため、反応の際に電子供与部位として作用しうるものを一つ丸で囲め。その答えの裏付けとなるジエンの共鳴構造を一つ描け。共鳴構造を描く際には、形式電荷がゼロではない原子には形式電荷を示すこと。



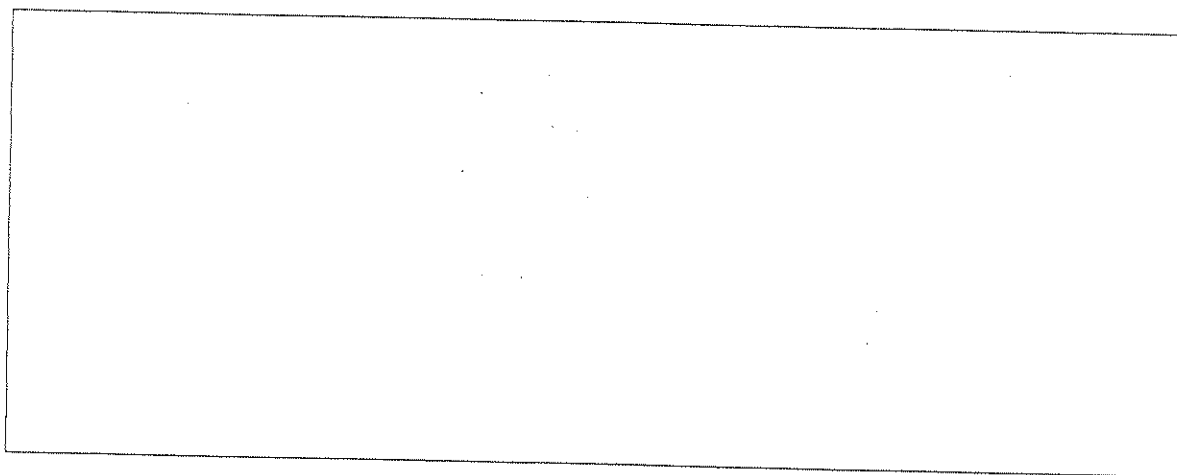
ii. 求ジエン体の炭素原子のうち、電子密度が減少しているため、反応の際に電子受容部位として作用しうるものを一つ丸で囲め。その答えの裏付けとなる求ジエン体の共鳴構造を一つ描け。共鳴構造を描く際には、形式電荷がゼロではない原子には形式電荷を示すこと。



Name:

Code:

iii. 問 i. と問 ii. の答えを基に、触媒を使わずにジエンと求ジエン体との Diels-Alder 反応を行った場合の位置選択性を予測し、主生成物の構造を描け。生成物の立体化学は示さなくてもよい。

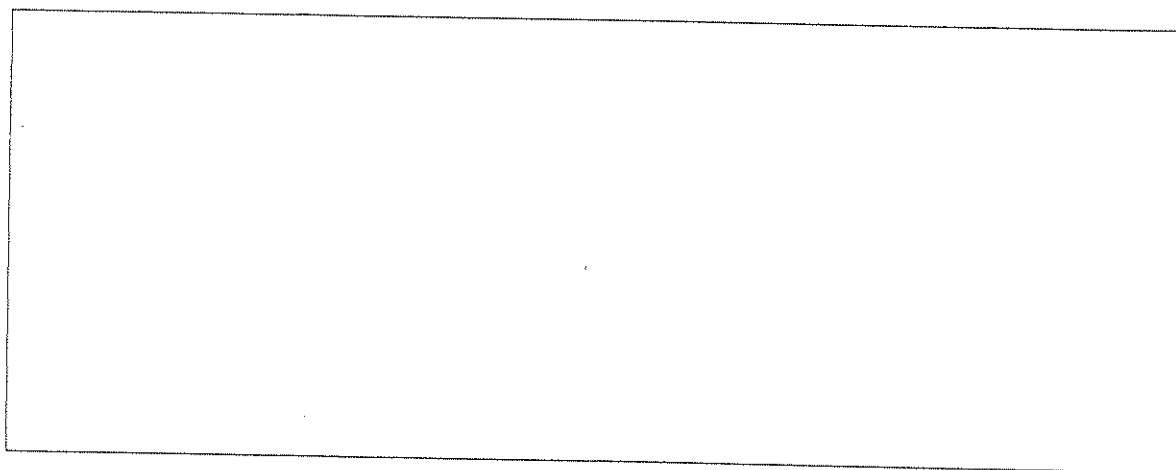
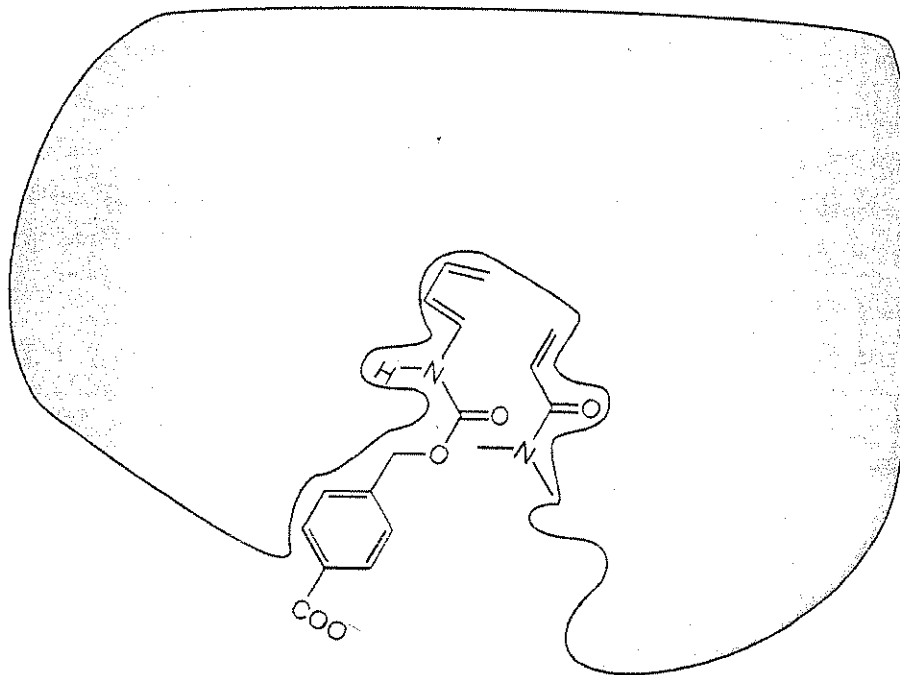


Name:

Code:

c. 下図は Diels-Alder 反応の反応基質が生成物を与える遷移状態に入る前に、人工酵素の活性サイトに結合した状態を示している。灰色で示した部分は酵素の断面である。図のように求ジエン体とジエンが活性サイトに結合した状態で、求ジエン体はこの断面の下側にあり、ジエンは断面の上側にある。

酵素触媒反応における生成物を下の解答欄に描け。a.と同様の方法で、R と R' を用いて、生成物の立体化学が分かるように示せ。



Name:

Code:

d. (人工あるいは天然の) 酵素に関する以下の記述について考えよ。それぞれの記述について、正しいか間違っているかを答えよ。(正しい場合は“True”を、間違っている場合は“False”を丸で囲め。)

i. 酵素は反応基質や反応生成物よりも、遷移状態とより強く結合する。

True False

ii. 酵素は反応の平衡定数を生成物側に有利にする。

True False

iii. 酵素触媒反応においては、無触媒反応にくらべて活性化エントロピーはいつでも増大する。

True False

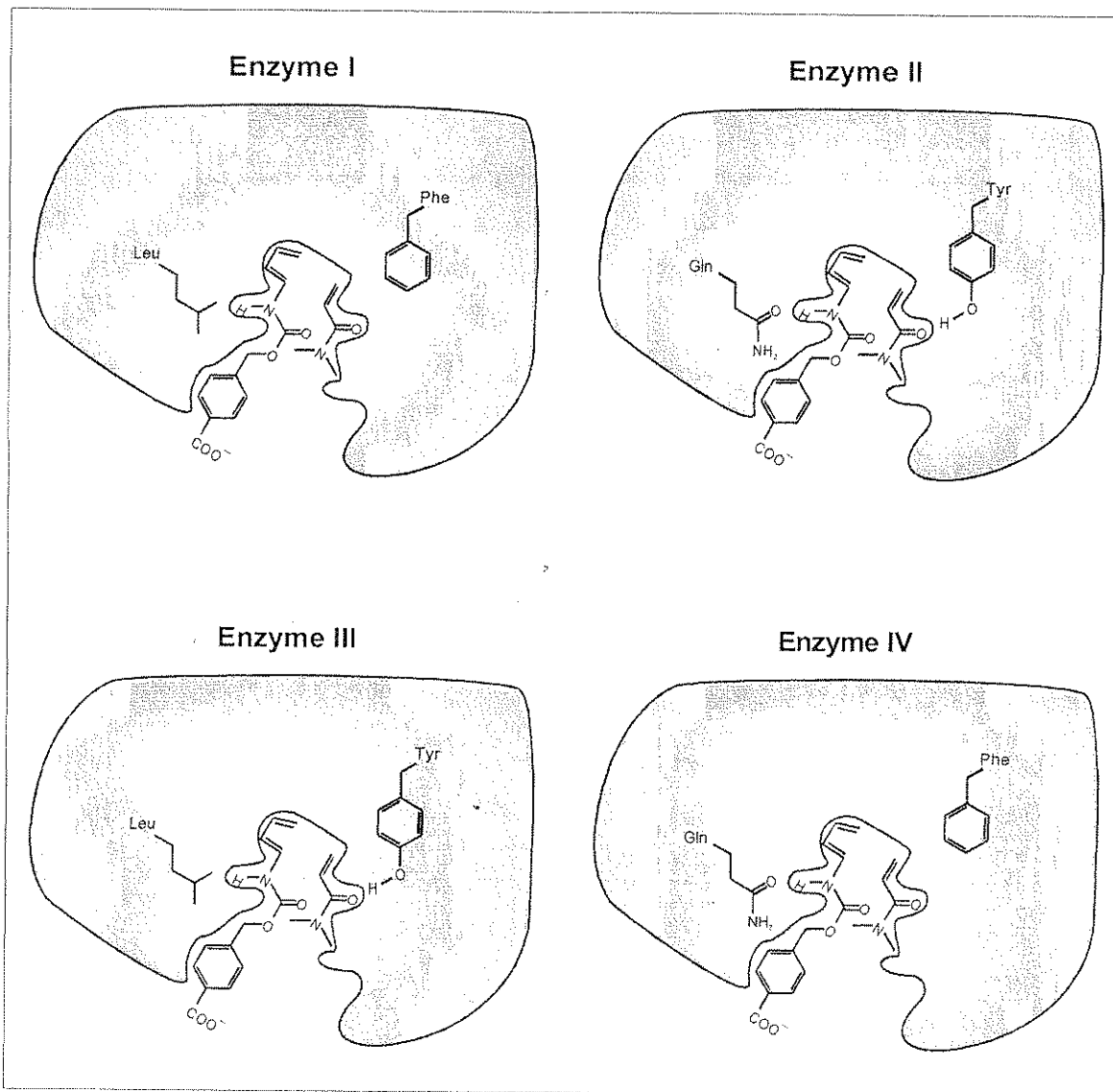
Name:

Code:

e. 異なる触媒活性を示す修飾人工酵素をいくつか調製した（下図の Enzyme(酵素) I, II, III, IV）。それぞれの酵素で異なっている二つのアミノ酸残基を示した。反応基質が酵素活性サイトにおいて遷移状態を形成する際に、図の酵素官能基が基質の対応する部分構造と近接した位置に存在すると仮定する。

これらの四つの酵素のうち、無触媒反応に比べて Diels-Alder 反応の速度が最も増大したであろうものはどれか、一つ答えよ。

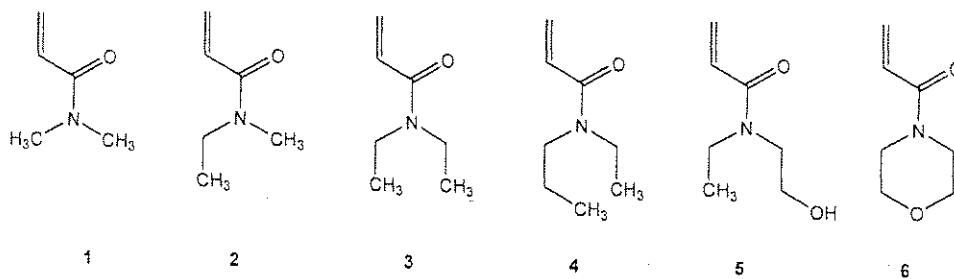
酵素の番号：



Name:

Code:

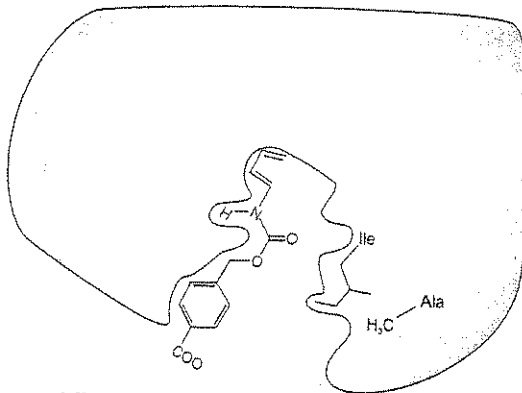
f. 下の求ジエン体反応基質 1 - 6 を用いて、人工酵素 V および VI (下図) の基質特異性について調べた。



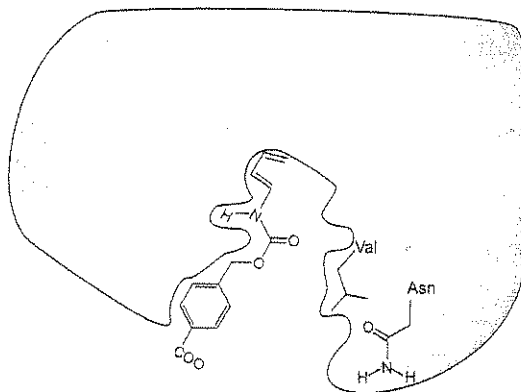
人工酵素 V を触媒として用いた場合には、求ジエン体 1 が他の求ジエン体に比べて最も速く反応した。しかし、人工酵素 VI を触媒として用いた場合には、別の求ジエン体が最も速く反応した。上の六つの求ジエン体のうち、人工酵素 VI を触媒として用いた Diels-Alder において、最も速く反応したであろうものはどれか、一つ答えよ。

求ジエン体の番号：

Enzyme V



Enzyme VI



Name:

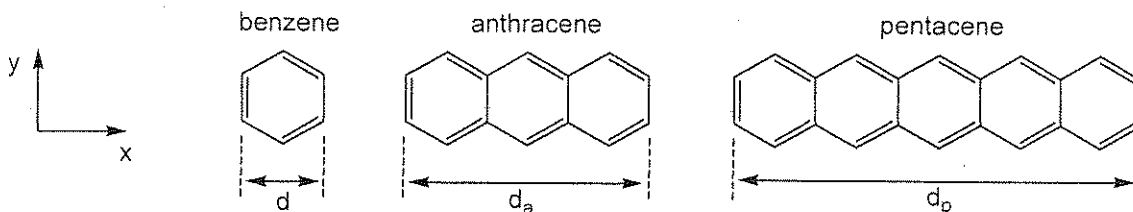
Code:

問題 8

全体の 8.3%

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	問題 8	8.3%
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	

多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) は大気汚染物質、有機 LED の成分、星間物質の成分などとして知られている。この問題では、幅はベンゼン環 1 個分の大きさで、長さが異なる線形多環芳香族炭化水素 (linear PAHs) と呼ばれる物質について考える。例として、ベンゼン (benzene)、アントラセン (anthracene)、ペンタセン (pentacene) の構造を以下に示す。これらの物質の物理的・化学的性質は、 π 電子雲が分子上でどのくらい非局在化しているのかに依存する。



- a. ベンゼン環の横幅は $d = 240 \text{ pm}$ である。この情報を基に、水平軸 (x) に沿ったアントラセンの長さ d_a とペンタセンの長さ d_p をそれぞれ計算せよ。

アントラセンについて、 $d_a =$

ペンタセンについて、 $d_p =$

- b. 簡素化するため、ベンゼンの π 電子が正方形内に閉じ込められているというモデルを考える。このモデルを用いると、多環芳香族炭化水素の共役系の π 電子は、 x - y 平面上の二次元の長方形の箱の中の自由粒子として取り扱うことができる。

x 軸と y 軸に沿った二次元の箱の中の電子について、電子の量子化されたエネルギー準位は以下の式で与えられる：

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

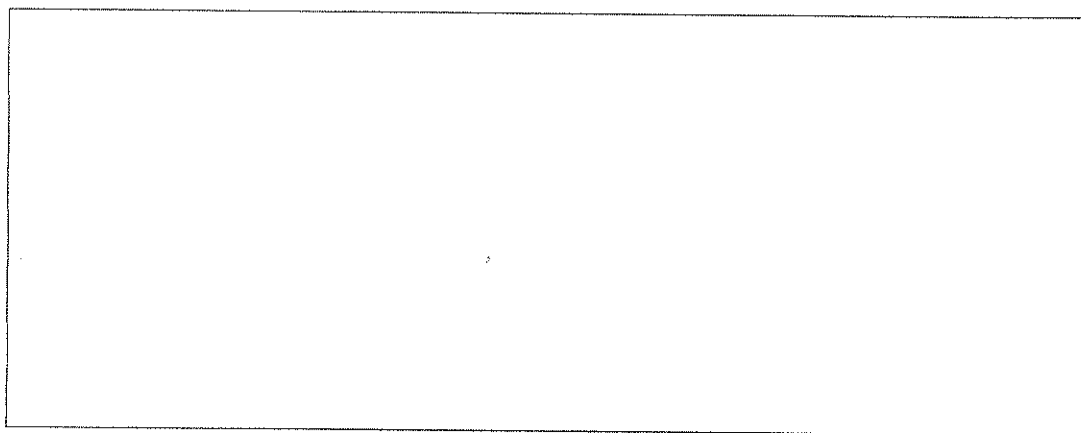
Name:

Code:

ここで、 n_x と n_y はエネルギー準位を指定する量子数で、1から ∞ までの整数をとる。 h はプランク定数、 m_e は電子の質量、 L_x と L_y は各方向についての箱の長さを表す。

この問いについては、多環芳香族炭化水素の π 電子を二次元の箱の中の電子として扱え。ここでは、量子数 n_x と n_y は独立である。

- i. この問いではベンゼンを x 方向、 y 方向共に長さが d のユニットとしてみなせ。線形多環芳香族炭化水素の量子化されたエネルギー準位を、量子数 n_x と n_y 、長さ d 、縮合環の環数 w と、基本定数 h および m_e を使った関数で一般化して表せ。



- ii. 下に挙げたペンタセンのエネルギー準位図は、 π 電子に占有されているすべてのエネルギー準位と、非占有のうち最もエネルギーの低いエネルギー準位について、エネルギーと量子数 n_x 、 n_y を定性的に表したものである。電子のスピンはそれぞれ上向きと下向きの矢印で示されている。各エネルギー準位に対応する量子数は、 $(n_x; n_y)$ という形で示されている。

ペンタセン：

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Name:

Code:

アントラセンのエネルギー準位図が以下に与えられている。同じエネルギーを持つエネルギー準位があることに注意すること。アントラセンの π 電子を、上向きと下向きの矢印を用いて必要な数だけ準位図の中に書き入れよ。また、図の中の括弧内の空欄に入る量子数 n_x, n_y を決める必要がある。占有されている全ての準位と、非占有のうち最もエネルギーの低い準位（複数ある場合は全て）に対して、括弧の中に適切な n_x, n_y の値を書き入れよ。

アントラセン:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. このモデルを用いて、ベンゼンのエネルギー準位図を描き、適切なエネルギー準位に電子を書き入れよ。占有されている準位と、非占有のうち最もエネルギーの低い準位について準位図を描くこと。さらに、描いた準位図の全てのエネルギー準位について、対応する n_x, n_y の値を記せ。ここで使われている正方形の箱の中の電子のモデルが、他のモデルと同じエネルギー準位を与えると仮定してはならない。

Name:

Code:

iv. 多くの場合、多環芳香族炭化水素の反応性は、 π 電子に占有されているエネルギー準位のうち最も高いエネルギー準位と、非占有のエネルギー準位のうち最も低いエネルギー準位とのエネルギー差 ΔE の大きさが大きいほど低くなる。ベンゼン、アントラセン、ペンタセンについて、最高被占準位と最低非被占準位とのエネルギー差 ΔE （単位はジュールで記すこと）を計算せよ。問題 ii. と iii. で得たアントラセンとベンゼンについての結果を用いるか、もしくはこれらの分子について最高被占準位が(2; 2)、最低非被占準位が(3; 2)として計算せよ（これらの値は正しくないかもしれない）。

ベンゼンの ΔE :

アントラセンの ΔE :

ペンタセンの ΔE :

Name:

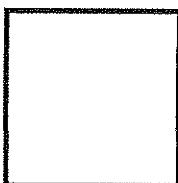
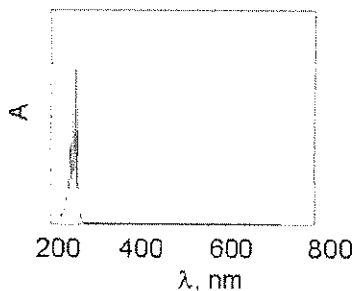
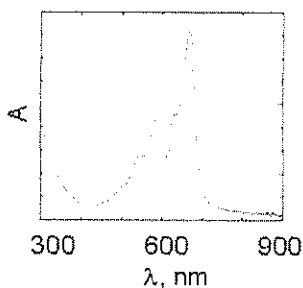
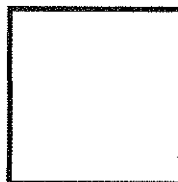
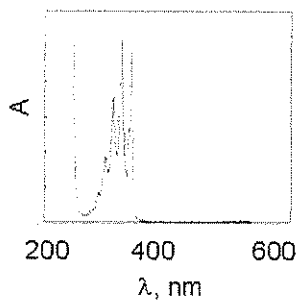
Code:

ベンゼン(benzene, **B**)、アントラセン(anthracene, **A**)、ペンタセン(pentacene, **P**)を、反応性が上がる順番に並べよ。

下の解答欄に、対応するアルファベットを左から右に並べること。

最も反応性が低い -----> 最も反応性が高い

v. ベンゼン(benzene, **B**)、アントラセン(anthracene, **A**)、ペンタセン(pentacene, **P**)の紫外可視吸収スペクトル（縦軸がモル吸光係数[molar absorptivity]、横軸が波長）を以下に示す。箱の中の粒子のモデルを用いた定性的な理解に基づいて、どの分子がどのスペクトルに対応するかを示せ。スペクトルの右の欄に、対応するアルファベットを記すこと。



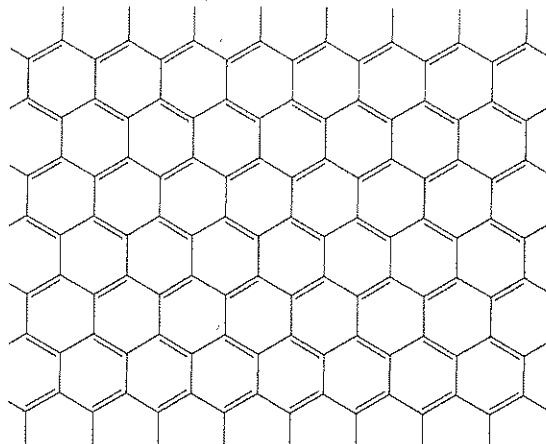
c. グラフェンは、2次元のハニカム構造をした炭素原子からなるシートである。この物質は、2次元方向に実質的に無限に広がる多環芳香族炭化水素の極限的物質として捉えることが出来る。2010年のノーベル物理学賞は、グラフェンに関

Name:

Code:

する画期的な実験を行った Andrei Geim と Konstantin Novoselov に対して贈られた。

二次元方向の大きさが $L_x=25\text{ nm}$ 、 $L_y=25\text{ nm}$ のグラフェンのシートを考える。
このシートの一部の構造を以下に示す。



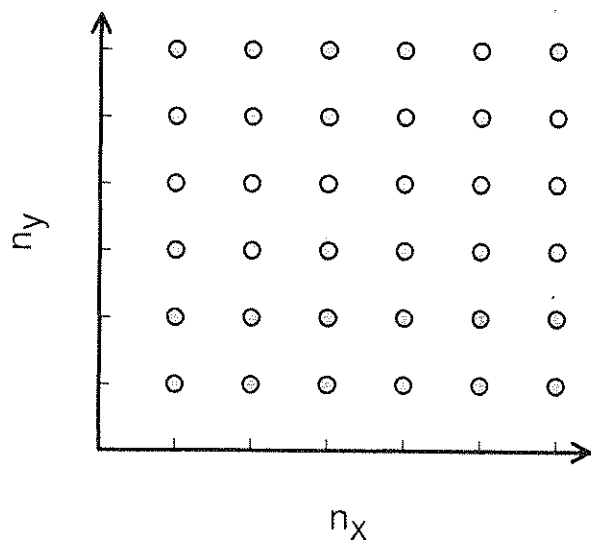
- i. 6つの炭素から成る正六角形のユニット1個の面積は約 52400 pm^2 である。(25 nm \times 25 nm)のグラフェンのシート中に存在する π 電子の数を計算せよ。この問いに関して、縁の電子は無視してよい。(つまり、完全な正六角形以外の部分は無視してよい。)

Name:

Code:

ii. グラフェン中の π 電子は、二次元の箱の中に存在する自由電子と考えることができる。

多くの電子が存在する系では、ただ一つの最高被占エネルギー準位というものは事実上存在しない。その代わりに、ほとんど同じエネルギーを持った多くの最高被占準位が存在する。これらの準位のすぐ上は空である。これらの最高被占準位は、いわゆるフェルミ準位を決定する。グラフェンのフェルミ準位は、量子数 n_x 、 n_y の多くの組み合わせから成る。25 nm \times 25 nm の正方形のグラフェンのフェルミ準位の、被占準位の中で最もエネルギーの低い準位からのエネルギーを決定せよ。被占準位の中で最もエネルギーの低い準位のエネルギーは実際はゼロではないが、無視できる大きさであり、ゼロとみなせる。この問いを解くにあたって、量子数で指定される量子状態(n_x ; n_y)を二次元格子上の点（以下の図を参照せよ）で表現するとよい。エネルギー準位が電子対によってどのように占有されていくかを考えよ。電子数としては、問題 i の値か 1000（この値は正しくないかもしれない）のいずれかを用いよ。



Name:

Code:

iii. グラフェンのような物質の電気伝導性は、最低非被占準位と最高被占準位とのエネルギー差 ΔE の大きさが大きいほど低くなる。多環芳香族炭化水素とグラフェン上の π 電子に関する今までの解析・考察に基づいて、 $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ の正方形のグラフェンの電気伝導性が、同じ温度で測定した $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ の正方形のグラフェン（現在得られている中で最も大きいもの）と比べて低いか、同じか、高いかを予測せよ。正しい答えを丸で囲え。

低い	同じ	高い
----	----	----