



# 第 48 回国際化学 オリンピック

## 理論問題

2016 年 7 月 28 日  
ジョージア, トビリシ

---

# 注意事項

- 解答開始 (START) の合図の前に始めてはいけない。全ての問題を解くのに与えられた時間は5時間である。
- 提供されたペンと電卓のみを使用せよ。
- 理論問題の問題冊子は28ページ、解答冊子は33ページである。
- 解答冊子の全ページに各自の番号が書かれていることを確認すること。
- 同じ問題文が問題冊子と解答冊子の両方に記載されている。
- 解答は全て解答冊子の所定の枠内に記載すること。それ以外の箇所にある記述は採点対象外である。メモ用紙が必要な場合には、問題冊子のページの裏面を用いよ。
- 解答欄に「算出過程」と書いてあるときには、解答のほかに算出過程も省略せずに全て記入すること。複雑な質問に対して正しい最終結果だけを書いたとしても、点数は与えられない。
- トイレに行きたいときには手をあげよ。
- 解答を終わったら解答冊子を封筒に入れ（封はしない）、そのまま机の上に置いておくこと。
- 問題冊子は持ち帰ってもよい。
- 解答やめ (STOP) の合図があったら、すぐに解答をやめること。やめの合図があったにも関わらず解答をやめない場合には理論問題に点数を与えない。
- 監督者の許可なしに座席を離れてはいけない。
- 確認が必要なときに限り、監督者に申し出て英語公式版 (The official English version) を見ることができる。
- 化学反応式で解答するときは、原子数と電荷がつり合った化学反応式で解答すること。
- 解答に必要な定数と公式は次のページに記載してある。

# 定数と公式

アボガドロ定数:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	セルシウス温度目盛 の 0 °C:	273.15 K
気体定数:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	ファラデー定数:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
理想気体の状態方程式:	$pV = nRT$	ギブズエネルギー:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{cell}^\circ$		水のイオン積: (298.15 K で)	$K_w = 10^{-14}$
ネルンスト式:	$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^\circ + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$ または $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \log Q$		
ランベルト-ベールの法則:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$		

全問題で、すべての気体は理想気体であるとせよ。

## 元素の周期表（相対原子質量付き）

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

# 問題 1

# 全体の 5 %

(注意) 化学反応式は反応前後で原子数と電荷が保存されたものとして書くこと。

三フッ化窒素は、フッ化アンモニウムとフッ化水素を混ぜたものを熔融電気分解することにより初めてつくられた化合物で、極めて安定である。

- 1.1. 三フッ化窒素は、陰極、陽極のどちらで生じるか。さらに、 $\text{NF}_3$ が生成する電極で起きる反応を半反応式で書け。

興味深いことに、近い構造を持つフルオロアミン( $\text{NH}_2\text{F}$ )およびジフルオロアミン( $\text{NHF}_2$ )は非常に不安定な物質である。いずれの純物質も爆発的に分解する。この電気分解は、副生成物としてこれらの化合物を生成するため危険である。

- 1.2.  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NHF}_2$ , および  $\text{NH}_2\text{F}$  の中で、凝縮温度が最も低いと予想されるのはどの化合物か。

これら3つの分子の N-F 結合の結合長は、それぞれ 136, 140, 142 pm のいずれかである。結合長の違いは、原子の部分電荷を考慮に入れた単純な静電モデルにより説明することができる。

- 1.3. これら3つの分子の N-F 結合の結合長(136, 140, 142 pm のいずれか)を解答欄に書け。

KF の液体 HF 溶液中に  $\text{NHF}_2$  ガスを吹き込むことにより、窒素原子とフッ素原子のみからなる化合物が、2つの幾何異性体の混合物として得られる。

- 1.4. その窒素原子とフッ素原子のみからなる化合物がどのように生成するか、化学反応式を書け。

テトラフルオロアンモニウムイオン( $\text{NF}_4^+$ )およびその塩は、適切な試薬の存在下、 $\text{NF}_3$  とフッ素分子から得ることができる。

- 1.5. この反応に用いる適切な試薬を考え、その適切な試薬を含めた化学反応式を書け。

---

$\text{NF}_4^+$ イオンは、多くのアニオン（陰イオン）と安定な塩を形成する。しかし、 $\text{NF}_4^+$ イオンは水に対し非常に敏感であり、加水分解により  $\text{NF}_3$  と  $\text{O}_2$  となる。興味深いことに、この加水分解において、 $\text{NF}_3$  は常に定量的に生成するものの、副反応が起こるため、酸素の生成量は予想されるよりも少なくなることが多い。

- 1.6. まず、 $\text{NF}_4^+$ イオンの加水分解を表す化学反応式を書け。ただし副反応が起きることは考えなくてよい。次に、酸素の生成量が理論的に予想される  $\text{O}_2$  と  $\text{NF}_3$  のモル比よりも少なくなる原因となる副反応を表す化学反応式を書け。

テトラフルオロアンモニウム塩は、加熱することにより  $\text{NF}_3$  や  $\text{F}_2$  を放出する。そのため、ロケット用固体燃料への応用を目指した研究が進められている。ここに、あるテトラフルオロアンモニウム塩が存在する。このテトラフルオロアンモニウム塩のフッ素含有割合は質量パーセントで 65.6% である。加熱することによりその塩のフッ素成分はすべて  $\text{NF}_3$  および  $\text{F}_2$  として放出される。その際の  $\text{NF}_3$  と  $\text{F}_2$  の生成割合はモル比で 1:2.5 である。

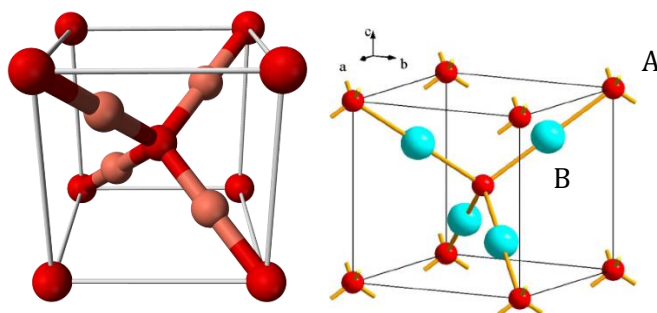
- 1.7. この塩の化学式を書け。

## 問題 2

## 全体の 8%

(注意) 化学反応式は反応前後で原子数と電荷が保存されたものとして書くこと。

固体電子工学で最初に使われた材料の一つが赤色の酸化銅(I)である。しかし今日、この物質には毒性がなくて安い太陽電池の材料として使える可能性があるため、新たに興味もたれている。



上の 2 つの図は  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶の立方体型の単位格子を示している。この構造の格子定数は  $427.0 \text{ pm}$  である。

2.1.1. 銅は A と B どちらの原子か。推論の根拠も示せ。

原子 A だけをとりにあげたときの構造は次のどれか。原子 B だけをとりにあげたときの構造は次のどれか。原子 A と原子 B のそれぞれについて解答用紙の適切な基本構造の欄に○をつけよ。

単純立方格子，面心立方格子，体心立方格子，ダイヤモンド型格子

原子 A と原子 B の配位数を計算せよ。

2.1.2. この構造の O-O, Cu-O, Cu-Cu の距離をそれぞれ計算せよ。最も短い距離のものとその値を答えよ。

2.1.3. 純粋な酸化銅(I)の密度を求めよ。

この結晶で普通にみられる格子欠陥は、酸素の格子が変わらずに銅がいくつか欠損したものである。そのような結晶試料の一つを調べたところ、銅原子全体の 0.2% が酸化状態+2 であることがわかった。

2.2. この結晶試料では、正常な銅の位置（格子点）のうち何パーセントが空になっているか。

この結晶の実測の組成式を  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  とすると  $x$ はいくらか。

酸化銅(I)は水そのものには溶けず、乾燥空気中でも安定である。しかし、水分を含む空気中では、水分が触媒となり反応する（反応 1）。

酸化銅(I)を希硫酸に溶かすと、気体を発生することなく、沈殿を含む青い溶液ができる（反応 2）。熱濃硫酸を使うと固体を残さずに溶け、臭いのする気体が発生する（反応 3）。反応 2 でできた沈殿を熱濃硫酸に溶かしても同じ気体が発生する。

2.3. 反応 1~3 の化学反応式を書け。

酸化銅(I)はいろいろな方法でつくることができる。半導体の  $\text{Cu}_2\text{O}$  を合成するのによく使われる方法が、銅を空気中で熱する方法である。純酸素雰囲気中では、銅を含む 3 つの化学種 ( $\text{Cu}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{CuO}(\text{s})$ ) は互いに変換する可能性がある。

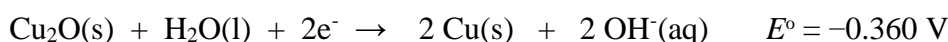
圧力  $10^5 \text{ Pa}$  での生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  とエントロピー  $S^\circ$  を表に示した。これらの値は温度に依存しないとして以下に答えよ。

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{s})$	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
$\text{CuO}(\text{s})$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-170	180

2.4. 銅とその酸化物 ( $\text{CuO}(\text{s})$  と  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ) が圧力  $10^5 \text{ Pa}$  の酸素雰囲気中にあるとき、温度 500~1500 K の範囲で熱力学的に安定に存在する物質それぞれについて、その安定な温度範囲を求めよ。

温度 298 K での主要なデータを次に挙げてある。以下の計算にはこの値を用いよ。

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$





---

$\text{Cu}_2\text{O}$  を製造する一つの方法は、銅を陽極で酸化することである。塩基性水溶液（ $\text{NaOH}$  などの溶液）を、陰極を白金、陽極を銅として電気分解すると、陽極上に酸化銅(I)が生成する。

**2.5.**  $\text{NaOH}$  水溶液中で、陰極を白金とし、陽極を銅として陽極上に  $\text{Cu}_2\text{O}$  を製造するときに、陰極と陽極それぞれで起こる電極反応の半反応式を書け。

もう一つの方法は、銅(II)イオンの溶液中での電解還元である。

**2.6.1.** 酸性水溶液中での電気分解で、陰極に  $\text{Cu}_2\text{O}$  ができる電極反応の半反応式を書け。

両極に白金電極を用いて電気分解するとき、 $\text{Cu}^{2+}$ の濃度が  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  である溶液を使うとする。

**2.6.2.** 銅(II)濃度を  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  にするためには溶液の pH をどこまで上げることができるか。その上限を求めよ。

pH が小さすぎると、還元の際に酸化銅(I)ではなく金属銅ができてしまう。

**2.6.3.**  $\text{Cu}^{2+}$ の濃度  $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  の水溶液から陰極還元で  $\text{Cu}_2\text{O}$  をつくるためには、溶液の pH をどこまで下げることができるか。その下限を求めよ。

## 問題 3

## 全体の 9%

(注意) 化学反応式は反応前後で原子数と電荷が保存されたものとして書くこと。

ジョージアは土壌や水にヨウ素分が少ない地域にあるため、ヨウ素不足はジョージアでは特に深刻な問題である。食用塩に少量のヨウ素分を添加すれば、安価でかつ効率的にヨウ素不足を防ぐことができる。そのため、食塩中のヨウ素の定量法は重要である。ジョージアの現在の規定では、ヨウ素強化食塩にはヨウ素分が 25~55 ppm 含まれていなくてはならない。ただし、1 kg の食塩中に 1 mg のヨウ素原子が含まれているときのヨウ素含有量を 1 ppm とする。

ほとんどの場合、ヨウ素強化食塩にはヨウ素酸カリウム( $\text{KIO}_3$ )が用いられている。食塩中のヨウ素酸イオンはヨウ素滴定で定量できる。典型的な手順として、10.000 g のヨウ素強化食塩試料を  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の塩酸に溶解し、1.0 g のヨウ化カリウムを添加した。この溶液を、デンプンを指示薬として  $0.00235 \text{ mol/dm}^3$  のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、滴定量は  $7.50 \text{ cm}^3$  であった。

- 3.1.1. 酸性水溶液中でヨウ素酸イオンが過剰のヨウ化物イオンと反応するときのイオン反応式を書け。
- 3.1.2. チオ硫酸イオンで滴定したときに起こる反応のイオン反応式を書け。
- 3.1.3. この食塩試料中のヨウ素含有量を ppm の単位で計算せよ。

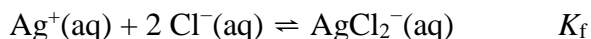
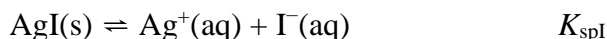
ヨウ素酸塩ほど一般的ではないが、ヨウ化カリウムもヨウ素強化食塩に用いられている。この場合、ヨウ素滴定による定量は容易ではない。

塩化物イオン共存下でのヨウ化物イオンの定量には、電位差滴定法を用いることもできる。しかしこの方法も、塩化物イオンが大過剰の場合には、あまり正確ではない。

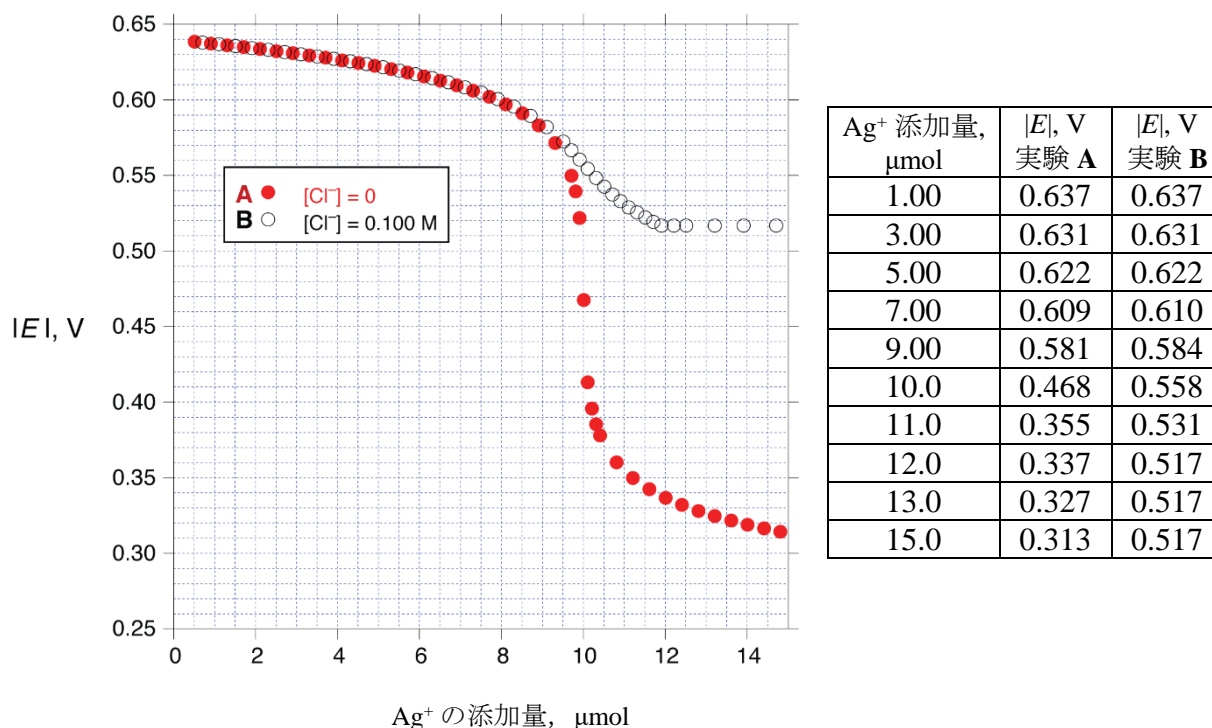
電位差滴定法では、ヨウ化物イオンと塩化物イオンを含む分析対象溶液に銀線を浸し、銀イオンを含む溶液を滴下する。銀線の電位は、参照電極である  $1.000 \text{ mol/dm}^3$  の  $\text{AgNO}_3$  水溶液中の銀線を基準とした相対値で測定する。測定された電位の符号は負であり、以下ではこの電位を絶対値で記す。分析対象溶液の温度は  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、体積は  $1.000 \text{ dm}^3$  であり、銀イオンを含む溶液の滴下によって体積は変化しないと仮定してよい。

この実験の結果は、 $\text{AgI(s)}$  と  $\text{AgCl(s)}$  の溶解度積 (それぞれ  $K_{\text{spI}}$ ,  $K_{\text{spCl}}$  とする) および  $\text{AgCl}_2^-$  の錯生成定数  $K_f$  で決まる。(ヨウ素もまた銀イオンと錯形成するが、今回

の実験ではヨウ化物イオンの濃度が十分に低いため、ヨウ化物イオンの錯形成は無視できる。)



二種類の試料溶液に対して、加えた銀イオンの物質量の関数として電位を測定する実験を行った。その結果を以下に示す。実験 A (●) では  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  のヨウ化物イオンを含み塩化物イオンを含まない試料溶液  $1.000 \text{ dm}^3$  を用い、実験 B (○) では  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  のヨウ化物イオンと  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$  の塩化物イオンを共に含む溶液  $1.000 \text{ dm}^3$  を用いた。



- 3.2.1.** 実験のデータ点から適切なものを選び、それを用いて AgI の溶解度積  $K_{\text{spI}}$  の値を計算せよ。
- 3.2.2.** 実験のデータ点から適切なものを選び、それを用いて AgCl の溶解度積  $K_{\text{spCl}}$  の値を計算せよ。
- 3.2.3.** 実験のデータ点から適切なものを選び、それを用いて  $K_f$  の値を計算せよ。この計算では  $K_{\text{spI}}$  や  $K_{\text{spCl}}$  の値を用いることもある。もし **3.2.1.** や **3.2.2.** でこれらの値を計算できなかった場合には、 $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ 、 $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$  として計算してよい。これらの値を用いることによる減点はされない。

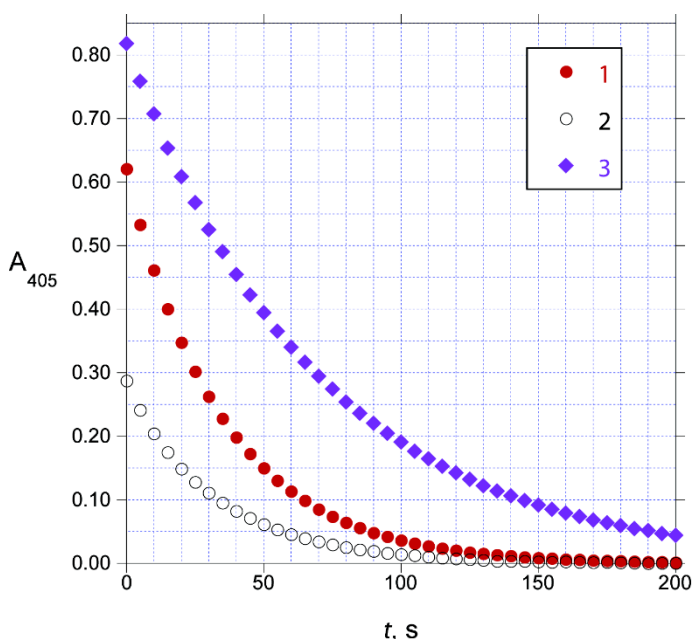
サンデルーコルトフ反応を用いる定量法は、共存する塩化物イオンの妨害を受けないため、より現実的である。この反応は、酸性条件下で Ce(IV)イオンが  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  と反応して Ce(III)イオンを生成する反応であり、その過程でヨウ化物イオンが強い触媒作用を示す。

**3.3.1.** 酸性水溶液中での Ce(IV)イオンと  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  の反応のイオン反応式を書け。さらに、この反応へのヨウ化物イオンの触媒作用を合理的に説明できるような、ヨウ素原子を含む化学種と Ce(IV)イオンとのイオン反応式、およびヨウ素原子を含む化学種と  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  とのイオン反応式を書け。

Ce(IV)イオンと  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  の反応は、405 nm の吸光度  $A_{405}$  を測定することによって追跡できる。Ce(IV)イオンは橙色であり 405 nm の光を強く吸収するが、他の反応物や生成物は無色でありこの波長の光を吸収しない。以下の初期濃度 ( $[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ ,  $[\text{Ce(IV)}]_0$ ,  $[\text{I}^-]_0$ ) で 3 回測定した。溶媒は  $0.50 \text{ mol/dm}^3$  の希硫酸、温度は  $25.0^\circ\text{C}$  である。

測定	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$ , $\text{mol/dm}^3$	$[\text{Ce(IV)}]_0$ , $\text{mol/dm}^3$	$[\text{I}^-]_0$ , $\text{mol/dm}^3$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \times 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \times 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \times 10^{-7}$

試料セル中で溶液を混合することによって反応を開始した。反応開始と吸光度の測定開始の間には若干の時間のずれがあり、その長さは測定によって異なる。吸光度測定開始時を時刻  $t = 0 \text{ s}$  とする。得られたデータを以下に示す。



この実験条件( $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,

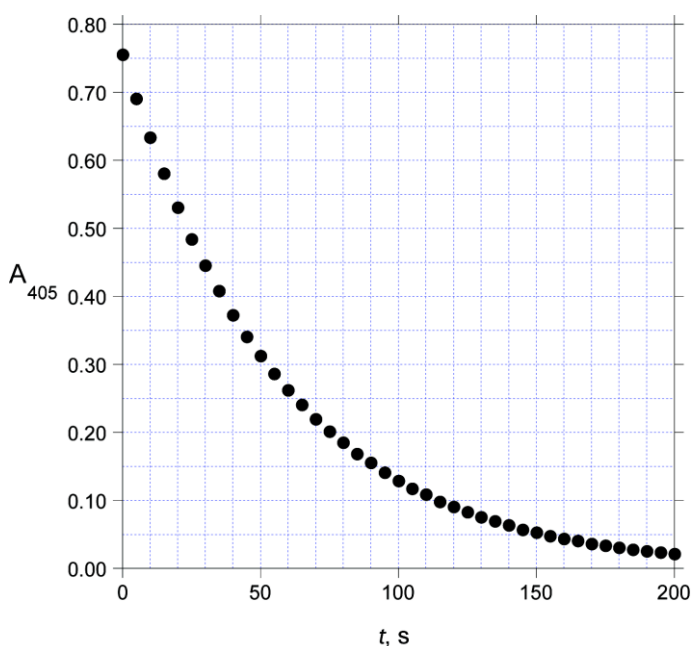
$t, \text{s}$	$A_{405}$ 測定 1	$A_{405}$ 測定 2	$A_{405}$ 測定 3
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

$25.0^\circ\text{C}$ )では、反応速度は以下の式で表すことができる。

$$\text{反応速度} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p \quad m, n, p \text{ は整数}$$

3.3.2.  $m, n, p$  の値を決定し,  $k$  の値を計算せよ ( $k$  の単位を明記すること)。

1.000 g のヨウ素強化食塩試料を水に溶解し, 全量を  $10.00 \text{ cm}^3$  とした。①この溶液  $0.0500 \text{ cm}^3$ , ②  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  希硫酸に  $0.025 \text{ mol/dm}^3$  となるように  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  を溶解させた溶液  $1.000 \text{ cm}^3$ , ③  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  希硫酸  $0.800 \text{ cm}^3$ , の3つの溶液を混合した。そこに, ④  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  希硫酸に  $0.0120 \text{ mol/dm}^3$  となるように  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  を溶解させた溶液  $0.200 \text{ cm}^3$ , を加え,  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$  において  $405 \text{ nm}$  の吸光度を時間の関数として測定した。



3.3.3. この試料食塩中のヨウ素含有量を ppm の単位で計算せよ。

## 問題 4

## 全体の 8%

### 反応速度研究の水処理への応用

産業廃水は水質汚染の主な原因であり、廃水処理プロセスの設計のため、実験室レベルでの反応速度研究が行われている。1,4-ジオキサン( $C_4H_8O_2$ 、以後ジオキサンと記す)は溶媒や反応副生成物として産業的に排出される深刻な水質汚染物質である。ペルオキシ二硫酸、オゾンや過酸化水素のような酸化物を使えば、ジオキサンを酸化して無害な化合物に変換することができる。

以下のデータは、温度 303.15 K でペルオキシ二硫酸カリウム( $K_2S_2O_8$ )を酸化剤、 $AgNO_3$ を触媒としてジオキサンを酸化した反応速度研究の結果である。未反応のペルオキシ二硫酸濃度を評価することで反応を追跡した。この研究で用いた  $AgNO_3$ 濃度は  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$  である。

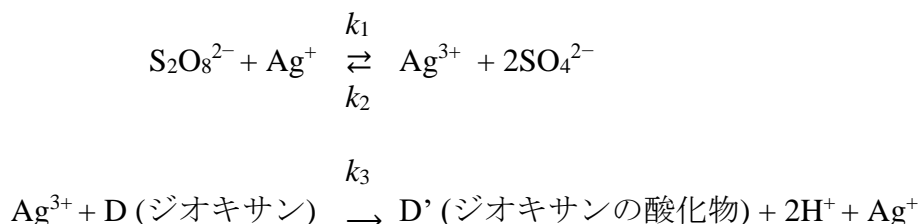
測定	ジオキサン $\text{mmol dm}^{-3}$	$K_2S_2O_8$ $\text{mmol dm}^{-3}$	初期反応速度 $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \times 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \times 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \times 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \times 10^{-2}$

多くの国では、飲用水中のジオキサン濃度の許容上限は  $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$  である。

$40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$  のジオキサンを含む水試料がある。1 mol のジオキサンを酸化するために 1 mol のペルオキシ二硫酸が必要であると仮定せよ。 $AgNO_3$ 濃度は  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$  である。

**4.1.1.**  $K_2S_2O_8$ の初期濃度が  $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、ジオキサン濃度を許容範囲に収めるために 303.15 K での酸化処理に必要な時間を分の単位で計算せよ。上記の実験データから導かれた速度則が本問題の条件にも適用できると仮定してよい。

ジオキサンのペルオキシ二硫酸による酸化には、様々な機構が提案されている。ミスラとゴーシュが 1963 年に提案した機構は以下の通りである。



4.1.2. Ag(III)濃度に対して定常状態近似を用いて、ジオキサンの酸化に対する速度式を導け。

4.1.3. 以下の記述のうち正しいものを全て選べ。

A) 4.1.2 で与えられた機構に基づく速度式は、ジオキサン濃度が非常に高いとき 4.1.1.の実験結果と矛盾しない。

B) 4.1.2 で与えられた機構に基づく速度式は、ジオキサン濃度が非常に低いとき 4.1.1.の実験結果と矛盾しない。

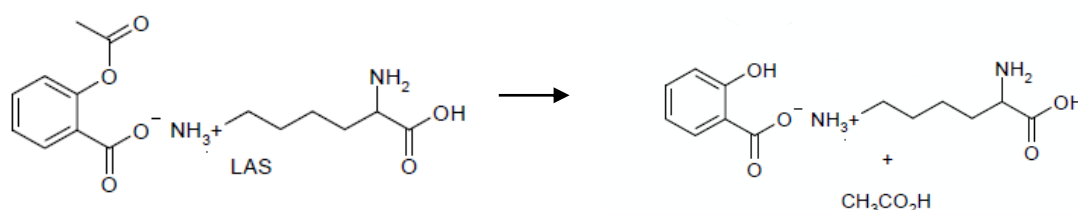
C) ジオキサン濃度が非常に高いとき、見かけの速度定数の単位は  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  である。

D) ジオキサン濃度が非常に低いとき、見かけの速度定数の単位は  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  である。

### 医薬品の分解 - 反応速度研究による概観

医薬品の保存期限を決定するために反応速度研究は重要である。医薬品の保存期限にはいくつかの化学反応が関与し、これらの反応の速度は pH, 温度, 湿度などの条件に依存する。

アセチルサリチル酸リシン(LAS)はアスペジックの商標で、痛み止めや抗炎症剤として処方されている。LAS は加水分解するとサリチル酸リシンと酢酸を生じる。



LAS の加水分解には三つの反応経路がある。(a)酸触媒, (b)無触媒, (c)塩基触媒である。

時刻  $t$  における LAS 濃度を  $[\text{LAS}]$  と書くと、加水分解の全反応速度式は以下のように書ける。

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_0[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

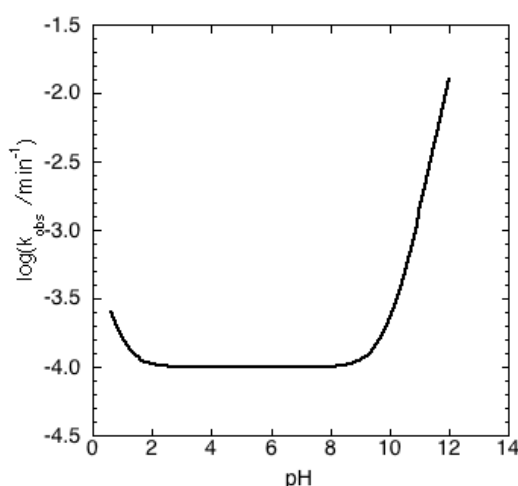
ここで、 $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$  はそれぞれ、酸触媒、無触媒、塩基触媒経路での加水分解の速度定数である。全反応速度定数を以下のように定義する。

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1.  $k_{\text{obs}}$  を  $k_{\text{H}}$ ,  $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$  と  $[\text{H}^+]$  を用いて書け。

LAS の加水分解を 298.15 K で 0.50~13.0 の様々な pH のもとで行った。LAS の濃度は十分に低いため、反応の間に溶液の pH は変化しないと考えるよい。

以下のグラフは LAS の加水分解反応の速度定数の pH 依存性である。



4.2.2. 以下の記述のうち正しいものを全て選べ。

- A) pH = 12 では  $k_{\text{obs}} \cong k_0$  である。
- B) pH = 5.0 では  $k_{\text{obs}} \cong k_0$  である。
- C) pH が 0.50 から 1.0 まで変化すると、反応速度は増加する。
- D) pH が 10 から 12 まで変化すると、反応速度は増加する。

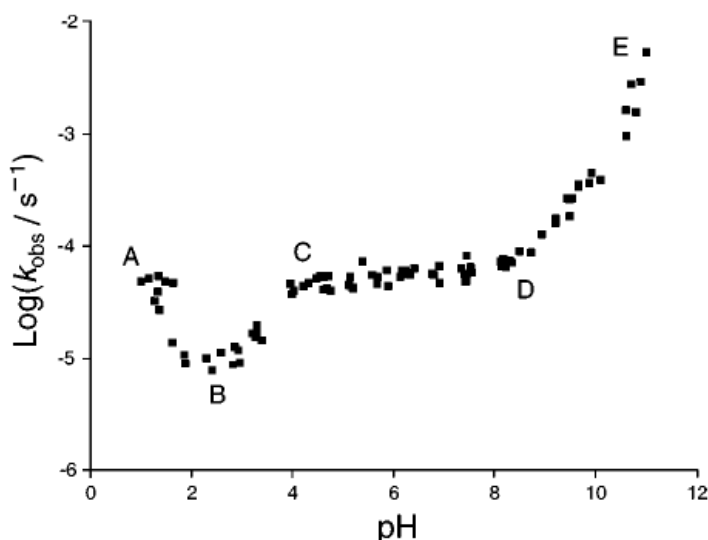
4.2.3. 図と以下のデータを用いて、 $k_0$ ,  $k_{\text{OH}}$ ,  $k_{\text{H}}$  を計算せよ。単位を明記すること。

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

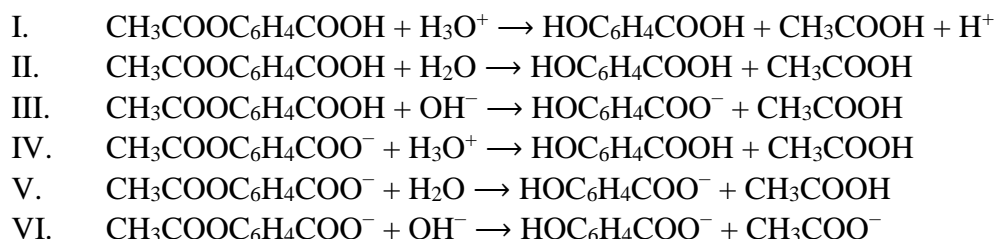


アセチルサリチル酸は、一般的にはアスピリンとして知られており、熱や痛み、炎症を抑えるためによく用いられている薬である。LAS と同様に、アスピリンの加水分解も、反応経路は pH によって変わる。333.15 K でのアスピリンの加水分解の反応速度の pH 依存性を以下に示す。

(訳注：4.2.1.~4.2.3.の LAS と 4.3.1.~4.3.2.のアスピリンで、加水分解反応の pH 依存性として形状の異なるプロファイルが示されており、反応機構も異なるものが提示されているが、問題解答に当たっては LAS とアスピリンは違うものと考えよ。)



以下の I~VI に、アスピリンの加水分解反応経路として考えうるものを示す。pH に依存して、このうち一つもしくは複数のものが支配的となる。



4.3.1. pH と反応速度の関係のグラフおよび上記の反応経路によると、以下の記述のうちでどれが正しいか。該当するものを全て選べ。(アスピリンの  $\text{pK}_a$  は 333.15 K で 3.57 である)

- a) C-D の領域では反応 IV が支配的である。
- b) C-D の領域では反応 V が支配的である。
- c) D-E の領域では反応 VI が支配的である。
- d) A-B の領域では反応 II が支配的である。

加水分解反応の  $k_{\text{obs}}$  と pH の関係のグラフからは、ある pH で  $k_{\text{obs}}$  が最小となることが分かる。290.15 K で、反応 I, II, III の反応速度定数が以下のように決定されたとする。

$k_{\text{H}}$ (反応 I)	$k_0$ (反応 II)	$k_{\text{OH}}$ (反応 III)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

290.15 K での水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14}$  である。

**4.3.2.** 最小点は pH が低い領域にあり、アスピリンはほとんどプロトン化された状態にあるため、反応 I~III のみが起こっていると仮定する。この仮定の下で、最小点の pH の値を計算せよ。

## 問題 5

## 全体の 8%

5500 年前、古代エジプトにおいて、人類はどうすれば青い顔料が合成できるのかを初めて学んだ。現在、この顔料はエジプト青として知られている。その約 2000 年後、古代中国において、別の青い顔料が広く使われ、これは現在では漢青と呼ばれている。これら 2 つの顔料は構造がよく似ているが元素組成は異なっている。

いずれの顔料でも、その当時の調製法を現代の実験室で容易に再現することができる。

以下、この問題に登場する全ての化合物は、たとえ鉱物でも純粋な無機化合物であり、生成物は定量的に得られるとしよう。

エジプト青を製造するために、10.0 g の鉱物 **A** を 21.7 g の  $\text{SiO}_2$  および 9.05 g の鉱物 **B** と 800–900 °C で長時間加熱した。2 種類の気体が発生し、生成した混合気体の体積は 850 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $16.7 \text{ dm}^3$  であった。このとき顔料は 34.0 g 得られ、気体と顔料以外の生成物はなかった。圧力を保って混合気体を冷却すると、2 つの成分のうち一方の成分が凝縮した。気体成分をさらに 0 °C まで冷却すると、気体の体積は  $3.04 \text{ dm}^3$  となった。

**5.1.1.** **A** を **B** と  $\text{SiO}_2$  と加熱したときに生成する気体全体の質量を求めよ。

**5.1.2.** この混合気体に含まれる各化合物の物質量を求めよ。

鉱物 **B** を加えずに、10.0 g の鉱物 **A** を 21.7 g の  $\text{SiO}_2$  と加熱したところ、 $8.34 \text{ dm}^3$  の気体が生成した（測定は 850 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で行った）。鉱物 **A** に含まれる金属元素は一種類だけである。

**5.1.3.** 鉱物 **B** のモル質量（式量）を計算し、化学式を決定せよ。ただし、鉱物 **B** は水に不溶のイオン性固体で、結晶水を含まない。

漢青を得るには、鉱物 **B** の代わりに、鉱物 **C** を 17.8 g 使う。鉱物 **A** と  $\text{SiO}_2$  の量はエジプト青を調製したときと同じだが、反応はより高温で行う。顔料以外には、エジプト青を調製したときと全く同じ気体生成物が全く同じ量生成する。

**5.1.4.** 鉱物 **C** の化学式を決定せよ。

**5.1.5.** エジプト青と漢青の化学式を決定せよ。

**5.1.6.** 鉱物 **A** の化学式を決定せよ。

---

漢青の試料によっては、元素分析をすると、わずかな硫黄が検出されることがある。このことは、このような漢青の試料は、鉍物 C の代わりに、別のよく見られる鉍物を使って製造されたことを示している。

**5.2.1.** 鉍物 C の代わりに使われた鉍物の化学式を提案せよ。

**5.2.2.** 鉍物 C の代わりにこの鉍物を使ったとすると、漢青を調製する温度を下げられるだろうか?

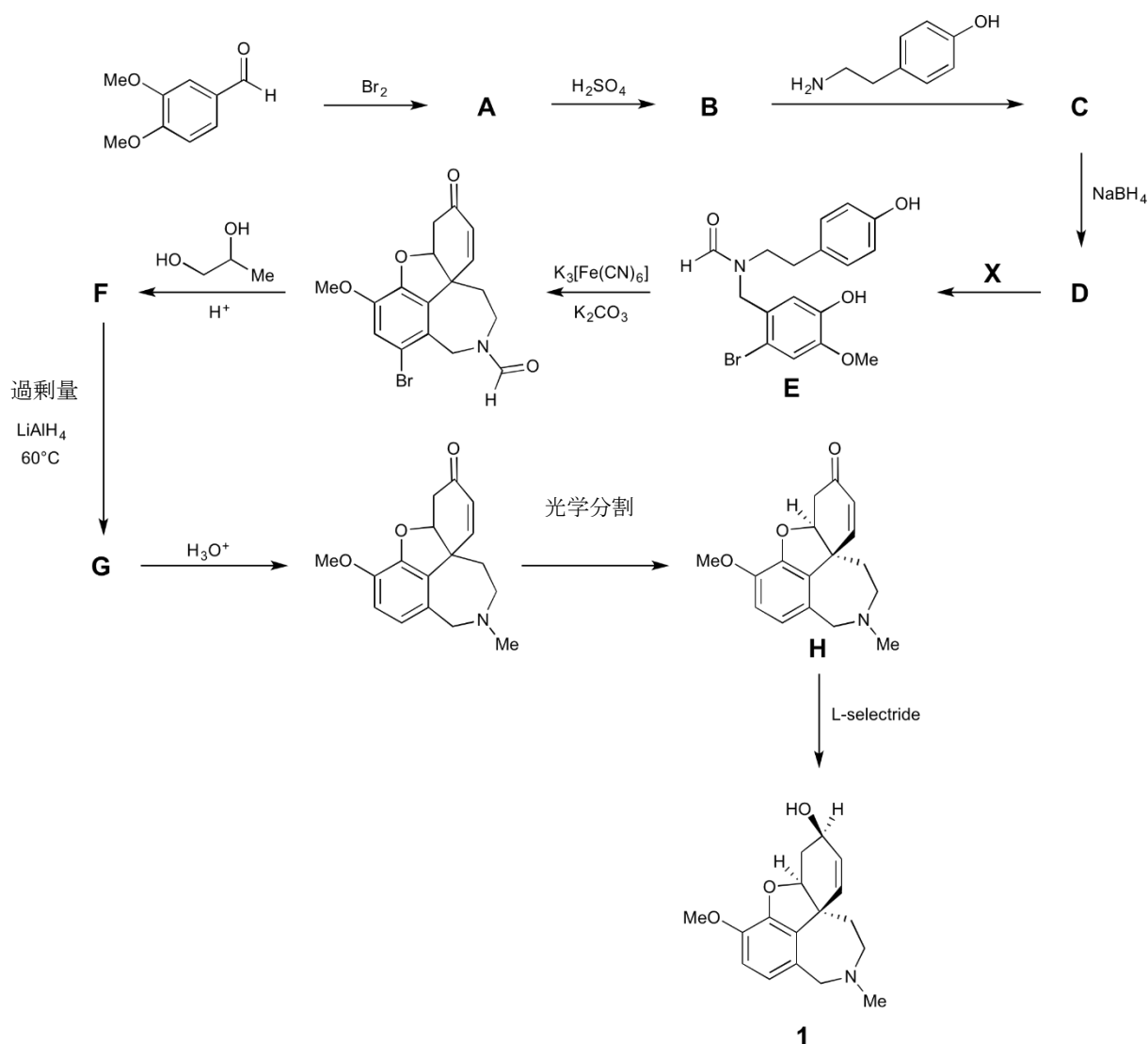
漢青を作るときに、上記の調製法と比べて  $\text{SiO}_2$  の量を減らすと、漢紫と呼ばれる紫色の顔料が得られる。この顔料は、有名な兵馬俑の兵士像の彩色に使われている。

**5.3.** 漢紫を調製する条件下で生成すると考えられ、漢青と色が異なることの原因となっている二元化合物 (2 種類の元素からなる化合物) の化学式を書け。

## 問題 6

## 全体の 7%

アルツハイマー病の根本的な治療法は今なお見つかっていないが、神経の変性を遅らせる医薬品はすでに開発されている。それらアセチルコリンエステラーゼ阻害剤の一つに、ガランタミン **1** がある。この分子は、ジョージア原産のスノードロップという植物から単離することができる。しかしながら、治療に用いる量を全て天然から供給することは難しいため、人工的な合成法が必要である。ガランタミンの工業的生産に用いられている合成法を下図に示す。



合成に関する補足：

- 化合物 **A** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルでは、パラ位の関係にある 2 種類の芳香族プロトンが観測される。
- 化合物 **C** は水に対して不安定であるため、単離せず速やかに  $\text{NaBH}_4$  と反応させて **D** へと変換する。

**6.1.1.** 化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **F** および **G** の構造式を書け。最後の段階における L-selectride を用いた変換反応以外では、どの反応も立体選択的ではない。そのため、答える上で立体化学を明示する必要はない。

**6.1.2.** 化合物 **D** を **E** へと変換するための試薬 **X** として可能な化合物を化学式で 1 つ答えよ。

単離したのち、ある方法を用いて光学分割して得られた物質の旋光度は  $-400^\circ \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$  であった。一方、その物質の純粋なエナンチオマーの旋光度を同じ条件で測定すると  $-415^\circ \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$  であった。

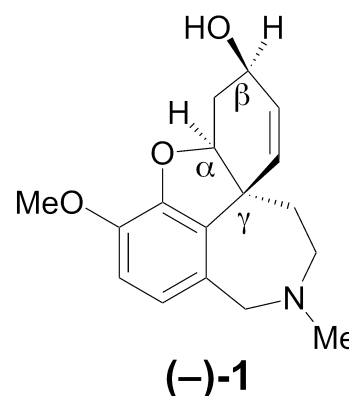
光学純度を示す方法として、エナンチオマー過剰率(ee)がある。この数値は、エナンチオマー混合物における 2 つのエナンチオマーの含有量の差を、全体に対する割合として表したものである。例えば、70%の *R* 体と 30%の *S* 体の混合物の ee は 40% である。

**6.2.1.** 光学分割で得られたこの物質の エナンチオマー過剰率 を答えよ。

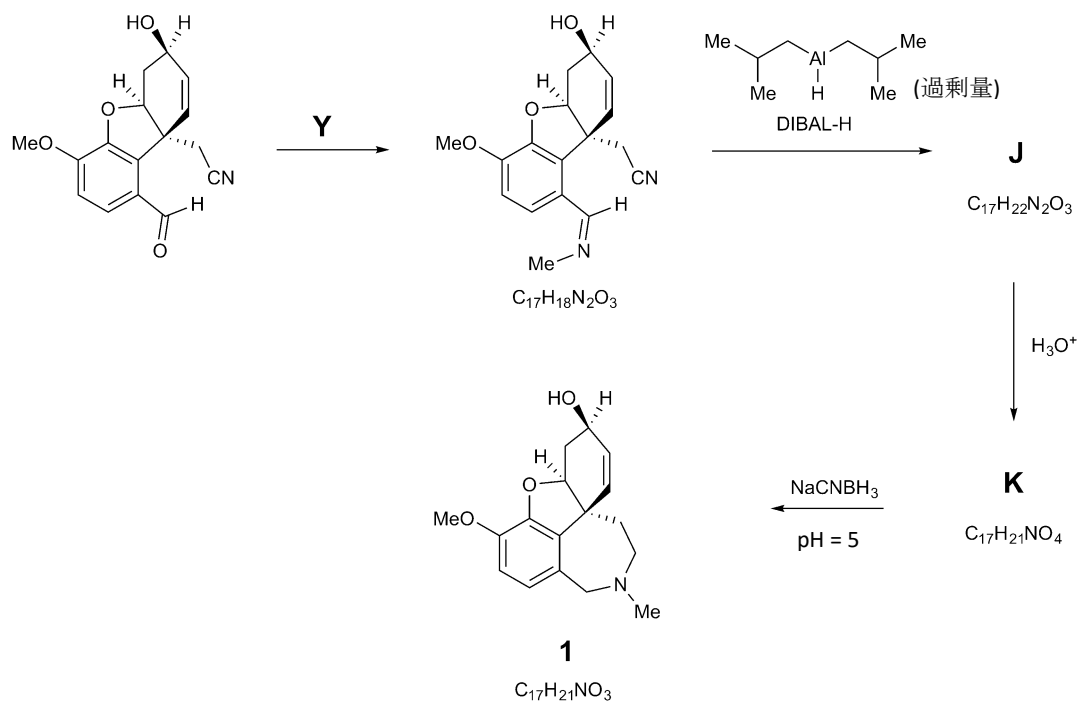
L-selectride は市販されている反応剤であり、最後の反応を立体選択的に進行させている。

**6.2.2.** 化合物(-)-**1** の、( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )で示されている 3 つの不斉中心に対し、それぞれ *R* と *S* を用いて絶対配置を帰属せよ。

**6.2.3.** 化合物 **H** に対して L-selectride と同じ反応を起こし、**1** を与えるような試薬を化学式で一つ答えよ。ただし、立体選択性について考える必要はない。



ガランタミンの他の合成法として、下図に示したように7員環の形成を最後に行うものもある。



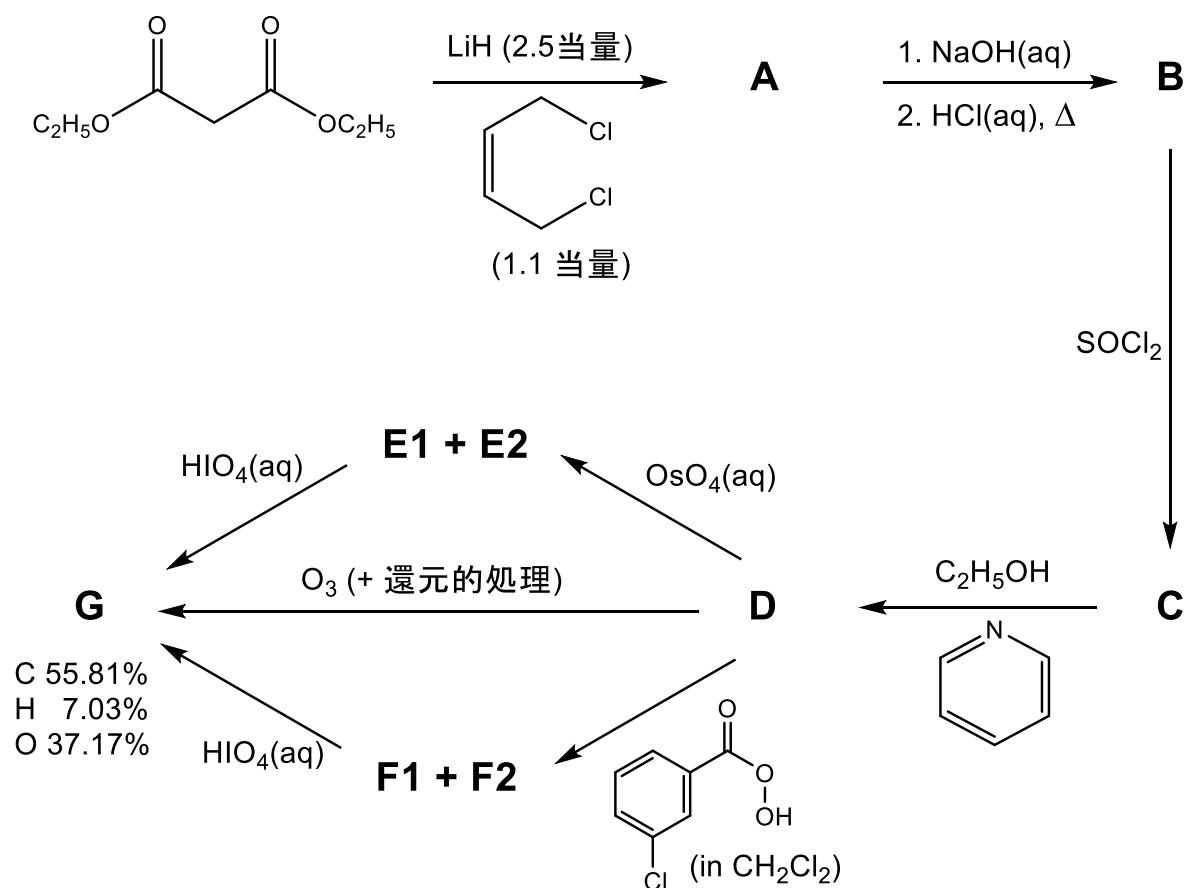
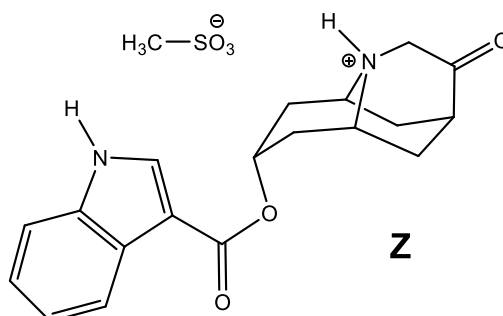
6.3.1. 最初の反応で用いられる化合物 **Y** として適切なものを化学式で答えよ。

6.3.2. 化合物 **J** と **K** の構造式を書け。

# 問題 7

# 全体の 8%

メシル酸ドラセトロン **Z** (右図) は、アンゼメットの名称で市販されている医薬品であり、吐き気を抑えるために利用されている。その合成法の最初の部分を下図に示す。



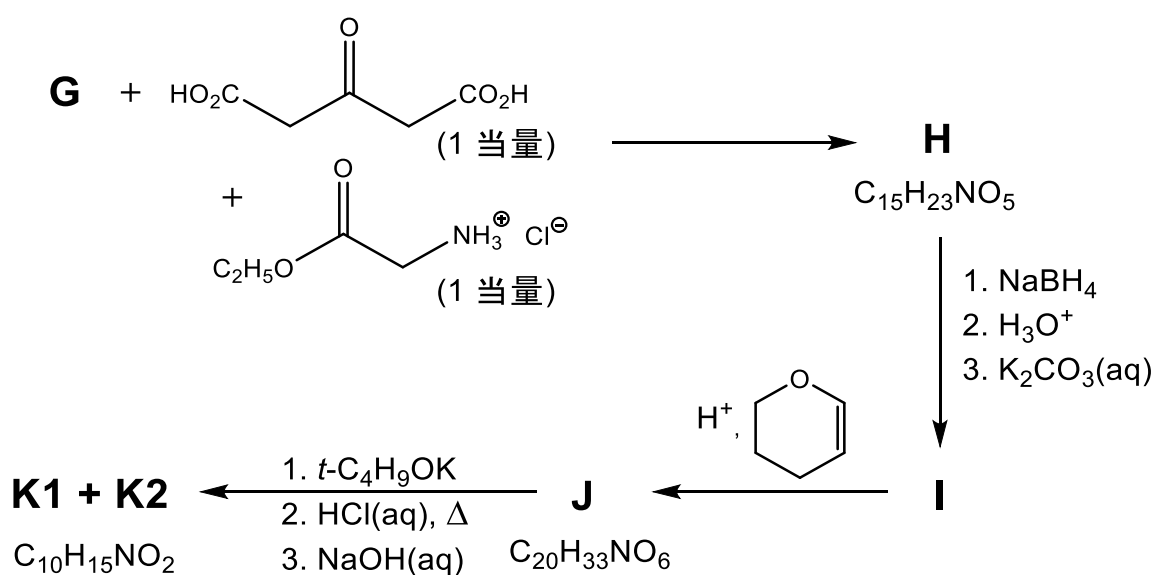
化合物 **A** は炭素、水素および酸素のみからなる環状化合物である。化合物 **G** はアキラルであり、**D** に対するオゾンとの反応とそれに続く還元的処理で直接合成できる。あるいは **D** に対し、 $\text{OsO}_4$  を作用させて得られる **E1** と **E2** や、図中の過酸を作用させて得られる **F1** と **F2** を経由しても **G** を合成することができる。なお、**E1** と **E2** は立体異性体の関係にあり、**F1** と **F2** もまた立体異性体の関係にある。

7.1. 元素分析の値から、化合物 **G** の組成式を計算せよ。

7.2. 化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** および **G** の構造式を書け。



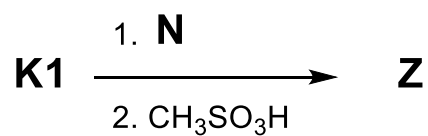
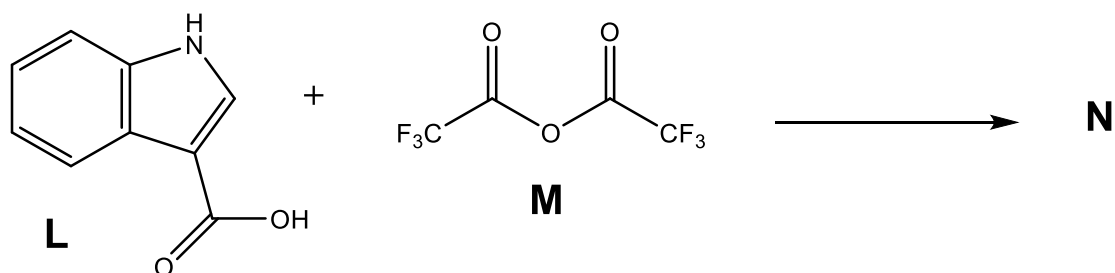
合成の次の段階は化合物 **G** から始める。**G** を緩衝液中で下図の2つの試薬と反応させることにより **H** が生成する (**H** は2種類のジアステレオマー混合物である)。**H** を  $\text{NaBH}_4$  で還元することによりアルコール **I** が得られる (**I** は4種類のジアステレオマー混合物である)。酸性条件下で **I** をジヒドロピランと反応させることで、**J** が生じる (**J** はさらに複雑なジアステレオマー混合物である)。塩基として *tert*-ブトキシカリウムを **J** に作用させたあと酸性条件で加熱し、反応混合物を弱い塩基性条件で抽出することにより、**K** が **K1** と **K2** の2種類のジアステレオマー混合物として得られる。そのうち、**K1** が主生成物である。**K1** と **K2** は分離可能であり、**K1** のみを合成の最終段階に用いる。



7.3.1. 化合物 **H**, **I** および **J** の構造式を書け。ただし、ジアステレオマーを全て挙げる必要はない。

7.3.2. ジアステレオマーである化合物 **K1** と **K2** の構造式を書け。

合成の最終段階では，化合物 **L** と **M** を反応させて **N** を合成する。**N** を **K1** と反応させて得られるアミン化合物を  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  でプロトン化することにより，目的の化合物 **Z** が得られる。

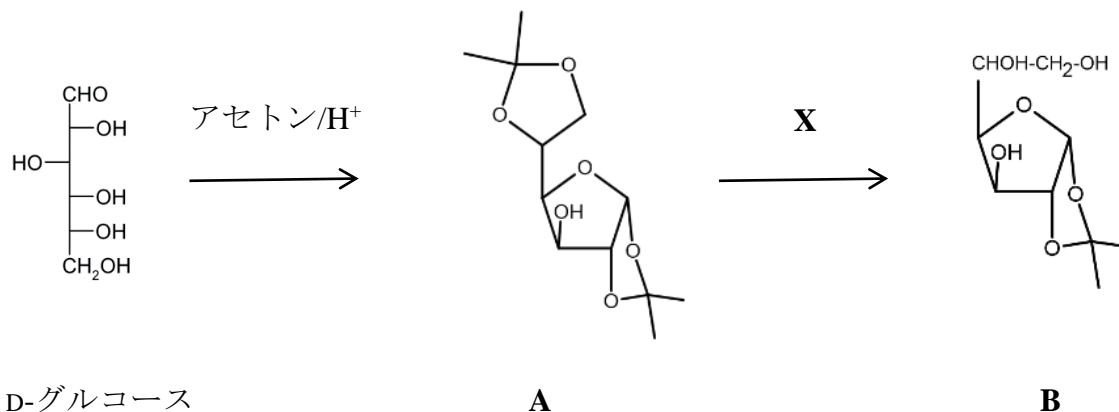


7.4. 化合物 **N** の構造式を書け。

# 問題 8

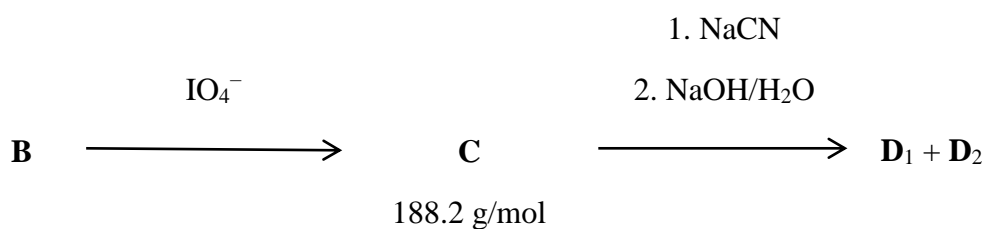
# 全体の 7%

まれな、しかし生物学的に重要な糖の類縁体を、以下に示すように D-グルコースから調製することができる。D-グルコースとアセトンの混合物に数滴の濃硫酸を加え加熱すると、アセトンで 2ヶ所アセタール化された化合物 **A** が生成する。次に **A** を選択的に加水分解すると **B** が得られる。



8.1. 解答用紙の質問に対して選択肢から適切なものを選び。

**B** を  $\text{NaIO}_4$  で処理したところ **C** (分子量 188.2) が得られた。**C** を  $\text{NaCN}$  の水溶液と反応させてから 10%  $\text{NaOH}$  水溶液中で加熱したところ、ジアステレオマーの関係にある **D**<sub>1</sub> と **D**<sub>2</sub> という 2つの化合物が得られた。**D**<sub>1</sub> と **D**<sub>2</sub> はカラムクロマトグラフィーで分けることができた。



**D**<sub>1</sub> を  $\text{LiAlH}_4$  で反応させてから 1 M 塩酸と加熱したところ、糖 **F** が得られた。**F** は、天然で最も多く産生する多糖を加水分解すると得られる糖である。



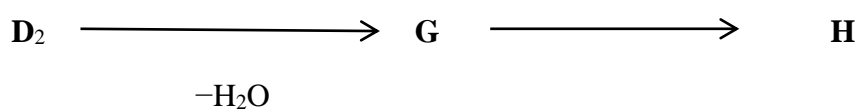
**8.2.1.** **C**, **D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>**, **E**, および **F** の構造を, 立体化学の情報を含めて書け。なお, **F** は安定な 6 員環を含む異性体の形で, 解答用紙の環骨格を利用して書け。もし炭素周りの立体化学が決まらない場合は, その結合を波線で示せ。

**8.2.2.** 解答用紙の質問に対して選択肢から最も適切なものを選べ。

**D<sub>2</sub>** を塩酸で中和し, トルエン中で加熱すると, 脱水が起こり化合物 **G** が生成する。**G** は水を含まない溶媒中では 3 つの環を持つ構造をしている。**G** を 1 M 塩酸中で煮沸すると **H** ( $C_6H_{10}O_7$ ) が得られる。**H** は天然の糖の誘導体であり, 6 員環を 1 つ持っている。**H** はヘパリン (体内で合成される抗血液凝固性多糖) の構成要素である。

1. 当量の HCl

2. トルエン中加熱 1M HCl/H<sub>2</sub>O



**8.3.1.** **G** と **H** の構造を, 立体化学を明示して書け。

**H** は安定な 6 員環を含む異性体の形で, 解答用紙の環骨格を利用して書け。もし炭素周りの立体化学が決まらない場合は, その結合を波線で示せ。

**8.3.2.** 解答用紙の質問に対して選択肢から適切なものを選べ。

**8.3.3.** 解答用紙の質問に対して選択肢から適切なものを全て選べ。