

全国高校化学グランプリ 2004 一次選考問題



2004年7月24日(土)
時間：13時30分～16時(150分)

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。
3. 問題冊子は24ページ、解答用紙は全部で4枚あります。開始の合図があったら、各解答用紙に参加番号と氏名を書いて下さい。
4. 問題冊子または解答用紙に印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は1から4まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. 解答は各問題ごとに指定の解答用紙の小問番号の位置に記入して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、解答用紙を1から4の順に揃えて重ね、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催
日本化学会化学教育協議会
「夢・化学-21」委員会

<解答上の注意>

一部の記号は国際的な慣習に従うために、高校の教科書等とは異なった表現となっている場合がありますので注意してください。

(例) $1\text{ L (リットル)} = 1 \times 10^3 \text{ cm}^3$

$\text{kJ mol}^{-1} = \text{kJ/mol}$

$\text{mol L}^{-1} = \text{mol/L}$ など

1

以下の文章を読み、問1～問7に答えなさい。

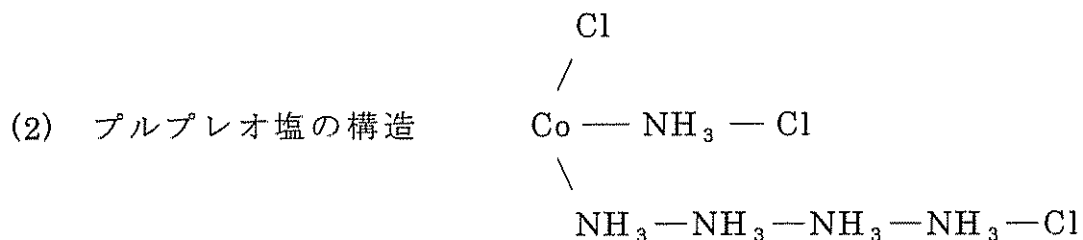
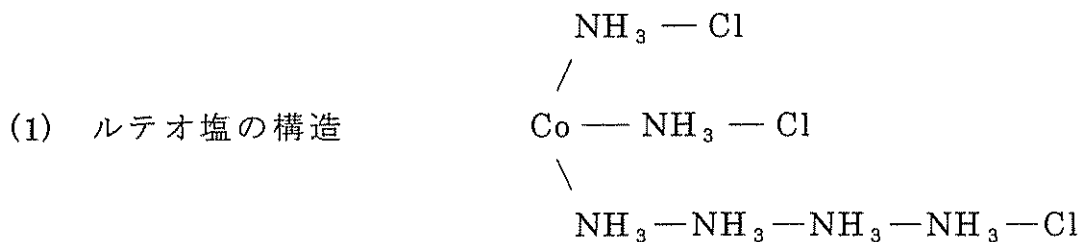
18世紀の末頃から、それまでの一般的な無機塩とは異なった性質の化合物が合成され発表されてきた。当初は結晶水と同じ扱いで説明が可能であると思われたのだが、従来の陽イオン、陰イオンによる結合だけでは説明不可能なものもあり、それらは「錯塩」(複雑な塩)という名称で呼ばれた。特に有名なものは、コバルトの塩をアンモニア水やアンモニウム塩と反応させて合成した表1に示すような色や性質の異なる錯塩のグループであった。

表1 コバルト、アンモニア、塩化物イオンからなる錯塩

塩	組成式	色	一化学式あたり沈殿可能な Cl^- の数	当時の名称
(1)	$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黄	3	ルテオ塩
(2)	$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	赤紫	2	プルプレオ塩
(3)	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	緑	1	プラセオ塩
(4)	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	青紫	1	ビオレオ塩
(5)	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	濃緑	0	—
(6)	$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	灰緑	0	—

これらの化合物の性質を説明するための新たな理論が必要になってきた。

最初に、これらの塩に過剰の硝酸銀(I)水溶液を加え、沈殿する塩化銀(I)の物質量を測定することにより、結合している塩化物イオンの性質を考えることから、構造上の説明がスタートした。デンマークの化学者ヨルゲンセン、ブロムストランドらは、これらの化合物中のコバルトが3価のイオンであることを実験により証明できたので、次のような鎖状構造の式による説明を試みた。



問 1. 前記のヨルゲンセンらの構造にならって, (3)の構造を書き表せ. ただし, アンモニア分子の数と場所によって数通りの構造が書けるが, そのうち1通りのみを答えよ. またアンモニア分子については加熱して蒸発させることによりその結合状態を推定したが, 本問に答える場合は塩化物イオンの結合のみを考慮して答えよ.

問 2. これらの鎖状構造を用いた説明の欠点を, 表 1 の化合物(1)~(6)に基づいて簡潔に説明せよ.

この鎖状構造説を否定したのはドイツ人の化学者ウェルナーであった. 彼は沈殿しない Cl と Co の結合が特別な状態であると考え, それらの Cl と, 結合しているアンモニア分子の合計が 6 になるのではないかと考えた. つまり中心のコバルト原子の周りには, 6 つの特別な結合が存在しているとし, 以下の 4 つの化学式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ が考えられるとしたのである. これが現在でいう配位結合であり, 配位説の始まりであった.

ところがこれらの構造のモデルを作り, そのモデルが正しいことを証明するのは容易なことではなかった. X線による結晶構造の解析が行われる以前のことなので, これらの化合物の化学的性質のみを用いて説明しなければならなかったからである. 最終的にウェルナーらは, 合成できた化合物の異性体の数を調べ, 推定した構造との比較によってそれらの構造決定を試みた.

最初に中心金属が Pt の場合は 4 つの配位結合が存在しているので, 4 つの原子や原子団 (これらを配位子とよぶ) が結合する場合について考察してみよう. 4 つの配位子 (L) が中心原子に対して結合する場合は, 図 1 のように 2 種類の構造が考えられる.

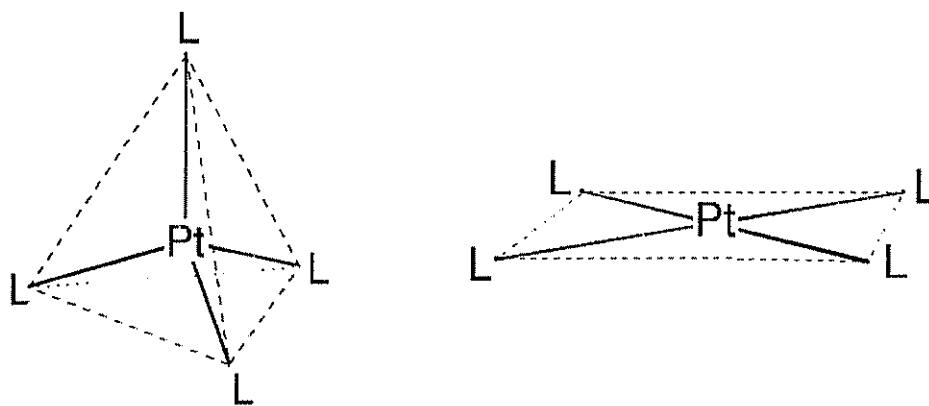


図 1 正四面体構造

平面正方形構造

問 3. $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ には 2 種類の異性体が存在する. この化合物は図 1 のどちらか 1 つの構造をとる. それぞれの異性体の構造を図示せよ.

6 つの結合が存在している場合はより複雑であった. 6 つの配位子がすべて中心の金属と同等の関係にあると考えれば, 図 2 のような 3 種類の構造が考えられる.

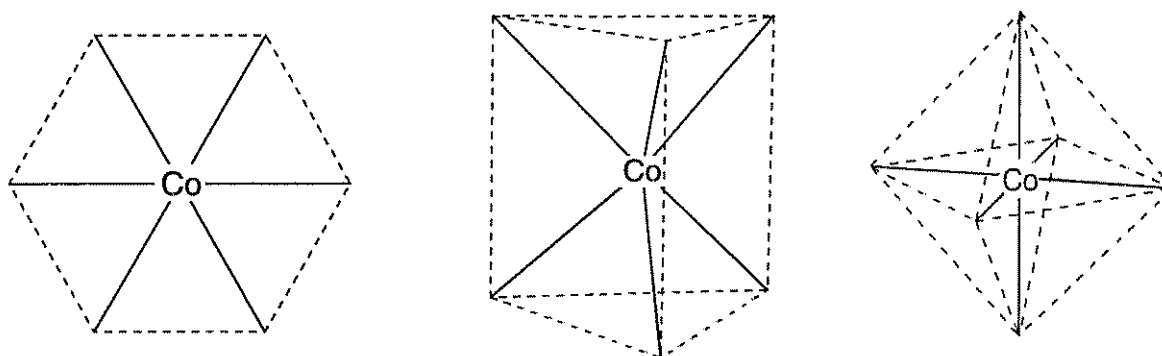


図 2 平面六角形

正三角柱

正八面体

コバルト錯塩 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ は表 1 (5), (6) のように 2 種類の化合物が知られていた. 上記の 3 種類の中ではどの構造をとるのか考えてみよう.

問 4. それぞれの形において錯塩 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ がとることができる構造は, それぞれ何通りか.

問 5. 問 4 の結果から, 形は 1 種類に決まりそうであるが, これで形を決定したことにはならない. その理由を簡潔に述べよ.

最後に証明に使われたのは、光学異性体を使った手法であった。19世紀にフランス人のパスツールによって酒石酸や乳酸の光学異性という性質が発見された。図3に示すのは乳酸の光学異性体である。

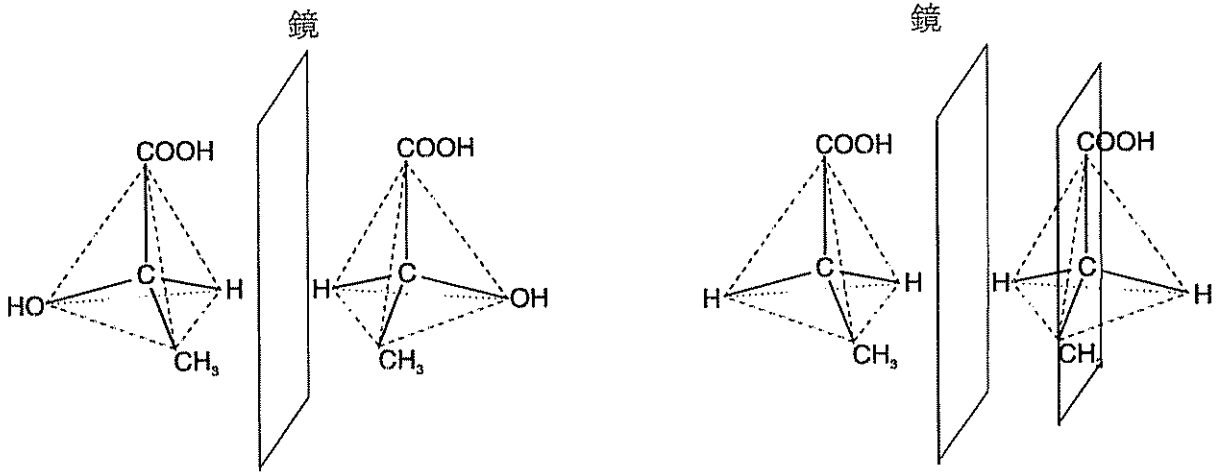


図3 乳酸の光学異性体

光学異性体を持たない場合

光学異性体とは、実像と鏡像が立体的に重ならない異性体のことである。分子内に対称面をもつ分子は光学異性体を持たない。ここでは証明の手段として $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ という光学異性体をもつ錯体を用いた。

(注 en はエチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ の意味である。)

エチレンジアミンは図4のように両端の窒素原子のもつ非共有電子対が、コバルト原子と2箇所配位結合できる(二座配位という)。

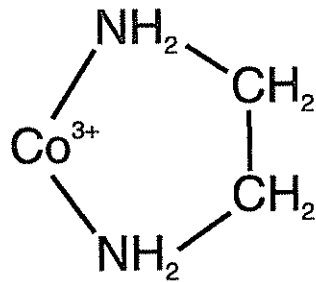
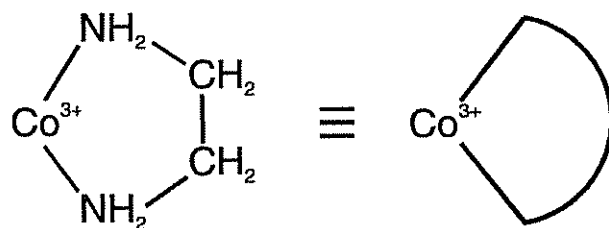


図4

平面六角形の場合は、実像と鏡像が立体的に重なるので、光学異性体は存在しない。よって正八面体と正三角柱のどちらの構造が光学異性体を持つのかを考えてみよう。

問6. 図2, 3, 4を参考にして、正八面体と正三角柱のどちらかを選び、錯体 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の1組の光学異性体を図示せよ。ただしエチレンジアミンの分

子には長さに限界があるので、図形上で隣接する2つの頂点のみに配位できるものとする。(たとえば、正三角柱では側面の対角線を結んで配位することはできない。)なお解答する際に、エチレンジアミンの表記は以下のように円弧を使うこと。



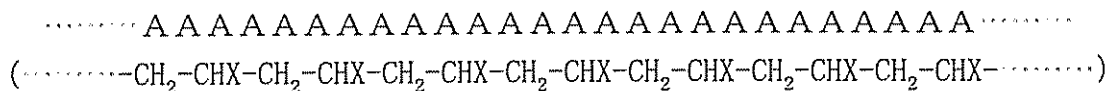
問7. ウェルナーが実際に証明に用いた錯体は $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{2+}$ というものであった。この錯体をとる構造で、光学異性体をもつもの1組と、光学異性体を持たないもの1つを図示せよ。

以上のような化学的性質の考察によって、これらのコバルト錯体の構造は明らかになり無機化学における立体化学の発展につながっていった。

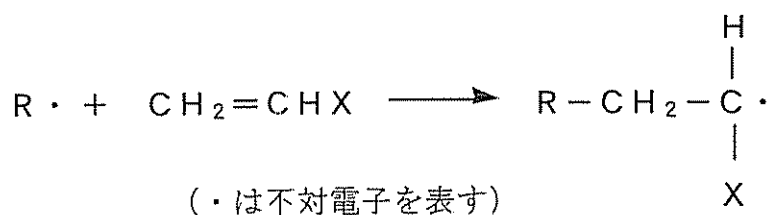
2

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

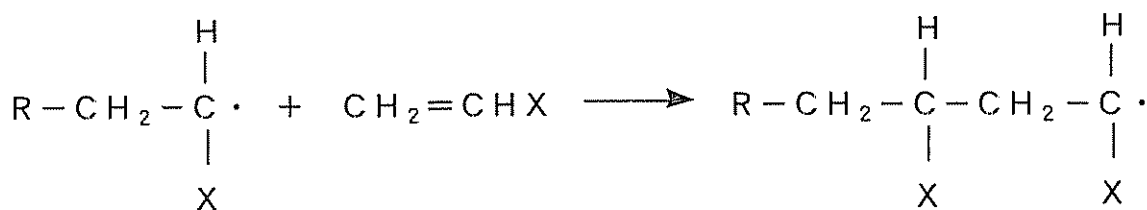
ビニル基 (CH₂=CH-) を有するモノマーA (構造式はCH₂=CHX) が付加重合すると、次に示すような重合体 (ポリマー) が得られる。



この反応は、開始剤と呼ばれる試薬によって発生させられたラジカルR・ (対になっていない1個の電子を持っている化学種) に、ビニルモノマーの二重結合が反応することによって起こる。工業的に最も多く用いられているラジカル付加重合では、

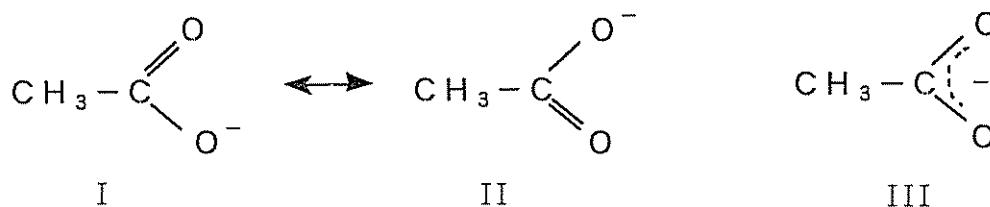


という反応 (開始反応) が起こり、この開始反応によって新たに生成したラジカルにさらに別のモノマーが反応する。

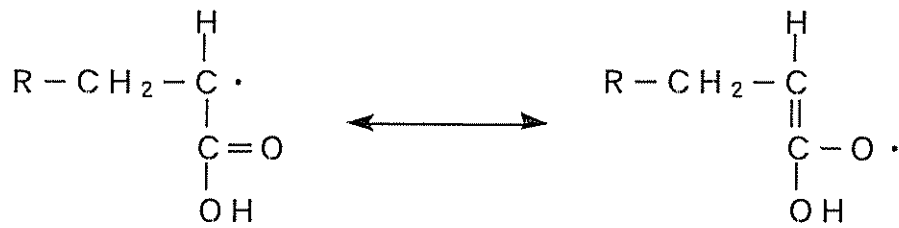


この反応 (生長反応) の繰り返しによってポリマーが生成する。

ここで、ラジカルの安定性について考えてみることにする。ラジカルは「電子対」ではなく「不対電子」を持っているために不安定である (反応性が高い) が、その「不安定さの度合い」は置換基 X によって異なる。例えば、アクリル酸 (CH₂=CHCOOH) の重合では、生成するラジカルの不対電子が炭素上だけでなくC=O部分にも存在することができるため (これを非局在化という)、より安定なラジカルとなる。このことを理解するためには「共鳴」という概念が必要である。例えば、CH₃COO⁻ の共鳴を下図に示す。図では I と II の構造を両頭矢印 (↔) で結んで示してあるが、実際には、I と II の構造を往来しているのではなく、負電荷 (電子) は III の構造のように非局在化している。 (平衡とは違うことに注意)



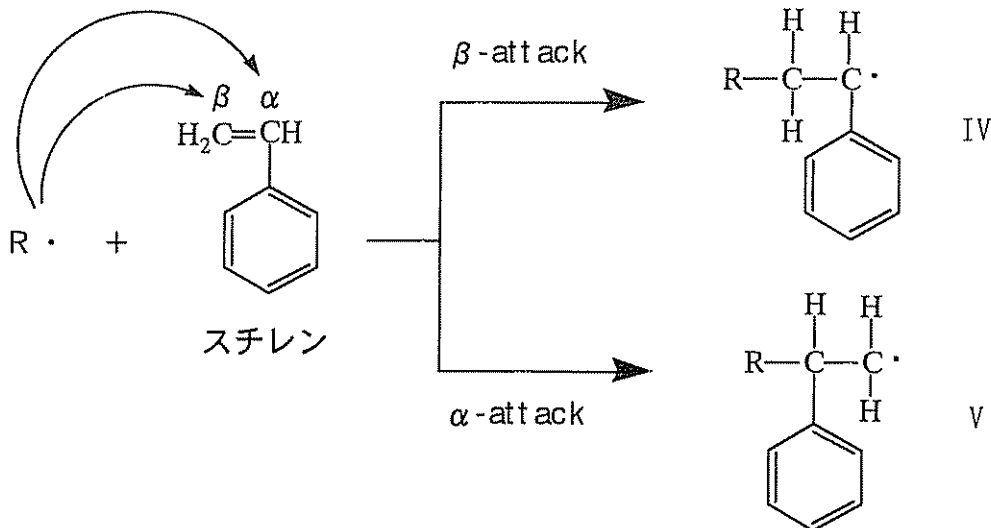
そこで、アクリル酸から生成するラジカルの共鳴構造式を下図に示す。（一本の共有結合には2個の電子が含まれることに注意！）



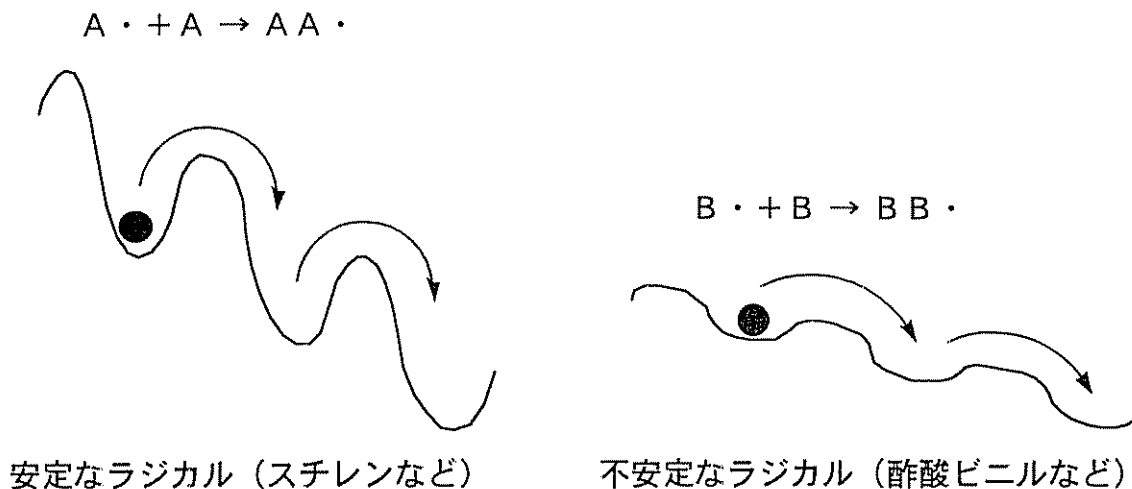
即ち、不対電子を持っている炭素の隣に二重結合が存在すると、不対電子は複数の原子上に存在することができ、「不安定さ」が緩和される。このように、共鳴によって生成ラジカルが安定化されるモノマーを「共役モノマー」、共鳴構造を持たないために安定化されないモノマーを「非共役モノマー」という。

共役モノマー	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $ アクリル酸	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} $ ブタジエン	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ スチレン
非共役モノマー	$ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 $ エチレン	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $ 塩化ビニル	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ 酢酸ビニル

問1. 下図においてR・は開始剤から発生したラジカル，またはモノマーの攻撃によって生じたラジカルである。このラジカルが上の表に示したスチレンモノマーと反応してできるラジカル（IV, V）のうちβ炭素を攻撃したIVが優先的に生成する。その理由を記せ。

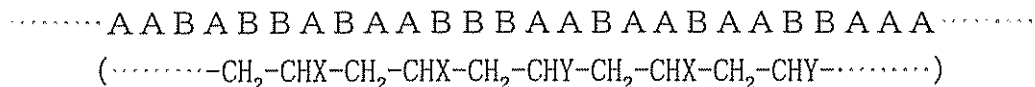


ラジカル重合反応について、縦軸にエネルギー、横軸に反応の進行を取って表してみると、下図のようになる。



山の高さ（これを「活性化エネルギー」という）が違っていると、ボールの転がり落ちるスピード（反応速度）が異なる。上図の場合には、不安定なラジカル（非共役モノマーから生成するラジカル）の方が山の高さが低く、反応速度が大きい。即ち、重合速度には、モノマーの反応性よりもラジカルの不安定性の寄与の方が大きく、共役モノマーよりも非共役モノマーの方が速く反応する。

一方、ビニル基を有する2種類のモノマーA（構造式は $CH_2=CHX$ ）とB（構造式は $CH_2=CHY$ ）が付加重合（共重合）すると、次に示すような共重合体（コポリマー）が得られる。



共重合反応においては、安定なラジカルに対する2種類のモノマーが反応する速度は、共役モノマーの方が速い。また、不安定なラジカルに対する2種類のモノマーの反応速度に関しても、共役モノマーの方が速い。

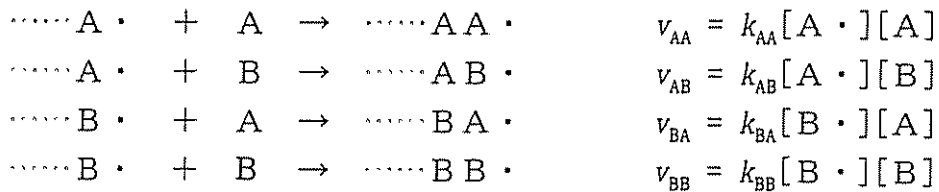
問2. スチレンと酢酸ビニルをモル比1:1でラジカル共重合を行った。重合初期に生成するコポリマーには、どちらのモノマー単位が多く含まれるか。理由とともに答えよ。

問3. 問2で扱った共重合は反応が進行していくにつれてモノマーの組成が変化する（1:1ではなくなる）。どのようなようになるのか、傾向を述べよ。また、重合の後期に生成するコポリマーは、重合初期に生成するコポリマーとどう違うか。

重合するモノマーが1種類（例えばモノマーAのみ）であれば、生長反応の反応速度(v)は速度定数 k を用いて次のように表わすことができる。

$$v = k[A \cdot][A] \quad ([A \cdot] \text{と} [A] \text{はそれぞれAラジカルとAの濃度})$$

一方、重合するモノマーが2種類（例えばAとB）であると、4種類の生長反応が存在し、それぞれ別々の反応速度(v_{AA} , v_{AB} , v_{BA} , v_{BB})を有する。



ここで、Aラジカル ($\cdots A \cdot$) に対するモノマーAとモノマーBとの反応性の違いは速度定数の比 (k_{AA}/k_{AB}) として表わされる。実際の反応速度には各モノマーの濃度も関係するが、1つの分子に着目した時（即ち、2種類のモノマーの濃度が等しい時）は、速度定数の比が反応性の違いを表わす。この速度定数の比 (k_{AA}/k_{AB}) は『モノマー反応性比 (r_A)』と呼ばれ、実際の共重合における実験結果から求めることができる。同様に、Bラジカル ($\cdots B \cdot$) に対するモノマーAとモノマーBとの反応性の違いも速度定数の比 (k_{BB}/k_{BA}) ($= r_B$) として表わされる。

モノマーAとモノマーBとの共重合において、実験から求めたモノマー反応性比が、 $r_A = 2.00$, $r_B = 0.72$ として問4～問8に答えよ。但し、重合の初期過程のみを考えることとし、各モノマーの濃度は初期濃度から変化しない（一定）であるとする。また、ポリマーの長さは十分に長い（末端を考えなくて良い）ものとする。

問4. モノマーの濃度が $[A] = [B]$ である時、コポリマー鎖中のAに注目して、「Bに囲まれたAが『n個連なって』存在している」確率を n を使った式で表せ。（ヒント：全ての確率を加えると1になる）

BAB (Aは1個) ←この存在確率は、

$$\frac{k_{AB}[A \cdot][B]}{k_{AA}[A \cdot][A] + k_{AB}[A \cdot][B]} = \frac{k_{AB}}{k_{AA} + k_{AB}} = \frac{1}{r_A + 1} = \frac{1}{3}$$

B A A B (Aは2個) ←この存在確率は、

$$\begin{aligned} & \frac{k_{AA}[A \cdot][A]}{k_{AA}[A \cdot][A] + k_{AB}[A \cdot][B]} \times \frac{k_{AB}[A \cdot][B]}{k_{AA}[A \cdot][A] + k_{AB}[A \cdot][B]} \\ &= \frac{k_{AA}}{k_{AA} + k_{AB}} \times \frac{k_{AB}}{k_{AA} + k_{AB}} = \frac{r_A}{(r_A + 1)^2} = \frac{2}{9} \end{aligned}$$

B A A A B (Aは3個) ←この存在確率は,

$$\frac{k_{AA}}{k_{AA} + k_{AB}} \times \frac{k_{AA}}{k_{AA} + k_{AB}} \times \frac{k_{AB}}{k_{AA} + k_{AB}} = \frac{r_A^2}{(r_A + 1)^3} = \frac{4}{27}$$

B A A A A B (Aは4個) ←この存在確率は, $\frac{r_A^3}{(r_A + 1)^4} = \frac{8}{81}$

.....

B A A A A A B (Aはn個) ←この存在確率をnの式で表す

.....

問5. モノマーの濃度が $[A] = [B]$ である時, コポリマー鎖中のBに注目して, 「Aに囲まれたBが『n個連なって』存在している」確率をnを使った式で表せ.

A B A (Bは1個) ←この存在確率は,

$$\frac{k_{BA}[B \cdot][A]}{k_{BB}[B \cdot][B] + k_{BA}[B \cdot][A]} = \frac{k_{BA}}{k_{BB} + k_{BA}} = \frac{1}{r_B + 1} = \frac{1}{1.72}$$

A B B A (Bは2個) ←この存在確率は,

$$\begin{aligned} & \frac{k_{BB}[B \cdot][B]}{k_{BB}[B \cdot][B] + k_{BA}[B \cdot][A]} \times \frac{k_{BA}[B \cdot][A]}{k_{BB}[B \cdot][B] + k_{BA}[B \cdot][A]} \\ &= \frac{k_{BB}}{k_{BB} + k_{BA}} \times \frac{k_{BA}}{k_{BB} + k_{BA}} = \frac{r_B}{(r_B + 1)^2} = \frac{0.72}{1.72^2} \end{aligned}$$

A B B B A (Bは3個) ←この存在確率は,

$$\frac{k_{BB}}{k_{BB} + k_{BA}} \times \frac{k_{BB}}{k_{BB} + k_{BA}} \times \frac{k_{BA}}{k_{BB} + k_{BA}} = \frac{r_B^2}{(r_B + 1)^3} = \frac{0.72^2}{1.72^3}$$

A B B B B A (Bは4個) ←この存在確率は, $\frac{r_B^3}{(r_B + 1)^4} = \frac{0.72^3}{1.72^4}$

.....

A B B B B B A (Bはn個) ←この存在確率をnの式で表す

.....

問6. コポリマー中で、「Bに囲まれたAが連なっている個数」の平均値を『数平均連鎖長』という。同様に「Aに囲まれたBが連なっている個数」の平均値も『数平均連鎖長』という。例えば、BABが30%でBAABが70%存在しているコポリマーにおけるAの数平均連鎖長は、 $1 \times 0.3 + 2 \times 0.7 = 1.7$ と計算される。問4と問5で計算した値から、モノマーの濃度が[A] = [B]である時のAの数平均連鎖長とBの数平均連鎖長を計算せよ。(ヒント:「連なって存在している個数」に存在確率を掛けて、全て加えれば平均連鎖長となる・・・サイコロの全ての数の平均 = 出目の期待値

$$= 1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} = 3.5)$$

問7. モノマーの濃度が[A] = [B]である時、コポリマー中に存在するAの割合が何%かを計算せよ。(ヒント: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」の箇所は同数である。)

問8. コポリマー組成(コポリマー中のAとBの割合)がA : B = 1 : 1となるためには、モノマー組成(溶液中の[A]と[B]の割合)がどのような時か。全モノマー濃度[mol/L]中でAモノマーが占める割合(%)で答えよ。

3

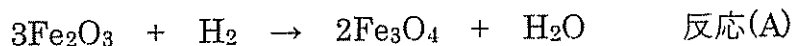
次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

ただし、Fe および O の原子量は、それぞれ、56.0 および 16.0 とする。

近年、クリーンなエネルギー源として水素が注目されているが、気体のままで運搬するのは、難しい点がある。そこで、様々な水素貯蔵法や製造法が考案されつつある。例えば、ある種の金属酸化物の微粉末は、水素で還元すると単体の金属になり、また、この金属を高温下水蒸気と反応させると、水素を発生しながらもとの金属酸化物の微粉末に戻ることから、高純度の水素貯蔵・発生源として注目されている。ここでは酸化鉄 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下 Fe_3O_4 と表記する) に注目してそのプロセスを考えてみよう。

問 1. 実験室で Fe_3O_4 を得るには、 Fe^{2+} の水溶液を塩基性にして、生じた水酸化鉄(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含む水溶液を加熱しながら空気を吹き込む方法が知られている。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の空気酸化で Fe_3O_4 を得る反応の化学反応式を記しなさい。

問 2. 工業的に Fe_3O_4 を得るには、酸化鉄(III)を水素で還元する方法をとる。原料として 0.100 g の Fe_2O_3 を用い、以下の(A)の反応のみを考えた場合、 Fe_3O_4 は何 g 得られるか。有効数字 3 桁で求めなさい。



東京工業大学の犬塚教授の研究グループでは、 Fe_3O_4 の酸化還元反応を応用した水素の貯蔵・発生法を検討するために、図 1 に示すような、主にガラス管で作られた装置を用いて研究を行った。図 1 の装置の閉鎖部分(コック 1~3 を閉じた状態)の容積は 200 mL (大気圧, 25 °C 換算) である。「気体循環ポンプ」とは装置内の気体を矢印の方向に循環させるためのものである。「ガスクロマトグラフ」はここでは水素と水蒸気の実験結果を求めるための装置であり、分析のために少量の気体を採取する必要があるが、本問題では採取による気体量の変化はないものとする。図 2 は反応器温度 400 °C, Fe_2O_3 量 0.100 g, 装置内への導入水素量 2.00×10^{-3} mol としたときの、理想的な実験結果、すなわち各領域内で反応がそれぞれ完了する結果が得られた場合を示してある。

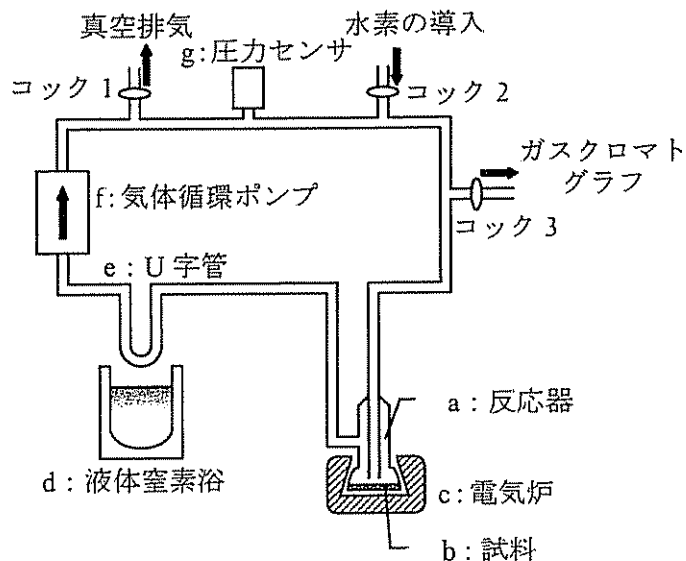


図 1 実験装置図

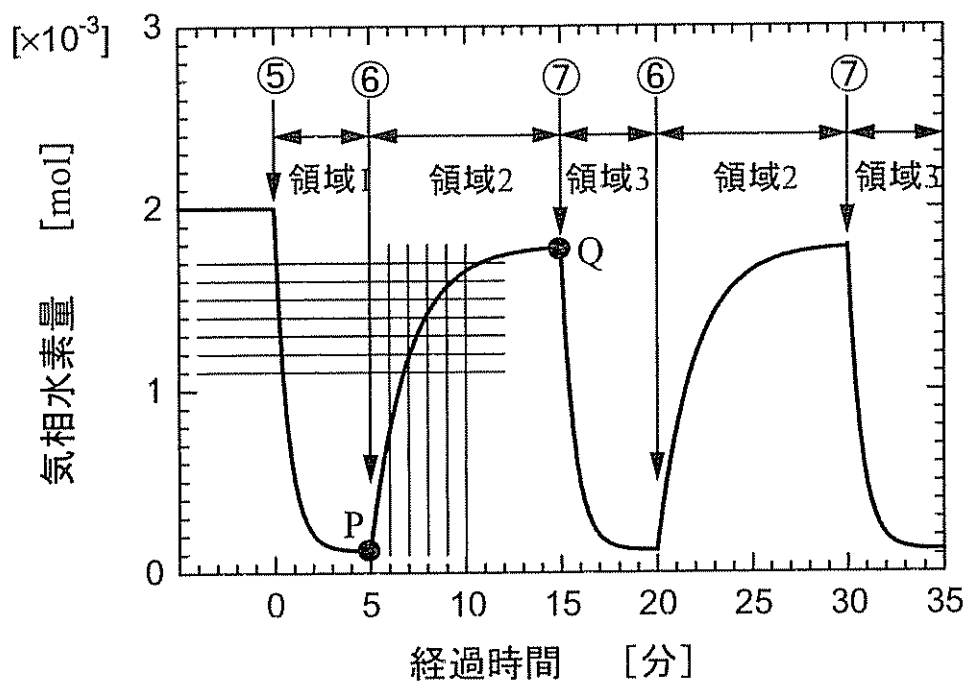


図 2 気体水素量の時間変化 (反応開始時を時間 0 としてある)

問 3. 図 1 の装置を手順①～⑧のように操作したところ、図 2 のような結果を得た。(図 2 中に示された⑤, ⑥, ⑦は、手順における⑤, ⑥, ⑦に相当する)。空欄となっている②, ③, ④, ⑥, ⑦として正しい作業を下記の枠内の (ア) ~ (オ) の中から選び、記号を書きなさい。なお、試料が 400 °C に達するまで、いかなる化学反応も進行しないものとする。

- ① すべてのコックが閉じてあり，液体窒素浴と電気炉が取り外してあることを確認。
- ② (下記の (ア) ~ (オ) より選択)
- ③ (下記の (ア) ~ (オ) より選択)
- ④ (下記の (ア) ~ (オ) より選択)
- ⑤ 400 °C にすでに加熱してある電気炉を反応器に取り付ける。一定時間おきに圧力センサにより圧力を，ガスクロマトグラフにより水素のモル分率を測定し，装置内の気体水素量を算出する。
- ⑥ (下記の (ア) ~ (オ) より選択)
- ⑦ (下記の (ア) ~ (オ) より選択)
- ⑧ 作業⑥と⑦を繰り返す。

- (ア) U 字管を液体窒素浴に浸し，気体循環ポンプを作動させる。
- (イ) コック 2 を開け，圧力センサを確認しながら注意深く水素を導入する。その後コック 2 を閉じる。
- (ウ) 気体水素量の減少が見られなくなったら，液体窒素浴を取り外す。
- (エ) コック 1 を注意して開け，装置内を十分に真空排気する。その後コック 1 を閉じる。
- (オ) 気体水素量の増加が見られなくなったら，液体窒素浴を取り付ける。

問 4. 図 2 の各領域でどのような反応が起こっているか。下記の反応 (B) と (C) について化学反応式を示しなさい。

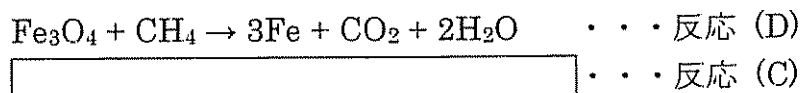
- 領域 1 : $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ …… 反応 (A)
- …… 反応 (B)
- (領域 1 では反応 (A), (B) が同時に起こる)
- 領域 2 : …… 反応 (C)
- 領域 3 : …… 反応 (B)

問 5. 反応開始後 5 分の時点で，液体窒素浴に浸した U 字管の中には，白色または無色の固体が付着していた。この物質の化学式を答えなさい。また，実験開始後 5 分の段階での，この白色固体の質量を有効数字 3 桁で求め，解法とともに記しなさい。

問 6. 図 2 の点 P および Q における試料の質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

問 7. 反応開始後 8 分の時点で，装置内にある気体中の水素のモル分率を有効数字 3 桁で求めなさい。

近年、高純度の水素を簡便に製造するための様々な方法が提案されている。大塚教授の研究グループでは、水素の発生源としてメタンを用いた方法を検討しており、注目されている。この方法は理想的には次の二つの式で表される。ここで、反応 (C) は問 4 の反応 (C) と同じである。(注 1: 実際にはもっと複雑な反応が起こるが、ここでは反応(C)と(D)のみを考える)。



そこで、図 3 のような反応装置を用い、反応 (D) と (C) を交互に繰り返した。反応 (D) を起こす際には、コック(ii), (iv) を閉め、コック(i), (iii) を開けてメタンを送り、生成する気体を得た。反応 (C) を起こす際には、コック(i), (iii) を閉め、コック(ii), (iv) を開けて水蒸気を送り、生成する気体を得た。

いま、0.125 mol の Fe_3O_4 を用い、メタンを 0.100 mol/分で導入したところ 15.0 分で反応 (D) が終了し、続いて水蒸気を 0.200 mol/分で導入したところ 5.00 分で(C)の反応が終了する、という理想的な結果が得られた場合を想定する。その際の時間と試料の質量の関係を表すグラフは図 4 の通りとなった。このとき導入された気体 (メタンや水蒸気) は酸化鉄の量やその反応速度に比べて過剰量で供給しているので、反応器の出口においては常に未反応の気体 (メタンや水蒸気) が存在する点に注意せよ。

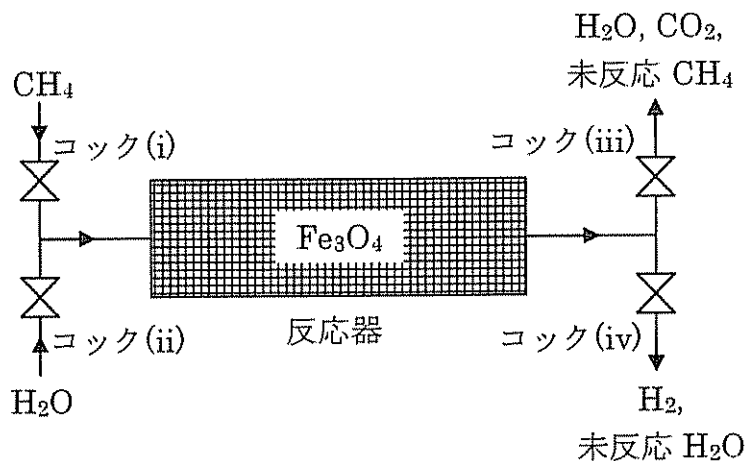


図 3 実験に用いた反応装置の概略図

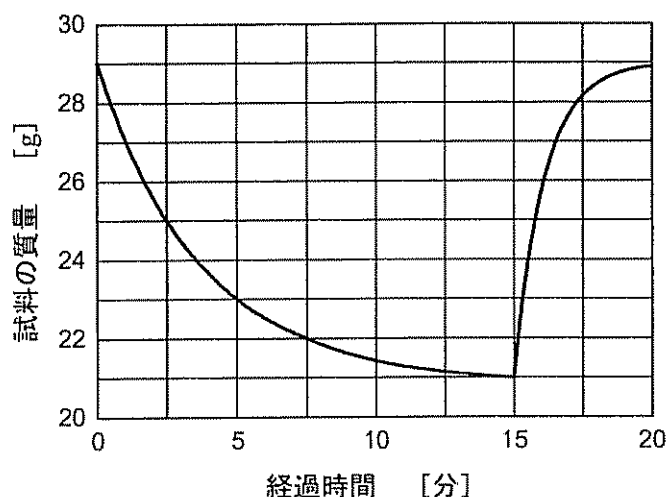


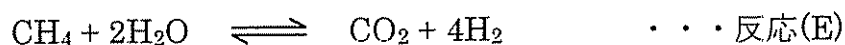
図 4 試料の質量の時間変化

問 8. 図 3 のような反応装置に 0.125 mol の Fe_3O_4 を入れ, 気体導入口より表 1 の①~③の条件でメタンと水蒸気を交互に導入した時, 1 時間あたりに得られる水素の物質量の合計を, 有効数字 3 桁の値でそれぞれ求めなさい. なお, 試料は図 4 のような質量変化をとるものとする.

表 1 1 サイクルあたりの気体の流通時間

	①	②	③
メタン (0.100 mol/分)	2.50 分	5.00 分	15.0 分
水蒸気 (0.200 mol/分)	5.00 分	5.00 分	5.00 分

上記の方法は反応 (D) と (C) を交互に行う, いわば化学反応サイクルである. 一方, メタンの水蒸気改質と呼ばれる, (E) 式の反応も知られている (注 2: 注 1 と同様, 実際にはより複雑な反応が起こるが, ここでは反応 (E) のみを考える).



この反応では鉄を触媒として用いることができる. 微視的に考えると, 触媒である鉄の表面では, 原子レベルで局所的に (D) と (C) の反応を繰り返していると考えられ, これを触媒反応サイクルと呼ぶ. このように化学反応サイクルと触媒反応サイクルには類似点が見られる.

問 9. 反応 (D) と (C) を用いた化学反応サイクルによる水素の製造と, 反応 (E) を用いた触媒反応サイクルによる水素の製造を比較し, 化学反応サイクルの方が優れている点を, 25 字以内で述べなさい.

4

次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

NMR (nuclear magnetic resonance ; 核磁気共鳴)ということばを聞いたことがあるだろうか。

最近、あたかも身体を輪切りにして断面を眺めたような写真を撮る装置があるが、あれは、NMR・CT、またはMRI (magnetic resonance imaging ; 磁気共鳴影像法)といい、NMRの現象が応用されたものである。しかし、もともとNMRは、化学の研究で有機化合物の構造を決めるときに、化合物から得られる非常に重要な情報の一つとして幅広く活用されている現象である。

本問題では、NMRの原理を理解しながら、NMRによる有機分子の構造決定に挑戦してみよう。

電磁波は、周波数(振動数)に比例したエネルギーを持つ。エネルギーを $E[J]$ 、周波数を $\nu[s^{-1}]$ で表すと

$$E=h\nu$$

の関係がある。このときの比例定数 h をプランク定数(プランクは人名)という。つまり、周波数が高いほど、すなわち、波長が短いほど電磁波のエネルギーは大きい。例えば、光も電磁波の一つで、可視光線では赤色が最も波長が長く、紫色が最も波長が短い。紫色よりさらに少し波長が短い光を紫外線といい、可視光線よりエネルギーが大きいので、日焼けを起こしたり、皮膚ガンの原因になったりする。

強い磁場の中に置かれた水素の原子核は、通常では見られない二つのエネルギー状態に分裂し、低いエネルギー状態の原子核が特定の周波数の電磁波を吸収して高いエネルギー状態になり、さらに同じ大きさのエネルギーを放出して低いエネルギー状態に戻る。この現象を核磁気共鳴(NMR)という。

例え話で言えば、大勢の人がある場所(磁場に相当する)に入ると、ある人は腕を上を上げ、ある人は下げて立つ。このとき、腕を下けている人の方が上げている人よりわずかに多い。しかし、腕を下けている人は、腕を上げるだけのエネルギーを与えられれば、エイッと腕をふり上げる。逆に、腕を上げている人は上げっぱなしはくたびれるので、すぐに腕を下ろしてしまう。腕を振り上げる変化と振り下ろす変化は、同じ数起こればお互い打ち消しあって観測できないが、振り上げる変化のほうがわずかに多いので、その変化が観測される。(図1)

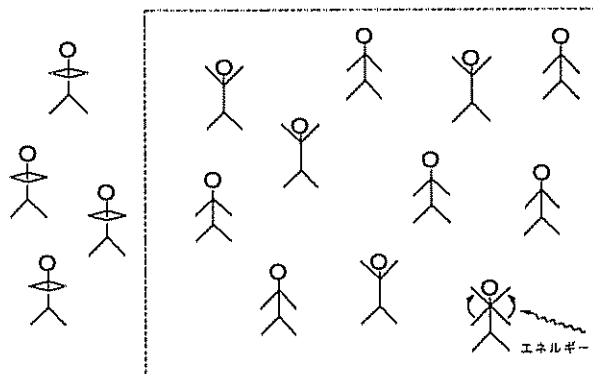


図1

この現象は、水素原子 ^1H に限らず、 ^{13}C 、 ^{14}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P などにも起こるが、 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{28}Si 、 ^{32}S などには起こらない。

問 1. ① 重水素原子 ^2H は、NMR 現象を示すか、示さないか。

② NMR 現象を示さない原子に共通する点は何か。

ところで、二つに分かれる原子核のエネルギー状態の差（腕を上げている人と下げている人の持つエネルギーの差）は、同じ種類の原子なら、磁場の強さに比例する。磁場の強さが強いほど、エネルギー状態の差が大きく、したがって、吸収する電磁波の周波数は高い。

磁場とは、磁力がはたらく空間であるが、実は、分子が同じ強さの外部磁場の中に置かれたとしても、分子内の電子などによる影響で、それぞれの原子に実際に作用する磁場の強さが微妙に異なってくる。したがって、同じ水素原子でも吸収するエネルギー、すなわち電磁波の周波数が少しずつ違う。この違いを「化学シフト」という。

NMR を測るには、試料を特定の強さの磁場の中に置き、電磁波の周波数を少しずつ変えて、ちょうど吸収（これを共鳴吸収という）する電磁波の周波数を調べればよい。周波数を横軸にとって、縦軸に吸収の強さをとって、どこで電磁波の吸収が起こるかを図に描いていくとスペクトルが得られる。ただし、実際には、技術的な容易さから、吸収させる電磁波の周波数を一定にして、外部磁場の大きさを少しずつ変えて測定するという方法がとられている。

「化学シフト」—標準の水素核の吸収周波数からのずれ—の大きさは、電磁波の周波数全体の 100 万分の 1~100 万分の 10 くらいなので、測定の際には、基準となる原子が吸収する周波数をゼロとおき、周波数のずれ—「化学シフト」—を基の周波数に対する割合（百万分のいくつ）で表し、ppm（ピーピーエム；parts per million）で表示する。このようにすると、機種により外部磁場の大きさが大きくなっても、吸収する電磁波の周波数そのものと周波数のずれが同じように大きくなるので、「化学シフト」の大きさは同じになり、大変便利である。

例えば、14.1 kG（キロガウス；磁場の強さの単位）という強さの磁場の中で、水素原子はだいたい 60.0 MHz（メガヘルツ；周波数の単位）の電磁波を吸収するが、化学シフトが 2.0 ppm の水素原子は

$$60.0 \times (1 + 2.0 \times 10^{-6}) = 60.00012 \text{ MHz}$$

の電磁波を吸収することになる。ところが、磁場の強さが 23.5 kG になると、吸収する周波数は磁場の強さに比例して大きくなるから

$$60.0 \times 23.5 / 14.1 = 100 \text{ MHz}$$

$$60.00012 \times 23.5 / 14.1 = 100.00020 \text{ MHz}$$

$$(100.00020 - 100) / 100 = 2.0 \times 10^{-6} = 2.0 \text{ ppm}$$

となり、磁場の強さが異なっても同じ値になる。

さて、NMR スペクトルでは、吸収のシグナルが隣の原子核などの影響で独特の形になることもある。また、シグナルの強度(面積)は水素原子の数にほぼ比例する。

つまり、化学シフトやシグナルの形・面積などから、分子の構造が推定できることになり、これが、NMR が分子構造の解析に有効な手段である理由である。

では、化学シフトは分子の構造とどのような関係があるのだろうか。

例えば、原子核のまわりに電子 e の軌道がある場合、これが磁場中に置かれると図2のような向きに回転をする（これを電荷のサイクロトロン運動といい、それによって生じる電流を環電流という）。そのために生じる磁場(誘起磁場)は、原子核の付近では外部磁場 B_0 と反対向きになる（電流のまわりの磁界＝右ねじの法則）。これにより、原子核に作用する磁場は外部磁場より弱くなり、吸収する周波数を小さくさせる。このことを、“原子核は電子により外部磁場から遮蔽(しゃへい)されている”という。この遮蔽の度合の違いが「化学シフト」となる。

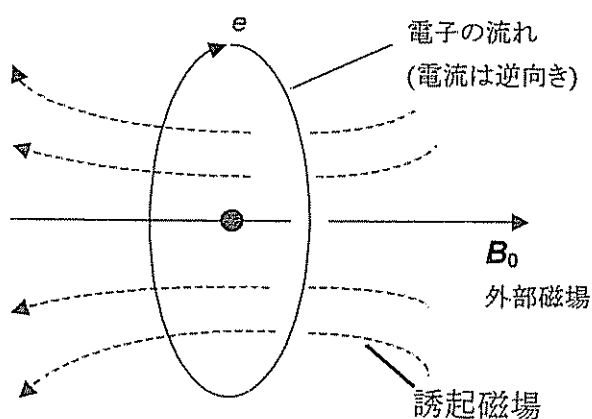


図 2

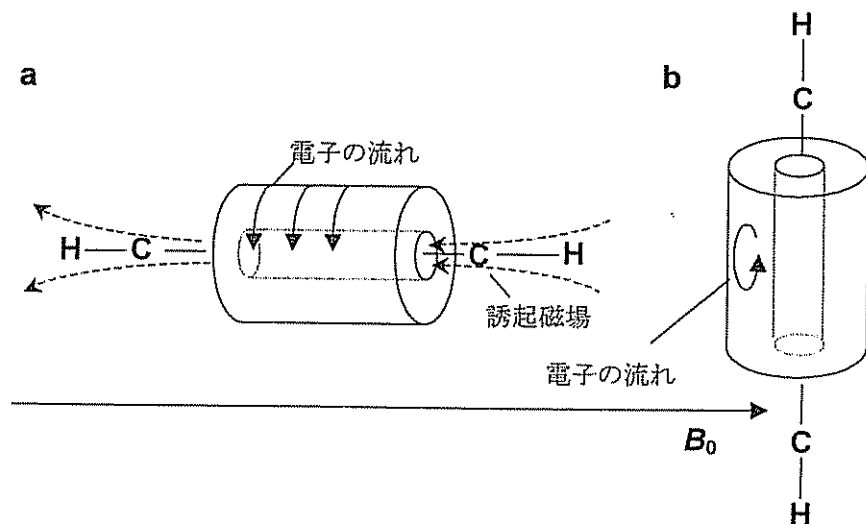


図 3

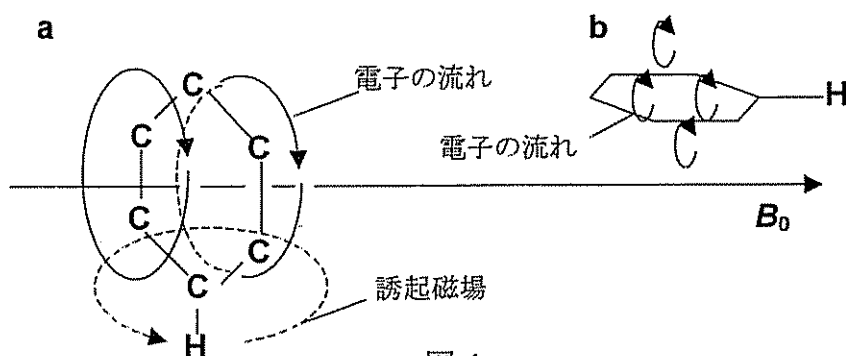


図 4

例えば、アセチレンの分子では、 $C\equiv C$ 結合の電子が環電流を生じ、それは、図 3 の b ではなく a のように、 $C\equiv C$ 結合軸が外部磁場の向きと一致した場合特に強くなり、水素原子は外部磁場と反対向きの二次的磁場によって強く遮蔽される。

反対に、ベンゼンでは、分子の向きが図 4 の b よりも a のようになったとき最も強い環電流を生じるが、水素原子は電流の環の外側にあるため、逆に大きな遮蔽減少効果を受け、アセチレンと比べると吸収する電磁波の周波数は高くなる。

そこで、アセチレンとベンゼンの化学シフトは、標準となるテトラメチルシラン (TMS と略記 ; $(CH_3)_4Si$) の化学シフトを 0 ppm としたとき、それぞれ、2.1 ppm, 7.8 ppm くらいになる。つまり、3 つの化合物の中では、TMS の水素原子が最も遮蔽が大きく、低周波数の電磁波を吸収し、ベンゼンの水素原子が最も遮蔽が小さい (図 5)。

一定周波数で測定する場合は、遮蔽の小さいベンゼンはより小さな磁場で吸収し、遮蔽の大きいアセチレンはより大きな磁場にしないと吸収しない。したがって、化学シフトの大きい側を低磁場側、小さい側を高磁場側と呼ぶ (図 5)。

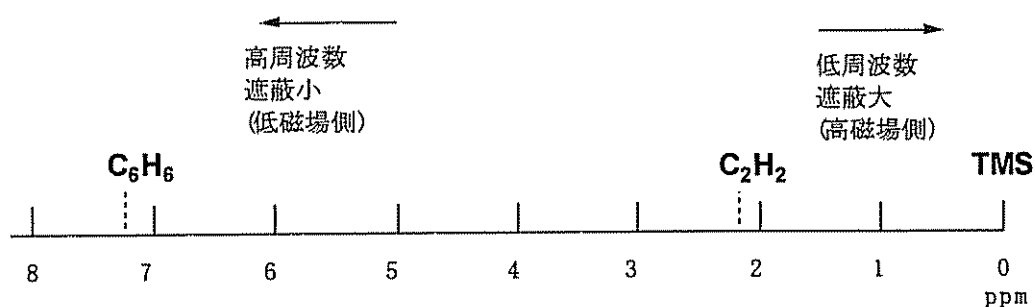


図 5

今では、どのような基の中の水素原子がどのくらいの化学シフトの値をとるかが経験的にわかっている (図 6)。

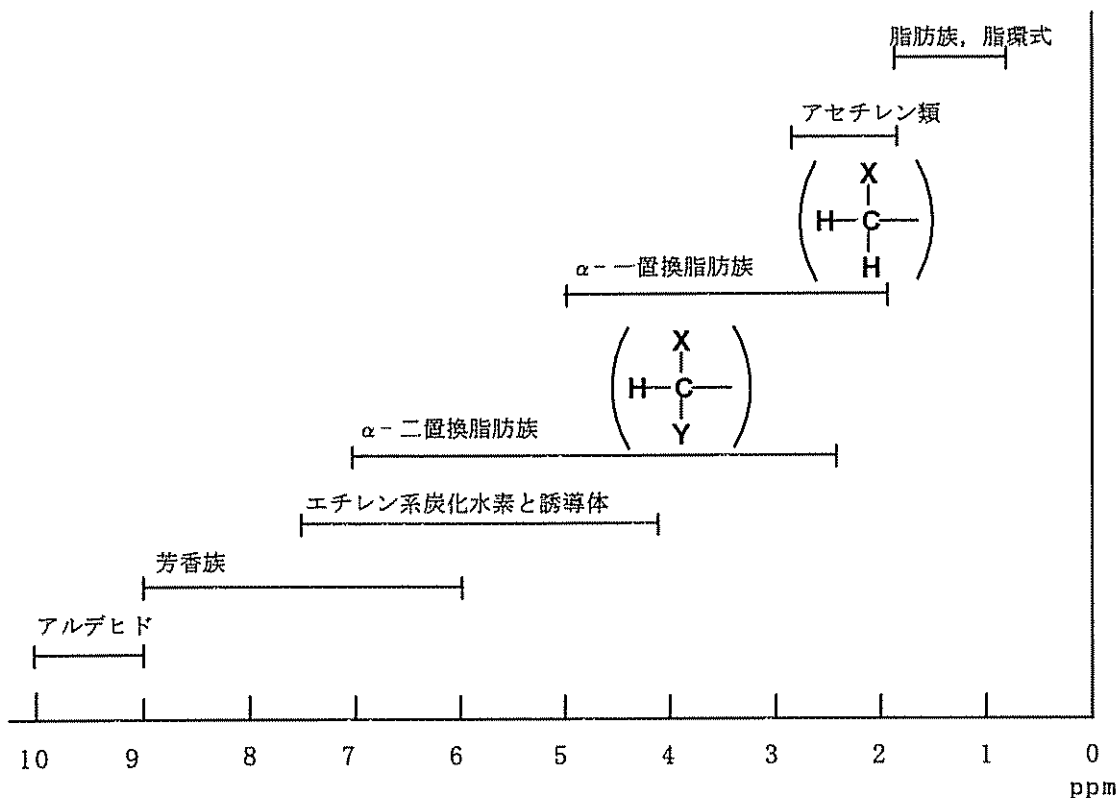


図6 $^1\text{H-NMR}$ の化学シフトの一般領域

図7は、アセチレン C_2H_2 に臭素を作用させたときの生成物の NMR スペクトルである。試料は3種類の化合物の混合物で、それぞれの化合物には同等な水素原子が2つずつあり、それぞれの化合物に対応する3本のシグナルがある。各シグナルがそれぞれの化合物によるものかを決める(これをシグナルの帰属という)のは、慣れれば容易である。

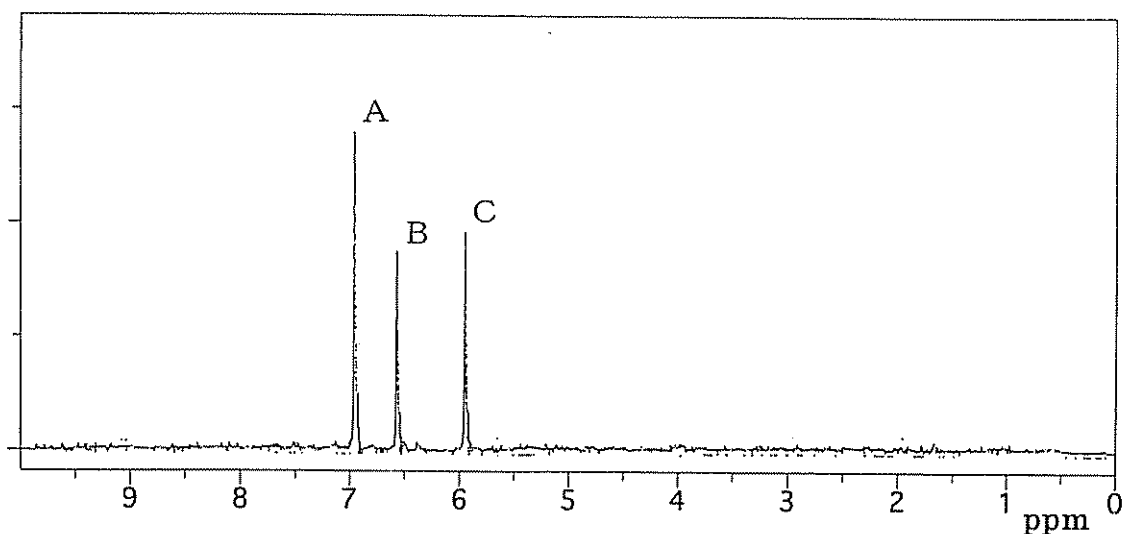
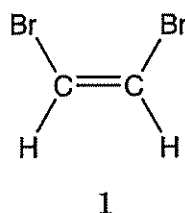


図7 アセチレンと臭素の反応生成物の NMR スペクトル

問 2. エチレン分子は、外部磁場に対してどのような向きになったときに、C=Cの電子に最も大きな環電流を生じるか。エチレンの水素原子がアセチレンより遮蔽が小さいことを考慮して、磁場に対する分子の向きと、生じる電子の流れの向き、および誘起磁場の向きを、図 3, 4 にならって書きなさい。

問 3. 図 7 で、A のシグナルは、シス-1,2-ジブロモエチレン (1) によるものである。B および C のシグナルは、どのような化合物によるものか。構造式で示しなさい。



ところが、全く同じように見える水素原子でも一本のシグナルにならないことがある。図 8 は、酢酸エチル $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ の NMR スペクトルである。2.0 ppm 付近のシグナルはアセチル基 CH_3CO の水素原子によるもので、鋭い一本のシグナルになっている。ところが、1.3 ppm 付近のシグナルは三重線、4.2 ppm 付近のシグナルは四重線になっている。このような独特のシグナルの形は、隣にある水素原子の影響によるものである。

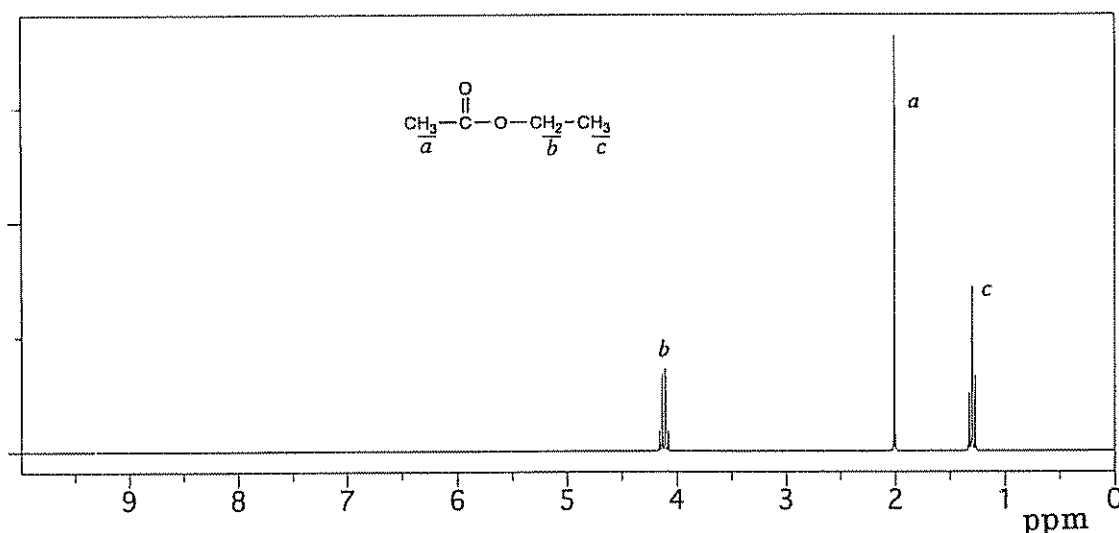


図 8 酢酸エチルの NMR スペクトル

1.3 ppm のシグナルは酢酸エチルのエチル基の -CH_3 によるが、この中の三つの水素原子は全く同等で、それぞれの吸収位置に違いはない。しかし、隣にメチレン基 $\text{-CH}_2\text{-}$ があるため、全体が三本に分かれてしまう。

さきほど、磁場の中の原子核は、腕を上げた状態と下げた状態に分かれると書いたが、このメチレン基の中の水素原子二つも、上の状態のものと下の状態のものが

あり、下の状態と上の状態との数の違いはわずかで、全体的にはほぼ同じとみなせる。したがって、原子が二つあれば、それらが分子内で上・上、上・下、下・下となる確率の比は図9のように1:2:1となる。つまり、表が出るか裏が出るか全く同様に確からしいコインを2枚、何度も投げたときと同じである。どの組み合わせの-CH₂-に隣り合っているかで、-CH₃の水素原子の吸収位置に少しずつ差が出る。そしてその強度の比が1:2:1になるのである。(吸収の強度の比は、原子数の比に相当する。) 本来の吸収位置は、上・下となって、その原子がないときと同じ状態のまん中の線である。

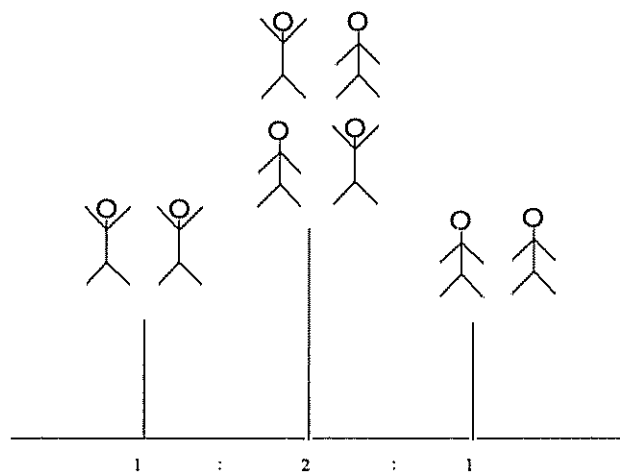


図9

4.2 ppm のメチレン基のシグナルはどうかというと、隣にあるメチル基の水素原子3個が、上・上・上、上・上・下、上・下・下、下・下・下となる確率の比が1:3:3:1となるから、このような四重線のシグナルになる。

このように、近接した原子同士が影響をおよぼしあう現象を「スピン結合」という。シグナルが分裂する数は、n個の原子とスピン結合すればn+1となり、分裂の大きさは、原子同士の化学結合の性質によって決まる。これらのことから、隣接した基が何であるか、どのような結合を介しているかなどの情報が得られる。

問4. 1,2,3-トリクロロプロパン(2)のNMRスペクトルは、2つのシグナルからなる。それぞれは、何本の多重線に分裂するか。



2

問5. 分子式C₄H₈O₂で表される化合物X, Y, Zがある。これらは、いずれも水に溶けにくい油状物質で、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても変化がみられなかった。X, Y, Zの¹H-NMRスペクトルを、それぞれ図10, 図11, 図12に示した。(図中の右上がりの曲線は、それぞれの段差がシグナルの強度、すなわち水素原子の数に比例している。)

X, Y, Zの構造を決め、構造式で示しなさい。さらに、どのような根拠でそのように決定したかを簡単に述べなさい。

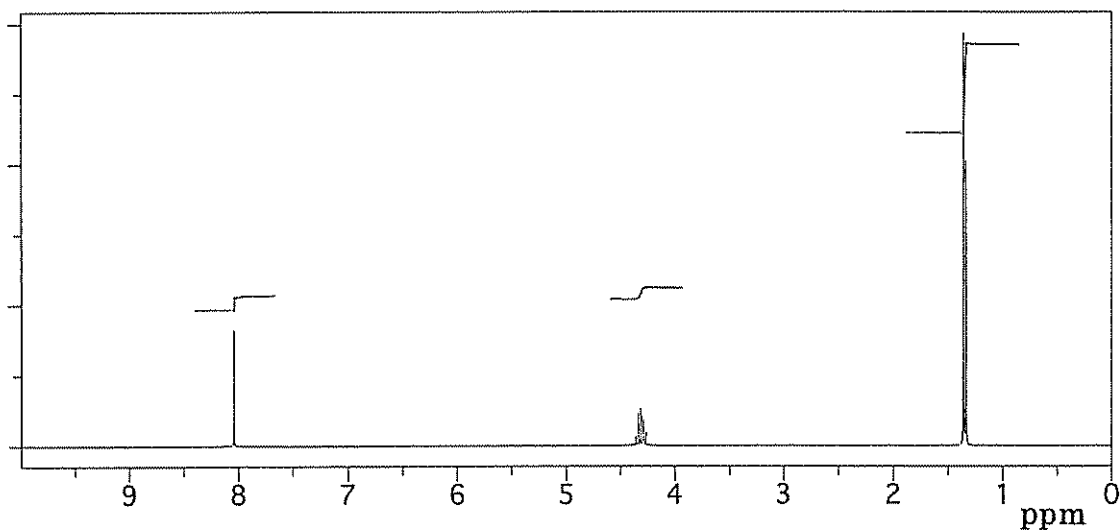


図 10 化合物 X の NMR スペクトル

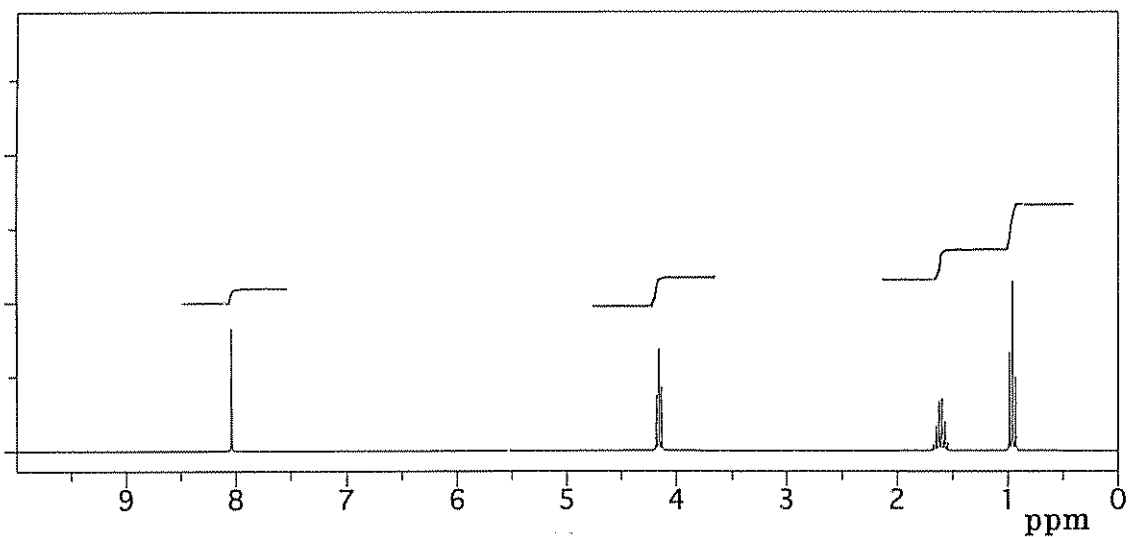


図 11 化合物 Y の NMR スペクトル

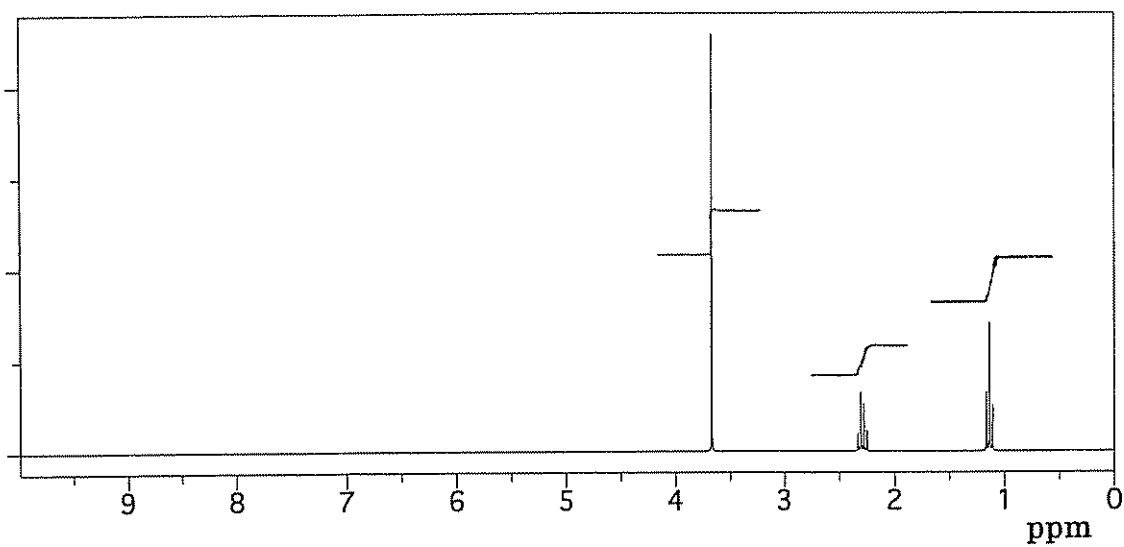


図 12 化合物 Z の NMR スペクトル