

全国高校化学グランプリ 2002 一次選考問題 解答例と解説

1

<<解答例>>

問 1.

$$16.0000 \times \frac{99.762}{100} + 17.0045 \times \frac{0.038}{100} + 18.0037 \times \frac{0.200}{100} = 16.0044$$

答 16.004

問 2.

$$\frac{16.0000 - 16.0044}{16.0044} \times 100 = -0.027\%$$

答 化学原子量に比べて、物理原子量は 0.027% 小さい。

問 3.

(1) $1.00728 \text{ u} \times 2 + 1.00867 \text{ u} \times 2 = 4.03190 \text{ u}$

(2) $4.03190 \text{ u} - 4.00151 \text{ u} = 0.03039 \text{ u}$

答 計算値は実測値より 0.03039 u 大きい。

(3) 原子核中の陽子や中性子どうしの結合エネルギーに相当すると考えられる。

問 4.

(1) 9 種類

(2) 質量数の和が最も大きい分子で構成される水の沸点が最も高く、質量数の和が最も小さい分子で構成される水の沸点が最も低い。

このため、最も沸点の高い水の分子式は ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ である。

また、最も沸点の低い水の分子式は ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ である。

問 5.

(1) ${}^{14}\text{C}$ に比べて、質量数が変化せず、原子番号が 1 つ増えた中性の原子に変化したと考えられる。このため、 ${}^{14}\text{C}$ は ${}^{14}\text{N}$ に変化した。

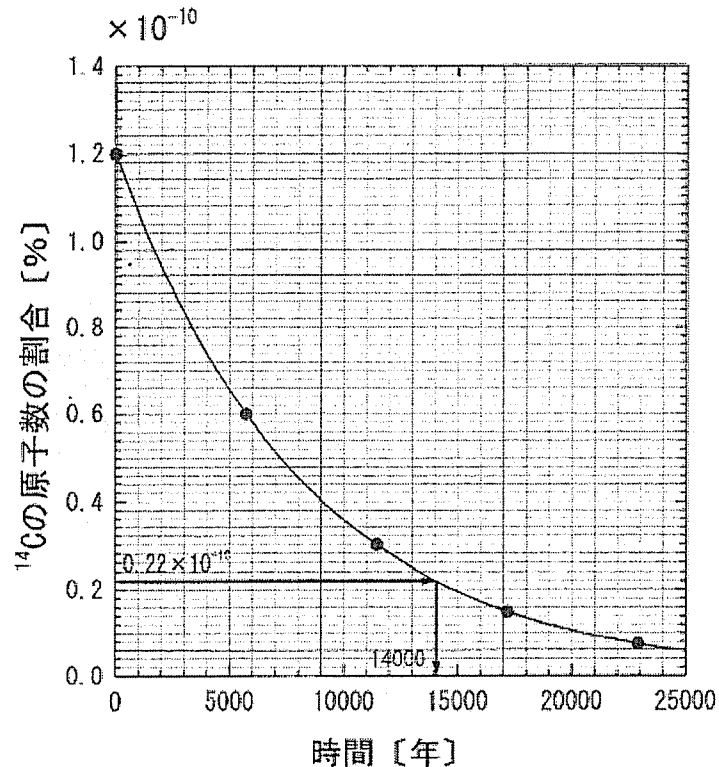
答 ${}^{14}\text{N}$

(2)

| 時間 [年] | 0 | 5730 | 11460 | 17190 | 22920 |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ^{14}C の原子数の割合 [%] | 1.2×10^{-10} | 6.0×10^{-11} | 3.0×10^{-11} | 1.5×10^{-11} | 7.5×10^{-12} |

(3)

^{14}C の原子数の割合 [%] の時間変化



(4)

$$\frac{1}{2} \times \frac{1[\text{g}]}{12.0[\text{g/mol}]} \times 6.02 \times 10^{23}[\text{mol}^{-1}] \times \frac{1.2 \times 10^{-10}}{100} \times \frac{1}{5730(\text{y}) \times 365(\text{d/y}) \times 24(\text{h/d}) \times 60(\text{min/h})} = 10 \text{ min}^{-1}$$

(5) 上記(3)のグラフに示したように、14000年前と推定される。

<<解説>>

原子量は、化学の学習に欠くことのできない重要な数値である。歴史的には、イギリスの化学者ドルトン John Dalton (1766~1844) が、1803年の論文“On the Absorption of Gases by Water and other Liquids”で、気体の溶解度の違いを校正する

ため、世界で初めて原子量、分子量を思いついたとされている。そして、1805年の論文で原子量表を提案した。しかし、原子量の決定法がきわめて恣意的であったため、原子量の確立には混乱が続いた。イタリアのカニッツァロ Stanislao Cannizzaro (1826~1910) は、1858年の論文“Sunto di un corso di filosofia chimica”で原子量の決定法を提案した。アボガドロの仮説を前提とし、一つの元素に関して、そのいくつかの化合物の一定容積に含まれる当該元素量の最大公約数が原子量であり、窒素や酸素などのような主な気体の単体は二原子分子であるとした。1860年の国際会議で一般に受け入れられるようになった。その会議には、ロシアのメンデレーエフ Dmitrii Ivanovich Mendeleev (1834~1907) がいた。彼は、大学で講義をするにあたり、すでに知られていた元素を、カニッツァロの原子量を使ってまとめると、体系化できることに気付いた。これが周期表発見の始まりであった。その後については、問題文に記したとおりである。

問1. 問2. 実際に物理原子量と化学原子量との違いを計算してみると、一般的な教科書に記載されている原子量では、物理原子量と化学原子量との違いをほとんど区別できないことがわかる。しかし、専門的な観点からすると、この程度のずれが問題になるということである。

問3. ^{12}C にもとづく原子量の基準から、さまざまな原子の原子量や分子量などを算出できることは高等学校で学んでいるが、少し考えてみると、陽子や中性子なども同様の基準で相対的な質量を議論することができることがわかる。しかし、原子量は陽子と中性子の質量を単純に足し合わせた値にはならない。実際の原子量と、陽子と中性子の相対的な質量を合計した値との違いは質量欠損と言われている。陽子と中性子が原子核中でひとかたまりとなるための結合エネルギーに相当しているのである。原子核内の力は核力と呼ばれ、陽子 p と中性子 n との間には次のような関係がある。



π^+ と π^- は π 中間子と呼ばれており、中間子による核の結合理論は湯川秀樹 (1907~1981) によって考え出された。1949年、湯川秀樹は「核力の理論による中間子存在の予言」の研究で、日本人として初めてノーベル物理学賞を受賞した。

問4. 同位体を考慮すると、水分子には下表のような種類がある。これらの水は、分子量の大きい水分子を含むほど沸点が高い。沸点の違いを利用すると、分別蒸留によって同位体を濃縮することができる。歴史的には、ネオンの同位体濃縮 (1931年) や水素の同位体濃縮による重水素の発見 (1931年) などが有名である。

| 化学式 | 質量数の和 | 化学式 | 質量数の和 | 化学式 | 質量数の和 |
|---------------------------------|-------|---|-------|---------------------------------|-------|
| ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ | 18 | ${}^1\text{H}{}^2\text{H}{}^{16}\text{O}$ | 19 | ${}^2\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ | 20 |
| ${}^1\text{H}_2{}^{17}\text{O}$ | 19 | ${}^1\text{H}{}^2\text{H}{}^{17}\text{O}$ | 20 | ${}^2\text{H}_2{}^{17}\text{O}$ | 21 |
| ${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ | 20 | ${}^1\text{H}{}^2\text{H}{}^{18}\text{O}$ | 21 | ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ | 22 |

問5. アメリカのリビイ Willard Frank Libby (1908~1980) は, ${}^{14}\text{C}$ を利用した年代測定法を発表した. そして, 1960 年には, ${}^{14}\text{C}$ 年代測定法によりノーベル化学賞を受賞している.

(1) 天然, あるいは人工の不安定な原子核は過剰なエネルギーを放出して安定な状態へと変化する. このような原子核の崩壊様式には, α 崩壊, β 崩壊, γ 崩壊が知られている.

α 崩壊は, ${}^4\text{He}$ の原子核が放出され, 原子番号が2, 質量数が4減少する.

β 崩壊には, 3種類ある. 中性子不足の放射性核種では β^+ 崩壊または電子捕獲崩壊, 中性子過剰の場合は β^- 崩壊が起こる. いずれの崩壊も質量数は変化しないが, β^+ 崩壊または電子捕獲崩壊は原子番号が1減少, β^- 崩壊は原子番号が1増加する. また, β 崩壊でニュートリノが生成されることも知られている. ニュートリノの存在は1930年にパウリ W. Pauli が提案し, 質量0, 電荷0の粒子と考えられていた. しかし, 1987年, カミオカンデ (岐阜県吉城郡神岡町) は大マゼラン星雲の超新星爆発から11個のニュートリノを世界で初めて捕らえ, 1998年6月には, スーパーカミオカンデの観測により, ニュートリノに質量のあることがわかった.

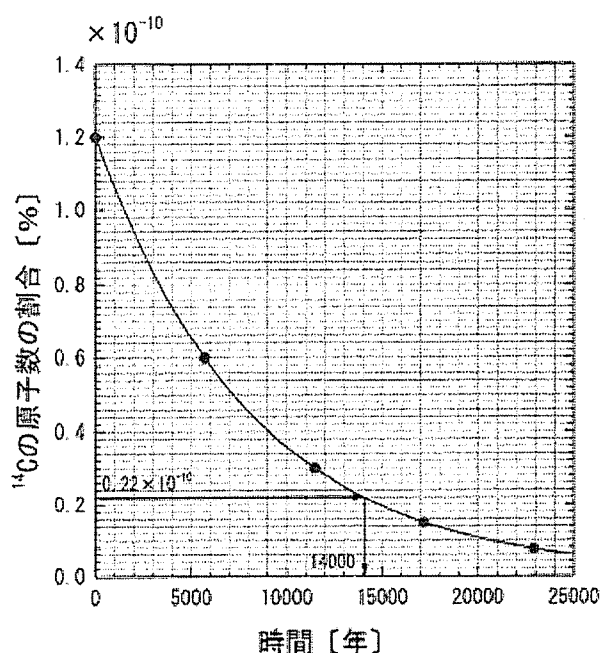
γ 崩壊は, 過剰なエネルギーが γ 線として放出される現象であり, 原子番号や質量数は変化しない.

${}^{14}\text{C}$ は β^- 崩壊のため, 原子番号が1増加し, ${}^{14}\text{N}$ となる.

(2)(3) 5730年毎に原子数の割合が半分になることを利用して表の数値を計算し, 表とグラフを記入すればよい. 右のようなグラフを描くことができる.

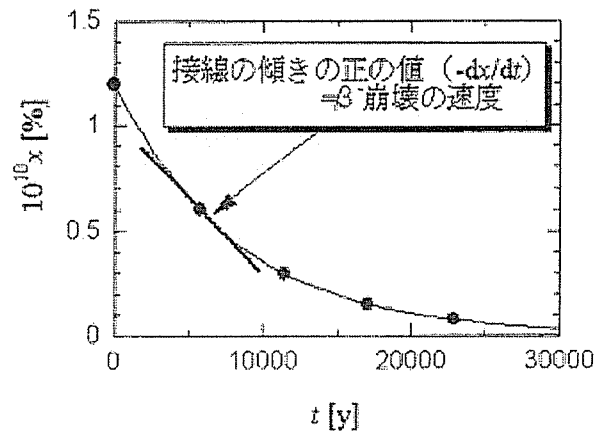
(4) 今回の問題では, 計算を単純化するため, 平均の β 崩壊速度を

${}^{14}\text{C}$ の原子数の割合 [%] の時間変化

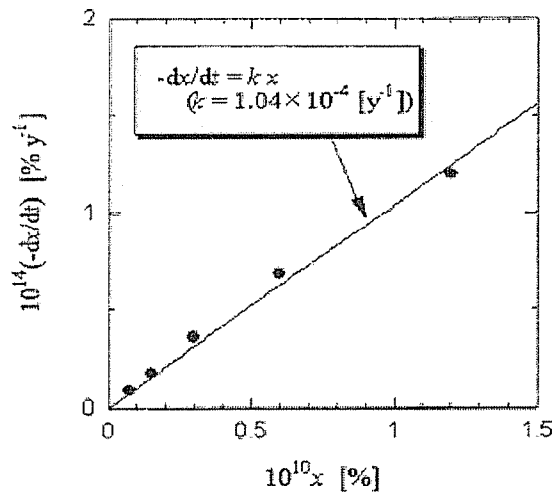


求めたが、問 5 (3) で求めたグラフが曲線になることから明らかなように、実際の崩壊速度は一定ではない。では、この崩壊速度はどのように変化しているのだろうか。次のように考察してみよう。

まず、ある瞬間における崩壊速度は下図に示すように、問 5 (3) で求めたグラフの曲線の接線の傾きの正の値になる。



このようにして求めた各点における崩壊速度、すなわち上図の接線の傾きの正の値を各点における ^{14}C の濃度、 x [%] に対してプロットしたグラフを作成してみよう。次のような図ができるはずである。



上図の特徴は、各点がほぼ直線をなすことである。この意味は、 β 崩壊速度($-dx/dt$)がその瞬間の ^{14}C 濃度(x)に比例するということである。別の言葉で表せば、 β 崩壊は残存する ^{14}C の量に対して常に一定の割合で起きているといえる。これ

を式で表すと、次式のような微分方程式になる。

$$-\frac{dx}{dt} = kx \quad (1)$$

ここで、 k は β 崩壊の速度定数であり、上図より、 $1.04 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ と求められた。解法については省略するが、この微分方程式を解くと、以下のような式が得られる。

$$x = x_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

ここで、 x_0 は初期の ^{14}C 濃度を意味し、 $1.2 \times 10^{-10} \%$ である。(2)式を使うと、ある時間における ^{14}C 濃度が簡単に計算できる。

なお、 β 崩壊の半減期は次式を用いて、速度定数からも逆算することができる。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{1.04 \times 10^{-4} [\text{y}^{-1}]} = 6665 [\text{y}]$$

ここで得られた半減期、6665年は問題で与えられた5730年から少し外れている。これは、接線を求めた際の計算誤差があることによる。

- (5) 歴史の研究は、歴史学者の研究分野と思っている諸君が多いのではないだろうか。実は、歴史分野でも、化学的知識は欠くことができない。放射性同位体を利用した年代測定法には、 ^{14}C を用いた年代測定法だけでなく、カリウム—アルゴン法やウラン—トリウム—鉛法などが知られている。地球の歴史だけでなく、非常に起源の古い星の場合は、ウランとトリウムのスペクトルを分析して年代測定する試みなども知られている。また、壁画の顔料の分析や保存にも化学の知識が必要となる。アルタミラ洞窟の壁画に関する知見は、このような化学の研究成果の一つである。

2

<<解答>>

問1. (1) fixed air . . . CO₂ (2) マグネシア . . . MgO

問2. x : y : z = 4 : 1 : 5

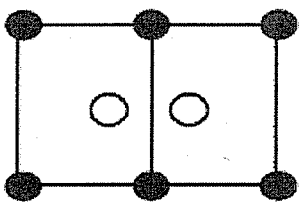
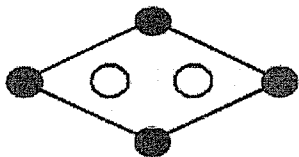
問3. 1.19 g

問4.

- ① 黒鉛は、二次元の炭素-炭素平面の結合は強力な共有結合であるが、層と層との間の結合は弱いファンデルワールス力の結合である。
- ② 層と層の結合が弱いので層にそった面で容易にはがれる。
- ③ 潤滑剤、コーティング剤、塗料、鉛筆の芯、モーターのカーボンブラシ、可変抵抗のしゅう動部分の端子など。

問5. C

問6. <図4>参照



問7. 0.178 nm

問8. 2.62 g cm⁻³

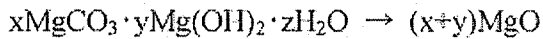
問 9.

- ① あるていど黒鉛と同じようにうすくはがれやすい性質はあるが、その性質の程度は黒鉛の場合より小さい。
- ② 層の間はイオン結合であるが、一般的なイオン結合と異なるため典型的なイオン結晶のようなへき開性は持たない。
- ③ 自由電子が結びつけている金属とは異なり、どのような方向からの変形に対しても結合を保つわけではなく、金属のような延性や展性を持たない。

<<解説>>

問 1. 略

問 2. 灰化したときは、次の変化が起こっている。

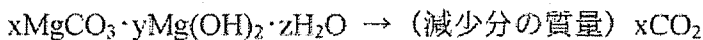


$\text{MgCO}_3 = 84.3$, $\text{Mg(OH)}_2 = 58.3$, $\text{H}_2\text{O} = 18$, $\text{MgO} = 40.3$ より

質量の減少で当初の 41.5% になったことから、次式が成り立つ。

$$(x+y)40.3 / (84.3x + 58.3y + 18z) = 0.415 \dots \textcircled{1}$$

また過剰の塩酸で反応させたときは減少する質量は、この反応容器から外に出ていく二酸化炭素であるから、当初のマグネシアアルバと減少する質量の関係は次のようである。

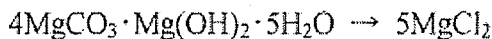


従って、次式が成り立つ。

$$44x / (84.3x + 58.3y + 18z) = 0.44 / 1.21 \dots \textcircled{2}$$

①, ②式からもっとも簡単な整数値を求めると $x:y:z = 4:1:5$

問 3. 塩化マグネシウムは次の割合で生じる。



$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 485.5$, $\text{MgCl}_2 = 95.3$ であるから、

式量で表現すれば、 $485.5 \rightarrow 95.3 \times 5 = 476.5$

従って、生じる塩化マグネシウムの質量を x [g] とすれば、

$$\therefore 485.5 : 476.5 = 1.21 : x \text{ [g]} \quad \therefore x = 1.19 \text{ [g]}$$

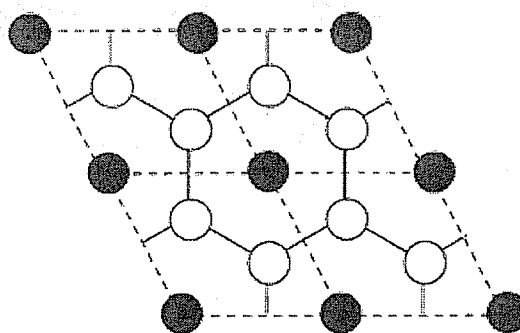
問 4. 黒鉛は、六角形の C_6 ユニットが二次元的にシート状に重なった構造をしている。シート内の炭素-炭素結合は強力な共有結合であるが、シート間の結合は弱いファンデルワールス力での結合で、容易に切断される。すなわち、黒鉛はシート内の結合は強固で、シート間の結合が弱い。その結果、シートが容易にはがれるという特徴を持つ。薄くてはがれやすいので、潤滑剤、コーティング剤、

塗料などに用いられる他、鉛筆の芯、モーターのカーボンブラシ、可変抵抗のしゅう動部分の端子などにも用いられる。後ろの二つははがれやすい性質だけでなく、伝導性も利用している。

問 5. B⁻ はホウ素原子に電子が1つ加わったものであるから、等電子の中性原子は原子番号が1つ大きい原子となる。すなわち炭素である。

2つの原子やイオンが同じ電子配置を持つ場合、等電子構造であるという。この等電子性を利用すると、分子の構造や性質についてある程度既知の知識を拡張して考察でき、分子の構造などの予測が容易になる。例えば、CH₄分子とNH₄⁺イオン、BH₄⁻イオンは等しい電子の数と等しい数の原子をもっており、これらはいずれも正四面体構造をもっている。B⁻イオンはCと同じ電子配置で黒鉛と同様の層状平面のネットワークを形成し、層状に重なる。

問 6. MgB₂ をホウ素の六角形の層状ネットワークに対し垂直面から見た平面図は次のようになっている。この図から、Mg 1 : B 2 の比率になっていること、層間の Mg 原子がホウ素のつくる六角形の中心に位置することが分かるであろう。



この図でマグネシウムの辺で切り取った単位胞（単位格子）を考えて、与えられた投影図中のホウ素の位置を考えればよい。

問 7. 図 1 と図 3 の上の図から考えて、B-B の距離は、
 $0.3086 \text{ [nm]} \times (\sqrt{3}/3) = 0.178 \text{ nm}$

問 8. 問題の図 3 から単位胞の体積は、

$$(\sqrt{3}/2) \times 0.3086 \times 0.3086 \times 0.3524 = 0.02906 \text{ [nm}^3\text{]} = 2.906 \times 10^{-23} \text{ [cm}^3\text{]}$$

一方、単位胞あたりの質量は、アボガドロ定数が 6.02×10^{23} 、B と Mg の原子量が 10.8、24.3 であり、頂点の原子は 8 つの単位胞で共有していることを考慮すると、

$$(24.3 + 10.8 \times 2) / (6.02 \times 10^{23}) = 7.625 \times 10^{-23} \text{ [g]}$$

従って密度は、

$$7.625 \times 10^{-23} / 2.906 \times 10^{-23} = 2.62 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

となる。

問 9. 層の平面は黒鉛と同じように強い共有結合であるが、層と層の間は、黒鉛の場合の弱いファンデルワールス力と異なり、 MgB_2 の場合はイオン結合の力が働くために、より強い力で、層の間の結合を保持しようとする。そのため、層のずれに対しては、黒鉛よりも抵抗性があり、ずれた場合も結合を保持する傾向がある。

MgB_2 はシート方向のずれの場合にはシートと陽イオンの位置関係をほとんど変えずにずれることができるのでその方向での応力に対してはへき開性ではなく、展性、延性につながるずれをおこすが、それ以外の方向では共有結合を切らなくては応力に応じることができないため、単なるイオン結晶とは異なり、へき開性は持たない。すなわち、金属の場合の展性、延性はどの軸方向の応力にも対応することができるのに対して、 MgB_2 の場合は方向性の強い展性、延性を示すことが期待される。(軸異方性が大きいという)

<マグネシウムとホウ素の化合物について>

高等学校の化学の教科書には残念ながらマグネシウムについてごくわずかしき扱われていない。

この問題で扱ったマグネシウムの化合物は耳慣れない化合物であったかもしれないが、マグネシウムの化合物や単体は昔から利用されており、さらに我々が知らないところで重要な役割を果たしてきている。

豆腐を凝固するためにつかう“にがり”は塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどを主体とする塩の混合物である。植物の光合成に欠かせないクロロフィルはポルフィリンという環状の有機物の中心にマグネシウムが入った配位化合物である。地球上の生命は、植物の光合成によって生存できているので、生命はマグネシウムに依存しているといっても過言ではない。また、我々の体の中では絶えず、細胞膜の内側からナトリウムイオンを汲み出し、外側からカリウムイオンを取り入れなくてはならないが、そこで働くイオンポンプと呼ばれるタンパク質が作用するためにはマグネシウムが欠かせない。成人で 1 日当たり最低 200 mg のマグネシウムの摂取が必要であるのは、このようにマグネシウムが生体内で重要な働きを果たしているためである。

単体であるマグネシウム粉末は燃焼に際して非常に明るい光を発するので、かつては写真のフラッシュに利用されていた。このことを考えるとマグネシウムは反応性が非常に高いように感じるが、固まりでは容易に発火することはないので非常に安定な軽金属として利用される。純マグネシウム金属は競走用自転車のフレームに利用されている。アルミニウムより 50% も軽量にすることができるとい

うことである。ジュラルミンなどの軽合金の重要な成分として車や飛行機に利用されていることは有名である。

また、ホウ素の化合物については高等学校の化学の教科書ではまったく扱われていないため、ホウ化物というのはあまりなじみがないが、単一の金属でも組成の異なる多くの化合物があり、色々面白い性質がある。特に耐熱性に優れており、スペースシャトルの表面のタイルに使われている。また、 LaB_6 などは電子を非常に放出しやすいので、従来電子銃にはタングステンフィラメントがもっぱら使われていたのが LaB_6 にとってかわられているなどのトピックスがある。構造的にはホウ素が単核、二核、ジグザグ鎖、二重鎖、平面シート、正八面体骨格の連結、正二十面体骨格などの非常に多数のバリエーションを持っている。 MgB_2 はそのなかの平面シート構造をもったものの一例で、他にも MB_2 の組成をもつホウ化物は大体、その構造を持っており、電気伝導性についてはかなり前から知られていた。

このように高校ではなじみのない化合物も、私たちの生活にさまざまな形で深く関わっており、生活を豊かにするのに役立っている。ぜひ身の回りのものや現象を化学の眼でみるようにしてほしい。

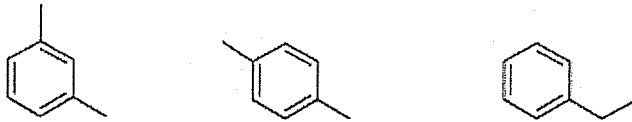
なお、問題中の図 2 は下記のホームページより引用させていただきました。

<http://www.phys.aoyama.ac.jp/~mgb2/>

3

<<解答例>>

問 1.



問 2.

1) 無水フタル酸と2-エチルヘキシルアルコールの分子量はそれぞれ 148 および 130. よって,

$$(100/148) \times 2 \times 130 = 175.6 \dots \quad 176 \text{ g}$$

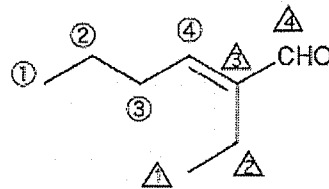
2) エチレンの分子量は 28. エチレン 4 分子から 1 分子の 2-エチルヘキシルアルコールができることになるので,

$$(100/28) / 4 \times 130 = 116.6 \dots \quad 116 \text{ g}$$

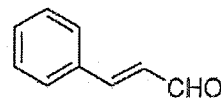
問 3. 3 個

問 4.

1), 2)



3)



問 5.



<<解説>>

〔 I 〕 今回の問題の中で、高校の化学の授業では習わないが、化学工業では重要な触媒反応が登場する。

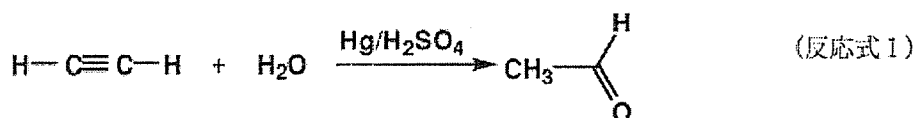
1. エチレン **5** からアセトアルデヒド **6** を生成するワッカー反応
2. アセトアルデヒド **6** から 2-ブタナール **7**, およびブタナール **8** から **X** を生成するアルドール縮合反応
3. プロピレン **9** からブタナール **8** を生成するオキシ法 (ヒドロホルミル化反応)
これらの反応について、以下に解説する。

1. ワッカー反応 (ヘキストーワッカー法)

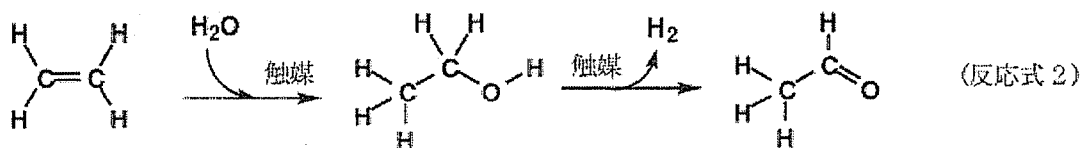
アセトアルデヒドは、アルドール縮合の基質などそのカルボニル基や α 位炭素の高い反応性を利用した炭素-炭素結合生成反応の基質としていろいろな化合物の原料となる。一方で、アセトアルデヒドは容易に酸化されて酢酸になるという性質があり、むしろ、この点で非常に重要な化学品であるといえよう。問題文中でも「エチレンを酸化して得られる」と書いてあるが、実際にはどのようにして作られるのだろうか。ここではこの課題について少し調べてみよう。

アセトアルデヒドの製造プロセスは 1959-60 年を境に大きく様変わりする。それまでアセトアルデヒドは主にアセチレンの水和反応やエタノールの酸化反応により作られていた。

その中でも特にアセチレンの水和反応は日本に極めて関係の深いものである。皆さんもよくご存じのように日本は工業資源の乏しい国である。ところが、アセチレンの製造資源であるカーバイド (炭化カルシウム) については日本にもかなり資源がある。この点で、アセチレンの水和反応は日本にとって有利な化学反応といえる。水和反応では結果としてある分子への水分子の付加が起きているが、アセチレンと水をただ混ぜるだけでは反応は進まず、アセトアルデヒドは得られない。実際には金属試剤を触媒として加える必要がある。この反応には水銀触媒が有効で実際に用いられていたのだが、この触媒が原因となって発生したメチル水銀が海に流れだして水俣病の大惨事を引き起こすことになった。そのため、アセチレンの水和反応をアセトアルデヒドの製造に使うことはできなくなった。

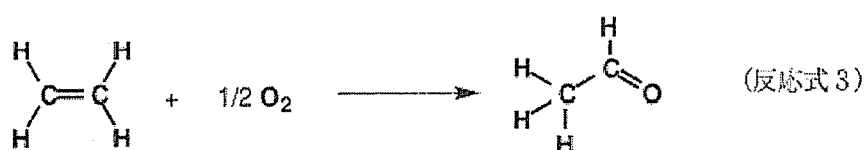


もう一つの方法である、エタノールの酸化によりアセトアルデヒドを合成する反応であるが、酸化に先だててエタノールをどうやって入手するかという問題がある。現在合成エタノールはエチレンの水和によって製造されている。アセトアルデヒドはこのエタノールを脱水素化することで得られる。1960 年まで、エチレンからのアルデヒドの製造はこのような二段階のプロセスで行われてきた。

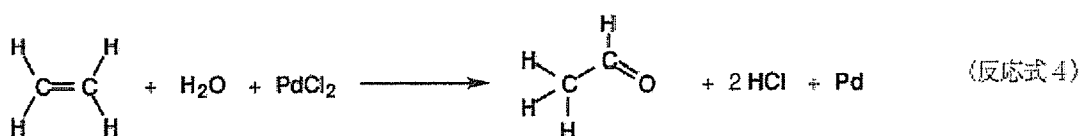


このような状況下、約 40 年前に登場したヘキストーワッカープロセスはエチレンからアセトアルデヒドを一段階で得るといった画期的なものであった。

エチレンの酸化によるアセトアルデヒドの生成をまとめると次のような式で表わされる。



もちろんこの場合もエチレンと酸素を混ぜるだけでは反応は進まない。ここでも巧みな触媒系が必要で、ワッカー社のシュミット博士の発見をもとに開発されたヘキストーワッカー法はそれが非常に見事に構築されている反応である。ここで関与するのが塩化パラジウム-金属パラジウム、塩化銅(II)-塩化銅(I) (以前の言い方では、塩化第二銅-塩化第一銅となる)、酸素-水などの役者達である。反応式 3 に示されているエチレンの酸化反応がヘキストーワッカー法ではこれらの役者化合物によってどのように演じられているか各幕に分けて見直してみよう。そうすると、次のように 3 つの式で表現できる。



反応式 4 はまさにエチレンが酸化されてアセトアルデヒドが生成する反応を示している。エチレンの酸化と相殺される形で 2 価のパラジウム (Pd^{2+}) が 0 価のパラジウム ($\text{Pd}(0)$) へと還元されている。つまりこの反応では塩化パラジウム(II) (PdCl_2) が酸化剤になっている。このようにアセトアルデヒドが得られているの

だから一件落着という気もするが、実はそんなに甘くない。反応式4だけでは、酸化剤として塩化パラジウム(II)がエチレンと同じ量(等モル量)必要で、触媒量しか用いない場合はその塩化パラジウム(II)が消費されてしまうと、それから先のエチレンの酸化、すなわちアセトアルデヒドの生成は起こらないことになる。ここでこの問題を解決するのが塩化銅(II)の役目である。

反応式5に示すように、パラジウム(0)は塩化第二銅に再酸化されて塩化パラジウム(II)が復活する。このとき塩化銅(II)は塩化銅(I)に還元される。パラジウムが2電子分酸化されているのに対し、銅は一電子分しか還元されていない。そのため、塩化パラジウム(II)が1モル再生するには塩化銅(II)が2モル必要となる。さてここでも塩化銅(II)がすべて塩化銅(I)に還元されてしまうと、塩化パラジウム(II)が再生されなくなるので、結果としてアセトアルデヒドの生成も止まることになる。これでは元の木阿弥となってしまう。これを救ってくれるのが酸素分子である。塩化銅(I)と反応式4で副成する塩化水素、酸素ガスが反応すると酸化還元反応が起こり、塩化銅(I)が塩化銅(II)に酸化されるのである。

ここに、酸素が塩化銅(I)を酸化して塩化銅(II)とし(反応式6)、塩化銅(II)がパラジウム(0)を酸化して塩化パラジウム(II)とし(反応式5)、塩化パラジウム(II)がアセトアルデヒドを生成する(反応式4)反応剤再生サイクルが完成した。酸素分子の酸化力が銅とパラジウムを介してエチレンまで伝播していることになる。

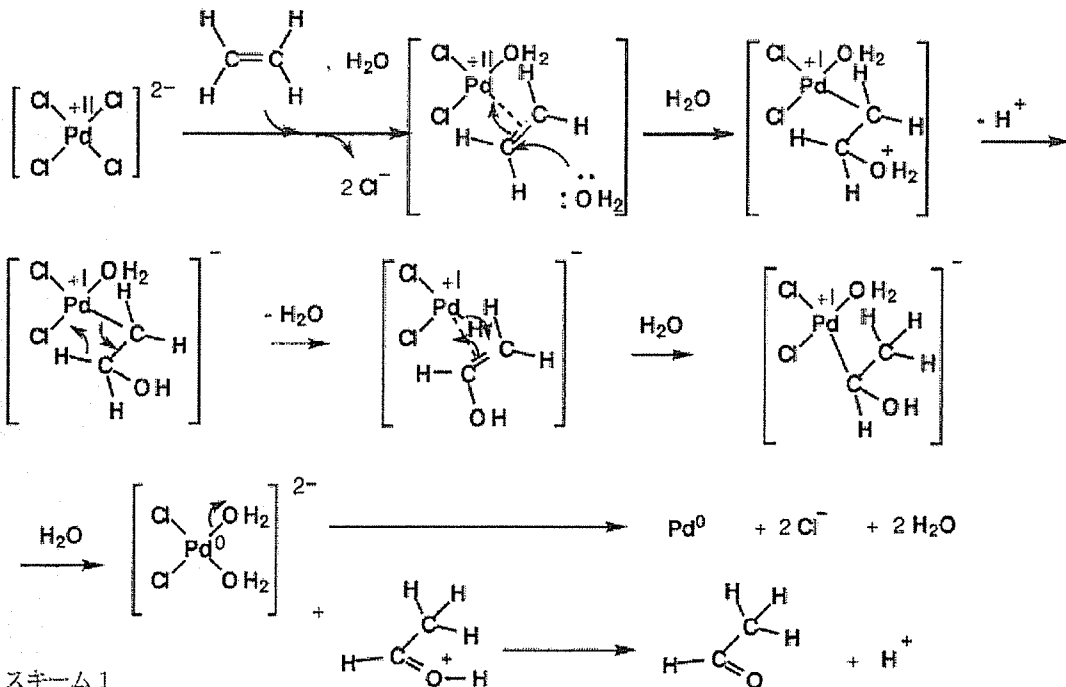
ここまで、試薬(系)の役割を大まかに見てきた。今度はちょっと視点を変えることにしよう。もう少し細かく触媒、特にその中心となっている金属がこの酸化過程でどのように振る舞うかということである。そのためには「配位」あるいは「配位子」の概念に少し慣れておく必要がある。

塩化パラジウム(II)は塩酸に溶けると、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ という二価の錯イオンになっている。錯イオンとは電解質錯体が解離して生成するイオンである。そして、錯体とはある中心原子またはイオンの周りを、特定の数のイオンや原子(団)が特定の位置関係で並んで取り囲んでいる化学種である。また、この状態でイオンや原子(団)が中心化学種に「結合」していることを「配位している」という。「配位」しているこれらのイオンや原子(団)を配位子という。遷移金属カルボニル錯体 $[\text{M}(\text{CO})_n]$ 上の一酸化炭素(CO)、 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の4つの塩化物イオンなどが配位子の例である。錯体の生成や配位結合の仕組みはちょっと複雑な話なので、ここではこの程度の理解に留めておこう。このエチレンの酸化によるアセトアルデヒドの生成はこの配位子の結合がいろいろと変化する過程である。

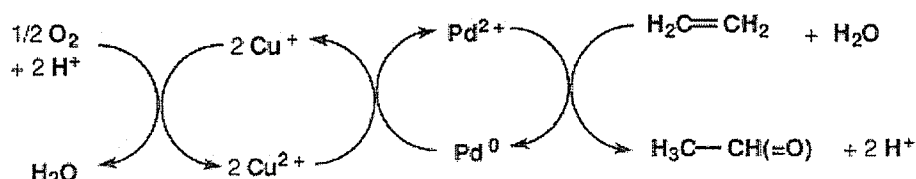
さて、塩酸中で $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ となっていた塩化パラジウム(II)の錯イオンが、2つの塩化物イオンを放出し、代わりにエチレン分子と水分子を配位子として受け入れる。配位子が2つ置き替わったことになる。ただし、この2種類の配位の様式は異なっている。すなわち、水分子は酸素原子上の孤立電子対をパラジウム原子に

提供する形で配位しているのに対し、エチレン分子はそのπ結合が金属に配位している。ただし、水分子の配位は起こらずにエチレンのみが配位し、二量化した構造（二核錯体という）になっているという説もあり、この配位子のラインナップは必ずしも確定しているものではない。どちらにしても、この段階ではパラジウムの酸化数は変わっておらず、2+のままである。

次に配位しているエチレンの炭素の一方が水分子の攻撃を受け、同時に、その反対側の炭素がパラジウムとσ結合を作る。この時点でパラジウムは還元されて、その酸化数は+1になっている。ここでパラジウムから見て2番目の炭素原子上の水素原子がパラジウムに引き抜かれ、パラジウム-炭素σ結合が切断される。その結果二重結合が生成し、その二重結合の部分がそのパラジウムに配位する。この時パラジウムと炭素とのσ結合は切れている。配位子となっているヒドロキシル基のついたエチレン（ビニルアルコールという）は元のエチレンと比較すると酸素が一つだけ増えていて、つまり、酸化されたことになる。次いでパラジウムに結合していた水素原子がヒドリド（H⁻）として二重結合の炭素原子上に移動してメチル基を形成し、反対の炭素原子とパラジウムがσ結合を作る。ここでもパラジウムの酸化数はまだ+1のままである。最後にこのσ結合の電子がパラジウムに流れて、炭素-酸素二重結合が生成する。この段階でエチレンは2電子分酸化され、パラジウムは2電子分還元された0価になる。この一連の反応をスキーム1にまとめた。



また、この反応における酸化-還元サイクルをスキーム2にまとめた。



スキーム2

さてここまで勉強してきたヘキストローッカー法だが、最初に述べたようにそれは「エチレンから酢酸の原料となるアセトアルデヒドを製造できる」という点に大きな特長を持っていた。しかし、最近では酢酸を製造する方法としてはロジウム触媒によるメタノールと一酸化炭素からの合成反応（メタノール法、Monsanto法）が主流となっている。この変遷は、いわば、脱石油化学化ともいえるものであり、アセチレンの水和反応を駆逐したヘキストローッカー法がポスト石油化学の波に飲み込まれようとしているようにも見える。まさに私たちがまだまだダイナミックに変遷している化学時代の目撃者でもあることを改めて認識させてくれるものであろう。

2. アルドール縮合反応

アルデヒドやケトン化合物に含まれるカルボニル基（たとえば、19 ページのスキーム3中のプロパナル **1** の場合のホルミル基）の炭素-酸素二重結合の結合電子は、炭素と酸素の結合間に均等に存在するのではなく、電気陰性度の大きな酸素上により偏って存在し、従って、酸素原子は陰電荷を帯び、反対に炭素原子は陽電荷を帯びた構造（これを分極構造と呼ぶ）をとっている（部分陰電荷を δ^- 、部分陽電荷を δ^+ で表す。但し、 $0 < \delta < 1$ ）。陽電荷と陰電荷が分離した分極構造では、電気双極子モーメント (μ) を持っている。この電気双極子モーメントの方向は、陽電荷から陰電荷に向いた小さな矢印で表される。

電気双極子モーメントの大きさはデバイという単位 (D) で表し、二つの電荷を隔てる距離 r (\AA 単位, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) と電荷量 δ の積で求められる。

$$\mu = r \times \delta$$

$$\text{ただし, } 1 \text{ D} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{電気素量 } e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

表1に、種々の結合 (A-B) のもつ電気双極子モーメント (μ)、結合の長さ (r)、および部分電荷 (δ) のデータを示す。この表中のカルボニル基 (C=O) のデータから、炭素原子は+0.4、酸素原子は-0.4 の電荷を帯びていることがわかる。

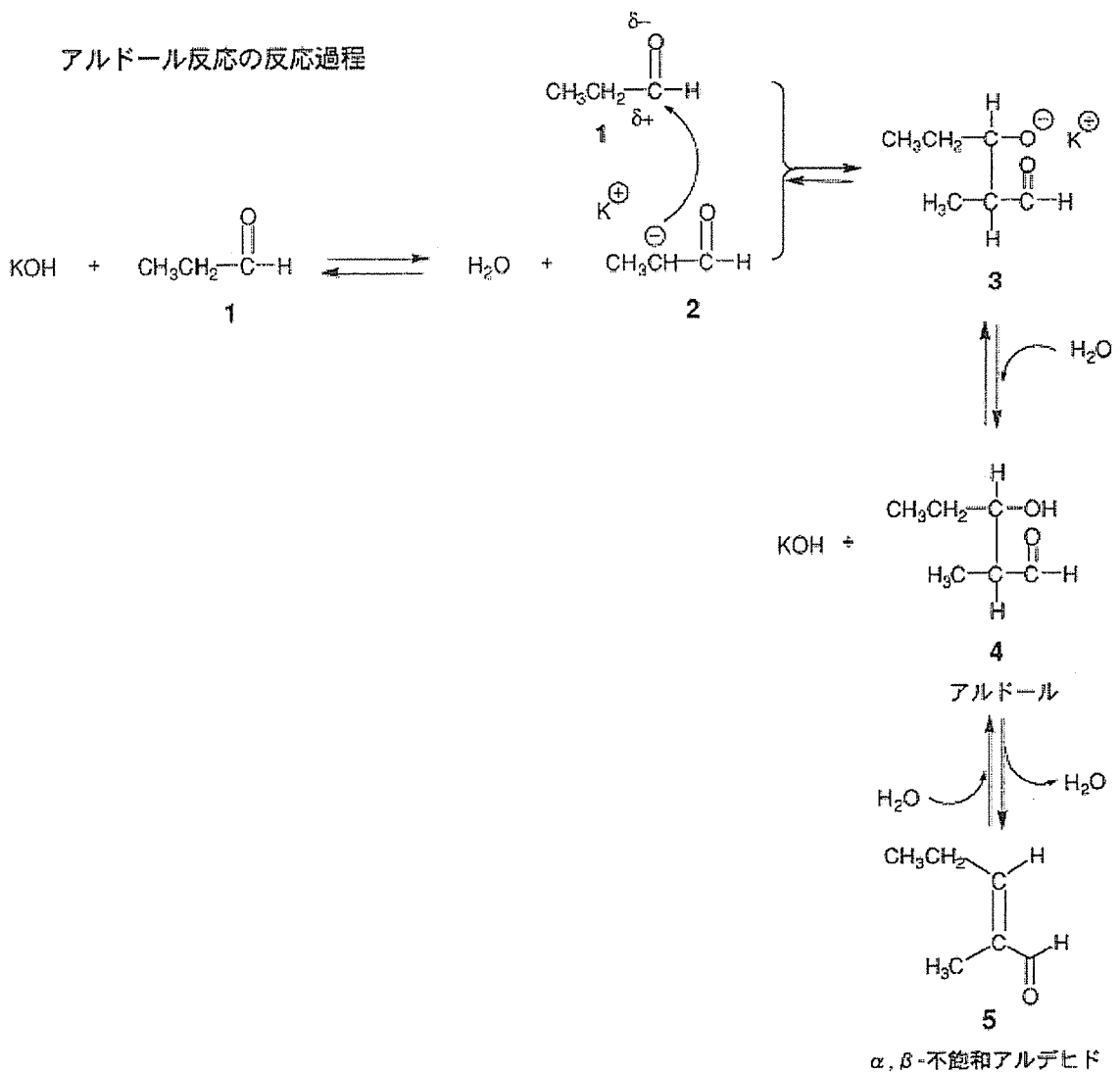
表1. 種々の結合 (A-B) の電気双極子モーメント (μ), 結合の長さ (r), と部分電荷 (δ)

| $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ | μ / D | $r / \text{\AA}$ | δ |
|-----------------------------|-----------|------------------|----------|
| C-O | 0.74 | 1.43 | 0.11 |
| C=O | 2.30 | 1.21 | 0.40 |
| C-F | 1.41 | 1.38 | 0.21 |
| C-Cl | 1.46 | 1.78 | 0.17 |
| H-O | 1.51 | 0.96 | 0.33 |

一方、次ページに示したスキーム 3 中のアルデヒド **1** のカルボニル基に隣接する炭素上の水素原子は、分子中の他の水素原子に比べると、酸性が高い。従って、比較的強い塩基（例えば水酸化カリウム）を加えると、この水素原子は塩基により水素イオン（プロトン, H^+ ）として脱離し、アルデヒドの炭素上には炭素陰イオン（カルバニオン）が発生する (**2**)。

この炭素陰イオン **2** は、もう一分子のアルデヒドのカルボニル基の陽電荷を帯びた炭素原子へ付加し、付加化合物 **3** を与える。このアルコラート化合物 **3** は、反応系中に存在する水分子から水素イオン（プロトン）を容易に脱離させ、アルコール化合物 **4** となる。アルコール化合物 **4** は別名アルドールと呼ばれるので、このアルドールが生成する反応を、一般にアルドール縮合反応 (aldol condensation) と呼んでいる。なお、反応条件によっては、生成したアルドール **4** が更に脱水されて、 α, β -不飽和アルデヒド **5** に変換されることもある。

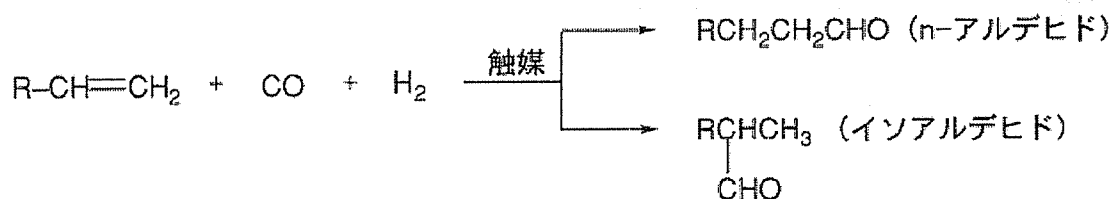
ところで、ロシアの作曲家 Alexander Borodin (ボロディン) は、交響詩「中央アジアの草原にて」、歌劇「イーゴリ公」などの作品で、ロシア国民楽派を確立した偉大な作曲家の一人として知られている。実は、彼は作曲家であると同時に、サンクトペテルブルグ大学の有機化学講座の教授を勤める化学者でもあった。彼の化学者としての業績の中で最大のものは、アルドール縮合反応の発見であった。



スキーム 3

3. オキシ法（ヒドロホルミル化反応）

遷移金属触媒を用いて、アルケンに一酸化炭素と水素を反応させてアルデヒドを合成する反応は、オキシ法またはヒドロホルミル化反応と呼ばれている。この反応は、アルケンからアルデヒドを製造する重要な化学プロセスであり、炭素数が 2 から 20 位までのアルケンが利用されている。エチレンが原料の場合には、プロピオンアルデヒドが唯一の生成物である。一方、エチレンより長いアルケンでは、二重結合にホルミル基(-CH=O)が組み込まれる位置が二つ存在するため、アルデヒドの構造異性体が混合物として生成する。直鎖状のアルデヒド（n-アルデヒド）が分岐したアルデヒド（イソアルデヒド）よりも優先して生成する。



通常、ヒドロホルミル化反応は、コバルト、ロジウム、ルテニウムの錯体化合物が触媒として使われ、高圧（20～45 MPa）、高温（100～200 ℃）の条件下で行われる。最近までの工業プロセスでは、比較的安価で高活性なコバルト触媒が使用されてきたが、現在ロジウム触媒を利用する新しいプラントが増えつつある。また、工業的には、n-アルデヒドの方がイソアルデヒドよりも需要が多いので、触媒の修飾や、適切な反応条件の選択によって、n-アルデヒドの割合を増やす工夫がとられている。

[II] 問3, フタル酸ジオクチルの立体異性体の数について

一般に、2つの不斉炭素をもつ分子では、4つの立体異性体（2組の鏡像異性体）の存在が可能である。しかし、フタル酸ジオクチルの分子は対称性がよく、1組の鏡像異性体と、メソ体と呼ばれる分子内に対称面をもつ1つの立体異性体の、計3つの立体異性体しか存在しない。メソ体の立体構造の鏡像は、実像と同一物なので、鏡像異性体は存在せず、当然旋光性も示さない。

同様なことが、酒石酸 [(HOOC)(HO)CH-CH(OH)(COOH)]についても言える。鏡像異性を示す酒石酸の立体構造と、メソ体の酒石酸の立体構造を3次元的に書き表してみよう。

4

<<解答例>>

問 1.

(1) 実験室のバーナーなど、バーナーの空気のコックを閉じ、ガスのコックを開け点火すると黄色の炎を出してガスが燃える。この炎にガラス棒などをかざすと真っ黒なすすが付く。この時は燃焼温度がせいぜい 400 °C 程度なのでガラスは軟化しない。その後、徐々に空気のコックを開けていくと、酸素の供給が増えてやがて完全燃焼に近い状態でガスが燃えるようになる。これにガラス棒をかざしてもすすは付着しないし、燃焼温度も高いのでガラスが軟化して成型できるほどになる。

(2) O₂ の量で生じうる最大量が決まるので

$$[\text{NO}_2] = 0.21(\text{O}_2 \text{ の mol } \%) / 22.414 = 9.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

(3) 1年で消費する軽油に含まれる硫黄は、 $(14000/7) \times 10^3 \times 0.80 \times 0.00212 = 3.4 \times 10^3$ [g]. 反応は $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ であるとして、

$$(3.4 \times 10^3) \times (64/32) = 6.8 \times 10^3 \text{ [g]}. \text{ よって、答は } 7 \text{ kg}.$$

問 2.

(1) $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

(2) [NO]は測定番号 #1,#2,#3 で一定とみなせる。そこで $r / [\text{O}_2]$ を3つの場合につき計算してみると、それぞれ 0.551×10^{-4} , 0.578×10^{-4} , $0.516 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で近い値になる。また、#4,#5で $r / [\text{NO}]^2$ を求めてみると、それぞれ 1.61, 1.58 L s mol^{-1} となる。これより $[\text{O}_2]$ につき1次、 $[\text{NO}]$ につき2次である。全反応種につき3次となる。よって、 $x = 2, y = 1$ 。

問 3.

$$\begin{aligned} \text{(1) NO}_2 \text{ 濃度の増加量} &= k t [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \\ &= (7 \times 10^3) \times (0.25) \times (6 \times 10^{-5})^2 \times (2 \times 10^{-4}) \\ &= 1.26 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{NO}_2 \text{ 濃度の増加割合} = 100 \times (1.26 \times 10^{-9}) / (6 \times 10^{-5}) = 0.002\%$$

(2) 答： 温度

理由： (1)の結果より NO₂ 濃度は排気管内ではほとんど増加しないことが分かった。よって NO₂ 濃度の観点からは、触媒の位置は排気管内の何処でもよい。一方、温度についてはエンジンにある程度近いほうが加熱されるのに要する時間が短い。反応速度は一般に温度の上昇によって大きく加速されるので、NO₂ 濃度に比べ温度のほうが重要な要素であると考えられる。

(3) N_2, O_2 等

<<解説>>

問 1.

(1) 空気の供給を増やすことによって、燃焼温度が上がるのは、不完全燃焼が改善される場合に限り、空気供給量の度合いによって変化する。というのは、燃焼熱量は空気供給量に対して単純増加し、完全燃焼時には一定値になるが、空気の流量を増やすと気体全体の熱容量が増し、温度は下がる。この温度は断熱条件では断熱温度と呼ばれており、燃料の濃度の関数になる（すなわち、空気を増やすことで燃料の濃度が下がることが影響する）。また、完全燃焼を達成するための最大の要因は温度のみではなく、大事なのは温度+酸素濃度である。いくら高温にしても酸素が足りなければ、やはり不完全燃焼になり、バーナーで黄色い炎の場合は酸素の拡散律速の状態になっているといえる。

(2) 解答例参照

(3) 解答例参照

問 2.

(1) 解答例参照

(2) 反応速度の次数を求める問題で、単なる化学だけでなく工学的（および数学的）なセンスを試す問題である。NO の気相酸化は、数少ない 3 次反応（NO 濃度に 2 次、 O_2 濃度に 1 次）として、1918 年に Bodenstein により研究されており、反応速度の問題として定番といえる。全反応種につき 3 次となる。

問 3.

(1) 日本とフィリピンの大学で行った共同研究では、実車を用いて自作の触媒の搭載試験を行い、そのとき触媒コンバータに挿入した熱電対で測定した温度はアイドリング時で 240 °C、交通渋滞の多いマニラでの平均時速 20 km/h では 400~500 °C であった。それ以上の温度では測定していないが、文献によると触媒の暴露温度は 800 °C 以上、場合によっては 1000 °C を超えることもあったと記されている。

古いデータではあるが、1975 年の文献ではガソリン自動車を理論空燃比（全て反応が完結したとして、 H_2O と CO_2 だけが残る条件）で運転したときの排ガス中には、NO: 0.05~0.15%, O_2 : 0.2~0.5% とある。実際には高温条件であるが、問題文のように室温で換算すると NO: $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, O_2 : $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ となる。表のデータに非常に近い値である。問 2(2)で速度

式を求めているので、上記のデータを代入して NO_2 濃度を求める。表のデータから、 k の値は平均 $7.13 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (3 次反応なのでこのような単位になる) と求まるので問題文に与えた。排気管の通過時間については、エンジンの排気量 (2000 cc と仮定) と回転数 (1000~4000 回/分と仮定) と排気管体積 (内径 5 cm×長さ 4 m と仮定) から、非常に大雑把に計算して、排気ガスが排気管を通過するのに要する時間はだいたい 0.06~0.25 秒程度かかると見積もった。

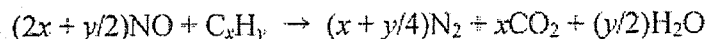
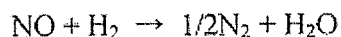
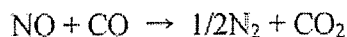
一酸化窒素について付け加えておくと、これは構造が単純で昔から知られており、精力的に研究されてきた分子である。ここ数年、生体内反応とは無縁と考えられていたこの分子が多く、生物化学の領域で神経伝達物質*として鍵を握る高反応性の単純分子であることが発見され、急に注目を浴びるようになった。すなわち、他の生物学的に活性な化学種と同様、多くの重要な疑問が起こった。体内でどのようにしてこの分子はできるのか? 必要に応じて貯蔵したり生成させたりできるか? どのように貯蔵するのか? これは何を標的に反応するか? 不要になったらどのようにして取り除くのか? これらの問いに対して無機化学者たちは生化学的な過程での関与を理解するために数多くの実験を行なっている。

* NO の神経伝達物質としての働きについて、わかり易い例をあげると、「NO は血管を拡張し血流が 3 倍から 10 倍に増える。」、「ヘモグロビンに NO と反応して酸素を酵素的に消費する。」、「アルツハイマー病と NO は関連している。」などである。

- (2) (1) の計算結果より NO から NO_2 への変化は、実際よりも低い 25 °C の条件であっても排気管内ではほとんど起こらないと考えられる。高温であればさらにその傾向は大きくなる。そこで、この観点から触媒の位置は排気管内の何処でもよいことになる。

実際にはエンジンの排気口より 50 cm 程の位置にある場合が多い。理由として温度が高いほうが反応速度が大きいということがあげられる。ただし、触媒はあまりの高温では熱劣化により寿命が短くなるため、位置は慎重に決められる。

- (3) NO から生じる有害でないと思われる物質として N_2 , O_2 が考えられる。これも実際の自動車では、触媒中に燃料の炭化水素を微量吹き込んで還元するなど、高度な技術が応用されている。例えば、以下のような反応で CO_2 , H_2O にも変換される。



最近開発されたリーンバーンエンジンでは、バリウムを主体にした触媒・

吸蔵材料を使って NO_x の還元を行う。この材料の作用機構は、通常のリーン排ガス条件 (NO_x あり, 還元剤なし) では NO_x の分解または還元は行わず、おそらく酸化されて硝酸イオンの形でバリウム系酸化物の結晶内もしくは層間に吸蔵される。ある一定周期で、微量のガソリンを触媒にパルス注入することで、吸蔵された NO_x が還元されて、 N_2 になるというのがこの方法である。実際には NO_x 除去反応は分解ではなく還元となる。無論 $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ が進行すればよいのだが、現状では実用可能な性能を持った触媒は見つかっていない。また、気相に酸素が存在すると、触媒表面が酸素に覆われてしまい、反応速度が非常に遅くなる（被毒的になる）。そこで、実際に自動車触媒で使われているのは NO の還元で、現在すでに実用済みの三元触媒では、同じ排ガスに含まれる CO や未燃の炭化水素が還元剤として働く。

[参考]

- EPA に関して
<http://www.epa.gov/asmdnerl/models3/>
- NO_x に関して
<http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2002/03/60C3E500.HTM>
- 神経伝達物質に関して
<http://square.umin.ac.jp/massic-tmd/noupdt.html>