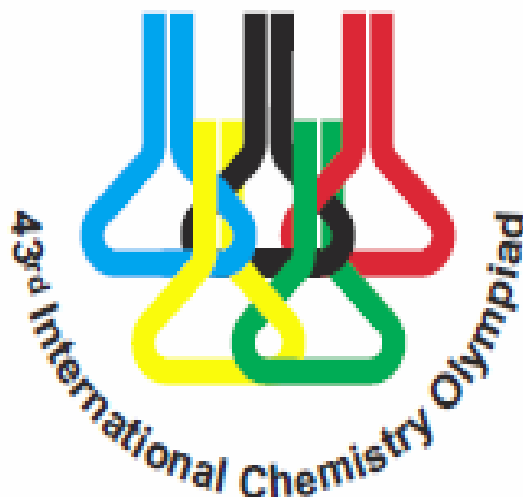


Name:

Code:

---

2011 Ankara, TURKEY



43<sup>rd</sup> International  
Chemistry Olympiad

# Theoretical Problems

14 July 2011  
Ankara, Turkey

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32ページある。
- 解答時間は5時間である。「START」の合図があるまで解答を始めてはいけない。
- 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。それ以外の場所にし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。いくつかの計算過程を含む問題で、過程を省いて最終的な結果だけを解答すると、それがたとえ正しくても、満点は与えられない。
- 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ます。

Name:

Code:

# 定数と公式

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

理想気体の状態方程式:  $PV = nRT$

気体定数:  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $0.08205 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

光子のエネルギー:  $E = \frac{hc}{\lambda}$

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

ギブズ自由エネルギー:  $G = H - TS$

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

$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$

$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$

光速度:  $c = 3.000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

ファラデー式:  $Q = it$

摂氏 0 度: ( $0^\circ \text{C}$ )  $273.15 \text{ K}$

アレニウス式:  $k = Ae^{-E_a/RT}$

$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$        $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$       at  $25^\circ \text{C}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

0 次反応の反応速度式

$[A] = [A]_0 - kt$

1 次反応の反応速度式

$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

## 周期表と原子量

1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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 32.07	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97				
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)				

Name:

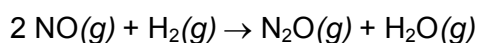
Code:

## 問題 1

7.0 % of the total

a	b	c	d			e	Problem 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

窒素酸化物は大気中の代表的な公害物質であるが、主要なものは酸化窒素 NO と二酸化窒素 NO<sub>2</sub> である。大気中の酸化窒素は主として雷雨の放電や内燃機関中の燃料燃焼の際に生じる。高温で NO は H<sub>2</sub> と反応して、温室効果ガスである亜酸化窒素（酸化二窒素）N<sub>2</sub>O を生じる。



820 °C でこの反応の速度則を研究するために、NO および H<sub>2</sub> の初期の分圧をいろいろに変えて、N<sub>2</sub>O 生成の初速度を測定した。

実験	初期圧、torr		N <sub>2</sub> O 生成の初速度、 torr·s <sup>-1</sup>
	P <sub>NO</sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	
1	120.0	60.0	8.66×10 <sup>-2</sup>
2	60.0	60.0	2.17×10 <sup>-2</sup>
3	60.0	180.0	6.62×10 <sup>-2</sup>

この問題では、すべて、濃度を用いずに解答すること。圧力と時間の単位はそれぞれ torr、秒を用いること。

a. 実験結果に基づき反応速度式を求め、速度定数を計算せよ。

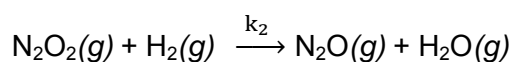
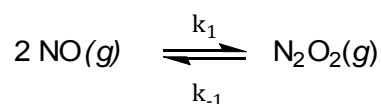
Name:

Code:

- b.  $2.00 \times 10^2$  torrのNOと $1.00 \times 10^2$  torrの水素を $820^\circ\text{C}$ で混合した場合、NOの消失する初速度を算出せよ。(もしあなたが速度定数の値を求められなかった場合には、適当な単位をもった $2 \times 10^{-7}$ を用いよ。)

- c.  $8.00 \times 10^2$  torrのNOと1.0 torrの水素を $820^\circ\text{C}$ で混合した場合、 $\text{H}_2$ の分圧が初期値の半分になる時間を計算せよ。(もしあなたが速度定数の値を求められなかった場合には、適当な単位をもった $2 \times 10^{-7}$ を用いよ。)

- d. NO と  $\text{H}_2$  の反応には下の機構が提案されている :



Name:

Code:

- i. 上の反応機構において、中間体に対して定常状態近似を適用して、 $\text{N}_2\text{O}$ 生成の反応速度式を求めよ。

- ii. iで解答した速度式に、どのような条件を設定すると、小問 a で解答した、実験的に決定された速度式に一致するようになるか。

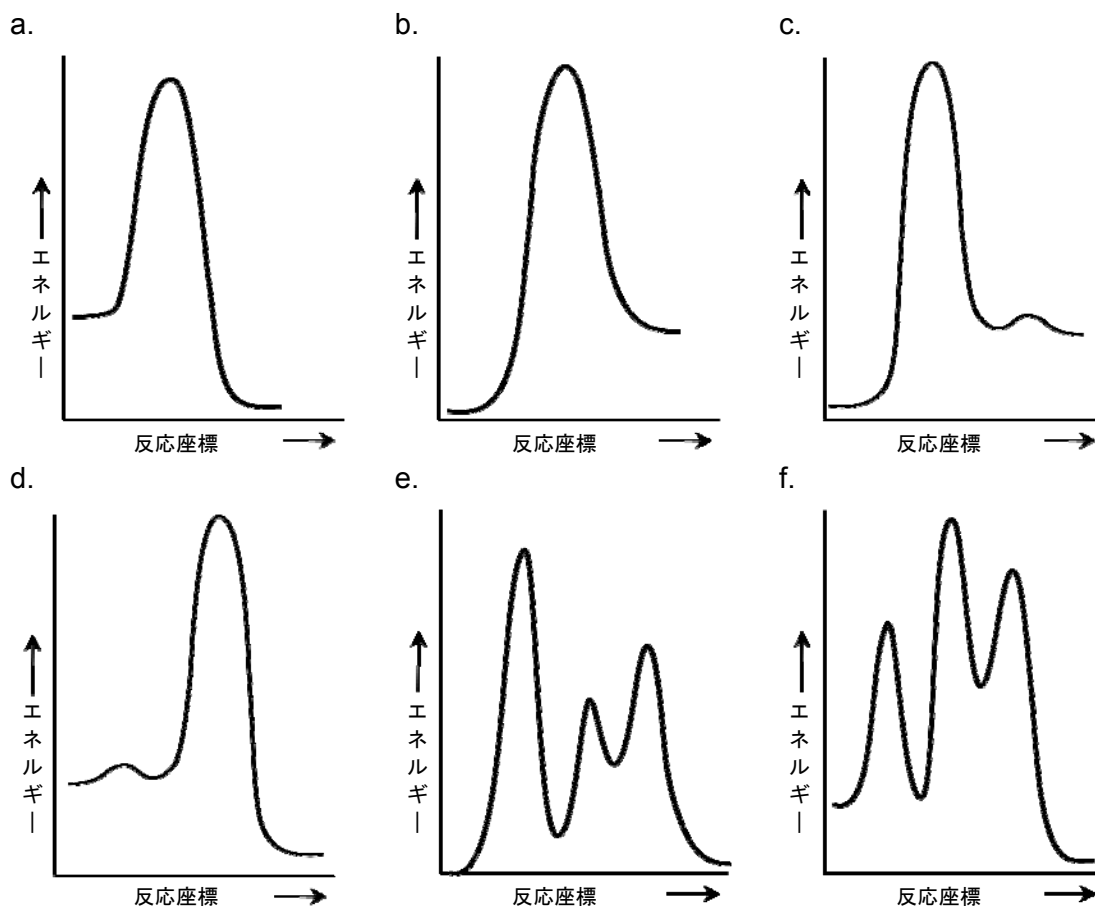
- If  $k_{-1} \ll k_2 P_{\text{H}_2}$
- If  $k_{-1} \gg k_2 P_{\text{H}_2}$
- If  $k_{-1} > k_2$
- If  $k_1 > k_{-1}$

Name:

Code:

iii. 実験的に決定される速度定数  $k$  を  $k_1$ ,  $k_{-1}$  および  $k_2$  を用いて表せ。

e. 提案されている反応機構および実験的に求められた反応速度式に一致するエネルギー図を選んでチェックせよ。



a)	b)	c)	d)	e)	f)
----	----	----	----	----	----

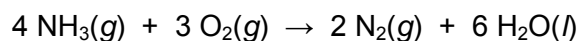
## 問題 2

7.0 % of the total

a	b			Problem 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

無水アンモニアは、非常にクリーンかつエネルギー密度が高い代替液体燃料の一つであり、さらに燃焼時に温室効果ガスを排出しないという特徴をもつ。

密閉容器で、ガス状態の  $\text{NH}_3$  を  $\text{O}_2$  で燃焼させる実験を行う。その反応を下に示す。



この反応の最初と最後の状態で温度は、298K であり、 $\text{O}_2$  14.40 g が燃焼で使われた後、未反応の  $\text{NH}_3$  がいくらか残っている。

- a. この反応で発生する熱量を計算せよ。以下の値が与えられている。

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{and} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反応で得られる熱量 =      kJ



Name:

Code:

b. 燃焼反応で生成した水に溶解する  $\text{NH}_3$  の濃度を求めるため、10.00 mL の水溶液を反応容器から取り出し、濃度 0.0100 M の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 15.0 mL 加えた。その溶液を、0.0200 M の NaOH 標準溶液によって滴定した。中和点は 10.64 mL であった。塩基解離定数、酸解離定数は以下の値である。 ( $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \times 10^{-2}$ )

i. 燃焼反応が終了した後、容器に入っている溶液の pH を計算せよ。

Name:

Code:

- ii. 滴定の終点で、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが、溶液中に残っている。それらの2つのイオンがpHに影響を与えるが、その平衡反応式をそれぞれ書け。また、それぞれの平衡定数を計算せよ。

- iii. 当量点での溶液のpHの値として正しいものに○をつけよ。

pH > 7.0

pH = 7.0

pH < 7.0

## 問題 3

8.0 % of the total

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

0 K では、気体の二原子分子 AB の全エネルギーは次式で近似される：

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

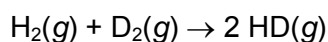
ここで  $E_0$  は基底状態の電子エネルギーであり、 $E_{\text{vib}}$  は振動エネルギーである。

振動エネルギーの取りうる値は次式で与えられる：

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu^{(\text{AB})} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

ここで  $h$  はプランク定数、 $v$  は振動の量子数、 $k$  は力の定数、 $\mu$  は分子の換算質量である。0 K では、「 $v$  はゼロ」、「 $E_0$  と  $k$  は分子中の同位体置換に依存しない」、と仮定して問題ない。

a. 0 K での次の反応のエンタルピー変化  $\Delta H$  を  $\text{kJ mol}^{-1}$  を単位として求めよ。

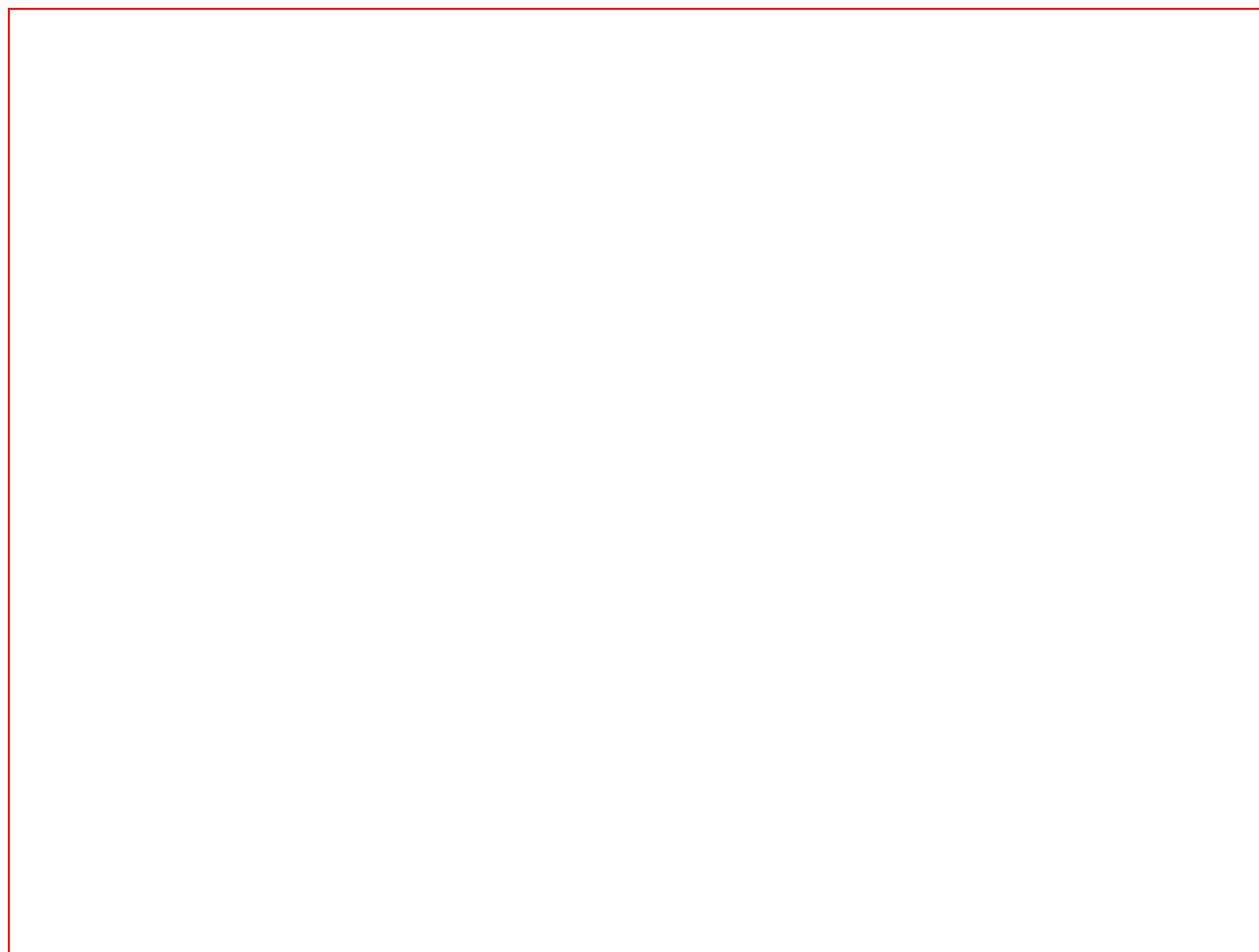


重水素 D は水素原子の同位体であり、質量数 2 をもつ。 $\text{H}_2$  分子の  $k$  は  $575.11 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、H 及び D のモル質量はそれぞれ、 $1.0078$  および  $2.0141 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  である。ただし、0 K では  $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$  および  $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$  とする。

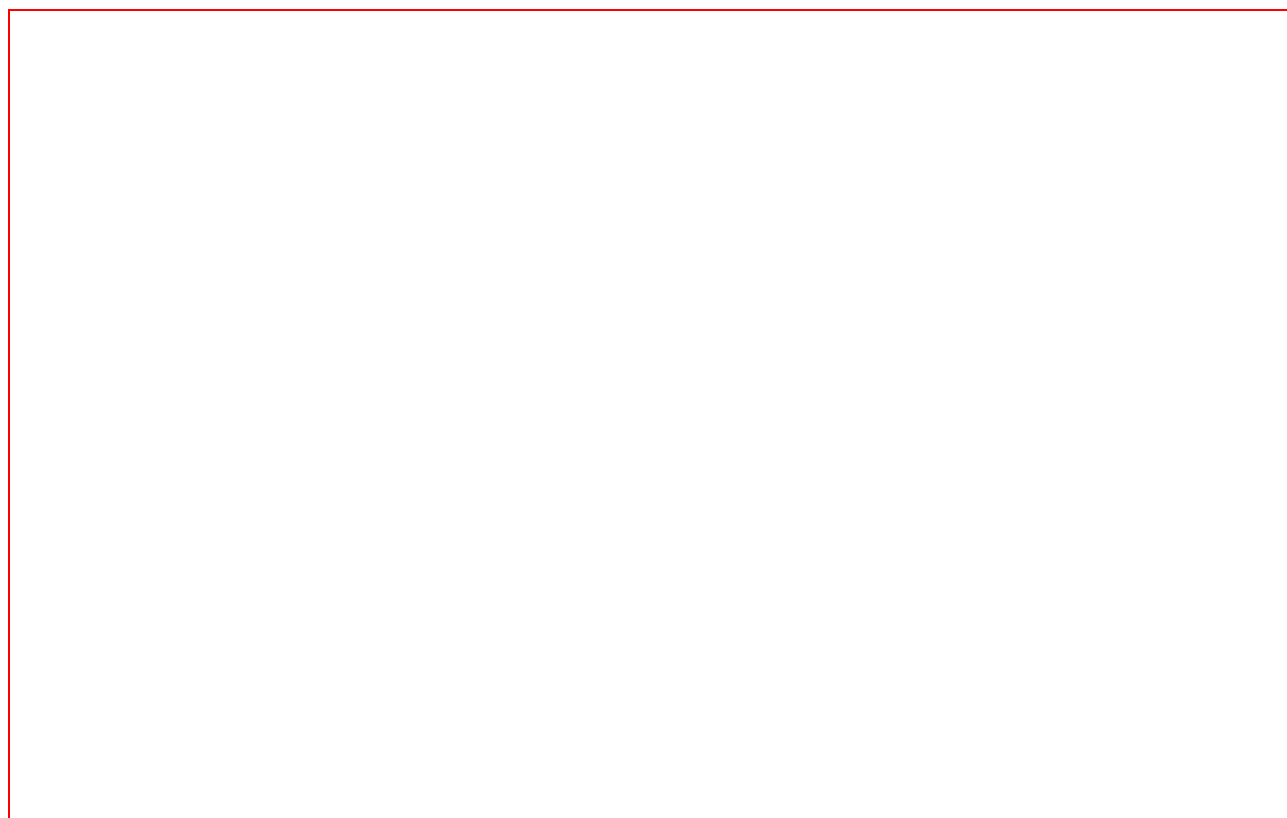
Name:

Code:

---



- b. HD 分子によって吸収される赤外線的光子の振動数  $[\text{s}^{-1}]$  を計算せよ。(もしあなたが  $\epsilon_{\text{HD}}$  の値を求められなかった場合には  $8.000 \times 10^{-20} \text{ J}$  を計算に用いよ。)



Name:

Code:

c. H原子の許される電子エネルギーは次の式で与えられる。

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{ここで } R_H = 13.5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

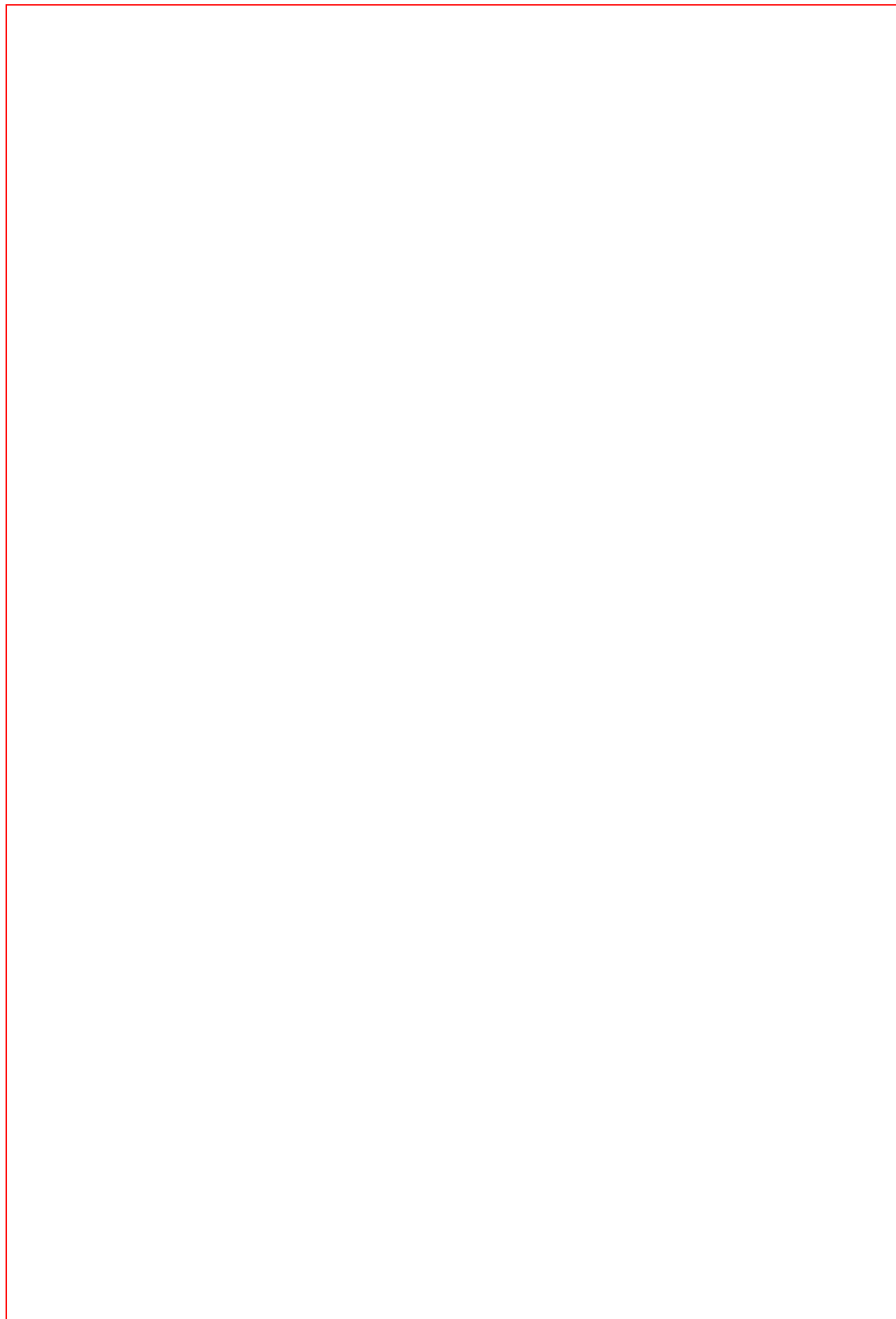
- i. 基底状態の H<sub>2</sub> 分子の全エネルギーは -31.675 eV である。この値の基準は水素原子のエネルギーと同一の基準を用いている。基底状態にある水素分子が解離して、二つとも基底状態にある H 原子を生成するとき、水素分子の解離エネルギー [eV] を求めよ。

- ii. 気相中の H<sub>2</sub> 分子が波長 77.0 nm の光子を吸収して原子に解離するとき、生成する H 原子について、可能性のある電子状態を全て示せ。また、それぞれの場合について、解離した水素原子の全運動エネルギー [eV] を求めよ。

Name:

Code:

---



Name:

Code:

- d.  $\text{H}_2^+$ の解離エネルギーが2.650 eVであるとしたとき、 $\text{H}_2^+$ の電子親和力 [eV] を計算せよ。  
(もしあなたが $\text{H}_2$ の解離エネルギーの値を求められなかった場合には、4.500 eVを計算に用いよ。)

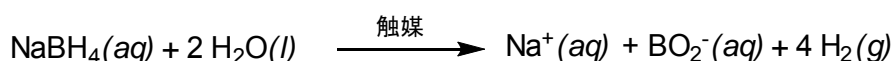
電子親和力 =            eV

## 問題 4

9.0% of the total

a	b	c	d	e	f	g	Problem 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

持続可能なエネルギーとして、水素は最高のエネルギー担体であると考えられている。水素の最も効率的な利用法は燃料電池を用いて電気エネルギーを発生させることである。しかし、水素を大量に貯蔵することは、燃料電池の実用化に当たっての難問である。固体の水素貯蔵材料として考えられてきた水素化物の中で、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) は、低毒性、安定で環境に優しいことから、最も有望な候補である。水素ガスを発生する水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応は室温では遅い反応なので、触媒を用いる必要がある。



コロイド状のルテニウム(0)ナノクラスターは室温でも働く最も活性の高い触媒であり、水素化ホウ素ナトリウムから水素ガスを完全に放出させる。速度論的研究によって、 $\text{NaBH}_4$ の加水分解反応は、触媒に対して1次、基質に対しては0次であることがわかっている。25 °Cでのルテニウム1モルあたりの水素発生速度は、 $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ である。

- a. 25°C、1.0 atmで、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の $\text{NaBH}_4$ 溶液 0.100 Lからの水素ガスの発生速度を $0.100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  (携帯式燃料電池に必要な速度) にするために、必要なルテニウム触媒の量は何mgか。



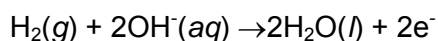
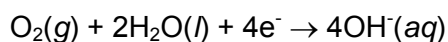
Name:

Code:

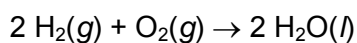
b. aで求めた発生速度で水素は何分間発生し続けるか。

c. この触媒を用いる水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応でのアレニウスの活性化エネルギーは、 $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。25.0 °Cで用いたルテニウム触媒の量の半分だけを用いて、同じ水素発生速度を達成するために必要な温度は何°Cか。

d. 燃料電池は、負極、電解質、正極の3つの部分がサンドイッチ型に重なってできている。水素は燃料として、酸素は酸化剤として使われる。3つの部分の境界では、それぞれ次の2つの半反応式で表される化学反応が起こる。

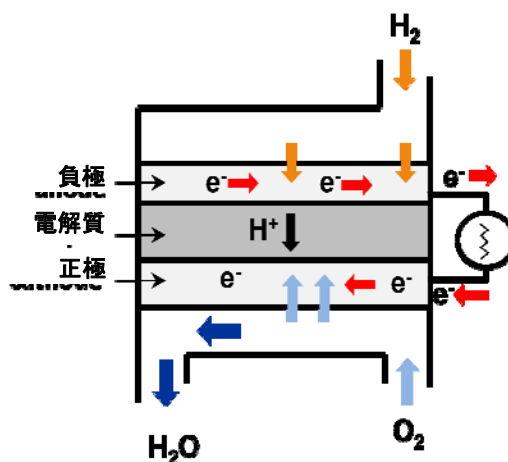


この2つの反応より、正味の化学反応式は次のようになる。



この燃料電池の水素は水素化ホウ素ナトリウムの加水分解により供給される。

負極の半反応の標準還元電位が $-0.83 \text{ V}$ 、水の標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ が $-237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ のとき、正極の半反応の標準電極電位は何Vか。



Name:

Code:

- e. この燃料電池を用いて、2.5 Aの一定の電流を3.0時間流すために必要な空気の体積は、25 °C、1.0 atmで何Lか。ただし、空気中には体積で20%のO<sub>2</sub>(g)が含まれるものとする。

- f. 燃料電池の効率 ( $\eta_{\text{fuel cell}}$ ) は、電池反応で生み出された仕事の、消費された熱量に対する割合で与えられる。すなわち、燃料電池の最大効率は次の式で表される。

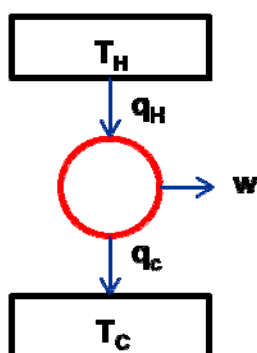
$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{仕事}}{\text{熱量}}$$

下の表に与えられたデータを用いて、25 °C、1.0 atmでのこの燃料電池の最大効率を求めよ。

	S° (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> (g)	130.7
O <sub>2</sub> (g)	205.2
H <sub>2</sub> O(l)	70.0

---

- g. 熱力学の第二法則によると、温度が  $T_H$  の高温側の熱源から放出される熱量  $q_H$  をすべて仕事に変換することは不可能である。少なくとも熱量の一部  $q_C$  は、温度が  $T_C$  の低温側の熱源へと移動する。すなわち、効率100%の熱機関は熱力学的に不可能である。カルノーサイクルのように熱機関が可逆的に働くとき、効率は最大になる。



2つの熱源の間で可逆的に働いている熱機関では、次の関係が成立する。

$$q_H = w + q_C$$

および

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

- f で求めた燃料電池の効率を維持するためには、カルノーの熱機関の高温側の熱源の温度  $T_H$  は何°C でなくてはならないか。ただし、低温側の熱源の温度  $T_C$  を  $40\text{ }^\circ\text{C}$  とする。  
(効率の値を求められなかった場合は 0.80 を用いよ。)

---

## 問題 5

7.0% of the total

a		b	c	d	e	f	g	Problem 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

ポリ窒素化合物は、将来、高エネルギー密度の素材として使われる可能性が非常に高い。それらは、熱力学的にも不安定である。それらの分解や反応で、より安定な生成物になることから、非常に大きなエネルギーが放出される。これまで知られていたポリ窒素の化学種は、 $N_2$ 、 $N_3^-$ と  $N_5^+$  だけであり、単離されたのはそれぞれ 1772 年、1890 年と 1999 年のことである。そして最近、環状の陰イオン  $N_5^-$  が報告された。

- a. (i)  $N_5^+$  のルイス構造式をエネルギー的に有利な 3 つの共鳴構造について示せ。その際、孤立電子対（非共有電子対）と形式電荷を示せ。 $N_5^+$  の分子の形（分子構造）も描け。



ルイス構造式

分子の形

Name:

Code:

(ii) 環状 $N_5^-$ のルイス構造式をエネルギー的に有利な5つの共鳴構造について示せ。その際、孤立電子対（非共有電子対）と形式電荷を示せ。環状 $N_5^-$ の分子の形（分子構造）も描け。

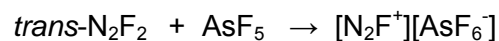
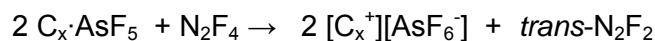
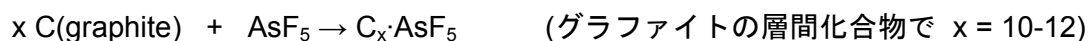
環状  $N_5^-$

ルイス構造式

分子の形

b. 白色のイオン結合性固体の $[N_5^+][AsF_6^-]$ の合成は、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ の液体のHF 中で、 $[N_2F^+][AsF_6^-]$ とヒドラゾ酸 $HN_3$ を反応させることにより達成された。この化学量論式を記せ。

$[N_2F^+][AsF_6^-]$  は、 $N_2F_2$ と強いルイス酸の $AsF_5$ との反応で、以下に示すように生成する。

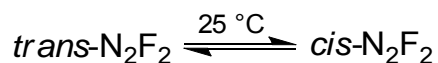


$N_2F_2$  合成ではトランス異性体の  $\text{trans-N}_2\text{F}_2$  が生成する。これは  $\text{cis-N}_2\text{F}_2$  より化学的に不安定である。しかしながら、トランス型からシス型への変換には  $251\text{ kJ/mol}$  という高いエネルギー障壁があるため、適当な触媒が存在しない限り、シスとトランスの平衡反応は起こりにくい。

少量の  $SbF_5$  触媒の存在下、室温で密閉容器に6日間入れておくと、シスとトランスの熱平衡が達成する。

Name:

Code:



*trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と *cis*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の標準生成エンタルピーは、それぞれ 67.31 と 62.03 kJ/mol であり、それらの 25 °C での標準エントロピーは、それぞれ 262.10 と 266.50 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> である。

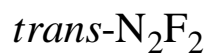
c. 25 °Cにおいて、平衡混合物中の *cis*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の分子数と *trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の分子数との比の値を求めよ。

$$\frac{[cis]}{[trans]} = \quad \text{at } 25\text{ }^\circ\text{C}.$$

d. N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> のトランスおよびシス異性体と N<sub>2</sub>F<sup>+</sup> イオンの幾何学的形状を示し、ルイス構造式を描け。すべての孤立電子対 (非共有電子対) と形式電荷を書き入れよ。N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>F<sup>+</sup> の各窒素原子がとっている混成軌道も示せ。

Name:

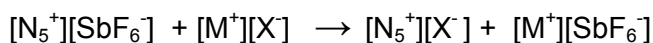
Code:



$[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$  の固体は、室温ではかろうじて安定であるが、水と激しく反応し、五フッ化ヒ素、フッ化水素、窒素(分子)、酸素(分子)を発生する。

e.  $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$  と水との反応式を記せ。

$[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$  を他の  $\text{N}_5^+$  塩類に変換するには、以下のような複分解反応が用いられる。



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{X}^- = \text{SnF}_6^{2-}$  and  $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$  のように大きな陰イオン

$[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$  は無水 HF 中では溶解性が低く、 $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$  は  $\text{SO}_2$  に溶けにくいため、無水 HF と  $\text{SO}_2$  の溶媒は、それぞれ  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  と  $-64\text{ }^\circ\text{C}$  で複分解反応によく用いられてきた。

f. 溶液中で、 $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  と  $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$  を出発物質として、 $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  と  $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$  を合成する反応の化学量論式をそれぞれ記せ。適切な溶媒も示せ。

Name:

Code:

$[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  を 25-30 °C で十分注意深く制御して分解すると、 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$  と  $\text{N}_5\text{F}$  が得られる。 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$  の塩は白色固体であり、 $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$  に比べると熱的に安定である (50 – 60 °C)。 $^{119}\text{Sn}$  NMR スペクトルは、 $\text{SnF}_5^-$  イオンが二量体と四量体のポリアニオン (陰イオン) として存在していることを示している。これら 2 つのポリアニオンは、Sn 原子の配位数が 6 でありフッ素原子が架橋している。

g. 二量体と四量体のポリアニオンの構造を記せ。



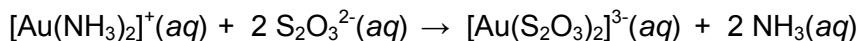
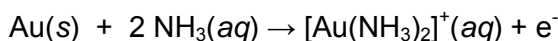
## 問題 6

7.0% of the total

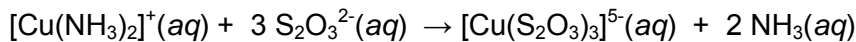
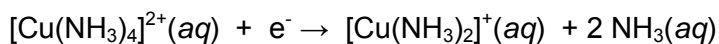
a	b	c	d	e	f	g	Problem 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

有害な化合物であるシアン化ナトリウムを用いた金の抽出は環境問題を引き起こし、“シアン化物プロセス”と呼ばれて深刻な社会問題にもなっている。このような背景のもと、金のチオ硫酸による浸出が代替法として研究されている。この方法において、重要な反応物質は、チオ硫酸アンモニウム,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  である。これは、比較的毒性が低く、環境に優しいプロセスであると考えられているが、化学としてはとても複雑であり、十分な研究が必要となっている。金の浸出に用いる溶液には、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$  と、溶存酸素が含まれる。この溶液は、フリーな（錯体を形成しない）アンモニアを存在させるために、pH を 8.5 以上する必要がある。提案されているメカニズムは、金粒子の表面に浸出過程で局部マイクロ電池構造が形成されて、次のように反応が進む。

負極:



正極:



a. この局部電池反応における最終的な全電池反応を書け。

Name:

Code:

---

- b. アンモニアの存在下、 $O_2$  が  $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$  を酸化し、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  に戻す。アルカリ性溶液中でのこの酸化-還元反応の化学量論式を書け。

- c. この浸出反応において、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  の錯イオンの役割は、触媒であり金の溶解速度を速める。 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  の錯イオンによって触媒されて金が溶解する反応において、全体の酸化-還元反応の化学量論式を書け。

Name:

Code:

- d.  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  と  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  それぞれの錯イオンにおける金属の配位構造を、配位原子がわかるように書け。

	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$
配位構造		

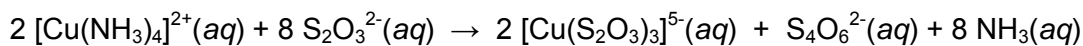
- e.  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  と  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 、それぞれの錯形成定数  $K_f$  は、 $1.00 \times 10^{26}$ 、 $1.00 \times 10^{28}$  である。浸出溶液の各化学種の平衡濃度が、以下のものであるとする。

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100 \text{ M}; [\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}; \text{金(I)化学種の全濃度} = 5.50 \times 10^{-5} \text{ M}$$

チオ硫酸錯体を形成している金(I)イオンの割合（百分率）を計算せよ。

チオ硫酸錯体を形成している金(I)イオンの割合	%
-------------------------	---

- f. pH > 10 で酸素の濃度が十分に高くなく、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  が  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ （テトラチオン酸）の生成を伴って  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  に還元している。



アルカリ溶液中のテトラチオン酸イオンは、不均化によりトリチオン酸イオン ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ) とチオ硫酸イオンになる。この不均化反応での化学量論式をかけ。

Name:

Code:

---

不均化反応

- g.  $\text{O}_2$  濃度が高すぎるときは、酸素が  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  を酸化し、トリチオン酸イオンと硫酸イオンを与える。この反応の化学量論式をかけ。

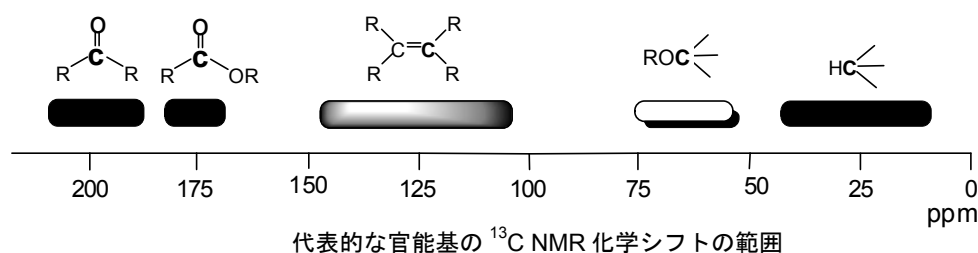
Name: \_\_\_\_\_

Code: \_\_\_\_\_

# 問題 7

8.5% of the total

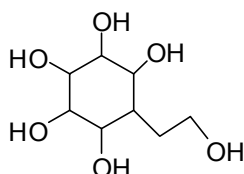
A	S	B	C	D	E	F	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problem 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



## カルバ糖の合成

炭水化物は生体細胞に必須の成分であり、動物のエネルギー源である。その中には、単純な糖のような小分子や糖が多数連結した高分子化合物などがある。糖分子の環内の酸素（環内酸素）をメチレン基に置換した化合物を擬似糖、あるいはカルバ糖とよぶ。カルバ糖は、酸や酵素による加水分解を起こしにくいと、グリコシダーゼ阻害の分野に応用されているものもある。

以下に、1の骨格をもつカルバ糖の二種類の異性体の全合成について記述する。



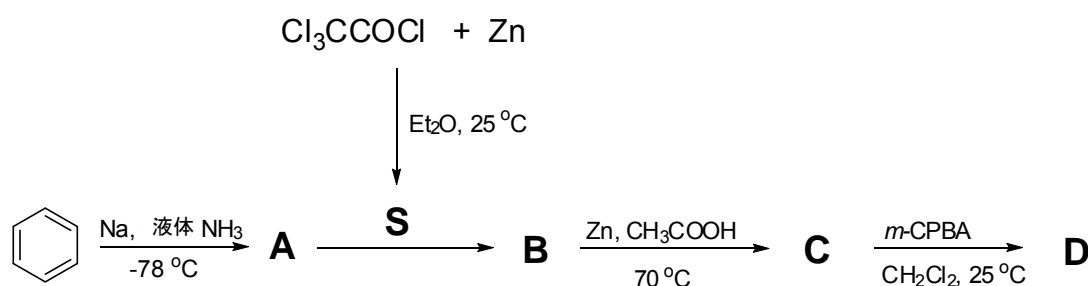
1

1の全合成の最初のステップは、液体アンモニア中でのナトリウムによるベンゼンの還元であり、Aが得られる。Aの<sup>13</sup>C NMRスペクトルでは、124.0 ppm および 26.0 ppm の2本のシグナルが観測される。

塩化トリクロロアセチルを亜鉛で処理すると反応性の高い化合物 S が生成する。A に対して等量の S を反応させると、[2+2]付加環化が進行し、ラセミ体の生成物 B が得られる。B を酢酸中で亜鉛と反応させると、C が生成する。C は炭素、水素および酸素のみからなる化合物である。また、C の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでは、sp<sup>2</sup>炭素シグナルは 210.0 ppm、126.5 ppm および 125.3 ppm に3本観測される。

Name:

Code:



塩化メチレン中で、**C** に対して等量の *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を反応させると、主生成物として **D** が得られる。**D** の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでも、sp<sup>2</sup>炭素シグナルは 177.0 ppm、125.8 ppm および 124.0 ppm に 3 本観測される。

**A**、**B**、**C**、**D**、および中間体 **S** の構造式を描け。

<b>A</b>	<b>S</b>	<b>B</b>
<b>C</b>		<b>D</b>

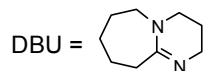
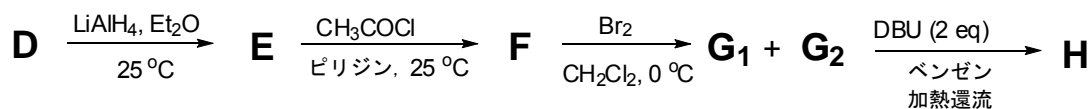
**D** を LiAlH<sub>4</sub>により還元すると **E** が得られる。また、**E** をピリジン中で過剰量の塩化アセチルと反応させると **F** が得られる。**E** と **F** のそれぞれについて、一方のエナンチオマーを自由に選び、その構造式をくさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。**E** については、その不斉炭素の立体配置 (*R*あるいは*S*) を示せ。

化合物 **F** (あなたの選んだエナンチオマー) を臭素と反応させると、立体異性体 **G**<sub>1</sub> および **G**<sub>2</sub> が生成する。**G**<sub>1</sub> と **G**<sub>2</sub> の構造式を、くさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。

**G**<sub>1</sub> と **G**<sub>2</sub> の混合物に対して 2 倍量の 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU、強いアミン塩基) を反応させると、**H** が生成する。**H** の構造式を、くさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。

Name:

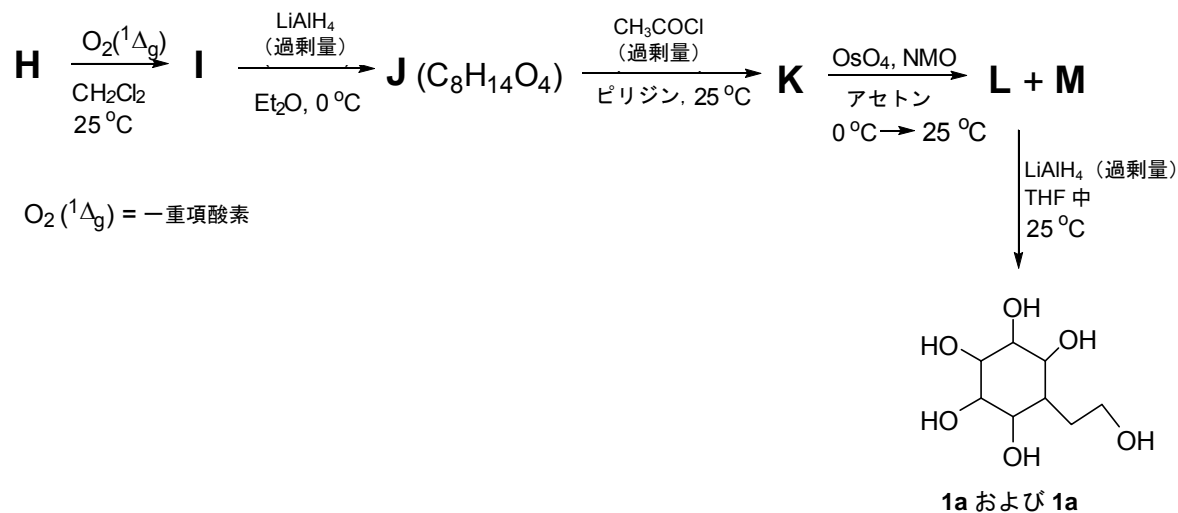
Code:



<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G<sub>1</sub> および G<sub>2</sub></b>	<b>H</b>

Hを一重項酸素（反応系中で発生させる）と反応させるとIが生成する。理論的には2つの異性体が生成する可能性があるが、立体障害および電子的反発のため、Iが単一の生成物として得られる。

Iを過剰量のLiAlH<sub>4</sub>と反応させると、Jが生成する。Jの<sup>13</sup>C NMRスペクトルでは8本のシグナルが観測され、そのうち2本はsp<sup>2</sup>炭素の領域に現れる。



O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) = 一重項酸素

Name:

Code:

J をピリジン存在下で過剰量の塩化アセチルと反応させると、K が生成する。さらに K を 4-メチルモルホリン 4-オキシド (NMO) の存在下で  $\text{OsO}_4$  と反応させると、立体異性体である L と M が生成する。

L および M を、過剰量の  $\text{LiAlH}_4$  と反応させると、それぞれ立体異性体 1a および 1b が生成する。

I、J、K、L、M、1a、および 1b の構造式を、くさび形線および点線を用いて (立体化学が分かるように) 描け。

I	J
K	L および M
1a および 1b	

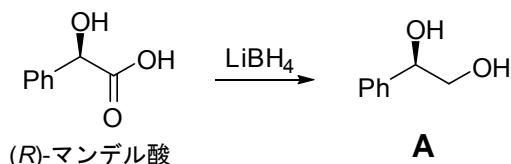


## 問題 8

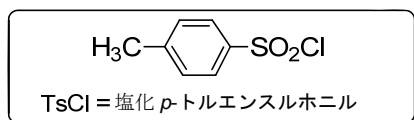
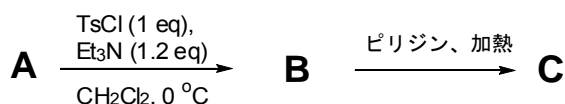
6.5% of the total

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problem 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6.5

クリック反応とは、複数の化合物を穏和な条件で混ぜ合わせることで、迅速かつ定量的に生成物を与える信頼性の高い化学反応のことであり、K. B. Sharplessによって2001年に導入された概念である。この方法は最近、以下のようなビスクロ環化合物の合成の鍵段階に利用されている。マンデル酸はいろいろな用途で用いられる天然化合物であり、「キラルプール」として合成に広く利用されている。(R)-マンデル酸をLiBH<sub>4</sub>で還元するとAが生成する。



A に対して等量の塩化 *p*-トルエンスルホニルを反応させると、B が生成する。B をピリジン中で加熱すると、C が得られる。これらの反応の際には、B と C の絶対配置は保たれる。



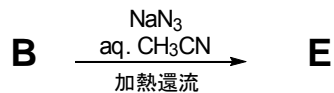
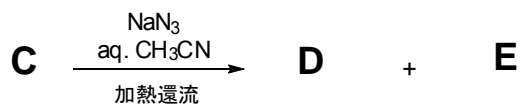
B および C の構造式を描け。くさび形線および点線を用いて立体化学を正確に示すこと。(以下の設問も同様に立体化学を示すこと)

<b>B</b>	<b>C</b>
----------	----------

Name:

Code:

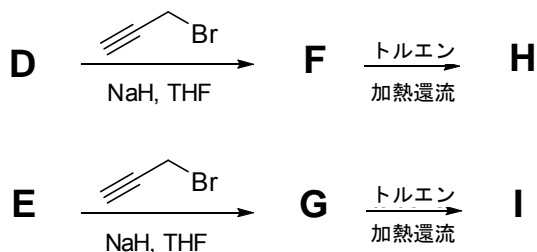
**C** を含水アセトニトリル中でアジ化ナトリウムと反応させると、**D** と **E** の位置異性体（3 : 1）の混合物が得られる。一方、**B** を同じ条件で反応させると、**E** が単一生成物として得られる。



**D** と **E** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。

<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------

パート1: 化合物 **D** および **E** を（別々に）NaH 存在下で 3-ブロモプロピンと反応させると、それぞれ **F** および **G** が得られる。**F** および **G** を（別々に）トルエン中で加熱すると、それぞれビシクロ環化合物 **H** および **I** が得られる。



**F**、**G**、**H**、および **I** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。

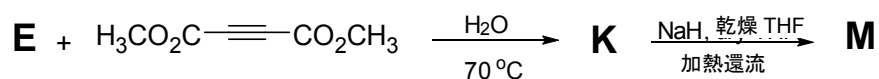
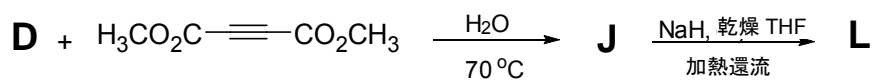
<b>F</b>	<b>G</b>
----------	----------

Name:

Code:

H	I
---	---

パート2: **D** および **E** を (別々に) 水中でアセチレンジカルボン酸ジメチルと 70 °C で反応させると、それぞれ光学活性な単環化合物 **J** および **K** が得られる。さらに、**J** および **K** を THF 中で NaH と反応させると、それぞれ最終的なビシクロ環化合物 **L** および **M** が得られる。**L**、**M** の分子式はいずれも  $C_{13}H_{11}N_3O_4$  である。



**J**、**K**、**L**、および **M** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。

J	K
L	M