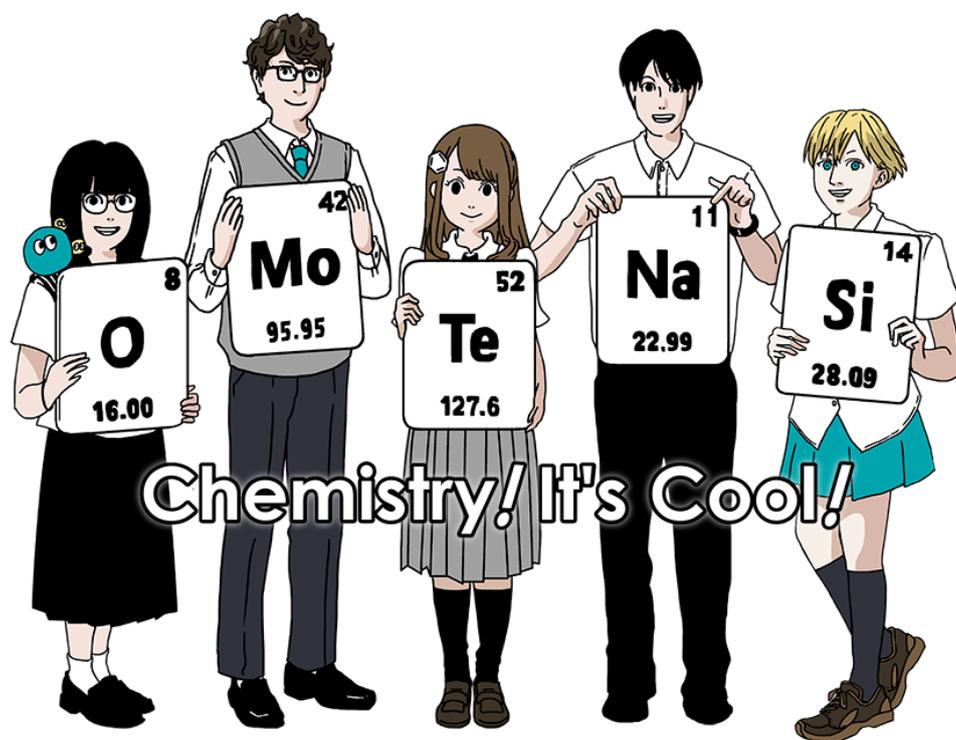


International Chemistry Olympiad 2021 Japan
53rd IChO2021 Japan
25th July – 2nd August, 2021
<https://www.icho2021.org>



教育版

2022 年 4 月

第 53 回国際化学オリンピック日本大会 (IChO2021) に出題する問題は 2018 年 4 月 24 日 (日) の第 1 回科学委員会から作成を始めた。以来、3 年以上にわたる科学委員会の活動の成果は IChO2021 Official English version として結実し、それはすでに大会 HP で公開されている。

IChO に出題される問題は以下の条件を全て満たさなければならない：

1. 世界のトップレベルの学力を持つ俊英がてこずるような質とレベルを持つこと
2. 問題を解くのに必要な知識は全て明らかになっていなければならない、中等教育 (日本の高等学校ではなく、国際バカロレアを指す) で学ぶ知識の範囲内で出題すること
3. どうしても中等教育レベルを超える高度な知識を必要とする場合には予告し、準備問題に 2 題以上の練習問題を含めること
4. 高度な知識は 6 つまでとし、それぞれ 2-3 時間の講義で理解できる範囲であること
5. 問題は全体で 25,000 字以内で、試験時間内で十分に全文を読むことができること
6. 単なる知識を問う問題ではないこと
7. 解答は問題文から論理的に導くことができ、数式と化学式だけで表現できること

このような条件で作成された問題は、必然的に、創造的で、知的好奇心を刺激し、教育的価値の高いものとなる。科学委員会のメンバーは全て大学の一線で研究と教育に携わる専門家であり、専門性に裏打ちされた誇りを持って問題の作成に当たった。問題を解くのに必要な準備問題の発行に合わせ、2021 年 2 月 1 日に完成版をまとめた。

しかし、問題の最終決定権は科学委員会にあるのではなく、International Jury にある。問題を字数の制限内に収め、なおかつ、採点の曖昧さを排除して International Jury での批判に耐えられるように、完成版から問題を削っていかなければならなかった。たとえば、類似のアイデアを問う問題や、有機化学で物理化学的な内容を問う問題を削除することで字数を減らした。有効数字の取り扱いで結果が大きく変わる問題や、複数の点の間の直線関係を利用する問題を削除したり簡略化したりすることで、採点が厳密にできるようにした。これらの改変によって、問題そのものは競技に則したスリムなものとなったが、一方で、完成版の持つ物語性や味わいの一部を失う結果となったことは否めない。

IChO 2021 においては、科学委員会が International Jury に提出した Official English version は極めて高い評価を得た。それは科学委員会の誇りとするところである。しかし、科学委員会の最高の到達点の 1 つである完成版が持っていた内容が永遠に失われてしまうのを科学委員会のメンバーとして看過することはできない。本教育版は、科学委員会の活動の本来の成果をきちんと残すために、Official English version の磨き上げられた部分を尊重した上で、完成版の内容を補筆したものである。

本教育版は、科学委員会の活動の成果を最高度に反映したものである。Official English version と共に、本教育版が化学教育において広く利用されることを願って止まない。

IChO2021 科学委員会副委員長

木原 伸浩

2022 年 4 月

本書は、2021年夏に開催された第53回国際化学オリンピック日本大会（IChO2021）において出題された問題および解答の「教育版（日本語）」である。この教育版にはIChO2021問題/解答に対して以下の情報が加筆されている。

- 1) IChOが定める字数制限のため、IChO2021本試験では残念ながら省かざるをえなかった問題（黄色のハイライトが目印）
- 2) IChOが定める採点基準に基づくと採点に困難が予想されたため、IChO2021本試験では残念ながら省かざるをえなかった問題（黄色のハイライトが目印）
- 3) 出題意図やさらなる勉強のための参考文献（緑色で記載）

なお、IChO2021問題/解答（英語）は以下よりダウンロードできる。

<https://www.icho2021.org/jp/problems/icho2021/>

準備問題も含めIChO2021本試験の作成に3年間にわたって献身的に携わった出題者の熱い思いを感じ取っていただき、IChOに参加した若者、IChO出場を目指す高校生、ならびに彼らの指導者にとってこの教育版が有意義なものとなれば幸いである。

末筆に、IChO2021に携わった全ての方々、特に理論問題小委員会のメンバーに衷心より御礼申し上げます。

IChO2021 科学委員会を代表して

依光 英樹

2022年4月

第 53 回国際化学オリンピック日本大会

科学委員会 委員長 西原 寛 (東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 教授)
科学委員会副委員長 木原 伸浩 (神奈川大学 理学部 化学科 教授)
筆記小委員会 委員長 依光 英樹 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 教授)
科学委員会委員長筆頭補佐 廣井 卓思 (物質・材料研究機構 若手国際研究センター 研究員)
科学委員会委員長補佐 齊藤 颯 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 助教)

物理化学分科会 (Question 1-4)

松本 吉泰 (豊田理化学研究所 フェロー) *分科会長
長谷川 健 (京都大学 化学研究所 教授)
佐藤 啓文 (京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻 教授)
奥山 弘 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 准教授)
廣井 卓思 (物質・材料研究機構 若手国際研究センター 研究員)

無機・分析化学分科会 (Question 5, 6)

西 直哉 (京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 准教授) *分科会長
内田さやか (東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 准教授)
笹森 貴裕 (筑波大学 数理物質系 化学域 教授)
堀毛 悟史 (京都大学 高等研究院 物質-細胞統合システム拠点 准教授)
細川 三郎 (京都工芸繊維大学 材料化学系 准教授)
廣井 卓思 (物質・材料研究機構 若手国際研究センター 研究員)

有機化学分科会 (Question 7-9)

下川 淳 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 准教授) *分科会長
椿 一典 (京都府立大学 大学院生命環境科学研究科 応用生命科学専攻 教授)
山口 浩靖 (大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 教授)
新谷 亮 (大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 教授)
田中 隆行 (京都大学 大学院工学研究科 分子工学専攻 准教授)
齊藤 颯 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻 助教)

物理定数と公式

物理定数

真空中の光速, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

プランク定数, $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$

電気素量, $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$

電子の質量, $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$

電気定数 (真空の誘電率), $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

アボガドロ定数, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ボルツマン定数, $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ファラデー定数, $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

気体定数, $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

統一原子質量単位, $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$

標準圧力, $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

大気圧, $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

セルシウス温度の 0 度, $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

オングストローム, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

ピコメートル, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

電子ボルト, $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$

百万分率, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$

十億分率, $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$

一兆分率, $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$

円周率, $\pi = 3.141592653589793$

自然対数の底 (オイラー数), $e = 2.718281828459045$

公式

理想気体の状態方程式:

$$PV = nRT$$

ただし、 P は圧力、 V は体積、 n は物質量、 T は理想気体の絶対温度である。

熱力学の第一法則:

$$\Delta U = q + w$$

ただし、 ΔU は内部エネルギーの変化、 q は与えられた熱、 w は外部にした仕事である。

エンタルピー H :

$$H = U + PV$$

ボルツマンの原理によるエントロピーの定義 S :

$$S = k_B \ln W$$

ただし、 W は微視的状态数である。

エントロピー変化 ΔS :

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

ただし、 q_{rev} は可逆過程での熱の出入りである。

ギブズの自由エネルギー G :

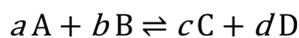
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -zFE^0$$

ただし、 K は平衡定数、 z は電子数、 E^0 は標準電極電位である。

反応積 Q :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$



の反応に対して

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ただし、 $[A]$ はAの濃度である。

熱変化 Δq :

$$\Delta q = n c_m \Delta T$$

ただし、 c_m は温度に依存しないモル熱容量である。

酸化還元反応におけるネルンストの式:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right)$$

ただし、 C_{ox} は酸化体の濃度、 C_{red} は還元体の濃度である。

アレニウスの式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

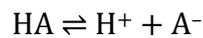
ただし、 k は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである。
 $\exp(x) = e^x$

ランベルト-ベールの式:

$$A = \epsilon lc$$

ただし、 A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数、 l は光路長、 c は溶液の濃度である。

ヘンダーソン-ハッセルバルヒの式:



の平衡に対して、平衡定数を K_a とすると、

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

光子のエネルギー:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

ただし、 ν は振動数、 λ は光の波長である。

等比級数の和:

$x \neq 1$ であるならば、

$$1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$$

解答に使うことのできる近似式:

$x \ll 1$ であるならば、

$$\frac{1}{1 - x} \sim 1 + x$$

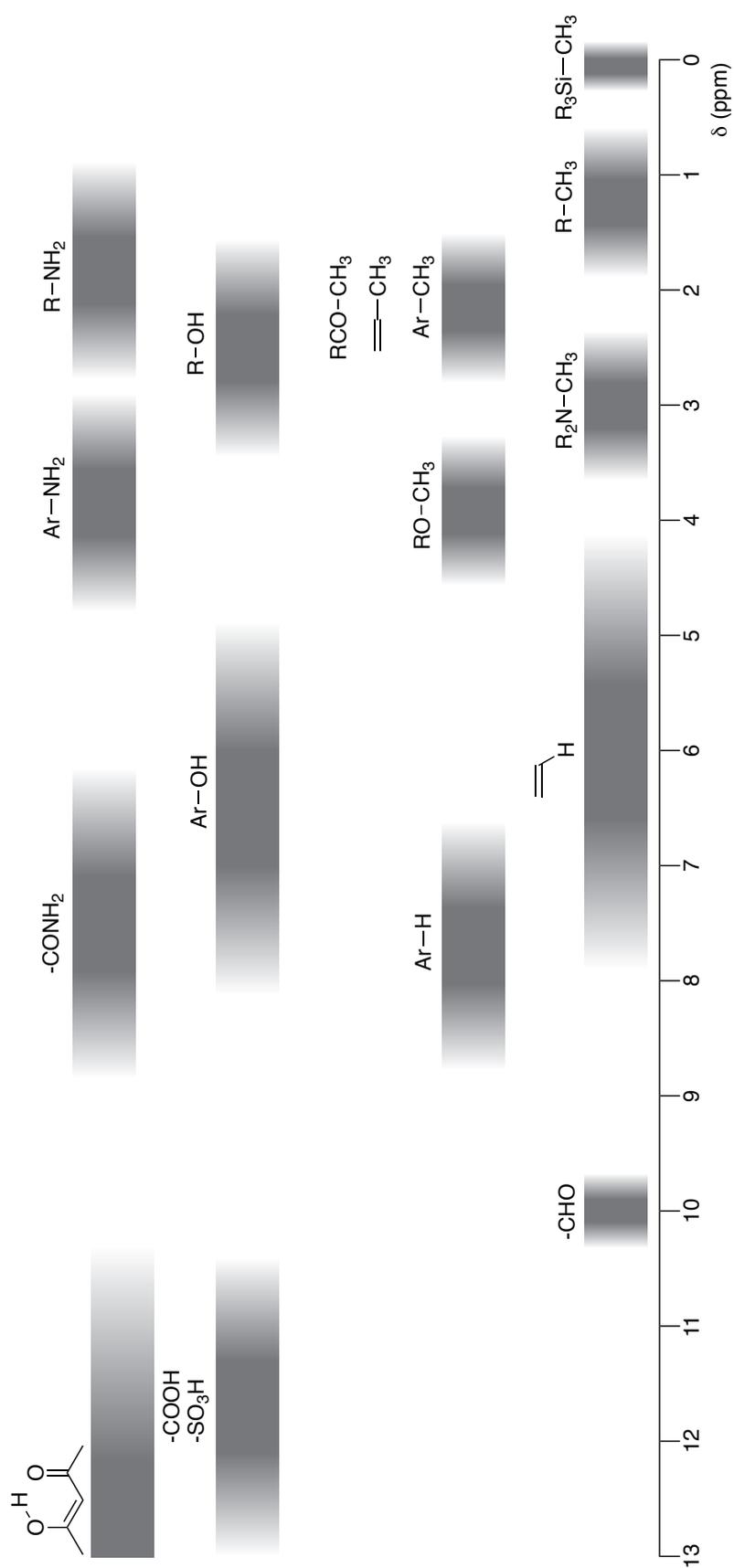
周期表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.00798	2 He Helium 4.002602	3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012183	5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.0106	7 N Nitrogen 14.00686	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797	11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.306	13 Al Aluminum 26.981539	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955908	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933194	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.921595	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90637	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905452	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93422	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.9668	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84
89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]

Key:

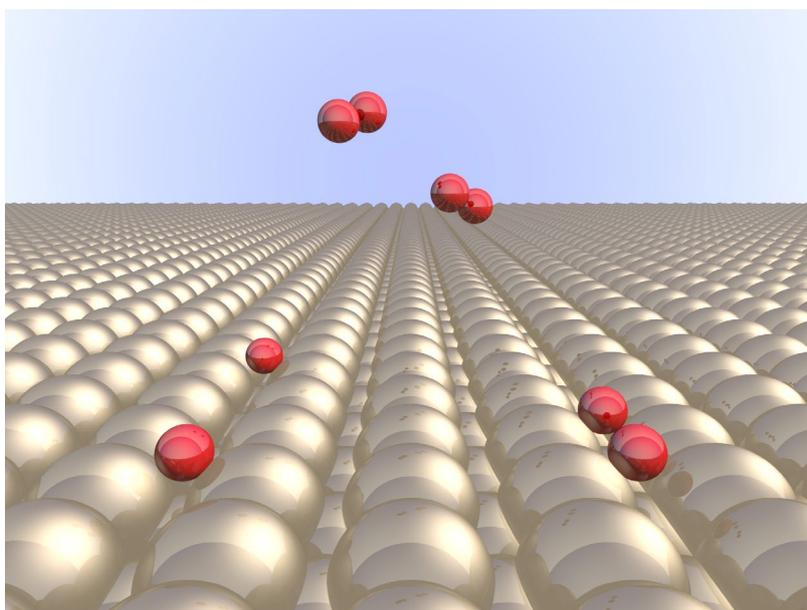
113	Nh	Nihonium	[278]
atomic number	Symbol	name	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

^1H NMR の化学シフト



アルキル基が1つ置換すると δ 値は約+0.4 ppm 変化する。

Question 1 : 金属表面の水素



石油資源に依存しない将来のエネルギー源として水素が期待されている。その運搬，貯蔵技術に関連して金属への水素吸蔵過程について考えよう。

Part A

水素は表面を通過して金属に吸収されるので，まず，水素の表面における吸着過程， $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ について考えよう。ここで(g)と(ad)はそれぞれ気体と吸着状態を表している。金属(M)に飛来した水素分子(H_2)は表面で解離して水素原子として吸着する(図1)。このとき， H_2 のポテンシャルエネルギーは，水素の原子間距離 d と表面金属原子から測った高さ z の2つの変数で表される。ここで2つの水素原子を結ぶ軸は表面に対して平行であり，その重心は常に図1の縦の点線上にあるものとする。図2は d と z に対するポテンシャルエネルギーをその等高線で示したものである。図中の数値は H_2 1 mol あたりのポテンシャルエネルギー(単位: kJ)を表す。実線の間隔は 20 kJ mol^{-1} 、破線の間隔は 100 kJ mol^{-1} 、実線と破線の間は 80 kJ mol^{-1} である。ゼロ点振動エネルギーは無視する。

A.1 (i)-(iii)のそれぞれの項目について、最も適切な値を **A-G** の中から選べ。

(i) 気体水素分子の原子間の距離

(ii) 金属原子間の距離 (図 1 の d_M).

(iii) 吸着した水素原子の表面からの高さ (図 1 の h_{ad}).

A. 0.03 nm, B. 0.07 nm, C. 0.11 nm, D. 0.15 nm, E. 0.19 nm, F. 0.23 nm, G. 0.27 nm

(i) B, (ii) F, (iii) A

A.2 (i)-(ii)のそれぞれの項目について最も適切な値を **A-H** の中から選べ。

(i) 気体水素分子の気体水素原子への解離に必要なエネルギー [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) 気体水素分子の吸着において放出されるエネルギー [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol⁻¹, B. 40 kJ mol⁻¹, C. 60 kJ mol⁻¹, D. 100 kJ mol⁻¹,
E. 150 kJ mol⁻¹, F. 200 kJ mol⁻¹, G. 300 kJ mol⁻¹, H. 400 kJ mol⁻¹

(i) H, (ii) D

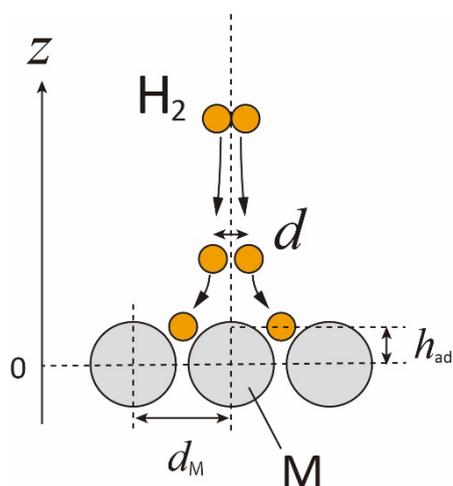


図 1. 変数の定義。縮尺は正確ではない。

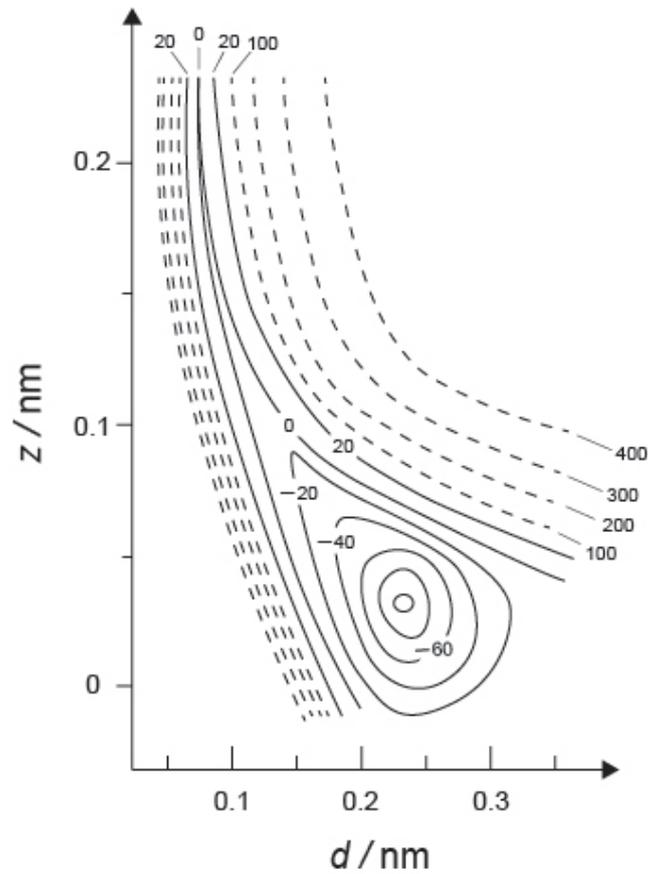


図 2. 水素の金属表面への吸着過程における d と z に対するポテンシャルエネルギー

Part A では水素分子が金属表面に解離して吸着する過程について、2次元のポテンシャルエネルギーを用いて考察する。分子と表面の距離に加えて、分子内結合距離も変数とすることで、水素の吸着は2次元のポテンシャルにおける運動で表される。一般に反応物の自由度の数だけ変数は存在し（今の場合、水素分子は6つ）、この次元数のポテンシャルを用いて反応を考えることができる。

Part B

(1a)と(1b)で表されるように、吸着した水素原子は再結合して気相へ脱離するか、あるいは内部に吸収される。H(ab)は吸収された水素を表す。



r_1 [s^{-1}], r_2 [s^{-1}], r_3 [s^{-1}]はそれぞれ水素の吸着, 脱離, 吸収の表面サイト 1 個あたりの反応速度であり, 次のように表される。

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

ここで k_1 [$\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$], k_2 [s^{-1}], k_3 [s^{-1}]は各反応の反応速度定数であり, P_{H_2} [Pa]は水素の圧力である。表面の吸着サイトのうち水素原子が吸着しているサイトの割合を θ ($0 \leq \theta \leq 1$)とする。吸着と脱離は, 吸収と比較して十分速く($r_1, r_2 \gg r_3$), θ は一定を保つとする。

B.1 r_3 は次のように表される。

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \quad (5)$$

このとき、 C を k_1 と k_2 を用いて 表せ。

$r_1, r_2 \gg r_3$ と $r_1 = r_2 + r_3$ より

$$r_1 = r_2$$

このとき、

$$k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 = k_2 \theta^2$$

θ について解いて

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{P_{H_2} k_1}}}$$

$r_3 = k_3 \theta$ より

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{P_{H_2} k_1}}}$$

従って、

$$C = \frac{k_1}{k_2}$$

2 次の吸着過程(2)と2 次の脱離過程(3)の間の平衡状態に関する問いである。よく知られている1 次のラングミュア式とは θ の表式が異なることがわかる。

容器 ($1 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)に表面積 $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ の金属を入れ, $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ の水素分子を封入した。金属表面上の水素原子の吸着サイトの密度は $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ であり, 表面温度は $T = 400 \text{ K}$ とする。(1)の反応が進行し, P_{H_2} は $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ の速度で減少した。水素は理想気体とし, 金属の体積は無視できるものとする。

B.2 単位時間あたりに表面の単位面積より吸収される水素原子の物質質量 A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]を求めよ。

気相の水素原子の単位時間あたりの物質質量変化が $A \times S$ に等しい。よって

$$A \times S = \frac{2vV}{RT}$$

$$= 2 \times 4.0 \times 10^{-4} \times \frac{10^{-3}}{8.31 \times 400} = 2.4 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}$$

従って

$$\underline{A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}}$$

圧力変化から気体の水素分子の減少速度が求められ, その分だけ金属に吸収されていると考えて水素の吸収速度を求める。水素分子 1 mol は水素原子 2 mol に対応することに注意する。

B.3 $T = 400 \text{ K}$ で $C = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ とする。400 K における k_3 の値を求めよ。

吸収速度 r_3 と A の関係式は

$$A = r_3 \times \frac{N}{N_A}$$

よって,

$$r_3 = A \times \frac{N_A}{N} = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

解法 1:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{10000}}} = \frac{k_3}{1.01}$$

よって,

$$\underline{k_3 = 1.01 \times r_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

解法 2:

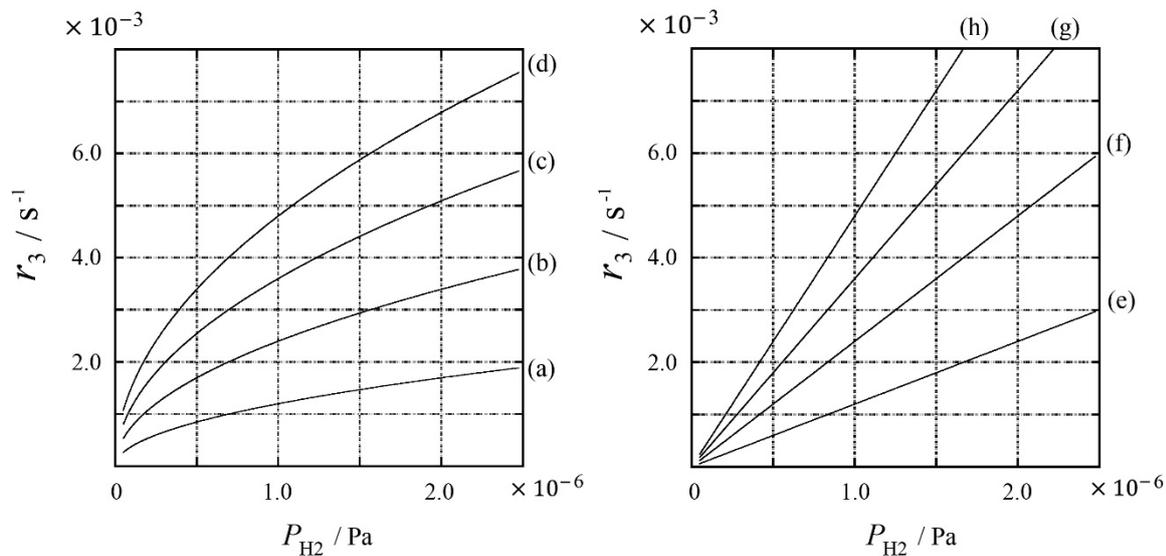
$P_{\text{H}_2} C \gg 1$ の条件下では,

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \cong \frac{k_3}{1} = k_3$$

$$\underline{k_3 = r_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

まず r_3 と A が直接関係していることを理解し, **B.3** の条件下における r_3 を求める。さらに, (5)式で k_3 と r_3 が関係していることを理解する。今の場合, $P_{\text{H}_2} C \gg 1$ なので $r_3 \cong k_3$ より k_3 を求める。この状況では, 表面の吸着サイトはほとんど飽和している ($\theta \cong 1$)。また一般に, 反応速度 (r_3 など) は圧力や θ に依存するが, 反応速度定数 (k_3 など) は温度にのみ依存することは, 重要である。

B.4 別の温度において、 $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$, $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であるとする。この温度における r_3 と P_{H_2} の関係を表すグラフとして最も適切なものを(a)-(h)より選べ。



グラフは $P_{\text{H}_2} C \ll 1$ の領域を示す。従って

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}}$$

$$\cong \frac{k_3}{\sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} = k_3 \sqrt{P_{\text{H}_2} C} = 2.4 \sqrt{P_{\text{H}_2}}$$

この条件を満たすのは**(b)**

温度が異なるので、 k_3 も (C も) 前問と異なる。グラフの横軸から $P_{\text{H}_2} C \ll 1$ の領域を表していることがわかる。これは吸着量が少ない領域に対応しており、(5)式の近似から r_3 は P_{H_2} の平方根に依存することがわかる。この状況では、表面の吸着サイトは十分空いている ($\theta \ll 1$) が、所定の条件 $r_1, r_2 \gg r_3$ は保たれている。しかし、さらに圧力が $P_{\text{H}_2} = 1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 程度にまで減少すると、この条件は徐々に成立しなくなり、(5)式は正しくなくなる (グラフでは線は除かれている)。

Question 2 : 同位体のタイムカプセル



CH₄ と CH₃D のように、分子内で同位体組成のみが異なる分子群のことを同位体置換体 (isotopologue) と呼ぶ。同位体置換体は化学的性質が同じであると言われているが、実際はわずかな違いが存在する。

以下の平衡について考えてみる。



エントロピー S は、取りうる組み合わせ W の数に応じて大きくなる。

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ や $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ は、酸素原子が区別できないために $W = 1$ となるが、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ については酸素原子が区別できるため、 W は 1 分子あたり 2 となる。式(1)の右辺は 2 分子のため、 $W = 2^2 = 4$ となる。

以下の小問 **A.1** は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

A.1 CO₂ と H₂O の間では、非常に長い時間をかけて酸素の同位体の平衡が成り立つ。その際の酸素の分離比 α は、以下のように定義される。

$$\alpha = \frac{\text{CO}_2 \text{ 中の } ^{18}\text{O} \text{ 比}}{\text{H}_2\text{O} \text{ 中の } ^{18}\text{O} \text{ 比}} = \frac{(2[\text{C}^{18}\text{O}_2] + [\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]) / (2[\text{C}^{16}\text{O}_2] + [\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}])}{[\text{H}_2^{18}\text{O}] / [\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad (3)$$

$T \rightarrow +\infty$ のとき、 α は $[\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]$ を含まない以下の形に変形できる。

$$\alpha = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^a / [\text{C}^{16}\text{O}_2]^b}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]^c / [\text{H}_2^{16}\text{O}]^d} \quad (4)$$

式(1)の平衡を利用して、 a ~ d の値を求めよ。

$$\frac{[C^{16}O^{18}O]^2}{[C^{16}O_2][C^{18}O_2]} = 4 \rightarrow [C^{16}O^{18}O] = 2[C^{16}O_2]^{1/2}[C^{18}O_2]^{1/2}$$

を利用すると、

$$\begin{aligned} \frac{2[C^{18}O_2] + [C^{16}O^{18}O]}{2[C^{16}O_2] + [C^{16}O^{18}O]} &= \frac{2[C^{18}O_2] + 2[C^{16}O_2]^{1/2}[C^{18}O_2]^{1/2}}{2[C^{16}O_2] + 2[C^{16}O_2]^{1/2}[C^{18}O_2]^{1/2}} \\ &= \frac{[C^{18}O_2]^{1/2} \left([C^{16}O_2]^{1/2} + [C^{18}O_2]^{1/2} \right)}{[C^{16}O_2]^{1/2} \left([C^{16}O_2]^{1/2} + [C^{18}O_2]^{1/2} \right)} = \frac{[C^{18}O_2]^{1/2}}{[C^{16}O_2]^{1/2}} \end{aligned}$$

これを代入して、

$$\alpha = \frac{(2[C^{18}O_2] + [C^{16}O^{18}O]) / (2[C^{16}O_2] + [C^{16}O^{18}O])}{[H_2^{18}O] / [H_2^{16}O]} = \frac{[C^{18}O_2]^{1/2} / [C^{16}O_2]^{1/2}}{[H_2^{18}O] / [H_2^{16}O]}$$

$$a = b = 1/2, c = d = 1.$$

A.2 以下の平衡



について、エンタルピー変化 ΔH は温度に依らず正の値を取る。このとき、低温 ($T \rightarrow 0$) と高温 ($T \rightarrow +\infty$) の場合について、 K を求めよ。なお、この温度範囲においては式(5)の平衡のみを考えればよく (相変化は無視する)、エンタルピー変化は低温と高温において一定値に収束すると考えて良い。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K \rightarrow \ln K = -\Delta H / RT + \Delta S / R$$

$$(K = \exp(-\Delta H / RT) \exp(\Delta S / R))$$

$$T \rightarrow 0: \Delta H > 0 \text{ から、} \ln K \text{ は } -\infty \text{ となるので、} \underline{K = 0}$$

$$T \rightarrow +\infty: \ln K = \Delta S / R$$

$$1 \text{ mol あたりの } \Delta S \text{ は } N_A k_B \ln W = R \ln 2 \text{ より、} \underline{K = 2}$$

$T \rightarrow +\infty$ における平衡定数 K に関するその他の例を紹介する。



W が 1 でない分子は、HDS: $W = 2$, HDO: $W = 2$, HD: $W = 2$, NH_2D : $W = 3$ である。なお、 $^{14}N^{15}NO$ における二つの窒素原子は等価でなく、区別できるために、 $T \rightarrow +\infty$ においては K が 1 となる。

以下の小問 **A.3** は、IChO 基準での採点の困難が予想されたため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

同位体置換体間の平衡定数の温度依存性を利用することによって、その物質のおかれていた温度を知ることができる。平衡定数の温度依存性は、実験的に求められた値が用いられる。例として、水中に存在する CaCO_3 中の酸素の同位体存在比 $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ を用いた温度の推定を考える。 CaCO_3 と H_2O の間に成り立つ分離比 α は、以下のように定義される。[*Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461 (1997)]

$$\alpha = \frac{\text{CaCO}_3 \text{ 中の } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{\text{H}_2\text{O} \text{ 中の } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}} \quad (6)$$

10 ~ 40 °C において、 α は以下のような温度依存性を示すことが知られている。

$$\ln \alpha = \frac{18.03}{T} - 3.242 \times 10^{-2} \quad (7)$$

ここで、 T は絶対温度 (単位 : K) である。

A.3 ある温度で生成した CaCO_3 中の $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ は、 2.051741×10^{-3} であった。 H_2O 中の $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ は温度によらず 1.988557×10^{-3} であると仮定し、 CaCO_3 が生成した環境の温度を 推定せよ。

$$\alpha = 2.051741 \times 10^{-3} / 1.988557 \times 10^{-3} = 1.031774$$

$$T = 18.03 / (\ln \alpha + 3.242 \times 10^{-2}) = \underline{283.0 \text{ K}}$$

環境の温度を推定するために酸素の同位体存在比を用いる方法では、水の ^{18}O 存在比を仮定する必要がある。しかし水の ^{18}O 存在比は時代と場所によって変動する。この問題を解決するために、分子内に二個の希少な同位体を含む分子である二重置換同位体分子 (doubly-substituted isotopologue) が用いられる。

以下の平衡について考えてみよう。



この平衡には、分子振動に起因するエンタルピー変化が存在する。温度 $T = 0 \text{ K}$ のとき、振動数が $\nu \text{ s}^{-1}$ である二原子分子の振動エネルギーは以下のように表される。

$$E = \frac{1}{2} h \nu \quad (9)$$

ここで、 ν は結合定数 k と換算質量 μ を用いて以下のように表される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

換算質量 μ は、二原子分子を構成する原子の質量 m_1 、 m_2 を用いて以下のように表される。

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (11)$$

A.4 H₂の振動数は波数換算で4161.0 cm⁻¹である。T = 0 Kのときの以下の反応(12)のエンタルピー変化をJ mol⁻¹の単位で求めよ。



エンタルピー変化は振動エネルギーのみに起因すると考えること。H₂, HD および D₂ の結合定数は同じであると仮定してよい。H の質量は 1.007825 amu, D の質量は 2.014102 amu である。

$$\mu_{\text{H}_2} = 0.5039 \text{ Da}, \mu_{\text{HD}} = 0.6717 \text{ Da}, \mu_{\text{H}_2} = 1.0071 \text{ Da}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ を利用することによって、} \frac{\nu_{\text{HD}}}{\nu_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{HD}}}}, \frac{\nu_{\text{D}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{D}_2}}} \text{ が得られる。}$$

H₂: 4161.0 cm⁻¹ から振動数を計算すると、HD: 3604.0 cm⁻¹、D₂: 2943.4 cm⁻¹ となる。

ここからゼロ点エネルギーの差を求めると、

$$\tilde{\nu} = (4161.0 + 2943.4) / 2 - 3604.0 = -51.8 \text{ cm}^{-1} \text{ となる。}$$

$$E = N_{\text{A}} h \nu = N_{\text{A}} h c \tilde{\nu} \text{ より、} E = \Delta H = \underline{-620 \text{ J mol}^{-1}}$$

温度が上昇するにつれ、エンタルピーの寄与よりもエントロピーの寄与の方が大きくなるため、式(8)の平衡定数 K は 1/4 へと収束していく。つまり、H₂, HD, D₂ の存在比は温度によって変化する。この変化量はわずかであるが、元々存在量が少ない D₂ にとっては観測可能な変化率である。以下のように、D₂ の存在比の変化量として Δ_{D2} を定義する。

$$\Delta_{\text{D}} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (13)$$

R_{D2} は試料中の [D₂] / [H₂] であり、R_{D2}^{*} は T → +∞ における [D₂] / [H₂] である。T → +∞ においては、分子中の同位体分布がランダムになることに留意せよ。

A.5 ある温度において、D の存在量が自然同位体比である水素分子の、平衡到達時における反応(8)の平衡定数 K = 0.300 であった。この温度における Δ_{D2} を求めよ。D と H の自然同位体比はそれぞれ 1.5576 × 10⁻⁴ および 1 - 1.5576 × 10⁻⁴ とすること。

解法 1:

H₂, HD および D₂ の濃度の合計値を C とおく。

$$\cdot T \rightarrow +\infty (K = 1/4)$$

$$[\text{H}_2]_0 = (1 - 1.5576 \times 10^{-4})^2 C = 9.9969 \times 10^{-1} C$$

$$[\text{D}_2]_0 = (1.5576 \times 10^{-4})^2 C = 2.4261 \times 10^{-8} C$$

$$\cdot K = 0.300$$

変化量を x とおく。

$$\frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} = \frac{([\text{H}_2]_0/C + x)([\text{D}_2]_0/C + x)}{([\text{HD}]_0/C - 2x)^2} = K$$

これを、 $K = 0.300$ として解く。

$$(1 - 4K)x^2 + \left(\frac{[H_2]_0}{C} + \frac{[D_2]_0}{C} + 4K \frac{[HD]_0}{C} \right) x + \left(\frac{[H_2]_0[D_2]_0}{C^2} - K \frac{[HD]_0^2}{C^2} \right) = 0$$

ここから、 $x = 4.8504 \times 10^{-9}$ 、 $[H_2] = 9.9969 \times 10^{-1} C$ 、 $[D_2] = 2.9112 \times 10^{-8} C$ が得られる。

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 = \frac{2.9112 \times 10^{-8} / 9.9969 \times 10^{-1}}{2.4261 \times 10^{-8} / 9.9969 \times 10^{-1}} - 1 = \mathbf{0.200}$$

解法 2:

以下のように適切な近似を用いることによって、具体的な濃度を計算することなく Δ_{D_2} を求めることができる。なお、 $[H_2]$ 、 $[HD]$ 、 $[D_2]$ の値がそれぞれ 4 桁ほど異なることから、この近似は有効数字 3 桁である本問題においては有効である。

$$\frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} = \frac{([H_2]_0 + y)([D_2]_0 + y)}{([HD]_0 - y)^2} \approx \frac{[H_2]_0[D_2]}{[HD]_0^2}$$

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 = \frac{[D_2]/[H_2]}{[D_2]_0/[H_2]_0} - 1 \approx \frac{[D_2]}{[D_2]_0} - 1 = \frac{[H_2]_0[D_2]/[HD]_0^2}{[H_2]_0[D_2]_0/[HD]_0^2} - 1 \approx \frac{0.300}{0.250} - 1 \approx \mathbf{0.200}$$

A.3 で挙げられた問題点は、温度推定に ^{18}O の同位体存在比の絶対値が必要であるにもかかわらず、水の ^{18}O 存在比が時代と場所によって変動するという点である。これに対し、上記の解法 2 では、 Δ_{D_2} の計算に **D** の同位体存在比の絶対値が (十分に小さいという仮定の下で) 不要であるということが示されている。これが、同位体存在比の変化量である Δ_{D_2} や Δ_{47} (次の問) を用いる理由である。

上述した例のように、多くの場合、一つの分子に重い同位体原子が 2 個入っている同位体置換体は、低温になるにつれて存在比を増す。この現象を利用した実際の温度推定の例として、分子量 44 と 47 の二酸化炭素 (以下、それぞれ $\text{CO}_2[44]$ および $\text{CO}_2[47]$ と呼ぶ) の存在比を用いる手法を考える。これは Δ_{47} と呼ばれており、以下のように定義される。

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (14)$$

R_{47} は試料中の $[\text{CO}_2[47]] / [\text{CO}_2[44]]$ であり、 R_{47}^* は $T \rightarrow +\infty$ における $[\text{CO}_2[47]] / [\text{CO}_2[44]]$ である。C および O の同位体存在比は以下の通りで、以下の表に存在しない同位体は考慮しないが良い。

	^{12}C	^{13}C	
同位体存在比	0.988888	0.011112	
	^{16}O	^{17}O	^{18}O
同位体存在比	0.997621	0.000379	0.002000

A.6 分子量 47 の CO₂ として考えられる同位体置換体を、炭素及び酸素の同位体を明記して (例: ¹²C¹⁶O₂) 全て挙げよ。また、その中でどの同位体置換体が最も多く存在するかを述べよ。

¹³C¹⁶O¹⁸O, ¹²C¹⁷O¹⁸O, ¹³C¹⁷O₂
 最も多いのは ¹³C¹⁶O¹⁸O

Δ₄₇ は以下のような温度依存性を示すことが知られている。[*Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3461 (1997)]

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (15)$$

ここで、 T は絶対温度 (単位 : K) である。

A.7 南極の海底から採掘された地層中に存在していた微生物の化石の R_{47} を調べたところ、 4.50865×10^{-5} であった。ここから推測される温度を求めよ。この温度は、この微生物が生息していた年代の気温を表していると考えられる。分子量 47 の CO₂ として最も多く存在する同位体置換体以外は無視して考えること。[*Paleoceanography* **30**, 1305 (2015)]

¹³C¹⁶O¹⁸O のランダム分配の場合の存在確率は、
 $0.011112 \times 0.002000 \times 0.997621 \times 2$ [O を区別できない] $= 4.43423 \times 10^{-5}$ となる。
¹²C¹⁶O₂ のランダム分配の場合の存在確率は、
 $0.988888 \times 0.997621^2 = 9.84188 \times 10^{-1}$ となる。
 $R_{47}^* = 4.43423 \times 10^{-5} / 9.84188 \times 10^{-1} = 4.50547 \times 10^{-5}$
 $\Delta_{47} = 7.06 \times 10^{-4}$
 $T = 296 \text{ K}$

二重置換同位体分子を用いる上記の温度推定手法の問題点は、高精度に R_{47} を決定しなければならない点である。そのため、二重置換同位体分子を用いた実験は、計測技術が発達してきた近年になるまで実用化が困難であった。

Question 3 : Lambert–Beer の法則？

本問題では、溶媒およびセルの吸収は無視して良い。使用する溶液および気体の温度はすべて 25 °C に保たれているとすること。

以下の Part A は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

Part A

A.1 互いに反応しない物質 A と B が溶けている水溶液の吸光度を測定したところ、波長 λ_1 での吸光度は 1.00 であった。この水溶液を純水で 2 倍に希釈したときの波長 λ_1 での吸光度として考えられる値を 1 つ選べ。

0.50 より小さい 0.50 0.50 より大きい

A.2 pH 指示薬として用いられるメチルオレンジ溶液 ($pK_a = 3.5$) を pH = 3 の塩酸水溶液に加えたところ、波長 400 nm, 465 nm および 500 nm での吸光度はそれぞれ A_{400} , A_{465} および A_{500} であった。この水溶液を純水で 10 倍に希釈したときの吸光度の値について、正しい選択肢を以下からそれぞれ 1 つ選べ。必要ならば図 1 に示したメチルオレンジの吸収スペクトルを参考にする。なお、メチルオレンジの等吸収点は 352 nm および 465 nm である。

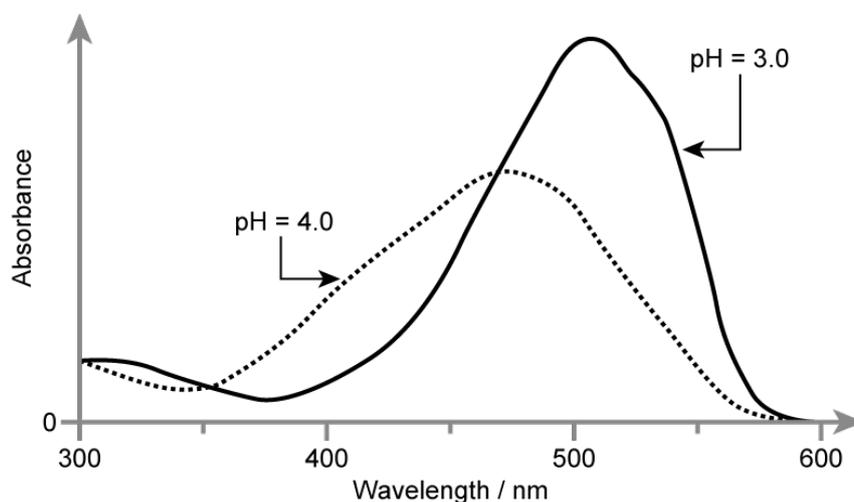


図 1. 濃度が一定のメチルオレンジの pH = 3.0 および 4.0 における吸収スペクトル。

[RSC Adv., 10, 11311 (2020)]

- 波長 400 nm :
 $A_{400}/10$ より小さい ($< A_{400}/10$) $A_{400}/10$ $A_{400}/10$ より大きい ($> A_{400}/10$)
- 波長 465 nm :
 $A_{465}/10$ より小さい ($< A_{465}/10$) $A_{465}/10$ $A_{465}/10$ より大きい ($> A_{465}/10$)
- 波長 500 nm :
 $A_{500}/10$ より小さい ($< A_{500}/10$) $A_{500}/10$ $A_{500}/10$ より大きい ($> A_{500}/10$)

希釈後の pH は 4 であることに留意する。そのため、希釈によってプロトン型と脱プロトン型の化学種の割合も変化する。

Part A では、Lambert–Beer の法則が純物質でのみ成り立ち、化学変化（この問題では酸塩基平衡）を伴う溶液の場合には適用できないことを示した。この事実を利用し、溶液を希釈しても吸光度が変化しないという、一見すると不思議な状況を **Part B** で扱う。

Part B

ある濃度の水溶液 AH と NaA を混合することによって、水溶液 X を調製した。水溶液 X 中の各化学種の濃度は $[A^-] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[AH] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[H^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ であった。この溶液では以下のような平衡が成立している。



本問題においては、光路長は l に固定されている。希釈操作による密度変化は無視してよい。式(1)以外の化学反応も無視してよい。

B.1 水溶液 X の吸光度を測定したところ、ある波長 λ_2 での吸光度は A_2 であった。次に、水溶液 X を pH = 2.500 の塩酸で 2 倍に希釈した後に吸光度を測定したところ、同じ波長 λ_2 での吸光度は変わらず A_2 であった。このとき、波長 λ_2 における AH の吸光係数 ϵ_{AH} が、波長 λ_2 における A^- の吸光係数 ϵ_A の何倍となるかを求めよ。

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

希釈前の溶液濃度：

$$[AH] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A^-] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

希釈直後の溶液濃度：

$$[AH] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A^-] = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H^+] = (1.00 \times 10^{-4} + 3.16 \times 10^{-3}) / 2 = 1.63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$(\text{pH} = 2.50 \rightarrow [H^+] = 3.16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$$

希釈後の平衡：

$$\frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = \frac{(5.00 \times 10^{-3} - x)(1.63 \times 10^{-3} - x)}{(5.00 \times 10^{-4} + x)} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

計算すると、 $x = 1.19 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

→ $[A^-] = 3.81 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[AH] = 1.69 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ となる。

吸光度に関する条件から、

$$1.00 \times 10^{-2} \epsilon_A + 1.00 \times 10^{-3} \epsilon_{AH} = 3.81 \times 10^{-3} \epsilon_A + 1.69 \times 10^{-3} \epsilon_{AH}$$

これを解くと、 $\epsilon_{AH} = 9.0 \epsilon_A$

$\epsilon_{\text{AH}} > 9.0 \epsilon_{\text{A}}$ という状況ならば、波長 λ_2 における吸光度は希釈により増加する。このような不思議な状況でも、化学種の濃度の保存則は成り立っているということに留意してほしい。

以下の小問 **B.2** は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

B.2 水溶液 **X** を、ある pH の塩酸で 4 倍に希釈した後に吸光度を測定したところ、波長 λ_2 での吸光度は変わらず A_2 であった。このとき、希釈に用いた塩酸の pH を求めよ。

希釈前：

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

希釈後：

$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{(2.50 \times 10^{-3} - x)[\text{H}^+]}{(2.50 \times 10^{-4} + x)} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

吸光度が変わらないことから、

$$1.00 \times 10^{-2} \epsilon_{\text{A}} + 1.00 \times 10^{-3} \epsilon_{\text{AH}} = (2.50 \times 10^{-3} - x) \epsilon_{\text{A}} + (2.50 \times 10^{-4} + x) \epsilon_{\text{AH}}$$

$\epsilon_{\text{AH}} = 9.0 \epsilon_{\text{A}}$ を利用して計算すると、 $x = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

→ $[\text{A}^-] = 7.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{AH}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ となる。

ここから、希釈後の $[\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

希釈に用いた塩酸の濃度を **C** とおくと、

$$[(3\text{C} + 1.00 \times 10^{-4}) / 4] - x = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

これを解くと、 $\text{C} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 2.21$

Part C

以下の平衡状態にある気体を考える。

$$D \approx 2M$$

(2)

この気体を、図 2 のような断面積 S の透明の可動壁を持つ直方体の容器に封入した。D の分圧は p_D 、M の分圧は p_M と表す。気体の吸光度についても Lambert-Beer の法則が成り立ち、吸光度 A は吸光係数 ε 、気体の数密度 n/V (n は気体の物質量、 V は気体の体積) および光路長 l を用いて $A = \varepsilon (n/V) l$ で表される。以下の操作では、温度は常に一定に保たれており、気体は理想気体として取り扱って良いものとする。

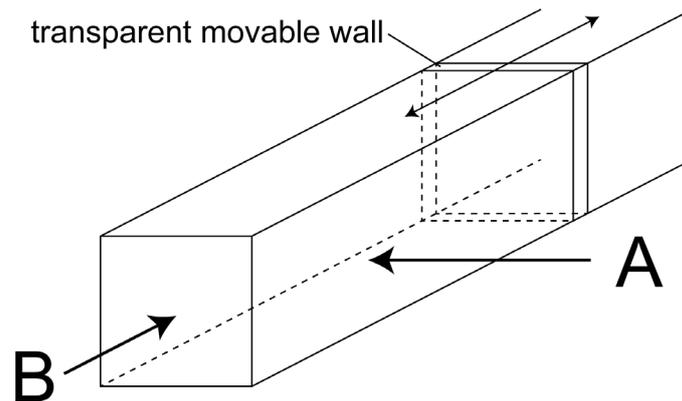


図 2. 可動壁を持つ容器と、吸光度測定向き

C.1 容器に圧力 P_0 、体積 V_0 の気体 **D** を封入し、圧力を一定に保ったまま、容器内を平衡状態とした。この変化の様子を観測したところ、封入直後（気体 **D** のみが存在）と平衡到達後で **A** の向きから測定した波長 λ_{3a} での吸光度は共に A_{3a} であった。

その後、容器の圧力が P_1 となるように可動壁を動かす、容器内を平衡状態とした。このとき、**A** の向きから測定した波長 λ_{3a} での吸光度を計算せよ。

ヒント：まず、波長 λ_{3a} における **D** の吸光係数 $\epsilon_D(\lambda_{3a})$ が **M** の吸光係数 $\epsilon_M(\lambda_{3a})$ の何倍になるかを求めると良い。

Lambert-Beer 則に即して、任意の体積 V におけるダイマー**D** とモノマー**M** の吸光度を以下のよう
に書く。ここで、光路長を l_A とし、理想気体の状態方程式を利用した。

$$A_D = \epsilon_D \left(\frac{n_D}{V} \right) l_A = \epsilon_D \frac{p_D}{RT} l_A$$

$$A_M = \epsilon_M \left(\frac{n_M}{V} \right) l_A = \epsilon_M \frac{p_M}{RT} l_A$$

まず、波長 λ_{3a} における **D** と **M** の吸光係数の比 ϵ_D/ϵ_M を求める。以下、2つの解法を示す。

解法 1:

初期状態における **D** の物質量を n_0 とおく。封入直後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3a} = A_D = \frac{\epsilon_D n_0}{V_0} l_A$$

平衡到達後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3a} = A_D + A_M = \frac{\epsilon_D n_D + \epsilon_M n_M}{V} l_A$$

理想気体の状態方程式を利用すると、以下の関係式が導かれる。

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P_0}{RT} = \frac{n_D + n_M}{V}$$

これらの式から、以下の関係式が得られる。

$$A_{3a} = \frac{\epsilon_D n_0}{V_0} l_A = \frac{\epsilon_D (n_D + n_M)}{V} l_A = \frac{\epsilon_D n_D + \epsilon_M n_M}{V} l_A$$

$$\epsilon_D n_M = \epsilon_M n_M$$

$$0 = (\epsilon_M - \epsilon_D) n_M$$

平衡到達後は $n_M > 0$ が成り立つことから、 $\epsilon_D(\lambda_{3a}) = \epsilon_M(\lambda_{3a})$ が得られる。

解法 2:

封入直後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3a} = A_D = \epsilon_D \frac{P_0}{RT} l_A$$

平衡到達後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3a} = A_D + A_M = \frac{\varepsilon_D p_D + \varepsilon_M p_M}{RT} l_A$$

これらの式から、以下の関係式が得られる。

$$A_{3a} = \varepsilon_D \frac{P_0}{RT} l_A = \frac{\varepsilon_D p_D + \varepsilon_M p_M}{RT} l_A$$

$p_D = P_0 - p_M$ を利用すると、以下の関係式が導かれる。

$$\begin{aligned}\varepsilon_D P_0 &= \varepsilon_D (P_0 - p_M) + \varepsilon_M p_M = \varepsilon_D P_0 + (\varepsilon_M - \varepsilon_D) p_M \\ 0 &= (\varepsilon_M - \varepsilon_D) p_M\end{aligned}$$

平衡到達後は $p_M > 0$ が成り立つことから、 $\varepsilon_D(\lambda_{3a}) = \varepsilon_M(\lambda_{3a})$ が得られる。

ここから、圧力 P_1 における Lambert-Beer の法則を以下のように書くことができる。

$$A(p = P_1) = \left(\varepsilon_D \frac{p_D}{RT} + \varepsilon_M \frac{p_M}{RT} \right) l_A = \varepsilon_D \left(\frac{p_D}{RT} + \frac{p_M}{RT} \right) l_A = \varepsilon_D \frac{P_1}{RT} l_A = \varepsilon_D \frac{P_0}{RT} l_A \cdot \frac{P_1}{P_0} = A_{3a} \frac{P_1}{P_0}$$

C.2 容器に圧力 P_0 、体積 V_0 の気体 **D** を封入し、圧力を一定に保ったまま、容器内を平衡状態とした。この変化の様子を観測したところ、封入直後と平衡到達後で **B** の向きから測定した波長 λ_{3b} での吸光度は共に A_{3b} であった。

その後、容器の圧力が P_2 となるように可動壁を動かし、容器内を平衡状態とした。このとき、**B** の向きから測定した波長 λ_{3b} での吸光度を計算せよ。

ヒント：まず、波長 λ_{3b} における **D** の吸光係数 $\varepsilon_D(\lambda_{3b})$ が **M** の吸光係数 $\varepsilon_M(\lambda_{3b})$ の何倍になるかを求めると良い。

Lambert-Beer 則に即して、任意の体積 V におけるダイマー **D** とモノマー **M** の吸光度を以下のように書く。ここで、光路長を l_B とし、 $V = l_B S$ であることを利用した。

$$A_D = \varepsilon_D \left(\frac{n_D}{V} \right) l_B = \varepsilon_D \frac{n_D}{S}$$

$$A_M = \varepsilon_M \left(\frac{n_M}{V} \right) l_B = \varepsilon_M \frac{n_M}{S}$$

まず、波長 λ_{3b} における **D** と **M** の吸光係数の比 $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ を求める。以下、2つの解法を示す。

解法 1:

初期状態における **D** の物質量を n_0 とおく。封入直後（光路長： l_{B0} ）の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3b} = A_D = \frac{\varepsilon_D n_0}{V_0} l_{B0}$$

平衡到達後（光路長： l_{Bf} ）の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3b} = A_D + A_M = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V} l_{Bf} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V} l_{B0} \frac{V}{V_0} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V_0} l_{B0}$$

これらの式から、以下の関係式が得られる。

$$A_{3b} = \frac{\varepsilon_D n_0}{V_0} l_{B0} = \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{V_0} l_{B0}$$

$n_M = 2(n_0 - n_D)$ を利用すると、以下の関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_D n_0 &= \varepsilon_D n_D + 2\varepsilon_M(n_0 - n_D) = 2\varepsilon_M n_0 + (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_D \\ (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_0 &= (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_D \end{aligned}$$

平衡到達後は $n_0 > n_D$ が成り立つことから、 $\varepsilon_D(\lambda_{3b}) = 2\varepsilon_M(\lambda_{3b})$ が得られる。

解法 2:

初期状態における **D** の物質量を n_0 とおく。封入直後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3b} = A_D = \varepsilon_D \frac{n_0}{S}$$

平衡到達後の吸光度は以下のように書ける。

$$A_{3b} = A_D + A_M = \varepsilon_D \frac{n_D}{S} + \varepsilon_M \frac{n_M}{S}$$

これらの式から、以下の関係式が得られる。

$$A_{3b} = \varepsilon_D \frac{n_0}{S} = \varepsilon_D \frac{n_D}{S} + \varepsilon_M \frac{n_M}{S}$$

$n_M = 2(n_0 - n_D)$ を利用すると、以下の関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_D n_0 &= \varepsilon_D n_D + 2\varepsilon_M(n_0 - n_D) = 2\varepsilon_M n_0 + (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_D \\ (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_0 &= (\varepsilon_D - 2\varepsilon_M)n_D \end{aligned}$$

平衡到達後は $n_0 > n_D$ が成り立つことから、 $\varepsilon_D(\lambda_{3b}) = 2\varepsilon_M(\lambda_{3b})$ が得られる。

ここから、圧力 P_2 における Lambert-Beer の法則を以下のように書くことができる。

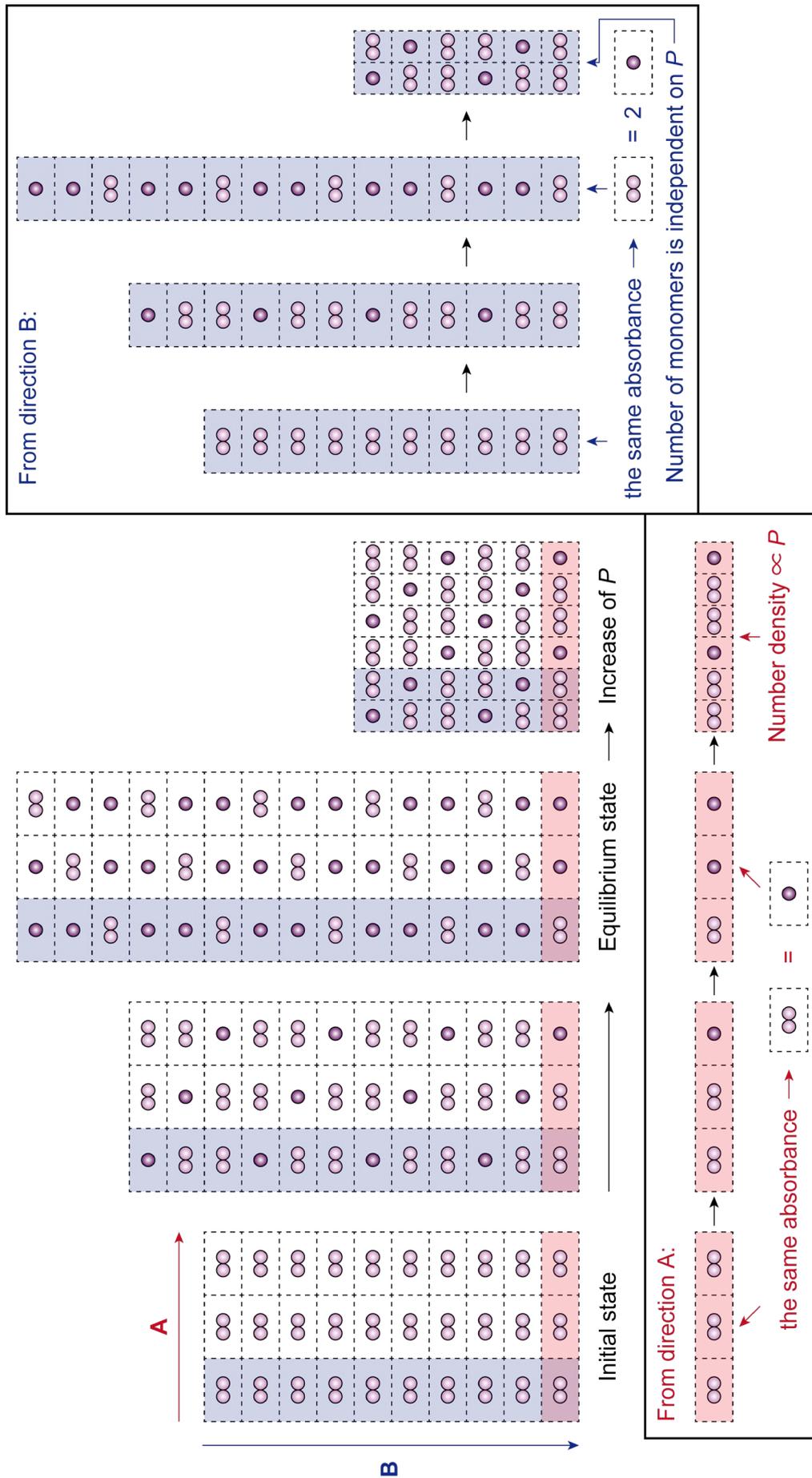
$$A(p = P_2) = \varepsilon_D \frac{n_D}{S} + \varepsilon_M \frac{n_M}{S} = \varepsilon_D \frac{n_D + n_M/2}{S} = \varepsilon_D \frac{n_0}{S} = A_{3b}$$

Part C の問題は、容器内で起こっている現象を正しく理解することによって、一切計算することなく解答することが可能である。

C.1 では、**A** の向きから観測した場合、吸光度は圧力に比例して変化するというを表している。これは、 $\varepsilon_D(\lambda_{3a}) = \varepsilon_M(\lambda_{3a})$ が成り立つため、吸光度は **D** か **M** に関わらず光路に存在する粒子の**数密度**でのみ決まり、光路に存在する粒子の数密度は（理想気体の場合は）圧力に比例するためである。 $\varepsilon_D(\lambda_{3a}) = \varepsilon_M(\lambda_{3a})$ については、気体 **D** を封入後、圧力および光路長一定での観測で吸光度が変化しないことから、光路中の粒子が **D** でも **M** でも吸光度が変化しないということに対応している。

C.2 では、**B** の向きから観測した場合、吸光度は圧力に関わらず変化しないということを表している。**B** の向きから観測した場合の吸光度は、光路に存在する粒子の数密度に **B** の向きの長さをかけた値に比例し、これは光路に存在する粒子の**数**に比例する。そして、 $\varepsilon_D(\lambda_{3b}) = 2\varepsilon_M(\lambda_{3b})$ が成り立つため、ダイマー**D** を「モノマー**M** の 2 個分」としてカウントすると、吸光度は光路に存在する「モノマー」の数で決まる。**B** の向きから観測した場合、ダイマー**D** を「モノマー**M** の 2 個分」としてカウントすると、「モノマー」の合計数は圧力によって変化せず、吸光度も一定となる。 $\varepsilon_D(\lambda_{3b}) = 2\varepsilon_M(\lambda_{3b})$ については、気体 **D** を封入後、光路中の粒子数が一定での観測で吸光度が変化しないことから、光路中の粒子が **D** から **M** に変化しても吸光度が変化しないということに対応している。この結果は粒子数の保存則にのみ依っており、理想気体という仮定すら不要である。

次ページに参考図を示した。



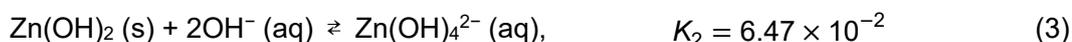
Question 4 : 亜鉛の酸化還元反応



亜鉛は古くより真鍮や鋼材のめっき材料としての工業的用途が知られている。工場からの排水に含まれる亜鉛の沈殿分離により、水を無害化すると共に、得られた沈殿を還元することで金属亜鉛として回収、再利用される。

Part A

難溶性塩である水酸化亜鉛 $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ の溶解平衡(25 °C)に関して、各平衡定数および水のイオン積は(1) ~ (4)で表される。



亜鉛の溶解度 S (飽和溶液中の亜鉛の濃度) は(5)で表される。

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 (1) ~ (4)の溶解平衡が成り立つとき、溶存している 3 種のイオン $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})$, $\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})$ のうち、 $\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})$ の濃度が最大となる pH の範囲を求めよ。

解法 1:

$$[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] > [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] \text{ より } \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^{-}]^2} < K_1$$

$$[\text{OH}^{-}] \text{ について解いて } 8.4 < \text{pH}$$

$$[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] > [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \text{ より } K_1 > K_2[\text{OH}^{-}]^2$$

$$[\text{OH}^{-}] \text{ について解いて } \text{pH} < 11.8$$

よって,

$$\underline{8.4 < \text{pH} < 11.8}$$

解法 2:

(1)より:

$$\log[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \log K_{\text{sp}}$$

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = \log K_{\text{sp}} - 2\log[\text{OH}^-]$$

(2)より:

$$\log[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] = \log K_1$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] > [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]:$$

$$\log K_{\text{sp}} - 2\log[\text{OH}^-] < \log K_1$$

$$\log K_{\text{sp}} - 2(-14 + \text{pH}) < \log K_1$$

(3)より:

$$\log[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]/[\text{OH}^-]^2 = \log K_2$$

$$\log[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 2\log[\text{OH}^-] + \log K_2$$

$$[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] > [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]:$$

$$\log K_1 > 2\log[\text{OH}^-] + \log K_2$$

$$\log K_1 > 2(-14 + \text{pH}) + \log K_2$$

よって,

$$8.4 < \text{pH} < 11.8$$

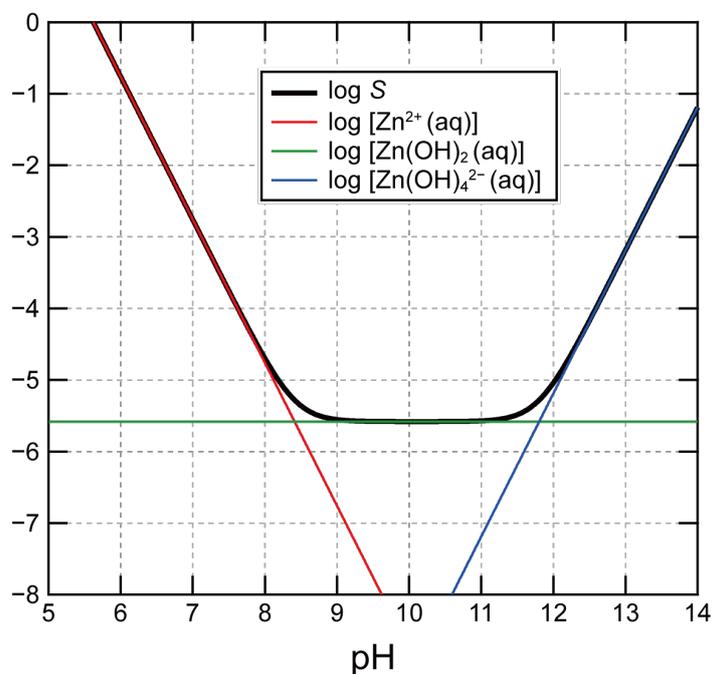


図. 各化学種の pH 依存性

A.2 pH = 7.00 で $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ の飽和水溶液を準備し、ろ過して沈殿を取り除いた。この水溶液に NaOH を加え、pH = 12.00 とした。このとき、何%の亜鉛が沈殿したか 求めよ。体積変化と温度変化は無視する。

pH = 12.00 のとき

$$\log[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = -29.19 + 2 \text{ pH} = -5.19$$

$$\log[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] = -5.58$$

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = 11.24 - 2 \text{ pH} = -12.76 \text{ (negligible)}$$

よって、

$$S = 9.0865 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

pH = 7.00 のとき

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = 11.24 - 2 \text{ pH} = -2.76$$

$$\log[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] = -5.58$$

$$\log[\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = -29.19 + 2 \text{ pH} = -15.19 \text{ (negligible)}$$

よって、

$$S = 1.7404 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

沈殿した亜鉛の割合は

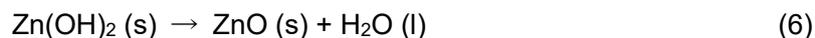
$$\frac{1.7404 - 0.0090865}{1.7404} = 0.9948$$

$$= 99.5\%$$

Part A では、難溶性塩である水酸化亜鉛の飽和溶解度が、酸性または塩基性が強くなるほど増加することを平衡定数の観点から考察した。酸性では亜鉛イオン、塩基性では錯イオンとして溶解することがその原因であることを示した。pH に対して指数関数に従って飽和溶解度が変化するため、pH を適切に変化させることで水溶液中に存在する亜鉛の大部分を、沈殿として回収できることを示した。

Part B

次に、回収された水酸化亜鉛を加熱すると次のように酸化亜鉛が得られる。

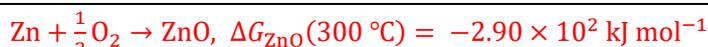


さらに酸化亜鉛と水素を反応させることで金属亜鉛に還元される。



B.1 1 bar の水素雰囲気下において(7)の反応を進めるには、生成物の水蒸気分圧を下げる必要がある。温度 300 °C において、(7)の反応を進めるのに必要な水蒸気分圧の上限値を求めよ。

ここで酸化亜鉛と水の標準生成ギブズエネルギー(300 °C, 1 bar)はそれぞれ $\Delta G_{\text{ZnO}} (300 \text{ °C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} (300 \text{ °C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。



よって、



$$\Delta G = -\Delta G_1 + \Delta G_2 = 7.0 \times 10^1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K = \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$T = 573.15 \text{ K より}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 4.14 \times 10^{-7} \text{ bar} = 4.1 \times 10^{-7} \text{ bar}$$

B.1 では、酸化亜鉛の水素による還元反応は、標準ギブズエネルギー変化が正であるため標準状態では進行しないが、生成物（水蒸気）の分圧を下げることで、ギブズエネルギー変化が負になること、すなわち反応が進行することを示した。このように、反応のギブズエネルギー変化は、多くの場合（生成物か反応物に気体が含まれる場合）、分圧の制御により増減させることができる。

金属亜鉛は亜鉛空気電池の負極（アノード）として用いられる。電極は亜鉛と酸化亜鉛から構成されており，次の酸化還元反応により起電力（e.m.f.）が得られる。ここで E° は 25°C , 1 bar における e.m.f. である。



B.2 亜鉛空気電池に抵抗をつなぎ， 20 mA の電流を 24 時間通電した。このとき負極の質量変化を求めよ。

$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ の反応が負極で進行し，亜鉛 1 mol あたり 2 mol の電子が消費される。

よって質量変化は

$$W = \frac{0.02\text{ A} \times 24 \times 60 \times 60}{2F} \times 16$$

$$= 0.14\text{ g}$$

B.2 では亜鉛空気電池を放電させたときの，電極で起こる反応について考察し，ファラデーの法則から酸化亜鉛の析出量を求めた。

B.3 亜鉛空気電池の e.m.f. が環境によってどのように変化するか考える。この電池の富士山の頂上における e.m.f. を求めよ。富士山の標高は 3776 m 、気温は -38°C （2月）である。標高 h [m]、温度 T [$^\circ\text{C}$] における気圧 P [bar] は

$$P\text{ [bar]} = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \quad (9)$$

で表され，大気中の酸素の物質質量比は 21% である。(8) 式のギブズエネルギー変化は $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}(1\text{ bar})$ とする。



富士山

解法 1:

(9)より, 標高3776 m, $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ の大気圧は

$$P = 0.6011 \text{ bar}$$

酸素の割合 21%より分圧は

$$P_{\text{O}_2} = 0.126 \text{ bar}$$

ネルンストの式より ($T = -38\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$$E(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) - E^{\circ}(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} = -0.01048 \text{ V} = -0.01 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) = -\frac{\Delta G^{\circ}(-38\text{ }^{\circ}\text{C})}{2F} = \frac{326000}{2F} = 1.6894 \text{ V} = 1.69 \text{ V}$$

従って,

$$\underline{E(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1.68 \text{ V}}$$

解法 2:

(9)より, 標高3776 m, $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ の大気圧は

$$P = 0.6011 \text{ bar}$$

酸素の割合は21%なので分圧は

$$P_{\text{O}_2} = 0.126 \text{ bar}$$

ギブズエネルギーの圧力依存性より

$$\Delta G(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) = \Delta G^{\circ}(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) - \frac{1}{2}RT \ln P_{\text{O}_2} = -3.24 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

従って,

$$\begin{aligned} E(-38\text{ }^{\circ}\text{C}) &= -\frac{\Delta G(-38\text{ }^{\circ}\text{C})}{2F} \\ &= \underline{1.68 \text{ V}} \end{aligned}$$

(° は 1 bar を表す)

B.3 では亜鉛空気電池の起電力が, 温度や圧力に対してどのように依存するかを考察した。起電力の圧力, 温度に対する依存性についてはネルンストの式を適用する (解法 1)。また, ギブズエネルギーから求めてもよい (解法 2)。ネルンストの式とギブズエネルギーの圧力依存性の式は同じものであり, どちらもエントロピーの圧力依存性に起因している。

B.4 (6)の反応の 25 °C におけるギブズエネルギー変化を求めよ。ここで、25 °C, 1 bar における E° (Zn²⁺/Zn)と E° (O₂/ H₂O) (標準還元電位) はそれぞれ(10)と(11)で与えられる。



(10)より



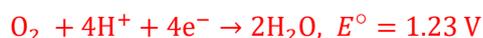
$$\Delta G^\circ = -2F \times -0.77 = 148.61 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1')$$

(8)より



$$\Delta G^\circ = -2F \times 1.65 = -318.45 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2')$$

(11)より



$$\Delta G^\circ = -4 \times F \times 1.23 = -474.71 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3')$$

(1)より



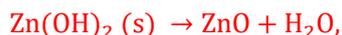
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{sp}}^{-1} = -95.612 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4')$$

(4)より



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{w}}^{-1} = -79.912 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5')$$

$\frac{(1') \times 2 + (2') \times 2 - (3') - (4') \times 2 + (5') \times 4}{2}$ より

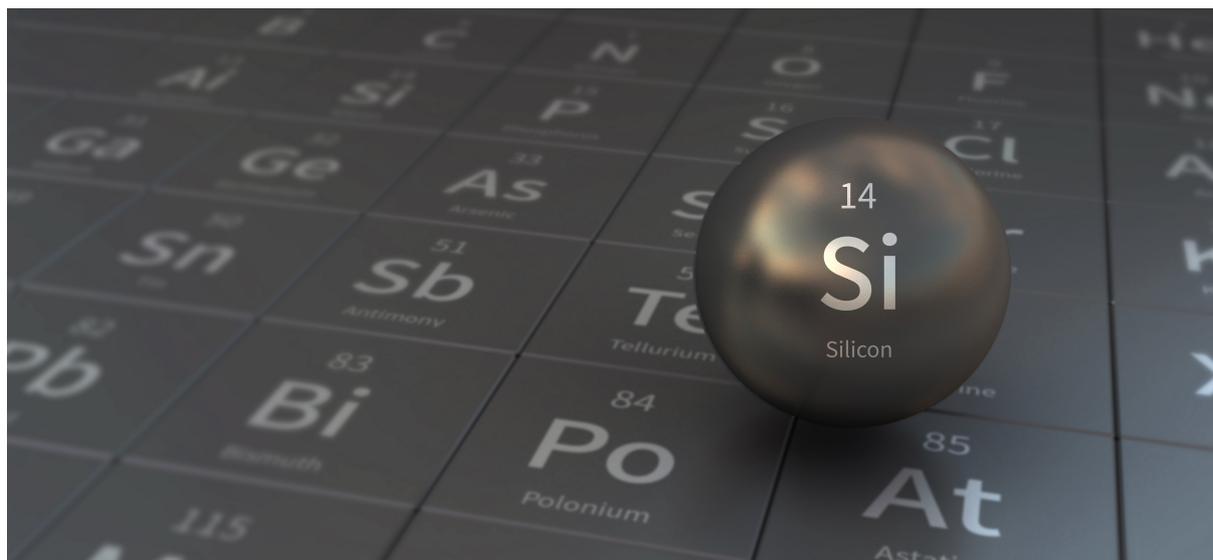


$$\Delta G^\circ = 3.0 \sim 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(有効数字の取り扱いにより、ばらつきが生じる。)

B.4 では、4つの素反応のギブズエネルギー変化を組み合わせて、水酸化亜鉛の分解反応に対するギブズエネルギー変化を求めた。各素反応について起電力、溶解度積、平衡定数などが与えられているが、これらはすべて各素反応のギブズエネルギー変化に対応づけることができることを理解してほしい。

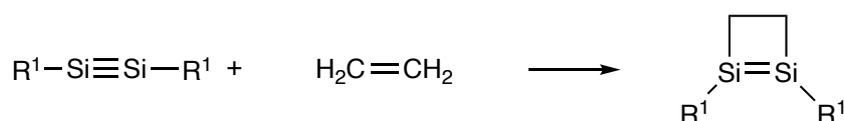
Question 5 : ミステリアスなケイ素



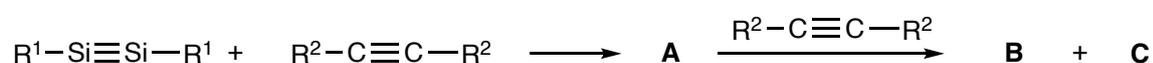
ケイ素は炭素と同族元素であるが、炭素とは性質が極めて異なる。

Part A

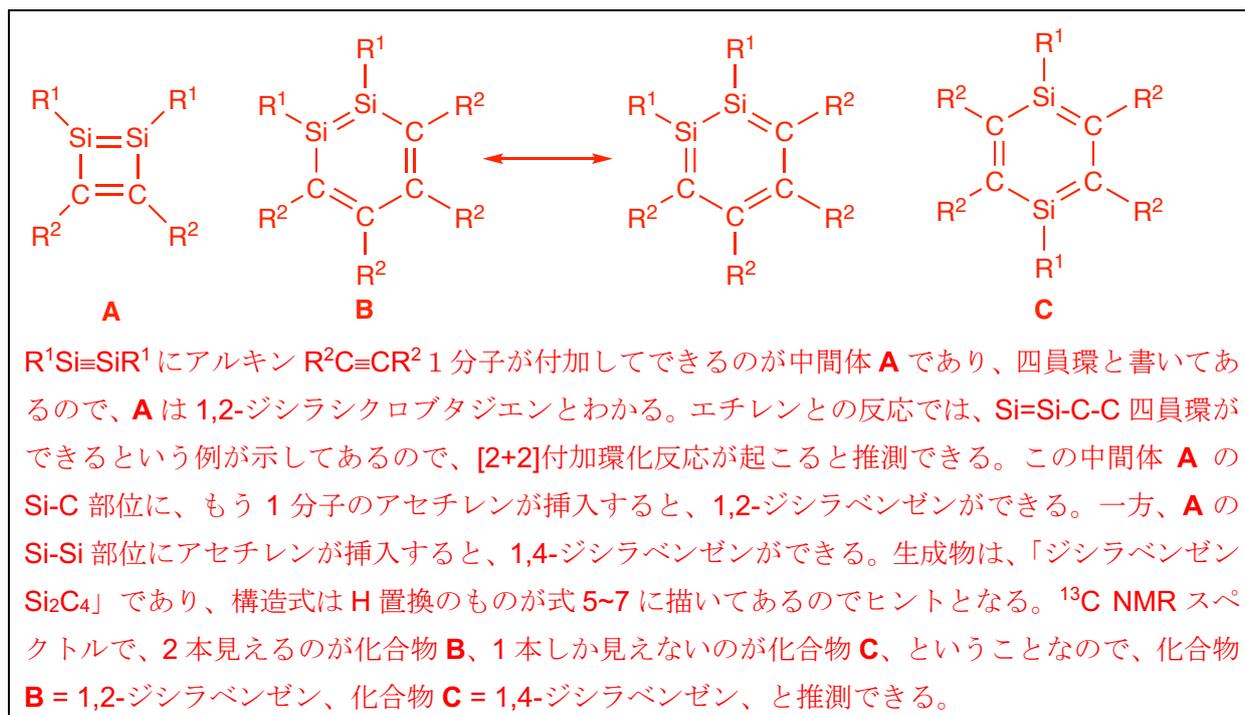
ケイ素-ケイ素三重結合化合物 $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R : 有機置換基) は、炭素-炭素三重結合とは異なり、非常に高い反応性を有しており、炭素のアセチレンでは進行しないような付加反応が容易に進行する。例えば、ケイ素-ケイ素三重結合 ($R^1-Si\equiv Si-R^1$) とエチレンが反応して、 $-Si=Si-C-C-$ 四員環をもつ化合物が生成する反応が知られている。



ケイ素-ケイ素三重結合 $R^1-Si\equiv Si-R^1$ と、アルキン ($R^2-C\equiv C-R^2$) を反応させた場合、まずケイ素-ケイ素三重結合化合物とアルキン 1 分子とで生成した四員環中間体 **A** が生じる。中間体 **A** の四員環に、もう 1 分子のアルキン $R^2-C\equiv C-R^2$ の $-C\equiv C-$ 部分が挿入することで、 $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ の組成で表される二種類の六員環化合物の異性体 **B** と **C** が生じる。六員環化合物 **B** および **C** は、ベンゼン環を構成する 6 つの炭素原子のうち 2 つをケイ素原子で置き換えた「ジシラベンゼン」と呼ばれる Si_2C_4 六員環骨格を有する分子である。六員環化合物 **B** および **C** の ^{13}C NMR スペクトルを測定したところ、 Si_2C_4 六員環骨格に由来するピークはそれぞれ化合物 **B** では 2 本、化合物 **C** では 1 本観測された。



A.1 化合物 **A**, **B**, **C** の構造式を R^1 , R^2 , Si, C を用いて描け。



A.2 以下の図 1 に示す (eq. 1) から (eq. 7) のエンタルピー変化に基づいて、ベンゼンと $R^1 = R^2 = H$ の時の化合物 C の芳香族安定化エネルギー [kJ mol^{-1}] を正の値でそれぞれ求めよ。

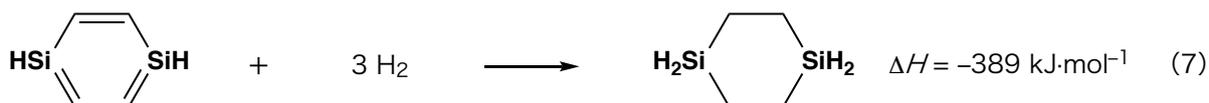
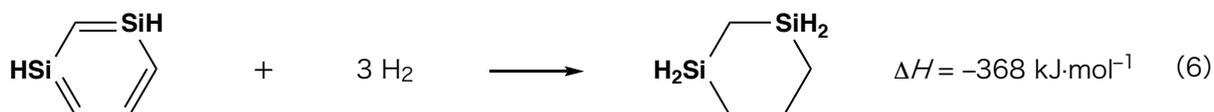


図 1. 水素化に伴うエンタルピー変化の例

化合物 C は、1,4-ジシラベンゼンである。

各二重結合の水素化熱の和と、芳香族の水素化熱の差をとれば良い。

ベンゼンの芳香族安定化エネルギー： $135 \times 3 - 173 = 232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1,4-ジシラベンゼンは、 $\text{C}=\text{C} + 2 \text{Si}=\text{C}$ なので $(135 + 213 \times 2) - 389 = 172 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

と計算できる。

A.3 六員環化合物 C は、キシレン溶液で加熱することにより Si_2C_4 骨格の異性化が起こり、化合物 D および化合物 E の平衡混合物を与えた。その存在比は、 $50.0 \text{ }^\circ\text{C}$ においては $\text{D} : \text{E} = 1:40$ 、 $120.0 \text{ }^\circ\text{C}$ においては、 $\text{D} : \text{E} = 1:20$ であった。この結果をもとに、化合物 D から化合物 E への変換におけるエンタルピー変化 [kJ mol^{-1}] を求めよ。エンタルピー変化の温度依存性は無視してよい。

実験結果から、化合物 **D** と **E** の平衡 $D \rightarrow E$ の反応を考える。

$$(R = 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$T = 50 \text{ }^\circ\text{C} = 323.15 \text{ K } (1/RT = 0.3722) \text{ で、} K_{DE}(\text{平衡定数}) = 40$$

$$T = 120 \text{ }^\circ\text{C} = 393.15 \text{ K } (1/RT = 0.3059) \text{ で、} K_{DE} = 20$$

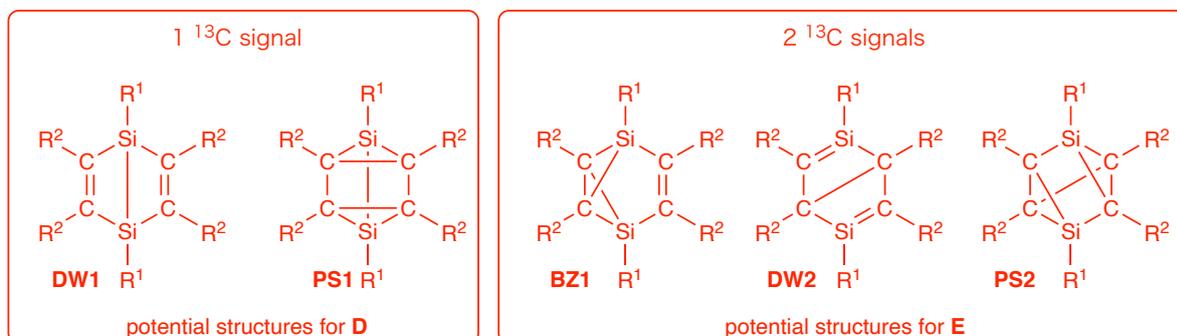
$$\text{なので、} \ln K_{DE} = -(\Delta H^\circ/RT) + \Delta S^\circ/R$$

$T = 323.15 \text{ K}$ と 393.15 K のときの値から、

$$\Delta H^\circ = -(\ln 40 - \ln 20) / (0.3722 - 0.3059) = \underline{-10.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

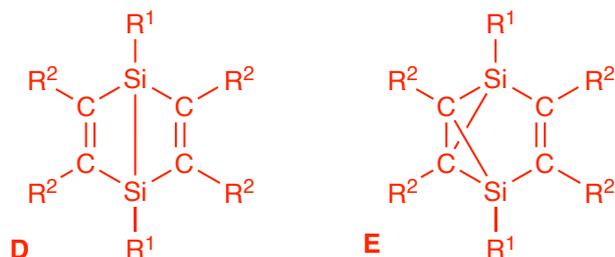
A.4 化合物 **C** から **D** または **E** への異性化は、 σ 結合の切断を一切伴わずに、 π 結合が σ 結合に変化することで進む。また、化合物 **D** および **E** の ^{13}C NMR スペクトルを測定したところ、 Si_2C_4 骨格に由来するピークはそれぞれ化合物 **D** では 1 本、化合物 **E** では 2 本観測された。また、化合物 **D** および **E** の Si_2C_4 骨格について、化合物 **D** は三員環骨格を持たず、化合物 **E** は辺を共有した 2 つの三員環骨格を持つことが分かった。化合物 **D** および化合物 **E** の構造をそれぞれ $R^1, R^2, \text{Si}, \text{C}$ を用いて描け。

^{13}C NMR の本数から、



のように絞り込むことができる。(DW: デュワーベンゼン型、PS: プリズマン型、BZ: ベンズバレン型)

化合物 **D** は三員環骨格を持たず、化合物 **E** は辺を共有した 2 つの三員環骨格を持つ、という条件から以下のように構造を決定できる。



Part B.

ケイ素は、フッ素のような小さくて電気陰性度の大きい原子が 5 つ以上結合した、高配位化合物を形成する。特に、金属フッ化物は有機化合物のフッ素化試剤として活用されていることから、ケイ素フッ化物も、豊富な資源であるケイ素を活用したフッ素化試剤としての活用が期待されている。

Na_2SiF_6 を用いて、 CCl_4 のフッ素化反応を以下のように行った。

Na_2SiF_6 の定量

準備

水溶液 **F**: 0.855 g の Na_2SiF_6 を水に溶かして、全量を 200 mL とした。

水溶液 **G**: 6.86 g の $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ を水に溶かして、全量を 200 mL とした。

手順

Ce^{3+} に配位・呈色するキシレノールオレンジを指示薬として、水溶液 **F** (50.0 mL) に対し、水溶液 **G** を滴下して沈殿滴定を行った。水溶液 **G** を 18.8 mL 滴下したところで溶液の色が黄色から赤紫色へと変化した。この時、 Ce^{3+} を含む二元化合物が沈殿しており、また生じたケイ素化合物は $\text{Si}(\text{OH})_4$ のみであった。

CCl_4 と Na_2SiF_6 の反応:

(以下の実験操作において、溶媒留去や希釈操作で、物質を損失することはないものとする。)

Na_2SiF_6 (x [g]) を CCl_4 (500.0 g) に加え、密閉耐圧容器で 300 °C まで加熱し反応させた。(a)未反応の Na_2SiF_6 および生じた NaCl が沈殿したので、これを濾過により取り除いた。ろ液の全体量を四塩化炭素を用いて 1.00 L に希釈した(希釈溶液 **H**)。希釈溶液 **H** の一部をとり、 ^{29}Si および ^{19}F NMR スペクトルを測定したところ、観測されたケイ素化合物は SiF_4 のみであった。 ^{19}F NMR スペクトルでは、 SiF_4 に由来するシグナルが -163 ppm に観測されたほか、 CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , および CF_4 に由来するシグナルがそれぞれ観測された(表 1)。

なお、 ^{19}F NMR スペクトルにおけるシグナルの積分値の比は、それぞれのフッ素核の物質質量に比例する。

SiF_4 を加水分解すると、式(8)に従い、 SiO_2 および H_2SiF_6 が生じる。



希釈溶液 **H** (10 mL) に対して、過剰量の水を加え、完全に SiF_4 を加水分解し、水層を分液操作により取り出した。抽出した H_2SiF_6 水溶液を中和し、完全に Na_2SiF_6 へと変換し、これを水溶液 **J** とした。

下線(a)に示した、濾過により取り除いた Na_2SiF_6 および NaCl の混合物を、全体が 10.0 L になるように完全に水に溶かし、これを水溶液 **K** とした。

次いで、水溶液 **G** を用いた沈殿滴定を行ったところ、滴定の終点は以下の通りであった。

- ・水溶液 **J** (全量) に対する水溶液 **G** の滴定量: 61.6 mL.
- ・水溶液 **K** (100 mL) に対する水溶液 **G** の滴定量: 44.4 mL.

また、これらの沈殿滴定の際、NaCl および SiO₂ は結果に影響を与えないものとする。

表 1

¹⁹ F NMR データ	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	CF ₄
化学シフト(δ)	0.0	-8.0	-28.6	-62.3
積分比	45.0	65.0	18.0	2.0

B.1 Na₂SiF₆ と Ce₂(SO₄)₃ の化学反応式を記せ。

Na₂SiF₆ = 188.0 なので、0.855 g / 200 mL = 4.548 × 10⁻³ mol / 0.2 L = 2.274 × 10⁻² mol·L⁻¹ (F)
 Ce₂(SO₄)₃ = 568.4 なので、6.860 g / 200 mL = 1.207 × 10⁻² mol / 0.2 L = 6.034 × 10⁻² mol·L⁻¹ (G)
 Ce³⁺の濃度は、6.034 × 10⁻² [mol·L⁻¹] × 2 = 1.207 × 10⁻¹ mol·L⁻¹
 50.0 mL の水溶液 F には 2.274 × 10⁻² × (50.0/1000) = 1.137 × 10⁻³ mol の Na₂SiF₆、
 滴下した 18.8 mL の水溶液 G には、6.034 × 10⁻² × (18.8/1000) = 1.134 × 10⁻³ mol の Ce₂(SO₄)₃
 Na₂SiF₆ と Ce₂(SO₄)₃ は、1:1 で反応する。つまり SiF₆²⁻ と Ce³⁺ は、1:2 で反応する。
Na₂SiF₆ + Ce₂(SO₄)₃ + 4 H₂O → 2 CeF₃ + Si(OH)₄ + Na₂SO₄ + 2 H₂SO₄

B.2 生じた NaCl の重さ[g]および、最初に用いた Na₂SiF₆ の重さ(x [g])を求めよ。

Na₂SiF₆ と Ce₂(SO₄)₃ は 1:1 で反応するので、抽出した水溶液 J には 6.034 × 10⁻² [mol·L⁻¹] × (61.6 × 10⁻³ [L]) = 3.717 × 10⁻³ [mol] の SiF₆²⁻があった。つまりもとの希釈液 H 10 mL には、

$$3 \text{ SiF}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{SiF}_6$$
 に従って反応する SiF₄ と生成する H₂SiF₆ が 3:2 の割合であることから、3.717 × 10⁻³ [mol] × (3/2) = 5.576 × 10⁻³ [mol] の SiF₄ があった。もともと希釈液 H は 1.00 L あったので、希釈液 H には SiF₄ が 5.576 × 10⁻³ [mol] × (1000/10) = 0.5576 [mol] 含まれていた。
 生じた SiF₄ の物質量の二倍の物質量の F が炭素に結合したはずなので、2 × 0.5576 = 1.115 [mol] の F が Cl と置換して NaCl を生じた。
 つまり、1.115 [mol] × 58.4 [g·mol⁻¹] = 65.12 [g] の NaCl が生じた。

答 : 65.1 g

Na₂SiF₆ と Ce₂(SO₄)₃ は 1:1 で反応するので、水溶液 K 100 mL に含まれていた残存 Na₂SiF₆ は、44.4 × 10⁻³ [L] × (6.034 × 10⁻² [mol·L⁻¹]) = 2.679 × 10⁻³ [mol]。反応終了後の残存 Na₂SiF₆ は、水溶液 K 10.0 L 中に含まれる Na₂SiF₆ であり、2.679 × 10⁻³ [mol] × 100 = 0.2679 [mol] となる。
 最初に用いた Na₂SiF₆ は (0.2679 [mol] + 0.5576 [mol]) × 188.0 [g·mol⁻¹] = 155.2 [g]

答 : 155 g

B.3 最初に用いた CCl_4 の 77.8% が未反応であった。このフッ素化反応で生成した CF_3Cl の重さ [g] を求めよ。

最初に用いた四塩化炭素は $500.0 \text{ [g]} = 3.25 \text{ [mol]}$

最低 1 つはフッ素化された生成物の物質量は $3.25 \text{ [mol]} \times 0.222 = 0.721 \text{ [mol]}$ 。

^{19}F NMR スペクトルの積分比 $\text{CFCl}_3 : \text{CF}_2\text{Cl}_2 : \text{CF}_3\text{Cl} : \text{CF}_4 = 45 : 65 : 18 : 2.0$ から、それぞれの物質質量比は $\text{CFCl}_3 : \text{CF}_2\text{Cl}_2 : \text{CF}_3\text{Cl} : \text{CF}_4 = 45 : 32.5 : 6 : 0.5 = 90 : 65 : 12 : 1$ 。

従って、生成した CF_3Cl ($104.46 \text{ [g}\cdot\text{mol}^{-1}]$) の量は、 $0.721 \text{ [mol]} \times (12 / (90 + 65 + 12 + 1)) = 0.0515 \text{ [mol]} = 0.0515 \text{ [mol]} \times 104.46 \text{ [g}\cdot\text{mol}^{-1}] = 5.38 \text{ [g]}$

答: 5.38 g

出題意図

1. スペクトルや基本的な反応パターンに基づいて、未知の生成物の構造を決定するプロセスを学ぶ。炭素がケイ素に置き換わったベンゼンでも、ある程度の芳香族安定化がある、ということを実感してもらおう。
2. ケイ素化合物が 6 配位までとりうる特異な典型元素であることを認識するとともに、高配位ケイ素フッ化物を使ったフッ素化反応、というあまり目にしない反応であっても、沈殿滴定を基本として、順を追って現象を定量的に理解するプロセスを学ぶ。

Question 6 : 遷移金属錯体と結晶



桜島の火山

Part A

日本は世界有数の火山国である。液状に融解したケイ酸塩からなるマグマからケイ酸塩鉱物が結晶化するとき、マグマに含まれる遷移金属イオンの一部が鉱物に取り込まれる。マグマと鉱物中の遷移金属イオンには酸素イオン(O^{2-})が配位しており、マグマ中では正四面体形 4 配位 (T_d)、鉱物中では正八面体形 6 配位 (O_h) をとり、いずれも高スピン配置をとる。鉱物とマグマ間での金属イオンの分配係数 K_p は、

$$K_p = \frac{[M]_s}{[M]_l} \quad (1)$$

である。ただし、 $[M]_s$ と $[M]_l$ はそれぞれ鉱物中とマグマ中における金属イオン M の濃度である。表 1 に Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} の K_p を示す。

表 1 の Fe^{2+} は、IChO 基準での採点の困難が予想されたため、IChO 2021 の問題には含まれていない。

表 1

	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}
K_p	7.2	1.1	2.0

遷移金属イオンの 5 つの d 軌道について、正八面体結晶場中、正四面体結晶場中におかれたときのエネルギー分裂幅を、それぞれ、 Δ_o 、 Δ_t とする。ある金属イオンについて、正八面体結晶場における結晶場安定化エネルギー (CFSE) を Δ_o^M 、正四面体結晶場における CFSE を Δ_t^M とする。

A.1 Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} について, $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ として $|\Delta_O^M - \Delta_T^M| = \Delta_A$ を計算し, Δ_O を単位として 求めよ.

上述したように、正八面体結晶場中において d 軌道は $e_g (dx^2-y^2, dz^2)$ 軌道と $t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 軌道にエネルギー差 Δ_O で分裂する。エネルギー重心からの相対エネルギーはそれぞれ e_g 軌道が $+0.60\Delta_O$ 、 t_{2g} 軌道が $-0.40\Delta_O$ である。同様に、正四面体結晶場中において d 軌道は $t_2 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 軌道と $e (dx^2-y^2, dz^2)$ 軌道にエネルギー差 Δ_T で分裂する。エネルギー重心からの相対エネルギーはそれぞれ t_2 軌道が $+0.40\Delta_T$ 、 e 軌道が $-0.60\Delta_T$ である。ここから、高スピン配置における各金属イオンの Δ_O^M と Δ_T^M は以下のように計算される。

$\text{Cr}^{2+} (3d^4: t_{2g}^3 e_g^1 / e^2 t_2^2) : \Delta_O^M = -0.60\Delta_O, \Delta_T^M = -0.40\Delta_T (= -0.18\Delta_O)$.

$\text{Mn}^{2+} (3d^5: t_{2g}^3 e_g^2 / e^2 t_2^3) : \Delta_O^M = 0, \Delta_T^M = 0$.

$\text{Fe}^{2+} (3d^6: t_{2g}^4 e_g^2 / e^3 t_2^3) : \Delta_O^M = -0.40\Delta_O, \Delta_T^M = -0.60\Delta_T (= -0.27\Delta_O)$.

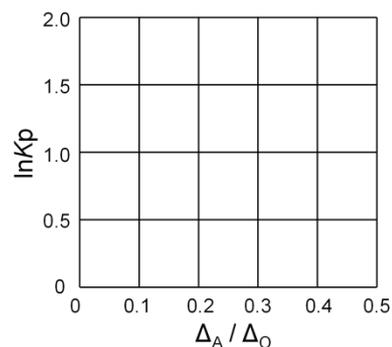
これらの値から、各金属イオンの $|\Delta_O^M - \Delta_T^M| (= \Delta_A)$ は以下のように計算される。

$\text{Cr}^{2+} (3d^4) : |-0.60\Delta_O - (-0.18\Delta_O)| = \underline{0.42\Delta_O}$

$\text{Mn}^{2+} (3d^5) : \underline{0}$

$\text{Fe}^{2+} (3d^6) : |-0.40\Delta_O - (-0.27\Delta_O)| = \underline{0.13\Delta_O}$

A.2 Δ_A を横軸, K_p の自然対数 $\ln K_p$ を縦軸にとったグラフを作成すると、線形関係が得られる (右図参照)。このグラフを利用し, Co^{2+} の K_p の値を 予測せよ。



$\text{Co}^{2+} (3d^7) : |-0.80\Delta_O - (-0.53\Delta_O)| = 0.27 \Delta_O$

1. グラフにプロットした上で直線を引くことによって、 Co^{2+} の K_p を計算すると、

$y \approx 4.45x + 0.100$ が得られる。ここから計算すると、

$K_p = \exp(4.45 \times 0.27 + 0.100) = 3.67 \approx \underline{3.7}$

2. Mn^{2+} と Cr^{2+} のプロット位置は $(0, 0.095)$ および

$(0.42, 1.97)$ であり、この 2 点を通る直線を計算すると、

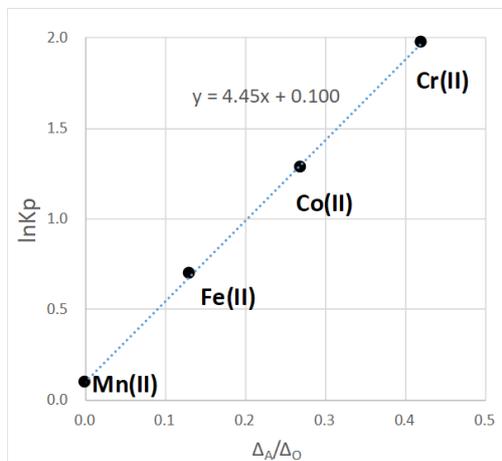
$y \approx 4.46x + 0.100$ が得られる。ここから計算すると、

$K_p = \exp(4.46 \times 0.27 + 0.100) = 3.68 \approx \underline{3.7}$

3. Mn^{2+} の代わりに $\text{Fe}^{2+} (0.13, 0.69)$ を用いると、

$y \approx 4.57x + 0.100$ が得られる。ここから計算すると、

$K_p = \exp(4.57 \times 0.27 + 0.100) = 3.79 \approx \underline{3.8}$



A.3 2価の金属イオンから成る金属酸化物 (CaO, TiO, VO, MnO, CoO) は岩塩型構造をとり、金属イオンは正八面体形 6 配位 (高スピン配置) をとる。これらの酸化物の格子エンタルピーは、構成イオン間に働くクーロン相互作用により決まるが、くわえて、正八面体結晶場中の金属イオンの CFSE の寄与がある。格子エンタルピーの値の組み合わせとして適当な選択肢を(a)~(f)から選べ。格子エンタルピーの値は、絶対値[kJ mol⁻¹]で示している。

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

考え方の例：格子エンタルピーはクーロン相互作用により決まるとあるので、おおよそ、構成イオンの価数の積に比例し、イオン半径の和に反比例すると考えられる。この設問の化合物を構成するイオンの価数は同じなので、イオン半径を考える。同周期で同じ価数の金属イオンの半径は、右に進むほど（原子番号が大きいほど）小さい。まず、結晶場安定化エネルギー (CFSE) の寄与のない CaO と MnO の格子エンタルピーを比較：イオン半径は $\text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ なので、格子エンタルピーの絶対値は MnO の方が大きい。従って(a)-(c)のどれかである。次に、TiO (d^2) と VO (d^3) の格子エンタルピーを比較：イオン半径は $\text{Ti}^{2+} > \text{V}^{2+}$ であり、かつ、CFSE の寄与による安定化は VO の方が大きく、格子エンタルピーの絶対値は VO の方が大きい。従って、(a)か(c)に絞られる。最後に、TiO (d^2) と CoO (d^7) の格子エンタルピーを比較：イオン半径は $\text{Ti}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ であり、CFSE の寄与は同じなので、格子エンタルピーの絶対値は CoO の方が大きい。答えは(a)

Part A では、d-金属錯体の構造の多様性について紹介した。また、結晶中の d-金属イオンの状態が、分子である錯体と同様に、結晶場理論を用いて理解できることを示した。

Part B

図 1 にランタンイオンと銅イオンからなる複合酸化物 A の単位格子 (正方晶系) を示す。[CuO₆] 八面体構造について、z 軸方向の Cu-O の長さ (l_z) は x 軸方向の長さ (l_x) と比較して長くなっている。[CuO₆] が正八面体から歪んだ構造をとることにより、銅イオンの e_g 軌道 (dx²-y² と dz² 軌道) の縮退がとけ、エネルギーが安定化している。

複合酸化物 A を合成する手段として、複核錯体 B の熱分解を利用する方法がある。複核錯体 B は、希薄アンモニア水中で金属塩化物と 2 価の酸であるスクアリン酸 (C₄H₂O₄) と混合することで得られる。乾燥空気中において、複核錯体

B の熱分解挙動を観察したところ、200 °C までに脱水による 29.1% の質量減少がおきたのち、700 °C までに空気中の酸素により酸化されて二酸化炭素が脱離し、合計 63.6% の質量減少がおきて複合酸化物 A が得られる。熱分解反応により水と二酸化炭素のみが脱離する。

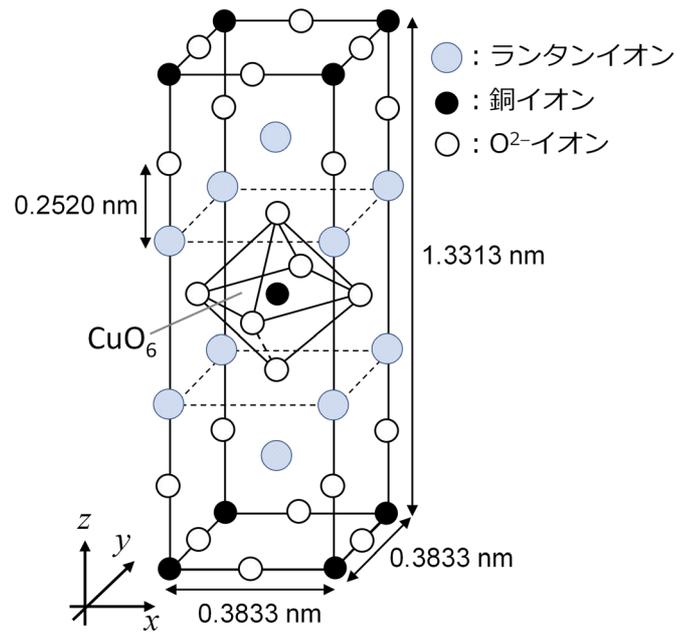


図 1

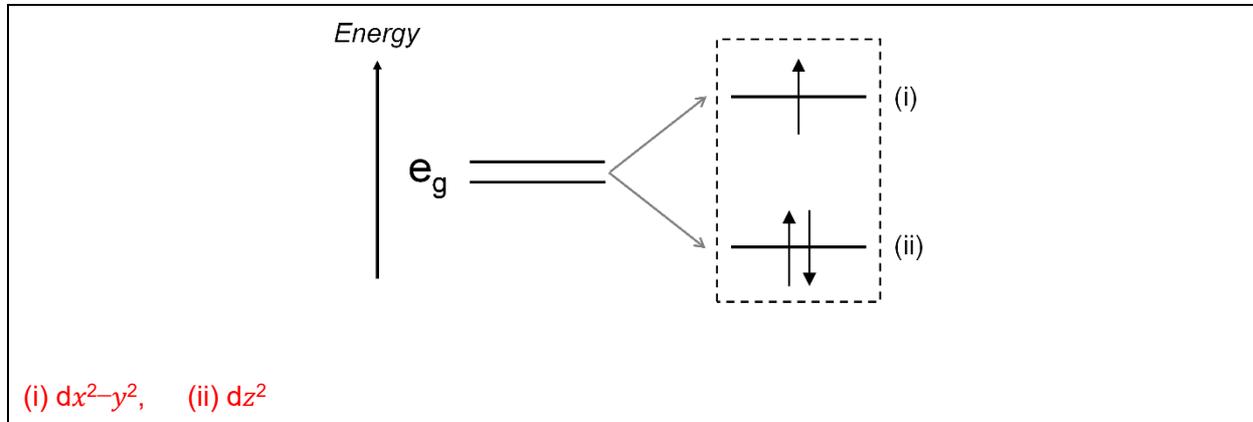
B.1 複合酸化物 A と複核錯体 B の化学式をそれぞれ書け。

図 1 に示す単位格子には、La が 4 個、Cu が 2 個、酸素が 8 個入っているの、複合酸化物 A : La₂CuO₄ (電荷のバランスから、La 3 価、Cu 2 価と考えるのが妥当)。La₂CuO₄ の式量は 405.3 なので (La 138.9, Cu 63.5, O 16) 複核錯体 B の分子量は $405.3 \div (1 - 0.636) = 1113.5$ 。結晶水 and/or 配位水は 29.1% なので錯体 1 分子あたり $(1113.5 \times 0.291) \div 18 = 18.00$ (18H₂O, M = 324)。複核錯体 B は、2 つの La と 1 つの Cu からなる三核錯体であり、合成溶液は塩基性なのでスクアリン酸は脱プロトンして C₄O₄²⁻ として金属イオンに配位する。スクアリン酸配位子 (C₄O₄²⁻, M = 112) の個数は、 $(1113.5 - 138.9 \times 2 - 63.5 - 324) \div 112 = 4.00$ である。従って、複核錯体 B : La₂Cu(C₄O₄)₄(H₂O)₁₈

B.2 図 1 を参考にして、l_x と l_z の距離をそれぞれ求めよ。

l_x : $0.3833(x, y \text{ 軸の長さ}) \div 2 = 0.1917 \approx \underline{0.192 \text{ nm}}$
 l_z : $(1.3313(z \text{ 軸の長さ}) - 0.2520 \times 2) \div 4 = 0.2068 \approx \underline{0.207 \text{ nm}}$

B.3 次に、銅イオンの e_g 軌道 (dx^2-y^2 と dz^2 軌道) のエネルギー分裂と電子配置を、スピンの向き ($\uparrow\downarrow$) も考慮し、下図の点線の四角内に書き入れよ。(i)(ii)には軌道の名称 (dx^2-y^2 あるいは dz^2 軌道) を書き入れること。



B.4 複合酸化物 A は絶縁体だが、ランタンイオンの一部をストロンチウムイオンに置換すると、電気キャリアとして正孔が生成して電気が流れ、38 K 以下で超伝導体になることが知られている。この置換反応を行ったところ、 $2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ の正孔が生成した。ストロンチウムイオン置換量 (%) を、置換反応の反応式に基づき計算し、整数で答えよ。なお、置換反応により、構成元素の価数と結晶構造は変化しない。

置換量を $x\%$ とする、対応する反応式



$[\text{La}_{\{2 \times (1-x/100)\}}\text{Sr}_{\{2x/100\}}\text{CuO}_4]$ の電荷は負であり、正孔 $(2x/100) h^+$ がドーピングされて中性を保つ。単位格子の体積は $0.38332 \times 1.3313 = 0.1956 \text{ nm}^3$ である。この単位格子には、La が 4 個、Cu が 2 個、酸素が 8 個入っており、 La_2CuO_4 が 2 個分なので、正孔は $(4x/100)$ 個分ある。

正孔の個数÷体積 = 正孔の濃度なので、 $(4x/100) / (0.1956 \times 10^{-27}) = 2.05 \times 10^{27}$ が成立し、 $x = 10\%$

Part B では、 La_2CuO_4 を例に、遷移金属複合酸化物の構造と関連する反応、機能などを紹介した。また、 $\text{Cu}^{2+}(d^9 \text{ 配置})$ のヤーン・テラー歪みに基づく構造多様性や元素置換による機能創成についても触れた。

Part C

酢酸銅(II)は Cu^{2+} が平面 4 配位構造をとり、酢酸イオン (CH_3CO_2^-) は 2 つの O で配位する配位子として働き、2 つの Cu^{2+} に 4 つの CH_3CO_2^- が配位した錯体 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ を形成している (図 2A)。 $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ は高い構造対称性を持ち、4 つの CH_3CO_2^- の炭素原子を通る 2 つの軸、および 2 つの Cu^{2+} を通る軸がそれぞれ直交している。 CH_3CO_2^- のかわりに CO_2^- 部位を 2 つ持つ配位子 (以下、ジカルボキシレート) を用いると、「ケージ状錯体」が形成される。例えば、平面状ジカルボキシレート **L1** (図 2B) と Cu^{2+} から、図 2C に結晶構造で示すケージ状錯体 $[\text{Cu}_4(\text{L1})_4]$ が組み上がる。この際、図 2B に矢印で示す 2 つの CO_2^- の配位方向のなす角度 θ が、ケージ状錯体の構造を決定する。**L1** では θ は 0 度とみなせる。なお、図 2 では水素原子は省略されている。

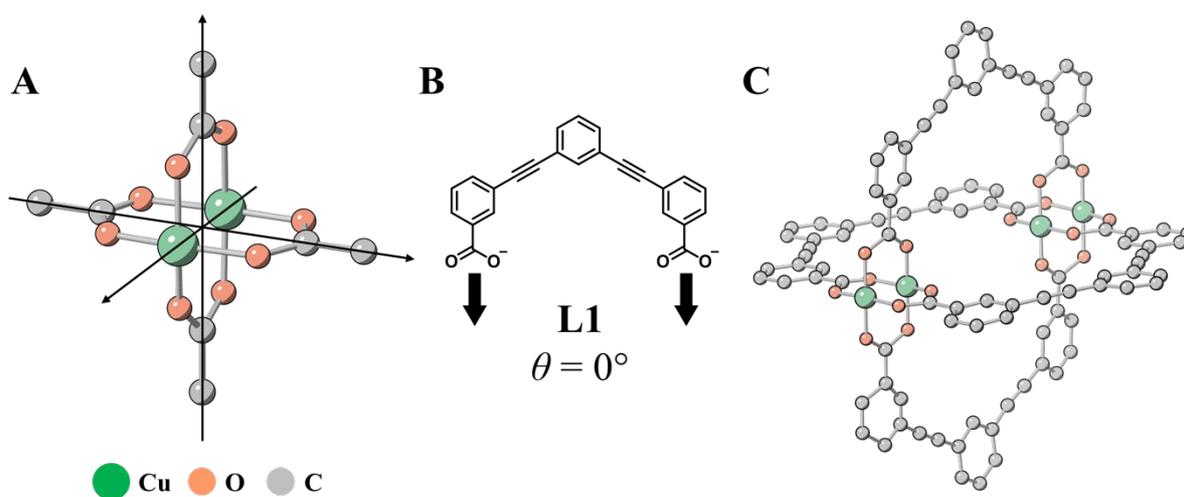
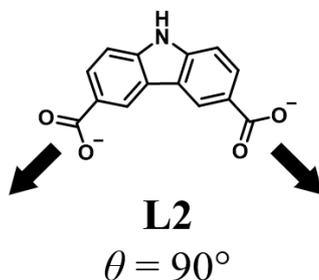
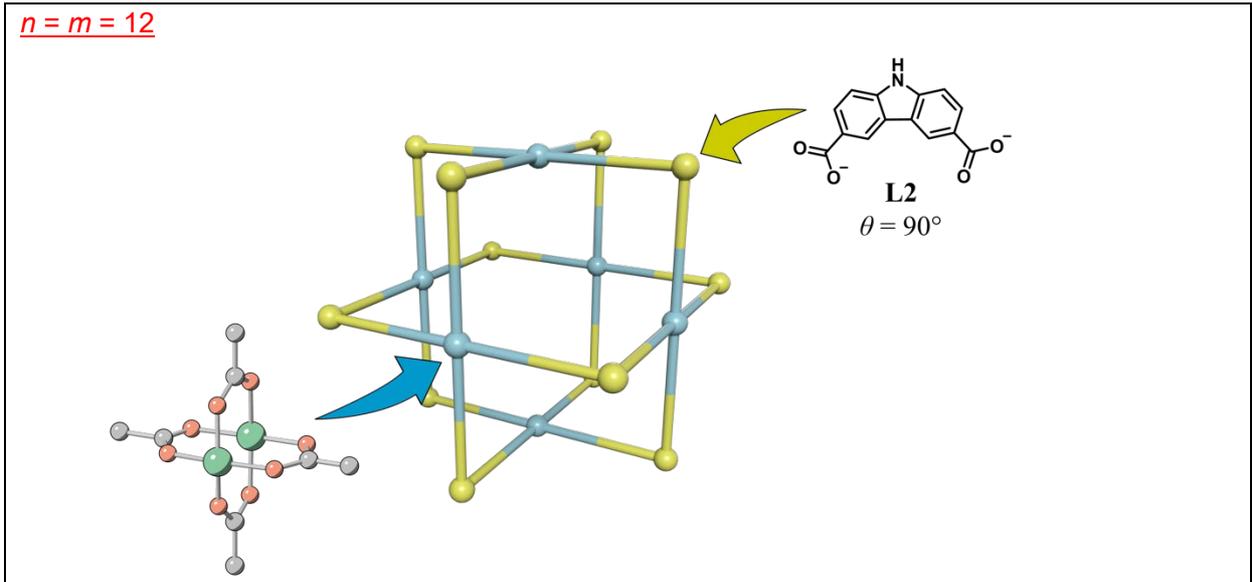


図 2

C.1 下に示す平面状ジカルボキシレート **L2** の θ は 90 度とみなせる。**L2** と Cu^{2+} から形成されるケージ状錯体の組成を $[\text{Cu}_n(\text{L2})_m]$ としたとき、最も小さい n , m の組み合わせをそれぞれ 整数で答えよ。ただし、**L2** の CO_2^- 部位のみがすべて Cu^{2+} と配位結合するものとし、ケージ状錯体の形成による角度のひずみはないものとする。



$n = m = 12$



塩基性酢酸亜鉛 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]$ は、4配位四面体構造をとる Zn^{2+} が4つ、および6つの CH_3CO_2^- 、1つの O^{2-} が配位した構造(図3A)を持つ。 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6]$ では、 O^{2-} を原点とし、6つの CH_3CO_2^- の炭素原子を通る3つの軸がそれぞれ直交している。 CH_3CO_2^- のかわりに

-ベンゼンジカルボキシレート(図3B, **L3**, θ は180度)を用いると、 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ 同士が連結され、高分子化した「配位高分子」と呼ばれる結晶性固体**X**を形成する(図3C)。Xの組成は $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ で表され、立方体を単位格子として持つ結晶構造であり、内部にナノサイズの細孔を有する。図3Dに細孔1つを球で示した。図3C, Dにおいては、 Zn^{2+} によって作られる四面体クラスターが灰色の多面体によって示されている。なお、図3では水素原子は省略されている。

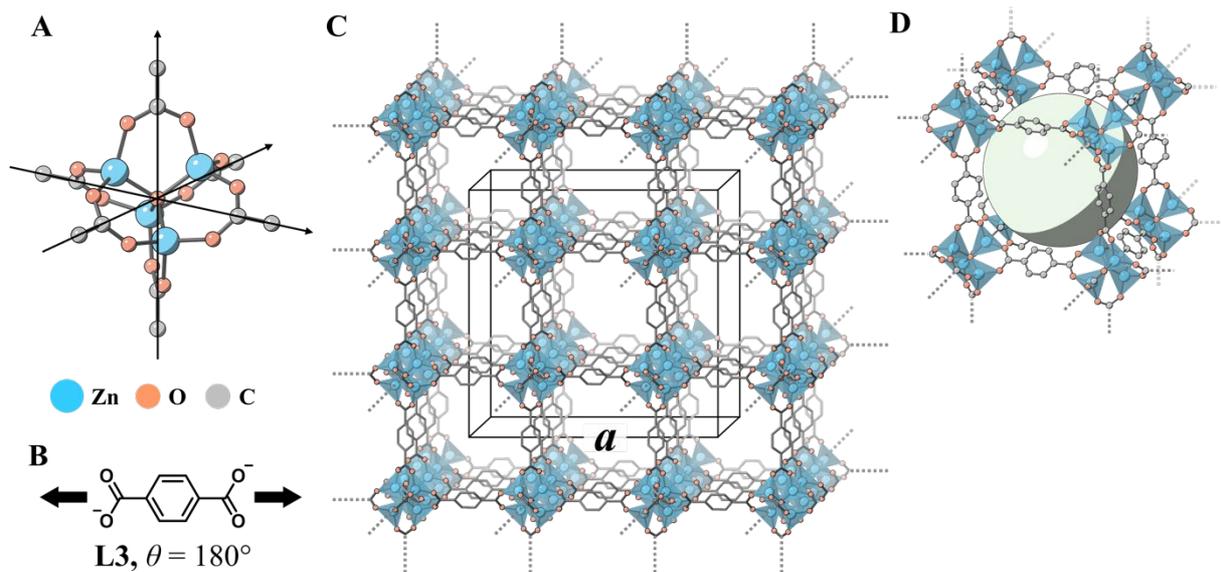


図 3

C.2 **X** の結晶構造の単位格子は、図 3C に示す立方体である。**X** の密度は 0.592 g cm^{-3} と小さい。**X** の単位格子の一辺の長さ [cm]を求めよ。

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3$ の分子量は 770 である。

図 3C より単位格子には 8 つの $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]$ が含まれるので、

$770 \times 8 = 6160$ (単位格子に含まれる分子量)

単位格子が持つ質量 = $6160 \div N_A = 1.02 \times 10^{-20} \text{ [g]}$

一方単位格子を $a \text{ [cm]}$ とすると、 $(1.02 \times 10^{-20} \text{ [g]}) / a^3 \text{ [cm}^3] = 0.592 \text{ [g cm}^{-3}]$

$a = 2.6 \times 10^{-7} \text{ [cm]}$

C.3 **X** は内部に無数の細孔を有する多孔性材料である。この細孔内に二酸化炭素分子を吸蔵でき、その量は 1 気圧、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ において、**X** 1 g あたり 300 mL である。細孔あたり平均いくつの二酸化炭素分子を吸蔵するかを求めよ。

$\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3$ で 1 つの細孔がつくられる。

X 1 [g]あたりの細孔[mol]数 : $1 \text{ [g]} / 770 = 0.00130$

吸着された CO_2 量 : $1 \times 10^5 \text{ [Pa]} \times 3.0 \times 10^{-4} \text{ [m}^3] / (8.31 \times 298 \text{ [K]}) = 0.0121 \text{ [mol]}$

これらより、 $0.0121 \div 0.00130 = 9.3$ 個/細孔

以下の小問 **C.4** は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

図 4 に示すように、ここで錯体の構造を幾何学的に表記してみる。すなわち図 4A, 4B に示すように、 $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4]$ を 4 つの C を結んだ正方形のパネルで表す。そしてジカルボキシレートが持つ 2 つの CO_2^- 部位の C を結んだ直線を用い、正方形パネル同士をつなげることで構造を記述する (図 4C)。

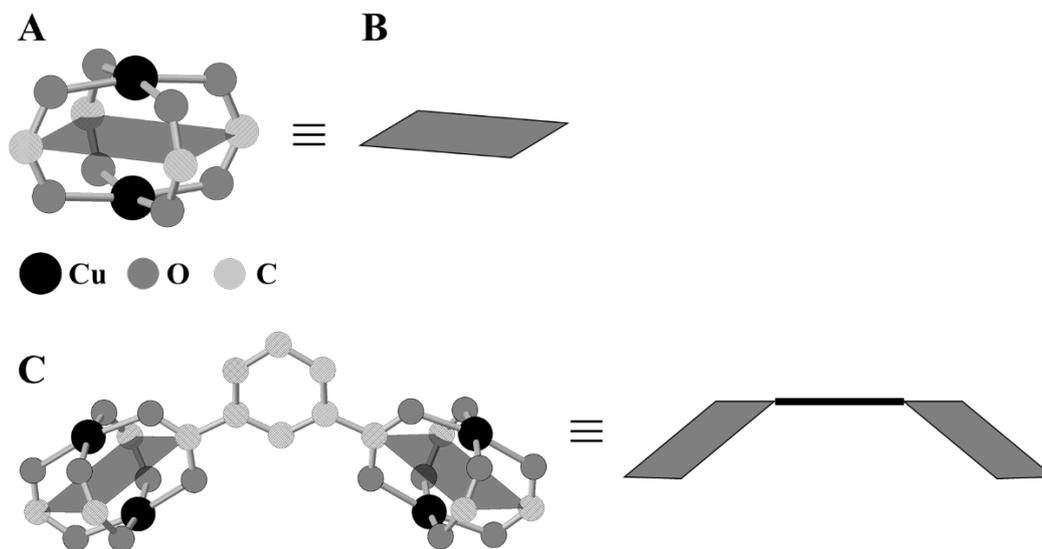


図 4

C.4 図 4 の表記に従うと、 $[\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4]$ からなる様々な配位高分子の構造は、正方形パネルの頂点を直線をつないだ形で表すことができる。このようにして表記された 4 つの配位高分子の構造 (図 5 右) に対し、それぞれを形成するのに最適なジカルボキシレート (図 5 左) を選び、1:1 となるように線で結べ。なお、 CO_2^- 部位のみが金属イオンと配位結合するものとし、いずれのジカルボキシレートも 2 つの CO_2^- 部位の C を結んだ直線で表している。また図 5 右における点線は同様の構造が連続的に続くことを表している。

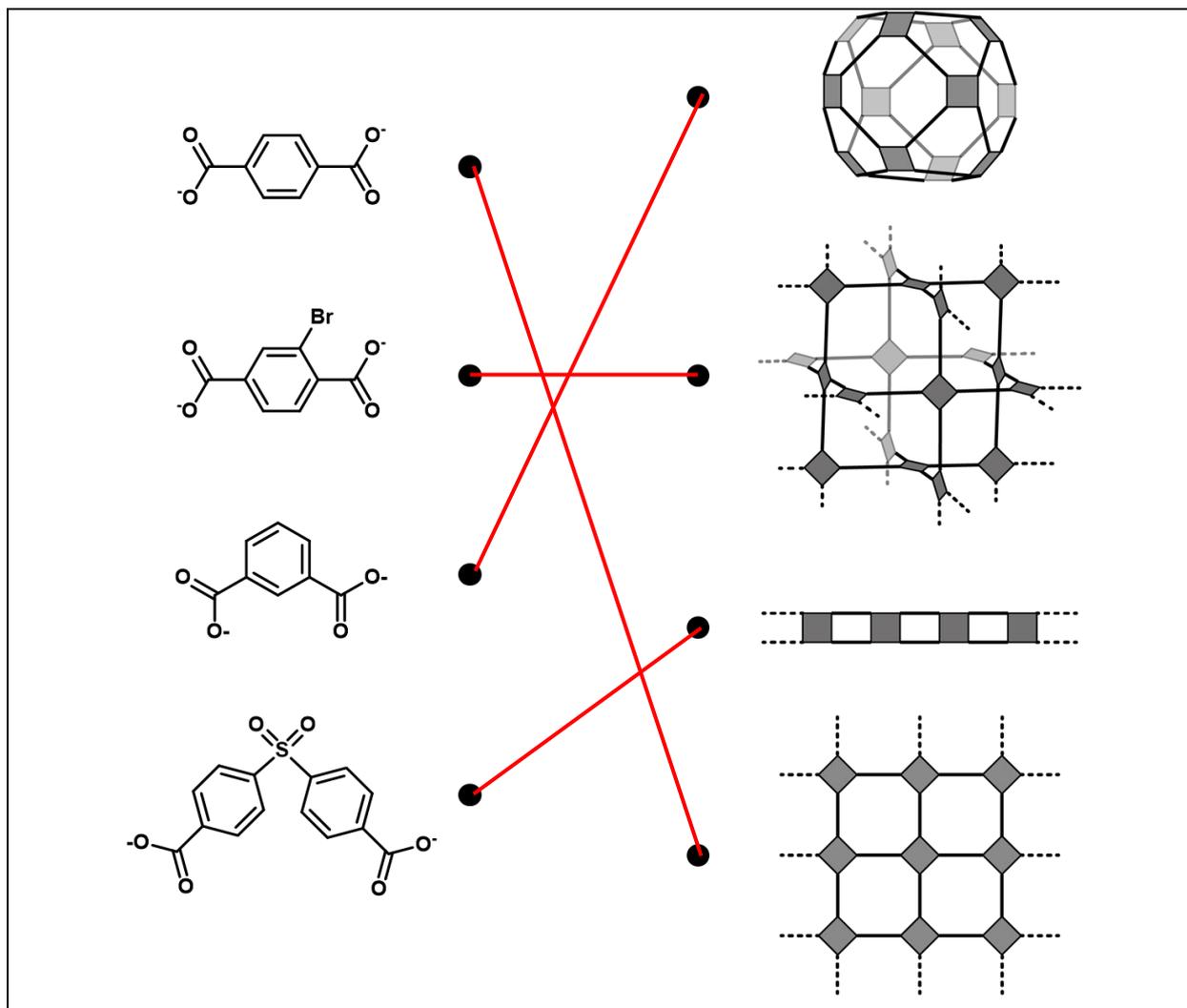


図 5

上で問うてきた錯体構造体の理解を踏まえて、有機配位子を変えることでより多彩な構造体を組み上げることができる特徴を頭の中で三次元的に想像、理解してほしい。

Question 7 : 非ベンゼン系芳香族性を楽しむ

野副教授 (1902–1996) は、今や有機化学で普遍的になった非ベンゼン系芳香族化合物に関する研究分野を開拓した。



写真提供：東北大学理学部化学科・理学研究科化学専攻

Part A

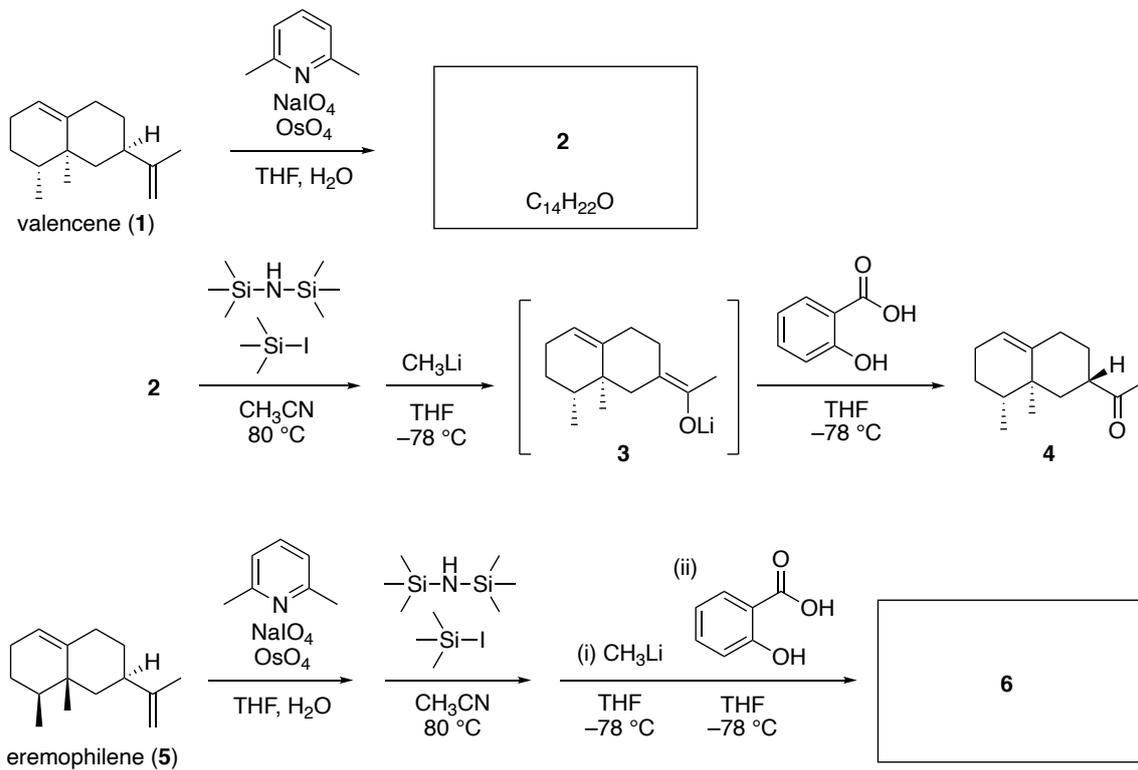
リネアライフォリアノン¹は、*Inula linariifolia* から単離されたユニークな構造を持つ天然有機化合物である。バレンセン (1) から一段階の変換で 2 が生成し、その後 3 を経る 3 段階の変換でケトン 4 ができる。エレモフィレン (5) に同じ四段階の変換を行うことで 6 になる。



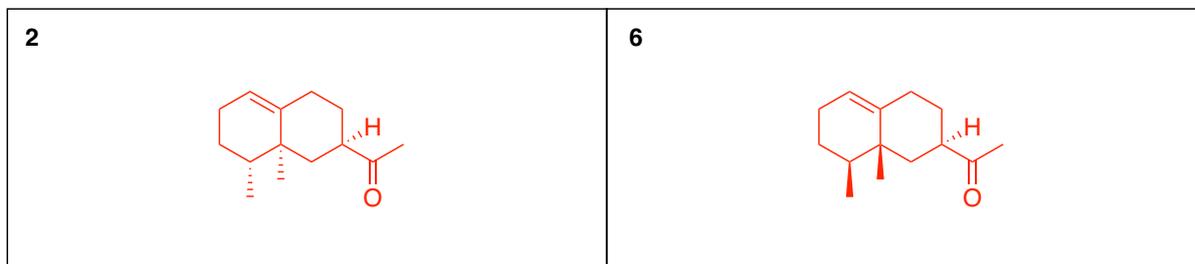
Inula linariifolia

リネアライフォリアノンの合成に関する論文：

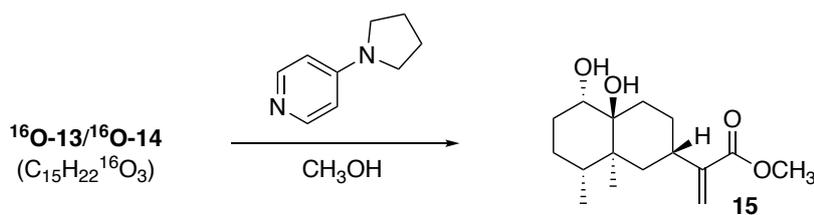
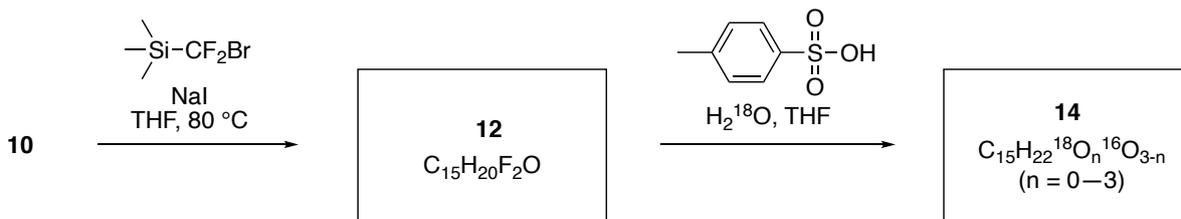
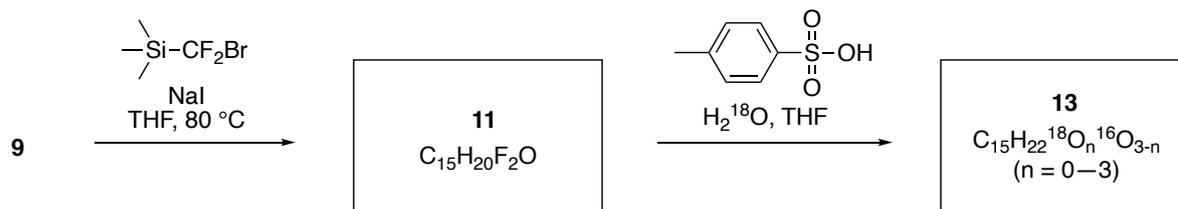
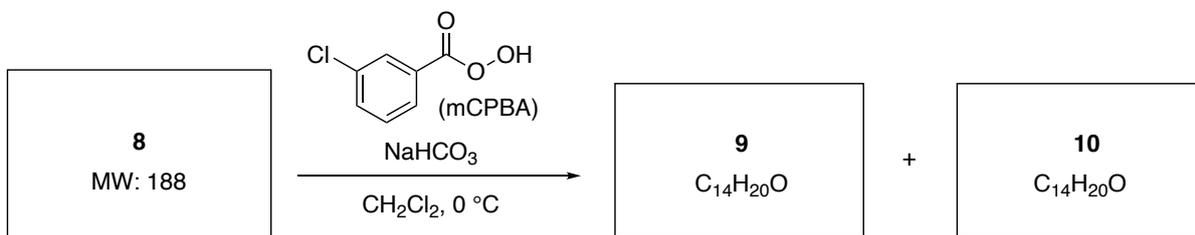
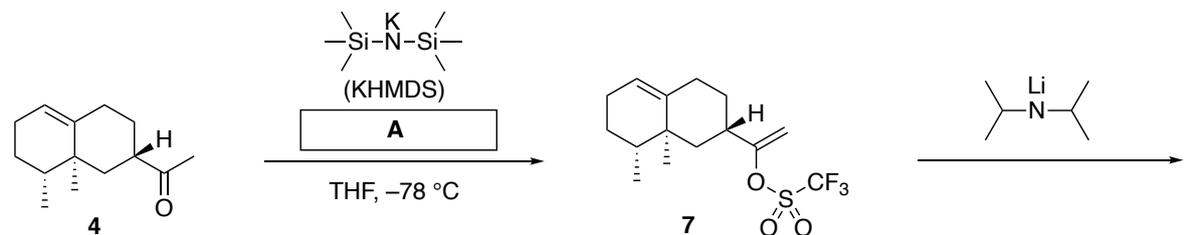
Erik J. Sorensen, *et al.*, "Synthesis of (+)-Lineariifolianone and Related Cyclopropanone-Containing Sesquiterpenoids" *The Journal of Organic Chemistry* **2019**, Vol. 84, Iss. 9, 5524–5534.



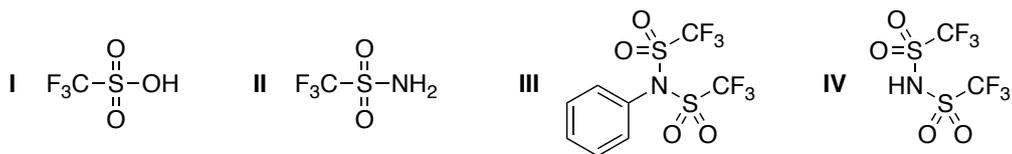
A.1 化合物 **2** と **6** の構造を描き、必要な箇所の立体化学を明示せよ。



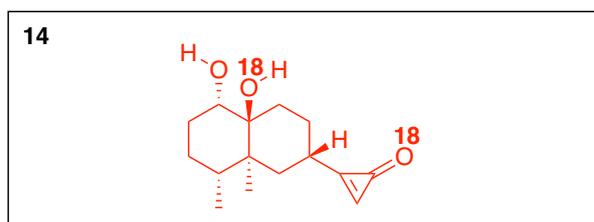
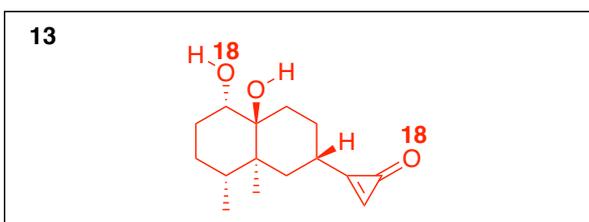
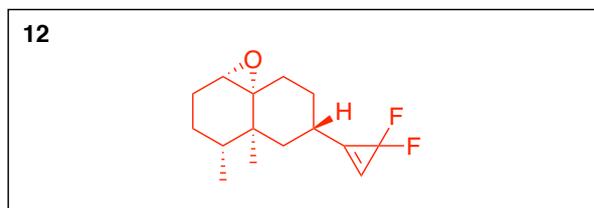
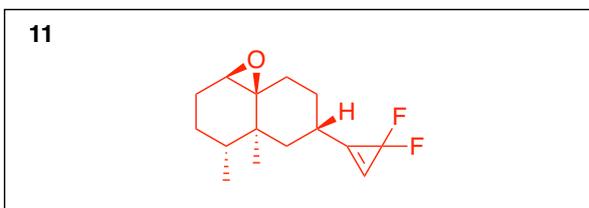
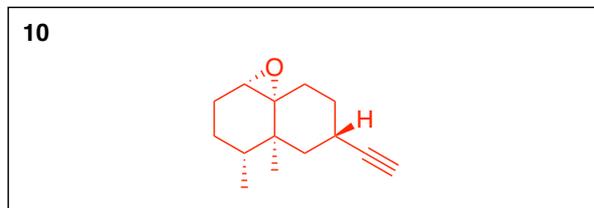
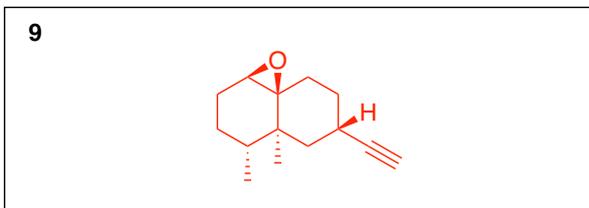
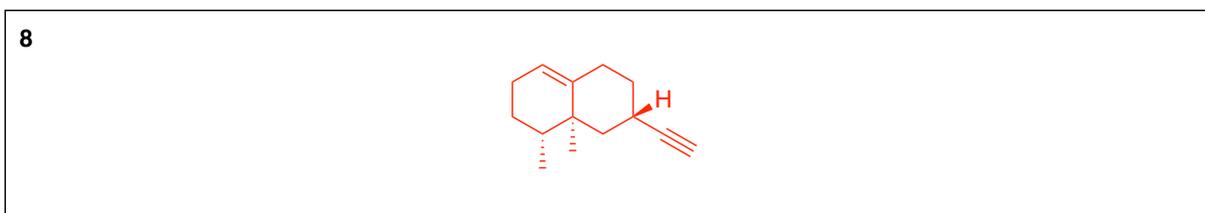
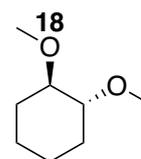
それから、ケトン **4** はエステル **15** に変換される。化合物 **8** (分子量:188) は **7** の中の立体中心をすべて保持している。化合物 **9** と **10** は 5 個の立体中心を持つが、炭素-炭素二重結合はもたない。**11** と **12** から ^{18}O で標識したリネアライフォリアノン **13** と **14** をそれぞれ合成するために、 H_2^{16}O に代えて H_2^{18}O を使うとする。化合物 **13** と **14** は ^{18}O で標識された同位体異性体である。同位体標識を無視すると、**13** と **14** はどちらも同一立体化学の化合物 **15** になる。



A.2 Aとして適切な構造を選べ。

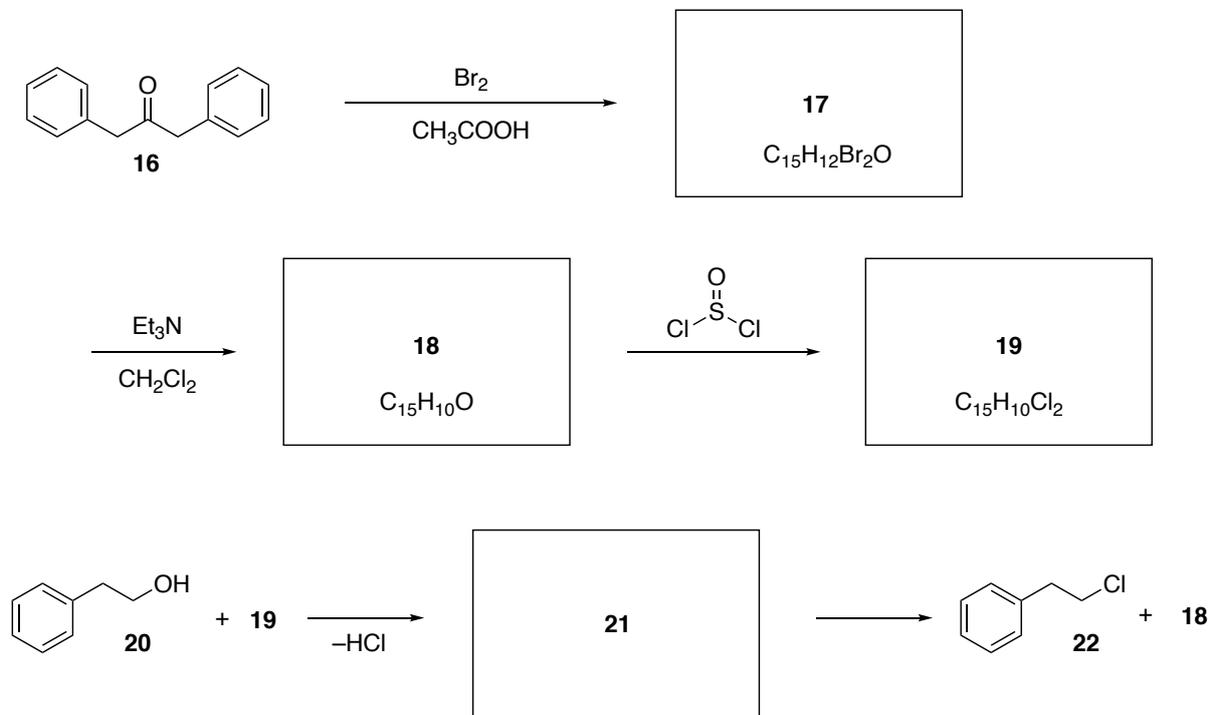


A.3 化合物 8~14 の構造を描き、必要な箇所の立体化学を明示せよ。また、右の例にならって 13 と 14 にそれぞれ導入された ^{18}O を示せ。



Part B

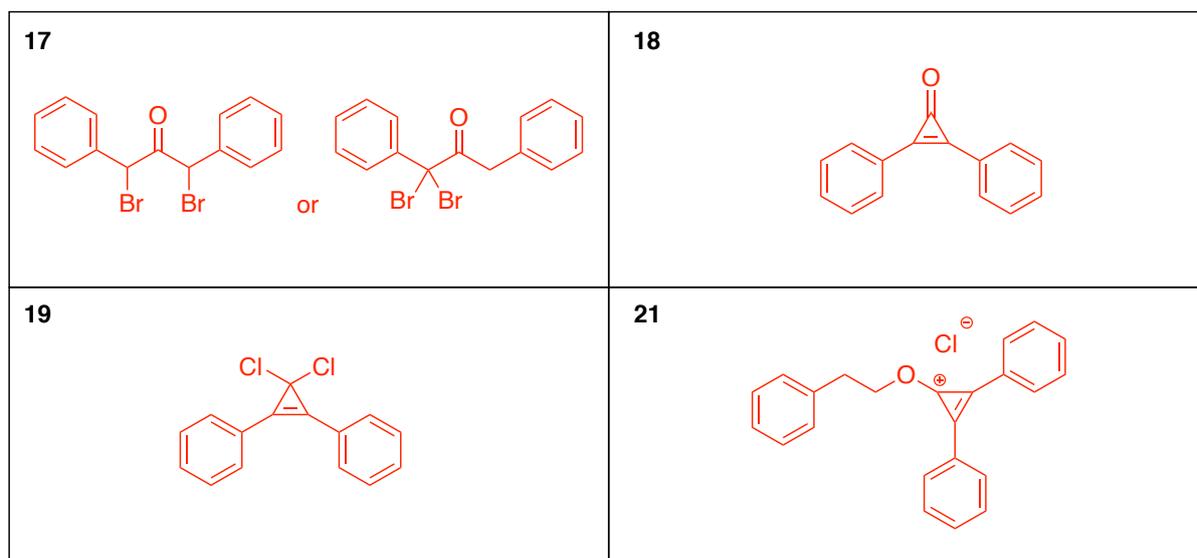
化合物 **19** は下に示すようにして合成される。非ベンゼン系芳香族性に関連して、**19** はアルコールの活性化剤として使われ、**20** はイオン対である中間体 **21** を経由して **22** に変換された。**21** の生成は NMR で観測されたが、**21** は徐々に分解し、**18** と **22** になる。



$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 化合物 **17–19** と **21** の構造を描け。立体化学を示す必要はない。



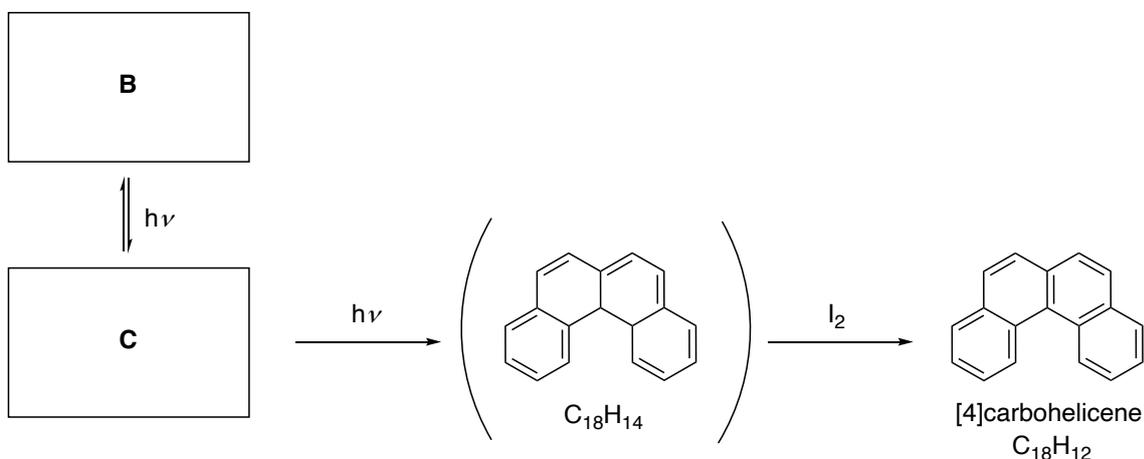
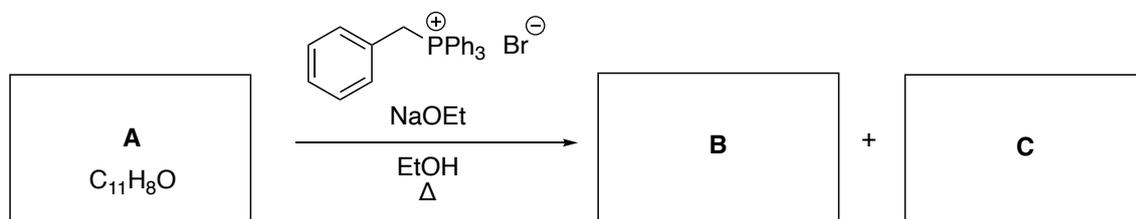
さらに勉強したい人のために：

Tristan H. Lambert, *et al.*, "Aromatic Cation Activation of Alcohols: Conversion to Alkyl Chlorides Using Dichlorodiphenylcyclopropene" *Journal of the American Chemical Society* **2009**, Vol. 131, Iss. 39, 13930–13931.

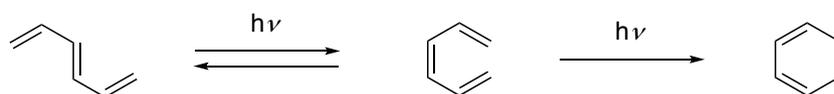
Question 8 : らせんのキラリティと動的挙動

Part A

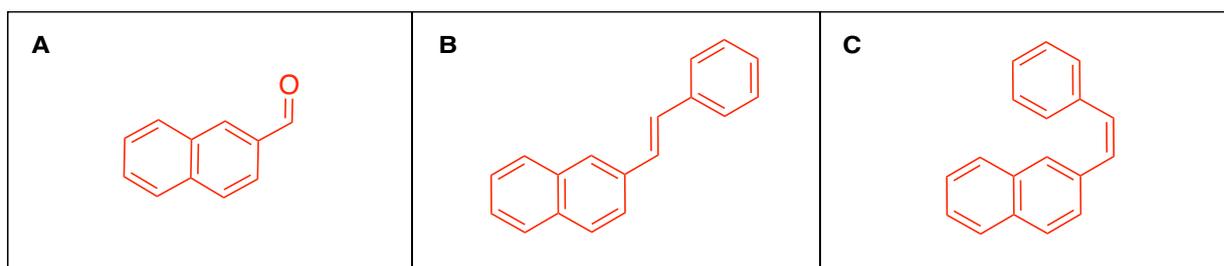
ベンゼン環がオルト位で連続的に縮環してらせん状の構造をした化合物を [n]carbohelicene と呼ぶ (n は六員環の数を表す)。今から 100 年以上前に初めて合成された [4]carbohelicene は、現在では光反応を用いて、中間体をヨウ素で酸化する工程を含む以下のルートで合成できる。



なお、光化学反応は以下の反応と類似した形式で進行する。

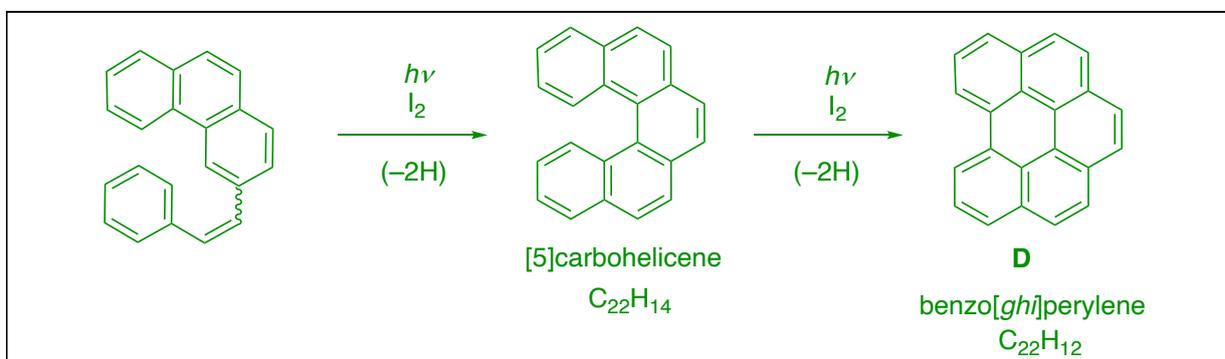
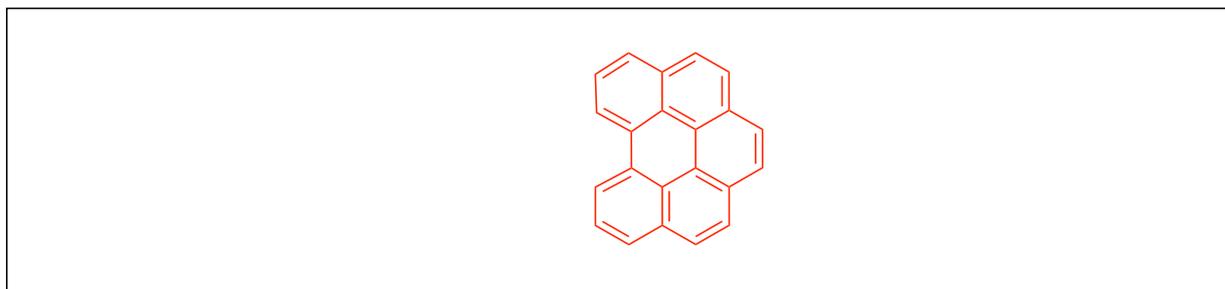


A.1 化合物 A-C の構造式を書け。ただし、立体異性体は区別する。



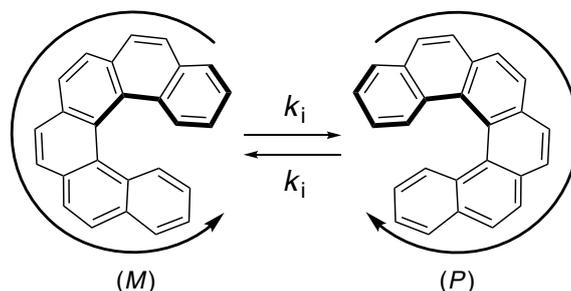
A.2 同様の合成ルートを用いて [5]carbohelicene や [6]carbohelicene の合成を試みたところ、[6]carbohelicene は高収率で得られたが、[5]carbohelicene はほとんど得られず、[5]carbohelicene より分子量が 2 小さい副生成物 **D** が主に得られた。この副生成物 **D** の ^1H NMR における化学シフトは以下の通りである。**D** の構造を書け。

D (δ , ppm, CS_2 中 $20\text{ }^\circ\text{C}$): 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)

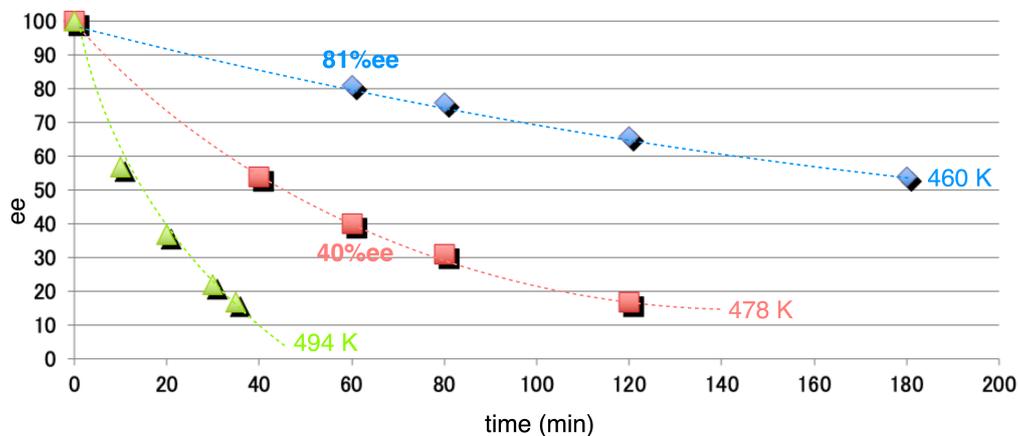


以下の小問 **A.3** と **A.4** は、IChO 基準での採点の困難が予想されたため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

2019 年に日本国際賞を受賞した岡本佳男博士は光学活性高分子を固定相に用いたキラルカラムの開発の第一人者である。[6]carbohelicene は、セルロースフェニルカルバメートを充填したキラルカラムに通すことで光学異性体を分離できる。ここで、2 つの光学異性体は下図のように定義され、これらは 1 つの遷移状態を経由して反転する。ここではその反転速度定数を k_i とする。



A.3 光学活性な[6]carbohelicene は加熱することで徐々にラセミ化する。このときの活性化障壁は、下の図のようにエナンチオマー過剰率の時間変化を追跡することで決定できる。60 分経過時のエナンチオマー過剰率を用いてラセミ化の速度定数 k_r を決定し、活性化障壁 E_a (kJ mol^{-1}) を求めよ。ここではラセミ化の速度定数 k_r と反転速度定数 k_i の間には $k_r = 2k_i$ の関係が成り立ち、濃度依存性はないものとする。

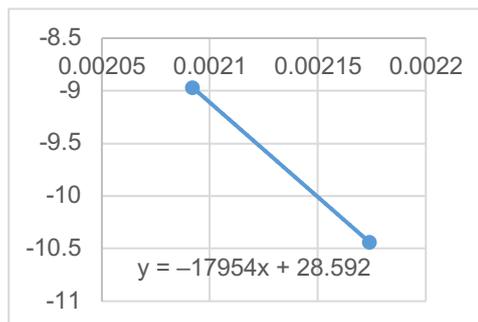


まず、図の ee 変化から k_r を算出する。

一次反応なので $\ln(\text{ee}) = -k_r t + y$ である (y は任意の定数)。 $k_r = 2k_i$ から k_i を算出する。 $t = 0 \text{ s}$ および $t = 3600 \text{ s}$ の時の ee を用いて、

$T = 460 \text{ K}$ では $k_i = 2.927 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $T = 478 \text{ K}$ では $k_i = 1.273 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と求まる。

次に、アレニウスの式 $\ln k_i = -E_a/(RT) + \ln A$ をもとに、縦軸に $\ln k_i$ 、横軸に $1/T$ を取ると右のグラフができ、傾き $-E_a/R = -17954$ が求まる。 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ から $E_a = 149.27 \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{1.5 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}$



A.4 [5]carbohelicene の場合にはその活性化障壁 $E_a = 98.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, アレニウス式における頻度因子 $A = 2.43 \times 10^5$ と見積もられている。これらの値を用いて、室温 (300 K) での [5]carbohelicene のラセミ化に関する半減期を推定せよ。

アレニウスの式 $\ln k_i = -E_a/(RT) + \ln A$ に数値を代入すると、 $k_i = 1.748 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

よって、 $k_r = 2k_i = 3.496 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 2.098 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

一次反応であるラセミ化について $\ln(\text{ee}) = -k_r t + y$ から、

半減期 (100% ee から 50% ee になる時間) = $-(\ln 0.5)/k_r = \underline{330 \text{ min}}$

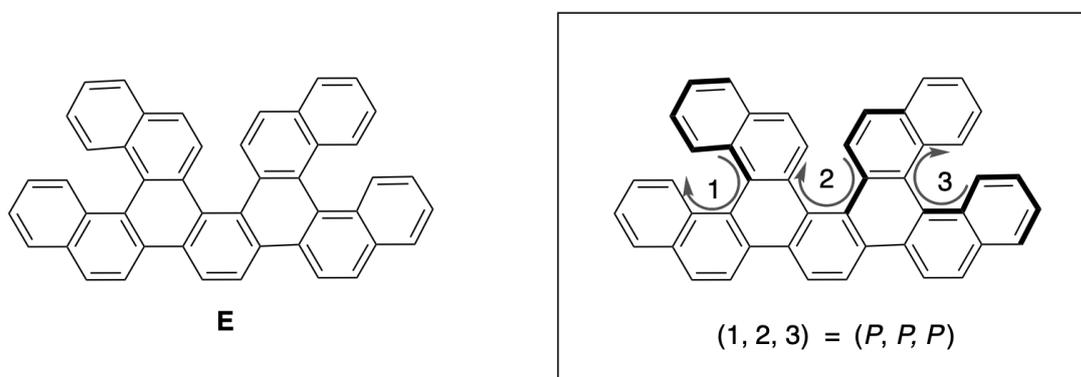
A.3 および **A.4** では、光学純度の時間変化を追えば、ヘリセンの動的挙動を定量的に解析できることを示している。実際の光学分割は室温付近で行うことが多いため、その半減期によって現実的に光学分割が可能か判断でき、その推定法も重要となる。

岡本佳男博士のご業績に関しては、以下の日本国際賞ホームページが参考になる。

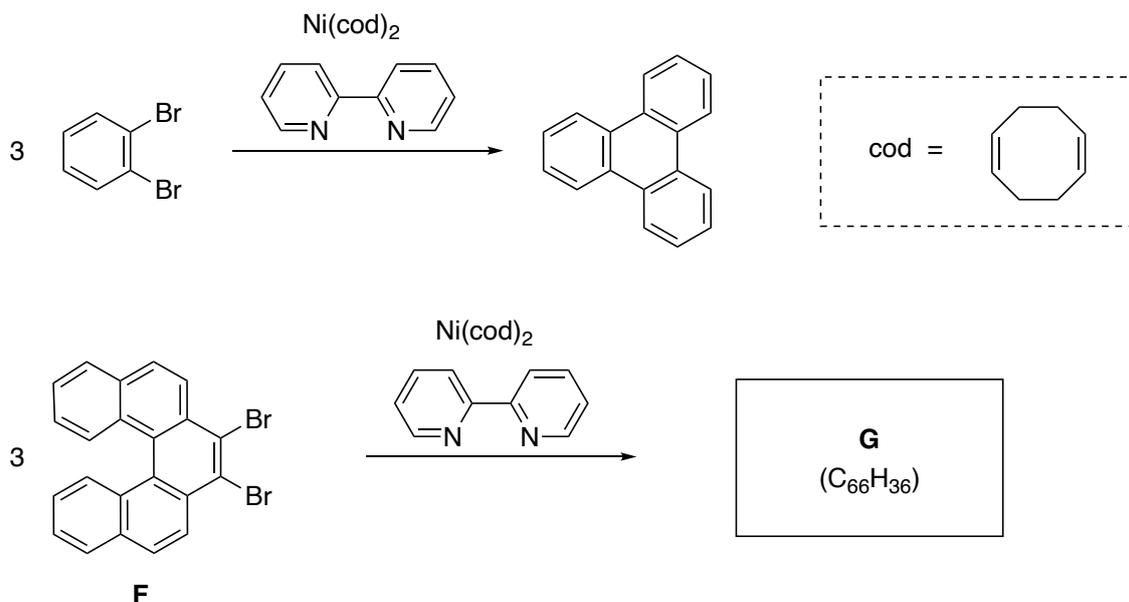
https://www.japanprize.jp/prize_past_2019_prize01.html

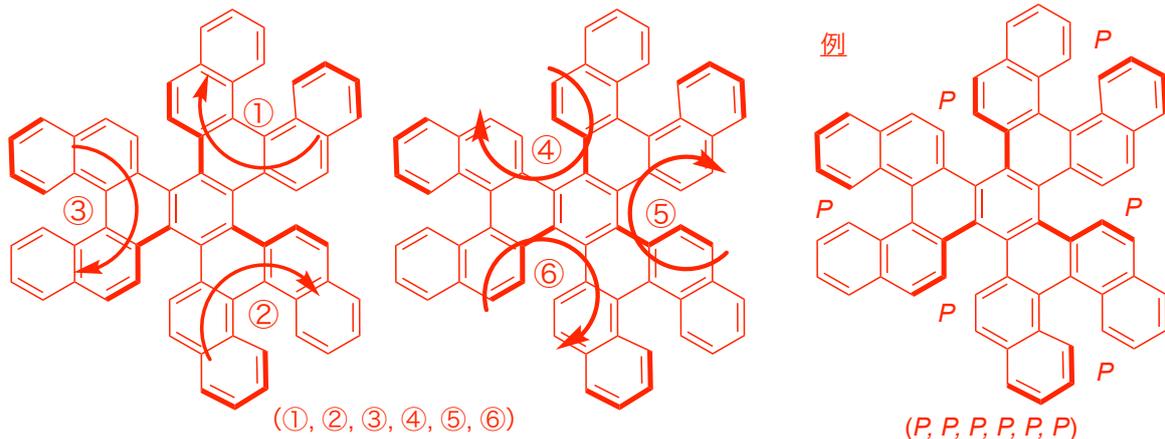
以下の小問 **A.5** は、IChO 基準での採点の困難が予想されたため、IChO 2021 の問題から変更されたものである。

一分子骨格中にヘリセン構造を複数有するものは多重ヘリセンと呼ばれる。多重ヘリセンではそれぞれのヘリセン構造の面不斉のために複数の立体異性体が存在する。例えば、化合物 **E** ($C_{46}H_{26}$) は一分子骨格中に[5]carbohelicene 構造が 3 つ存在し、下図の構造を(*P, P, P*)体と表記することができる。



A.5 1,2-ジブロモベンゼンに対してニッケル錯体を用いて三量化することでトリフェニレンが得られる。この反応をラセミ体の化合物 **F** に適用した際に得られうる多重ヘリセン **G** の構造を、立体異性体を区別してすべて示せ。このとき、上の例のように(*P, P, P*)のような略号を定義して解答すること。例えば、化合物 **E** の立体異性体は(*P, M, P*)、(*P, M, M*)、(*P, P, M*)、(*M, M, M*)、(*M, M, P*)、(*M, P, P*)、(*M, P, M*)と記述できる。





右のように、①～③と④～⑥をそれぞれ一つずつ反転させ、全ての可能性をリストアップする。

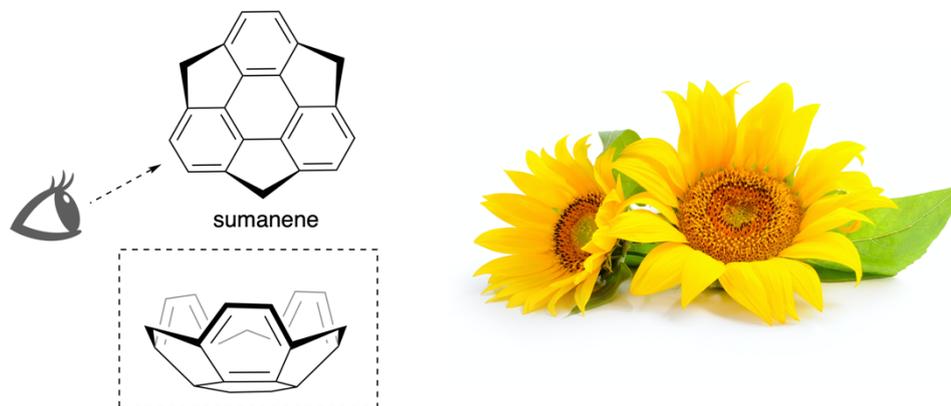
右に書いた数字が同じものは同一の化合物である。
*ent-*はその化合物のエナンチオマーを意味する。

ジアステレオマーの数は10種類
光学異性体を含めた立体異性体の数は20種類

(①, ②, ③)	(①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥)	化合物		
(P, P, P)	{	(P, P, P, P, P, P) 1		
		(P, P, P, M, P, P) 2		
		(P, P, P, M, M, P) 3		
		(P, P, P, M, M, M) 4		
(M, P, P)	{	(M, P, P, P, P, P) 5		
		(M, P, P, M, P, P) 6		
		(M, P, P, P, M, P) 6		
		(M, P, P, P, P, M) 7		
		(M, P, P, M, M, P) 8		
		(M, P, P, P, M, M) 9		
		(M, P, P, M, P, M) 9		
		(M, P, P, M, M, M) 10		
		(M, M, P)	{	(M, M, P, P, P, P) <i>ent</i> -10
				(M, M, P, M, P, P) <i>ent</i> -9
(M, M, P, P, M, P) <i>ent</i> -8				
(M, M, P, P, P, M) <i>ent</i> -9				
(M, M, P, M, M, P) <i>ent</i> -6				
(M, M, P, P, M, M) <i>ent</i> -6				
(M, M, P, M, P, M) <i>ent</i> -7				
(M, M, P, M, M, M) <i>ent</i> -5				
(M, M, M)	{	(M, M, M, P, P, P) <i>ent</i> -4		
		(M, M, M, M, P, P) <i>ent</i> -3		
		(M, M, M, M, M, P) <i>ent</i> -2		
		(M, M, M, M, M, M) <i>ent</i> -1		

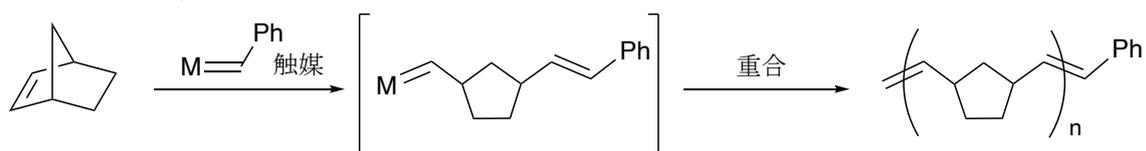
パート B

スマネン (sumanene) は、2003 年に日本で初めて合成された炭化水素化合物で、ヒマワリを表すサンスクリット語・ヒンディー語の"suman"にちなんで名付けられた。スマネンはお椀型の構造を有し、下図に示すような立体構造を有する。

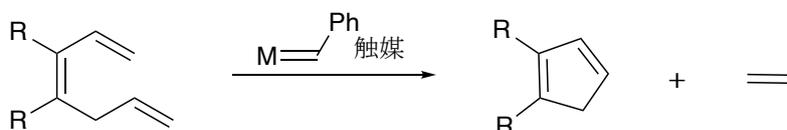


スマネンの合成には、Grubbs らによって開発された開環メタセシス反応と閉環メタセシス反応を連続で用いる手法が用いられている。それぞれのメタセシス反応は以下の例のような反応形式で進行する。

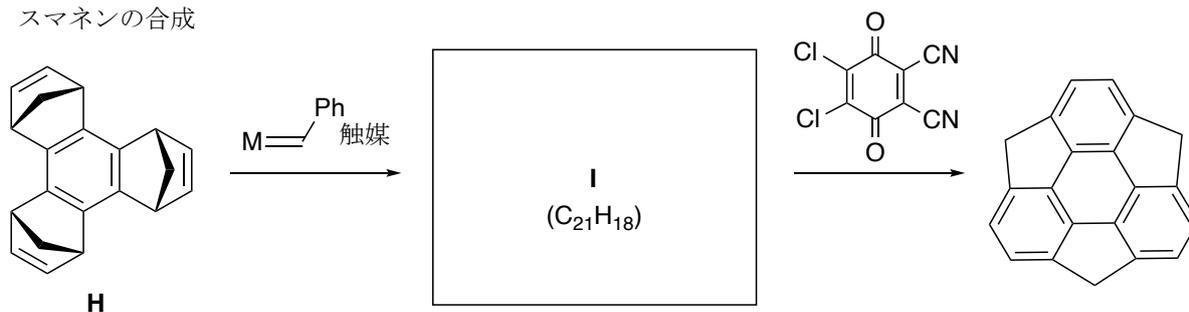
開環メタセシス反応



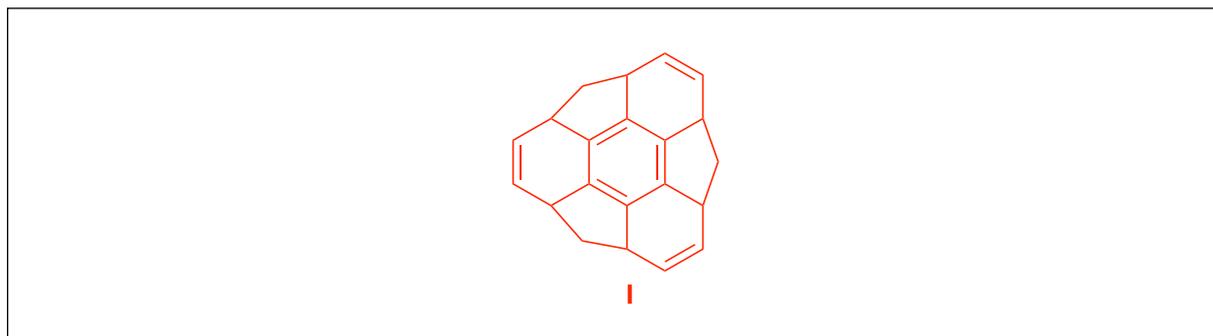
閉環メタセシス反応



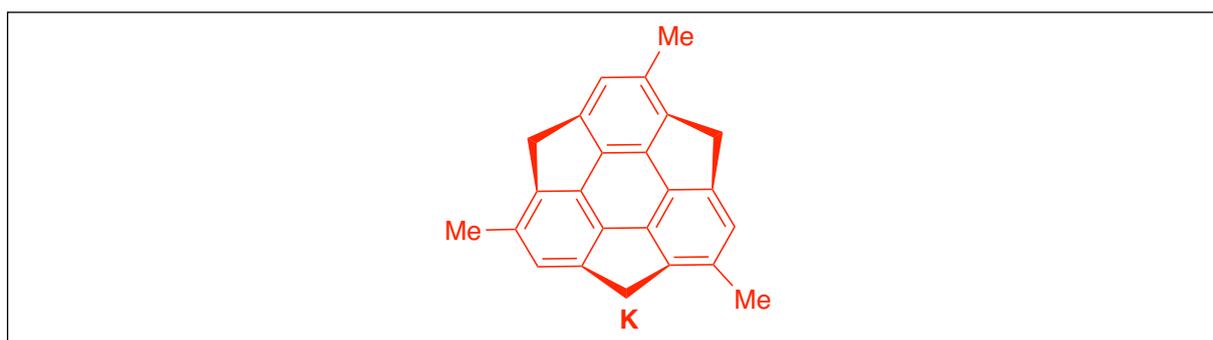
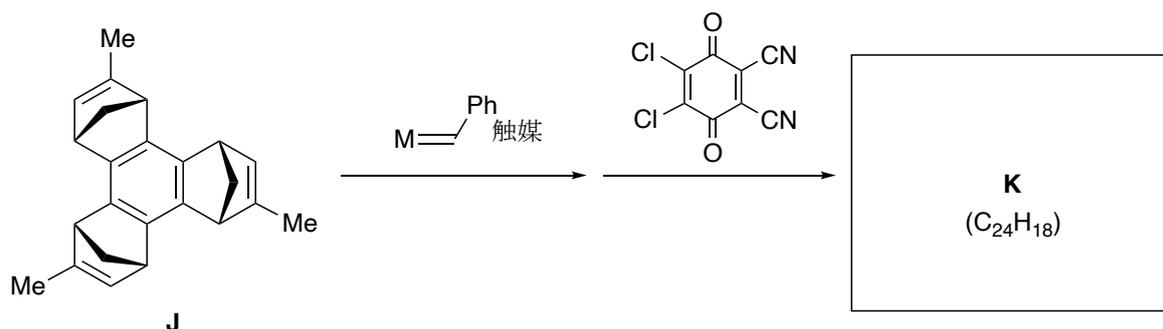
スマネンの合成



B.1 スマネンの合成における前駆体 **I** の構造を書け。ただし立体化学は考慮しなくてもよい。



B.2 光学活性な前駆体 **J** を用いて同様の反応を行うと、**J** に由来する立体化学が保持されたまま光学活性なスマネン誘導体 **K** を与える。**K** の構造を立体化学を考慮して書け。



さらに勉強したい人のために：

Hidehiro Sakurai, Taro, Daiko, Toshikazu Hirao, "A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment" *Science* **2003**, Vol. 301, Iss. 5641, 1878.

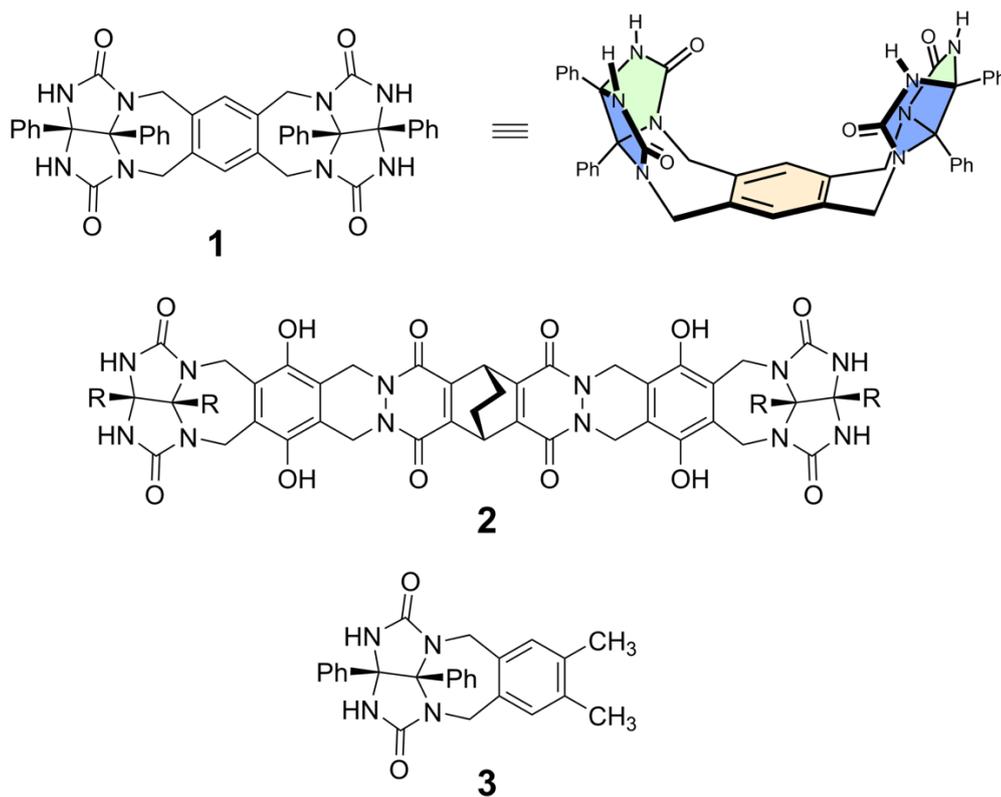
Question 9 : カプセルの好き嫌い

Part A

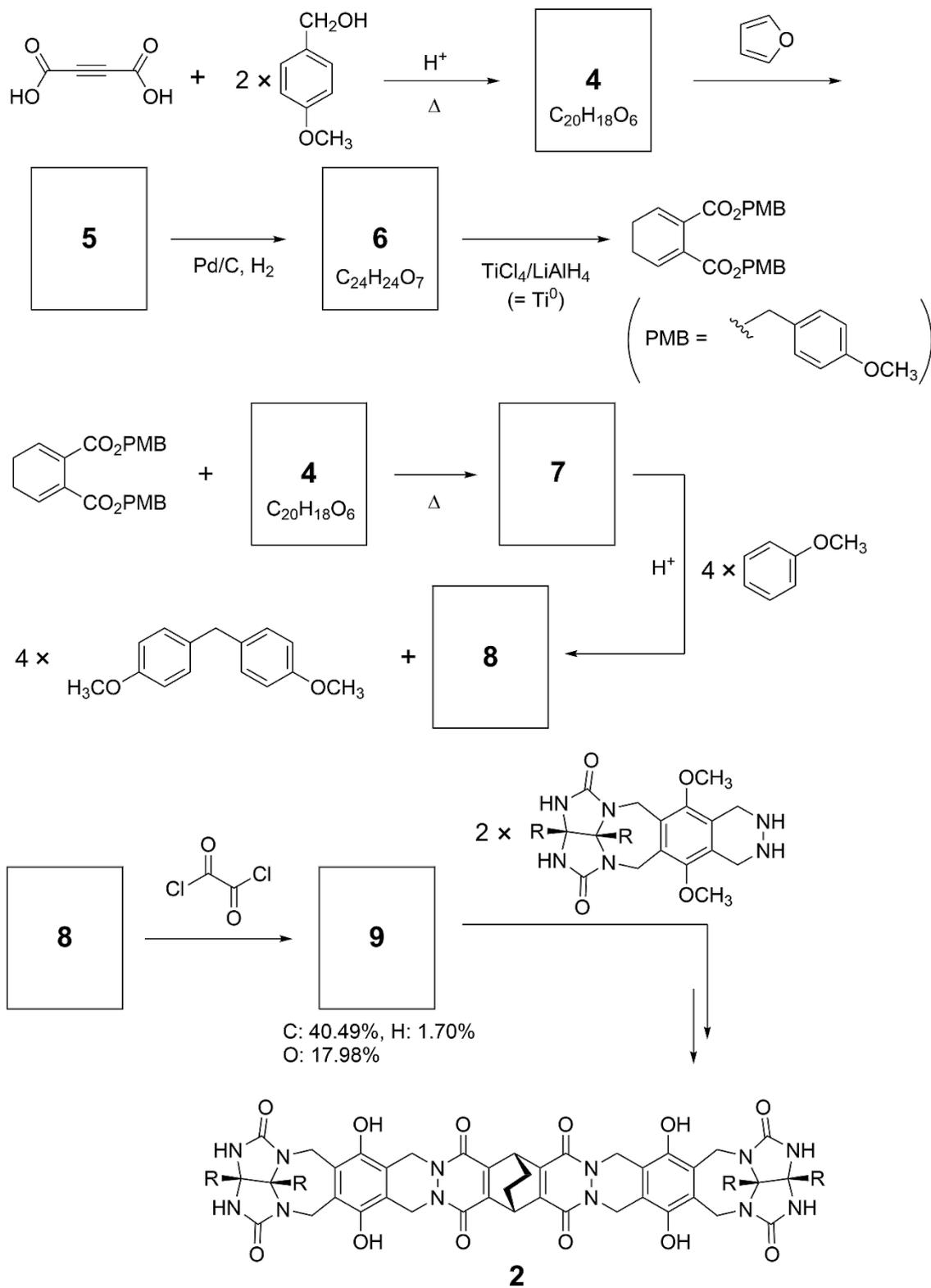
良い子はそんなことをしないだろうが、テニスボールの縫い目を外すと、2つのU字型の部品に分解できる。



この考えに基づき、大きさの異なるU字型の分子として化合物**1**および**2**を合成した。化合物**1**の比較対照として化合物**3**を調製し、これらのカプセル化の挙動を検討した。

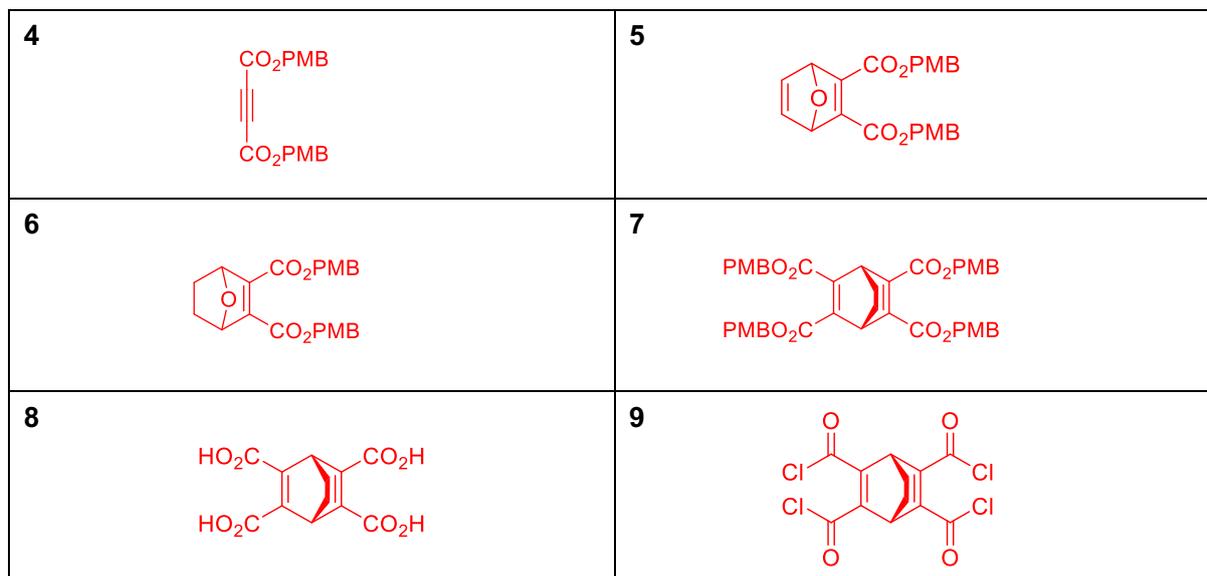


化合物 **2** の合成経路を以下に示す。なお、化合物 **9** の元素分析値は、C: 40.49%, H: 1.70%, O: 17.98% (重量%) であった。



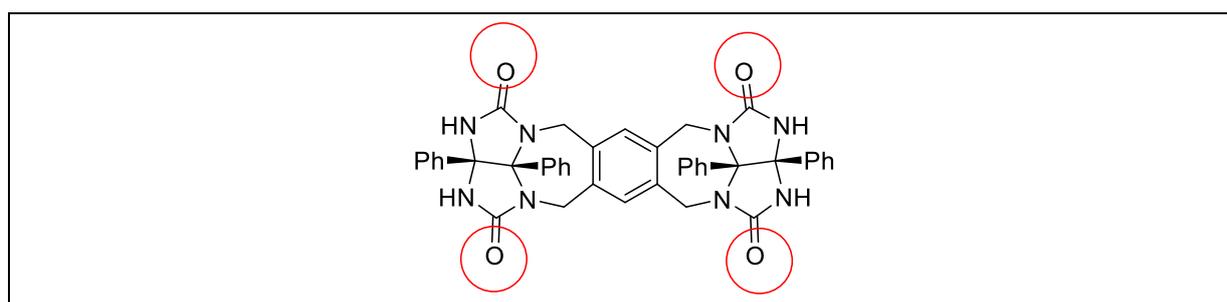
A.1 化合物 **4-9** の構造を示せ。立体化学は無視してもよい。スキームで示した

-メトキシベンジル基は全構造を書く代わりに、PMBを略語として使用せよ。



化合物 **1** の質量分析スペクトルでは、二量体 (**1₂**) に相当するイオンピークが明確に観測されたのに対し、化合物 **3** のスペクトルでは二量体 (**3₂**) に相当するイオンピークは観測されなかった。二量体 **1₂** の溶液の ¹H NMR スペクトルでは、**1** に由来するすべての NH プロトンは化学的に等価に現れ、その化学シフトは化合物 **3** の NH プロトンと大きく異なっていた。これらのデータは、化合物 **1** の NH 部位と別分子の **1** の原子 **X** の間に水素結合が形成され、二量体カプセルが形成されていることを示唆している。

A.2 化合物 **1** の **X** に該当する原子を全て○で囲め。



A.3 二量体カプセル (**1₂**) の水素結合の数を答えよ。

8

二量体カプセル (**1₂**) の **8** 個の NH プロトンが同一に観測されることより、水素結合の数は **8** 本である。

次の小問 A.4 と A.5 は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

化合物 **1** の二量体カプセルは内部に空間を持ち、適切な小分子を包接することができる。重ベンゼン (1.00 mL) 中のメタンと化合物 **1** (2.00×10^{-2} mmol) の ^1H NMR スペクトルを測定した。得られたシグナルのうち特徴的なものについて、プロトンの帰属と化学シフト、積分値を以下に示す。ここでは、カプセルに包接されたメタンと外部のメタンは別々に観測された。

帰属	化学シフト (ppm)	積分値
(a) メタン包接カプセルの NH プロトン	9.25	2.50
(b) 空カプセルの NH プロトン	9.20	1.76
(c) カプセルの外のメタンのプロトン	0.23	3.20
(d) カプセルの中のメタンのプロトン	-0.91	1.25

なお、上記条件では、化合物 **1** はすべて二量体カプセルを形成しており、化合物 **1** およびメタンを加えても溶液の体積は変化しないものとする。

A.4 メタン包接カプセルと空のカプセルの濃度をそれぞれ求めよ。

化合物 **1** の濃度は 2.00×10^{-2} mmol/1.00 mL であるので、空カプセルと包接カプセルの濃度の和は 1.00×10^{-2} mmol/1.00 mL である。

NMR 測定から、包接カプセルと空カプセルの積分比は 2.50 : 1.76 であることから、

$$[\text{包接空カプセル}] = 1.00 \times 10^{-2} \times (2.50 / (1.76 + 2.50)) = 0.587 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{空カプセル}] = 1.00 \times 10^{-2} \times (1.76 / (1.76 + 2.50)) = 0.413 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

A.5 メタンと二量体カプセルの会合定数 (K_a) を求めよ。なお、分子 **Z** とカプセル **1₂** の会合定数 (K_a) は式 (1)、式 (2) で与えられる。



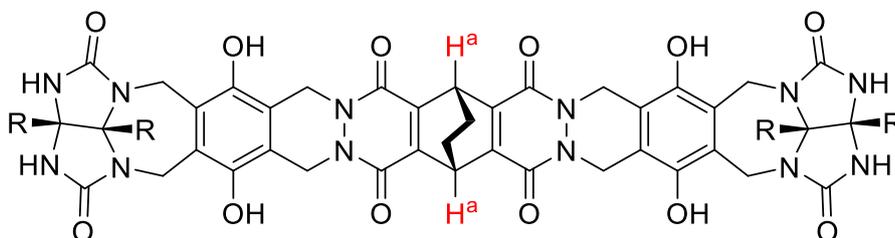
$$K_a = \frac{[\text{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\text{Z}][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

NMR スペクトルにおいて、二量体カプセルの NH のプロトン (8H 相当) と包接されたメタンのプロトン (4H 相当) の積分比が 2.5 : 1.25 であることから、カプセルに取り込まれたメタンは 1 分子、すなわち 1 : 1 の複合体を形成していることがわかる。

また、包接カプセルの濃度とカプセル内のメタンの濃度は等しく (0.587×10^{-2} mol/L)、さらにカプセル外のメタン濃度は対応する積分比から $(3.20 / 1.25) \times 0.587 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ となる。

よって会合定数は $K_a = [0.587 \times 10^{-2}] / ([0.413 \times 10^{-2}] \times [1.50 \times 10^{-2}]) = 94.8 \text{ M}^{-1}$ となる。

化合物 **2** もまた剛直で大きな二量体カプセル (**2₂**) を形成する。二量体カプセル (**2₂**) の ¹H NMR スペクトルを、C₆D₆、C₆D₅F、および C₆D₆/C₆D₅F 混合溶媒で他の条件はすべて同一のもと測定した。各溶媒中における化合物 **2** の H^a プロトンの化学シフトを以下にまとめる。なお、カプセルの内部は常に最大数の溶媒分子で満たされており、個々のシグナルはそれぞれ 1 つの種に対応すると仮定する。



2

溶媒	化学シフト (ppm)	積分値
(a) C ₆ D ₆	4.60	2.10
(b) C ₆ D ₅ F	4.71	5.21
(c) C ₆ D ₆ と C ₆ D ₅ F 混合溶媒	4.60, 4.71, 4.82	2.48

A.6 以下の H^a シグナルを与える **2₂** に包接されている C₆D₆ と C₆D₅F の分子数を答えよ。

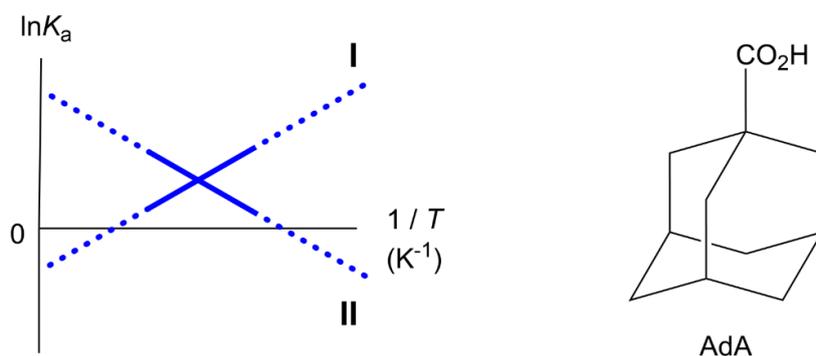
H ^a の化学シフト (ppm)	C ₆ D ₆	C ₆ D ₅ F
4.60	(2) 分子	(0) 分子
4.71	(0) 分子	(2) 分子
4.82	(1) 分子	(1) 分子

C₆D₆ と C₆D₅F の混合溶媒中での測定において、3 種類のシグナルが観測されたことは、2 分子の溶媒分子がカプセルに包接されていることを意味する。すなわち、4.82 ppm のシグナルは、1 分子の C₆D₆ と 1 分子の C₆D₅F を含むカプセルに帰属される。

C₆D₆ を溶媒とした ¹H NMR 測定により、二量体カプセル **2**₂ は 1-アダマンタンカルボン酸 (AdA) を 1 分子取り込むことが示された。そこで、式 (3) を用いて、様々な温度で会合定数 (K_a) を測定した。

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

同様に、メタンと **1**₂ について C₆D₆ 溶媒中様々な温度で ¹H NMR を測定し、会合定数を式 (2) より求めた。これら 2 つの会合定数と温度のプロット ($\ln K_a$ vs $1/T$) を以下に示す。



A.7 次の文章における空欄 (1)~(5) に当てはまるものを A および B から選べ。

プロット II のエントロピー変化量 (ΔS) は (1)、エンタルピー変化量 (ΔH) は (2) であることから、プロット II の包接の駆動力は (3) であることがわかる。また、プロット I は (4)、プロット II は (5) に対応する。

	A	B
(1)	正	負
(2)	正	負
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1 ₂ と CH ₄	2 ₂ と AdA
(5)	1 ₂ と CH ₄	2 ₂ と AdA

(1): A
 (2): A
 (3): A
 (4): A
 (5): B

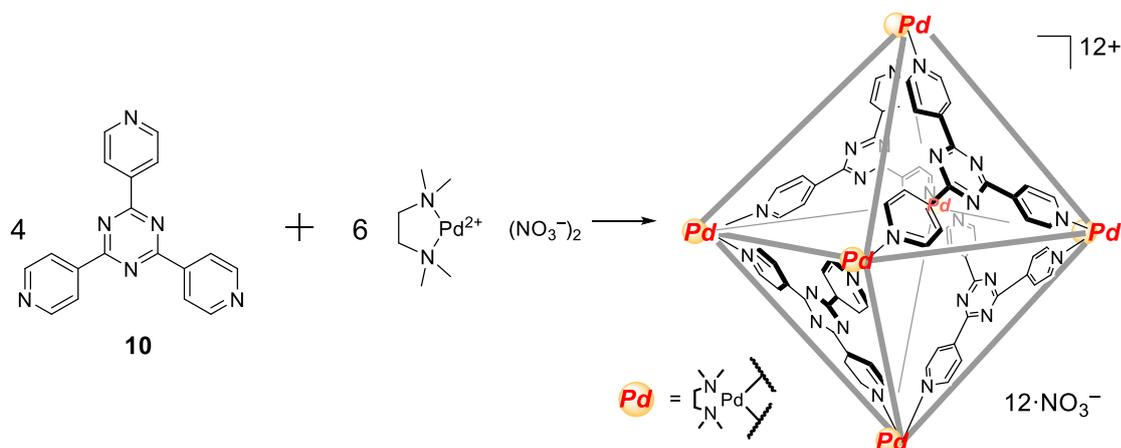
$\Delta G = -RT \ln K_a = \Delta H - T\Delta S$ より $\ln K_a = -\Delta H/R \times (1/T) + \Delta S/R$ となる。すなわち、 ΔH が負の場合は傾きが正となり、 y 切片が負の場合は ΔS が負となる。 1_2 とメタンの包接挙動は、2 成分が 1 成分になることより、エントロピー変化が不利 ($\Delta S < 0$) であることがわかる。それにもかかわらず、メタンの包接が起こる ($\Delta G < 0$) ことは、エンタルピー変化は発熱的で好ましい ($\Delta H < 0$) ことを示している。この結果は、 1_2 とメタンのプロットは、正の傾きと負の y 切片を持つことを示している。

また、負の傾き ($\Delta H > 0$)、正の y 切片 ($\Delta S > 0$) を有するプロットは、 2_2 と AdA のプロットである。これは、最初に包接されていた 2 分子の C_6D_6 が放出され、1 分子の AdA が包接されるためである。

以下の Part B は、IChO の字数制限のため、IChO 2021 では出題されなかった問題である。

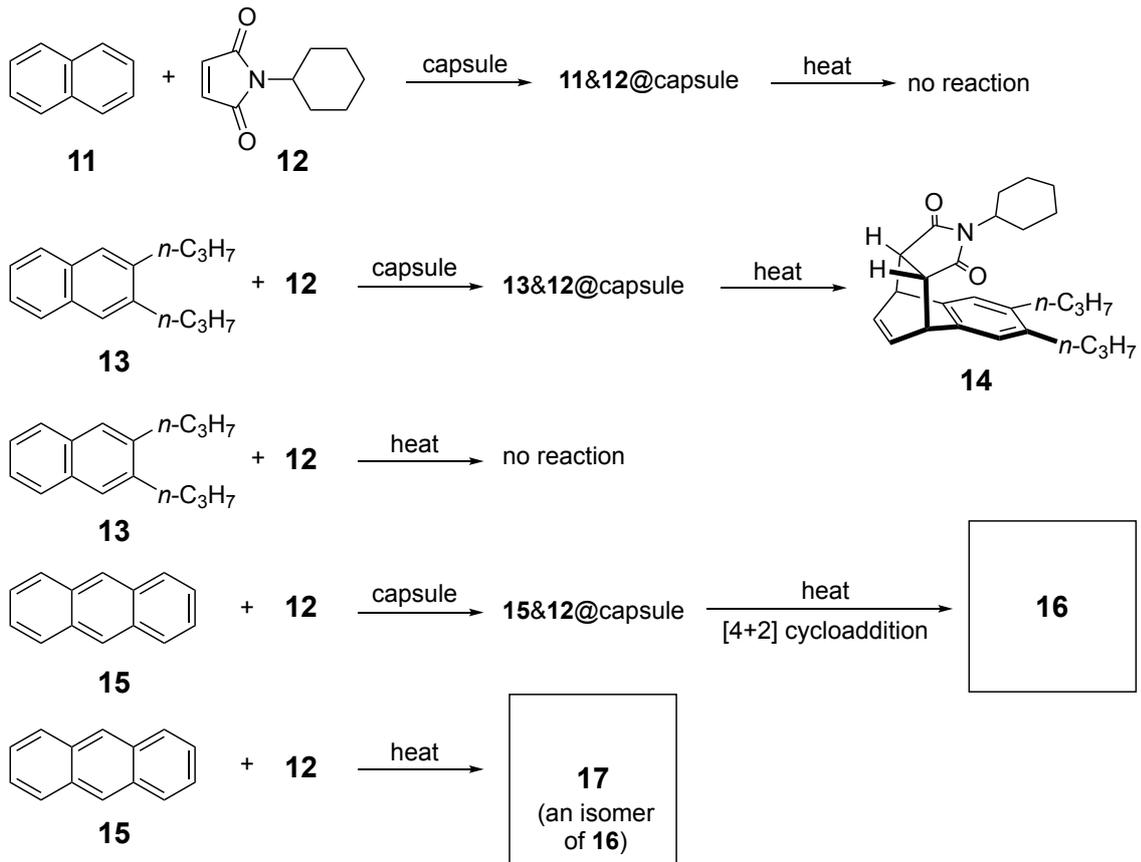
Part B

4 個の板状の分子 **10** は、6 個のパラジウムを留め金とした配位結合により、大きな内部空間を持つ八面体カプセルを定量的に形成する。このカプセルは、「小さなフラスコ」として有機反応に利用することができる。

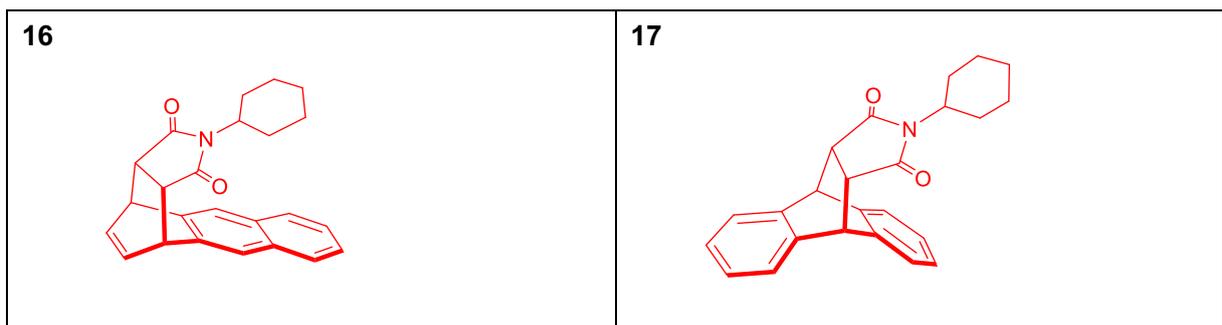


八面体カプセルの水溶液に化合物 **11** と化合物 **12** を加えて攪拌すると、1 分子の化合物 **11** と 1 分子の化合物 **12** が取り込まれた。この溶液を加熱しても新たな化合物は観察されなかった。また、化合物 **13** と化合物 **12** も同様に八面体カプセルに取り込まれるが、得られた溶液を加熱すると化合物 **14** が生じた。しかし八面体カプセルが存在しない場合は、加熱しても反応は起こらなかった。化合物 **15** と化合物 **12** もカプセルに取り込まれ、加熱すると[4+2]環化付加反応の生成物である化合物 **16** が定量的に得られた。また、カプセルの非存在下で、化合物 **15** と化合物 **12** の溶液を加熱すると、化合物 **16** の構造異性体である化合物 **17** が得られた。

注：「**11&12@capsule**」の表記は、化合物 **11** および化合物 **12** がカプセルに包接されていることを示す。



B.1 化合物 **16** は立体異性体を持つが、カプセル内の反応では化合物 **16** のみが唯一の異性体として得られる。一方で化合物 **17** には立体異性体が存在しない。化合物 **16** と化合物 **17** の構造を立体化学を明示して描け。



化合物 **11** と **12** の反応および化合物 **13** と **12** の反応から、取り込まれた分子が小さく、カプセルの中で動ける場合には、[4+2] 環化付加反応 (Diels-Alder 反応) が進まず (**11** と **12** の反応)、取り込まれた 2 分子が大きく、カプセル内に固定された場合には、ナフタレンの芳香族性を失うにも関わらず反応が進行する (**13** と **12** の反応) ことがわかる。このとき **13** と **12** の反応は立体的により空いたベンゼン環で起こる。このことは、化合物 **13** のプロピル側鎖と化合物 **12** のシクロヘキシル基が同じ方向を向くことで、カプセル内で 2 分子が密に包接され化合物 **14** が選択的に得られることを示している。

化合物 **15** と **12** のカプセル内での反応は、上述の規則に従って包接および固定された状態から進行し、化合物 **16** が得られる。化合物 **17** の生成は、二つのベンゼン環を残しながらアントラセンの 9 位と 10 位で起こる、よく知られた [4+2] 環化付加反応である。化合物 **16** と **17** の構造は、それぞれの立体異性に関する情報と合わせて決定可能である。

さらに勉強したい人のために：

Makoto Fujita, *et al.*, "Naphthalene Diels–Alder in a Self-Assembled Molecular Flask" *Journal of the American Chemical Society* **2010**, Vol. 132, Iss. 9, 2866–2867.

Makoto Fujita, *et al.*, "Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts" *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, Vol. 48, Iss. 19, 3418–3438.