

全国高校化学グランプリ 2004

一次選考問題 解答例と解説

主 催

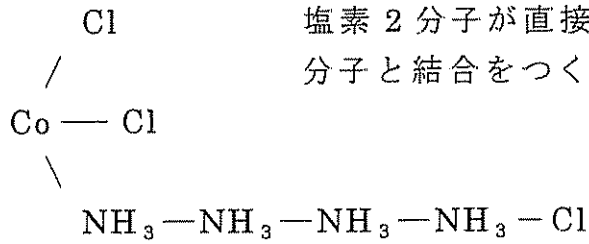
日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

1

<<解答例>>

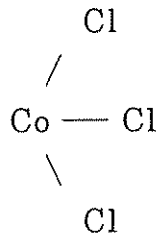
問 1 (3) プラセオ塩の鎖状構造



塩素 2 分子が直接結合し、1 分子はアンモニア分子と結合をつくっている。

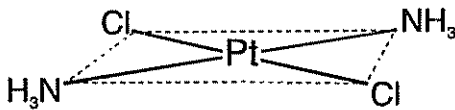
(1)、(2)の図から Co に直接結合した Cl は沈殿せず、NH₃ に結合した Cl は沈殿するという考え方と理解し、図のように答える。

問 2 (5)、(6)のコバルト塩では、以下のように塩化物イオンが直接コバルトイオンに結合することになり、アンモニア分子の結合がつかれなくなるから。

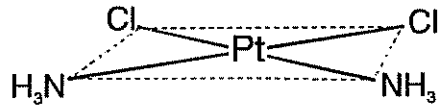


問 3 平面正方形構造をとり、以下の 2 種類の構造で示される。

トランス型
黄色菱形の結晶

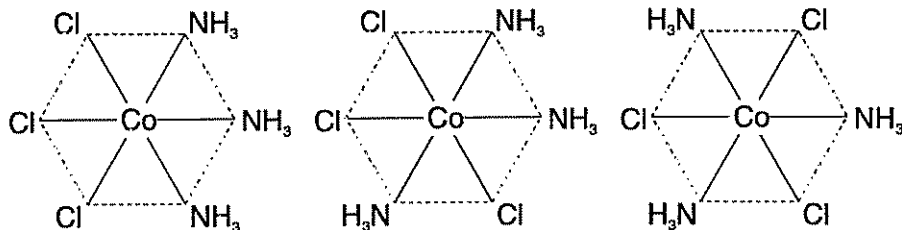


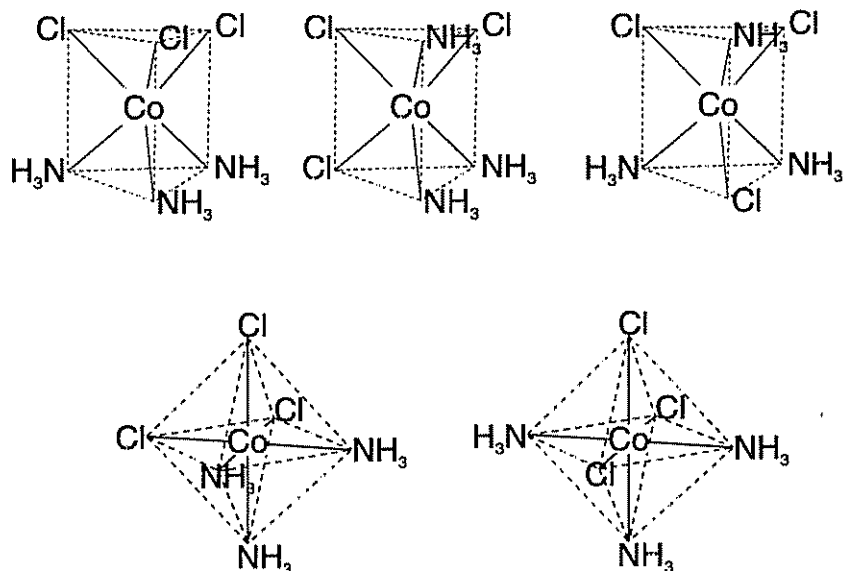
シス型
黄色針状の結晶



問 4 平面六角形 3 通り
正三角柱 3 通り
正八面体 2 通り

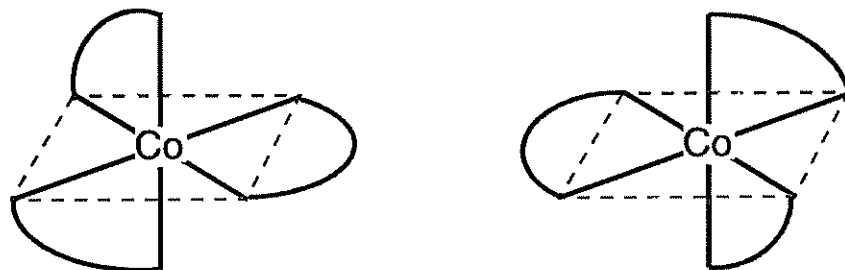
以下の図を参照のこと



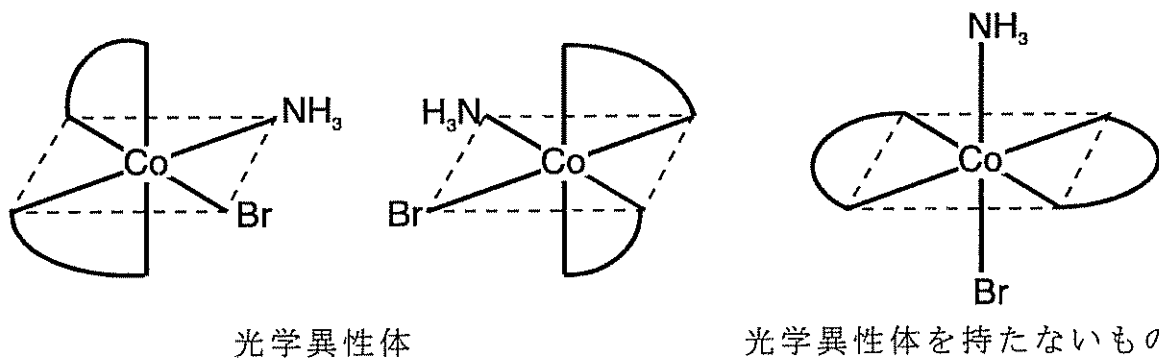


問5 当時発見されていた化合物は2種類であるが、3種類目が存在しないことは証明できないから。
 または、3番目の異性体がなんらかの理由で発見できないだけかもしれないから。

問6



問7



<<解説>>

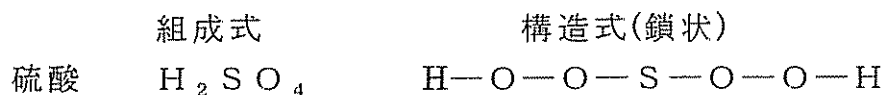
錯体の構造について、高校の教科書では「テトラアンミン銅(II)イオンは4配位で平面正方形構造をとる」のように簡単な記述があるのみで、なぜそのような構造をとるか、またどのようにしてその構造が決定されたか、いう疑問には答えていない。そこで錯体の研究がどのようにして始まり、どんな方法や考え方で構造決定を行ったか、を知って欲しいと考えたのが、本問を作成した動機である。

19世紀には新しい化合物が続々と発見されたが、その当時に考えられた化学を体系化しようとする理論(たとえばベルセリウスの二元説)には従わない厄介であるが美しい塩類も多く発見された。最初に発見された錯体は18世紀の初頭にベルリンの美術顔料職人 Diesbach が、動物の死骸を塩基性の溶液が入った鍋で煮たときに得られたプルシアンブルーであると言われているが、本問に関わる錯体や化学理論の発見を年表にしてみた。

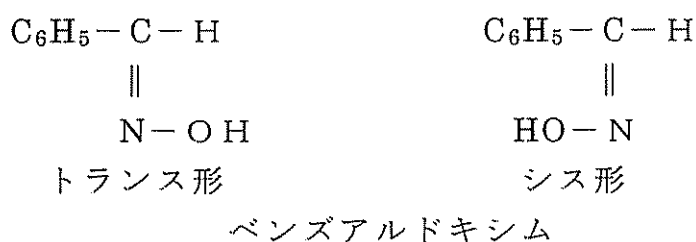
年	人名	事項
1753	Macquer	プルシアンブルーをアルカリ処理して、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムを得た。
1798	Tassaert	塩化コバルトのアンモニア性水溶液を放置して、オレンジ色の $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の沈殿を発見。
1837	Graham	錯化合物に最初の構造説明を試みる。配位子のアンモニア分子中の水素が金属元素により置換されたものと考えた。
1848	Pasteur	酒石酸などの研究から光学異性体を分割。
1851~ 1852	Fenny	最初の錯体命名法をつくる。色による方式でルテオ塩、プルプレオ塩のように命名した。
1851	フレミ	プルプレオコバルト塩に硝酸銀水溶液を加えると一部の塩化物イオンだけが沈殿することを発見。
1854	Claus	錯体の中で金属やアンモニアの性質は失われるが金属の当量は変わらないとした、後の配位説と似た理論を発表したが、一般には受け入れられなかった。
1858	Kekulé	炭素が四価であること、高級脂肪酸が鎖状構造をとることを発見。
1868	Blomstrand	コバルトアンミン錯体の鎖状構造説を発表。窒素原子の原子価を5価として、ルテオコバルト塩に $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{NH}_3$ の式を与え鎖状構造とした。

1884	Jorgensen	凝固点, 電気伝導度を元にしてルテオコバルト塩の式を $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ に決定.
1892	Jorgensen	異性体をもつ最初の錯体である, コバルトにエチレンジアミン 2 分子が配位した錯体を合成. 鎖状構造による説明を行った.
1892	Werner	最初の配位説に関する論文を発表. これまでの疑問に対し, 新しい研究手法による解釈を発表した.
1907	Werner	コバルト錯体で以前から知られていたプラセオ塩の異性体であるピオレオ塩の合成に成功.
	Jorgensen	鎖状構造説の誤りを認め, Werner への反論を取り下げた.
1911	Werner	$[\text{Co}(\text{en})\text{Cl}_2]$ の光学異性体の合成と分割に成功.
1913	Werner	ノーベル賞を受賞.
	Bragg	X線による結晶構造解析理論を発表. 1922年に $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の八面体構造を決定.
1927	Sidywick	ウェルナーの配位説を電子によって説明. 配位結合という用語を最初に使う.

以上の表を眺めてみると、錯体の構造決定には有機化学の発展が大きく寄与していることが理解できる。問1の鎖状構造式は、有機化学において炭素の原子価を4としたことによる大きな発展に影響を受けている。当時は鎖状構造ですべてを解釈しようとしたので、無機化合物は以下のような式による解釈が主流であった。



ウェルナーも最初に優れた業績をあげたのは有機化学の分野であり、師のハンチとともにオキシムの構造を明らかにしたことであった。



無機化合物の構造研究が、有機化合物の研究によって迷路に迷い込み、また大きく発展したという事実は非常に興味深いものである。ウェルナーの配位説の功績は金属のもつ原子価に主原子価と副原子価があることを明確にし、後者に配位数という用語を充て、それ以前は平面的であった構造の解釈を立体まで広げ、それらを実験により実証したことにある。特に合成と光学分割の手法による証明は困難を極め、光学分割には二千回以上の分別結晶を伴うものもあったと伝えられている。

化学の発展の過程を眺めると、過去何度となく迷路に迷ったような時代があり、その中でなんとかして正しい道を探そうと試行錯誤した多くの化学者の姿が見られる。本問でもブロムストランドやヨルゲンセンの考えの一端を紹介したが、彼らの考えが誤っていたからといって決して無益だったわけではない。ヨルゲンセンが苦勞して合成した錯体は、彼の論敵であったウェルナーの理論が正しいことを証明するために欠くことができないものであった。

現在では彼らが苦勞して推定した錯体の構造は、コンピュータに接続されたX線結晶構造解析装置があれば瞬時にして画面に表示される。そんな時代になぜこんな古い理論の構築過程の問題を出題するのか、と問われれば、彼らの疑問が高校生である諸君が最初に持つ疑問と極めて近いからである。教科書で初めてなにかの理論や現象を知ったときに持つ疑問には、時代を超えた普遍性があり、丸暗記でない何かを伝えてくれると考えているからである。興味を持たれた方は、以下のような高校生でも読める読み物など一読することをお勧めしたい。

読み切り化学史	渡辺 啓・竹内 敬人 著	東京書籍
化学の生い立ち	竹内 敬人・山田圭一 著	大日本図書
百万人の化学史	筏 英之 著	アグネ承風社

また、問題の作成と解説には以下の文献を使わせていただいた。

新しい錯体の化学	斉藤 一夫 著	大日本図書
配位化合物の化学	D.P.Graddon 著	化学同人
アイド現代化学史	A.J.Ihde 著	みすず書房
世界科学者辞典 2 化学者	D.アボット編	原書房
近代化学史	田中 実 著	中教出版

2

<<解答例>>

問1. 理由1: β -attack によって発生するラジカル(IV)はベンゼン環によって共鳴安定化されるが, α -attack によって発生するラジカル(V)は共鳴しないため.

(理由2: 攻撃する際の立体的な障害が少ないため.)

問2. 重合反応系内に存在する2種類のラジカル何れに対しても, 共役モノマーであるスチレンの方が反応性が高く, 先に反応する(コポリマー中に多く取り込まれる).

問3. 重合初期では, スチレンモノマーが先に反応して速く消費されるので, 初期濃度の比が1:1であったモノマー組成は, 重合の進行とともに酢酸ビニルの濃度の方が高くなる. それ故, 重合の末期に生成する共重合体中には, 酢酸ビニルが多く取り込まれる.

$$\text{問4. } \left(\frac{2}{3}\right)^{n-1} \times \frac{1}{3} = \frac{2^{n-1}}{3^n}$$

$$\text{問5. } \left(\frac{0.72}{1.72}\right)^{n-1} \times \frac{1}{1.72} = \frac{0.72^{n-1}}{1.72^n}$$

問6. 【Aの数平均連鎖長】 = S_A と置くと

$$S_A = 1 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{2}{9} + \dots + n \times \frac{2^{n-1}}{3^n} + (n+1) \times \frac{2^n}{3^{n+1}} + \dots$$

$$S_A \times \frac{2}{3} = 1 \times \frac{2}{9} + 2 \times \frac{4}{27} + \dots + n \times \frac{2^n}{3^{n+1}} + \dots$$

$$\therefore S_A - S_A \times \frac{2}{3} = \frac{1}{3} + \frac{2}{9} + \dots + \frac{2^{n-1}}{3^n} + \frac{2^n}{3^{n+1}} + \dots$$

$$= \text{初項が } \frac{1}{3} \text{ で公比が } \frac{2}{3} \text{ の無限等比級数}$$

$$= \frac{\frac{1}{3}}{1 - \frac{2}{3}} = 1$$

したがって, $S_A = 3$ (答)

同様にして, $S_B = 1.72$ (答)

問7. ポリマーの長さは十分に長い（末端を考えなくて良い）時、コポリマー中で「Bに囲まれたA」の箇所と「Aに囲まれたB」の箇所は同じ数になる。したがって、コポリマー中に含まれる各モノマー単位の割合は、数平均連鎖長の比に他ならない。よって、コポリマー中のA : B = 3 : 1.72 Aの割合は $3 \div 4.72 = 0.636$ （答）63.6%

問8. [A] : [B] = a : 1 とすると

問6と同様の計算により $S_A = 1 + 2a$, $S_B = 1 + (0.72/a)$

したがって、コポリマー中のA : B = 1 : 1となるためには、 $S_A = S_B$

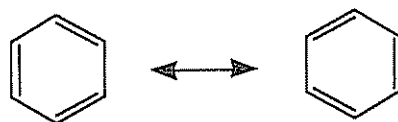
$1 + 2a = 1 + (0.72/a) \rightarrow a^2 = 0.36 \rightarrow a = 0.6$

したがって、Aモノマーの占める割合は、 $0.6/1.6 = 0.375$ （答）37.5%

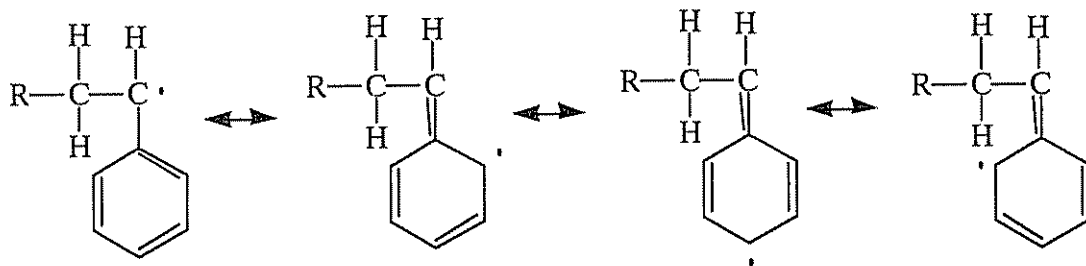
<<解説>>

ポリマーが生成する反応（ラジカル付加重合，連鎖反応）について，反応速度や共鳴安定化の観点から，どんな反応が優先的に起こって，コポリマーの組成やモノマーの組成にどのように影響してくるのかを採り上げた。

特に，（平衡とは違う）共鳴という概念を導入することによって，ラジカルの安定化を理解してほしい。ベンゼン環の構造が2種類のシクロヘキサトリエンの平衡ではなく，その中間の構造を有している（これが共鳴！）こと，従って，ベンゼンの6本の炭素-炭素結合は同等（同じ長さ）であることは良く知られている。これは蛇足であるが，ベンゼンの炭素-炭素結合は1.5重結合（2つのケクレ構造の共鳴混成体として計算）ではなく，1.67重結合である。このことは，二重結合の「共役」という概念によって説明される。

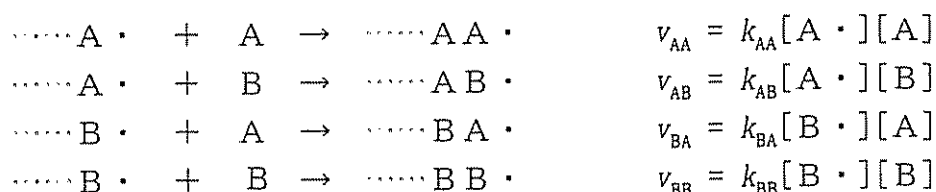


問1. ラジカルの不対電子がスチレン分子の電子を攻撃する時，最もエネルギーの高い分子軌道（ノーベル化学賞を受賞した福井謙一先生のフロンティア電子軌道論によれば，HOMO軌道）にある電子と反応する。即ち，炭素-炭素二重結合の π 電子を攻撃する。この時，攻撃方向が2種類（ α -attack と β -attack）存在するので，生成するラジカルも2種類考えられるが， β -attackされて生成するラジカル(IV)はベンゼン環との共鳴により安定化する。即ち，不対電子はベンゼン環上にまで「非局在化」するのである。



さらに，ラジカルの不対電子がスチレン分子の電子を攻撃する時，ベンゼン環の存在する側から攻撃（ α -attack）すると，大きなベンゼン環が邪魔となって反応しにくくなる（これを立体障害という）。立体障害も β -attackが優先的に起こる要因の一つである。

問2. 単独重合反応では「非共役モノマー」の方が反応速度が大きいものに対して、共重合反応では「共役モノマー」が先に反応する。多くの化学反応は2種類の分子の反応であり、単独重合反応では、 $A \cdot + A \rightarrow AA \cdot$ 、 $B \cdot + B \rightarrow BB \cdot$ というように、Aモノマーが反応するのはA・ラジカルであり、Bモノマーが反応するのはB・ラジカルであるため、AモノマーとBモノマー反応性を直接比べることはできない（反応速度はラジカルの種類によっても異なる。ここではむしろ、ラジカルの反応性が反応速度に、より大きく影響している）。これに対して、共重合反応では、問題文中にも示したが、反応系内に4種類の反応が混在し、AモノマーとBモノマーは（競争して）A・ラジカルと反応するし、一方でAモノマーとBモノマーは（競争して）B・ラジカルとも反応する。従って、共重合系においては、モノマーの反応性の違いが反応速度（即ち、コポリマー中に取り込まれる量）に直接反映してくるのである。



Aが共役モノマーでBが非共役モノマーとすると、

単独重合では、 $v_{AA} < v_{BB}$ 即ち、 $k_{AA}[A \cdot][A] < k_{BB}[B \cdot][B]$

共重合では、 $v_{AA} > v_{AB}$ 即ち、 $k_{AA}[A \cdot][A] > k_{AB}[A \cdot][B]$
 $v_{BA} > v_{BB}$ 即ち、 $k_{BA}[B \cdot][A] > k_{BB}[B \cdot][B]$

両方の式を合わせると、 $v_{BA} > v_{BB} > v_{AA} > v_{AB}$
 即ち、 $k_{BA}[B \cdot][A] > k_{BB}[B \cdot][B] > k_{AA}[A \cdot][A] > k_{AB}[A \cdot][B]$

この不等式から、「反応が交差して起こらない」単独重合ではBの重合速度が大きく、「AとBとが交差した反応も起こる」共重合では、Aモノマーの方が速く反応していることが判る。

問3. 問2の解説にも示したように、 $\cdots A \cdot$ に対しても、 $\cdots B \cdot$ に対しても、Aモノマー（共役モノマー、スチレン）が優先的に反応する。重合の初期においては各モノマーのモル比は1:1 ($[A]=[B]$)なので、 $v_{AA} > v_{AB}$ と $v_{BA} > v_{BB}$ が成り立つが、Aモノマーが先に消費された結果、モノマー濃度が $[A] < [B]$ となってくると、反応速度の不等号がどこかで逆転する。重合初期に生成するコポリマー中にスチレンユニット（ポリマー鎖中に取り込まれたモノマーを「ユニット」という言葉で表す）が多く含まれるのに対して、重合末期に生成するコポリマー中には酢酸ビニルユニットが多く含まれる。反応速度的には、重合初期には安定なA・が多く存在し、反応は比較的ゆったりと進行するのに対して、重合末期には不安定なB・が多く、反応速度が増大する。

問4. 「Bに囲まれたAが『n個連なって』存在している」箇所がどこにあるのかを考える時、必ず・・・BA・・・というところから始まっていることに気が付けば、その続きに次にBが現れるまでの確率を計算すれば良いことになる。[A]=[B]の時は濃度の項が消去されるため、計算が比較的易しくなり、存在確率はAのモノマー反応性比のみによって表すことができる。実際に計算してみると、同じ種類のモノマーユニットが長く連なって存在している確率が非常に低いことに気付くはずである。また、モノマーの反応性が低くても、モノマー濃度を高くすることによってコポリマー中に取り込まれることができることも判る。

問5. 問4と同じ。

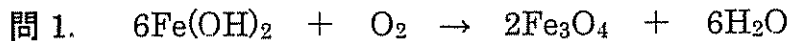
問6. 問4の解説にあるが、「同じ種類のモノマーユニットが長く連なって存在している確率が非常に低い」ことからわかるように、数平均連鎖長は大きな数にはならない。[A]=[B]の時には、モノマー反応性比に1を加えたのが「数平均連鎖長」となる。各モノマー濃度の比が[A]:[B] = a : 1の時には、Aの数平均連鎖長は $1 + ar_A$ となり、Bの数平均連鎖長は $1 + r_B/a$ となる。即ち、「どのぐらい連なるのか」は、モノマー反応性比とモノマー濃度比の積で決定する。

問7. ポリマーの長さは十分に長い（末端を考えなくて良い）時、コポリマー中で「Bに囲まれたA」の箇所と「Aに囲まれたB」の箇所が同数になることに気が付けば、コポリマー中のAユニットの数 = Aの数平均連鎖長 × 「Bに囲まれたA」の箇所の数、コポリマー中のBユニットの数 = Bの数平均連鎖長 × 「Aに囲まれたB」の箇所の数、であるから、コポリマー中に取り込まれたAとBの比は数平均連鎖長の比と同じになることが判る。

問8. 問7の逆をたどればよく、各モノマー濃度の比を[A]:[B] = a : 1とした時、 $1 + ar_A = 1 + r_B/a$ を解けばよい。即ち、 $a^2 = r_B/r_A$ であり、 r_A と r_B に（ $r_A = 2.00$, $r_B = 0.72$ ）を代入すればaが求まる。

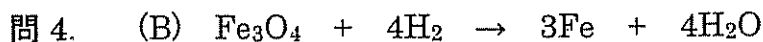
3

<<解答例>>



問 2. $9.67 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 3. ②エ, ③イ, ④ア, ⑥ウ, ⑦オ



問 5. (化学式) H_2O , (質量) $3.38 \times 10^{-2} \text{ g}$

(解法) 使用した Fe_2O_3 は $0.100 / (56.0 \times 2 + 16.0 \times 3) = 6.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$

反応(A)で生成する H_2O は $6.25 \times 10^{-4} \times (1/3) \text{ mol}$

反応(B)で生成する H_2O は $6.25 \times 10^{-4} \times (8/3) \text{ mol}$

上記より H_2O 生成量は $6.25 \times 10^{-4} \times 3 \times 18 = 0.03375 = 3.38 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 6. P 点 : $7.00 \times 10^{-2} \text{ g}$

Q 点 : $9.67 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 7. 0.700~0.729 の範囲にあればよい

問 8. ⑨ 2.00 mol, ⑩ 2.25 mol, ⑪ 1.50 mol

問 9. 二酸化炭素を含まない, 純粋な水素が得られる。(22 字)

<<解説>>

これまで, エネルギー源としては石油, 石炭などの化石燃料エネルギー, 原子力エネルギー, 太陽光エネルギー, 水力エネルギーなどが使われてきた。太陽光エネルギー, 水力エネルギーなどは再生可能であり, 利用過程において CO_2 を発生させないので, 次世代のクリーンなエネルギーだと考えられている。一方, 各種燃料における化石燃料エネルギーの占める割合は大きく, 自動車, 火力発電などはほぼすべてこれに相当する。化石燃料エネルギーの問題点は, 燃焼による CO_2 の生成と, 同時に発生する硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物の生成 (NO_x) などがあげられる。また, 自動車や火力発電などは熱機関を利用して, 燃料の持つ熱エネルギーを動力エネルギーや電気エネルギーに変換する。このときのエネルギー変換効率(カルノー効率)はカルノー効率(これについて解説は省略。興味のある人は熱力学に関する書籍を参照のこと)を超えることはない。通常の熱機関の条件ではカルノー効率は 40%前後であり, 必ずしも高いとはいえない。

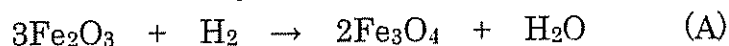
水素は, 化石燃料エネルギーとその他のエネルギーの掛け橋となる重要な物質である。本問題の後半で扱うように, 化石燃料から水素を作ることができる。また, 逆に水素から様々な有機化合物を合成することも可能である(これは, エネルギー体系というよりも, C_1 化学の体系に属する)。また, 最近着目されている燃料電池を用いれば, 水素から電気エネルギーを生み出すことができ, そ

の一方で水の電気分解により、電気エネルギーを水素に変換することができる。太陽光を用いて水の分解によって水素を得る光触媒の研究も行われている。水素を用いた燃料電池そのものは CO_2 、 SO_x 、 NO_x を発生させない。その意味で水素は非常にクリーンなエネルギー源であるといえる。

燃料電池には電解質の違いによっていくつかの種類があり、使用温度領域などの条件が異なる。もっとも実用に近いのが、プロトン交換膜型燃料電池である。これは水素をエネルギー源とし、室温から約 100°C の範囲で使用できる。現在、電気自動車やノート・パソコンなどの移動型電源への応用が開発されつつある。このような移動型燃料電池に水素を用いるときの問題点としてまずあげられるのが、水素の運搬方法である。純粋な水素を圧力容器（ボンベ）に充填することが提案されているが、 200 気圧以上の高圧ガスを自動車に搭載したり、携帯したりするのは危険であるという意見もある。メタノールやジメチルエーテルなど比較的水素に変換しやすい有機化合物を原料として、その場で水素を製造（水蒸気改質反応）することも考えられている。もし、メタノールなどの水蒸気改質反応により水素をその場で製造する方法を取ると、第二の問題点として、不純物である一酸化炭素（ CO ）の影響が問題となる。 CO は人体にも毒性を示すが、プロトン交換膜型燃料電池の電極として使用される白金などの貴金属にも非常に強く結びつき、燃料電池の性能を大幅に低下させてしまう、という問題点がある。そこで、水素は燃焼させずに CO のみを燃焼させるような部分酸化についての研究が盛んであるが、 CO 濃度を $20\sim 100$ ppm という非常に低い濃度にまで下げる必要があるので、未だ課題が残される。水素の運搬法として、酸化鉄の還元再酸化を利用しようというのが、本問題で取り上げた東京工業大学・大塚教授グループの狙いの一つである。ここでは、酸化鉄を金属鉄にすることで、見かけ上、水素が貯蔵された状態になる。この方法の利点は、常圧なので安全で取り扱いが容易、 CO を不純物として含まない、などがあげられる。さらに大塚教授のグループは、酸化鉄の還元を水素ではなくメタンなどの炭化水素を用いて行うことで、化石燃料から水素を高純度で得ることを目的とした研究を行っている。以下、各問について解説しながら、大塚教授の研究について考えてみよう。

問 1～問 2： Fe_3O_4 合成のための化学の基礎である。問 2 の解法については以下の通り。

Fe_2O_3 の 0.100 g は 6.25×10^{-4} mol に相当する。



より、得られる Fe_3O_4 の質量は

$$6.25\times 10^{-4}\times(2/3)\times 232=9.67\times 10^{-2} \text{ g}$$

問 3～問 7：実際に大塚教授のグループが研究に用いた装置と結果に基づいた問

題である。大塚教授の研究結果は英語の論文にまとめられているので、少々難しいが、興味のある生徒は読んでみよう(論文の出典: K. Otsuka, A. Mito, S. Takenaka, I. Yamanaka, *Hydrogen Energy*, 26, 191-194(2001))。

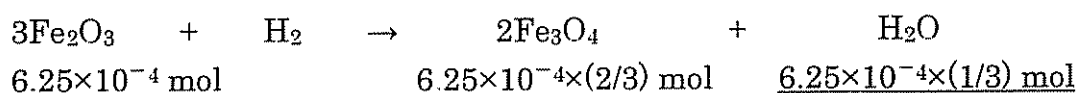
問 3: 問題の図 1 の装置は実際に大塚教授らが用いた装置とほぼ同じであり、上記の論文中の図を参考にしている。このような装置は閉鎖循環系装置と呼ばれている。気体に関与する実験を高精度で行う場合にはこのような装置を使う必要がある。特に閉鎖循環系装置は反応が速く起こる場合や、雰囲気制御を厳密に行いたい場合、原料や試料が高価で少量しか用いることができない場合に適している。行程概略は以下の通り。

- ① すべてのコックを閉じる
- ② 真空排気(まず内部を真空にしないと外から気体を導入できない)
- ③ 水素導入(不用意に水素を導入すると、勢いで粉末試料 b が装置内に飛び散る可能性がある。)
- ④ 液体窒素浴・循環ポンプ on(温度を上げる前にあらかじめ気体の流れを作っておく)
- ⑤ 電気炉セット・ガスクロ測定開始(反応実験の開始)
- ⑥ 水素量の減少がみられなくなったら液体窒素浴はずす(酸化鉄がすべて金属鉄になる。液体窒素浴をはずすことでそこに貯まった水が気化し、金属鉄の酸化が始まる)
- ⑦ 水素量の増加がみられなくなったら液体窒素浴つける(金属鉄がすべて酸化鉄, Fe_3O_4 , になる。液体窒素浴をつけることで、気体中の水蒸気のみが U 字管中に固体として貯まる)

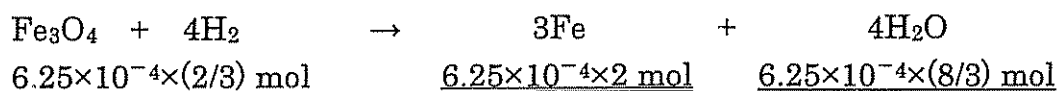
問 4: 上記の論文を精読すると、問題文の反応(B)は実際には完了しておらず、組成式で $\text{FeO}_{0.77}$ の状態までしか還元されていない。これには、いくつかの原因がある。より適した条件(例えば、反応時間を長くするか、温度を上げるなど)にすることにより、反応が完了する。また、閉鎖循環系の装置では反応(B)の進行に伴い、気体中の水素が消費され、水素の分圧が低下する。反応の速度は水素の分圧の影響を受けている可能性があり、分圧の低下により反応が遅くなることが考えられる。問題の図 3 で示したような流通系実験装置を用いると、このような時間による分圧の変化の影響を少なくすることが可能である。

問 5: 本系では、水素と水蒸気のみが気相中にある。水素は液体窒素温度(-198°C)でも凝縮しないが、水蒸気は固体となるので、簡単に両者を分離できる。 H_2O の質量は以下のように求める

①反応(A)



②反応(B)



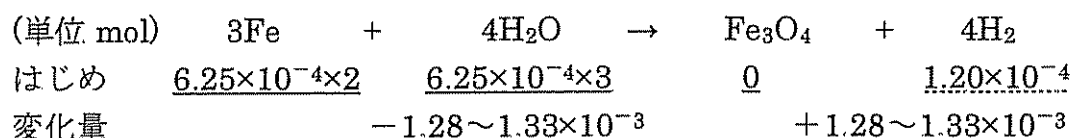
①, ②より, 水の質量は $6.25 \times 10^{-4} \times 3 \times 18 = 0.03375 = 3.38 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 6: P 点では鉄の単体になっている. その質量は上式の 部分より

$$6.25 \times 10^{-4} \times 2 \times 56 = 7.00 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Q 点では Fe_3O_4 になっている. その質量は問 2 より, $9.67 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 7: グラフの読み取りによって幅が出るので, それを考慮する. 反応開始 8 分では, 気相の水素量は $1.40 \sim 1.45 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と読み取れる.



8 分後

$$\underline{1.40 \sim 1.45 \times 10^{-3}}$$

下線部.....は計算 ($2.00 \times 10^{-3} - 6.25 \times 10^{-4} \times 3$) から, 下線部_____はグラフから, 下線部_____は問 5 の結果より得られる数値.

水の物質量は, $6.25 \times 10^{-4} \times 3 - 1.28 \sim 1.33 \times 10^{-3} = 5.45 \sim 5.95 \times 10^{-4} \text{ mol}$. よって, 水素のモル分率は最小で, $1.40 \times 10^{-3} \div (5.95 \times 10^{-4} + 1.40 \times 10^{-3}) = 0.702$, 最大で, $1.45 \times 10^{-3} \div (5.45 \times 10^{-4} + 1.45 \times 10^{-3}) = 0.727$.

なお, 別解もあるので, 正答の範囲は $0.700 \sim 0.729$ である.

問 8~問 9: 先に述べたように, 大塚教授のグループでは, 酸化鉄の還元をメタンで行うことによる水素の製造の研究も行っている. この反応系では新しく元素として炭素が加わるので, より複雑になる. 問題では還元段階において反応(D)のみを考慮したが, 実際には生成物として CO や炭素 (金属鉄の表面に蓄積しているか, 鉄の炭化物として結晶内に存在している) ができてしまう. これらは望ましい反応ではないので, 減らす方法について研究されつつあるところである. また, 問題文の図 3 で用いた装置は流通系反応装置と呼ばれており, 問題文にあるように気体の導入量 (導入速度) を反応速度に比べて過剰になるように設定することにより, 反応器内でのメタンや水蒸気などの濃度変化を無視できる条件にすることができる. これによって, 現象の解析を行うことが可能である. 実用的には逆に反応速度と導入速度が等しくなるような条件で気体を導入することによって生成物中に未反応気体が混入する量を減らすような工夫が必要である.

問 8: 結果を見ると, ㊸の場合に 1 時間あたりの水素発生量が多くなることとわかる. なぜ, 反応を完了させる㊸よりも, 反応を完了させない㊶や㊹について水素発生量が多くなるのか, 疑問をもつ人もいるかもしれない. ここで, 問題の図 4 を見てみよう. 経過時間が 0~15 分の間にメタンを導

入しているが、この間における試料の質量の減少の割合は一定ではない(直線的に減少していない)。質量が大きいときに減少の割合が大きく、質量が小さくなると減少の割合が小さくなっている。これは反応がメタン(反応による濃度変化が無視できる条件で行っていることをすでに述べた)と酸化鉄によるもので、酸化鉄の量が反応の進行に伴い減少していくことに原因がある。図4を作図するに当たって、反応の速度(単位時間当たりの水素発生量)は残っている酸化鉄の量に比例すると仮定すると、図4の0~15分における曲線は $y = a + be^{-cx}$ 型の曲線になる(a は反応開始時の質量、 b は反応開始時と反応完了時の質量差、 c は反応の速さを決める定数)。さて、図4に基づくと、反応開始後0~5分の5分間における質量の変化は6gであるのに対し、反応開始後5~15分間の10分間における質量の変化はわずかに2gである。つまり、この10分間を残りわずかな酸化鉄の還元を用いるよりも、早期に水蒸気に切り替えて、早くサイクルをまわす方が望ましいと考えられる。ゆえに、①や②の方が1時間あたりの水素発生量が多くなる。なお、解法については、以下の通りである。

① 1サイクルで $(0.125 \times 1/2)$ molの Fe_3O_4 が反応する。

発生する水素は $(0.125 \times 1/2) \times 4 = 0.250$ mol

1サイクルは7.50分より、1時間で8サイクル運転でき、水素の総量は
 $0.250 \times 8 = 2.00$ mol

② 1サイクルで $(0.125 \times 3/4)$ molの Fe_3O_4 が反応する。

発生する水素は $(0.125 \times 3/4) \times 4 = 0.375$ mol

1サイクルは10.0分より、1時間で6サイクル運転でき、水素の総量は
 $0.375 \times 6 = 2.25$ mol

③ 1サイクルで0.125 molの Fe_3O_4 が反応する。

発生する水素は $0.125 \times 4 = 0.500$ mol

1サイクルは20.0分より、1時間で3サイクル運転でき、水素の総量は
 $0.500 \times 3 = 1.50$ mol

問9: ここではメタンの水蒸気改質として、反応(E)のみを考えたが、実際にはCOの生成や炭素の析出が起こる。そこで、実際の触媒としてはこういった副反応が起こりにくいものを開発することが重要である。このような非理想的な条件を無視したとしても、反応(E)では CO_2 の生成が水素の生成とともに起こってしまうので、純水素を供給することはできない。これに比べて、化学反応サイクルの場合は理想的には純粋な水素のみを得ることが可能である。一方、触媒反応サイクルの利点としては、一定速度で水素を生成することができること、少量の酸化鉄でも多くの水素を得ることができること、などの点があげられる。実際にどちらが適しているかは、これらの長所・短所と材料などの開発状況を比較して、用途に応じて選択されるべきである。

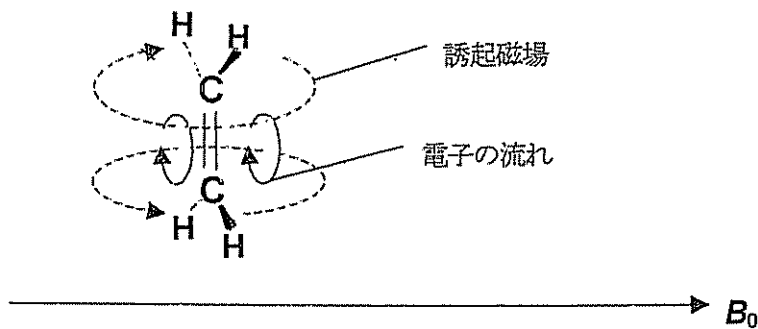
4

<<解答例>>

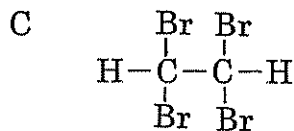
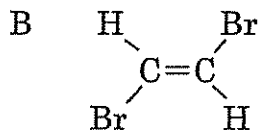
問1 ① 示す.

② 原子番号と質量数の両方が偶数

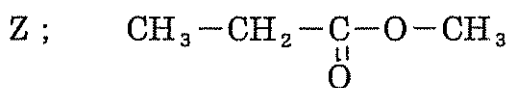
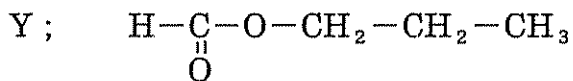
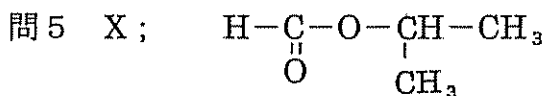
問2



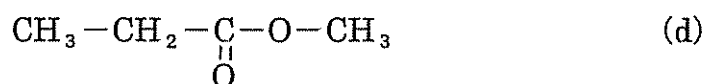
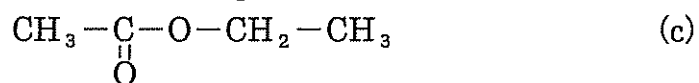
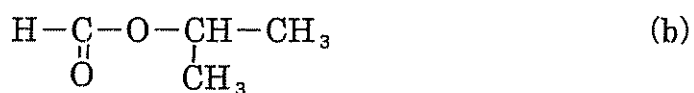
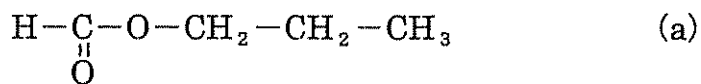
問3



問4 1位と3位の4つ分の水素が二重線, 2位の水素が五重線.



根拠; 分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で表され, NaHCO_3 水溶液で変化がないことから, X, Y, Z はエステルと考えられる. 可能性があるのは



このうち、(c)は図8のスペクトルを示し、図10~12とは一致しないので除かれる。

図10には1.4 ppm付近に6個分のシグナルがある。6個の同等の水素原子が存在するのは(b)のみである。また、8.1 ppm付近のシグナルはアルデヒドの水素と考えられ、図11にも同様のシグナルがあるので、これは(a)と考えられる。図12は、3.7 ppm付近の鋭いシグナルがメチルエステルのメチル基によるものと考えられるので(d)である。

<<解説>>

解説 本問は、高校では扱わない核磁気共鳴(NMR)について、解説を読んで理解しながら問題を解いていき、NMRが構造決定にいかに関与するか実感してもらいたいと考えて出題した。

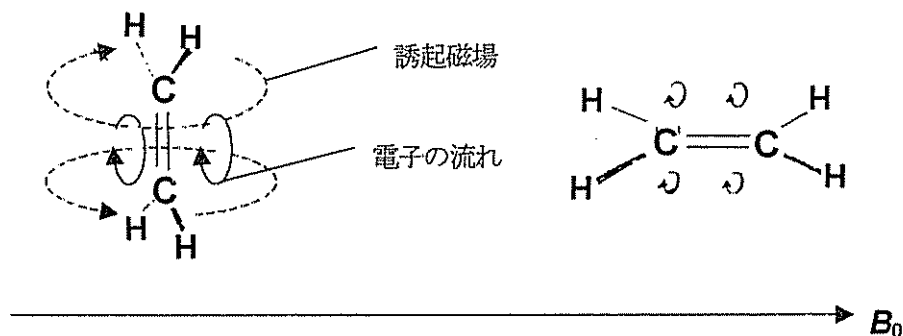
^1H -NMR測定からは分子内の各プロトンについてその比率とそれが存在している環境が読み取れる。これは分子の構造の解析に極めて有効な情報を与えてくれることを意味する。そのため、現在 ^1H -NMR測定は有機化学の研究には欠かせない存在となっている。そして、 ^2D 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P などいろいろの核種のNMRが測定され、さらに電磁波の当て方やデータ処理の方法の進歩により、NMR測定によりさらに細かい情報が得られるようになってきている。

皆さんがときどき耳にするMRIは、生体内の水の量をNMRで求める測定と画像処理技術を組み合わせて生体内の分布を立体的に処理する技術である。

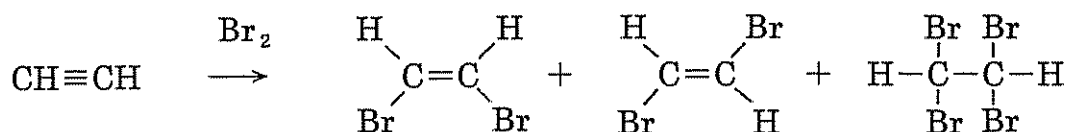
有機化学の実験や研究を進めていく上で、原料物質がどのような化合物に変わっていくかを正確に判断することは極めて重要なことである。有機分子の構造を決定することに関して見ると、紫外可視分光測定(電子の励起)・発光測定、赤外分光測定(分子内の原子の位置関係の変動)、質量分析(分子量と分子が壊れていくときの破片の大きさ)を調べるなどの分光分析が多用される。これらはいずれも分子と電磁波の相互作用に基づくエネルギーの出入りを調べるものである。NMRはこれらの分析の中では最も小さなエネルギーの出入りを調べる分析である。

問1 NMRを示す原子は、原子番号あるいは質量数が奇数であり、示さない原子は、原子番号と質量数が両方偶数であることがわかる。重水素原子は、原子番号が1で奇数なので、NMRを示す。

問2 エチレンの二重結合の電子が一番強い環電流を生じるのは、ベンゼンと同じようにエチレンの二重結合が外部磁場に対して垂直になったときである。このとき水素原子は、誘起磁場による遮蔽の減少効果を受ける位置にある。

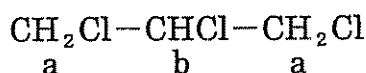


問3 アセチレンに臭素を反応させると、臭素が1分子付加した化合物と、2分子付加した化合物が生成する。



Aのシグナルがシス-1,2-ジブロモエチレンであるなら、これと化学シフトの近いBのシグナルがトランス-1,2-ジブロモエチレンで、最も高磁場側のCのシグナルは、図6でエチレン系炭化水素と誘導体より α -二置換脂肪族のほうが化学シフトの一般領域がやや高磁場であることから、1,1,2,2-テトラブロモエタンであると考えられる。

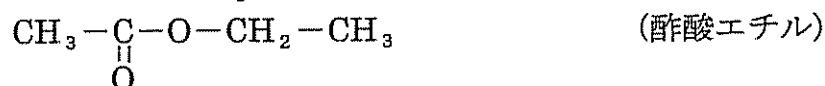
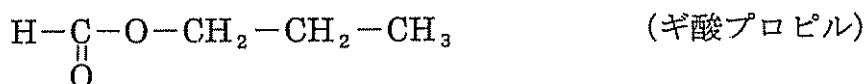
問4 1,2,3-トリクロロプロパンは、aとbの2種類の水素原子があり、aはbの水素原子1個に隣り合っているので、シグナルは二重線になり、bはaの合わせて4個の水素原子と隣り合っているので五重線になる。



問5 分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で表される化合物には、エステルとカルボン酸が考えられる。このうち、カルボン酸は NaHCO_3 水溶液と反応して二酸化炭素を発生させる。



したがって、 NaHCO_3 水溶液で変化がないことから、X, Y, Zはエステルと考えられる。可能性があるのは



の4つであるが、このうち、酢酸エチルは本文中の図8のスペクトルを与える。これは図10~12とは一致しないので、除かれる。

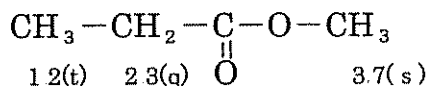
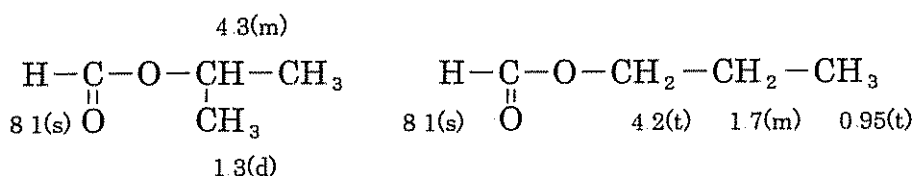
図10では、8.1 ppm付近と4.3 ppm付近のシグナルの強度を1とすると、1.3 ppm付近に6倍の強度の二重線がある。化合物の水素原子は全部で8個なので、1.3 ppm付近のシグナルは水素原子6個分と考えてよい。これは1個の水素原子と隣り合った6個の水素原子があることを示しており、この条件を満たすのはギ酸イソプロピルだけである。図10にある8.1 ppm付近のシグナルは、図11にもあることから、これはアルデヒドの水素原子と考えられる。本文図6では、アルデヒドの化学シフトの一般領域は9~10 ppmとあるが、多少のずれはあってよい。

(ギ酸エステルに含まれる $\text{HCO}-$ 基の水素のシグナルは、通常のアルデヒド基の水素のシグナルより、高磁場側(8 ppm付近)に現れる。)

また、4.3 ppm 付近の多重線は、イソプロピル基の真ん中の水素原子と考えられる。6個の水素原子と隣り合っているので、七重線になっているはずである。

図 11 は、アルデヒド基をもつもう一つの化合物であるギ酸プロピルである。0.95 ppm 付近の三重線は、2個の水素原子に隣り合ったメチル基のシグナルで水素3個分の強度、4.2 ppm 付近の三重線は、2個の水素原子に隣り合った酸素の結合したメチレン基のシグナル、1.6 ppm 付近の多重線は、メチル基の隣りのメチレン基のシグナルである。

図 12 は、3.7 ppm 付近の水素3個分の鋭い一重線が特徴的で、これは、孤立しているメチル基、すなわち、メチルエステルのメチル基によるシグナルと考えられる。また、1.2 ppm 付近の三重線は2個の水素原子に隣り合った、プロピオン酸部分のメチル基、2.3 ppm 付近の四重線は、その隣りのメチレン基のシグナルであると考えられる。



(s)は一重線、(d)は二重線、(t)は三重線、(q)は四重線、(m)は五重線以上の多重線

ここで、NMR の有用性をもう一度考えてみよう。

分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ で表される4種類のエステルを化学的に区別しようとする、どのようにしたらよいだろうか。

まず、4つのエステルで、還元性の有無を確かめるだろうか。それには、どんな反応が適しているだろう。銀鏡反応やフェーリング液の還元は、塩基性の条件での反応なので、エステルを加水分解させることなくうまくできるだろうか。中性の条件で、過マンガン酸カリウム水溶液と反応させると、アルデヒド基のあるエステルは過マンガン酸カリウムの赤紫色が緑色になる反応が起こるかもしれない。これで、ギ酸のエステルかどうかの区別ができたとしよう。

次にアルコール部分の区別はどうするだろうか。塩基の水溶液で加水分解をして、そのまま蒸留すればいいと思うかもしれない。しかし、沸点 64°C のメタノール、 78°C のエタノール、 82°C の 2-プロパノールまでは何とかなるとしても、1-プロパノールは沸点が 97°C である。蒸留で取り出せるだろうか。

取り出せたとして、それらのアルコールについて、次に、ヨードホルム反応の有無を確かめなくてはいけない。アルコールが、エタノールか 2-プロパノールであればヨードホルム反応を示し、メタノールか 1-プロパノールであれば示さない、これで4つのエステルは区別できるだろう。

これだけ大変な操作をしないと、化学的な区別できないが、NMR では、試料をごくわずか使って溶液をつくり、測定をすれば、4つの化合物は全く異なるス

ペクトルを示すので、すぐに区別できる。

もちろん、複雑な化合物や未知の化合物の場合は、NMR だけでは構造を決定できない。はじめに述べたようなさまざまな方法を駆使して有機化合物の構造を決める研究は、大変面白いものである。