



# 43rd International Chemistry Olympiad

## Preparatory Problems

### 問題 8 リン化合物の構造

リンは非常に反応性が高いため、地殻中に本来の元素形態で見つかることはなかった。リンは生きている動植物全てにとって欠かすことのできない元素であり、骨を構成する主成分にはリン酸カルシウムとして、また細胞膜にはリン脂質として含まれている。さらにリンは DNA, RNA, ATP の構成成分でもある。酵素・ホルモン・細胞信号伝達分子のエネルギー生成・貯蔵・活性化にも、リン酸化化合物やリン酸化反応が関わっている。リン化合物は血液の pH を保つための緩衝剤として作用し、また赤血球中のヘモグロビンと結合したり、さらには酸素運搬にも関与する。

リンはチッ素と同様、5つの価電子をもち第3周期に属し、空の d 軌道を有するので 6 配位までの化合物を形成することができる。リンの同素体の 1 つは正四面体型の  $P_4$  分子からなるロウ状の固体で、白リンと呼ばれる。白リンの反応性は非常に高く、空气中で急に燃え上がり、リン(V)酸化物  $P_4O_{10}$  を生成する。酸素が少ない雰囲気では部分的な酸化が起これば、リン(III)酸化物  $P_4O_6$  を生成する。塩基性溶液中では、白リンの不均化反応によりガス状のホスフィン  $PH_3$  と次亜リン酸イオン  $H_2PO_2^-$  が生成する。亜リン酸  $H_3PO_3$  は  $P_4O_6$  を、リン酸  $H_3PO_4$  は  $P_4O_{10}$  を、水と反応させるとそれぞれ生成する。白リンはハロゲンとも反応し、一般式  $PX_3$  と  $PX_5$  となるハライドを生成する。 $PCl_3$  を酸化すると塩化ホスホリル  $POCl_3$  が生成する。また  $LiF$  と  $PCl_5$  を反応させると、リチウムイオン電池の電解質として用いられている  $LiPF_6$  が得られる。

a) 以下のリン化合物を調製する際の反応を化学量論式で書け。

- i.  $PH_3$
- ii.  $PCl_3$
- iii.  $PCl_5$
- iv.  $P_4O_6$
- v.  $P_4O_{10}$
- vi.  $H_3PO_3$
- vii.  $H_3PO_4$
- viii.  $POCl_3$
- ix.  $LiPF_6$



# 43rd International Chemistry Olympiad

## Preparatory Problems

b) 以下に示す分子あるいはイオンのルイス構造を描け。共鳴構造がある場合にはそれも描け。

- i.  $\text{PCl}_3$
- ii.  $\text{PCl}_5$
- iii.  $\text{PO}_4^{-3}$
- iv.  $\text{POCl}_3$
- v.  $\text{PF}_6^-$

c) 四面体骨格構造を意識して、リン酸化物  $\text{P}_4\text{O}_6$  と  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  の構造を描け。6 つの酸素原子はいずれも 2 つのリン原子と四面体先端で架橋している。残りの酸素原子は、 $\text{P}_4\text{O}_{10}$  の場合には末端のオキソ基としてリン原子それぞれと結合している。

d) 原子価殻電子対反発則（訳者注：非共有電子対は電子同士の反発を避ける配置を取るといふ分子構造推定法）を用いて、以下の分子またはイオンの幾何学的な構造を決めよ。

- i.  $\text{PCl}_3$
- ii.  $\text{POCl}_3$
- iii.  $\text{PCl}_5$
- iv.  $\text{PF}_6^-$

e) 以下の分子またはイオンのリン原子の混成軌道はどのようになっているか。

- i.  $\text{PCl}_3$
- ii.  $\text{POCl}_3$
- iii.  $\text{PCl}_5$
- iv.  $\text{PF}_6^-$