JPN-4 C-0 C
Kohei Nishiura

IChO
General instructions
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

G0-1

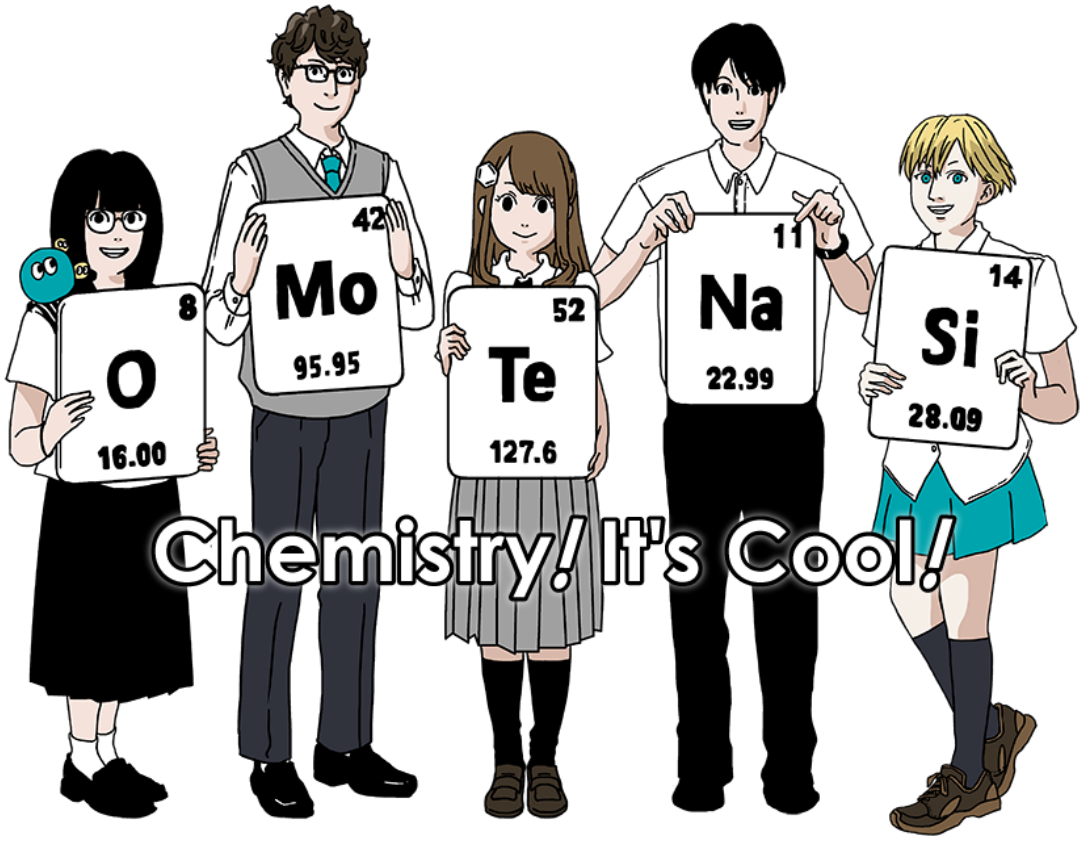
Japanese (Japan)

国際化学オリンピック 2021 日本大会

第 53 回 IChO2021 Japan

2021 年 7 月 25 日～8 月 2 日

https://www.icho2021.org



G0-2

Japanese (Japan)

一般的注意

- 解答に使えるのはペンのみである（鉛筆は使えない）。
- プログラム電卓は使えない。
- この試験問題は，全部で **9 問**ある。
- 問題は，どんな順序で解いてもよい。
- 解答時間は **5 時間**である。
- 「**始め**」の指示が出るまで，**解答しない**こと。
- すべての答えは，**解答用紙** の該当する解答欄にペンで記入すること。下書き用紙が必要なら，問題用紙の裏面 を使うこと。解答欄外に書いた答えは採点対象にならない。
- 答えを導出した計算過程の記述が要求されたら，適切な解答欄に書け。計算過程が示されていなければ，正しい答えが書かれていても満点にはならない。
- 試験監督者が，試験終了の **30 分前**にその旨を合図する。
- 「**止め**」の指示があったら，**すぐに解答を止める**こと。書くのを止めなければ，すべての得点は 0 となる。
- この試験問題の公式英語版は，試験監督者にその旨を告げれば見ることができる。これは問題の不明な箇所を明らかにするためである。
- 試験監督者の許可なく席を離れてはいけない。電卓が動かない，トイレに行きたい，など何らかの補助が必要なときには，手をあげて試験監督者の指示を待つこと。

健闘を祈る!

問題と配点に関する情報

問題番号	表題	満点	全体に占める割合（%）
1	金属表面における水素	24	11
2	同位体によるタイムカプセル	35	11
3	ランベルトーベールの法則に合うの?	22	8
4	亜鉛の酸化還元の化学	32	11
5	ミステリアスなケイ素	60	12
6	遷移金属の固体化学	45	13
7	非ベンゼン系芳香族性を楽しむ	36	13
8	ダイナミックな有機分子とそのキラリティ	26	11
9	カプセルにも好みがある	23	10
		合計点	100

物理定数と公式

定数

真空中の光速度	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
プランク定数	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
電気素量	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
電子の質量	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
電気定数 (真空の誘電率)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
アボガドロ定数	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
ボルツマン定数	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
ファラデー定数	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
気体定数	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
統一原子質量単位	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
標準圧力	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
大気圧	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
セルシウス温度の０度	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
オングストローム	$1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
ピコメートル	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
エレクトロンボルト（電子ボルト）	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
百万分率（ppm）	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
十億分率（ppb）	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
一兆分率（ppt）	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
円周率	$\pi = 3.141592653589793$
自然対数の底 (オイラー数)	$e = 2.718281828459045$

G0-4

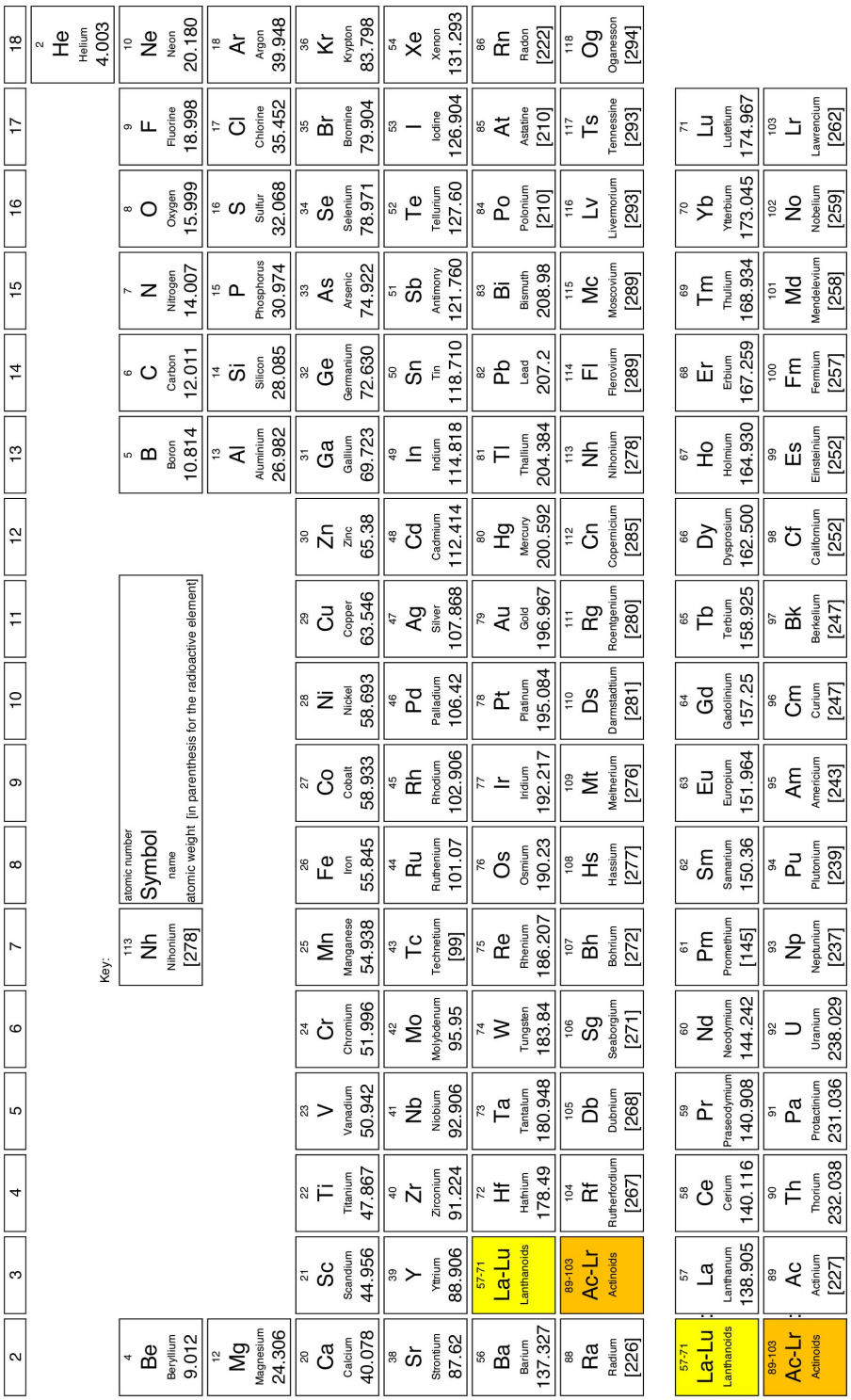
Japanese (Japan)

公式

理想気体の状態方程式	$PV = nRT$ ここで，P は圧力，V は体積，n は物質量，T は絶対温度である。
クーロンの法則	$F = k_\mathrm{e}\dfrac{q_1 q_2}{r^2}$ ここで，F は二つの点電荷 1 と 2 の間に働く静電斥力，$k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ はクーロン定数，q_1 と q_2 はそれぞれの電気量，そして r は点電荷間の距離である。
熱力学第一法則	$\Delta U = q + w$ ここで，ΔU は内部エネルギーの変化，q は外部から供給された熱，w は外部からされた仕事。
エンタルピー H	$H = U + PV$
ボルツマンの原理に基づくエントロピー S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$ ここで，W は微視的状態の数。
エントロピー変化 ΔS	$\Delta S = \dfrac{q_\mathrm{rev}}{T}$ ここで，q_rev は可逆過程で受け取った熱。
ギブズエネルギー G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ ここで，K は平衡定数，　z は電子数，E° は標準電極電位。
反応商 Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ 反応 $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ について $Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ ここで，[A] は A の濃度。

温度変化に要した熱 Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ ここで，c_{m} は温度に依存しないモル熱容量。
酸化還元反応におけるネルンスト式	$E = E^{\circ} + \dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ ここで，C_{ox} は酸化状態にある物質の濃度，C_{red} は還元状態にある物質の濃度。
アレニウス式	$k = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ ここで，k は速度定数，A は前指数因子，E_a は活性化エネルギー。 $\exp(x) = e^x$
ランベルトーベールの式	$A = \varepsilon lc$ ここで，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。
ヘンダーソンーハッセルバルヒの式	次の平衡に対して $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ 平衡定数を K_{a} とすると， $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
光子エネルギー	$E = h\nu = h\dfrac{c}{\lambda}$ ここで，ν は周波数，λ は波長。
幾何級数の和	$x \neq 1$ のとき， $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \dfrac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
問題を解くのに使える近似式	$x \ll 1$　のとき， $\dfrac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

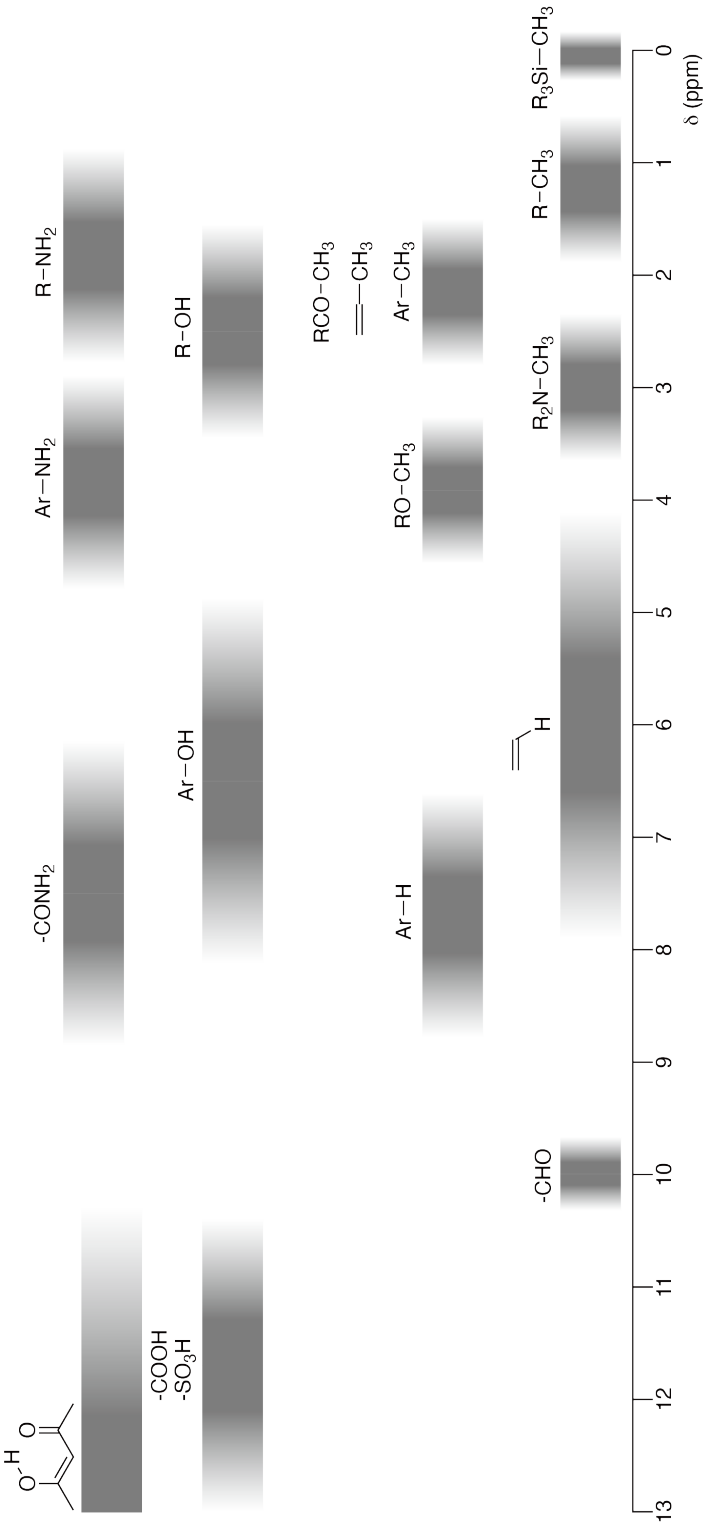
元素の周期表


Key:
atomic number
Symbol
name
atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]
1 H Hydrogen 1.008
2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968
4 Be Beryllium 9.012
5 B Boron 10.814
6 C Carbon 12.011
7 N Nitrogen 14.007
8 O Oxygen 15.999
9 F Fluorine 18.998
10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990
12 Mg Magnesium 24.306
13 Al Aluminium 26.982
14 Si Silicon 28.085
15 P Phosphorus 30.974
16 S Sulfur 32.068
17 Cl Chlorine 35.452
18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098
20 Ca Calcium 40.078
21 Sc Scandium 44.956
22 Ti Titanium 47.867
23 V Vanadium 50.942
24 Cr Chromium 51.996
25 Mn Manganese 54.938
26 Fe Iron 55.845
27 Co Cobalt 58.933
28 Ni Nickel 58.693
29 Cu Copper 63.546
30 Zn Zinc 65.38
31 Ga Gallium 69.723
32 Ge Germanium 72.630
33 As Arsenic 74.922
34 Se Selenium 78.971
35 Br Bromine 79.904
36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468
38 Sr Strontium 87.62
39 Y Yttrium 88.906
40 Zr Zirconium 91.224
41 Nb Niobium 92.906
42 Mo Molybdenum 95.95
43 Tc Technetium [99]
44 Ru Ruthenium 101.07
45 Rh Rhodium 102.906
46 Pd Palladium 106.42
47 Ag Silver 107.868
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 126.904
54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905
56 Ba Barium 137.327
57-71 La-Lu Lanthanoids
72 Hf Hafnium 178.49
73 Ta Tantalum 180.948
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 196.967
80 Hg Mercury 200.592
81 Tl Thallium 204.384
82 Pb Lead 207.2
83 Bi Bismuth 208.98
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 Lanthanum 138.905
58 Ce Cerium 140.116
59 Pr Praseodymium 140.908
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 158.925
66 Dy Dysprosium 162.500
67 Ho Holmium 164.930
68 Er Erbium 167.259
69 Tm Thulium 168.934
70 Yb Ytterbium 173.045
71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium [227]
90 Th Thorium 232.038
91 Pa Protactinium 231.036
92 U Uranium 238.029
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]
57-71 La-Lu : Lanthanoids
89-103 Ac-Lr : Actinoids

G0-7

Japanese (Japan)

^{1}H NMR 化学シフト



$\Delta\delta$ は，アルキル基が水素を１つ置換すると，約 +0.4ppm である。

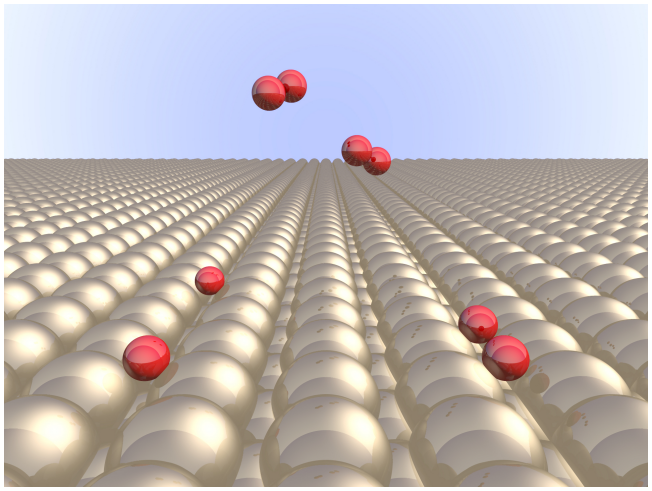
JPN-4 C-1 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

金属表面における水素

全体の 11 %							
小問	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**合計**
配点	6	4	5	3	3	3	**24**
得点							



水素は化石燃料に依存しない将来のエネルギー源として期待されている。ここでは，水素の輸送・貯蔵技術に関連して，金属中の水素貯蔵過程について考えよう。

Part A

水素は金属表面を経由して金属内部に吸蔵される。このため，最初に金属表面における水素の吸着過程について考えよう。水素の気体状態と吸着状態を (g) と (ad) としてそれぞれ表すと，水素の吸着過程は $\mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{2H(ad)}$ のように表される。金属表面 (M) に到達した水素分子 ($\mathrm{H_2}$) は，金属表面で解離した後，H 原子として吸着する (図 1)。この $\mathrm{H_2}$ のポテンシャルエネルギーを，原子間距離 d と表面の金属原子からの相対高さ z という二つの変数によって表す。このとき，二つの水素原子を結ぶ軸は表面に平行に保たれ，かつ重心は常に図 1 の点線上にあると仮定されている。図 2 は，表面で解離したときのポテンシャルエネルギーの等高線図である。図中の数値は，$\mathrm{H_2}$ 1 mol あたりのポテンシャルエネルギーを kJ 単位で表している。実線の間隔は 20 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$，破線の間隔は 100 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$ である。また，実線と破線の間隔は 80 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$ である。ゼロ点振動エネルギーは無視する。

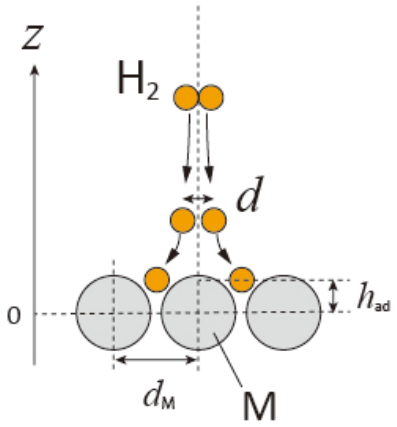


図１　変数の定義　d：水素の原子間距離，d_{M} ：金属の原子間距離，h_{ad} ：吸着した水素原子の表面金属原子層からの距離。この図は，実際の縮尺とは異なる。

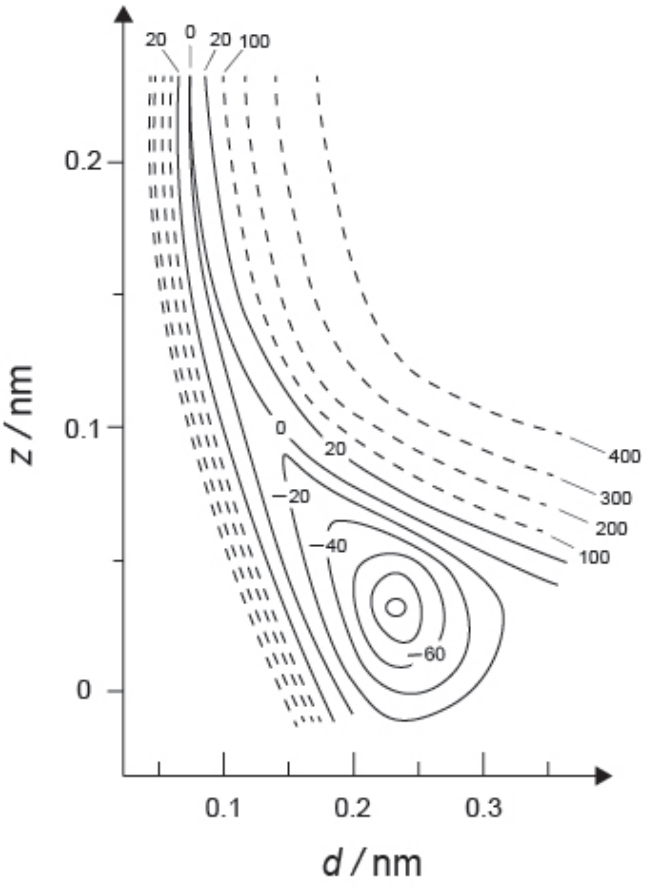


図 2

A.1 次の (i)〜(iii) について，最も近い値を A〜G の中から**選べ**。 6pt

(i) 気体の H_2 分子の原子間距離
(ii) 金属の原子間距離 (図 1 中の d_M)
(iii) 吸着した水素原子の表面金属原子層からの距離 (図 1 中の 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	

A.2 次の (i) と (ii) について，最も近い値を A〜H の中から**選べ**。 4pt

(i) 気体の H_2 を気体の H に解離するときに必要なエネルギー [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) 気体の H_2 が金属表面に吸着するときに放出するエネルギー [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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}

Part B

表面に吸着した水素原子は，反応 (1a) と (1b) で示されるように，金属内部に吸蔵されるか，再結合して気相へと脱離する。ここで，H(ab) は金属内部に吸蔵された水素原子を表す。

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

吸着，脱離，吸蔵における表面の吸着サイトあたりの反応速度は，それぞれ $r_1[\mathrm{s^{-1}}], r_2[\mathrm{s^{-1}}], r_3[\mathrm{s^{-1}}]$ であり，それらは次のように表される。

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

ここで，$k_1\,[\mathrm{s^{-1}\,Pa^{-1}}], k_2\,[\mathrm{s^{-1}}]$ および $k_3\,[\mathrm{s^{-1}}]$ は反応速度定数であり，$P_{\mathrm{H_2}}$ は $\mathrm{H_2}$ の圧力である。また，被覆率 θ $(0 \leq \theta \leq 1)$ は，水素原子が表面の吸着サイトを占める割合である。吸着と脱離は吸蔵と比べて速く $(r_1, r_2 \gg r_3)$，かつ θ は変化しないと仮定する。

B.1 r_3 は次のように表すことができる。 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

k_1 および k_2 を使って C を**表せ**。

Q1-5

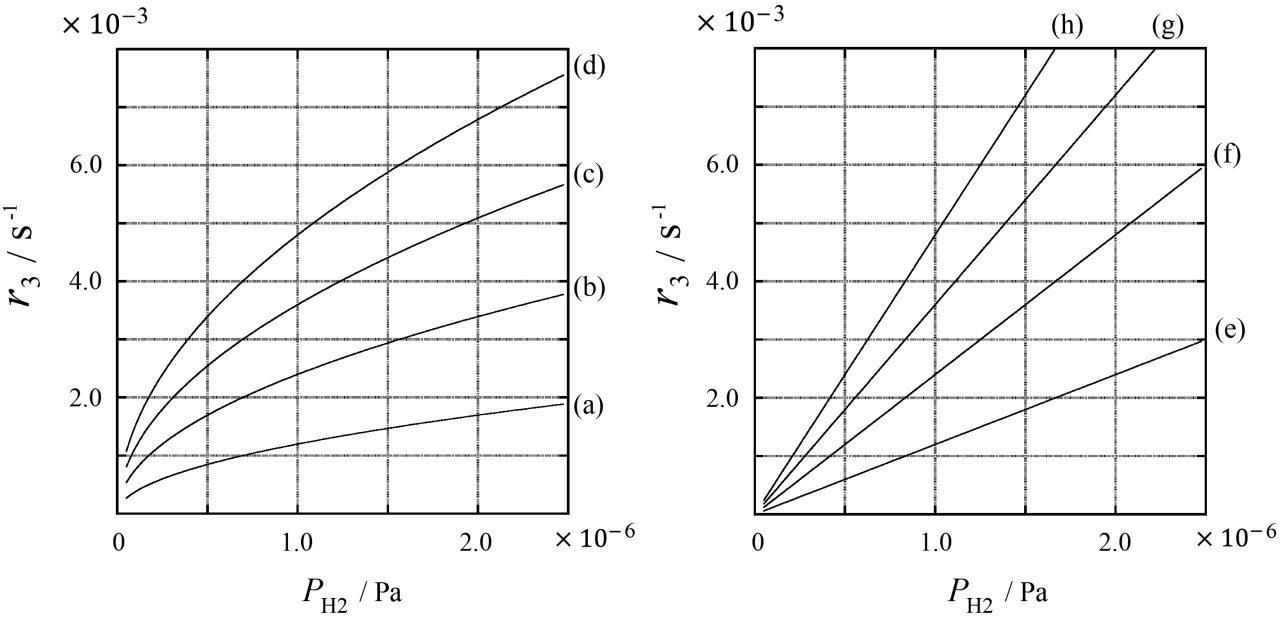
Japanese (Japan)

表面積 $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 の金属を，H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa) で満たされた容器 (1L = 1.0×10^{-3} m^3) に入れた。表面における水素原子の吸着サイト密度は，$N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2} であった。表面温度は $T = 400$ K に保った。反応 (1) が進むにつれて，P_{H_2} は一定速度 $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} で減少した。H_2 は理想気体とし，容器に入れた金属の体積は無視できるものとする。

B.2 単位表面積，単位時間あたりに吸蔵される水素原子の物質量 A [mol s^{-1} m^{-2}] を**計算せよ**。 3pt

B.3 $T = 400$ K のとき，$C = 1.0 \times 10^2$ Pa^{-1} である。400 K での k_3 の値を**計算せよ**。**B.2** の答えが得られていない場合は，$A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2} を使え。 3pt

B.4 これまでと異なる温度 T において，$C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} および $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} が与えられたとき，r_3 を P_{H_2} の関数として表したプロットとして 正しいものを (a)〜(h) の中から**選べ**。 3pt



金属表面における水素

Part A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Part B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

JPN-4 C-2 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q2-1

Japanese (Japan)

同位体によるタイムカプセル

全体の 11 %					
小問	A.1	A.2	A.3	A.4	**合計**
配点	8	8	10	9	**35**
得点					



CH_4 と CH_3D のように同位体組成のみが異なる分子は同位体置換体と呼ばれる。同位体置換体は同一の化学的性質を示すと考えられる。しかし実際には，その性質はわずかに異なる。

この問題では全ての物質は気相に存在すると仮定する。

次の平衡を考えよう。

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

エントロピー S は系の取り得る微視的状態数 W の増加に伴って増加する。

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$^{12}C^{16}O_2$ および $^{12}C^{18}O_2$ の場合は $W = 1$ である。一方 $^{12}C^{16}O^{18}O$ では，分子内にある二つの酸素原子は区別可能であるので $W = 2$ となる。式 1 に示す平衡反応の右辺には $^{12}C^{16}O^{18}O$ が 2 分子あるので $W = 2^2 = 4$ である。

A.1 反応 3 のエンタルピー変化 ΔH は全ての温度で正である。 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

極低温 ($T \to 0$ を考える) および超高温 ($T \to +\infty$ を考える) における反応 3 の平衡定数 K の値を**計算せよ**。これらの温度で反応自体は変化せず，高温では ΔH は一定値に収束するものと仮定すること。

以下の反応の ΔH は分子振動によって説明できる。

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

T = 0 K では，振動数 ν [s^{-1}] を持つ二原子分子の振動エネルギーは次の式で表される。

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

ここで k はバネ定数，μ は換算質量である。換算質量 μ は二原子分子を構成する二つの原子の質量 m_1 および m_2 を用いて次の式で表される。

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 H_2 の振動数は波数で表すと 4161.0 cm^{-1} である。次の反応の T = 0 K における ΔH の値を単位 J mol^{-1} で**計算せよ**。 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \quad (8)$$

計算には以下の仮定を用いること。

- ΔH の計算には振動エネルギーの寄与のみを考えればよい。
- H_2，HD，および D_2 の k の値は全て等しい。
- H の質量は 1 Da，D の質量は 2 Da である。

H_2，HD，および D_2 のモル比は平衡にある系の温度に依存する。ここで D_2 のモル比の変化量 Δ_{D_2} を次の式で定義する。

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

この式中の R_{D_2} は試料中の $\frac{[D_2]}{[H_2]}$，$R^*_{D_2}$ は $T \to +\infty$ における $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ の値を表す。$T \to +\infty$ では同位体の分配はランダムになることに留意せよ。

A.3 D が天然存在比で存在するとき，式 4 の平衡定数 K が 0.300 となる温度での同位体交換反応の平衡における Δ_{D_2} を**計算せよ**。D および H の天然存在比はそれぞれ 1.5576×10^{-4} および $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ であると仮定すること。 10pt

一般的には，質量数の大きな同位体原子を一分子内に二つ含む同位体置換体のモル比は温度の低下と共に増加する。質量数 44 と 47 の CO_2 分子（以下ではそれぞれ $CO_2[44]$，$CO_2[47]$ と表す）のモル比を計算しよう。Δ_{47} を次の式で定義する。

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

R_{47} は試料中の $\dfrac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$，$R_{47}^*$ は $T \to +\infty$ における $\dfrac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ を表す。炭素原子および酸素原子の同位体天然存在比を以下に示す。ここにない同位体は無視してよい。

	^{12}C	^{13}C
天然存在比	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
天然存在比	0.997621	0.0003790	0.0020000

Δ_{47} の温度依存性は次の式で与えられる。ここで T は単位 K で表した絶対温度である。

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 南極の海底から得られたプランクトンの化石中の R_{47} の値は 4.50865×10^{-5} であった。この値を用いて温度を**推定せよ**。この温度はプランクトンが生きていた時代の気温であると解釈できる。計算には $CO_2[47]$ として考えられる同位体置換体のうち存在比が最も大きなもののみを考えればよい。 9pt

同位体によるタイムカプセル

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

JPN-4 C-3 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

ランベルト — ベールの法則に合うの？

全体の 8 %				
小問	A.1	B.1	B.2	**合計**
配点	10	6	6	**22**
得点				

この問題では，試料セルと溶媒による光吸収は無視する。すべての溶液と気体の温度は 25 °C に保たれている。

Part A

溶液 **X** を HA と NaA から調製した。溶液 **X** 中での濃度 $[A^-]$, $[HA]$ および $[H^+]$ は，それぞれ 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1} および 1.00×10^{-4} mol L^{-1} である。また，これらの濃度の間には，次の酸塩基平衡による関係が成り立っている。

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{1}$$

Part A における光路長は l である。希釈による溶液の密度変化は無視できる。式 (1) で表される化学反応以外の反応は起こらないものとする。

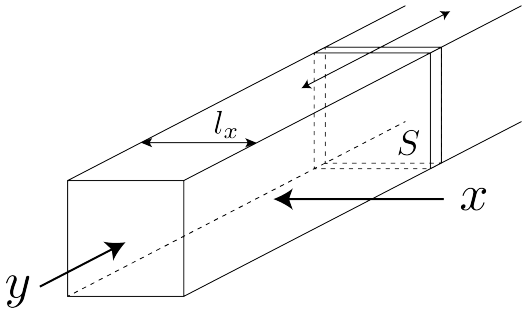
A.1 波長 λ_1 における **X** の吸光度は A_1 であった。溶液 **X** を，pH = 2.500 の塩酸により 2 倍に希釈した。波長 λ_1 における希釈後の吸光度は A_1 のままであった。波長 λ_1 における HA と A^- のモル吸光係数の比 $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ を**決定せよ**。 10pt

Part B

気相における次の平衡を考えよう。

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

断面積が S の透明な可動壁を持つ直方体の容器（下図参照）に，純粋な気体 D を圧力 P で満たし，全圧を P に保ちながら平衡状態にする。気体の吸光度は $A = \varepsilon(n/V)l$ であり，ここで ε，n，V および l はそれぞれモル吸収係数，気体の物質量，気体の体積，光路長である。混合気体のすべての成分が，理想気体として振る舞うと仮定せよ。



必要に応じて次に定義する変数を使え。

	初期状態		平衡に達した後	
	D	M	D	M
分圧	P	0	p_D	p_M
物質量（モル）	n_0	0	n_D	n_M
体積	V_0		V	

B.1 光路長が $l = l_x$ である x 方向から測定したとき，波長 λ_{B1} における気体の吸光度は，初期状態と平衡に達した後で，ともに A_{B1} であった。波長 λ_{B1} における D と M のモル吸光係数の比 $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ を**決定せよ**。 6pt

B.2 y 方向から測定したとき，波長 λ_{B2} における気体の吸光度は，初期状態 ($l = l_{y0}$) と平衡に達した後 ($l = l_y$) で，ともに A_{B2} であった。波長 λ_{B2} における D と M のモル吸光係数の比 $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ を**決定せよ**。 6pt

ランベルト — ベールの法則に合うの？

Part A

A.1 (10 pt)

(次ページへ続く)

A.1 (cont.)
（cont. = 前ページから続く）

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ = _____

Part B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

JPN-4 C-4 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

亜鉛の酸化還元の化学

全体の 11 %							
小問	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**合計**
配点	6	5	4	3	5	9	**32**
得点							



亜鉛は真鍮や鋼材用の合金として古くから使われている。工業排水中に含まれる亜鉛を沈殿分離することで水を無害化し，得られた沈殿は回収して金属亜鉛として再利用する。

Part A

水酸化亜鉛 $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ の溶解平衡と，対応する平衡定数の 25°C における値を式 (1)–(4) に示す。

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)} \qquad K_{\mathrm{sp}} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq)} \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq)} \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$\mathrm{H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)} \qquad K_{\mathrm{w}} = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

亜鉛の溶解度 S（飽和水溶液中の亜鉛濃度）は式 (5) で与えられる。

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

A.1 反応 (1)–(4) が平衡に達したとき，$[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$，$[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ および $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$ のうちで $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ が最大になるような pH の範囲を**計算せよ**。 6pt

A.2 pH = 7.00 である $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ の飽和水溶液を調製してろ過した。ろ液に NaOH を加えて pH を 12.00 に増加させた。pH が 7.00 から 12.00 に増加した際に沈殿した亜鉛のモル%を**計算せよ**。体積と温度の変化は無視できるものとする。 5pt

Part B

次に，回収した水酸化亜鉛を加熱して以下の反応で酸化亜鉛を得る。

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

この酸化亜鉛を以下に示す水素との反応で金属亜鉛に還元する。

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1 水素分圧を 1 bar に保った条件で反応 (7) を進行させるためには，生成した水蒸気の分圧を低下させる必要がある。300°C で反応 (7) を進行させるためには，水蒸気分圧をどこまで低下させる必要があるか。水蒸気分圧の上限値を**計算せよ**。ここで，300°C で気相に存在するすべての物質の分圧が 1 bar であるときの酸化亜鉛と水蒸気の生成ギブズエネルギーはそれぞれ $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ および $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ である。 4pt

金属亜鉛は金属空気電池の負極（陰極）として用いられる。電極は Zn と ZnO から成る。この電池では以下の酸化還元反応を用いて電力を生成する。E° はこの反応の 25°C および 1 bar における起電力 (e.m.f.) の値を表す。

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2 亜鉛空気電池を 20 mA で 24 時間放電した。この電池の負極（陰極）の質量変化を**計算せよ**。 3pt



富士山

B.3 亜鉛空気電池の e.m.f. の環境による変化を考える。気温 $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$（2 月），標高 3776 m である富士山頂における e.m.f. の値を**計算せよ**。標高 $h\,[\mathrm{m}]$，温度 $T\,[^{\circ}\mathrm{C}]$ における気圧は以下の式で計算できる。 5pt

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

大気中の酸素のモル比は 21% である。反応 (8) の $-38\,^{\circ}\mathrm{C}$，1 bar におけるギブズエネルギー変化は $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(-38^{\circ}\mathrm{C}) = -3.26 \times 10^{2}\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ である。

B.4 反応 (6) の $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ におけるギブズエネルギー変化を**計算せよ**。$25\,^{\circ}\mathrm{C}$，1 bar における標準還元電位 $E^{\circ}(\mathrm{Zn/Zn^{2+}})$ および $E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O})$ はそれぞれ (10) および (11) で与えられる。 9pt

$$\mathrm{Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn} \qquad E^{\circ}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0.77\,\mathrm{V} \tag{10}$$

$$\mathrm{O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O} \qquad E^{\circ}(\mathrm{O_2/H_2O}) = 1.23\,\mathrm{V} \tag{11}$$

亜鉛の酸化還元の化学

Part A

A.1 (6 pt)

＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ < pH < ＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

A.2 (5 pt)

_____ %

Part B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

JPN-4 C-5 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 5
Cover sheet

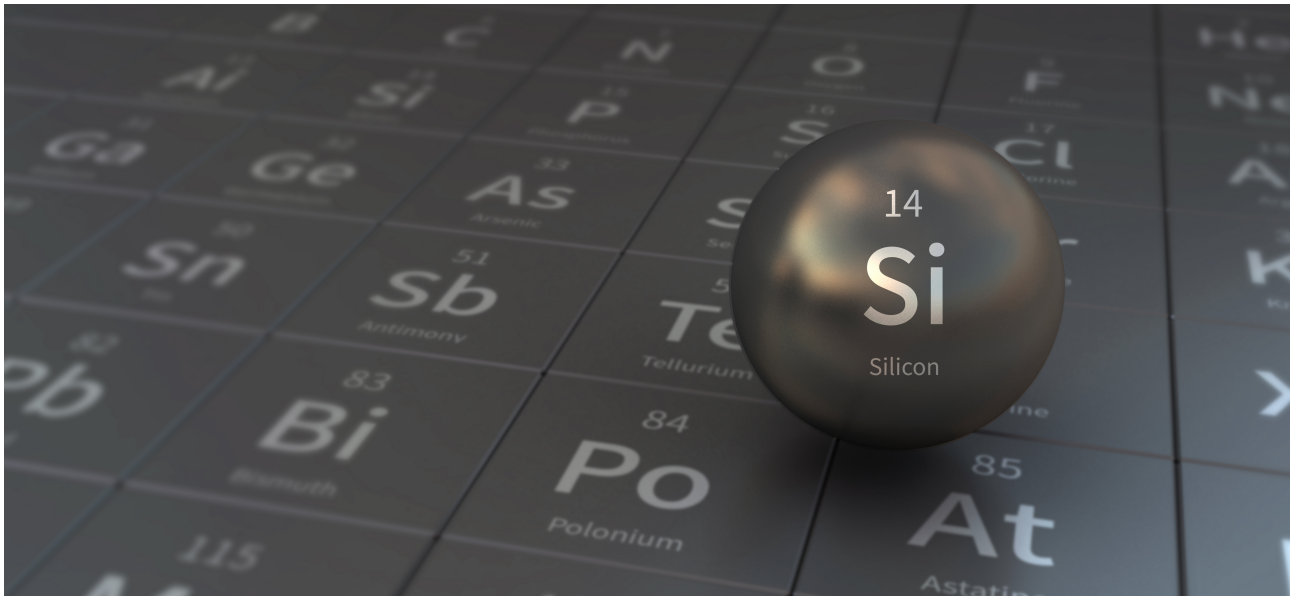
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Japanese (Japan)

ミステリアスなケイ素

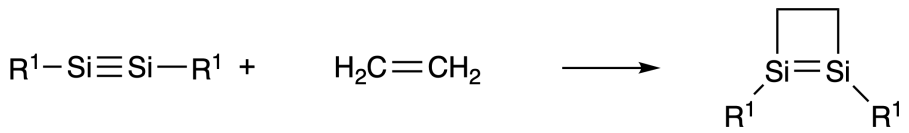
全体の 12 %								
小問	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**合計**
配点	9	7	6	10	5	15	8	**60**
得点								



ケイ素は炭素と同じ 14 族元素であるが，両者の性質は大きく異なる。

Part A

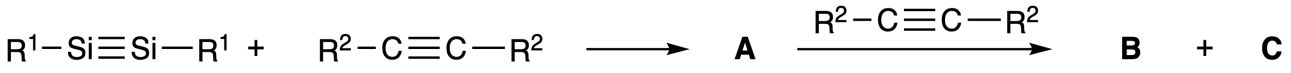
R^1–Si ≡ Si–R^1 (R: 有機の置換基) という構造式で表される化合物のケイ素–ケイ素三重結合は，炭素–炭素三重結合と異なり，非常に反応性が高い。例えば，エチレンと反応して四員環を含む環状化合物を生成する。



R^1–Si ≡ Si–R^1 をアルキン (R^2–C ≡ C–R^2) と反応させると，まず四員環化合物 **A** が生成する。**A** はさらにもう一分子の R^2–C ≡ C–R^2 と反応して，異性体 **B** と **C** が生成する。**B** と **C** は，いずれも $(R^1\text{–Si})_2(R^2\text{–C})_4$ という示性式で表され，“ジシラベンゼン”と呼ばれるベンゼンのような共役六員環構造をもつ。

Q5-2

Japanese (Japan)



それぞれの六員環骨格 Si_2C_4 の ^{13}C NMR 解析の結果，**B** は 2 本のシグナルを，**C** は 1 本のシグナルを示した。

A.1 **A**, **B**, **C** それぞれの共鳴構造の一つを R^1, R^2, Si, C を用いて**描け**。 9pt

A.2 ベンゼンと **C**（$R^1 = R^2 = H$）の共鳴安定化エネルギー（ASE）を，図 1 に示す不飽和化合物の水素化反応のエンタルピー変化を用いて，正の値として**計算せよ**。 7pt

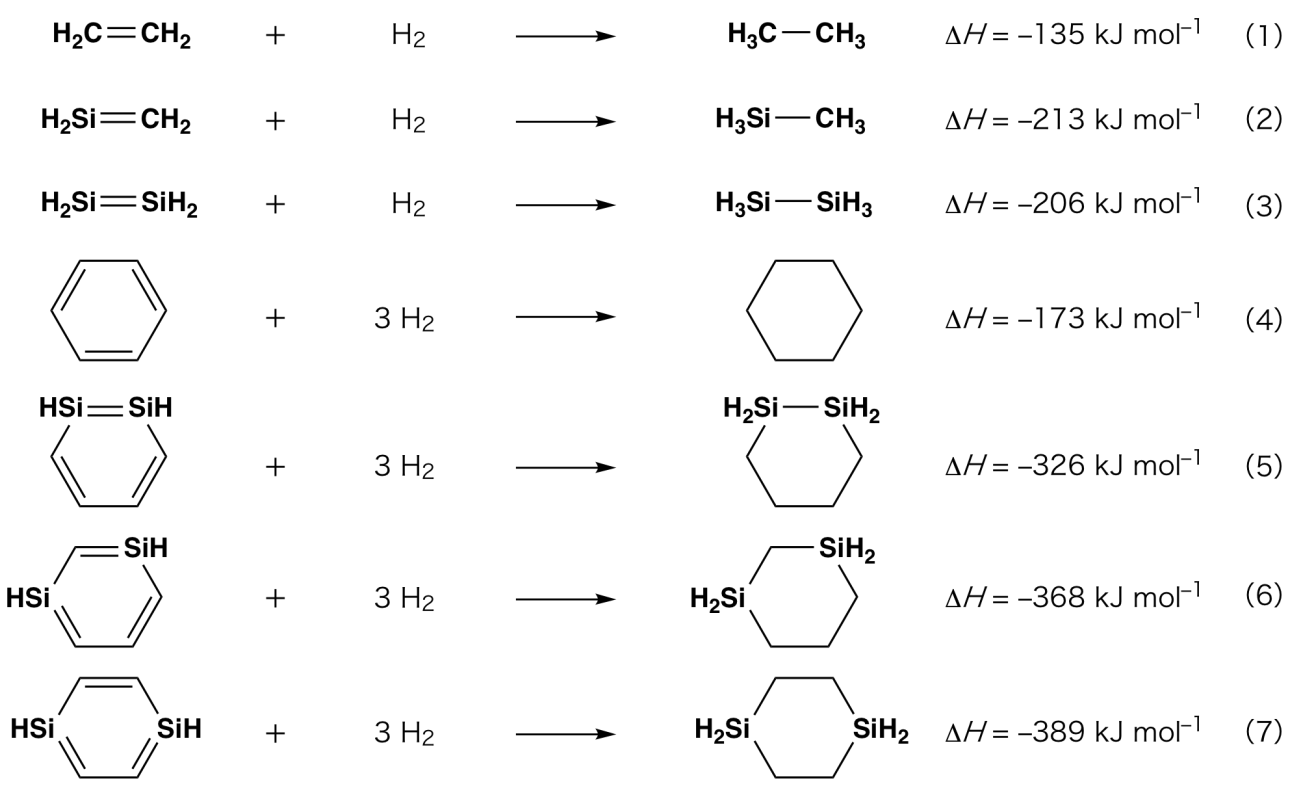


図 1

C のキシレン溶液を加熱すると異性化が起き，化合物 **D** と **E** の平衡混合物が生成する。**D** と **E** のモル比は，50.0°C で **D**: **E** = 1 : 40.0，120.0°C で **D**: **E** = 1 : 20.0 である。

A.3	**D** から **E** への変換の ΔH を**計算せよ**。ただし，ΔH は温度に依存しないものと仮定せよ。	6pt

C から **D** や **E** への異性化においては，いずれの σ 結合も切断されることはなく，一部の π 結合が σ 結合に変換される。^{13}C NMR 解析の結果，**D** の Si_2C_4 骨格は 1 本のシグナルを，**E** の Si_2C_4 骨格は 2 本のシグナルを示した。また **D** の骨格には三員環は含まれないが，**E** の骨格には一辺を共有する二つの三員環が含まれる。

A.4	**D** と **E** の構造式を R^1, R^2, Si, C を用いて**描け**。	10pt

Part B

ケイ素は，フッ素のように電気陰性度の大きい元素と，配位数の大きい（> 4）化合物をつくることができる。金属フッ化物はフッ素化試薬としてよく使われるが，それと同じように，高配位のフッ化ケイ素もフッ素化試薬として作用する。

Na_2SiF_6 を用いた CCl_4 のフッ素化反応が，以下のようにして行われた。

・Na_2SiF_6 溶液の標定

・溶液の調製

水溶液 **F**：Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) 0.855 g を水に溶かす (全量：200 mL)。

水溶液 **G**：$Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) 6.86 g を水に溶かす (全量：200 mL)。

・手順

Ce^{3+} に配位するキシレノールオレンジを指示薬とし，溶液 **G** の滴下によって，溶液 **F** の沈澱滴定を行った。溶液 **G** を 18.8 mL 滴下すると，溶液の色が黄色からマゼンタに変わった。生成する沈殿は Ce^{3+} を含む二元化合物であり，生成するケイ素化合物は $Si(OH)_4$ のみである。

B.1	Na_2SiF_6 と $Ce_2(SO_4)_3$ の収支を合わせた化学反応式を書け。	5pt

・CCl_4 と Na_2SiF_6 の反応：

(以下の操作では，蒸発などによる物質の損失は無視できる。)

Na_2SiF_6（x [g]）を CCl_4(500.0 g) に加え，密閉した耐圧反応容器内で 300°C に加熱した。未反応のNa_2SiF_6 と生成した NaCl をろ過により除去した。ろ液を CCl_4 で全量 1.00 L に希釈した（溶液 **H**）。溶液 **H** の ^{29}Si および ^{19}F NMR スペクトルは，SiF_4 が唯一のケイ素化合物であることを示した。^{19}F NMR スペクトルにおいては，SiF_4 のほかに，$CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl, CF_4 に相当するシグナルが観測された（表 1）。^{19}F NMR スペクトルにおける積分比はフッ素原子の数に比例する。

表 1

^{19}F NMR データ	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
積分比	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 は加水分解され，式 (8) にしたがって H_2SiF_6 が生成する。

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

溶液 **H**（10 mL）を過剰量の水に加えると，SiF_4 が完全に加水分解された。水層を分離した後，水溶液中での加水分解により発生した H_2SiF_6 を中和し，完全に Na_2SiF_6 に変換した（水溶液 **J**）。

最初のステップでろ過により除去された未反応の Na_2SiF_6 および NaCl の沈殿物（下線）を水に完全に溶解して，水溶液（溶液 **K**; 10.0 L）を得た。

次に，溶液 **G** を用いた沈殿滴定を行った。**G** による滴定の終点は，以下の通りである。

・溶液 **J**（全量）について：61.6 mL.

・溶液 **K** 100 mL について：44.4 mL.

なお，NaCl や SiO_2 が共存しても，沈澱滴定には影響がない。

B.2	反応容器中に生成した NaCl（下線）の質量を**計算し**，出発物質として用いた Na_2SiF_6 の量 (x [g]) を**計算せよ**。	15pt

B.3	出発物質として使用した CCl_4 の 77.8% は未反応であった。生成した CF_3Cl の質量を**計算せよ**。	8pt

ミステリアスなケイ素

Part A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ mol^{-1}, **C** : kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Part B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(次のページに続く)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

JPN-4 C-6 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q6-1

Japanese (Japan)

遷移金属の固体化学

全体の 13 %											
小問	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**合計**
配点	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
得点											



桜島の火山

Part A

日本は，世界的に見て最も火山の数の多い国の一つである。マグマからケイ酸塩鉱物が結晶として析出するとき，マグマ中の遷移金属イオン (M^{n+}) がケイ酸塩鉱物に取り込まれる。この問題で扱う M^{n+} には酸化物イオン (O^{2-}) が配位しており，マグマの中では四面体 (T_d) 構造で，ケイ酸塩鉱物内では六配位八面体 (O_h) 構造であり, いずれも高スピンの電子配置となっている。ケイ酸塩鉱物とマグマの間の M^{n+} の分配係数 D は，次の式で表される。

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_\mathrm{s}}{[\mathrm{M}]_\mathrm{l}}$$

ここで，$[M]_s$ と $[M]_l$ はそれぞれ，ケイ酸塩鉱物中とマグマ中の M^{n+} の濃度である。下の表には，例として Cr^{2+} と Mn^{2+} の D 値を示した。

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

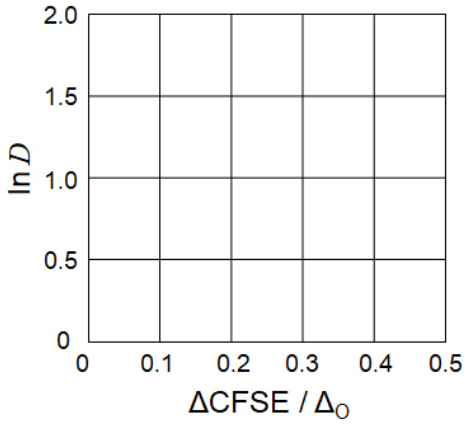
Δ_O と $CFSE^O$ はそれぞれ，O_h 結晶場における M^{n+} の d 軌道分裂と結晶場安定化エネルギーを表すものとする。同様に，Δ_T と $CFSE^T$ は T_d 結晶場における M^{n+} の d 軌道分裂と結晶場安定化エネルギーを表すものとする。

A.1 O_h 結晶場と T_d 結晶場での結晶場安定化エネルギーの 差を ΔCFSE とする。 6pt

$$|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$$

Cr^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} のそれぞれについて，ΔCFSE を Δ_O を単位として**計算せよ**。ただし，$\Delta_T = 4/9\Delta_O$ とせよ。

A.2 求めた $\Delta CFSE / \Delta_O$ に対して $\ln D$ を下の直交座標系にプロットすると直線関係が得られる。その図を描き，Co^{2+} の D 値を**推定せよ**。 3pt



金属酸化物 MO (M: Ca, Ti, V, Mn, Co) は，岩塩型構造の結晶として析出する。M^{n+} は O_h 配位構造で，高スピン電子配置となっている。これらの酸化物の格子エンタルピー は，主に金属イオンのイオン半径と電荷に基づくクーロン相互作用により決まるが，O_h 結晶場での M^{n+} の CFSE の寄与も加わる。

A.3 各金属酸化物の格子エンタルピー [kJ mol^{-1}] として正しいものの組合わせを，選択肢 (a) から (f) のうちから**一つ選べ**。 3pt

	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

Part B

La^{3+} と Cu^{2+} を含む混合金属酸化物 **A** は，図 1 に示すような直方体形の単位格子をもつ結晶を生成する。$[CuO_6]$ の八面体構造では, z 軸方向の Cu–O 結合の長さ (l_z) は，x 軸方向の Cu–O 結合の長さ (l_x) より長く，$[CuO_6]$ は正規の O_h 構造から歪んでいる. この歪みにより e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2}) の縮退が解ける。

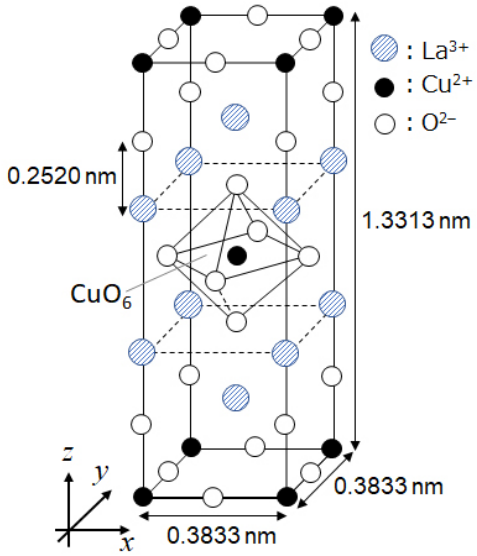


図 1

A は錯体 **B** の熱分解によって合成できる。**B** は金属塩化物を，二塩基酸である四角酸（スクアリン酸，$C_4H_2O_4$）を溶かした希アンモニア水溶液に加えると生成する。**B** の乾燥空気中での熱分解挙動をみてみる。200 °C までの加熱で 結晶水が失われることにより．元の質量の 29.1% 分の質量が減少する。さらに 700 °C まで加熱すると，CO_2 が発生してさらに質量が減少する。こうして **B** から **A** が形成されるときの合計の質量損失は 63.6% である。この熱分解過程で出ていくものは水と CO_2 のみである。

B.1	**A** と **B** の化学式を**書け**。	6pt
B.2	図 1 を使って l_x と l_z を**計算せよ**。	4pt
B.3	図 1 の **A** に含まれる歪んだ $[CuO_6]$ 八面体 の中の Cu^{2+} の場合，分裂した e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2}) は，解答用紙の点線で描いた四角の中にある軌道 (i) と (ii) に対応する。それぞれの軌道の名称を**書き**，図中に電子配置を**描け**。	4pt

A は絶縁体である。1 個の La^{3+} を 1 個の Sr^{2+} で置換する（ドープする）と，結晶格子内に導電性の担い手となる正孔が 1 個形成される。結果として，Sr^{2+} をドープした **A** は，38 K 未満の温度で超伝導性を示す。この置換反応を実際に **A** に対して行ってみると，正孔が 2.05×10^{27} holes m^{-3} 生成した。

B.4	Sr^{2+} で置換された La^{3+} の割合（パーセント）を，置換反応のモル比を基にして**計算せよ**。構成するイオンの原子価と結晶構造は，この置換反応で変化しないことに注意せよ。	4pt

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ は，二つの Cu^{2+} とそれらに配位した四つの $CH_3CO_2^-$ から成り立っている (図 2A)。$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ は非常に高い構造対称性を示す。直交した 3 本の対称軸があり，そのうち 2 本が四つの $CH_3CO_2^-$ の炭素原子を通り，1 本が二つの Cu^{2+} を通っている。$CH_3CO_2^-$ の代わりに別のジカルボン酸イオンを使うと，「カゴ型錯体」が形成される。カゴ型錯体 $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ は平面状のジカルボン酸イオン **L1** (図 2B) と Cu^{2+} からできている (図 2C)。図 2B の二つの矢印（二つの CO_2^- 基の配位方向）のなす角度 θ がカゴ型錯体の構造を決める。**L1** では θ は 0° である。なお，水素原子は図に示されていない。

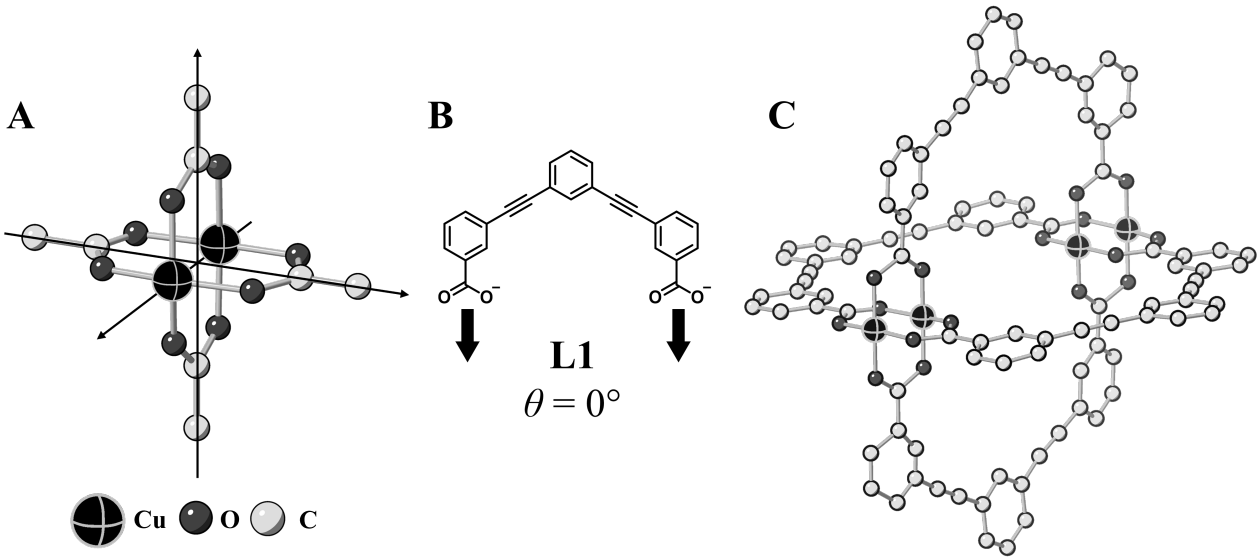
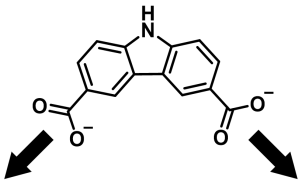


図 2

Q6-5

Japanese (Japan)

C.1 下図にある平面状のジカルボン酸イオン **L2** の θ は 90° に固定されている。もし **L2** と Cu^{2+} から形成されるカゴ型錯体の組成が $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ であるとしたとき，整数 n と m が共に最小となる組み合わせを**示せ**。**L2** の CO_2^- 基のみが Cu^{2+} イオンと配位結合を形成するものとせよ。 5pt



L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Japanese (Japan)

亜鉛錯体 $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ は四つの四面体形 Zn^{2+} と，六つの $CH_3CO_2^-$, および一つの O^{2-} を含む (図 3A)。$Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ では，O^{2-} が原点にあり，3 本の直交する軸が $CH_3CO_2^-$ の炭素を通っている。p-ベンゼンジカルボン酸イオン (図 3B, **L3**, $\theta = 180°$) を $CH_3CO_2^-$ の代わりに使うと，Zn^{2+} クラスターが相互に結合して結晶性固体 (**X**) を形成するが，これは「多孔性配位高分子」(図 3C) と呼ばれる。**X** の組成は $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ で，ナノメートルの大きさの孔の開いた立方体の結晶構造をもつ。図 3 には，一つの孔が球として図 3D に示してあり，四面体形 Zn^{2+} のそれぞれが暗灰色の多面体として図 3C と図 3D に示してある。なお図 3 には，水素原子は示されていない。

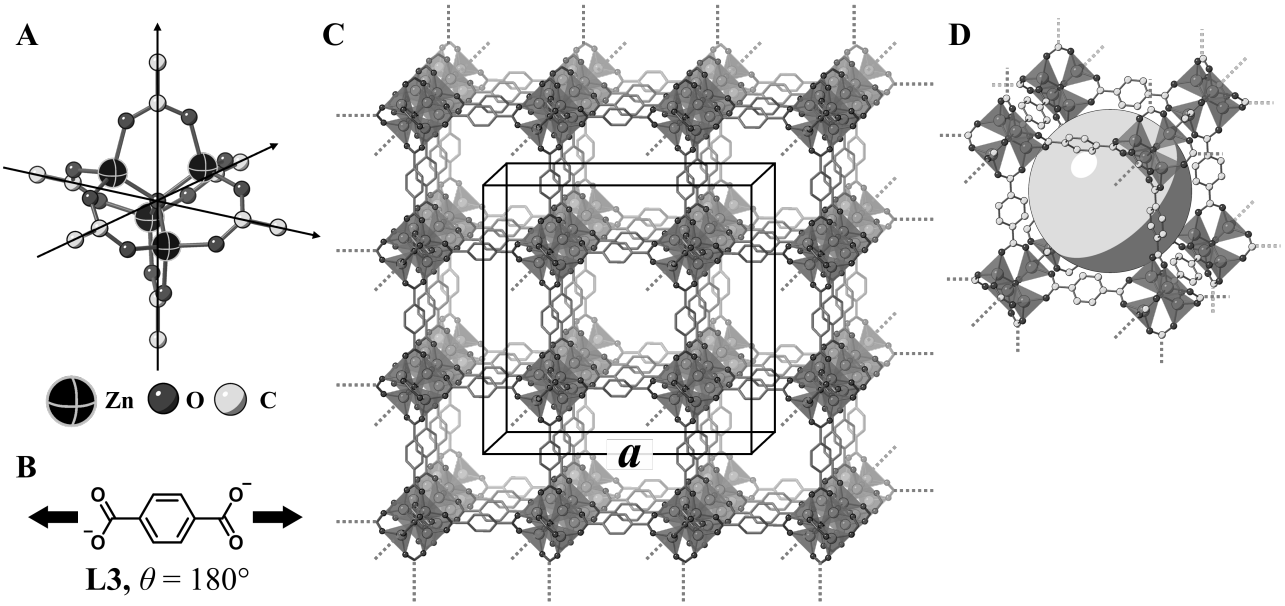


図 3

C.2 **X** は立方体の単位格子をもち，一辺は a (図 3C) で，密度は 0.592 g cm^{-3} である。a [cm] を**計算せよ**. 5pt

C.3 **X** はかなりの数の孔を含む。1 g の **X** の孔は，気体の CO_2 を圧力 1 bar，温度 25 °C で 3.0×10^2 mL 取り込むことができる。このとき，孔 1 個当たりの CO_2 の平均の分子数を**計算せよ**。 5pt

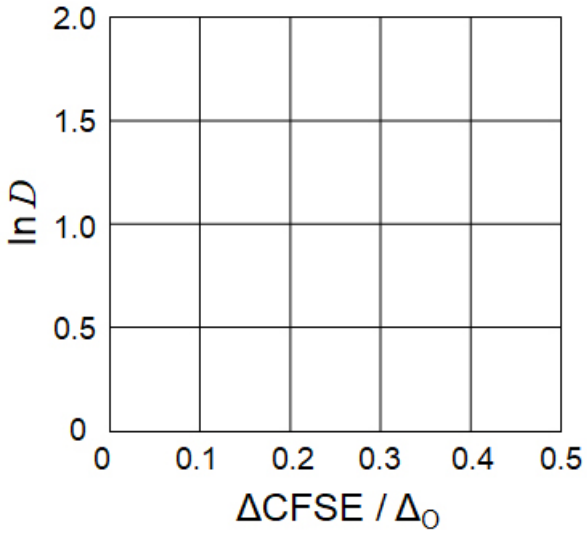
遷移金属の固体化学

Part A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o, Mn^{2+} : _____ Δ_o , Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Part B

B.1 (6 pt)

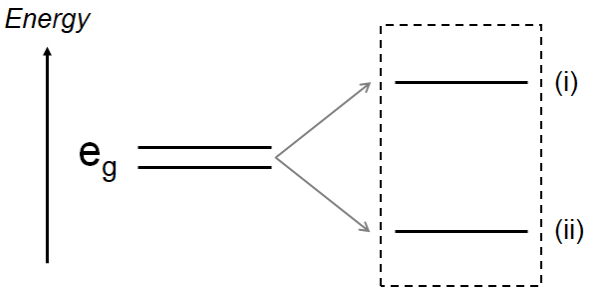
A : _____ , B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Part C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

JPN-4 C-7 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q7-1

Japanese (Japan)

非ベンゼン系芳香族性を楽しむ

全体の 13%					
小問	A.1	A.2	A.3	B.1	**合計**
配点	5	2	19	10	**36**
得点					

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性化合物に関する研究分野を開拓した。



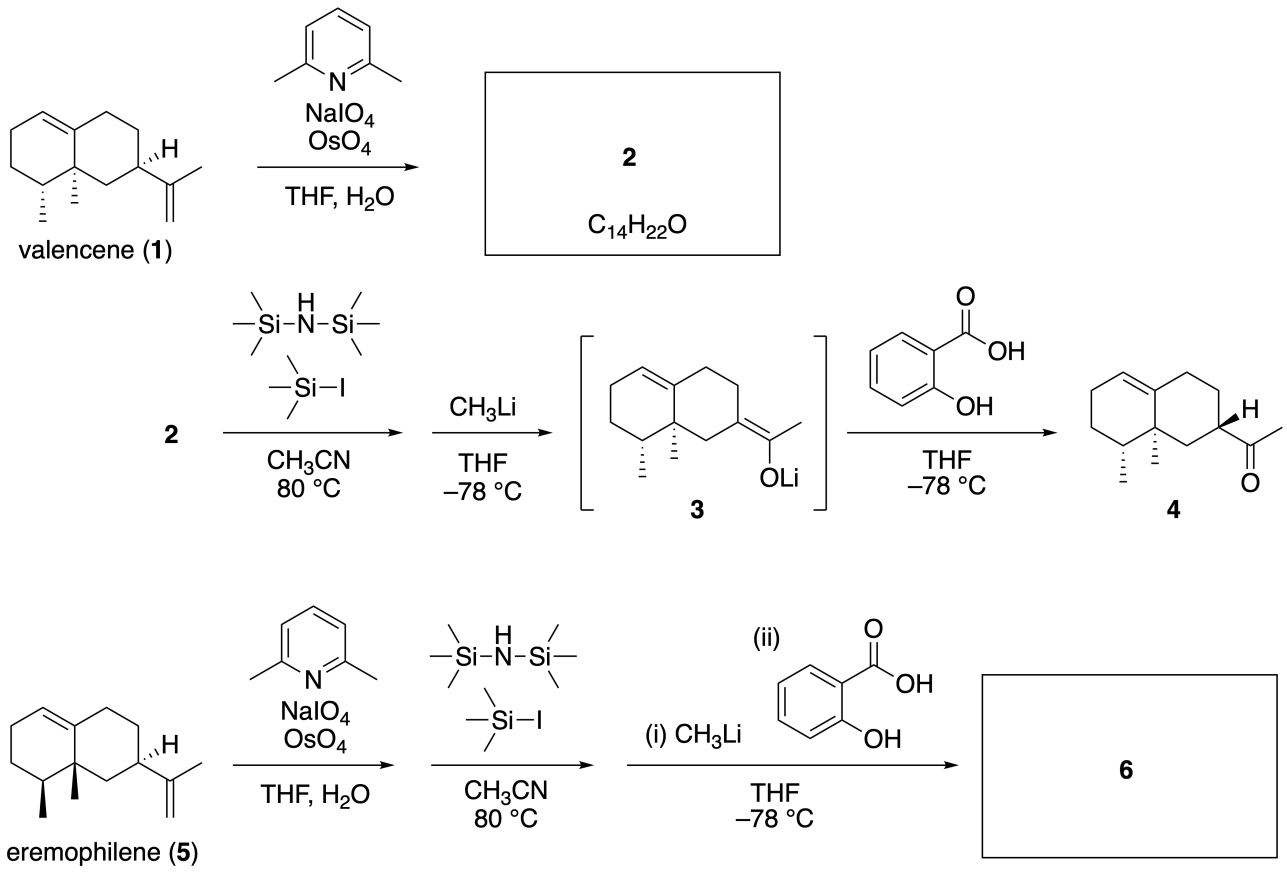
写真提供：東北大学

Part A

リネアリフォリアは，*Inula linariifolia* から単離されたユニークな構造を持つ天然化合物である。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



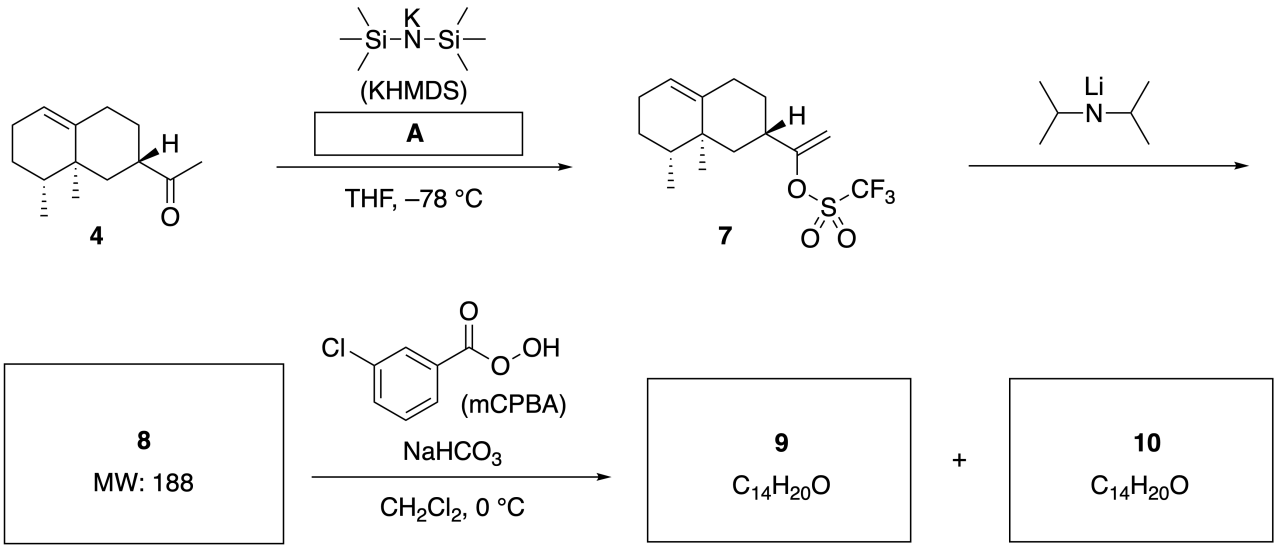
A.1 **2** と **6** の構造を**描き**，必要な箇所の立体化学を明示せよ。 5pt

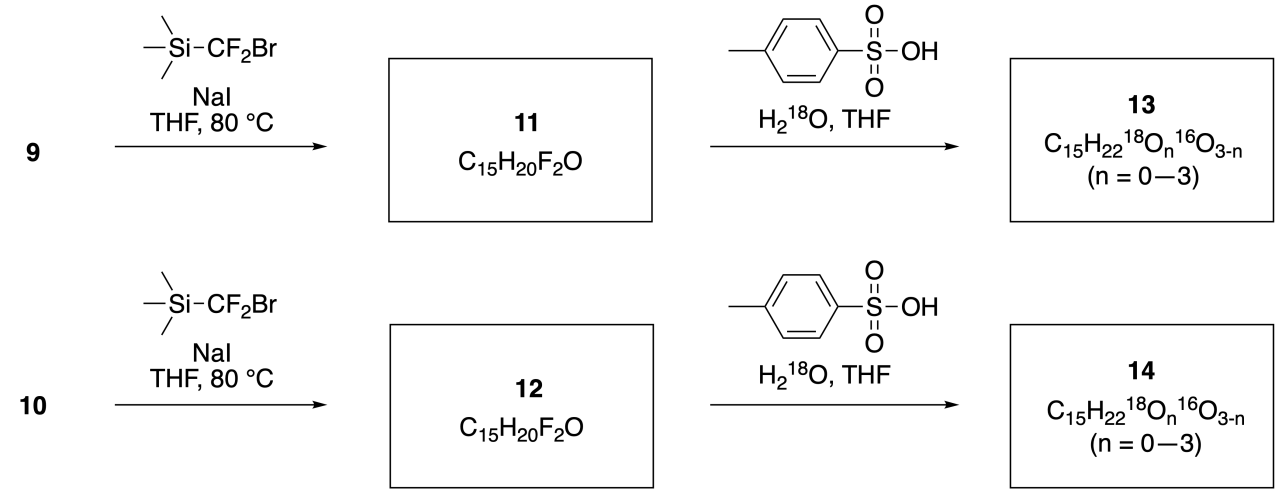
それから，ケトン **4** はエステル **15** に変換される。化合物 **8**（分子量：188）は **7** の中の立体中心をすべて保持している。化合物 **9** と **10** は 5 個の立体中心を持つが，炭素 ― 炭素二重結合は持たない。**11** と **12** から ^{18}O

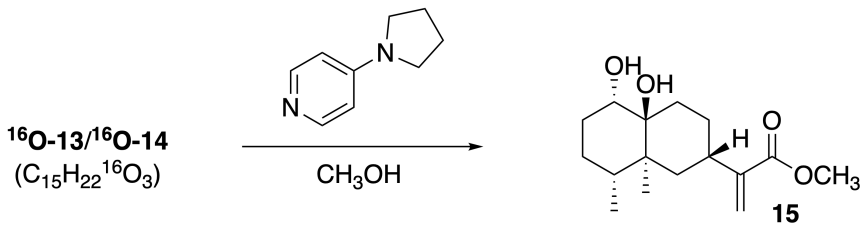
Q7-3

Japanese (Japan)

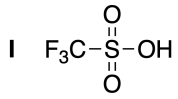
でラベルしたリネアリフォリア **13** と **14** をそれぞれ合成するために，$H_2{}^{16}O$ に変えて $H_2{}^{18}O$ を使うとする。化合物 **13** と **14** は，^{18}O でラベルされた同位体異性体である。同位体ラベル化を無視すると，**13** と **14** はどちらも同一立体化学の化合物 **15** になる。

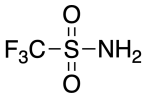


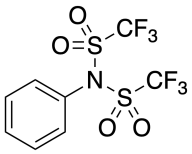


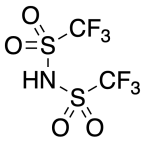


A.2 **A** として適当な構造を**選べ**。 2pt

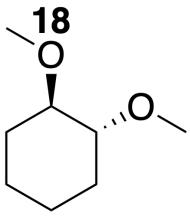
I 

II 

III 

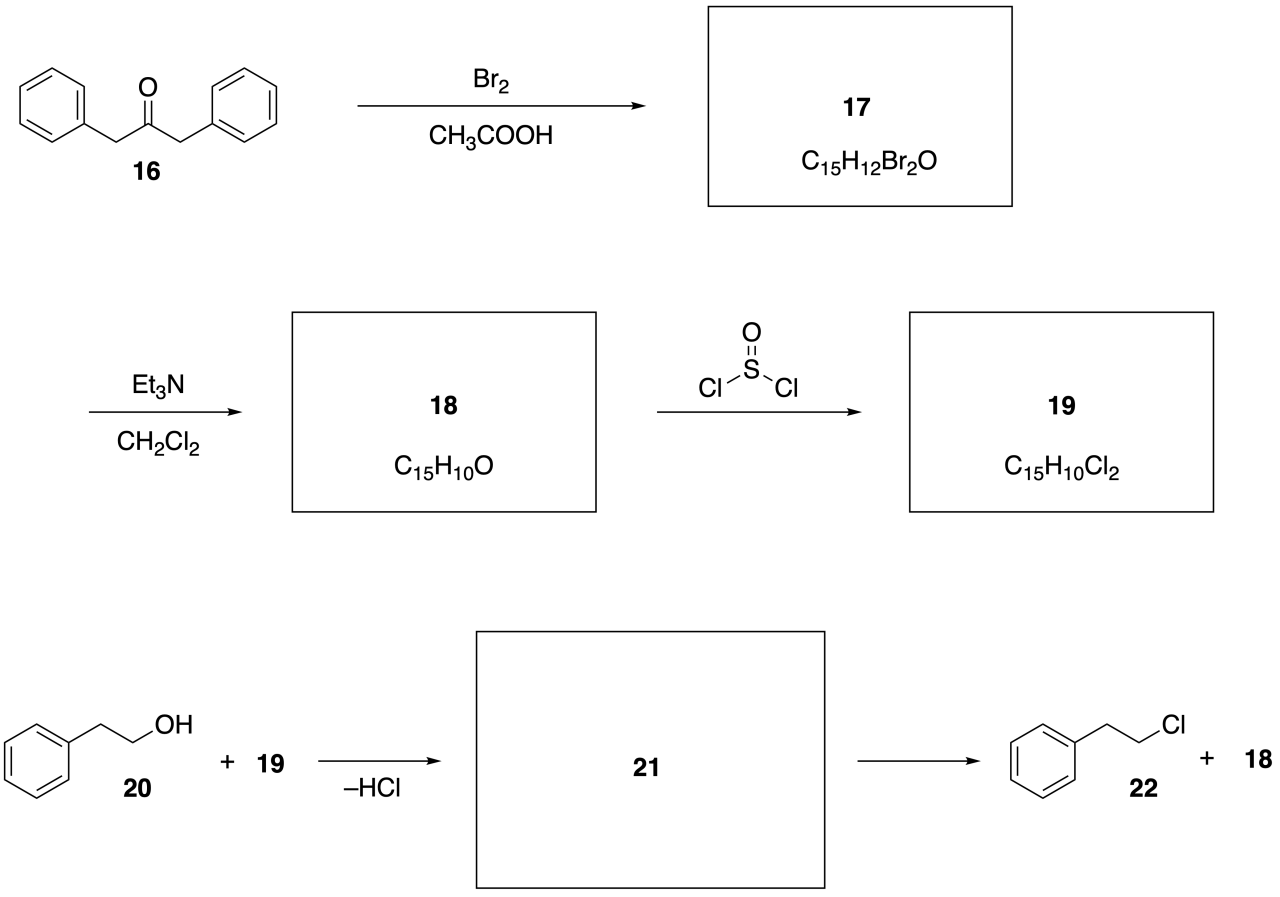
IV 

A.3 **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，下の例にならって **13** と **14** にそれぞれ導入された ^{18}O を**示せ**。 19pt



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}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	**17**〜**19** と **21** の構造を**描け**。立体化学を示す必要はない。	10pt

A7-1

Japanese (Japan)

非ベンゼン系芳香族性を楽しむ

Part A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Part B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

JPN-4 C-8 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 8
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q8-1

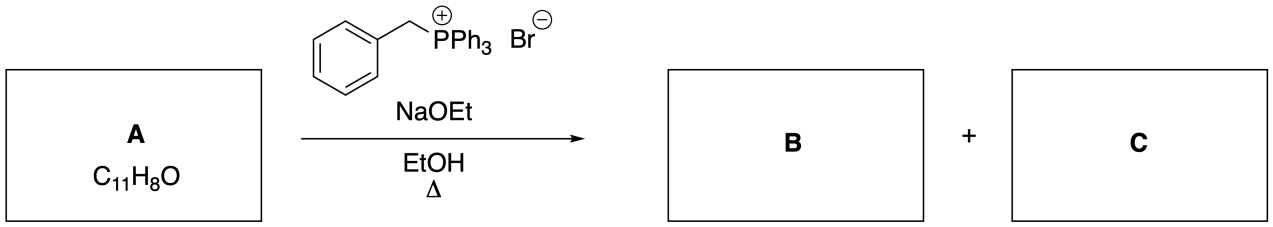
Japanese (Japan)

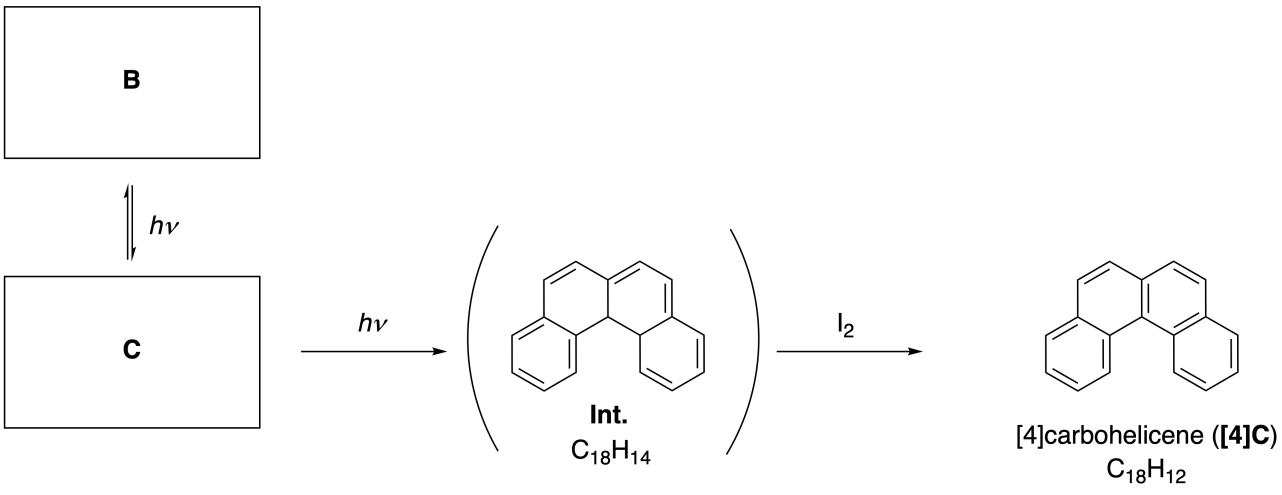
ダイナミックな有機分子とそのキラリティ

全体の 11%						
小問	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**合計**
配点	9	3	7	3	4	**26**
得点						

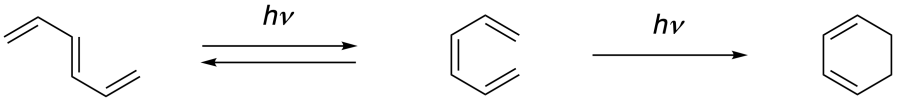
Part A

連続的なオルト結合を持つ多環芳香族炭化水素は [n] カルボヘリセンと呼ばれる。（ここで，n は六員環の数を示す。）（下図参照）[4] カルボヘリセン（**[4]C**）は，ヨウ素で容易に酸化される中間体 (**Int.**) を経由する下に示した光反応を利用した経路で効率的に合成される。





光反応は下の例と同様の様式で進行する。

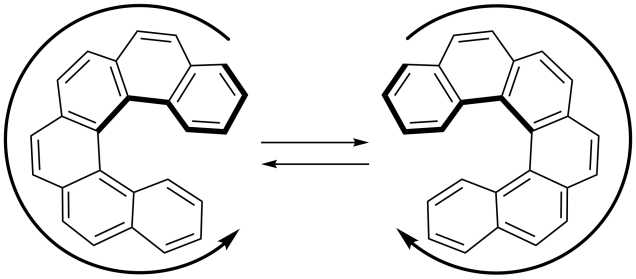


注意：問題８では，カルボヘリセンで示したように，すべての問題において共役系を単結合と二重結合を交互に描いて示しなさい。π 共役系を円で示してはならない。

A.1	**A**〜**C** の構造を**描け**。立体異性体を区別すること。	9pt

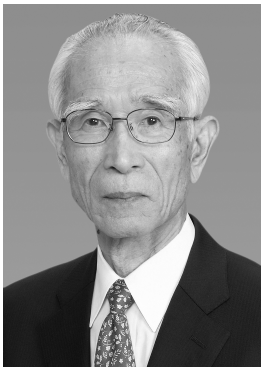
A.2	同じホスホニウム塩と適当な出発化合物からから [5] カルボヘリセンを合成しようと試みたところ，[5] カルボヘリセンの生成は痕跡量という結果となり，代わりに [5] カルボヘリセンより分子量が 2 Da だけ小さい生成物 **D** が得られた。^{1}H NMR の化学シフトは下に示してある。**D** の構造を**描け**。 **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

[5] カルボヘリセンおよびこれ以上に大きい [n] カルボヘリセンはらせんキラリティを持ち，これらのヘリセンのエナンチオマー間の相互変換は室温では非常に遅い。[n] カルボヘリセンのキラリティは下に示すように (M) あるいは (P) で表される。



(*M*) (*P*)

n が 4 より大きい [n] カルボヘリセンは，キラルカラムクロマトグラフィーでエナンチオマーを分けることができるが，この方法は岡本佳男教授によって開発された。

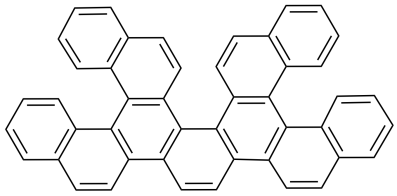


写真提供：国際科学技術財団

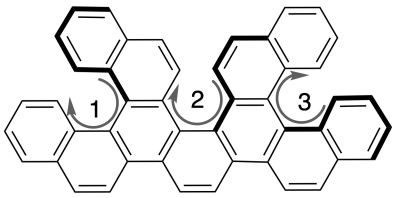
Q8-3

Japanese (Japan)

多ヘリセンは，2 個以上のヘリセン型構造を持つ分子である。らせんキラリティを考えると，一つの多ヘリセンには幾つかの立体異性体が存在する。例えば，化合物 **E** は一分子中に 3 個の [5] カルボヘリセン型の部位を持つ。立体異性体の 1 つは，例えば下に示したように $(P,\ P,\ P)$ などと記述できる。

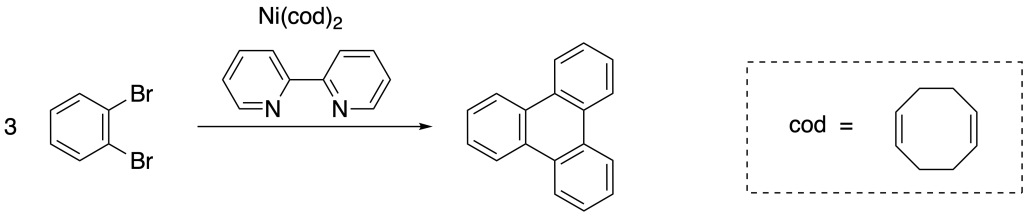


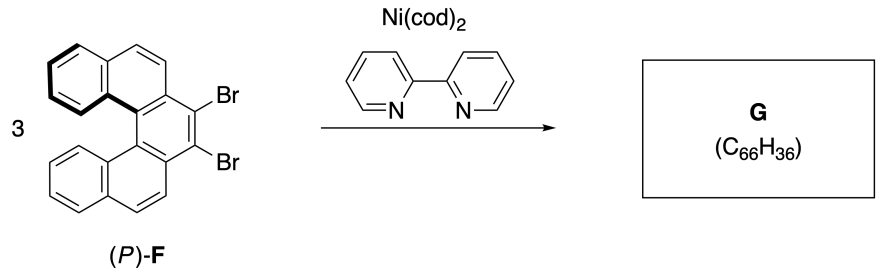
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 1,2-ジブロモベンゼンのニッケル触媒三量化反応で，トリフェニレンができる。同じ反応を **F** の 1 つのエナンチオマー，(P)-**F** に適用すると，多ヘリセン **G** ($C_{66}H_{36}$) が得られる。反応中，立体異性体間の相互変換が起きないと仮定して，この反応過程で生成すると考えられる **G** の立体異性体を，重複に気をつけて**すべて描け**。参照例として，一つの立体異性体を上に定義したキラリティと数字表記を使って完全に描け；他の立体異性体は，同じ番号付けで位置の番号と M と P だけを使って表記すれば良い。例えば，**E** の他の立体異性体は (1, 2, 3) = $(P,\ M,\ P)$, $(P,\ M,\ M)$, $(P,\ P,\ M)$, $(M,\ M,\ M)$, $(M,\ M,\ P)$, $(M,\ P,\ P)$, $(M,\ P,\ M)$ と書け。 7pt

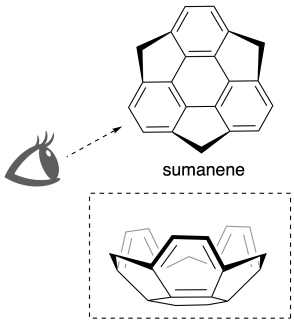




(*P*)-**F**

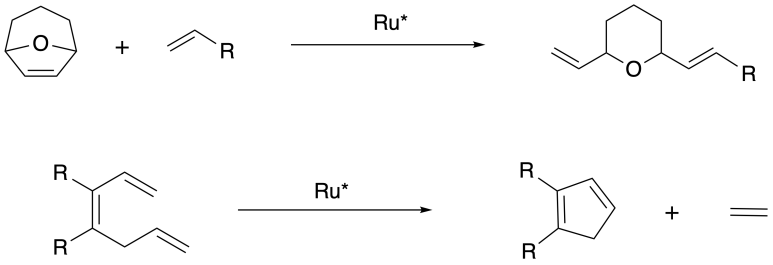
Part B

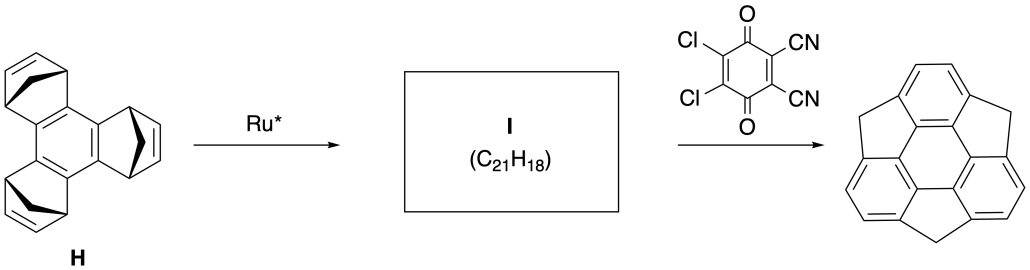
スマネンは，2003 年に日本で初めて合成されたボウル型の炭化水素である。「スマネン」の名前は，サンスクリット-ヒンズー語のひまわり“suman”に由来する。スマネンの合成は開環および閉環メタセシスからなる一連の反応で達成された。





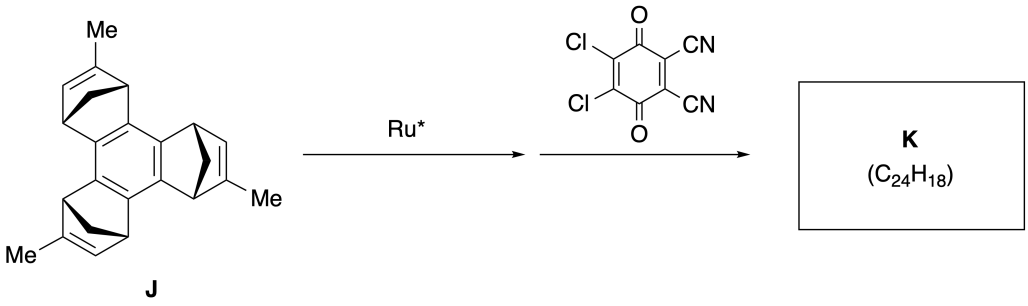
代表的なメタセシス反応は，下に示すようにルテニウム触媒 (Ru*) を用いる触媒反応である。





H

B.1	中間体 **I** の構造を**描け**。（立体化学は必要ない。）	3pt



B.2 光学活性な前駆体 **J** を出発物質として，同じ一連の反応を行うことで光学活性なスマネン誘導体 **K** が得られる。**J** の立体中心は，メタセシス反応のあいだに反転は受けない。適切な立体化学の **K** の構造を**描け**。 4pt

ダイナミックな有機分子とそのキラリティ

Part A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Part B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

JPN-4 C-9 C
Kohei Nishiura

IChO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q9-1

Japanese (Japan)

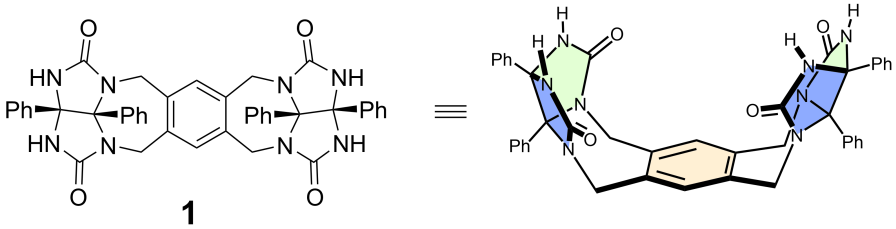
カプセルにも好みがある

全体の 10 %						
小問	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**合計**
配点	13	2	2	3	3	**23**
得点						

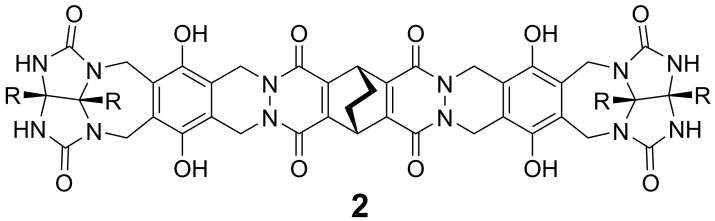
良い子は決して真似をしてはいけないが，テニスボールの縫い目を切り開くと，2 つの U 字型に分解できる。



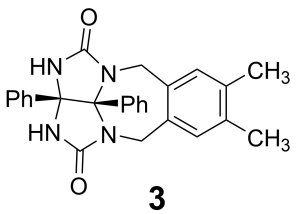
これをヒントにして，互いに異なるサイズの U 字型分子である化合物 **1** と **2** が合成された。化合物 **3** も，**1** との比較のために合成され，この 3 つの化合物のカプセル形成挙動が調べられた。



1



2

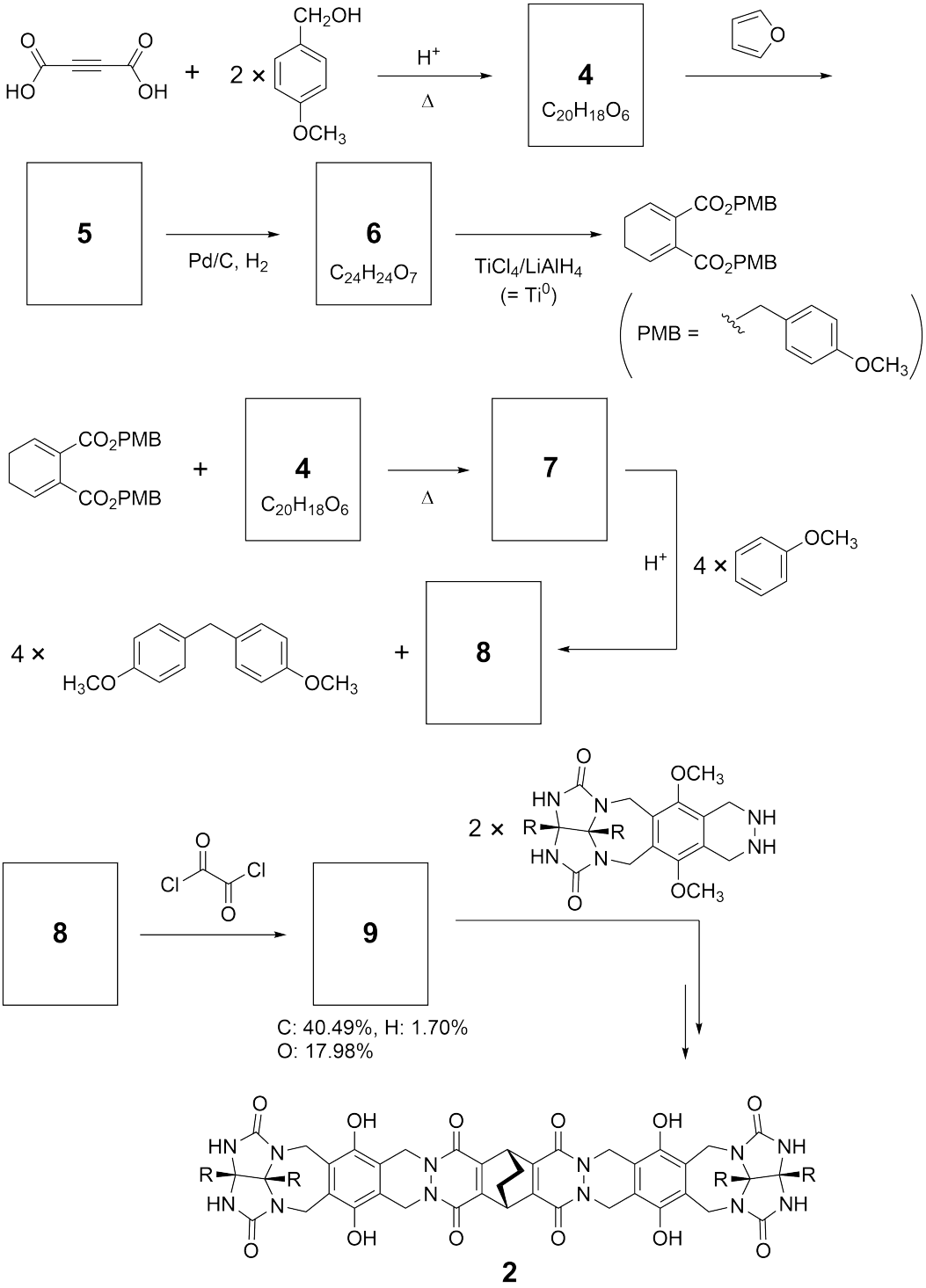


3

Q9-2

Japanese (Japan)

化合物 **2** の合成経路が以下に示されている。化合物 **9** の元素組成 (質量%)：C; 40.49%, H; 1.70%, O; 17.98%.



A.1	化合物 **4**–**9** の構造を**描け**。立体化学は無視してよい。また，上のスキームに示したように，p-メトキシベンジル基は完全な構造を描くのではなく”PMB”と書くこと。	13pt

化合物 **1** の質量スペクトルにおいては，**1** の二量体（$\mathbf{1}_2$）に対応するイオンピークが明確に観測されたが，化合物 **3** のスペクトルにおいては，$\mathbf{3}_2$ に対応するイオンピークは観測されなかった。$\mathbf{1}_2$ の溶液の ^{1}H NMR スペクトルにおいては，**1** の全ての NH プロトンは化学的に等価であり，その化学シフトは **3** の NH プロトンとは大きく異なっていた。これらのデータは，**1** の NH 部位ともう一つの分子 **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している。

A.2	分子 **1** に存在する原子 **X** として適切なもの全てを**〇で囲め**。	2pt

A.3	二量体カプセル ($\mathbf{1}_2$) における水素結合の数を**書け**。	2pt

1 の二量体カプセル（$\mathbf{1}_2$）は内部に空洞をもち，そこには適切な小分子 **Z** がカプセル化されている。この現象は，次の式で表される。

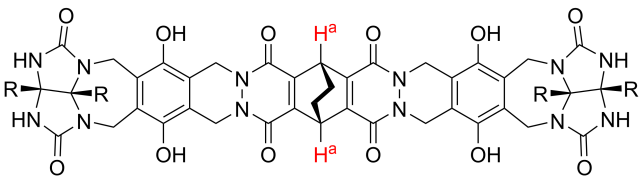
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

$\mathbf{1}_2$ の内部への **Z** のカプセル化の平衡定数は，次式で表される。

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

カプセルへの分子のカプセル化は，NMR スペクトルによって観測することができた。たとえば、C_6D_6 中の$\mathbf{1}_2$ は ^{1}H NMR スペクトルにおいて，CH_4 添加の前後で異なるシグナルを示した。

化合物 **2** は，堅くより大きなカプセル ($\mathbf{2}_2$) を形成した。$\mathbf{2}_2$ の ^{1}H NMR スペクトルを C_6D_6, C_6D_5F および C_6D_6/C_6D_5F 混合溶媒において，溶媒以外の条件は一定に保って測定した。これらの溶媒における **2** の H^a プロトンの化学シフトを，以下に示す。**2** の H^a プロトンに対応するシグナルは，ここに示す以外には観測されなかった。カプセルの内部は，常に可能な最大数の溶媒分子によって満たされており，また，それぞれのシグナルは，内部が溶媒分子で満たされたカプセルの一つの化学種に対応しているものと仮定する。



2

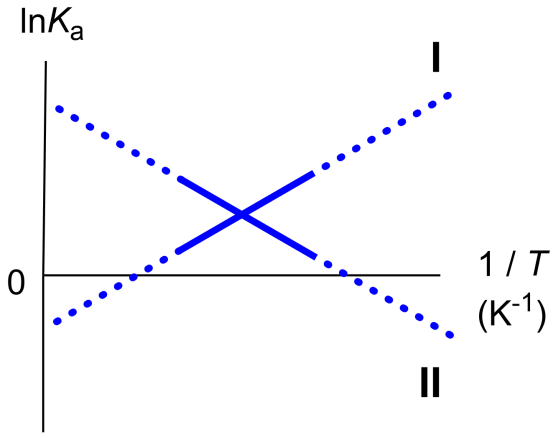
溶媒	H^a の化学シフト δ (ppm)
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

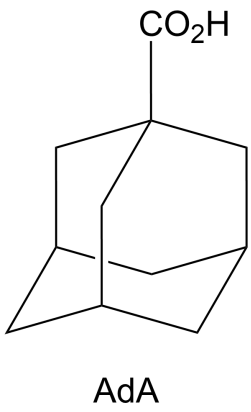
A.4 それぞれのH^a シグナルに対応する $\mathbf{2}_2$ がカプセル化している C_6D_6 と C_6D_5F の分子の数を**決定せよ**。 3pt

C_6D_6 中での ^{1}H NMR 測定の結果，$\mathbf{2}_2$ が 1 分子の 1-アダマンタンカルボン酸（AdA）をカプセル化することがわかり，次式で表される会合定数 (K_a) がさまざまな温度で測定された。この式において，solvent@$\mathbf{2}_2$ は一つあるいはそれ以上の溶媒分子をカプセル化している $\mathbf{2}_2$ の化学種を表している。

$$K_a = \frac{[\mathrm{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathrm{solvent@}\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

同様に，C_6D_6 溶液中での $\mathbf{1}_2$ による CH_4 のカプセル化の K_a 値（式 (2)）も，さまざまな温度で，^{1}H NMR 測定によって求められた。この 2 つの系で得られた K_a 値のプロット（$\ln K_a$ vs $1/T$）を次に示す。





$\mathbf{1}_2$ には C_6D_6 分子はカプセル化されない。直線 II においては，エントロピー変化（ΔS）は（1）であり，エンタルピー変化（ΔH）は（2）である。このことは，カプセル化の駆動力が（3）であることを示している。したがって，直線 I は（4）に，直線 II は（5）に対応している。

A.5 上の文章の空欄（1）–（5）に入る適切な選択肢を，下表の A, B からそれぞれ**選べ**。 3pt

	A	B
(1)	正	負
(2)	正	負
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ と CH_4	$\mathbf{2}_2$ と AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ と CH_4	$\mathbf{2}_2$ と AdA

A9-1

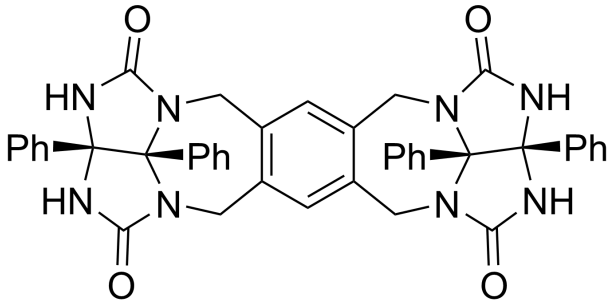
Japanese (Japan)

カプセルにも好みがある

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

H^a の化学シフト δ (ppm)	C_6D_6 分子の数	C_6D_5F 分子の数
4.60		
4.71		
4.82		

A.5 (3 pt)

(1) : (2) : (3) :

(4) : (5) :