

# 全国高校化学グランプリ 2011

## 実施報告書

主	催	「夢・化学-21」委員会 公益社団法人日本化学会
共	催	独立行政法人科学技術振興機構 全国高等学校文化連盟自然科学専門部
後	援	文部科学省・経済産業省
助	成	東京倶楽部
協	賛	社団法人日本ミリポア科学と緑の未来基金

## 目 次

まえがき .....	3
全国高校化学グランプリ 2011 の記録	
1 「全国高校化学グランプリ 2011」 概要	
1-1 一次選考実施結果 .....	4
1-2 二次選考実施結果 .....	13
1-3 表彰式 .....	16
2 選考結果	
2-1 入賞者一覧 .....	17
2-2 第 43 回国際化学オリンピック日本大会代表候補一覧 .....	19
3 大賞受賞者の声 .....	20
4 一次・二次選考の結果と講評	
4-1 一次選考の講評 .....	25
4-3 二次選考の講評 .....	34
5 アンケート集計結果	
5-1 一次選考参加者へのアンケートと回答結果 .....	36
5-2 二次選考参加者へのアンケートと回答結果 .....	42
6 報道記事リスト（全国高校化学グランプリ） .....	49
付 録	
A-1 「全国高校化学グランプリ 2011」 一次選考問題／解答例と解説 .....	50
A-2 「全国高校化学グランプリ 2011」 二次選考問題／解答例と解説 .....	77
B-1 第 43 回国際化学オリンピック実施記録.....	87
B-2 第 43 回国際化学オリンピック参加レポート.....	92
B-3 報道記事リスト（国際化学オリンピック） .....	95
B-4 第 43 回国際化学オリンピック筆記問題.....	104
B-5 第 43 回国際化学オリンピック実験問題.....	112
C 平成 22 年度収支予算・実績 .....	130
D 委員会・講演等実施記録.....	131
E 関係者一覧 .....	132

## まえがき

「全国高校化学グランプリ」(以下、化学グランプリ)は、1999年以來、毎年、全国の高校生が集う化学の競技会として開催されている。明日を担う若者に化学の持つ面白さ、不思議さを通じて、化学技術の重要性や化学製品の有用性を理解してもらうことを目的とし、創造性を刺激する化学を体験する“化学の甲子園”として、重要な役割を担っている。本事業は「夢・化学-21」事業の一環であり、日本化学会 教育・普及部門の化学グランプリ・オリンピック委員会がその運営を担当している。

本年は、東日本大震災および原発事故の影響により、一時は例年通りの開催が危ぶまれたが、予定通り開催することができた。まずは、関係各位のご協力に心より感謝の意を表したい。

2011年の化学グランプリには、3049名の参加者が挑戦した。昨年と比べると200名近く増加し、3000名を超えた。ここ数年、高校1,2年生の比率が増加しており、国際化学オリンピックへの関心の高さを反映していると言えよう。

まず、一次選考(筆記試験)が、7月18日(月・海の日)に、全国55会場で実施された。基礎化学、無機化学、有機化学、物理化学の分野から各1題、計4題を150分で解答した。化学グランプリでは、単に知識の有無を問うのではなく、問題文を熟読し、思考することにより解答できるような出題を心がけている。本年度からマークシート式試験となったが、興味深い題材を扱った、質の高い出題がなされ、化学グランプリの精神は維持された。具体的な内容は本報告書の付録を参照されたい。一次選考の成績上位者のうち、79名が二次選考に進出することとなった。

二次選考は8月19日(金)、20日(土)にまたがる1泊2日の合宿制で、慶應義塾大学日吉キャンパスを会場として実施した。一日目は、午後から二次選考の本体である実験課題についての試験を実施した。安全面を含めての実験に関する説明の後、4時間に及ぶ試験となった。今年は、代表的な染料であるインディゴの合成と染色に関する実験であり、いずれの参加者も時間ぎりぎりまで実験とレポート作成に熱心に取り組んだ。終了後、夕食を兼ねての懇親会を催したが、化学を通じて同世代の仲間が集う良い機会となった。二日目は、午前中の慶應義塾大学理工学部の見学、今井宏明 慶應義塾大学教授による講演会の後、午後に総合成績の発表があり、参加者は一喜一憂した。総合成績は、一次選考と前日の二次選考の結果を合わせて判定されたものであり、これに基づいて、大賞5名、金賞15名、銀賞21名、銅賞38名の受賞者が確定した。

各賞の表彰式(国際化学オリンピック代表候補認定式などと併催)は、10月1日(土)、化学会館ホールにて举行された。各賞授賞の後、葉袋佳孝 武蔵大学教授による記念講演が行われ、放射性物質の環境移行に関して分かりやすくお話いただいた。

化学グランプリは国際化学オリンピックの代表候補選考とも密接なつながりがある。2012年夏の第44回国際化学オリンピック(アメリカ)代表候補として、高校2年生以下の成績優秀者の中から21名、支部推薦による1名、および山形大学と日本化学会東北支部が実施した「がんばろう、東北絆」の5名の計27名を認定した。代表候補は、当委員会内のオリンピック小委員会により、さらに選抜・強化が図られる。まず2012年初頭に10名程度に絞り、強化を重ねて、春には最終的な代表4名を確定する予定である。実験問題への特別トレーニングなど、さらに強化トレーニングを重ねた上で、夏の国際化学オリンピックに送り出すこととなっている。

10数年の経験の中、化学グランプリは大きく成長し、夏を彩る若い世代のための化学のイベントとして定着してきた。その一方で、グランプリの充実はその運営をより難しいものとしている。最近の経済状況などの社会的変化により、グランプリの活動にも一層の経費削減と事務作業の負担軽減の努力が求められている。こうした中で、今年も化学グランプリを大過なく開催できたのは、多くの方々のご協力とご支援の賜物と思う。一次選考の運営に献身的なご協力をいただいた各支部の会場担当者各位、二次選考会場を担当いただいた慶應義塾大学関係者各位、いずれも休日を返上していただき、お力添え願うこととなった。関係各位に心より感謝申し上げる次第である。文部科学省、経済産業省、科学技術振興機構、夢・化学-21委員会からは、財政面を含めての様々なご支援をいただいた。あらためて深謝の意を表したい。

平成24年1月  
公益社団法人 日本化学会 教育・普及部門  
化学グランプリ・オリンピック委員会  
委員長 中村 洋介

# 全国高校化学グランプリ 2011 の記録

2011 年度で 13 回目となる全国高校化学グランプリを、第 44 回国際化学オリンピック (IChO44) の代表選抜を兼ねて全国規模で開催した。

主催は「夢・化学-21」委員会 (公益社団法人日本化学会、公益社団法人化学工学会、社団法人新化学技術推進協会、一般社団法人日本化学工業協会) と日本化学会。実際の活動は日本化学会教育・普及部門 化学グランプリ・オリンピック委員会の中に「幹事会」、「グランプリ小委員会」、「オリンピック小委員会」、「普及広報小委員会」を設置し、実施した。

## 1 「全国高校化学グランプリ 2011」概要

募集期間 平成 23 年 4 月 1 日 (金) ~6 月 10 日 (金)

参加資格 平成 23 年 4 月時点で、高等学校 3 年生、中等教育学校後期課程 3 年生、高等専門学校 3 年生以下の生徒 (中学生も参加可能) で、20 歳未満の者。  
※高校生以下であれば、年齢下限はなし

参加費 無料

申込方法 Web または郵送

日程 一次選考：平成 23 年 7 月 18 日 (月・祝) 全国 55 会場  
二次選考：平成 23 年 8 月 19 日 (金) ~20 日 (土) 慶應義塾大学日吉キャンパス  
表彰式：平成 23 年 10 月 1 日 (土) 化学会館

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会化学教育協議会

共催 独立行政法人科学技術振興機構、慶應義塾大学理工学部、  
社団法人全国高等学校文化連盟自然科学専門部

後援 文部科学省、経済産業省

### 1-1 一次選考実施結果

申込者数 3,426 人

参加者数 3,049 人 (欠席 377 人)

#### 学年別

	申込者数(人数/%)		参加者数(人数/%)	
高校 3 年生	1,415	41.3%	1,247	40.9%
高校 2 年生	1,301	38.0%	1,163	38.1%
高校 1 年生	587	17.1%	535	17.6%
中学生以下	123	3.6%	104	3.4%
合計	3,426	100.0%	3,049	100.0%

#### 国公私別

	申込者数(人数/%)		参加者数(人数/%)	
国立	279	8.1%	250	8.2%
公立	1,857	54.2%	1,675	54.9%
私立	1,290	37.7%	1,124	36.9%
合計	3,426	100.0%	3,049	100.0%

### 男女別

	申込者数(人数/%)		参加者数(人数/%)	
	人数	割合	人数	割合
男性	2,523	73.6%	2,271	74.5%
女性	903	26.4%	778	25.5%
合計	3,426	100.0%	3,049	100.0%

### 申込方法別

	申込者数(人数/%)		参加者数(人数/%)	
	人数	割合	人数	割合
web(個人)	612	17.9%	539	17.7%
web(学校)	1,360	39.7%	1,184	38.8%
郵送	1,454	42.4%	1,326	43.5%
合計	3,426	100.0%	3,049	100.0%

### 都道府県別(所属学校所在地による集計)

No.	都道府県	申込者数(人数/%)		参加者数(人数/%)	
		人数	割合	人数	割合
1	北海道	87	2.5%	67	2.2%
2	青森県	19	0.6%	16	0.5%
3	岩手県	35	1.0%	33	1.1%
4	宮城県	126	3.7%	107	3.5%
5	秋田県	78	2.3%	75	2.5%
6	山形県	18	0.5%	17	0.6%
7	福島県	130	3.8%	110	3.6%
8	茨城県	35	1.0%	32	1.0%
9	栃木県	10	0.3%	9	0.3%
10	群馬県	68	2.0%	63	2.1%
11	埼玉県	78	2.3%	66	2.2%
12	千葉県	78	2.3%	71	2.3%
13	東京都	463	13.5%	410	13.4%
14	神奈川県	68	2.0%	51	1.7%
15	新潟県	10	0.3%	7	0.2%
16	富山県	48	1.4%	48	1.6%
17	石川県	138	4.0%	125	4.1%
18	福井県	31	0.9%	28	0.9%
19	山梨県	91	2.7%	86	2.8%
20	長野県	51	1.5%	47	1.5%
21	岐阜県	42	1.2%	38	1.2%
22	静岡県	78	2.3%	69	2.3%
23	愛知県	267	7.8%	246	8.1%
24	三重県	25	0.7%	25	0.8%
25	滋賀県	12	0.4%	12	0.4%
26	京都府	33	1.0%	32	1.0%
27	大阪府	169	4.9%	155	5.1%
28	兵庫県	130	3.8%	116	3.8%
29	奈良県	41	1.2%	40	1.3%
30	和歌山県	10	0.3%	9	0.3%
31	鳥取県	5	0.1%	4	0.1%
32	島根県	21	0.6%	20	0.7%
33	岡山県	53	1.5%	50	1.6%
34	広島県	77	2.2%	70	2.3%
35	山口県	42	1.2%	39	1.3%
36	徳島県	86	2.5%	76	2.5%
37	香川県	15	0.4%	14	0.5%
38	愛媛県	110	3.2%	97	3.2%
39	高知県	35	1.0%	30	1.0%
40	福岡県	53	1.5%	44	1.4%
41	佐賀県	68	2.0%	62	2.0%
42	長崎県	73	2.1%	63	2.1%
43	熊本県	63	1.8%	53	1.7%
44	大分県	33	1.0%	28	0.9%
45	宮崎県	53	1.5%	49	1.6%
46	鹿児島県	106	3.1%	83	2.7%
47	沖縄県	64	1.9%	57	1.9%
	海外	0	0.0%	0	0.0%
	合計	3,426	100.0%	3,049	100.0%

一次選考参加者数 会場別 (全 55 会場)

No.	会場名	開催場所	人数	%
1	札幌	北海道教育大学	37	1.21%
2	旭川	北海道教育大学旭川校	20	0.66%
3	室蘭	室蘭工業大学	6	0.20%
4	釧路	北海道教育大学釧路校	3	0.10%
5	青森	弘前大学理工学部	16	0.52%
6	岩手	岩手大学工学部	34	1.12%
7	宮城	東北大学工学部	107	3.51%
8	秋田	秋田大学教育文化学部	74	2.43%
9	山形	山形大学理学部	12	0.39%
10	福島第 1	福島県立安積高等学校	43	1.41%
11	福島第 2	福島工業高等専門学校	72	2.36%
12	茨城	茨城大学水戸キャンパス	28	0.92%
13	栃木	宇都宮大学陽東キャンパス	2	0.07%
14	群馬	群馬大学桐生キャンパス	67	2.20%
15	埼玉第 1	大宮ソニックシティ	51	1.67%
16	埼玉第 2	早稲田大学本庄キャンパス	38	1.25%
17	千葉	東邦大学習志野キャンパス	72	2.36%
18	東京第 1	日本化学会	291	9.54%
19	東京第 2	東京農工大学小金井キャンパス	97	3.18%
20	神奈川	横浜国立大学常盤台キャンパス	59	1.94%
21	山梨	山梨大学甲府キャンパス	87	2.85%
22	新潟	新潟大学五十嵐キャンパス	7	0.23%
23	長野	信州大学理学部	47	1.54%
24	岐阜	岐阜大学工学部	39	1.28%
25	静岡第 1	静岡大学教育学部	51	1.67%
26	静岡第 2	静岡大学工学部浜松キャンパス	19	0.62%
27	愛知第 1	名城大学天白キャンパス	223	7.31%
28	愛知第 2	豊橋技術科学大学工学部	20	0.66%
29	三重第 1	三重大学工学部	4	0.13%
30	三重第 2	鈴鹿医療科学大学白子キャンパス	21	0.69%
31	富山	富山県立高岡高等学校	49	1.61%
32	石川	金沢大学角間キャンパス	125	4.10%
33	福井	福井大学文京キャンパス	28	0.92%
34	京都	京都教育大学	69	2.26%
35	大阪	大阪星光学院高等学校	287	9.41%
36	鳥取	鳥取大学鳥取キャンパス	4	0.13%

37	島根	島根大学松江キャンパス	15	0.49%
38	岡山	岡山大学理学部	58	1.90%
39	広島	広島大学東広島キャンパス	66	2.16%
40	山口	山口大学吉田キャンパス	45	1.48%
41	徳島	徳島大学総合科学部	81	2.66%
42	香川	香川大学幸町キャンパス	14	0.46%
43	愛媛	愛媛大学工学部	97	3.18%
44	高知	高知大学朝倉キャンパス	30	0.98%
45	福岡第1	福岡教育大学	29	0.95%
46	福岡第2	久留米工業高等専門学校	3	0.10%
47	福岡第3	近畿大学福岡キャンパス	13	0.43%
48	佐賀	佐賀大学本庄キャンパス	62	2.03%
49	長崎第1	長崎大学文教キャンパス	47	1.54%
50	長崎第2	長崎県立諫早高等学校	16	0.52%
51	熊本	熊本大学大江キャンパス	53	1.74%
52	大分	大分大学旦野原キャンパス	28	0.92%
53	宮崎	宮崎大学木花キャンパス	50	1.64%
54	鹿児島	鹿児島大学理学部	74	2.43%
55	沖縄	琉球大学教育学部	59	1.94%
合計			3,049	100.0%

### 一次選考参加者 学校一覧

No.	都道府県	国公私	学校名
1	北海道	国	苫小牧工業高等専門学校
2	北海道	公	北海道旭川西高等学校
3	北海道	公	北海道旭川東高等学校
4	北海道	公	北海道旭川北高等学校
5	北海道	公	北海道岩見沢東高等学校
6	北海道	公	北海道釧路湖陵高等学校
7	北海道	公	北海道札幌西高等学校
8	北海道	公	北海道札幌南高等学校
9	北海道	公	北海道札幌北高等学校
10	北海道	公	北海道室蘭栄高等学校
11	北海道	私	札幌第一高等学校
12	北海道	私	札幌日本大学高等学校
13	北海道	私	函館ラ・サール高等学校
14	北海道	私	北嶺高等学校
15	青森県	国	八戸工業高等専門学校
16	青森県	公	青森県立弘前中央高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
17	青森県	公	青森県立青森中央高等学校
18	青森県	公	青森県立青森東高等学校
19	青森県	公	青森県立青森北高等学校
20	岩手県	国	一関工業高等専門学校
21	岩手県	公	岩手県立釜石高等学校
22	岩手県	公	岩手県立盛岡第一高等学校
23	岩手県	公	岩手県立福岡高等学校
24	宮城県	公	宮城県宮城第一高等学校
25	宮城県	公	宮城県仙台第一高等学校
26	宮城県	公	宮城県仙台第二高等学校
27	宮城県	公	仙台市立五橋中学校
28	宮城県	私	古川学園高等学校
29	宮城県	私	秀光中等教育学校
30	秋田県	公	秋田県立横手高等学校
31	秋田県	公	秋田県立秋田高等学校
32	秋田県	公	秋田県立秋田北高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
33	秋田県	公	秋田県立大館鳳鳴高等学校
34	山形県	国	鶴岡工業高等専門学校
35	山形県	公	山形県立山形東高等学校
36	山形県	公	山形県立新庄神室産業高等学校
37	山形県	公	山形県立鶴岡南高等学校
38	山形県	公	山形県立米沢興譲館高等学校
39	福島県	国	福島工業高等専門学校
40	福島県	公	福島県立安積高等学校
41	福島県	公	福島県立会津学鳳高等学校
42	福島県	公	福島県立福島高等学校
43	福島県	私	桜の聖母学院高等学校
44	茨城県	国	茨城工業高等専門学校
45	茨城県	公	茨城県立古河第三高等学校
46	茨城県	公	茨城県立水戸第一高等学校
47	茨城県	公	茨城県立水戸第二高等学校
48	茨城県	公	茨城県立日立第一高等学校
49	茨城県	公	茨城県立波崎高等学校
50	茨城県	公	茨城県立並木中等教育学校
51	茨城県	私	江戸川学園取手高等学校
52	茨城県	私	常総学院高等学校
53	茨城県	私	水戸短期大学附属高等学校
54	茨城県	私	水城高等学校
55	茨城県	私	清真学園高等学校
56	茨城県	私	茗溪学園高等学校
57	栃木県	国	小山工業高等専門学校
58	栃木県	公	栃木県立宇都宮女子高等学校
59	栃木県	公	栃木県立足利高等学校
60	栃木県	私	白鷗大学足利高等学校
61	群馬県	国	群馬工業高等専門学校
62	群馬県	公	群馬県立館林高等学校
63	群馬県	公	群馬県立桐生高等学校
64	群馬県	公	群馬県立前橋高等学校
65	群馬県	公	群馬県立太田高等学校
66	群馬県	私	樹徳高等学校
67	埼玉県	公	埼玉県立浦和西高等学校
68	埼玉県	公	埼玉県立越谷北高等学校
69	埼玉県	公	埼玉県立熊谷高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
70	埼玉県	公	埼玉県立熊谷西高等学校
71	埼玉県	公	埼玉県立松山高等学校
72	埼玉県	公	埼玉県立川越工業高等学校
73	埼玉県	公	埼玉県立川越高等学校
74	埼玉県	公	埼玉県立蕨高等学校
75	埼玉県	私	浦和明の星女子高等学校
76	埼玉県	私	秀明英光高等学校
77	埼玉県	私	秀明高等学校
78	埼玉県	私	春日部共栄高等学校
79	埼玉県	私	早稲田大学本庄高等学院
80	埼玉県	私	大宮開成高等学校
81	埼玉県	私	本庄東高等学校
82	埼玉県	私	立教新座高等学校
83	千葉県	公	千葉県立千葉東高等学校
84	千葉県	公	千葉県立匝瑳高等学校
85	千葉県	公	千葉県立長生高等学校
86	千葉県	公	千葉県立柏中央高等学校
87	千葉県	公	千葉市立千葉高等学校
88	千葉県	公	浦安市立美浜中学校
89	千葉県	私	市川高等学校
90	千葉県	私	芝浦工業大学柏高等学校
91	千葉県	私	渋谷教育学園幕張高等学校
92	千葉県	私	専修大学松戸高等学校
93	千葉県	私	東邦大学付属東邦高等学校
94	千葉県	私	日本大学習志野高等学校
95	東京都	国	筑波大学附属駒場高等学校
96	東京都	国	筑波大学附属駒場中学校
97	東京都	国	筑波大学附属高等学校
98	東京都	国	東京学芸大学附属高等学校
99	東京都	国	東京学芸大学附属 国際中等教育学校
100	東京都	国	東京学芸大学附属竹早中学校
101	東京都	国	東京工業大学附属 科学技術高等学校
102	東京都	公	東京都立小石川中等教育学校
103	東京都	公	東京都立科学技術高等学校
104	東京都	公	東京都立戸山高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
105	東京都	公	東京都立深川高等学校
106	東京都	公	東京都立西高等学校
107	東京都	公	東京都立日比谷高等学校
108	東京都	公	東京都立墨田川高等学校
109	東京都	公	東京都立立川高等学校
110	東京都	公	あきる野市立秋多中学校
111	東京都	私	クラーク記念国際高等学校 秋葉原 IT キャンパス
112	東京都	私	郁文館高等学校
113	東京都	私	穎明館高等学校
114	東京都	私	鷗友学園女子高等学校
115	東京都	私	海城高等学校
116	東京都	私	開成高等学校
117	東京都	私	開成中学校
118	東京都	私	吉祥女子高等学校
119	東京都	私	京華高等学校
120	東京都	私	京華女子高等学校
121	東京都	私	玉川学園高等部
122	東京都	私	桐朋高等学校
123	東京都	私	駒場東邦高等学校
124	東京都	私	駒場東邦中学校
125	東京都	私	慶應義塾女子高等学校
126	東京都	私	攻玉社高等学校
127	東京都	私	攻玉社中学校
128	東京都	私	晃華学園高等学校
129	東京都	私	江戸川女子高等学校
130	東京都	私	香蘭女学校高等科
131	東京都	私	桜蔭高等学校
132	東京都	私	渋谷教育学園渋谷高等学校
133	東京都	私	女子学院高等学校
134	東京都	私	城北高等学校
135	東京都	私	星美学園高等学校
136	東京都	私	創価高等学校
137	東京都	私	早稲田高等学校
138	東京都	私	早稲田実業学校高等部
139	東京都	私	早稲田大学系属 早稲田実業学校中等部

No.	都道府県	国公私	学校名
140	東京都	私	早稲田中学校
141	東京都	私	巣鴨高等学校
142	東京都	私	巣鴨中学校
143	東京都	私	多摩大学附属聖ヶ丘高等学校
144	東京都	私	中央大学杉並高等学校
145	東京都	私	帝京八王子高等学校
146	東京都	私	田園調布学園高等部
147	東京都	私	田園調布雙葉高等学校
148	東京都	私	東京都市大学付属高等学校
149	東京都	私	東京農業大学第一高等学校
150	東京都	私	東京農業大学第一高等学校中等部
151	東京都	私	東洋高等学校
152	東京都	私	品川女子学院高等部
153	東京都	私	品川女子学院中等部
154	東京都	私	富士見高等学校
155	東京都	私	武蔵高等学校
156	東京都	私	武蔵野女子学院高等学校
157	東京都	私	豊島岡女子学園高等学校
158	東京都	私	本郷高等学校
159	東京都	私	麻布高等学校
160	東京都	私	麻布中学校
161	東京都	私	明治大学附属中野八王子高等学校
162	東京都	私	明星高等学校
163	東京都	私	立教女学院高等学校
164	東京都	私	立教池袋高等学校
165	東京都	私	立教池袋中学校
166	東京都	私	雙葉高等学校
167	東京都	私	國學院大学久我山高等学校
168	東京都	私	獨協高等学校
169	神奈川県	公	神奈川県立生田高等学校
170	神奈川県	公	神奈川県立横浜翠嵐高等学校
171	神奈川県	公	神奈川県立光陵高等学校
172	神奈川県	公	神奈川県立湘南高等学校
173	神奈川県	公	神奈川県立 神奈川総合産業高等学校
174	神奈川県	公	横浜市立横浜サイエンス フロンティア高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
175	神奈川県	私	カリタス女子高等学校
176	神奈川県	私	フェリス女学院高等学校
177	神奈川県	私	フェリス女学院中学校
178	神奈川県	私	栄光学園高等学校
179	神奈川県	私	栄光学園中学校
180	神奈川県	私	横浜隼人高等学校
181	神奈川県	私	桐蔭学園高等学校
182	神奈川県	私	慶應義塾高等学校
183	神奈川県	私	慶應義塾普通部
184	神奈川県	私	湘南工科大学附属高等学校
185	神奈川県	私	聖光学院高等学校
186	神奈川県	私	浅野高等学校
187	神奈川県	私	浅野中学校
188	山梨県	公	山梨県立吉田高等学校
189	山梨県	公	山梨県立甲府第一高等学校
190	山梨県	公	山梨県立甲府南高等学校
191	山梨県	公	山梨県立上野原高等学校
192	山梨県	公	山梨県立都留高等学校
193	山梨県	公	山梨県立韭崎高等学校
194	山梨県	公	山梨県甲陵高等学校
195	山梨県	私	山梨学院大学附属高等学校
196	山梨県	私	駿台甲府高等学校
197	新潟県	国	長岡工業高等専門学校
198	新潟県	公	新潟県立新潟高等学校
199	長野県	公	長野県塩尻志学館高等学校
200	長野県	公	長野県松本蟻ヶ崎高等学校
201	長野県	公	長野県松本県ヶ丘高等学校
202	長野県	公	長野県松本深志高等学校
203	長野県	公	長野県諏訪清陵高等学校
204	長野県	私	佐久長聖高等学校
205	長野県	私	長野日本大学高等学校
206	岐阜県	公	岐阜県立岐山高等学校
207	岐阜県	公	岐阜県立岐阜高等学校
208	岐阜県	公	岐阜県立岐阜北高等学校
209	岐阜県	公	岐阜県立大垣北高等学校
210	岐阜県	公	岐阜市立岐阜西中学校
211	静岡県	国	沼津工業高等専門学校

No.	都道府県	国公私	学校名
212	静岡県	公	静岡県立清水東高等学校
213	静岡県	公	静岡県立磐田南高等学校
214	静岡県	公	静岡県立浜松工業高等学校
215	静岡県	公	静岡県立浜松西高等学校
216	静岡県	公	静岡県立浜松北高等学校
217	静岡県	私	静岡聖光学院高等学校
218	静岡県	私	静岡北高等学校
219	静岡県	私	静岡雙葉高等学校
220	静岡県	私	磐田東高等学校
221	愛知県	国	愛知教育大学附属高等学校
222	愛知県	国	名古屋大学教育学部附属高等学校
223	愛知県	公	愛知県立旭丘高等学校
224	愛知県	公	愛知県立一宮高等学校
225	愛知県	公	愛知県立岡崎高等学校
226	愛知県	公	愛知県立岡崎西高等学校
227	愛知県	公	愛知県立時習館高等学校
228	愛知県	公	愛知県立春日井高等学校
229	愛知県	公	愛知県立昭和高等学校
230	愛知県	公	愛知県立西春高等学校
231	愛知県	公	愛知県立千種高等学校
232	愛知県	公	愛知県立知立東高等学校
233	愛知県	公	愛知県立天白高等学校
234	愛知県	公	愛知県立豊田高等学校
235	愛知県	公	愛知県立明和高等学校
236	愛知県	公	名古屋市立菊里高等学校
237	愛知県	公	名古屋市立向陽高等学校
238	愛知県	私	愛知高等学校
239	愛知県	私	海陽中等教育学校
240	愛知県	私	滝高等学校
241	愛知県	私	東海高等学校
242	愛知県	私	東邦高等学校
243	愛知県	私	名城大学附属高等学校
244	三重県	公	三重県立伊勢高等学校
245	三重県	公	三重県立四日市高等学校
246	三重県	私	日生学園第一高等学校
247	三重県	私	日生学園第二高等学校
248	滋賀県	公	滋賀県立虎姫高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
249	滋賀県	公	滋賀県立膳所高等学校
250	滋賀県	私	立命館守山高等学校
251	富山県	国	富山高等専門学校
252	富山県	公	富山県立高岡高等学校
253	富山県	公	富山県立砺波高等学校
254	富山県	私	片山学園高等学校
255	石川県	公	石川県立金沢泉丘高等学校
256	石川県	公	石川県立七尾高等学校
257	石川県	公	石川県立小松高等学校
258	福井県	公	福井県立高志高等学校
259	福井県	公	福井県立藤島高等学校
260	福井県	公	福井県立武生高等学校
261	京都府	国	京都教育大学附属高等学校
262	京都府	公	京都府立嵯峨野高等学校
263	京都府	公	京都府立桃山高等学校
264	京都府	公	京都市立紫野高等学校
265	京都府	公	京都市立西京高等学校
266	京都府	公	京都市立堀川高等学校
267	京都府	私	同志社高等学校
268	京都府	私	同志社国際高等学校
269	京都府	私	洛星高等学校
270	京都府	私	洛南高等学校
271	京都府	私	立命館宇治高等学校
272	京都府	私	立命館高等学校
273	大阪府	国	大阪教育大学附属高等学校 天王寺校舎
274	大阪府	公	大阪府立岸和田高等学校
275	大阪府	公	大阪府立高津高等学校
276	大阪府	公	大阪府立三国丘高等学校
277	大阪府	公	大阪府立住吉高等学校
278	大阪府	公	大阪府立生野高等学校
279	大阪府	公	大阪府立千里高等学校
280	大阪府	公	大阪府立池田高等学校
281	大阪府	公	大阪府立天王寺高等学校
282	大阪府	公	堺市立堺高等学校
283	大阪府	私	関西創価高等学校
284	大阪府	私	清風高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
285	大阪府	私	清風南海高等学校
286	大阪府	私	大阪桐蔭高等学校
287	大阪府	私	大阪星光学院高等学校
288	大阪府	私	同志社香里高等学校
289	大阪府	私	明星高等学校
290	兵庫県	公	兵庫県立御影高等学校
291	兵庫県	公	兵庫県立三田祥雲館高等学校
292	兵庫県	公	兵庫県立洲本高等学校
293	兵庫県	公	兵庫県立神戸高等学校
294	兵庫県	公	兵庫県立西脇工業高等学校
295	兵庫県	公	兵庫県立柏原高等学校
296	兵庫県	公	兵庫県立姫路工業高等学校
297	兵庫県	公	兵庫県立龍野高等学校
298	兵庫県	私	雲雀丘学園高等学校
299	兵庫県	私	雲雀丘学園中学校
300	兵庫県	私	関西学院高等部
301	兵庫県	私	甲陽学院高等学校
302	兵庫県	私	甲陽学院中学校
303	兵庫県	私	淳心学院高等学校
304	兵庫県	私	淳心学院中学校
305	兵庫県	私	神戸女学院高等学部
306	兵庫県	私	神戸女学院中学部
307	兵庫県	私	滝川第二高等学校
308	兵庫県	私	滝川第二中学校
309	兵庫県	私	灘高等学校
310	兵庫県	私	灘中学校
311	兵庫県	私	白陵高等学校
312	兵庫県	私	白陵中学校
313	兵庫県	私	武庫川女子大学附属高等学校
314	兵庫県	私	六甲高等学校
315	奈良県	公	奈良県立高田高等学校
316	奈良県	公	奈良県立青翔高等学校
317	奈良県	公	奈良県立奈良高等学校
318	奈良県	私	西大和学園高等学校
319	奈良県	私	帝塚山高等学校
320	奈良県	私	東大寺学園高等学校
321	和歌山県	公	和歌山県立日高高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
322	和歌山県	私	初芝橋本高等学校
323	和歌山県	私	智辯学園和歌山高等学校
324	和歌山県	私	和歌山信愛女子短期大学 附属高等学校
325	鳥取県	公	鳥取県立倉吉東高等学校
326	鳥取県	公	鳥取県立鳥取西高等学校
327	島根県	公	島根県立益田高等学校
328	島根県	公	島根県立出雲高等学校
329	島根県	公	島根県立松江北高等学校
330	島根県	公	島根県立大社高等学校
331	岡山県	公	岡山県立岡山一宮高等学校
332	岡山県	公	岡山県立玉島高等学校
333	岡山県	公	岡山県立玉野高等学校
334	岡山県	公	岡山県立高梁高等学校
335	岡山県	公	岡山県立新見高等学校
336	岡山県	公	岡山県立倉敷工業高等学校
337	岡山県	公	岡山県立倉敷天城高等学校
338	岡山県	私	金光学園高等学校
339	岡山県	私	就実高等学校
340	広島県	国	広島大学附属高等学校
341	広島県	公	広島県立祇園北高等学校
342	広島県	公	広島県立五日市高等学校
343	広島県	公	広島県立広島高等学校
344	広島県	公	広島県立広島国泰寺高等学校
345	広島県	公	広島県立世羅高等学校
346	広島県	公	広島県立日彰館高等学校
347	広島県	公	福山市立福山高等学校
348	広島県	私	A I C J 高等学校
349	広島県	私	ノートルダム清心高等学校
350	広島県	私	広島学院高等学校
351	広島県	私	広島学院中学校
352	広島県	私	広島国際学院高等学校
353	広島県	私	広島女学院高等学校
354	広島県	私	修道高等学校
355	山口県	公	山口県立宇部高等学校
356	山口県	公	山口県立下関西高等学校
357	山口県	公	山口県立山口高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
358	山口県	公	山口県立徳山高等学校
359	徳島県	国	阿南工業高等専門学校
360	徳島県	公	徳島県立城ノ内高等学校
361	徳島県	公	徳島県立城南高等学校
362	徳島県	公	徳島県立板野高等学校
363	徳島県	公	徳島県立脇町高等学校
364	徳島県	公	徳島市立高等学校
365	徳島県	私	生光学園高等学校
366	徳島県	私	徳島文理高等学校
367	香川県	公	香川県立観音寺第一高等学校
368	香川県	公	香川県立高松高等学校
369	香川県	公	高松市立高松第一高等学校
370	愛媛県	国	愛媛大学附属高等学校
371	愛媛県	国	新居浜工業高等専門学校
372	愛媛県	公	愛媛県立今治西高等学校
373	愛媛県	公	愛媛県立今治北高等学校
374	愛媛県	公	愛媛県立三島高等学校
375	愛媛県	公	愛媛県立松山西中等教育学校
376	愛媛県	公	愛媛県立松山中央高等学校
377	愛媛県	公	愛媛県立松山東高等学校
378	愛媛県	公	愛媛県立松山南高等学校
379	愛媛県	公	愛媛県立松山北高等学校
380	愛媛県	公	愛媛県立新居浜東高等学校
381	愛媛県	公	愛媛県立西条高等学校
382	愛媛県	私	愛光高等学校
383	高知県	国	高知工業高等専門学校
384	高知県	公	高知県立山田高等学校
385	高知県	私	高知学芸高等学校
386	高知県	私	土佐女子高等学校
387	福岡県	国	久留米工業高等専門学校
388	福岡県	国	北九州工業高等専門学校
389	福岡県	公	福岡県立嘉穂高等学校
390	福岡県	公	福岡県立輝翔館中等教育学校
391	福岡県	公	福岡県立修猷館高等学校
392	福岡県	公	福岡県立城南高等学校
393	福岡県	公	福岡県立筑紫高等学校
394	福岡県	公	福岡県立北筑高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
395	福岡県	私	久留米大学附設高等学校
396	福岡県	私	福岡工業大学附属城東高等学校
397	福岡県	私	福岡大学附属大濠高等学校
398	佐賀県	公	佐賀県立佐賀西高等学校
399	佐賀県	公	佐賀県立鹿島高等学校
400	佐賀県	公	佐賀県立致遠館高等学校
401	佐賀県	公	佐賀県立鳥栖高等学校
402	佐賀県	公	佐賀県立唐津東高等学校
403	佐賀県	私	佐賀清和高等学校
404	長崎県	公	長崎県立諫早高等学校
405	長崎県	公	長崎県立口加高等学校
406	長崎県	公	長崎県立長崎西高等学校
407	長崎県	公	長崎県立長崎東高等学校
408	長崎県	私	青雲高等学校
409	熊本県	公	熊本県立熊本北高等学校
410	熊本県	公	熊本県立済々黉高等学校
411	熊本県	公	熊本県立第一高等学校
412	熊本県	公	熊本県立第二高等学校
413	熊本県	私	ルーテル学院高等学校
414	熊本県	私	真和高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
415	熊本県	私	文徳高等学校
416	大分県	公	大分県立大分舞鶴高等学校
417	宮崎県	公	宮崎県立延岡高等学校
418	宮崎県	公	宮崎県立宮崎西高等学校
419	宮崎県	公	宮崎県立宮崎南高等学校
420	宮崎県	公	宮崎県立宮崎北高等学校
421	宮崎県	公	宮崎県立五ヶ瀬中等教育学校
422	宮崎県	公	宮崎県立都城西高等学校
423	宮崎県	公	宮崎県立福島高等学校
424	鹿児島県	公	鹿児島県立鶴丸高等学校
425	鹿児島県	私	ラ・サール高等学校
426	鹿児島県	私	ラ・サール中学校
427	鹿児島県	私	志學館高等部
428	鹿児島県	私	鹿児島高等学校
429	鹿児島県	私	神村学園高等部
430	鹿児島県	私	池田高等学校
431	沖縄県	公	沖縄県立向陽高等学校
432	沖縄県	公	沖縄県立那覇高等学校
433	沖縄県	私	昭和薬科大学附属高等学校

(全 433 校)

## 1-2 二次選考実施結果

選出者数 82 人  
 参加者数 79 人 (欠席 3 人)

### 二次選考合宿概要

日 時 平成 23 年 8 月 19 日 (金) ～20 日 (土)  
 会 場 試験会場：慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜市港北区)  
 施設見学会：慶應義塾大学矢上キャンパス ( // )  
 宿泊施設：鳳明館森川別館 (東京都文京区)

#### 【8月19日(金)】

11:00～12:00 受付 (シンポジウムスペース)  
 12:00～13:00 オリエンテーション-実験の注意事項、試験会場へ移動  
 13:00～17:00 二次選考 (実験試験)  
 17:00～18:00 片付け、懇親会会場へ移動  
 18:00～20:00 夕食、懇親会 (ファカルティラウンジ)  
 20:00～21:30 宿泊施設への移動 (バス)  
 21:30～ チェックイン、自由時間

#### 【8月20日(土)】

7:00～ 8:00 起床、朝食  
 8:00～ 9:30 チェックアウト、矢上キャンパスに移動 (バス)  
 9:30～ 9:40 矢上キャンパス セミナールーム集合、説明  
 9:40～11:10 矢上キャンパス 見学  
 11:10～12:10 講演会  
 12:10～13:00 昼食  
 13:00～14:30 結果発表、講評  
 14:30 解散

#### 学年別

	参加者数(人数/%)	
高校3年生	54	68.4%
高校2年生	18	22.8%
高校1年生	5	6.3%
中学生以下	2	2.5%
合計	79	100.0%

#### 国公私別

	参加者数(人数/%)	
国立	14	17.7%
公立	29	36.7%
私立	36	45.6%
合計	79	100.0%

### 男女別

	参加者数(人数/%)	
男性	75	94.9%
女性	4	5.1%
合計	79	100.0%

### 都道府県別（所属学校所在地による集計）

	都道府県	二次選考参加者数			都道府県	二次選考参加者数	
		人数	%			人数	%
1	北海道	3	3.8%	26	京都府		0.0%
2	青森県		0.0%	27	大阪府	5	6.3%
3	岩手県		0.0%	28	兵庫県	8	10.1%
4	宮城県	2	2.5%	29	奈良県	1	1.3%
5	秋田県	2	2.5%	30	和歌山県		0.0%
6	山形県		0.0%	31	鳥取県		0.0%
7	福島県	1	1.3%	32	島根県		0.0%
8	茨城県	1	1.3%	33	岡山県		0.0%
9	栃木県		0.0%	34	広島県	1	1.3%
10	群馬県	1	1.3%	35	山口県	1	1.3%
11	埼玉県		0.0%	36	徳島県		0.0%
12	千葉県		0.0%	37	香川県		0.0%
13	東京都	26	32.9%	38	愛媛県	1	1.3%
14	神奈川県	4	5.1%	39	高知県		0.0%
15	新潟県		0.0%	40	福岡県	1	1.3%
16	富山県	3	3.8%	41	佐賀県		0.0%
17	石川県	3	3.8%	42	長崎県		0.0%
18	福井県		0.0%	43	熊本県		0.0%
19	山梨県	1	1.3%	44	大分県		0.0%
20	長野県		0.0%	45	宮崎県	1	1.3%
21	岐阜県		0.0%	46	鹿児島県	1	1.3%
22	静岡県	2	2.5%	47	沖縄県	1	1.3%
23	愛知県	7	8.9%		海外		0.0%
24	三重県	1	1.3%				
25	滋賀県	1	1.3%				
				合計		79	100%

※ 参加者なし<空欄の22都道府県、海外>

## 二次選考参加者 学校一覧

No.	都道府県	国公私	学校名
1	北海道	公	北海道札幌西高等学校
2	北海道	公	北海道札幌北高等学校
3	北海道	私	北嶺高等学校
4	宮城県	公	宮城県仙台第二高等学校
5	秋田県	公	秋田県立秋田高等学校
6	福島県	公	福島県立安積高等学校
7	茨城県	公	茨城県立水戸第一高等学校
8	群馬県	私	樹徳高等学校
9	東京都	国	筑波大学附属駒場高等学校
10	東京都	国	筑波大学附属駒場中学校
11	東京都	国	筑波大学附属高等学校
12	東京都	国	東京学芸大学附属高等学校
13	東京都	国	東京工業大学附属科学技術高等学校
14	東京都	公	東京都立西高等学校
15	東京都	公	東京都立日比谷高等学校
16	東京都	私	海城高等学校
17	東京都	私	開成高等学校
18	東京都	私	駒場東邦高等学校
19	東京都	私	渋谷教育学園渋谷高等学校
20	東京都	私	創価高等学校
21	東京都	私	早稲田高等学校
22	東京都	私	豊島岡女子学園高等学校
23	東京都	私	立教池袋高等学校
24	神奈川県	公	横浜市立 横浜サイエンスフロンティア高等学校
25	神奈川県	私	フェリス女学院高等学校
26	神奈川県	私	栄光学園高等学校

No.	都道府県	国公私	学校名
27	神奈川県	私	浅野高等学校
28	富山県	公	富山県立高岡高等学校
29	富山県	私	片山学園高等学校
30	石川県	公	石川県立金沢泉丘高等学校
31	石川県	公	石川県立七尾高等学校
32	山梨県	私	駿台甲府高等学校
33	静岡県	公	静岡県立清水東高等学校
34	愛知県	国	名古屋大学教育学部附属高等学校
35	愛知県	公	愛知県立一宮高等学校
36	愛知県	公	愛知県立時習館高等学校
37	愛知県	私	東海高等学校
38	三重県	私	日生学園第一高等学校
39	滋賀県	公	滋賀県立膳所高等学校
40	大阪府	国	大阪教育大学附属高等学校 天王寺校舎
41	大阪府	私	大阪星光学院高等学校
42	兵庫県	私	灘高等学校
43	兵庫県	私	白陵高等学校
44	奈良県	私	東大寺学園高等学校
45	広島県	私	広島学院高等学校
46	山口県	公	山口県立徳山高等学校
47	愛媛県	公	愛媛県立松山東高等学校
48	福岡県	公	福岡県立修猷館高等学校
49	宮崎県	公	宮崎県立五ヶ瀬中等教育学校
50	鹿児島県	公	鹿児島県立鶴丸高等学校
51	沖縄県	私	昭和薬科大学附属高等学校



### 1-3 表彰式

「全国高校化学グランプリ 2011」表彰式

※「第 43 回 国際化学オリンピック トルコ大会」参加報告会

「第 44 回 国際化学オリンピック アメリカ大会」代表候補認定式 同時開催

日 時 2011 年 10 月 1 日 (土)

場 所 化学会館 7 階ホール (東京都千代田区神田駿河台 1-5)

#### 式次第

- 13:00 開会  
第 1 部「全国高校化学グランプリ 2011」表彰式  
主催者・来賓挨拶
- 13:30 表彰状授与・受賞の感想
- 13:50 第 2 部「第 43 回 国際化学オリンピック トルコ大会」参加報告会
- 14:10 第 3 部「第 44 回 国際化学オリンピック アメリカ大会」代表候補認定式
- 14:30 記念撮影
- 14:50 第 4 部 講演会「放射性物質の環境移行をめぐって」  
葉袋 佳孝 教授 (武蔵大学 人文学部)
- 15:50 閉会

#### 出席者

「全国高校化学グランプリ 2011」大賞受賞者 5 名、金賞受賞者 12 名

「第 42 回 国際化学オリンピック トルコ大会」日本代表生徒 4 名

「第 43 回 国際化学オリンピック アメリカ大会」代表候補 24 名

#### <来 賓>

板倉 周一郎 様 文部科学省 科学技術・学術政策局基盤政策課長

山崎 知巳 様 経済産業省 製造産業局化学課 機能性化学品室長

#### <主催者>

下井 守 日本化学会 副会長

中田 三郎 日本化学工業協会 常務理事

宮原 稔 化学工学会 庶務理事

橋本 信善 新化学技術推進協会 総務部長

中村 洋介 日本化学会化学教育協議会 化学グランプリ・オリンピック委員会 委員長

## 2 選考結果

### 2-1 入賞者一覧

※学校名・学年は平成23年9月時点

#### 大賞 (5名)

小川 徹	(おがわ とおる)	早稲田高等学校	3年
神林 広朗	(かんばやし ひろあき)	開成高等学校	3年
副島 智大	(そえじま ともひろ)	立教池袋高等学校	2年
山野 諒太	(やまの りょうた)	東京学芸大学附属高等学校	3年
劉 靈輝	(りゅう れいき)	筑波大学附属駒場高等学校	3年

#### 金賞 (15名)

浦 佑樹	(うら ゆうき)	筑波大学附属駒場高等学校	3年
大崎 翔平	(おおさき しょうへい)	愛知県立一宮高等学校	3年
栗原 沙織	(くりはら さおり)	北海道札幌西高等学校	3年
呉本 達哉	(くれもと たつや)	樹徳高等学校	3年
越川 亜美	(こしかわ あみ)	豊島岡女子学園高等学校	3年
重田 太郎	(しげた たろう)	浅野高等学校	1年
澁谷 亮太	(しぶや りょうた)	大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎	2年
菅 峰久	(すが みねひさ)	開成高等学校	3年
長岡 悟史	(ながおか さとし)	富山県立高岡高等学校	3年
野々村 拡張	(ののむら ひろのぶ)	灘高等学校	2年
日高 拓也	(ひだか たくや)	福岡県立修猷館高等学校	3年
増田 拓真	(ますだ たくま)	福島県立安積高等学校	3年
丸澤 英将	(まるざわ ひでまさ)	駒場東邦高等学校	3年
三井 伸也	(みつい しんや)	大阪星光学院高等学校	3年
村中 勇樹	(むらなか ゆうき)	宮崎県立五ヶ瀬中等教育学校	6年*

\*高校3年生に相当

#### 銀賞 (21名)

愛葉 美奈	(あいば みな)	愛知県立一宮高等学校	3年
秋田 航平	(あきた こうへい)	渋谷教育学園渋谷高等学校	3年
稲生 宏泰	(いのう ひろやす)	筑波大学附属高等学校	2年
浦谷 浩輝	(うらたに ひろき)	滋賀県立膳所高等学校	3年
岡本 浩一	(おかもと こういち)	大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎	1年
小野 薫	(おの かおる)	静岡県立清水東高等学校	3年
加藤 雄大	(かとう たけひろ)	筑波大学附属駒場高等学校	2年
北口 智啓	(きたぐち ともひろ)	石川県立七尾高等学校	3年
工藤 章太郎	(くどう しょうたろう)	宮城県仙台第二高等学校	2年
小林 優真	(こばやし ゆうま)	東京都立西高等学校	2年

島本 賢登	(しまもと けんと)	広島学院高等学校	2年
中島 大暁	(なかじま ひろあき)	横浜市立 横浜サイエンスフロンティア高等学校	3年
服部 哲也	(はっとり てつや)	日生学園第一高等学校	3年
細川 拓也	(ほそかわ たくや)	名古屋大学教育学部附属高等学校	3年
南 翔太	(みなみ しょうた)	北嶺高等学校	3年
村田 一樹	(むらた かずき)	愛知県立一宮高等学校	3年
望月 大輝	(もちづき だいき)	静岡県立清水東高等学校	3年
森 勇稀	(もり ゆうき)	富山県立高岡高等学校	3年
安永 竣	(やすなが しゅん)	開成高等学校	2年
山角 拓也	(やまかど たくや)	灘高等学校	2年
山本 英明	(やまもと ひであき)	片山学園高等学校	3年

### 銅賞 (38名)

伊波 はるな	(いなみ はるな)	フェリス女学院高等学校	3年
稲山 貴大	(いなやま たかひろ)	海城高等学校	3年
井原 央翔	(いはら ひろか)	愛媛県立松山東高等学校	2年
江島 駿	(えじま しゅん)	駒場東邦高等学校	3年
大野 雅央	(おおの まさひろ)	栄光学園高等学校	2年
大森 亮	(おおもり たすく)	灘高等学校	1年
岡本 泰平	(おかもと たいへい)	大阪星光学院高等学校	2年
鎌田 有紘	(かまだ ありひろ)	宮城県仙台第二高等学校	3年
木場 幸一郎	(きば こういちろう)	開成高等学校	3年
木村 政貴	(きむら まさき)	愛知県立時習館高等学校	3年
桐原 正隆	(きりはら まさたか)	茨城県立水戸第一高等学校	2年
隈部 壮	(くまべ そう)	筑波大学附属駒場中学校	3年
呉 東輝	(ご とうき)	筑波大学附属駒場高等学校	3年
小松 良亮	(こまつ りょうすけ)	秋田県立秋田高等学校	3年
新家 健太	(しんや けんた)	白陵高等学校	3年
高橋 悠哉	(たかはし ゆうや)	北海道札幌北高等学校	2年
釣本 翔太	(つりもと しょうた)	石川県立金沢泉丘高等学校	3年
寺本 将行	(てらもと まさゆき)	東大寺学園高等学校	3年
董 青秀雄	(とう せいひでお)	駿台甲府高等学校	3年
内藤 智也	(ないとう ともや)	東海高等学校	3年
西岡 篤史	(にしおか あつし)	筑波大学附属駒場高等学校	3年
野村 建斗	(のむら けんた)	筑波大学附属駒場中学校	3年
樋口 遥水	(ひぐち ようすい)	昭和薬科大学附属高等学校	3年
伏見 幹史	(ふしみ もとふみ)	秋田県立秋田高等学校	3年
藤原 一暁	(ふじわら かずあき)	大阪星光学院高等学校	2年
古林 舜平	(ふるばやし しゅんぺい)	灘高等学校	2年

星野 浩慶	(ほしの ひろよし)	東京工業大学附属科学技術高等学校	3年
増田 成希	(ますだ なるき)	筑波大学附属駒場高等学校	1年
水谷 和寿	(みずたに かずとし)	灘高等学校	1年
村上 大騎	(むらかみ だいき)	東京都立日比谷高等学校	3年
安江 秀太	(やすえ しゅうた)	愛知県立一宮高等学校	3年
安田 圭佑	(やすだ けいすけ)	白陵高等学校	3年
柳 智征	(やなぎ ともゆき)	山口県立徳山高等学校	3年
山下 将弘	(やました まさひろ)	石川県立七尾高等学校	3年
吉水 勇太	(よしみず ゆうた)	創価高等学校	2年
吉村 康佑	(よしむら こうすけ)	駒場東邦高等学校	3年
米里 健太郎	(よねさと けんたろう)	鹿児島県立鶴丸高等学校	3年
呂 嘉誠	(ろ よしなり)	灘高等学校	3年

## 2-2 第44回国際化学オリンピックアメリカ大会代表候補一覧

「全国高校化学グランプリ 2011」の参加者から選出された 21 名と、日本化学会 7 支部の中で選出された生徒がいなかった 2 支部のうち九州支部より推薦された 1 名、山形大学と日本化学会東北支部が実施した「がんばろう、東北」枠選考試験から選出された 5 名、を加えた 27 名を第 44 回国際化学オリンピックアメリカ大会代表候補として決定した。

稲生 宏泰	(いのう ひろやす)	筑波大学附属高等学校	2 年
大野 雅央	(おおの まさひろ)	栄光学園高等学校	2 年
大村 啓貴	(おおむら ひろたか)	宮城県仙台第二高等学校	2 年
岡本 浩一	(おかもと こういち)	大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎	1 年
岡本 泰平	(おかもと たいへい)	大阪星光学院高等学校	2 年
加藤 雄大	(かとう たけひろ)	筑波大学附属駒場高等学校	2 年
金子 博人	(かねこ ひろと)	宮城県宮城第一高等学校	2 年
川口 京	(かわぐち けい)	ラ・サール高等学校	2 年
桐原 正隆	(きりはら まさたか)	茨城県立水戸第一高等学校	2 年
工藤 章太郎	(くどう しょうたろう)	宮城県仙台第二高等学校	2 年
小林 優真	(こばやし ゆうま)	東京都立西高等学校	2 年
重田 太郎	(しげた たろう)	浅野高等学校	1 年
澁谷 亮太	(しぶや りょうた)	大阪教育大学附属高等学校天王寺校舎	2 年
島岡 佑典	(しまおか ゆうすけ)	岩手県立盛岡第一高等学校	2 年
島本 賢登	(しまもと けんと)	広島学院高等学校	2 年
副島 智大	(そえじま ともひろ)	立教池袋高等学校	2 年
高橋 悠哉	(たかはし ゆうや)	北海道札幌北高等学校	2 年
中村 悠治	(なかむら ゆうじ)	国立八戸工業高等専門学校	2 年
野々村 拡張	(ののむら ひろのぶ)	灘高等学校	2 年
藤原 一暁	(ふじわら かずあき)	大阪星光学院高等学校	2 年
古林 舜平	(ふるばやし しゅんぺい)	灘高等学校	2 年
増田 成希	(ますだ なるき)	筑波大学附属駒場高等学校	1 年
水谷 和寿	(みずたに かずとし)	灘高等学校	1 年
桃野 幸文	(ももの ゆきふみ)	宮城県仙台第二高等学校	2 年
安永 竣	(やすなが しゅん)	開成高等学校	2 年
山角 拓也	(やまかど たくや)	灘高等学校	2 年
吉水 勇太	(よしみず ゆうた)	創価高等学校	2 年

### 3 大賞受賞者

---

#### 化学グランプリに参加して

早稲田高等学校 3年 小川 徹

化学グランプリに初めて参加したのは高1のときで、化学部の顧問の先生が勧めてくれたのがきっかけだった。「一次予選突破のために」を解いて予選に臨んだが、有機化学がさっぱりわからず結果は予選落ちだった。高2のときは多少勉強した甲斐あってかギリギリ予選突破を果たした。本選では実験自体はうまくいったものの考察がうまくできず、結果は銅賞だった。その年のグランプリはそれで終わりだと思っていたのだがオリンピック代表候補に選ばれたので結局正月まで勉強した。結局代表にはなれなかったが、このときが今までで一番化学を勉強していたと思う。3回目の今年だが、予選はかなり自信があった。ひょっとしたら大賞狙えるかもと思って本選に臨んだ。しかし、実験で試薬をこぼして補充をお願いしてしまった。何とか実験を終わらせたもののよくて銀賞ぐらいだろうと思った。だから結果発表で金賞までいっても自分の名前が出てこなかったときには焦った(隣の人によると「顔が青ざめていて、明らかに挙動不審だった」らしい)。試薬補充のせいで失格になったのかと思った程だ。大賞で名前がでてきて本当に良かった。

化学グランプリに参加してよかったと思うことは多くの同世代の化学好きとの交流の機会を得られたことである。僕は化学部に所属しているが、あまり活発な部活ではなく部員の間で化学の話をすることはなかった。だからこそ化学グランプリの参加者との交流は新鮮だった。化学の話題だけでなく数学や物理などの分野についても活発に話されていた、僕にとって刺激となるような話もたくさんあった。合宿後も代表選考に向けての勉強会などに参加させてもらって、わからなかった問題などを教えてもらった。勉強だけでなく僕が部活でやっていた実験に関しても意見をもらうこともできた。このようなことができる仲間はおそらく化学グランプリに参加しなければ出会えなかっただろう。

化学グランプリに参加したことは僕にとって化学への興味と仲間との出会いの両方の面で貴重な経験だったと思う。参加を勧めてくれた齋藤先生と化学グランプリの皆さんには感謝したいと思う。

---

## 化学グランプリと参加者との交流

立教池袋高等学校 2年 副島智大

私と化学グランプリとの関係は、中学3年生の時の初受験の1次選考に落ちたことから始まる。ちょうどその年は中学生以下に受験資格が拡大された年で、中学生初の2次試験進出を目指したのだったが、残念ながらそれは達成できなかった。しかし、この悔しさがバネとなって、私はそれから1年間、化学グランプリ2次進出を目標に勉強を始めた。その勉強が功を奏したのか、高校1年の時に受けた化学グランプリでは、何とか2次に進出することが出来た。

2次試験は私にとっては全く新しい体験だった。実験試験というシステムが初めてだったし、化学好きの高校生が何十人も集まっているというのも想像しがたい話だった。化学だけでなく、他の分野にも造詣の深い人も多く、そうした人たちとサイエンスについて語り合う楽しさを、2次試験を通して初めて感じる事が出来た。

肝心の成績では、高1としては最高の金賞を取ることが出来た。ただ、これには少し事情がある。実はその年の2次試験で出題された導電性高分子の合成という実験は、自分が科学部で幾度となく目にしてきた実験そのものだったのだ。いわば実験開始前からアドバンテージを与えられていたようなもので、無邪気に自分が金賞に値する実力の持ち主だと信じることはできなかった。

それからの1年間は、化学オリンピックの代表候補としてまさに化学漬の生活を送った。委員会から送付された大学レベルの教科書を何冊も読んで問題を解くという日々が続き、他の代表候補の面々や指導を担当された先生方との交流を通して、化学という世界の広さ、楽しさを学ぶことが出来た。そんな私にとって、今年の化学グランプリはいわば、1年間での自分の成長を見せるための機会であり、久しぶりに去年と同じ環境を味わえる懐かしい場でもあった。

実験試験では大して問題なくすべての問題を解き終わったと思っていたのだが、その日の夜配られた解答を見てみたところ、自分が致命的な勘違いをしていたことに気付いてしまった。その時の絶望感自分でも驚くほど大きく、結果発表の時も生きた心地がしなかった。それだけに、大賞受賞者発表の段になった時は、目標達成の喜びよりもむしろ安堵のほうが大きかった。去年は金賞で大喜びしていたことを考えれば、自分の賞に対する見方の違いに驚くばかりだ。

試験以外のことに言及するならば、今年の化学グランプリでは去年以上に広く交流を持つことが出来た。去年からの知り合いに今年からの参加者も大勢加わり、皆で楽しむことが出来たのは、大賞の副賞のPCの何倍もの価値がある、グランプリからの最大の贈り物である。

想えば一昨年の化学グランプリ初挑戦からの2年間で、私自身も、私を取り巻く環境も大きく変化した。それは紛れもなく化学グランプリに参加したおかげである。私を化学グランプリに挑戦するよう励ましてくれた顧問の先生や、楽しい時間を過ごさせてくれた化学グランプリに参加した仲間たちにはとても感謝している。そして何よりも、化学グランプリの運営や、化学オリンピック代表候補の指導に携わる先生方に、このような貴重な体験を受けさせてくださったことについて、心からの感謝を述べたい。

---

---

## 色のある化学

東京学芸大学附属高等学校 3年 山野 諒大

大賞をいただけて大変光栄に思っています。今でこそ喜ぶことができますが、二次試験の翌日結果が発表されたときは、喜びより信じられないという驚きの方が大きかったのを覚えています。私は去年も化学グランプリに参加したのですが一次試験でもれてしまいました。三年の5月まで化学と関係ない運動部だったので、化学の実験も授業中にやるものか昼休みや放課後に先生に頼んで自主的にやらせてもらう程度でした。そのかわり本屋で買ったり学校の図書室で借りたりした本をせっせと読んでいました。それがこのように具体的な成果となったというのは幸運なことだと思っています。

今回の二次試験ではインディゴの合成をしました。藍染での色の素ですね。化学で色の出所というのは、例外もありますが主に二重結合と遷移金属に由来を大別できます。それぞれ有機化合物と無機錯塩であり、産業では染料と顔料として用いられます。なぜ色があるのかを説明しようとすれば分子軌道と配位子場でどちらも電子の軌道を考えることになりますが、難しいことは抜きにしても色のある化学というのは楽しいものです。実験でも色のある試料というのは化学的な興味とは関係なく純粋に目を引きまします。ときにはそれがきっかけで興味が生まれることもあるでしょう。科学的には光の単なる波長の違いであるものを人は色として認識できて、さらにはそれを美しいと感じることができるというのは不思議なことです。もちろん化学で色を認識できなかったとしても、分光器などを用いて波長と強度のグラフとしてプロットして曲線を引くことはできるでしょう。しかしその白黒のグラフ用紙を見ても本物を見たとき同様の感動があるかは疑問です。染料も顔料も色を美しいと感じるところが原点あり、人々に要望と興味によって作り出されてきたものだと思います。素直に目の前のものを美しいと感じるところから科学への興味は広がっていくのかなと考えました。

最後にこれを読んでいる高校生の多くは、得手不得手は別として化学に興味をお持ちでしょう。余裕があればぜひ化学グランプリに参加してみてください。それに向けての勉強や本番の問題で化学への理解や興味が深まるのではと思います。もしうまくいって二次試験に進めたら楽しいですよ。合宿や表彰式では自分と同じように化学に興味をもつ全国の同世代がいて、話が盛り上がること間違いなしです。

同年代のみなさんとともに新しい世代の化学を作っていくことができれば幸いです。

---

## 今までの思い出が走馬灯のように

筑波大学附属駒場高等学校 3年 劉 靈輝

僕はこの化学グランプリに高1の時初出場しました。最初は学校に貼ってあったポスターを見て、参加料も無料だし力試しにと申込み、予選突破くらいはできるようにと一冊の問題集を使って勉強を始め、そのおかげか、予選を無事通過できました。そこで、実は本選は京都で、交通費宿泊費等すべて主催者持ちということを知り、だいぶ味を占めたのを覚えています。その頃はまだせいぜい高1程度の知識しかなく、実験試験は意味すらほとんどつかめずボロボロで、結果も銅賞の下のほうでした。そもそも科学部に所属しているわけでもなく、実験は授業で扱ったものしかしたことがないので、滴定とか言われても意味が分からなかったです。

次の年、多少の新たな知識を身につけ、再度挑戦、予選の問題が前年に比べ簡単に思えました。予選は余裕めに通過し、本選ということで再度京都。この年の実験試験は有機の導電性高分子化合物の合成でしたが、高分子って何とまではいかなくてもそれに近い状況にあった自分には、自分がしていることの意味がよくわかっていないという、前年よりもひどい結果に陥りました。結果2連続銅賞となり、次の年こそリベンジしてやると決意しました。

その冬、国際大会の代表候補選抜試験があり、前年は本当に理解不能だった問題が少しはできるようになっているのを実感して、少しずつでも力はついてきているんだな、と喜びはしましたが、それでも三分の一とれた自信はありませんでした。なのになぜか最終候補にまで残ってしまい、冬から春にかけて化学の勉強をする羽目になり、結果として代表にはなれませんでした。今回の化学グランプリでのいい成績につながったのだと思います。

今年の大会では、予選がマークシート形式に変わっていて、しかも問題も前年に比べ非常に簡単だったので、これは満点が続出するだろうなと素直に思いました。終わってすぐ答え合わせをした結果3問もミスしていたので、満点が80人も出ていないことを祈っていました。

まあそんなすごい人は80人もいなかったようで、予選合格の通知が届き、今年は近場だったのであまり旅行気分は味わえませんでした。本選に参加しました。今年は実験の意味がようやく理解できた記念すべき年なのですが、意味を理解することとよい成績を収めることは必ずしも同期してはくれないようで、ボロボロとまではいかなくても平均は超えないだろうなという予想でした。

この夜あたりに、他の人との会話から、別に予選で満点は続出していないということに気づき、これはまさか金賞に手が届くか？とかでも実験がドンマイすぎたな。とかいろいろ考えはしましたが、表彰式で金賞までに名前が呼ばれなかったときはとてもうれしかったです。そのあともらった成績の詳細を見たところ、自分の予想は完全に的中していて、筆記1位、実験平均以下といういびつな成績でした。こういう試験では筆記のほうがものを言うんだなと感じました。

とまあただらとした文章になってしまいましたが、最後に、3年間楽しい時間を過ごさせてくれた化学グランプリに感謝をして締めたいと思います。

---

## 化学グランプリを通して得たもの

開成高等学校 3年 神林 広朗

私は学校では中学1年から高校2年までの5年間、理化学部に所属していました。化学グランプリで賞をいただいた先輩がたくさんいらっしゃったので、自分もいつか化学グランプリで優秀な成績を取れたらいいな、と思いながら、実験をたくさんしていました。

高校2年の時、私は初めて化学グランプリの2次試験に進むことが出来ました。その時は銅賞をいただきました。試験の出来はあまりよくありませんでしたが、化学好きの友達ができたとや、施設を見学できたことなど、かなり得るものが大きかったです。それと同時に、自分より化学が得意な人が大勢いることに気づき、それまで以上に化学を学ぶモチベーションが上がりました。

その後、化学オリンピックの代表選考に向けて、たくさん本をいただきました。内容はよく理解できませんでしたが、自分がまだ知らない化学の世界を見ることができて楽しかったです。

そして今回、私は大賞をいただきました。化学会からいただいた本を読んだこともあり、去年より問題を深く楽しみました。そのため、今年は去年より多少出来が良いだろうと予想してはいたのですが、まさか大賞をいただけるとは思わず、うれしいと同時にとても驚きました。

2回の化学グランプリを通して、化学の面白さを改めて実感しました。大賞という結果に満足することなく、大学において、またそれ以降も化学を続けていきたいと思います。

## 5 アンケート集計結果

### 5-1 一次選考参加者へのアンケートと回答結果

開催日：平成23年7月18日 参加者数：3,049名

アンケート回答者数：3,049名

(1年生530名、2年生1,144名、3年生1,260名、中学生以下91名、学年不明26名)

#### (1) 全国高校化学グランプリを何で知りましたか。(該当するものに○、複数回答)

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 先生	371	914	1,031	48	17	2,381
2. ポスター	71	122	148	17	3	361
3. チラシ	10	11	13	4	1	39
4. 友人・知人	50	71	63	18	2	204
5. 新聞・雑誌	4	4	1	1	1	11
6. インターネット	27	40	46	7	1	121
7. その他・無回答	25	27	8	5	1	66
合計	558	1,189	1,310	100	26	3,183

<備考>

#### 5. 新聞・雑誌 (具体名)

新聞 (読売、毎日、中日、京都、朝日中学生)、President、化学だいすきくらぶ、子供の科学

#### 7. その他

部活、家族、イベント、テレビ (NHK)、創造性の育成塾、他コンテスト、SSH (スーパーサイエンスハイスクール)、前回参加、等

#### (2) 参加しようと思った動機は？ (3つ以内選択)

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. おもしろそうだから	190	330	413	28	5	966
2. 化学が好きだから	221	362	441	44	6	1,074
3. 化学が得意だから	23	43	79	6	2	153
4. 昨年も参加したから	19	104	192	9	3	327
5. 先生や友人に勧められたから	276	650	636	48	8	1,618
6. 全国規模の大会だから	13	19	24	3	1	60
7. 自分の力を試したいから	94	197	242	19	4	556
8. 国際化学オリンピックに出たいから	20	50	8	8	1	87
9. 勉強になると思うから	122	185	237	14	2	560
10. パソコンが欲しいから	10	30	49	6	1	96
11. その他・無回答	602	1,462	1,459	88	39	3,650
合計	1,590	3,432	3,780	273	72	9,147

<備考>

#### 11. その他

部活動や学校・SSHの課題として、進学に役立つそうだから、無料だから、電卓・白衣が欲しいから、同年代の化学好きと知り合いたかったから、等

#### (3) 今年で何回目の参加ですか？ (該当するものに○)

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 初めて	491	870	747	65	16	2,189
2. 2回目	25	244	358	25	6	658
3. 3回目	13	27	153	1	1	195
無回答	1	3	2	0	1	7
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(4) 一次選考は全体としていかがでしたか？（該当するものに○）

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 非常に易しい	3	17	18	0	1	39
2. 易しい	0	8	18	0	0	26
3. どちらとも言えない	30	77	176	6	5	294
4. 難しい	170	411	585	32	1	1,199
5. 非常に難しい	322	620	452	53	16	1,463
無回答	5	11	11	0	1	28
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(5) 各問題は難しかったですか？（該当するものに○）

問1

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 非常に易しい	5	22	21	0	2	50
2. 易しい	19	71	93	7	3	193
3. どちらとも言えない	91	196	300	21	5	613
4. 難しい	212	475	526	39	6	1,258
5. 非常に難しい	202	376	319	24	8	929
無回答	1	4	1	0	0	6
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問2

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 非常に易しい	4	18	23	0	2	47
2. 易しい	13	55	117	4	2	191
3. どちらとも言えない	83	181	298	12	4	578
4. 難しい	187	407	475	44	6	1,119
5. 非常に難しい	242	475	345	30	10	1,102
無回答	1	8	2	1	0	14
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問3

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 非常に易しい	4	16	19	0	2	41
2. 易しい	3	22	45	0	2	72
3. どちらとも言えない	41	95	197	3	3	339
4. 難しい	147	346	506	35	5	1,039
5. 非常に難しい	333	659	490	52	12	1,546
無回答	2	6	3	1	0	12
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問4

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 非常に易しい	5	21	21	0	2	49
2. 易しい	9	37	76	1	1	124
3. どちらとも言えない	46	129	247	14	3	439
4. 難しい	156	376	489	25	5	1,051
5. 非常に難しい	312	577	423	51	13	1,376
無回答	2	4	4	0	0	10
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(6) 各問題で取り扱っている化学的内容はいかがでしたか？(該当するものに○)

問1

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 興味が持てる	361	711	769	56	15	1,912
2. 興味が持てない	47	117	154	10	4	332
3. どちらとも言えない	121	314	334	25	5	799
無回答	1	2	3	0	0	6
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問2

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 興味が持てる	342	667	774	52	14	1,849
2. 興味が持てない	51	128	141	7	4	331
3. どちらとも言えない	136	346	339	32	6	859
無回答	1	3	6	0	0	10
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問3

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 興味が持てる	271	541	634	42	13	1,501
2. 興味が持てない	80	204	208	25	6	523
3. どちらとも言えない	179	394	413	24	5	1,015
無回答	0	5	5	0	0	10
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

問4

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 興味が持てる	339	695	818	61	12	1,925
2. 興味が持てない	47	119	134	13	5	318
3. どちらとも言えない	144	323	301	17	7	792
無回答	0	7	7	0	0	14
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(7) マークシート形式について、全体としてどのような印象を持ちましたか？(該当するものに○)

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. 良いと思う	360	744	734	49	15	1,902
2. 悪いと思う	30	106	146	13	2	297
3. どちらとも言えない	133	282	365	26	7	813
無回答	7	12	15	3	0	37
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(8) (高校2年生以下の方だけお答えください) 来年も挑戦したいですか？(該当するものに○)

※1年生 530名、2年生 1,144名、中学生以下 91名を対象

	1年	2年	中学生以下	合計
1. はい	375	588	60	1,023
2. いいえ	19	165	7	191
3. どちらとも言えない	126	359	17	502
無回答	10	32	7	49
合計	530	1,144	91	1,765

(9)「国際化学オリンピック」について(いつから)知っていましたか？(該当するものに○)

	1年	2年	3年	中学生以下	不明	合計
1. グランプリを知るより前	94	195	246	31	5	571
2. グランプリを知るのと同時 またはその後	356	778	773	53	15	1,975
3. 今日初めて知った	74	159	214	4	2	453
無回答	6	12	27	3	2	50
合計	530	1,144	1,260	91	24	3,049

(10)感想・その他(抜粋)

- ・参加費が無料なので、とても気軽に参加することができました。また全国規模の大会なので、自分の力が全国でどれだけか試すことができました。マークシート形式については、大学入試の練習になるので良いと思いました。次もまたぜひ参加したいです。
- ・化学グランプリを知ったのはつい最近で、あまり化学に興味を持てなかった僕に興味を持つ機会を与えるために、先生が受けさせたのかなと思います。おかげで化学への興味が高まり、勉強へのやる気も出たと思います。受けてよかったです。次回も余裕があれば受けたいと思いました。マークシート形式であったことは自分にとっては良かったです。
- ・学校で習う内容より、遥かに広く深い内容の問題に出会えて楽しかった。聞き慣れない単語も多かったが、説明をつけて、科学的な思考で問題に挑戦できるようになっていたのも、良かったと思う。
- ・学校で学んでいる化学とは違う形式だったので、とても難しかったです。少し分かるころがあっても、ほとんど応用だったので、頭の中が混乱してばかりでした。問題については、感心させられるような内容もあり良かったと思います。このテストを受けて、自分が化学に対して無知に近いことがよく分かりました。将来、化学に携わる仕事に就けたら良いなあと軽く考えていたのですが、もっとしっかり学ばなければいけないことが分かりました。高校ではあまり深く勉強しないと思いますが、大学では、このテストのように深いところまで学ぶのかなあと思いました。高校生でこのテストがスラスラ解ける人はとてもすごい人だと思います。テストは長時間だったので疲れました。
- ・マークシート形式に替わったと聞いて、何でもあてずっぽうに書けばあたるのかと少し残念な気持ちでしたが、実際に解いてみて、どれもよく考えさせられるいい問題ばかりだった。解答が容易に予測できないようになっていて、とてもよかったです。
- ・マークシート形式だから答えやすいと思っていたが、そんなことはなかった。
- ・マークシート形式になって、センター試験の方式に近付き、練習にもなって良かったが、出題形式などもセンターに近付けると、より参加しやすくなり、興味を持つ人が増えると思います。
- ・どの問題も今まで見たことがなく、興味深かったが、記述式問題がないのがさびしかった。
- ・マークシート形式じゃない方が良かった。構造式とかを自分で考えて書きたかった。でも、とてもおもしろかった。
- ・マークミスしないよう、マークシート用紙の問題ごとに太線が引かれていたのに感動した。問題も、反射的に答を出すようなものではなく、思考力を試す問題だったので感動した。昨年、一昨年よりは難しく感じた。こんなに面白いのに3000人程度しか受けないのはもったいないと思う。是非これ以上の宣伝をお願いしたい。
- ・難しく理解できなかったものもありましたが、興味もてるものばかりで、くわしく調べてみようと思うものが多かった。
- ・自分たちが普段学習していることは、化学の一部にすぎないということを感じた。

- ・化学が身の回りに応用されているのを、具体例を用いて知ることができて良かった。学校では学ばないような考えが多く示されており、とても興味深く、おもしろいと思った。触媒の原理がすごいと思った。普段思いつきもしないような反応経路をたどって進行するのを知って、化学は奥が深いと感じた。
- ・高2の知識でも解ける問題がいくらかあって良かった。
- ・高校1年なので問題がとても難しく感じた。来年は2年で学習する範囲が広がるので、しっかりと勉強をして、また挑戦したい。
- ・今回、試験を受けてみて、自分はまだまだなんだなと思いつつ、大学に入ったらこんなすごいことを勉強するのかと、期待に胸を膨らませることができました。点数を気にすることなく、実際の試験を介して、未知の世界に触れられる機会はそんなに多くはありません。今回そのような機会に恵まれたことに感謝したいと思いました。
- ・今回初めての化学グランプリで、自分の実力(不足)を改めて痛感した。学校のテストではいつも好成绩だが、実際の実用の場合となるとまだまだであることが悔しかった。新しく定義された言葉を知り、それをその場で応用させるということは大変面白く、昨年、一昨年も参加すればよかったと思う。マークシート形式にしたことで、(答えが)大分制限され、ある程度の推測ができるので、あまり良くないのでは。
- ・今回初めての挑戦で、難しいのだろうと思っていたけれど、問題である程度説明されていて、楽しくチャレンジすることができた。マークシート形式は、答えを書かなくともよい分、考える方に時間を使え、楽しくじっくりと考えることができてよかった。欲を言うと、原子量等はその度に数値を与えてもらえると、より見やすかった。
- ・昨年、一昨年も参加させていただきましたが、自分の力が少しずつ進歩しているのが実感でき、面白かったです。
- ・(問題を)読むのが面白いので、試験というより内容の濃い本みたいですね。初めて見るものがほとんどで、知識が少ないのを痛感しましたが、案外楽しめました。もう難しくてボーッとして時間が過ぎていく…というような展開を予想してましたので。次は『楽しむ』ではなく、『分かる』と思えるようにしたいです。
- ・試験に出題された内容は、問題として読むと解きにくく感じました。しかし、家に持ち帰れば化学の宝箱のようなものになると思います。ありがとうございました。
- ・授業で学んだ内容プラス問題文に書かれている情報から、普段手をつけられないような問題を解くことはとても楽しく感じた。問題文にある情報から、自分の中に新しい視点が出てくる感覚だった。化学の奥の深さを知った気分だ。このような応用的な問題をもっと解いて自分の知識にしていきたい。
- ・初めての参加であり、内容も自分の知らない領域からのものばかりでとまどったが、自分の知識を総動員して答えを導き出せることがうれしく、非常に楽しかった。また、今回のグランプリを経て、自分のもつ知識のあいまいさ、知識不足、計算力の不足など課題が見えたので、今後はそれらを克服して臨みたい。
- ・意外と数学的な分野が多かった。計算機が渡される分、数式の活用法が中心に試される面白い試験だと思った。
- ・簡単な問題と難しい問題との差が激しかった。
- ・難しいというより時間が足りなかった。
- ・正直、私立医大の赤本より難しくて少しおどろいた。
- ・問題は難しかったが、このくらいの問題を毎年出すべきだ、良問が多い。
- ・大変難しい問題を前にしても諦めない気持ちを大切にしたい。
- ・問題を読んでいてだけで、新たな化学の知識をたくさん獲得出来るので、解きがいがあり、とてもオモシロかったです。参加してよかったと心から思います。

- ・過去問を見たときも1問も解けなさそうだし、問題冊子もぶ厚くて、早く退室しようと思っていましたが、気がついたら2時間30分きちんとすわって、問題と向きあえた自分がいました。疲れましたが、いい経験になったと思います。
- ・問題文の導入部が語り口調で書かれていたので読みやすく、内容もおもしろかったので興味がわいた。来年もがんばりたい。
- ・環境に関する分野をもっと取り入れてほしい。
- ・電卓のデザインが良かった。
- ・(「全国高校化学グランプリ」の名前入りの)電卓がもらえてうれしいです。
- ・電卓がかっこいい。来年の電卓も気になる。
- ・”一次選考突破のために”の冊子内容をもっと増やしてほしい。
- ・化学グランプリのために勉強できる参考書を出してほしいです。
- ・化学グランプリに向けての対策講座などを開催してほしいです。
- ・グランプリ参加に向けての勉強で参考となる図書や資料、おすすめの物などを、(物理チャレンジのように)公式ホームページやパンフレットなどに掲載してほしい。
- ・問題の題材を最近身の回りで起こった出来事にすると、さらに興味を持てると思います。難しくあまり理解できなかった問題もありましたが、とても面白そうだったので、解説会をやってくれるとありがたいです。
- ・高校生は、すでに文・理を選択済みの人が多いので、小中学生向けの大会があると、より化学に興味をもつ人が増えて良いと思う。
- ・日本の若者の理科離れを食い止める有効な手段の1つであると思うので今後も続けていただきたい。
- ・高校3年になって初めて参加したけれど、もっと早くから参加していればよかったと思います。学校で習うよりもレベルの高い問題で難しかったです。参加するまでの課程やその後で、化学に対する興味や今までにない知識が増えたと思います。進学するにあたっての参考になりました。私はもう化学グランプリに出ることはできないけれど、まだ挑戦できる人は1回でも挑戦してほしいと思いました。(そのためには)もう少し知名度が高かったらと思います。各学校でプリントを配ったり、受験会場も増やすなど、受験しやすくしてほしいです。もっと多くの人が化学に親しみを持ち、興味を持てるような化学グランプリになることを期待しています。
- ・問題は相変わらずの難しさでしたが、マークシート形式になったことで安心感が生まれたためか、去年より落ち着いて取り組めた気がします。このテストは、少なくとも私の学校では部活にしか呼びかけがなかったので、もっと呼びかけを強めて、全国の理系高校生の頭に「海の日＝全国高校化学グランプリの日」という言葉が刻み込まれるくらいに浸透してほしいです。
- ・自分が今どれくらい化学について理解しているのかを知ることができるので、結果が楽しみです。人と比べるのではなく自分がどれだけ学ばなければいけないのかを考える機会にしたいです。今日のテストを通して、嫌だと思ったら、化学系の大学に進学するのはやめようと考えていましたが、そうは思わなかったので、グランプリを進路の参考にして、これからもずっと化学について学んで行きたいです。
- ・化学グランプリの問題は内容がよく吟味されていて面白く、また歯ごたえのあるものだと思います。1年生で参加した時は、まったく手が出せずに途中退出してしまい、本当に情けなく思いましたが、その後勉強して、3年生となった今、また化学グランプリに挑戦できたことをうれしく思っています。今回は最後まで粘って解ききることができました。この経験は必ず将来に生きてくると思います。ありがとうございました。

## 5-2 二次選考参加者へのアンケートと回答結果

開催日：平成 23 年 8 月 19 日～20 日 参加者数：79 名 アンケート回答者数：74 名

### 1. 二次選考(実験試験)について

#### (1) 今回の二次選考(実験試験)の難易度や内容はどうでしたか？

- ・ 難しかったが、良い題材だった。
- ・ とても難しかった。テーマは面白かった。
- ・ 昨年に比べて、大分難しくなったように思う。
- ・ 難しかったが、計算がなかった点で、いつもとは違うと思った。
- ・ 難しかったが、有機合成の基本となる考え方を要求されていて、内容的には良かった。
- ・ 難しかった。特に実験がうまくいかないし、色の判別が難しい。
- ・ 実験試験という形式が初めてで、難しく感じた。
- ・ 大変難しかった。実験量が多く、実験馴れしていない自分は、すべてを時間内にやりきることができなかった。内容は興味深かったが、あまりそれを味わう余裕がなかった。
- ・ 慣れていないので難しかった。反応が分かりにくいものだったので大変だった。
- ・ 慣れない操作が多く難しかった。染料という身近な物質を生成し、その反応を追跡して染色効率を高める工夫をする過程で、化学的な深い思考が実用的な社会に影響を及ぼすことが少し分かった。
- ・ 難しく、内容はあまり理解できなかった。
- ・ (皆にとっては簡単だったらしいが) 自分の能力をはるかに上回る内容であり、もはや為すべなしだった。
- ・ TLCには日頃から慣れていたが、問題が難しかった。
- ・ 難しかった。化学部の人にとっても、テーマにあまりなじみがなさそうだったので、少しほっとした。
- ・ 昨年に比べると、時間に余裕があったように思う。難易度は、例年通り「鬼」だった。
- ・ 難しかったが、二次選考にはふさわしい難易度だと思う。実験は面白い実験だと思った。
- ・ 非常に難しかったが、テーマは面白いと思った。ただ、そもそも TLC の実験結果が解説のようにはうまくいかず、まともに考察ができず残念だった。
- ・ 内容が身近でなく、良い実験結果も得られない、難しい試験だった。
- ・ 昨年同様、難易度は高いと感じたが、内容は高校の(学習)内容に直結しているもので、分かりやすかった。操作も学校などで行っているものが多かった。
- ・ やや難解だったが、普段できないような実験ができて良かった。
- ・ 非常に難しく、慣れないことが多かったが、高校では習えないこと、本を読むだけでは分からないことに触れられて、とても楽しかった。
- ・ 思いがけないテーマで最初は少々驚いたが、実験自体はちょうど良い難易度だった。
- ・ 難易度は普通、内容は面白かった。
- ・ ちょうど良かった。
- ・ とても考えさせられる問題で、面白かった。
- ・ 難易度はちょうど良かった。題材も良かったが、最後の問題で、問題文が不明瞭だった。
- ・ 思っていたより簡単だった。定性的に求める内容なので大変だったが、考察を書くことは楽しかった。
- ・ 内容は面白かったが、難しすぎた。時間が足りなかった。

- ・ 面白い実験だったが、待ち時間が 30 分など、時間を要するため、いくつか試すには時間が限られてしまった。
  - ・ 十分な実験回数が確保できなかった。試験時間を増やすか、実験数を減らすかしないと、十分な考察ができないと思う。
  - ・ 時間がかかる実験内容だったので、時間が足りなかった。
  - ・ とても難しかった。TLC はもう少しはがれにくいもので代用できないか。
  - ・ 難しかった。TLC がはがれやすかった。
  - ・ TLC 板を用いた実験が難しかった。
  - ・ 難しかった。有機合成の実験は経験値によって結果に差が出やすいと思う。
  - ・ クロマトグラフィーがうまくいかなければ始まらない内容なので困った。時間は足りなかったが、難易度はちょうど良かった。
  - ・ 実験での一つの小さな間違いから、大きな失敗に至ってしまった。大学での研究生活ではよくあるだろうことだが、一つの実験結果から全体の成績に大きな影響をもたらすことは少なくしてほしい。
  - ・ 題材は面白かったが、操作がかなりやりにくかった (TLC のスポットが非常に見えにくい、など)。問題も、趣旨が漠然としていた上に、手掛かりとなる情報も少なく、的確に解答できたのか確信が持てなかった。このような思考も必要かもしれないが、(はっきりとした手応えが得られず) あまり面白くなかった。
  - ・ TLC は経験値によって結果が左右されるので、出題内容にはふさわしくないと感じた。問題文では、実験 3 の 7 の記述が曖昧で、複数の意味に取れるので、非常に混乱した。指示をもっと明確に示してほしいと感じた。
  - ・ 最後の方の問題に、もう少し具体的な指示がほしかった。
  - ・ 難易度はちょうど良かったが、模範解答のような考察に至るのは無理だった。内容はとてもよかった。滴定や計算に追われるより、化学的なことができた。
  - ・ 色がある実験で面白かったが、もっと理論・考え方を求めてくるような問題が良かった。
  - ・ 有機合成という、過去問からは予想外の出題だったので、書かれた手順をこなすだけで精一杯で、勉強不足を痛感した。反応結果が何を意味するかを解釈する思考力や、反応全体を把握する理解力、その理解に至るための知識量など、(自分に) 足りないものがあった。
  - ・ 難しかった。毛細管が、穴が小さいのに縁が太くて打ちにくかった。TLC のガラスが小さく、3 つ打つには狭かった。
  - ・ (TLC プレート等) 用具、試薬が少なかった。
  - ・ 試薬使用量を無制限にしてほしい。内容は興味深かった。
- (2) 今後、実験試験にはどんなテーマがふさわしいと思いますか？
- ・ 有機合成
  - ・ 有機化学
  - ・ 有機化合物の分離
  - ・ 有機以外
  - ・ 無機の同定
  - ・ 無機化学、物理化学
  - ・ 滴定
  - ・ 化合物の同定
  - ・ (今回と同様に) 合成実験や分析

- テルミット反応
- ペリ環状反応
- イオン系統分析
- NMR
- 放射能関係
- カテムクロマトグラフィーを用いた混合物の分離
- 色の変化、共役の変化
- 気体や反応速度
- 振動反応
- 物理化学
- 物理化学的な問題に戻しても良いのでは。有機合成的な実験では、作業を並行するなど効率を求められるが、授業程度の実験しかしていない学生に対する要求としては、ちょっと酷だと思うので。
- 高分子合成実験。メスフラスコの使用など、高校で基本的に用いる実験操作をベースにし、多少の発展的操作を伴うような実験が良い。
- 未知の物質の特定（物質 A, B, C を、机上の薬品や器具を自由に使って特定するようなスタイルで）
- 分析や定量、合成と、バランスよくできるもの。
- 乾燥の手間や展開等、大きく時間を割かれる操作のないもの。
- インディゴのように日常生活や、その時々話題となった物質・反応などに関連した材料で、内容の本質を問いつつ、実験や観察の基本を重視したもの。
- 身の周りで使われている、様々な化学の理論・技術に触れられるもの。
- 生体反応や古くからの生活の中での反応など、身近な反応について。
- 発想力（を問うもの）
- 実験内容を自分で考察するタイプのテーマ。
- （一次試験と同様に）最近話題となっているテーマ。
- 最新の研究に関連するものが、夢があって良い。
- 将来、実用的になりそうなテーマ、今注目されているテーマ。
- 産業応用が広く、展望がある内容だとワクワクする。前回の導電性ポリマーは面白かった。
- 熱化学など、電卓を駆使するもの。解答用紙は白紙の方が、レポート能力がはっきり示されて良いと思う。
- 電卓の使いみちがわかる実験、身近なものでできる実験。
- それぞれの高校によって実験経験に差が出てしまう以上、テーマに関わらず実験操作の説明や誘導をしっかりとすべき。TLC のような操作では、試験前に練習するのも良いと思う。
- （これまでと同様に）予備知識の有無によって成績が左右されない、新しい分野・技法の実験試験。
- 学校ではできないようなこと。
- ここに来るような人は、どんなテーマでもやってのけると思う。

## 2. 合宿について

### (1) 懇親会について

項目	件数
1.とてもよかった	18
2.よかった	42
3.普通	12
4.あまりよくなかった	2
5.よくなかった	0
6.無回答	0

(その他自由意見)

- ・ 皆フレンドリーで話しかけやすく、いろいろな地域の人と交流でき、話も興味深かった。
- ・ ビンゴ大会は、各人の良い自己紹介の場となり楽しかった。
- ・ 実験試験ではずっと立っていたので、(懇親会では)座って食事できたらと思った。
- ・ ビンゴが周期表だと良いと思う。

### (2) 宿泊施設について(部屋・朝食含む)

項目	件数
1.とてもよかった	3
2.よかった	23
3.普通	32
4.あまりよくなかった	11
5.よくなかった	5
6.無回答	0

(その他自由意見)

- ・ 広い和室があり、大人数で集まることができてとても重宝した。
- ・ 試験会場から遠く、移動時間が長かった。その分、他の参加者との交流時間が減ってしまうので、移動は短い方が良いと思う
- ・ 全体的に、昨年・一昨年の方が良かった。
- ・ 質素だが、趣があって良かった。

### (3) 宿泊日数について

項目	件数
1.ちょうどよい	46
2.2泊3日がよい	18
3.3泊4日がよい	8
4.宿泊形式でない方がよい	1
5.無回答	1

(その他自由意見)

- ・ 内容が充実していて、長すぎずちょうど良い。
- ・ (現行より日程が長くなって)試験が増えると、疲れてしまうと思う。
- ・ 受験を控えた人もいたので、これでちょうど良い。
- ・ もっと長ければ、参加者同士の交流が深まると思う。
- ・ 遠方からの人にとって、1泊2日では短い気がする。

#### (4) 二次選考合宿開催地について

項目	件数
1. 東京近郊がいい	27
2. 大阪近郊がいい	20
3. それ以外がいい	18
4. 無回答	9

< 具体的な地名：北海道／東北（仙台）／新潟／東京／石川／富山／愛知（名古屋）／大阪／京都／宮崎 >

(その他自由意見)

- ・ 東京と大阪で交互に行うのが良い。
- ・ 東京近郊に良い大学が多いと思うし、交通機関が充実しているので集まりやすい。
- ・ 東大の研究所に入りたい。
- ・ 名古屋。東京と大阪の間なので。
- ・ 東北地方、仙台。被災地を盛りたてる意味で。行ったことがない人も多いと思う。
- ・ 地方での開催で、活性化を目指したい。
- ・ 高校総体のように、毎年変わるのが良いと思う。
- ・ 普段訪れることがないような地域が良い。
- ・ 暑い時期の開催なので、涼しいところが良い。

#### (5) 慶應義塾大学での講演会・見学会について

項目	件数
1. とても興味深い	29
2. 興味深い	33
3. 普通	9
4. あまり興味を持ってない	2
5. つまらない	0
6. 無回答	1

(その他自由意見)

- ・ 実際の研究棟の中を見て回ることができたのが良かった。(講演会での) 今井先生のお話は、化学的な話題が非常に豊富で面白かった。
- ・ とても分かりやすい説明で、論旨が明快な講演だった。見学会では、初めて見る顕微鏡もあり、ITC という現代の大学の実情を見ることができた。
- ・ 見学会では、古いコンピュータに強く惹かれた。バイオマテリアルに興味があるので、講演は面白かった。
- ・ NMR やエバポレーターを見ることができて良かった。
- ・ 水の造形、ナノユニットの積み上げの可能性を知り、自然の構造の不思議を改めて感じた。
- ・ 有機化合物の合成にとっても興味を持った。生物から学び、人類の役に立つという点で、夢があって面白い。これからの進路の参考になった。
- ・ 研究室の方々が、自分とは比較にならないくらい手際よく実験していたのに驚いた。
- ・ もっとコアな話でも良いと思う。見学会ではプリントの配布があると嬉しい。

(6) 合宿に参加していかがでしたか

項目	件数
1. 満足	46
2. まあまあ満足	26
3. 普通	1
4. やや不満	0
5. 不満	0
6. 無回答	1

(その他自由意見)

- ・ とても充実した2日間だった。
- ・ 色々な人と交流できたのが一番良かった。全国の化学に長けた高校生と交流できて、かなり新鮮だった。
- ・ 同世代の化学好き同士で、こんなに話ができる機会がなかなかないので楽しかった。高いレベルの話があちらこちらから聞こえて、自分の力不足を感じた。
- ・ 将来、化学の道に進む自分と同じ志の仲間と知り合えることができて嬉しかった。
- ・ 初対面の人ばかりだったが、気さくに話せて楽しかった。良い雰囲気だった。
- ・ ひたすら面白かったので、とても満足！ありがとうございました。
- ・ 普段、学校で習う高校化学より、はるかに高度で興味深い「本物の化学」に触れ、とても感動し、楽しかった。
- ・ 一次・二次試験とも興味深い内容で、昨年も参加しておくべきだったと後悔している。
- ・ 試験における実験での緊張感を感じられる、貴重な機会だった。宿舎と会場がもっと近ければ、その分、交流時間がもてたと思う。
- ・ 会場と宿泊所のアクセスを改善してほしい。講演会と見学会は、昨年よりもずっと良かった。
- ・ このような合宿に参加できただけで、とても光栄だった。
- ・ 参加できて本当に良かった。ありがとうございました。

3. その他

- ・ 皆、化学についてとても良く知っていて、すごいと感じた。今後の仲間やライバルとなるかもしれない人達と交流できて、とても良い経験となった。
- ・ 全国のトップレベルの方々に関わることができて良かった。
- ・ 優秀な友人がたくさんできて、良い刺激になった。
- ・ 皆がやさしくておもしろくて楽しかった。全部よかった！
- ・ 2回目の参加で余裕が生まれたのか、昨年より楽しむことができたが、その分、交流時間の少なさが気になった。試験だけでなく、交流も重視した日程としてほしい。来年以降は、代表にもPCを授与してほしい。
- ・ 楽しい2日間でした、ありがとうございました。
- ・ 普通ではできない経験ができて良かった。
- ・ 試験、見学、講演会とも、とても興味深く面白かった。
- ・ もっと参加者が増えて、二次選考のような経験をより多くの人にしてほしいと思った。
- ・ 現地の研究者と、もう少し話がしたかった。
- ・ 実験室をもっと見せてほしい。

- 実験にはほとんど歯が立たなかった。来年また。
- 実験室が狭くて、20人で行うのはきつかった。
- マーク試験なので、結果通知を早くしてほしい。
- (一部の人が持参していた) 名刺はおもしろいと思った。
- Chemquiry というサイトが役に立った。

## 6 報道記事リスト（全国高校化学グランプリ）

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
1	4月20日	ケムネット東京 (Web)	ケムネット東京	全国高校化学グランプリ開幕
2	4月21日	化学工業日報	化学工業日報社	
3	4月25日	日本教育新聞	日本教育新聞社	
4	5月25日	日経サイエンス【7月号】	日経サイエンス社	
5	5月29日	南日本新聞	南日本新聞社	全国高校化学グランプリ 2011 参加者募集
6	6月17日	SEIKYO online (Web)	聖教新聞社	全国高校化学グランプリの常連校で顧問
7	7月19日	西日本新聞	西日本新聞社	科学振興担う人材を
8	8月25日	福島民報	福島民報社	増田君（安積3年）金賞 全国高校化学グランプリ
9	8月26日	北國新聞	北國新聞社	銀賞に七尾高3年 北口さん 高校化学グランプリ
10	8月26日	富山新聞	富山新聞社	長岡君が金賞
11	8月26日	山梨日日新聞	山梨日日新聞社	
12	9月8日	静岡新聞	静岡新聞社	清水東高3年 小野さん、望月さん “化学の甲子園” 銀賞
13	9月15日	山梨日日新聞	山梨日日新聞社	顔 全国高校化学グランプリ 2011 で 銅賞を受賞した董青秀雄さん
14	9月20日	宮崎日日新聞 (Web)	宮崎日日新聞社	「化学の甲子園」で金賞 五ヶ瀬中等校6年 村中勇樹君（17）
15	9月21日	宮崎日日新聞	宮崎日日新聞社	「化学の甲子園」で金賞 全国高校化学 グランプリ 難関突破「結果残せた」
16	9月21日	47NEWS (Web)	全国新聞ネット	ホッとニュース 「化学の甲子園」で金賞 五ヶ瀬中等校6年 村中勇樹君(17)
17	9月23日	北日本新聞	北日本新聞社	高岡高の長岡君が金賞
18	10月2日	富山新聞	富山新聞社	東京だより 長岡君ら表彰 化学グランプリ
19	10月4日	読売新聞（茨城版）	読売新聞社	化学 GP 水戸一高生が銅
20	10月5日	上毛新聞	上毛新聞社	呉本君（樹徳）ダブル受賞 「化学の甲子園」金 物理は銀と「江崎賞」
21	10月5日	上毛新聞ニュース (Web)	上毛新聞社	化学で「金」 物理は「銀」 呉本君（樹徳）がダブル受賞
22	10月5日	47NEWS (Web)	全国新聞ネット	
23	10月10日	北日本新聞	北日本新聞社	けさの人 全国高校化学グランプリ 2011 で 金賞を受賞した高岡高校3年 長岡悟史君

2011年4月1日から11月8日掲載分まで

# 全国高校化学グランプリ 2011 一次選考問題



2011年7月18日(月・祝)  
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。携帯電話の電源は切り、かばんの中にして下さい。
3. 問題冊子は28ページ、解答用マークシートは1枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシート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. マーク欄はQ1からQ122まであり、問題1から4まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
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くなった場合には、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、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  
「夢・化学-21」委員会



必要があれば、下記の数値を用いること。  
なお、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

(例)  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

原子番号：

H: 1	He: 2				
Li: 3	Be: 4	B: 5	C: 6	N: 7	O: 8
Na: 11	Mg: 12	Al: 13	Si: 14	P: 15	S: 16
				Cl: 17	Ar: 18

原子量：

H: 1, C: 12, N: 14, O: 16, Na: 23, Ca: 40

アボガドロ定数 ( $N_A$ ) :  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

気体定数 ( $R$ ) :  $8.31 \times 10^3 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) での気体  $1 \text{ mol}$  の体積 :  $22.4 \text{ L}$



表 1 に示した  $N_2$ 、 $O_2$  以外の物質は非常に低濃度であり、微量気体と呼ばれる。微量気体のなかには、環境問題で注目される物質が含まれる。そのひとつがオゾン ( $O_3$ ) である。オゾンは、 $\Delta$  体や植物の育成に悪影響を及ぼす<sup>1</sup>ほか、 $\nu$  温室効果を<sup>2</sup>示すことも知られている。一方で、 $\epsilon$  地表からの高度 11～50 km にある成層圏内にオゾン層を形成し、動植物の生命活動を守る役割を果たしている。高度 11 km 未満の大気中のオゾンの生成や増加には太陽光が関与する場合は多いため、「光化学オキシダント」のひとつに数えられる。光化学オキシダントの生成には、フリーラジカルのひとつである、OH ラジカルと呼ばれる物質が関わっている。

フリーラジカルとは、物質に光や熱などのエネルギーを加えることで化学結合を解離させた際に生じる、比較的反応性の高い化学反応中間体である。まず、過酸化水素を電子式で表してみよう。酸素原子は 6 個の価電子、水素原子は 1 個の価電子を持ち、これらが共有結合により結びついた状態を次のように表す。



(1)

この過酸化水素が紫外線を吸収すると、そのエネルギーによって酸素原子どうし<sup>3</sup>の結合が切れる。

この反応で生成するのが、OH ラジカルと呼ばれるフリーラジカルである。OH ラジカルは不対電子を持つため、 $\cdot OH$  と表記する場合もある (このとき “ $\cdot$ ” が不対電子を表す)。OH ラジカルは、他の分子などから電子を一つ奪うことで安定な OH になろうとするため、化学的に反応しやすく、寿命が短い。

問ウ オゾンは次のような化学的性質を持つ。

- ① 酸素原子が 3 個結合した三角形の分子であり、特有の刺激臭を有する。
- ② 紫外線を吸収すると分解する。
- ③ 酸素中で放電することにより生成される。
- ④ 赤外線を吸収し、分子の運動が活発になる。
- ⑤ 強力な酸化作用を利用して、近年では水道水の殺菌剤としても利用されている。

下線 a、b、c の記述はそれぞれ、どのようなオゾンの化学的性質と関連しているか、上記 ①～⑤から最も適したものを一つずつ選びなさい。下線 a: [Q16]、下線 b: [Q17]、下線 c: [Q18]

問工 次の物質のうち不対電子を持つものを一つ選びなさい (ただし、この物質は反応性があり高くないので、フリーラジカルに分類されない)。[Q19]

- ①  $NO_2$
- ②  $NH_3$
- ③  $CH_4$
- ④  $CO_2$

OH ラジカルは大気中にわずかに存在し、大気中のメタン ( $CH_4$ ) などの炭化水素や窒素酸化物 ( $NO_x$ ) と反応して二酸化炭素、水、硝酸などを生成する。OH ラジカルと分子 X の反応速度  $\nu$  (単位  $cm^3 s^{-1}$ ) は、式 (2) により表される。

$$\nu = k[OH][X] \quad (2)$$

ここで [OH] は OH ラジカルの、[X] は分子 X の数密度であり、k は定数 (反応速度定数) である。このとき、 $1 \text{ cm}^3$  あたり、1 s あたりに  $\nu$  個の OH ラジカルと  $\nu$  個の分子 X が反応する。速度  $\nu$  が大きいほど、[X] の値は速く低下する。[OH] が一定とみなせる場合、分子 X の数密度が、初期の濃度の  $1/e$  (自然対数の底  $e = 2.72$ ) に減少するまでの時間  $\tau$  は分子 X の寿命と呼ばれ、式 (3) により与えられる。

$$\tau = \frac{1}{k[OH]} \quad (3)$$

OH ラジカルは大気中におよそ 0.04 ppt 存在することが知られており、大気中に放出された炭化水素や  $NO_x$  と反応して、これらを除去している。反応速度定数が  $k = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  のとき、標準状態の大気中に存在する分子 X の寿命は [Q21]、[Q22]、[Q23] である。

ところで、分子 X の寿命は海拔高度に依存するだろうか? 海拔の異なる 2 地域で、気温および大気中における OH ラジカルの濃度 (体積分率) が同じであったとしよう。この 2 地域から、分子 X が同じ濃度だけ大気中に放出されたとする。[Q24] の数密度は、[Q25]。そのため、分子 X の寿命は [Q26]。

問オ [Q20] にあてはまる式を①～④から一つ選びなさい。

- ①  $k[OH]$
- ②  $\frac{k}{[OH]}$
- ③  $\frac{[OH]}{k}$
- ④  $\frac{1}{k[OH]}$

問カ [Q21]、[Q22] にあてはまる数字を答えなさい。また、[Q23] にあてはまる単位を次の中から選びなさい。

- ① 秒
- ② 分
- ③ 時間
- ④ 日
- ⑤ 年

問キ [Q24] ～ [Q26] にあてはまる語句をそれぞれ選びなさい。

- [Q24]: ① OH ラジカル ② 物質 X ③ 空気

[Q25]: ① 海拔が高いほど増加する

② 海拔が高いほど減少する

③ 海拔が変わっても変化しない

[Q26]: ① 海拔が高いほど長くなる

② 海拔が高いほど短くなる

③ 海拔に依存しない

さて、オゾンの増加反応に話を戻そう。オゾンは図1のような反応によって増加する。大気中  
にわずかに存在するオゾンは、太陽光のエネルギーを吸収すると水蒸気と反応し、OH ラジカル  
(OH) を生成する (図1の反応 (a))。大気中に一酸化炭素 (CO) が存在すると、反応 (b) によ  
って HO<sub>2</sub> ラジカル (HO<sub>2</sub>) が生成する。次に、反応 (c) によって [Q29] が生成する。[Q29] は太  
陽光のエネルギーを吸収して反応 (d) を引き起こす。このようにラジカルが関与する連続的な反  
応を、ラジカル連鎖反応と呼ぶ。この連鎖反応の結果、オゾンが大気中で増加する。この連鎖反  
応は、反応 (e) により停止する。

この反応以外にも、OH ラジカルと NOx や炭化水素との反応に太陽光が関わると、オゾンやホ  
ルムアルデヒドなどの光化学オキシダントが発生し、大気環境の悪化を招く。これを防ぐために  
NOx や非メタン炭化水素 (NMHC) の排出量規制が行われているが、それでも、光化学オキシダ  
ント濃度は増加している (注: メタンは OH ラジカルとの反応が遅いため、NOx や NMHC のよう  
な規制はない)。

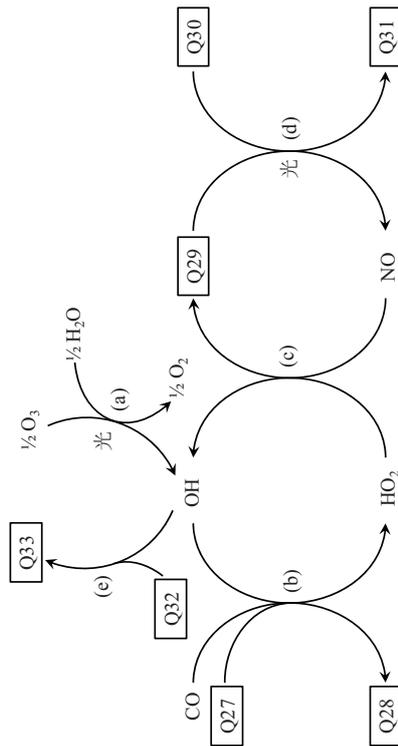


図1 星間の大気中における反応の一例

問ク [Q27] ~ [Q33] にあてはまる物質の化学式をそれぞれ①~⑥から選びなさい。

- ① CO
- ② CO<sub>2</sub>
- ③ OH
- ④ H<sub>2</sub>O
- ⑤ HO<sub>2</sub>
- ⑥ O<sub>2</sub>
- ⑦ O<sub>3</sub>
- ⑧ NO
- ⑨ NO<sub>2</sub>
- ⑩ HNO<sub>3</sub>

星間に起こる大気中の反応では、太陽光が深く関わることを述べた。では太陽光のない夜間は  
どうだろうか。実は、星間には遅くは無視されていたような反応が、夜間には主役となる。その  
反応の例を図2に示す。このとき、反応 (f)~(j) の速度  $v_i \sim v_j$  (単位  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) は、以下の通り  
である。

- (4)  $v_i = k_i [\text{NO}_2][\text{O}_3]$
- (5)  $v_j = k_j [\text{NO}_2][\text{NO}_3]$
- (6)  $v_h = k_h [\text{N}_2\text{O}_5]$
- (7)  $v_l = k_l [\text{N}_2\text{O}_5]$
- (8)  $v_j = k_j [\text{NO}_3]$

ここで、 $k_r \sim k_l$  はいずれも定数であり、[A] は A の数密度である。なお、大気中のアルケルンや微  
粒子などの数密度はそれぞれ一定だと仮定している。二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、NO<sub>3</sub> ラジカル (NO<sub>3</sub>)、  
五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) が持つ窒素原子を合わせた、窒素原子の数密度 (単位体積当たりの窒素原  
子の数) は徐々に減少するが、その減少速度  $v_k$  (単位  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 、1  $\text{cm}^3$  あたり、1 s あたりに原子何  
個が減少するかを表す速度) は、次式で与えられる。

$$v_k = [\text{Q34}] k_i [\text{NO}_2][\text{O}_3] + [\text{Q35}] k_g [\text{NO}_2][\text{NO}_3] + [\text{Q36}] k_h [\text{N}_2\text{O}_5] + [\text{Q37}] k_l [\text{N}_2\text{O}_5] + [\text{Q38}] k_j [\text{NO}_3] \quad (9)$$

こうして夜間にも、NOx は除去されていくのである。

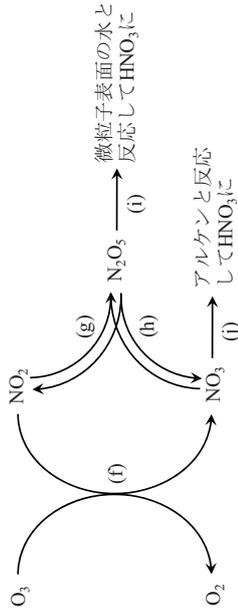


図2 夜間の大気中における反応の一例

問ケ [Q34] ~ [Q38] にあてはまる数値をそれぞれ①~⑦から選びなさい。

- ① +2
- ② +1
- ③ +1/2
- ④ 0
- ⑤ -1/2
- ⑥ -1
- ⑦ -2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。

解答欄： Q39 ～ Q67

物質には固体・液体・気体の3つの状態が存在する。例えば、水分子（ $\text{H}_2\text{O}$ ）は大気圧下、温度  $25^\circ\text{C}$  では液体（水）の状態が存在するが、 $0^\circ\text{C}$  以下では固体（氷）、 $100^\circ\text{C}$  以上では気体（水蒸気）の状態が存在する。ここで、分子の固体と液体について考えてみよう。固体では分子はほぼ一定の位置に固定され、規則正しい配列をした結晶状態であることが多い。図1(a)に格子定数  $a$  の単立方晶の模式図を示した。ある分子に着目し、 $x$  軸方向に  $a$  だけ移動すると別の分子が存在し、さらに  $a$  だけ移動すると次の分子が存在するように、結晶では長距離に渡って規則性がある。言い換えれば分子の重心位置に自由（任意性）がない。この重心位置の自由度を  $f$  で表すことにしよう。 $f$  は規則性がある場合には  $0$ 、自由である場合には  $1$  と定義する。結晶では  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸方向に関する自由度が  $f_x = f_y = f_z = 0$  である。ここで、全体の自由度を

$$f_{\text{all}} = f_x + f_y + f_z \quad (1)$$

と書くことにしよう。一方、図1(b)に液体の模式図を示した。液体では分子に定まった位置がないため、分子の重心位置は自由であり、その自由度は  $f_{\text{all}} = \text{Q39}$  となる。

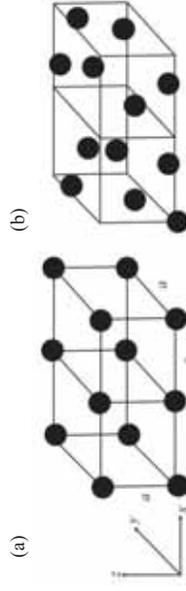


図1 (a) 結晶と (b) 液体の分子配置の模式図

分子の形が球状でなく棒状であったなら、分子の向きという新たな自由度を考慮する必要がある。分子の向きを図2に示すような  $\theta$ （シター：分子長軸と  $z$  軸のなす角）、 $\phi$ （ファイ：分子長軸の  $xy$  平面への射影と  $x$  軸のなす角）という変数で表す。隣の分子、そのまた隣の分子と長距離に渡って同じ向きを向いている場合には、向きに規則性があるため、 $\theta$ 、 $\phi$  に関する向きの自由度は  $f_\theta = f_\phi = 0$  となる。一方、分子がバラバラな向きを向いている場合には  $f_\theta = f_\phi = 1$  である。このとき、全体の自由度を

$$f_{\text{all}} = f_x + f_y + f_z + f_\theta + f_\phi \quad (2)$$

と書くことにしよう。結晶では分子の重心位置に加え、向きも規則性をもつものと定義されるため、 $f_{\text{all}} = \text{Q40}$  である。一方、液体では重心位置に加え、向きも自由であるため、 $f_{\text{all}} = \text{Q41}$  である。さらに、液体は「規則性がないため、分子は高い流動性をもつことが特徴である。

問ア Q39 ～ Q41 にあてはまる整数を①～⑤からそれぞれ1つ選びなさい。

**問イ** 液体同様分子の重心および向きに規則性はないが、下線 a とは異なり、流動性が失われた状態が存在する。その状態にあるものを次の①～⑤から1つ選びなさい。[Q42]

- ① ドライアイス ② 食塩 ③ 石英ガラス ④ ステレンレス ⑤ 窒化ケイ素セラミックス

ここで、液体と結晶の中間の状態が存在する。例えば、次のようなものが考えられる。

- (i) 向きの自由度は結晶と同じく  $f_p = f_r = 0$  \*であるが、重心位置の自由度が結晶よりも大きい。  
(ii) 向きの自由度は液体と同じであるが、重心位置の自由度が結晶と同じく  $f_r = f_p = f_s = 0$  である。前者を液晶と呼び、後者を粘性結晶と呼ぶ。液晶や粘性結晶は、結晶のうちいくつかの自由度のみが高くなったものと考えることができる。想定できる様々な自由度をもつ分子配置を描いた模式図を図3に示す。特徴が伝わるように上方から見た図(トップビュー)と側方から見た図(サイドビュー)で描いてある。

\* 実際は熱ゆらぎのために完全に0 ( $f_p = f_r = 0$ ) ではないが、本問では簡単のために0として扱うこととする。

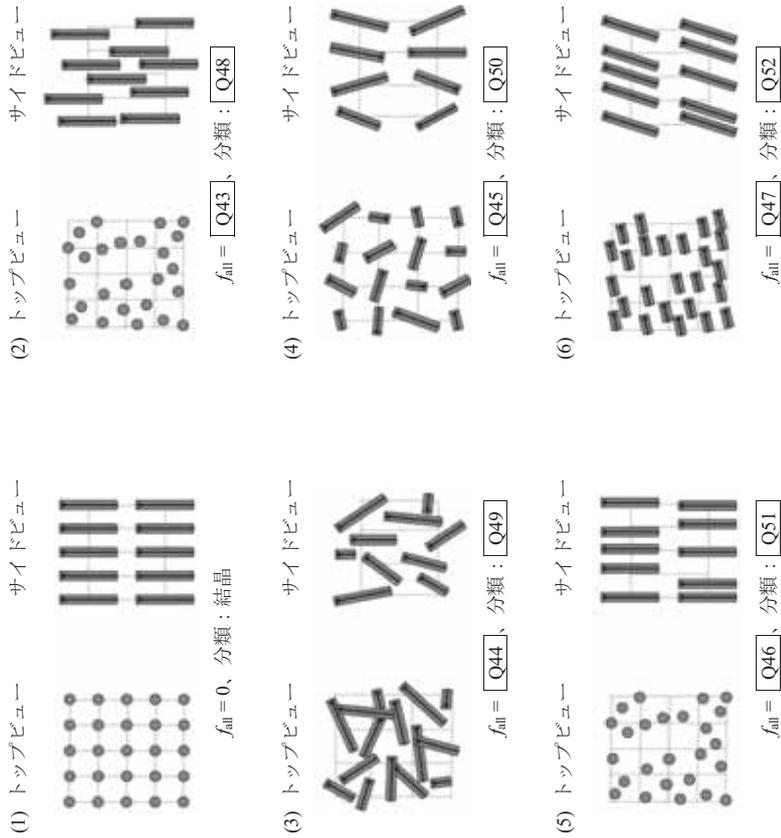


図3 様々な自由度をもつ分子配置を描いた模式図 ( $f_{ani}$  は (2) 式で定義されたもの)

**問ウ** 図3の [Q43] ~ [Q47] にあてはまる整数を①～⑤からそれぞれ1つ選びなさい。

**問工** 図3の [Q48] ~ [Q52] にあてはまる最も適当な分類を次の①～④からそれぞれ1つ選びなさい。

- ① 結晶 ② 液体 ③ 液晶 ④ 粘性結晶

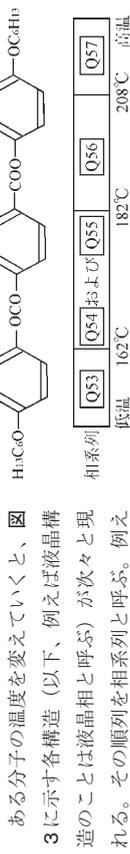


図4 様々な相が出現する液晶分子と相系列

ある分子の温度を変えていくと、図3に示す各構造(以下、例えば液晶構造)は、図4に示す分子では、図4の下の相系列に示すように、温度に応じて5つの相が現れる。各相が出現する温度は自由度と強い関係をもつことが知られている。一般により自由度が高い相がより高温で現れ、より自由度が低い相がより低温で出現する。ある相から別の相へと急激に変化するこの現象を相転移と呼ぶ。

**問オ** 図4の相系列中の [Q53] ~ [Q57] にあてはまる構造を図3の(1)～(6)から選び、対応する①～⑥をそれぞれ1つ選びなさい。ただし、粘性結晶はこの相系列には現れないものとし、[Q54]と[Q55]は番号のより小さいものを[Q54]に入れなさい。

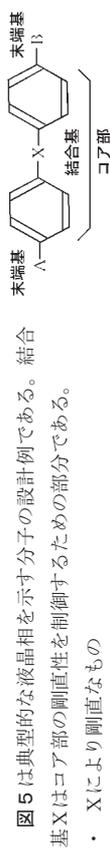


図5 典型的な液晶分子の設計例

図5は典型的な液晶相を示す分子の設計例である。結合基Xはコア部の剛直性を制御するための部分である。  
・ Xにより剛直なもの  
・ Xが剛直な場合にはより大きなものを用いることで、一般に、より高温まで液晶相が安定化する(液体相に転移しにくい)。合成の容易さからエステル基(-COO-)などが良く用いられる。末端基AやBには柔らかい置換基を用いるのが一般的である。直鎖状のアルキル基を用いた場合には以下の特徴がある。

- ・ アルキル基の炭素数が10以下の場合には、アルキル基が長くなるほど、より高温まで液晶相が安定化する傾向がある。
- ・ アルキル基の炭素数の偶奇と液晶相から液体相への相転移温度の間に関係がある。

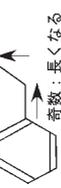
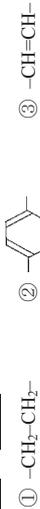


図6 偶奇性の発現

図6はフェニル基に付加したアルキル基の模式図である。アルキル基の炭素数が奇数のときにはアルキル基の長さを伸ばす効果が大きい。偶数のときにはアルキル基の幅を太くし、分子の向きがそろうのを阻害する効果が大きいことがわかる。

問カ 次の結合基①～③をXに用いたとき、より高温まで液晶相を維持できる順について、**Q58**～**Q60**にあてはまる番号を①～③からそれぞれ1つ選びなさい。

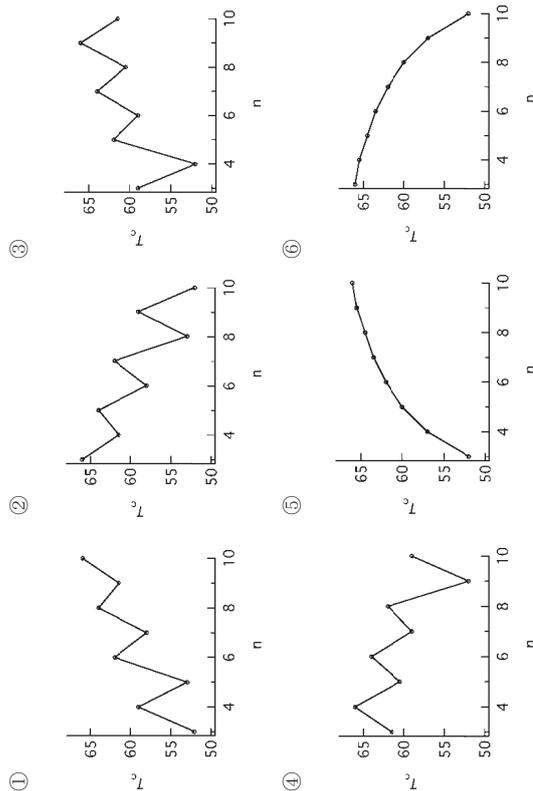


より高温まで液晶相を維持できる順番： (高温) **Q58** > **Q59** > **Q60** > **Q60** (低温)

問キ 図7の分子の末端基Bのアルキル基の炭素数nを変化させたとき、液晶相から液体相へと相転移する温度T<sub>c</sub>をより正しく示しているグラフを次の①～⑥から1つ選びなさい。**Q61**



図7 様々な相が出現する液晶分子の例



液晶相は分子どうしに働く斥力および引力によって現れる。マッチ棒を箱に箱につめる場合を考えよう。箱をゆすつてできるだけ多くのマッチ棒をつめようとすると、マッチ棒が平行にそろう傾向があることは直感的に理解できるであろう。軸比(分子長/分子幅)が大きい棒状分子では、分子が回転すると分子どうしが当たるとため斥力(剛体的斥力)が働きやすく、結果として、分子どうしが当たりにくいような配置に落ちる傾向がある。そのために棒状分子は、平行に並ぶ傾向がある。また、分子間引力(ファンデルワールス引力)も、分子どうしがパラパラの向きになろうとする熱ゆらぎに抗して、分子を同じ向きにそろえる効果がある。この斥力と引力の相乗効果によって、液晶相は現れる。液晶分子がどのくらい向き揃えているか(配向秩序の大きさと呼ぶ)は以下で定義されるΓ(ガンマ)という量の大小で評価できる。

$$\Gamma = \frac{A}{k_B T} + \frac{5Lc}{4D} \quad (3)$$

ここで、Aはエネルギーの次元をもつ係数、k<sub>B</sub>はボルツマン定数、Tは温度、Lは分子の長さ、D

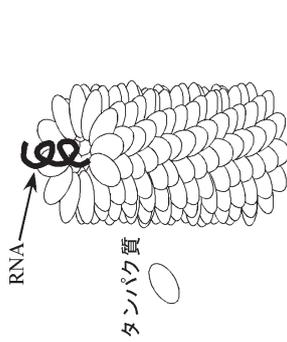
は分子の幅、cは分子の占める体積の全体に対する割合(体積分率)である。右辺第1項は**Q62**、第2項は**Q63**を表す項であり、 $\Gamma > 4.54$ (≡Γ<sub>c</sub>)では液晶相、 $\Gamma < \Gamma_c$ では液体相となる。液晶相と液体相の相転移温度T<sub>c</sub>は

$$T_c = \frac{Q64}{\Gamma_c} \quad (4)$$

と表される。分子の軸比L/Dが大きい場合には**Q65**。このときの体積分率を臨界体積分率c\*と呼ぶことにする。

(3)式は、温度変化だけでなく濃度変化によっても、液体相から液晶相への相転移が起こること示している。温度変化により現れた液晶をサーモトロピック液晶と呼ぶのに対して、濃度変化により現れた液晶をリオトロピック液晶と呼ぶ。リオトロピック液晶となる分子として界面活性剤、リン脂質のような両親媒性分子やポリベプチド、DNAといった比較的硬い構造をもつ高分子が知られている。

リオトロピック液晶となるものとして、変わったところではタバコモゾイクウイルス(TMV)というウイルスが挙げられる。このウイルスはタンパク質がらせんカラム状に集合して、中心にRNAを包む構造をした棒状の分子集合体である。図8にTMVの25℃における相系列を示す。分子集合体が液晶となる例は多数報告され、盛んに研究されている。



相系列 

(a)	(b)	(c)
-----	-----	-----

 濃度/mg cm<sup>-3</sup> 75 170 230

図8 TMVの構造と25℃での相系列

問ク **Q62**、**Q63**にあてはまる言葉を次の①～④からそれぞれ1つ選びなさい。

- ① 剛体的斥力    ② 重力    ③ 分子間引力    ④ クローン斥力

問ケ **Q64**にあてはまる式を次の①～⑤から1つ選びなさい。

- ①  $\frac{A}{k_B \Gamma_c}$     ②  $-\frac{4DA}{5k_B Lc}$     ③  $\frac{4DA}{5k_B Lc}$     ④  $\frac{A/k_B}{\Gamma_c - 5Lc/4D}$     ⑤  $\frac{A/k_B}{\Gamma_c + 5Lc/4D}$

問コ 問題文中の**Q65**にあてはまる文章を以下の①～④から1つ選びなさい。

- ① ある体積分率でT<sub>c</sub>が無限大となり、液晶相が存在しない  
② ある体積分率でT<sub>c</sub>が0となり、液体相が存在しない  
③ ある体積分率でT<sub>c</sub>が0となり、液晶相が存在しない  
④ ある体積分率でT<sub>c</sub>が0となり、液体相が存在しない

問サ c\*を表す式を次の①～⑤から1つ選びなさい。ただし、数値部分は有効数字2桁で示している。**Q66**

- ① 0.28D/L    ② 5.7L/D    ③ 5.7D/L    ④ 3.6L/D    ⑤ 3.6D/L

問シ 図8の相系列において、(a)～(c)に当てはまる構造を、図3の構造(1)～(6)の中から選んだ。正しい組み合わせを次の①～④から1つ選びなさい。 [Q67]

	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
①	(2)	(3)	(5)	②	(5)	(2)
③	(2)	(5)	(3)	④	(3)	(2)

3

次の文章を読み、以下の問(問ア～問サ)に答えなさい。  
解答欄： [Q68] ～ [Q103]

光学顕微鏡は、試料にあたって散乱した可視光(波長 $4\sim 8\times 10^7\text{ m}$ )をレンズによって結像させて観察する。しかし、原子は数 $\text{\AA}$ ( $1\text{\AA}=1\times 10^{-10}\text{ m}$ )の大きさであり、可視光の波長よりはるかに小さいため、光学顕微鏡では観察できない。原子を“観る”ためには、光と同じ電磁波で、しかし波長がずっと短いX線(波長 $1\sim 100\times 10^{-11}\text{ m}$ )を利用する。X線が物質にあたるると多くは透過、または吸収されるが、一部は物質中の電子によって散乱される。この散乱されたもののうち、入射X線と全く同じ波長のX線が作る回折像を利用して、結晶中の“原子の幾何学的配置”を決定する方法がX線構造解析である。X線の散乱はあらゆる物体で起きるが、結晶による散乱は特徴的である。結晶では、単位格子(単位胞)と呼ばれる構成単位が3次元的に規則正しく配列している。単位格子はすべて同じ構造を持つので、結晶からのX線の散乱は、単位格子から散乱されたX線の“重ね合わせ”と見なすことができる。

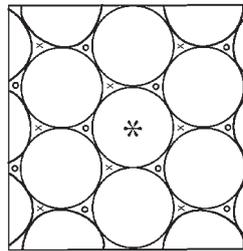


図1 2次元の最密充填構造

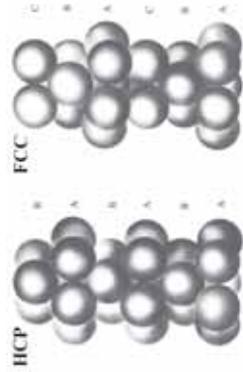


図2 3次元の最密充填構造

金属原子の結晶を考えよう。原子を硬い球とみなして、平面上で幾何学的にできるだけびったりと並べたのが図1である。これは2次元の最密充填構造と呼ばれ、無駄な空間(間隙)が最も少ない安定な構造である。この場合、1つの原子(\*)印)が6個の原子に隣接することから、配位数が6である、という。3次元の場合も同様である。図1の第1層の“くぼみ(○あるいは×)”の上に第2層が乗るよう原子を並べる。1つの原子の周りに6つのくぼみが存在するが、ここでもし、1つの○印の位置に原子を置くと、次の原子はその隣の×印の位置には置けず、さらにその隣の○印の位置に置くことになる。すなわち第2層も最密充填構造にするには、すべての原子を○の位置に置くか、すべてを×の位置に置くか、いずれかである。第3層についても2つの可能性がある。1つは、原子がすべて第1層の原子の真上にくる型(図2のa)であり、もう1つは、第2層が○印の位置にある場合に、第3層の原子が×印の位置にある型(図2のb)である。aの型では層がABABAB...と繰り返され、これは六方最密充填(HCP)と呼ぶ。一方、bの型では、第4層は第1層に重なり、3つの層がABCABCABC...と繰り返され、これは立方最密充填(FCC)と呼ぶ。六方最密充填の結晶は、A層の1個の原子を囲む6個の原子の重心をつないで六角形をつくり、その上のB層を次のA層の六角形ではさみこんだ六角形ブリズムの構造をもつ(図3のc)。図3のdはこの六角形ブリズムを真上から見た図

である。点線により3分割してできる平行六面体が、六方最密充填の単位格子である。立方最密充填の結晶でも同じようにA層でB、C層をはさんだ六角形プリズムをつくるが、より単純な単位格子を考える(図4のe)。これは原子の重心が立方体の各頂点と6つの面の中心にあるもので、面心立方格子と呼ぶ。bの図から、eが単位格子であることを視覚的に認識するのは難しいかもしれないが、「そのようなものだ」と理解していただきたい。

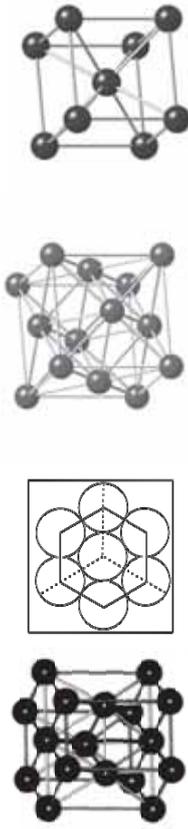


図3 六方最密充填

図4 面心立方格子

図5 体心立方格子

銅、アルミニウム、銀の結晶は面心立方格子の構造をとる。一方、マグネシウムは六方最密充填の構造をとることが知られている。

続いて面心立方格子の単位格子に含まれる原子の数を考えよう。各頂点に存在する原子はQ68個、6つの面心立方格子によって共有されるので、1/Q68個とみなす。また面に存在する原子はQ69個、2つの面心立方格子によって共有されるので、1/Q69個となる。面心立方格子は8つの頂点と6つの面からなるので、

$$\begin{aligned} (1/Q68) \times 8 &= Q70 \\ (1/Q69) \times 6 &= Q71 \end{aligned}$$

合計するとQ72個の原子が単位格子に含まれることになる。同様に計算すると、六方最密充填の単位格子にはQ73個の原子が含まれる。

原子を球とみなし、隣接する原子が互いに接しているとした場合に、単位格子中で原子が占有する空間の割合を充填率と呼ぶ。面心立方格子の充填率はQ74/Q75%であり、六方最密充填の充填率も同じ値である。

ほかにも、金属原子では体心立方格子として結晶するものもある(図5)。この場合、配位数はQ76であり、充填率はQ77/Q78%である。

問7 Q68 ~ Q78 にあてはまる数字を答えなさい。

上の文章におけるA層、B層のように、結晶内で繰り返される面をより一般的に表現する方法を考えよう。まず、問題を簡単にするために、1辺の長さがa(横方向)、b(縦方向)の、長方形の単位格子からなる2次元格子を考える。図6において格子点を通る線を格子線と呼ぶことにする。

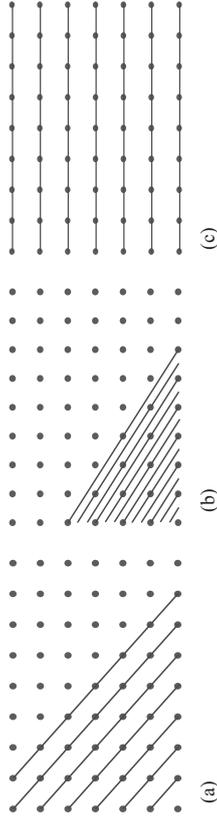


図6 長方形の単位格子からなる2次元格子と、格子点を結ぶ線の例

平行な格子線の組を指定するとき、原点を通らず、しかし原点に最も近い格子線の、a軸(横軸)とb軸(縦軸)の切片を、それぞれaとbで割った数値を用いる。つまり、図6の(a)、(b)、(c)に図示した格子線の組はそれぞれ「1, 1」、「1/2, 1/3」、「∞, 1」と指定する。さらに、「1」の中に分数や∞があると不便なので、数値の逆数を取り、「(1, 1)」、「(2, 3)」、「(0, 1)」と呼ぶことにする。

このような考え方を3次元空間へと拡張しよう。図6の格子が、1辺の長さがa(横方向)、b(縦方向)、c(高さ方向)の、直方体の単位格子からなる3次元格子を上から見たものだとしよう。また、それぞれの線は、紙面に垂直な格子面を表すものとする。このとき、図6の(a)、(b)、(c)に図示した格子面の組をそれぞれ(110)、(230)、(010)と呼ぶ。このような数値の組(hkl)をミラー指数という。

3つの代表的な面を、そのミラー指数とともに図7に示した。ミラー指数は、ベクトルの考え方を応用すれば、対象とする面に垂直な方向のベクトル、つまり面の法線ベクトルを表しているともいえる。

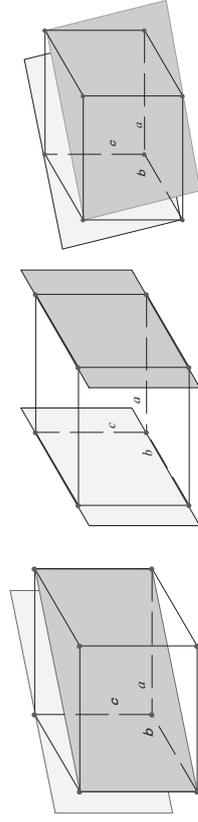


図7 3次元格子における代表的な面の例とそのミラー指数

問イ 金は面心立方格子(図4)をとる。図8(a)と(b)の金原子の配列は次のどの格子面を

- 表しているか、あてはまるものを下記の①～④から選びなさい。(a) [Q79]、(b) [Q80]  
 ① (110) ② (111) ③ (100) ④ (230)

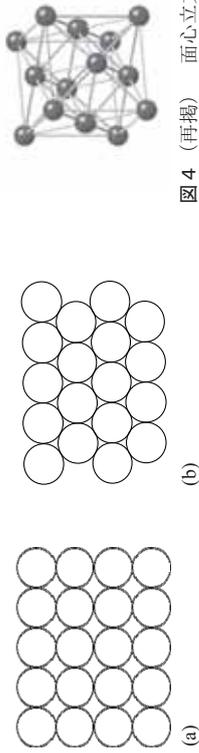


図8 金の格子面の例 (a) 面心立方格子 (b) 面心立方格子

結晶に、原子間距離と同じく小さい波長の X 線があたると、各格子面で散乱された X 線が干渉しあう。説明を簡略化するために、結晶を 2 次元的に表し、原子を黒点で示したものが図9である。黒点を結んだ線はミラー指数 (h k l) で表される格子面であり、その面間隔は  $d_{hkl}$  である。十分に離れた位置にある X 線源から発せられ、位相が完全に一致している波長の X 線 A、D が原子 B、F で散乱され、X 線検出器 C、H で観測されると、図10(a)のよう異なるため、一般に C、H で観測される X 線の位相にはずれが生じるが、図10(a)のように、X 線の光路差 EFG (= [Q81]) が整数  $n$  を用いて [Q82] と表されるとき、観測される X 線の位相は完全に一致し、2 つの波は干渉して強め合った回折光を与える。[Q81] = [Q82] の関係式はブラッグ父子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) によって見いだされたため、ブラッグの条件と呼ぶ。一方、図10(b)のように、[Q81] = [Q83] の関係にあるときには、2 つの波は互いに打ち消しあい、合成波の振幅は 0 となる。

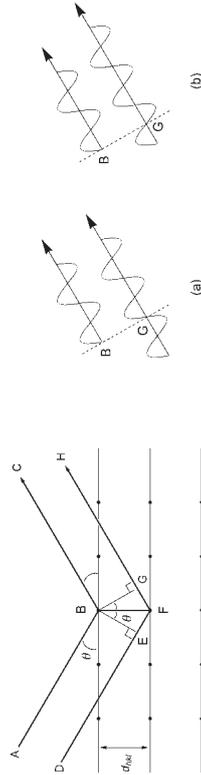


図9 面間隔  $d_{hkl}$  で並ぶ格子面からの X 線の散乱 図10 回折 X 線の位相

問ウ [Q81]にあてはまる式を下記の①～④から選びなさい。

- ①  $d_{hkl} \sin \theta$  ②  $2d_{hkl} \sin \theta$  ③  $d_{hkl} \cos \theta$  ④  $2d_{hkl} \cos \theta$

問エ [Q82]、[Q83]にあてはまる式を下記の①～④から選びなさい。

- ①  $(1/2)n\lambda$  ②  $n\lambda$  ③  $(n+1/2)\lambda$  ④  $(1/2)(n+1/2)\lambda$

問オ

[Q84]

つぎの文章のうち、正しいものを1つ選びなさい。  
 ① 回折光の観測パターンは結晶中の原子の配列によってのみ決定され、原子の種類にはよらない。

② (100)面からの  $n=2$  の回折光は、(200)面からの  $n=1$  の回折光と等価である。

③ 光路差  $\Delta = n\lambda/4$  のとき、観測される X 線の強度は、ブラッグの条件を満たすときよりやや弱くなる。

さてここで、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の結晶について考えてみよう。炭酸カルシウムは、卵の殻や貝殻の主成分であり、産業的にはコンクリートを作るための材料として用いられている。炭酸カルシウムは、異なる構造で結晶化した結晶多形を発現することが知られている。代表的な多形の1つが、方解石として知られているカルサイト (Calcite) である。大理石や鍾乳石などは、方解石が集合してできた岩石である。もうひとつの多形は、あられ石と呼ばれるアラゴナイト (Aragonite) である。この2つの炭酸カルシウムの多形は、鉱物学的な生成の条件は全く異なるが、アコヤガイなどの二枚貝の仲間には、このカルサイトとアラゴナイトが規則的に配列して貝殻を形成しているものが知られている。

アラゴナイトの単位格子は  $a, b, c$  の3つの軸が直交しており、それぞれの辺の長さは  $a = 496 \text{ pm}$ 、 $b = 797 \text{ pm}$ 、 $c = 574 \text{ pm}$  である ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ )。波長が  $154 \text{ pm}$  の X 線を用いてアラゴナイトの粉末の X 線回折を測定したところ、回折角  $\theta$  が  $18^\circ$  のところに回折ピークが観測された。このピークに対応する格子面の面間隔は [Q85] [Q86] [Q87] pm であり、対応するミラー指数は [Q88] [Q89] [Q90] である。アラゴナイトの結晶格子の体積は  $2.27 \times 10^8 \text{ pm}^3$  であり、単位格子の中には炭酸カルシウムの構造単位が4つ存在する。

カルサイトの単位格子は、アラゴナイトのものと異なり、直方体の1つの面がひし形に変形した構造になっている。カルサイトの格子定数は  $a = 499 \text{ pm}$ 、 $b = 499 \text{ pm}$ 、 $c = 1710 \text{ pm}$  で、 $a$  軸と  $c$  軸及び  $b$  軸と  $c$  軸は直交しているが、 $a$  軸と  $b$  軸のなす角度は  $120^\circ$  及び  $60^\circ$  である。カルサイトの単位格子には、炭酸カルシウムの構造単位が6つ存在する。

問力 [Q85] ~ [Q87]に適した数字を選びなさい。なお回折条件については、ブラッグの式で  $n=1$  の場合のみ考えればよい。必要であれば次の値を用いなさい:  $\sin 18^\circ = 0.309$ 、 $\cos 18^\circ = 0.951$

問キ [Q88] ~ [Q90]に該当する整数を答えなさい。なお  $h, k, l$  のうち2つは0である。

問ク アラゴナイトの密度 [Q91]、[Q92] [Q93] ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を求めなさい。

問ケ カルサイトの密度 [Q94]、[Q95] [Q96] ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を求めなさい。必要であれば次の値を用いなさい:  $\sin 60^\circ = 0.866$ 、 $\cos 60^\circ = 0.5$

同じ物質の異なる多形は、すでに結晶構造が判明しているものについては、粉末の X 線回折測定を行うことで判別できる。またカルサイトとアラゴナイトのように多形の密度が異なる場合は、粉末の密度を測定することによって判別することもできる。結晶の密度を見積もる手法として、浮遊法と呼ばれる方法がある。

浮遊法とは、ある密度の液体に測定対象の結晶を入れてその浮遊状態を調べ、密度を見積もる手法である。結晶の密度と液体の密度がほぼ同じなら、結晶は液体中で [Q97] し、軽ければ浮遊する。結晶が液体より重ければ沈降する。通常は、いくつかの密度に振り分けた混合溶媒か無機塩の水溶液などを測定用液体として用いる。前者の場合は、密度の軽い溶媒と重い溶媒を、設定した密度になるように混合して用いる。2 つの溶媒を混合して浮遊法の測定用液体として用いるためには、2 種類の溶媒は [Q98] で、[Q99] しないことが必要である。またどちらも沸点はあまり低くなく、[Q100] も低いことが好ましい。さらに、測定対象の結晶が [Q99] したり [Q101] しない溶媒を選ぶ必要がある。無機塩の水溶液を用いる場合は、利用する溶質が測定対象の物質と [Q99] しないものを選ぶ必要がある。カルサイトとアラゴナイトを浮遊法で判別するためには、密度が [Q102]・[Q103] の液体を用いるとよい。

問コ [Q97]～[Q101] の空欄に適しているものを①～⑥の中から選びなさい。

- ① 反応 ② 分離 ③ 凝集 ④ 溶解 ⑤ 静止 ⑥ 揮発性 ⑦ 難溶性 ⑧ 相溶性  
⑨ 極性 ⑩ 無極性

問サ [Q102] 及び [Q103] にあてはまる数字を答えなさい。

## 4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。

解答欄： [Q104] ～ [Q122]

プラスチックは今や生活に欠かせないものとなっている。プラスチックとは一般に、熱などによって自由に變形して型をとることができる合成高分子化合物（ポリマー）の総称である。プラスチック製品の中には同じ原料から製造されていても性質が異なり、違った用途に使われるものも多い。この問題では化学の目で、その違いの一部に迫ってこよう。

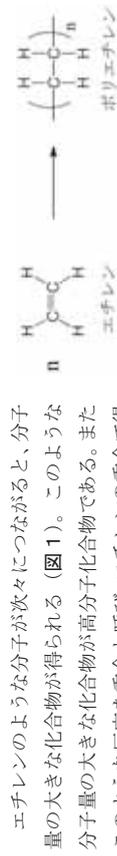


図 1

問ア 分子量が 14 万のポリエチレンは、何個程度のエチレンが繋がった分子か。最も近い値を次の①～⑧のうちから 1 つ選びなさい。なお、高分子の末端（図 1 のポリエチレンの右端と左端）の構造は分子量に影響を与えないものとする。 [Q104]

- ① 1000 ② 2000 ③ 5000 ④ 7000 ⑤ 10000 ⑥ 20000 ⑦ 50000 ⑧ 70000

エチレンがポリエチレンになるには、重合を進行させるための何かが必要になる。例えば、図

2 に示すように、過酸化ベンゾイルと呼ばれる化合物は熱により、酸素と酸素の結合が開裂しラジカル（・）で表される対になっていない電子をもつ化学種 [Q105] を生じる。このラジカル [Q105] はエチレンに作用して重合を引き起こす。まず [Q105] にエチレンが付加して、新しいラジカル [Q106] ができる。ラジカル [Q106] にもエチレンが付加し、[Q107] ができる。この反応を繰り返すことによってポリエチレンが生成する。

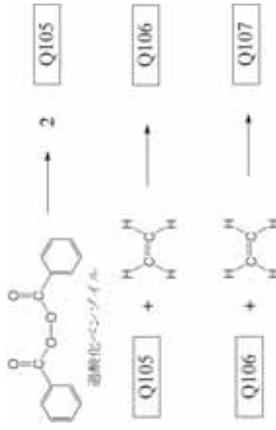


図 2

問イ 図 2 の [Q105]、[Q106]、[Q107] それぞれにあてはまる構造として最も適切と考えられるものはどれか。次の①～⑩のうちからそれぞれ 1 つずつ選びなさい。



1933年に初めてつくられたポリエチレンは、ラジカルによる重合で得られた。高圧下で行われるこの反応は1939年に工業化され、現在でもこの手法を用いてポリエチレンが生産されている。またエチレンの重合は、金属化合物によっても引き起こされる。1953年にドイツの研究者チーグラー(K. Ziegler)は、四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)とトリエチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)を混合したところにエチレンを加えると重合が進行し、ポリエチレンが得られることを発見した。この重合は常圧で速やかに進行し、ポリエチレンが効率よく得られることから、重要な発見であった。この重合では、チタンと炭素の間に結合ができ、その炭素とチタンの結合の間にエチレンが挿入されていく、と考えられている(図3)。

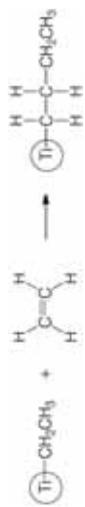
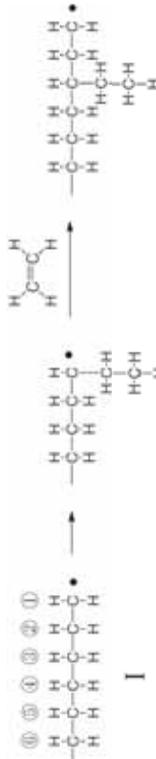


図3

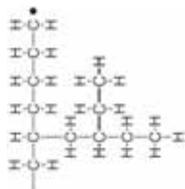
上記のラジカルおよびチーグラーの触媒によるエチレンの重合で得られるポリエチレンの性質には大きな違いがある。例えばラジカルによって合成したポリエチレンは密度が低く、チーグラーの触媒で得られるポリエチレンは密度が高い。このため前者を低密度ポリエチレン(LDPE: low density polyethylene)、後者を高密度ポリエチレン(HDPE: high density polyethylene)と呼んで区別している。また両者では、詳細な分子構造が異なる。一般にポリエチレンは図1に示したように、それぞれの炭素原子には2個の水素原子が結合しているが、実際には、一部の炭素原子には水素原子の代わりにエチル基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)やブチル基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)などのアルキル基が結合している。この部分を分岐構造と呼ぶ。

問ウ 下図は、ラジカルによるエチレンの重合において、分岐構造(エチル基)が生じる様子を示している。以下の説明文の空欄[Q108]に当てはまる番号を①~⑥のうちから選びなさい。



ラジカルIの不対電子(・)がある①番の炭素原子と[Q108]番の炭素原子に結合している水素原子が結合する。同時に、その[Q108]番の炭素原子と水素原子間の結合が開裂して新しいラジカルが生じる(この一連の過程を水素引き抜きと呼ぶ)。次いで、このラジカルにエチレンが付加する。

問工 右図のラジカルは、問ウのラジカルIに3分子のエチレンが付加したものである。それぞれのエチレンが付加する前に、引抜かれた水素は、それぞれ何番の炭素原子に結合していたものか。それぞれについて①~⑥のうちから1つずつ選びなさい。なお、水素引き抜きが起こらずにエチレンの付加が起きた場合は⑦を選びなさい。



- [Q109] : 1分子目のエチレンが付加する前
- [Q110] : 2分子目のエチレンが付加する前
- [Q111] : 3分子目のエチレンが付加する前

一般にラジカルによる重合では分岐構造が多くできるので、チーグラー触媒ではほとんど分岐構造ができず、直鎖状のポリエチレンとなる。この結果、チーグラー触媒で得られるポリエチレンは、分子がきれいに並びやすく、ラジカルによる重合で得られるポリエチレンより密度が高く、結晶性や強度が高いといった性質の違いを示し、異なる用途にも使われる。

問オ ラジカルによる重合で得られるポリエチレンの構造を模式的に示したとき、もつとも近いと考えられるものはどれか。次の①~⑥のうちから1つ選びなさい。[Q112]

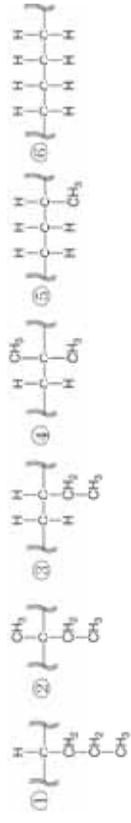


問カ 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンに関する説明文として適切なものはどれか。次の①~⑥のうちから2つ選びなさい。[Q113] [Q114]

- ① 低密度ポリエチレンは粘着性があり、主要な用途は接着剤である
- ② 低密度ポリエチレンは耐水性があり、スーパーパーの入口などにある傘袋に使われている
- ③ 低密度ポリエチレンは弾力性があり、靴底などに使われている
- ④ 高密度ポリエチレンは透明性が高く、メガネレンズに使われている
- ⑤ 高密度ポリエチレンは生体適合性があり、人工血管に使われている
- ⑥ 高密度ポリエチレンは耐薬品性があり、灯油タンクに使われている

チーグラーの触媒をもとに、様々な金属触媒が開発されている。分岐構造を含むポリエチレンは、そのような金属触媒を用い、エチレンに1-ブテン(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)などのアルケンを少量加えて一緒に重合することも得られる。ここで得られるポリエチレンは、全体として直鎖状だが密度は低く、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE: linear low density polyethylene)と呼ばれる。

**問キ** 上記のエチレンと1-ブテンから得られる直鎖状低密度ポリエチレンに含まれる構造はどれか。次の①～⑥のうちから2つ選びなさい。なお、それぞれの構造の両端は、別の炭素原子に結合している。[Q115](#) [Q116](#)



**問ク** 500 gのエチレンと5 gの1-ブテンを混ぜて、一緒に重合した(全部反応したものとする)。1つの分岐構造は、平均すると何個の連結する炭素原子に対して現れるか。次の①～⑨のうちから最も近いものを選びなさい。[Q117](#)

- ① 10 ② 20 ③ 40 ④ 60 ⑤ 80 ⑥ 100 ⑦ 200 ⑧ 400 ⑨ 600

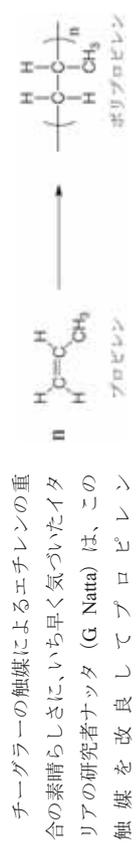


図4

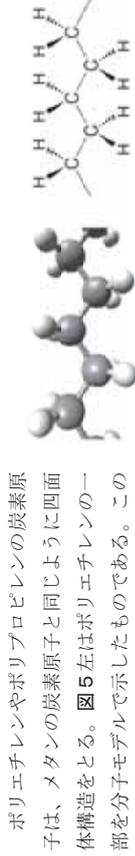


図5 ポリエチレンの部分構造の分子モデル(左)と構造式(右)。太線は手前側、点線は向こう側を示す。

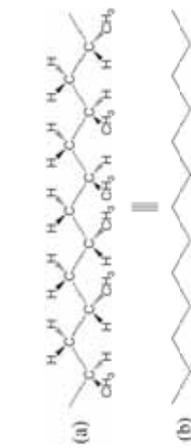


図6 ポリプロピレンの部分構造。(a)は炭素と炭素の結合のみで表し、元素記号を省略した骨格構造式

のように6分子つなげた部分の立体構造は、*mmmr*と表される。

**問ケ** ポリプロピレンのなかで、プロピレンが4分子つなげた部分の立体構造を“*m*”と“*r*”を用いた表記で表すと何種類あるか、その数値を答えなさい。なお、*mr*と*rm*のような場合は、別の立体構造として考えなさい。[Q118](#)



図7 ジルコニウム化合物。括弧内は、別角度から見た図。

ナッタが合成した立体規則性ポリプロピレンは、メチル基が同じ向きにそろったもの(インタクチックポリプロピレンという)であったが、現在では多くの触媒の研究がなされ、メチル基の向きが、手前-向こう-手前-向こう-と交互に逆となる立体規則性ポリプロピレン(シンジオタクチックポリプロピレンという)の合成も達成されている。そのような触媒研究のもととなったのがジルコニウムと呼ばれるジルコニウム(Zr)化合物(図7)で、1980年ごろカミンスキー(W. Kaminsky)らによって、それらを触媒として用いたエチレン、プロピレンの重合が報告された。

図7のジルコニウム化合物では、シクロペンタジエニル基と呼ばれる置換基が2つと塩素原子が2つ結合している。このうち前者は重合中に外れることはないが、塩素原子は外れて、その部分でプロピレンが反応する。図8に、重合が進行するメカニズムのひとつを模式的に示した。重合中、生成するポリプロピレンの端の炭素はジルコニウムのひとつと結合している。(A)のように、もともと塩素が結合していた場所のうち一方は、□で示したように空いており、プロピレンと反応することができる。プロピレンが近づくと(B)や(C)のような状態を経て、炭素とジルコニウムの間にプロピレンが挿入されると同時に、ポリプロピレンが反対側に回り込んで(D)に至る。新し

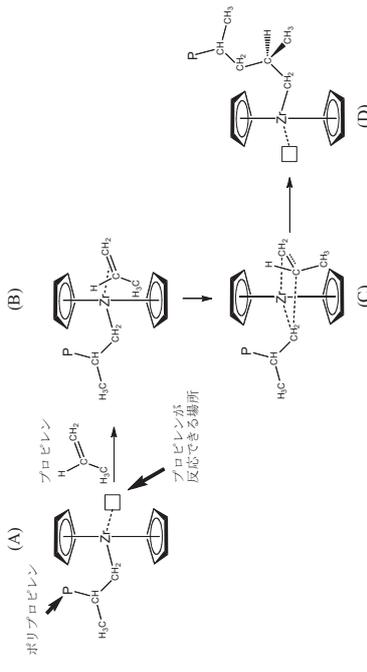


図8 ジルコニウム化合物を触媒としたプロピレンの重合が進行していく様子(Pはポリプロピレンの残りの部分を示す)

いジルコニウムと炭素の結合は、(A) の□で示した部分にでき、次のプロピレン分子が挿入されるときは、(D) の□のようにジルコニウムとの結合があったところが空いて反応する。

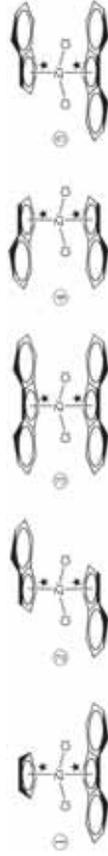
ポリプロピレンの立体構造を制御するために、シクロペンタジエニル基の構造を変えたジルコニウム化合物がたくさん合成されている。また、シクロペンタジエニル基の向きを固定するために、**図9**に示すように、2つのシクロペンタジエニル基を化学結合でつないでいる場合も多い(この図では、結合している位置がわかりやすいように、結合している炭素原子に★マークを付けている)。

ここで、このタイプの触媒を使ったときに、メチル基の向きが決まるメカニズムを簡単に説明しよう。まず**図8**の(A)において、生成しているポリプロピレンの、ジルコニウムから数えて2番目の炭素原子と残りのポリプロピレンは、触媒の上側あるいは下側のどちらかに位置する(**図8**(A)では上側)。この向きは、**図8**に示すような触媒の場合にはランダムに決まるが、触媒の構造によっては、触媒との立体障害によって決まる。次いで(B)や(C)において、上述のように、ポリプロピレンとジルコニウムの間にプロピレンが挿入されるのだが、このとき、ポリプロピレンが上側に位置しているなら、プロピレンのメチル基は手前下側を、水素原子は手前上側を向く。ポリプロピレンが下側に位置しているなら、プロピレンのメチル基は手前上側を向く。

**問コ** 上述のような機構で重合が進むとき、次に示すジルコニウム化合物のうち、イソタクチックポリプロピレンおよびシンジオタクチックポリプロピレンを優先的に与えるものはどれか。それぞれ①~⑤のうちから1つずつ選びなさい。なお、それぞれのジルコニウム化合物は**図9**のように、シクロペンタジエニル基の★マークを付した炭素原子が連結されているものとする。また、ポリプロピレンとジルコニウムの間に挿入されるプロピレンのメチル基と、触媒との間に立体障害はないものとしてよい。

**Q119** : イソタクチックポリプロピレン

**Q120** : シンジオタクチックポリプロピレン

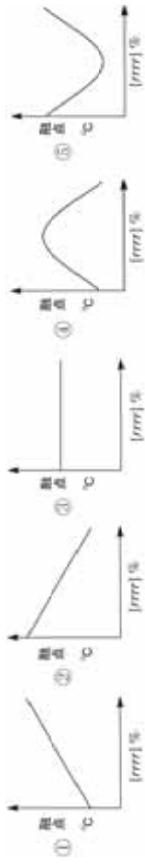


ポリプロピレンの立体規則性の程度を考えると、目安として使われるひとつの指標は、プロピレンが5分子つながった部分構造である。

**問サ** イソタクチックポリプロピレンを与えるジルコニウム化合物を用いてプロピレンの重合を行った。この触媒による重合で得られたポリプロピレンでは、ほとんどのメチル基が同じ側を向いていたが、ところどころ逆向きになる立体欠陥が生じていた。このポリプロピレンの、プロピレンが5分子つながった部分構造を考えると、ほとんど存在しないと考えられるものはどれか。次の①~⑤のうちから1つ選びなさい。**Q121**

- ① *mmmm*    ② *mmmm*    ③ *mrrm*    ④ *mmrr*    ⑤ *mmmr*

**問シ** シンジオタクチックの立体規則性を示す指標 *mrr* の、ポリマー全体に占める割合を横軸にとり、縦軸にそのポリマーの融点をとるとき、どのようなグラフになるか。次の①~⑤のうちから近いと考えられるものを1つ選びなさい。**Q122**



<< 解答例 >>

問ア Q1 ⑥、Q2 ⑤、Q3 ②、Q4 ②、Q5 ⑥、Q6 ⑨、Q7 ①、Q8 ⑨、Q9 ⑨、Q10 ⑧、  
Q11 ①または②、Q12 ①、Q13 ⑤

問イ Q14 ⑤、Q15 ③

問ウ Q16 ⑤、Q17 ④、Q18 ②

問エ Q19 ①

問オ Q20 ④

問カ Q21 ②、Q22 ⑥、Q23 ③ または Q21 ⑩、Q22 ①、Q23 ④

問キ Q24 ①、Q25 ②、Q26 ①

問ク Q27 ⑥、Q28 ②、Q29 ⑨、Q30 ⑥、Q31 ⑦、Q32 ⑨、Q33 ⑩

問ケ Q34 ④、Q35 ④、Q36 ④、Q37 ① Q38 ②

## 全国高校化学グランプリ 2011

### 一次選考問題 解答例と解説



主催：  
公益社団法人日本化学会  
「夢・化学-21」委員会

ガドロ定数のことを、「1 モルを構成する粒子（原子、分子、イオンなど）の個数」であり、その値は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  であると学習した。アボガドロ定数の単位は  $\text{mol}^{-1}$  であるが、molecules を用いると、1 モルを構成する分子のアボガドロ定数の単位は molecules  $\text{mol}^{-1}$  である。しかし“molecules”という単位はいわゆる MKS 単位系には含まれないため、省略されることが多い。そのため、アボガドロ定数の単位は  $\text{mol}^{-1}$  と記述される。なお、“molecules”と同様に、原子の個数の場合は“atoms”を用いることがある。

標準状態 (0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 atm)) では、気体 1 mol の体積は 22.4 L であり、その分子数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  と与えられている。したがって、空気を構成する分子の数は、 $6.02 \times 10^{23} \text{ [mol}^{-1}] / 22.4 \text{ [L]} \times 10^3 = 2.69 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$

である。また、気体の状態方程式 ( $PV = nRT$ 、 $n = N/N_A$ ) を利用してもよい。ここで  $P$  は気体の圧力、 $V$  は体積、 $n$  は物質、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $N_A$  はアボガドロ定数である。 $N$  は  $n$  モルの気体を構成する分子の個数であり、 $n = 1$  のとき  $N$  はアボガドロ定数と一致する。状態方程式を変形すると以下の式が得られる。

$$N/V = PN_A/(RT) \quad (\text{A})$$

$$N/V = (1.013 \times 10^5 \times 6.02 \times 10^{23}) / (8.31 \times 10^3 \times 273)$$

$$= 2.69 \times 10^{22} \text{ [L}^{-1}]$$

$$= 2.69 \times 10^{19} \text{ [cm}^{-3}]$$

式 (A) から、分子の数は圧力に比例し、温度に反比例することがわかる。また標準状態における二酸化炭素の数は、 $2.69 \times 10^{19} \times 3.65 \times 10^{-4} = 9.82 \times 10^{15} \text{ [cm}^{-3}]$

### 問1

不完全燃焼により発生し、中毒事故の原因になるのは、一酸化炭素である。また、最も強い気体分子で、酸素と反応して水を生成するのは水素である。

### 問2

オゾンとは地域によって異なるが、大気中に 1~1000 ppb 程度存在し、問題文で述べたように、大気化学の重要な研究テーマである「光化学オキシダント」、「温室効果」、「オゾン層」に深く関わる分子である。

「光化学オキシダント」は問題文でも述べたように、大気中に存在する OH ラジカルと窒素酸化物 (NOx)、非メタン炭化水素の化学反応などにより生成され、その主成分はオゾンである。その反応機構は問題の図 1 で示した。オゾンは強力な酸化作用を持ち、高濃度のオゾンにさらされた植物や生物は、その酸化作用により細胞組織が破壊される。そのため、オゾンは人体や植物の育成に悪影響を及ぼす。このような理由から大気中の光化学オキシダント濃度には環境基準が設定されており、基準値を超える光化学オキシダント濃度が観測された場合、光化学オキシダント注意報が発令されることがある。一方で、その高い酸化作用を利用して、近年では水道水や空気中の細菌やウイルスの除去に利用されている。

<<解説>>

ニュースや学校の授業などで環境問題に触れる機会が多いと思うが、環境問題は多岐に渡り、大気に関すること、重金属や界面活性剤による水質や土壌の汚染、廃棄物の処理やリサイクル、絶滅危惧種の保護や外来種生物の流入による在来種の駆逐など、さまざまである。大気環境に関する問題も、大気汚染、温室効果ガス、オゾン層破壊など、幅広い。今回は中でも、大気汚染を主な題材とした。

大気汚染は日本が高度経済成長期にあった 1960 年代から深刻になり、光化学スモッグ (現在は光化学オキシダントと呼ばれている) の発生が社会問題となった。日本だけでなく、工業化が進んでいた他の先進国でも、時期は異なるものの、同様の問題が発生していた (現在でも、工業発展が著しい新興国などで問題となっている)。このような状況の中で、大気中の化学反応機構を解明し、大気環境の改善に役立てるための研究が世界中で行われてきた。日本では 1970 年代に入ると、大気中へ放出される窒素酸化物や非メタン炭化水素 (NMHC) などの有機化合物の排出量を制限するための法整備が行なわれた。以降、排出量規制は段階的に厳しくなり、また国や企業などの努力もあって、大気環境はある程度、改善された。しかし近年、大気汚染の指標である光化学オキシダント濃度の上昇傾向が観測されるようになった。この観測結果を踏まえて、現在、大気中の化学反応機構のさらなる解明が進められている。

今回取り上げた大気汚染のほかにも、1980 年代に問題となったオゾン層破壊や、現在大きな問題とされている温室効果ガスによる気候変動などがある。オゾン層破壊に関しては、原因物質であるフロンなどのハロカーボン (ハロゲンを含む炭化水素) 類の製造・使用が国際条約 (モントリオール議定書およびその後の締約国会議) によって禁止または制限されている。温室効果ガスについては京都議定書が制定され、締約国に温室効果ガスの削減目標を定めたが、その有効性や、先進国と発展途上国との対立など、課題が山積している。これら 2 つは、1 国だけで解決することは困難な、大きな環境問題である。

環境破壊に関する問題は、地球上で人類とその他の生物が快適に生命活動を行なうために、人類が解決すべき大きなテーマである。今回の問題から、環境問題のひとつである大気環境問題について、それがどのような化学的背景で発生しているかを理解し、より深く興味を持つことにつながるが、それは幸いである。

### 問3

表 1 で示したように、乾燥空気中に含まれる物質の体積分率は窒素、酸素、アルゴンで 99.9% 以上を占めている。その他の物質を百分率で表現すると不便であるため、通常は ppm (100 万分の 1、 $1/10^6$ )、ppb (10 億分の 1、 $1/10^9$ )、ppt (1 兆分の 1、 $1/10^{12}$ ) で表現する。例えば二酸化炭素の体積分率は  $0.000365 (= 3.65 \times 10^{-4})$  であり、百分率では 0.0365% となるが、ppm で表すと 365 ppm となる。メタンの場合、ppb で表すと 1.7 ppb である。

大気化学はその性質上、ガス状の物質の化学反応を取り扱うことが多い。気体の化学反応の速度や反応機構に関しては「化学反応速度論」や「分子動力学」などの学問分野で研究されている。気体の化学反応速度論では一般的に、物質の濃度の単位は  $\text{mol L}^{-1}$  ではなく、問題文中で示した  $\text{cm}^{-3}$  (あるいは molecules  $\text{cm}^{-3}$ ) を用いる。ここで示した“molecules”という単位は、我々が分子の数を「1 個、2 個、3 個・・・」と数えるときに使用する「個」に対応している。例えば我々はアボ

「温室効果」とは、太陽光に含まれる電磁波の一種である赤外線を、空気中の特定の分子（温室効果ガス）が吸収することで分子の運動が活発になり、これが熱エネルギーとなって地球表面の温度を上昇させる現象である。ちなみにハロゲンヒーターや電気ストーブで部屋が暖かくなるのは、これらの暖房機器から放出された赤外線を、空気中に含まれる温室効果ガスが吸収して熱エネルギーに変えるためであり、温室効果の一例である。一般的に温室効果ガスとして認知されているのは、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、一部のハロカーボン類などである。これらの物質に共通するのは、

- ①赤外線を吸収する（その吸収強度は、二酸化炭素と同程度またはそれ以上）
- ②大気中に存在する時間が長い（寿命が長い）

である。オゾンの場合①は満足するが、②については、他の温室効果ガスよりも寿命が短いため、温室効果ガスとしての重要性は他のガスと比較して低かった。しかし近年、光化学オキシダント濃度の上昇に伴い、オゾン濃度も上昇していることから、オゾンの温室効果ガスとしての重要性が再認識されつつある。

「オゾン層」は高度 11～50 km の成層圏内にある、高濃度のオゾンが存在する層である。成層圏内のオゾンは次のような反応により生成される。



式 (B) の“ $h\nu$ ”は太陽からの光エネルギーを意味し、240 nm より短波長の光が使われる。生成されたオゾンはさらに 310 nm より短波長の光を吸収して分解される。



式 (D) により生成された酸素原子は式 (C) により再度オゾンを生じ、式 (B)～(D) の反応により、310 nm より短波長の光が地表に届かないようにしている。式 (B)～(D) に以下の式 (E) を加えた反応系はチャップマンメカニズムと呼ばれ、成層圏でオゾンを生じ・消失させる反応として知られている。



なお、実際の成層圏でのオゾンの生成・消失メカニズムは、ごく微量存在する OH ラジカルや窒素酸化物が加わるためさらに複雑である。

太陽光に含まれる紫外線はエネルギーが高く、細胞内の組織を破壊するため有害である。オゾン層がこの紫外線を吸収することによって、地表での生命活動が維持されている。一方で一部のハロカーボン類は大気中の寿命が長いいため、地表から放出されると分解することなく長い時間を経て成層圏に到達する。成層圏に到達したハロカーボン類は紫外線により分解し、塩素原子や臭素原子などを生成する。これらの原子は、オゾンと反応してその濃度を低下させる。特に南極では、冬季から春季に移行する時期に、オゾン濃度が極端に低くなることが観測された。これがいわゆるオゾンホールである。現在、オゾン層保護のための国際的な枠組み（モントリオール議定書）が採択され、一部のハロカーボン類の製造・使用が禁止されている。

#### 問 1

いずれもイオンではなく、電荷を持たない分子である。それらの合計の価電子数は、NO<sub>2</sub> は 17 個、NH<sub>3</sub> は 8 個、CH<sub>4</sub> は 8 個、CO<sub>2</sub> は 16 個で、NO<sub>2</sub> だけが奇数である（必要があれば、問題冊

子の表紙裏面に掲載した原子番号を参考にしよう）。これらの分子は、共有電子対によって結合を生成し、残りの価電子は非共有電子対または不対電子として存在する。不対電子がなければ、価電子数の合計は偶数になるが、NO<sub>2</sub> の価電子数は奇数なので、少なくともこの分子は不対電子を持つことがわかる。

#### 問 2、力

問題文で示したように、OH ラジカルと分子 X との反応速度  $v$ （単位：cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>）は以下の式で表される。

$$v = k[\text{OH}][\text{X}] \quad \text{(F)}$$

ここで [OH]、[X] はそれぞれ OH ラジカル、分子 X の数密度であり、 $k$  は定数（反応速度定数）である。式 (F) より、 $k$  の値が大きいほど、また [OH] の値が大きいほど分子 X は速く反応し、濃度が速く低下するので、寿命も短くなる。選択肢の中では④である以下の式がこの条件を満たす。

$$\tau = 1 / (k[\text{OH}]) \quad \text{(G)}$$

問題文の条件 ( $k = 1.0 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) での分子 X の寿命は、

$$\begin{aligned} \tau &= 1 / (k[\text{OH}]) \\ &= 1 / (1.0 \times 10^{-10} \times 0.04 \times 10^{12} \times 2.69 \times 10^{19}) \\ &= 9.29 \times 10^3 \text{ [s]} \\ &= 2.6 \text{ [h]} \quad (= 0.1 \text{ [日]}) \end{aligned}$$

#### 問 3

問 2 で述べたように、分子の数密度は圧力に比例し、温度に反比例する（式 (A) を参照）。問題文では海拔の異なる 2 地域において、気温および OH ラジカルの体積分率が同じとの条件になっている。この場合、[OH] は圧力にのみ依存する。海拔が高いほど、気圧が低くなるため [OH] も低下する。したがって式 (G) より、分子 X の寿命は長くなる。

#### 問 4

反応 b は、



である。Q28 は炭素原子 C を 1 個持たなければならないことから、選択肢中の CO か CO<sub>2</sub> のいずれかである。また上式より Q27 と Q28 は同じ数の酸素原子 O を持つ。選択肢に酸素原子 O はないので、Q27 = O<sub>2</sub>、Q28 = CO<sub>2</sub> である。

反応 c は、



である。左辺の HO<sub>2</sub> から酸素原子 O が 1 個消失し、右辺では OH となっていることから、Q29 は NO に酸素原子 O が 1 個追加された NO<sub>2</sub> である。

反応 d は、



である。Q29 は NO<sub>2</sub> であり、右辺では酸素原子が 1 個消失した NO となっていることから、Q31 は Q30 より酸素原子 O が 1 個多い。ゆえに Q30 と Q31 は O<sub>2</sub> と O<sub>3</sub>、OH と HO<sub>2</sub>、CO と CO<sub>2</sub>、NO

と NO<sub>2</sub> のいずれかである。問題文より反応全体でオゾンが生成されるため、O<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> が有力候補である。しかし反応 e の Q33 がオゾンの場合も、全体としてオゾンが生成されるので、先に反応 e について考える。

反応 e は、



である。Q33 は少なくとも 1 個以上の水素原子 H を持つ。ゆえに Q33 は OH、H<sub>2</sub>O、HO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> のいずれかである。OH の場合は Q32 には物質が入らず、反応ではないので不適。H<sub>2</sub>O の場合、Q32 は水素原子 H となり選択肢にないので不適。HO<sub>2</sub> の場合、Q32 は酸素原子 O となり、やはり選択肢に無いので不適。HNO<sub>3</sub> の場合は、Q32 が NO<sub>2</sub> となり、反応式が成立する。したがって Q32 と Q33 の組み合わせは、NO<sub>2</sub> と HNO<sub>3</sub> である。

反応 d に戻って考えると、この反応のみがオゾンを生成していることから、Q30 と Q31 は O<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> である。

問題で示した、大気中の一酸化炭素と OH ラジカルとの反応によるオゾン生成過程を式でまとめると、以下のように表される。



問題中の図 1 で示したように、ラジカル連鎖反応では 1 個の OH ラジカルから HO<sub>2</sub> ラジカルを経由して複数個のオゾンを生成することが可能である。この連鎖反応を停止させるには、反応 e による OH ラジカルの消失が必要となる。

実際の大气では非メタン炭化水素と OH ラジカルとの反応でもオゾンも生成される。非メタン炭化水素 (NMHC) と OH ラジカルとの反応はさらに複雑であるが、まとめると以下のように表される。



ここで R は炭化水素鎖を表し、CARB はアルデヒドやケトンなどの、カルボニル基を有した化合物である。これらの反応では、OH ラジカル、HO<sub>2</sub> ラジカルに加えて RO<sub>2</sub> ラジカルや RO ラジカルのような、炭化水素鎖に酸素原子が 1 個または 2 個結合したラジカルも生成される。このように、1 個の OH ラジカルから RO<sub>2</sub> ラジカル→RO ラジカル→HO<sub>2</sub> ラジカルを経由して複数個のオゾンを生成する。

#### 問 4

窒素原子に注目し、その流れを見る。NO<sub>2</sub> が反応 f や g によって失われたら、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や NO<sub>3</sub> の濃度が増えるが、NO<sub>3</sub> と N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃度が一定と与えられているので、増えた分だけ反応 i や j によ

って失われることになる。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は窒素 2 原子を持つことに注意すると、ν<sub>k</sub> は次式で与えられるとわかる。

$$\nu_k = k_1[\text{NO}_3] + 2k_2[\text{N}_2\text{O}_5]$$

&lt;&lt; 解答例 &gt;&gt;

問ア Q39 ③、Q40 ④、Q41 ⑤

問イ Q42 ③

問ウ Q43 ③、Q44 ⑤、Q45 ②、Q46 ②、Q47 ②

問エ Q48 ③、Q49 ②、Q50 ④、Q51 ③、Q52 ③

問オ Q53 ①、Q54 ⑤、Q55 ⑥、Q56 ②、Q57 ③

問カ Q58 ②、Q59 ③、Q60 ①

問キ Q61 ③

問ク Q62 ③、Q63 ①

問ケ Q64 ④

問コ Q65 ②

問サ Q66 ⑤

問シ Q67 ④

&lt;&lt; 解説 &gt;&gt;

高校の化学でも基本事項となる物質の 3 態であるが、それに加えて (熱力学的に安定な) 中間の状態が存在する。その中間の状態の中でも特に、液晶に着目した問題である。授業で液晶ディスプレイの仕組みなどを習ったことがあるかもしれないが、本問では液晶が結晶や液体とどのよう異なるか、どのように分類がなされているかについて考えてみた。液晶はディスプレイ以外にもスピーカーの振動板や、化粧品、医薬品などの様々な分野に利用されている。また、イカの墨は天然の液晶物質であり、生体内には数多くの液晶物質が存在する。

本問で分類に用いた自由度というパラメータ  $f$  は、液晶の研究にはあまり用いられない。しかし本問では、液晶の本質を理解していただくために、あえてこの  $f$  を用いて、分子がすべて同じ向きをとっているか ( $f=0$ )、あるいは完全に乱雑か ( $f=1$ ) の 2 種類で分類した。実際の液晶では熱ゆらぎにより分子の向きが完全に揃うことはなく、おおよそ揃っている状態である。これを扱うために配向秩序パラメータ (配向とは、向きのこと)

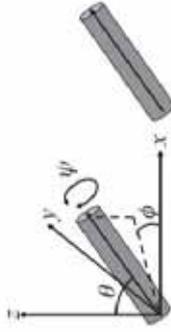
$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2}$$

という量がいられることが多い。ここで、 $N$  は分子数、 $\theta_i$  は問題文中の記載の角度であり、配向秩序パラメータは  $(3\cos^2\theta - 1)/2$  の平均値を意味する。完全に揃っている場合には  $S = 1$ 、完全に乱雑な場合には  $S = 0$  となり、その中間的な状態も扱うことができる。

問ア

液体を構成する分子には、決まった重心位置の規則性がないため  $f_{\text{site}} = 1 + 1 + 1 = 3$  である。また、さらに分子の向きも考慮すると、結晶は基本的にすべてのパラメータに規則性があるので  $f_{\text{site}} = 0 + 0 + 0$  (重心)  $+ 0 + 0$  (向き)  $= 0$  であるのに対して、液体は  $f_{\text{site}} = 1 + 1 + 1$  (重心)  $+ 1 + 1$  (向き)  $= 5$  である。

本問では、分子の向きを示すパラメータとして  $\theta$ 、 $\phi$  の 2 つのみを考えた。しかし、すべての自由度を考えるのであれば、分子の長軸まわりの回転角を加えて 3 つのパラメータ (重心位置と合わせて全部で 6 次元) を考えるのがより正確である。



分子配向を示す変数 (分子長軸まわりの回転も考慮)

問イ

アモルファス (非晶質) 状態について問う問題である。一般に、アモルファス状態は液体のよりに原子、分子に規則性がないまま凍結した状態 (粘度が極端に高くなった状態) であり、熱力学的な準安定状態といえる。したがって、非常に長い (観測不可能なほど長い) 時間が経てば、安定状態である結晶へと変化していくと考えられている。

選択肢の中では、ドライアイスは二酸化炭素の分子結晶であり、食塩は Na と Cl のイオン性結晶、ステンレスは主に鉄、クロム、ニッケルの合金で同様に結晶構造があり、窒化ケイ素セラミックスも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の微結晶を中心に焼き固めたセラミックスである。石英ガラスのみが、結晶構造を

もたないアモルファスである。

#### 問ウ

各状態の $f_{\text{am}}$ は次のようになる。

- (1)  $0+0+0$  (重心)  $+0+0$  (向き)  $=0$  : 重心も向きも規則性がある。
- (2)  $1+1+1$  (重心)  $+0+0$  (向き)  $=3$  : 重心は規則性がないが、向きには規則性がある。
- (3)  $1+1+1$  (重心)  $+1+1$  (向き)  $=5$  : 重心にも向きにも規則性がない。
- (4)  $0+0+0$  (重心)  $+1+1$  (向き)  $=2$  : 重心には規則性があるが、向きには規則性がない。
- (5)  $1+1+0$  (重心)  $+0+0$  (向き)  $=2$  : 1軸方向の重心および向きに規則性がある。
- (6)  $1+1+0$  (重心)  $+0+0$  (向き)  $=2$  : 1軸方向の重心および向きに規則性がある。

#### 問ウ

問題文に与えられた定義にしたがって、次のように分類される。

- (1) 結晶である。
- (2) ネマチックと呼ばれる液晶相である。
- (3) 液体である。液晶は分子に向きが揃っているのに対して、液体は揃っておらず、どの方向から見ても同じだとみならずとみることができるため、等方相と呼ばれる。
- (4) 柔軟性結晶である。柔軟性結晶は液晶よりも球形に近い分子において見られることが多い。
- (5) スメクチックAと呼ばれる液晶相である。
- (6) スメクチックCと呼ばれる液晶相である。

ネマチック相は図からもわかるように、重心位置に規則性がないが(0次元の周期構造)、向きに秩序がある相である。ただし、向きの秩序は問題文中の図では完全に同じ方向を向いているように表記しているが、実際にはかなり乱れていることが知られている。液晶ディスプレイに用いられている液晶相はこの相であり、産業的にも重要である。

一方、スメクチック相は1軸方向のみ重心位置に規則性があり(1次元の周期構造)、向きにも規則性がある相である。すなわち、周期的な層構造があり、その層内で分子が2次元的に流動している。問題文中では分子がきつちりと層状に並んでいる図を描いたが、実際には乱れた様子で並んでいることがわかっている。スメクチック相はA、B、C・・・と様々なバリエーションが発見されている。本問では分子の向きが層の法線方向と一致したスメクチックA相と、分子の向きが層の法線方向から傾いたスメクチックC相を示した。

#### 問オ

問題文中にあるように、温度を低温から高温に上げていくと、自由度の低い相(結晶)から高い相(液体)へと各相が順に現れる。問ウの結果を用いて並べればよい。ただし、柔軟性結晶を

示す(4)ははずして並べる。

ここで162~182℃の間に2つの相を入れることとなっているが、そこには自由度の等しい2つのスメクチック相を入れる。しかし、実際には2つの相は同時に現れるのではなく、順番に現れる。スメクチックC相の方がスメクチックA相よりも低温で現れることが知られている。このことは本問で用いた自由度 $f$ では説明がつかず、対称性の概念を考慮する必要がある。

スメクチックA相のトップビューをみ

てみると、棒状分子を真上から見ている

ために、分子を任意の角度だけ回転して

も元と同じであることがわかる。これは

無限回の回転対称性と呼ばれ、 $C_{\infty}$ と表記

される(正確にはスメクチックA相は

$D_{\infty h}$ と分類される)。一方、スメクチック

C相のトップビューは180度回転すると

元と同じになることがわかる。これは2

回の回転対称性と呼ばれ、 $C_2$ と表記され

る(正確にはスメクチックC相は $C_{2h}$ と

分類される)。このように、スメクチック

A相はスメクチックC相よりも対称性が高い。温度を低温から高温に上げていくと、自由度と同

様、対称性においても低い相から高い相へと各相が順に現れる(一部に例外もある)。このため、

スメクチックC相の方が低温で現れる。相転移点において自発的に対称性が変化する現象は「自

発的な対称性の破れ」の一種である。このフレーズは、小林(M. Kobayashi)と益川(T. Maskawa)

のノーベル物理学賞受賞の際によく耳にした言葉として記憶にも新しい。

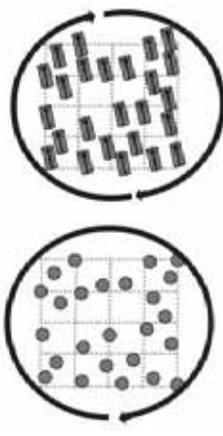
#### 問カ

選択肢の中で剛直なのは $\pi$ 電子共役構造のある②と③である。さらに、より大きなものの方がより高温まで液晶相を維持できるため高温から②>③>①の順となる。

#### 問キ

問題文にあるように、側鎖であるアルキル直鎖を長くすれば液晶相はより高温まで維持されるようになるが、奇数 $2n+1$ の炭素数をもつ側鎖に比べて偶数 $2n$ では側鎖の占める幅が太くなり、液晶相が不安定化する傾向がある。この現象を最もよく示すグラフは③である。

また、末端基AやBのいづれかに電子供与性や電子求引性の置換基を付与すると、結合したフェニル基に対して電子を押し出すまたは引き抜く効果から、大きな双極子モーメントが生まれる。つまり、分子上の正電荷と負電荷がより分かれた状態になる。双極子モーメントは、液晶ディスプレイに使用するにあたり、電場によって分子の向きを変える(電場応答)際に重要な意味をもつ。より双極子モーメントの大きな液晶分子を用いれば、電場に対して、より大きく応答するようになる。さらに、この双極子モーメントは液晶相の安定化に寄与することが知られている。置換基が電子を供与または求引する能力は、グループモーメントという値(単位はD)で評価することができる。表Aに、フェニル基に結合した際の各置換基のグループモーメントを示す。正の



値は電子を供与する能力、負の値は電子を求引する能力を示しており、その絶対値の大きさがその双極子の大きさを示している。問題文中の図7に示す分子では、末端基Bに-Fを用いたものは26℃で液晶相から液体相に転移するのに対して、-CNを用いたものは119℃で転移することが報告されている。

表1 置換基とグループメント

置換基	-CH <sub>3</sub>	-F	-Br	-Cl	-NO <sub>2</sub>	-CN
グループメント/D	+0.37	-1.47	-1.57	-1.59	-4.01	-4.05

このように分子設計を考えることで、ある程度、液晶相の発現温度などを予想したり、制御したりすることができる。液晶ディスプレイに用いる場合を考えてみると、日常生活温度で液晶相から別の相へ転移してはならない、電場に対して大きく・速く応答しなければならない、などの多くの要求事項があり、それらを満たす分子設計が行われている。実際には1種類の分子でこれらの要求を満たすことは不可能であるから、いろいろなか役割をもった分子の混合物が液晶ディスプレイに使われている。

#### 問ク

右辺第1項は分母に熱エネルギーがあることから、問題文の説明とあわせて考えると、分子間引力だと結論できる。第2項は分子の幅など形状に依存するパラメータが入っていることから、剛体的斥力であることがわかる。

剛体的斥力によって分子が並ぶ現象について説明しておこう。半径Rの2つの球を考え、球は変形しないとすると、重心間距離は2Rまで近づくことができるが、それ以上は近づけない。ある分子の重心を中心とする半径2Rの球の中には、他の分子の重心は入ることができない。そのような球の体積 $4\pi(2R)^3/3$ を、その分子の排除体積と呼ぶ。2つの棒状分子では直角に接している状態と、平行に並んで接触した状態を考えるとき、濃度(c=N/V)が低ければ、分子の方向も自由の中にN個の棒状分子を入れていくとき、濃度(c=N/V)が低ければ、分子の方向も重心も自由であるが、濃度を増加させると排除体積によって分子がある方向に揃うことは容易に想像できる。斥力モデルはオンサガー(L. Onsager)によるものがよく用いられる。一方、引力モデルはMaier-Saupe理論が用いられる。興味があれば調べてみていただきたい。

#### 問ケ

相転移点では $\Gamma_c = \frac{A}{k_b T_c} + \frac{5Lc}{4D}$  が成り立つため、 $T_c = \frac{A/k_b}{\Gamma_c - 5Lc/4D}$  となる。

#### 問コ

問ケで求めた相転移温度 $T_c$ は分母 $\Gamma_c - 5Lc/4D = 0$ のときに発散してしまい(無限大となってしまう)、相転移温度が定義できない。すなわち、体積分率 $c^* = 4D\Gamma_c/5L$ で相転移温度が無限大となつて、液体相に転移しない(液体相が相図に現れない)こととなる。

#### 問サ

問コの式を計算すると $3.6D/L$ となる。

#### 問シ

(3)式より、濃度を上げていくと、やがて $\Gamma > 4.54$ ( $\equiv \Gamma_c$ )となり、液晶相へと変わることがわかる。したがって、濃度変化によっても相を変化させることができる。ただし、温度は下げていくと液体相から液晶相に変わるのに対して、濃度は上げていくと液体層から液晶相に変わる。すなわち、濃度を上げるにしたいが、自由度の高い相から低い相へと変化するわけだが、これは直感的にも理解できる現象であろう。

TMVというウィルスがこのように液晶相を示すのは、タンパク質からなるらせんカラムが高い剛直性を持つためである。スタンレー(W. Stanley)は1935年にTMVを結晶化することに成功している。TMVに限らず、様々なウィルスから結晶が作られており、ウィルスの詳細な構造解析に大変役立つ。ウィルスは生物ではないとも言われるが、分子と同様に液晶や結晶になることは、驚くべきことと言えよう。

<< 解答例 >>

問ア Q68 ⑧、Q69 ②、Q70 ①、Q71 ③、Q72 ④、Q73 ②、Q74 ⑦、Q75 ④、Q76 ⑧、Q77 ⑥、

Q78 ⑧

問イ Q79 ③、Q80 ②

問ウ Q81 ②

問エ Q82 ②、Q83 ③

問オ Q84 ②

問カ Q85 ②、Q86 ④、Q87 ⑨

問キ Q88 ②、Q89 ⑩、Q90 ⑩

問ク Q91 ②、Q92 ⑨、Q93 ③

問ケ Q94 ②、Q95 ⑦、Q96 ①

問コ Q97 ⑤、Q98 ⑧、Q99 ①、Q100 ⑥、Q101 ④

問サ Q102 ②、Q103 ⑦または⑧または⑨

<< 解説 >>

化学の教科書や資料集には、まるで誰かが見てきたように原子や分子の構造が描かれている。しかし皆さんも知っているように、私たちの目で直接原子や分子の姿を見ることはできない。たとえ高倍率の光学顕微鏡を用いても、目で見ることができるのは $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m) 程度の大きさが限界である。原子や分子の大きさは、その1000分の1の、 $\text{nm}$  ( $10^{-9}$  m) 程度かそれ以下である。このような大きさの世界を調べる重要な実験手法が、今回の問題で取り上げたX線回折である。3次元の周期構造を持つ固体の状態を結晶と呼ぶ。問題に示されたように、結晶中では原子や分子が規則正しく並んでいる。このような結晶にX線を照射すると、回折と呼ばれる現象が観測される。X線は電磁波の一種であり、その波長は、原子や分子の世界と同じ程度のスケール (0.01 から 10 nm 程度) である。ラウエ (M. T. F. von Laue) はこの回折現象から、X線が波長の短い電磁波であることを1912年に見出した。その翌年にブラッグ父子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) は、その現象が、結晶の持つ周期性に関係していることを示す法則を発表し、今日のX線構造解析へと結びついた。現在では、1辺が数 $\mu\text{m}$ 程度のきれいな結晶 (単結晶) であれば、大学などの研究室に設置されているX線回折装置で、その結晶の構造を解析できるようになった。また日本国内にあるSPRING-8などの放射光施設を利用して、より小さいサイズの単結晶の構造解析も可能である。X線の回折現象は、このような単結晶の構造解析だけでなく、粉末状や薄膜状の結晶の構造を調べたり、液晶の構造解析、気体や液体の構造情報の獲得など、いろいろな測定で活用されている。なかでもX線結晶構造解析は化学者にとって、研究対象である物質の構造を“観る”ことができ、また実験装置も身近になったため、今や強力な実験手法の一つである。この実験手法の基本的な考え方と、結晶という物質の状態について学ぶことが本問題の出題の意図である。

X線が原子にあたると核外電子によって散乱される。散乱されるX線は、大きく3つに分けられる。すなわち、トムソン散乱X線、コンプトン散乱X線、そして特性X線である。このうちトムソン散乱X線は、いわゆる「X線回折像」を生ずる散乱で、入射したX線と波長が全く同じものである。気体や液体では、構成する原子の位置が時々刻々変化するため、そこで散乱したX線の取り扱いは困難をとまらう。これに対して固体では、原子は静止していることのみならず、特に結晶の場合は、単位格子を規則正しく配列させることによって全体ができあがっているため、単位格子から散乱されたX線の重ね合わせとして、比較的簡単に取り扱うことができる。

問了

問 4 並びに下記の図 A をみていただければ、Q68~Q73 までは簡単に理解できると思う。

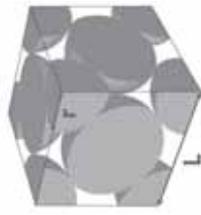


図 A 面心立方格子

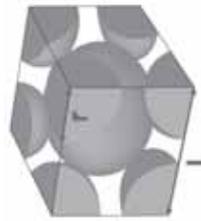


図 B 体心立方格子

図 A のように、球の半径を  $r$ 、単位格子の 1 辺の長さを  $L$  とすると、 $L = 2\sqrt{2}r$  となり、体積は  $L^3 = (2\sqrt{2}r)^3$  となる。また単位格子中には 4 個の球が含まれるので、

$$\text{充填率} = \frac{\text{球 4 個の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{4 \times (4\pi r^3/3)}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.74$$

図 B についても、球の半径を  $r$ 、単位格子の 1 辺の長さを  $L$  とすると、体心立方格子の対角線の長さは  $4r$  となり、これは  $\sqrt{3}L$  に等しくなる。また単位格子中には 2 個の球が含まれるので、

$$\text{充填率} = \frac{\text{球 2 個の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{2 \times (4\pi r^3/3)}{(4\sqrt{3}r/3)^3} = 0.68$$

問イ

図 4 と図 7 をあわせて考える。(a) では、配位数が 4 であり、原子が縦にも横にも同じように並んでいる。図 4 の単位格子の (100) 面を取り出し、 $45^\circ$  傾ければ、(a) と同じになることから、(a) は (100) 面だとわかる。(b) では、配位数が 6 であり、原子が 2 次元の最密充填構造をとっている。図 4 の (111) 面も、配位数が 6 であり、2 次元の最密充填構造である。したがって、(b) は (111) 面だとわかる。

問ウ

BF =  $d_{hkl}$  だから、EF、FG の長さはいずれも  $d_{hkl}\sin\theta$  となるので、 $EF^2 + FG^2 = 2d_{hkl}^2\sin^2\theta$  である。

問工

光路差が波長の整数倍のとき、図 10 (a) のように、2 つの回折 X 線の位相が完全に一致する。したがって、Q82 は  $n\lambda$ 。一方、図 10 (b) のような状態になるのは、F を経由する回折光の位相が (a) の状態と比べて波長の半分だけずれているときである。したがって、Q83

は  $(n+1/2)\lambda$  となる。

問オ

X 線は、原子核のまわりにある電子によって散乱される。原子の種類が異なると、そのまわりの電子数も異なるので、回折光もその影響を受ける。したがって、①は誤り。

図 9 に、A-B、D-F に平行で F の真下の格子点に入射する入射光と、この格子点から B-C、F-H に平行な散乱光を描いてみる。この散乱が起こるのが (100) 面だとすると、D-F-H は (200) 面からの散乱と見なすことができる。また、B-E、B-G を延長した補助線を描いて考えると、A-B-C との光路差は、 $4d_{hkl}\sin\theta$  となり、ブラッグの条件で  $n = 2$  の場合に相当する。したがって、②の文の 2 つの回折光は、互いに平行で位相が一致しており、等価だといえる。

図 9 では結晶面を 2 層しか描いていないが、実際の結晶では、同様の結晶面が事実上ほぼ無限に存在する。 $d = n\lambda/4$  のとき、最初の 2 層での散乱を重ねると、ある強度をもつ波となるが、第 3 層、第 4 層、... での散乱との重ね合わせまで考えると波は完全に打ち消される。したがって、③は誤り。

問力以降では、実際の無機化合物の例として炭酸カルシウムを取上げた。炭酸カルシウムは、問題文にも書いたように、卵の殻や貝殻、コンクリートなどの主成分である。炭酸カルシウムは異なる構造で結晶化した結晶多形 (crystal polymorph) を示し、その代表例が問題で取上げたカルサイト (calcite) とアラゴナイト (aragonite) である。問力及び問キでは、アラゴナイトの単位格子の情報を用いて、X 線回折データと格子面間隔及びミラー指数について考えた。

問力

ブラッグの回折条件 ( $n = 1$ ) より  $2d\sin 18^\circ = 154 \text{ pm}$  なので、 $d$  の値は  $154 / (2 \times 0.309) = 249 \text{ pm}$  となる。

問キ

3 つのミラー指数のうち 2 つが 0 だとすると、 $h, k, l$  のどれかが 1 や 2 などになる。3 つの単位格子の長さを基に、該当する指数を考えると、 $h, k, l$  のどれかが 1 の場合はどの面間隔にも適合しない。 $h, k, l$  のどれかが 2 の場合を考えると、 $a$  軸が適合することがわかる。よって解答は (200) となる。

問ク以降は、結晶の性質の一つである密度に着目し、2 つの多形の密度を計算するとともに、このような結晶性固体の密度を見積もる実験手法である浮遊法について考えた。結晶の密度は、単に重いだけではなく、前半で考えた結晶の充填率と関係している。その大小は、結晶中の構成要素 (原子、分子、イオンなど) 間の相互作用を大きく反映している場合もあり、結晶性固体の性質に強く影響することもある。今回の設問のように、結晶の構成単位が単一ではなく、複数の構成要素からなる場合は、X 線回折実験の情報だけで組成比を決

## 4

<<解答例>>

問ア Q104 ③

問イ Q105 ②、Q106 ⑦、Q107 ⑨

問ウ Q108 ③

問エ Q109 ③、Q110 ⑤、Q111 ⑩

問オ Q112 ⑤

問カ Q113 ②、Q114 ⑥

問キ Q115 ③、Q116 ⑥

問ク Q117 ⑧

問ケ Q118 ⑧

問コ Q119 ②、Q120 ①

問サ Q121 ②

問シ Q122 ①

定することが難しいこともあり、そのときには今回紹介した結晶の密度が重要な情報となる。

### 問ク

単位格子の体積が与えられているので、単位格子中の分子の重さを求めて体積で割ればよい。CaCO<sub>3</sub>の分子量は100なので、一構造単位あたり  $100 / (6.02 \times 10^{23})$  g となり、単位格子に4つの構造単位があるので、密度は  $[100 \times 4 / (6.02 \times 10^{23})] / (2.27 \times 10^8 \times 10^{-30}) = 2.93$  [g cm<sup>-3</sup>] である。

### 問ケ

カルサイトの単位格子の体積を求め、問クと同じ手順で計算すればよい。単位格子の体積は  $499 \times 499 \times \sin 60^\circ \times 1710 \text{ pm}^3$  で、その単位格子中に6つの構造単位があるので密度は  $[100 \times 6 / (6.02 \times 10^{23})] / (499 \times 499 \times 0.866 \times 1710 \times 10^{-30}) = 2.70$  [g cm<sup>-3</sup>] となる。

### 問コ

浮遊法は、簡便に結晶の密度を見積もる実験手法である。液体の密度と結晶の密度がほぼ一致する場合は、結晶は液体中でほぼ静止した状態になる。2種類の異なる密度の液体を混合して使用するには、当然、2つの液体は互いに溶ける必要がある(相溶性)、また反応体はならない。使用する液体の沸点が低いあるいは揮発性が高いと、実験中に、測定用液体の混合比がわずかに変化するため、安定な測定が難しくなる。また当然ながら、測定対象の結晶が反応したり溶解する液体を用いると、正しい密度測定ができない。これらは、実験に必要な基本知識である。

### 問サ

問ク及び問ケの答から考えると、密度が  $2.8 \text{ g cm}^{-3}$  の液体を用いることが理想的である。  $2.7 \text{ g cm}^{-3}$  や  $2.9 \text{ g cm}^{-3}$  の液体でも判定は可能である。

<<解説>>

1907年にペーケラント(L. H. Baekeland)は、フェノールとホルマリンから樹脂状物質を合成した。この物質は、初めてつくられた合成樹脂で、現在商品名でベークライトと呼ばれるフェノール樹脂であった。すなわち、この物質の出現によってプラスチックの歴史が始まったと言える。プラスチックの歴史は100年余りにすぎないが、プラスチックは現在では人類社会になくてはならない当たり前のものになっている。この問題で扱っているように、同じポリエチレンであってもLDPEやHDPEといった異なる種類のプラスチックが知られており、それらの違いがどのように生じるのか、それらをどのように合成するのかに興味をもってほしいと思いたい。問題とした。

なお、英語の形容詞 plastic はギリシヤ語の *plastikos* (形づくる、型でつくる、などの意) を語源としており、その名詞である plastics になると、そこに (合成) 高分子からなる、という意味が含まれる。したがって「プラスチックス」という表記がもとの英語により近いと考えられるが、ここでは通称として広く用いられている「プラスチック」とした。

#### 問ア

エチレン  $C_2H_4$  の分子量は28であるから、 $140,000 \div 28 = 5000$  となる。

#### 問イ

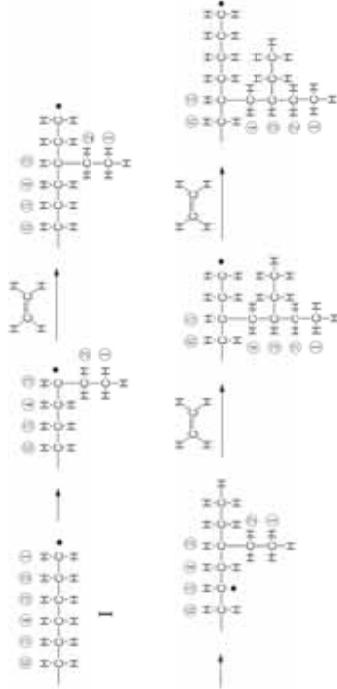
ラジカルにエチレンが付加すると、エチレンの炭素-炭素二重結合が単結合になり、新しい結合ができた炭素ではない方の炭素原子に不対電子をもつラジカルが生成する。

#### 問ウ

構造式をよく見れば、③番の炭素原子に結合した水素原子が引き抜かれていることがわかる。

#### 問エ

この問題の設定では、引き抜かれる水素原子は①～⑥番の炭素原子に結合している水素原子であり、新たに付加したエチレンの炭素原子に結合している水素原子ではない。このことに注意して考えれば、問ウで示したラジカル(I)が③番の炭素原子に結合した水素原子を引き抜いた後にエチレンが付加したものが⑤番の炭素原子に結合した水素原子を引き抜いた後に、エチレンが2分子付加したものであることがわかる(下図)。



不対電子が右端にあるので、⑤番の炭素原子について炭素原子が最初に引き抜かれたと考えがちだが、全体の構造をよくみて考えてほしい。実際の研究では、得られた生成物が予想通りの構造でないこともよくある。そんなときは、見方を変えてみることも必要である。化学反応や構造式を考えるときには、そういう意識をもつように心がけてほしい。

#### 問オ

問工で示したように、ラジカルの重合においては枝分かれした枝の部分にもさらに枝分かれが生じる。またこの枝分かれはランダムに起こるので正解は⑤となる。なお、問キ以降にあるLLDPEの構造を模式的に表すと②のようになる。

#### 問カ

一般に炭素-炭素結合は化学的に安定なため、ポリエチレンは耐水性や耐薬品性をもつ。また、LDPEとHDPEを比べると、問題文にあるようにHDPEの方が、結晶性が高く高強度であり、より耐熱性が高いといった特徴がある。したがって②にあるように傘袋やクリーニングしたときの包装用袋などにはLDPEが使われることが多く、⑥にあるように灯油タンク等の容器やパイプなどにはHDPEが使われることが多い。もちろん、LDPEとHDPEが同じような用途に使われることもある。おしぼりの袋はHDPEで作られているものが多いし、ゴミ袋はLDPE製、LLDPE製、HDPE製と様々なものがある。ぜひ身のまわりのポリエチレン製品にどのポリエチレンが用いられているか観察してみてください。

#### 問キ

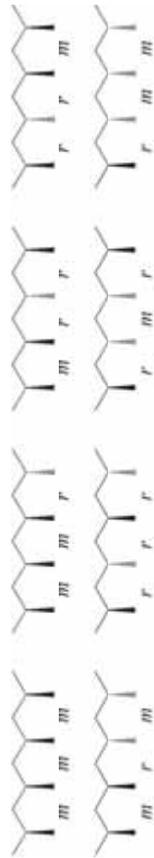
問題の図4に示したプロピレンの重合のように、ブテンの重合でも二重結合の部分で連結していくので、分岐はエチル基 ( $-CH_2CH_3$ ) となる。よって③の構造が含まれる。またエチレンが連続して重合した部分には⑥の構造が含まれている。

#### 問ク

500gのエチレンと5gの1-ブテンの重量比は100:1であり、エチレンおよび1-ブテンの分子量は28.0および56.0である。よって、エチレンと1-ブテンの物質量の比は、200:1となる。すなわち、500gのエチレンと5gの1-ブテンがすべて反応したとすると、平均して200分子のエチレンに対して1分子の1-ブテンが反応することになる。エチレン1分子は炭素原子2個分であるので、1つの分岐構造は平均すると約400個の連続する炭素原子に対して現れることになる。

#### 問ケ

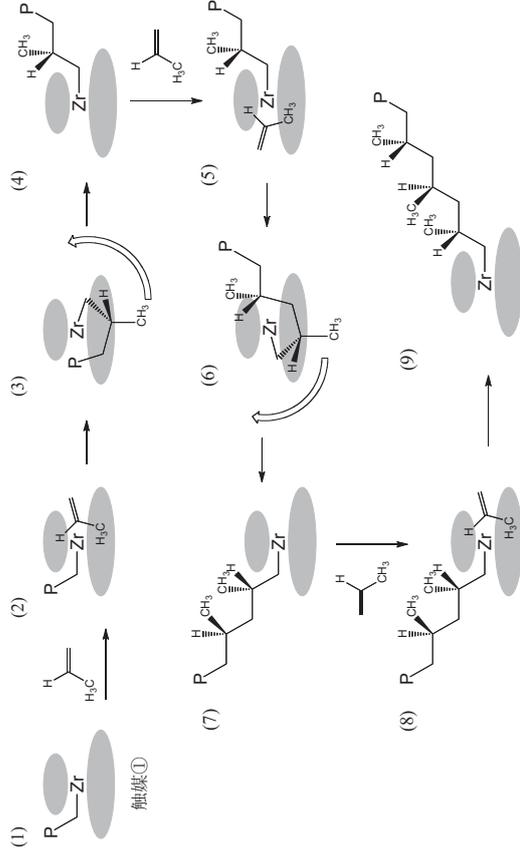
すべて書き出すと下図のように8種類あることがわかる。



問 10

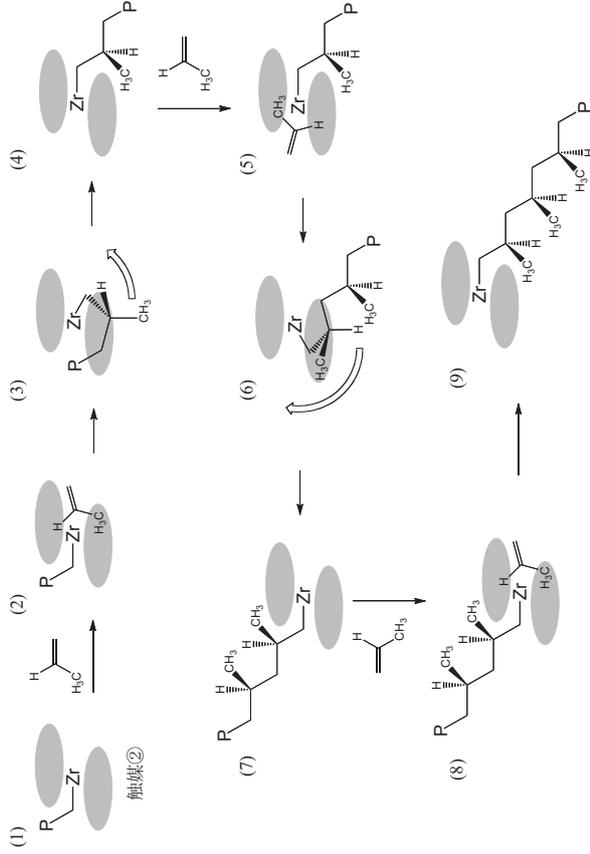
この問題は、初めて見て、問題文の説明だけで時間だけで正解を導き出すのは難しかったかもしれない。問題の図8および問題文に示したように、プロピレンの向きと、新しい炭素-炭素結合ができるときのメチル基の向きが重要である。

選択肢に挙げた①の触媒の例を下図に示す(以下、「上下左右」はこの図におけるものを指す)。触媒の左右における上下の空間は、ベンゼン環の有無により広さが異なる。状態(1)において、ジルコニウムの左に結合しているポリプロピレンは立体的に大きく、ジルコニウムから2番目の炭素原子を含むポリプロピレンは結合していない上部に位置する。次にジルコニウムの右側からプロピレンが近づいて反応し、ポリプロピレンとジルコニウムの間に挿入される。このとき、問題文にあるとおり、プロピレンのメチル基はポリプロピレン(特にジルコニウムから2番目の炭素原子)を避けるように手前下側を向き(状態(2))、水素原子は手前上側を向きながら結合して、その結果(3)の状態となる。このとき新しいジルコニウム-炭素結合は右側にできるので、ポリプロピレンは右側へ回り込み、状態(4)のようになる。ここでも状態(1)と同じように、ポリプロピレンは立体的に大きいため、次のプロピレンはジルコニウムの左側から近づいて反応し、そのとき、メチル基はやはりポリプロピレンとは反対の手前下側を向く(状態(5))。そしてそのまま結合し(状態(6))、ポリプロピレンは再び左側へ回り込み(状態(7))。次のプロピレンが結合する際も、そのメチル基は手前下側を向く(状態(8))。すなわち、触媒①では、炭素-炭素結合は、挿入されるプロピレンのメチル基を手前下側にした状態で、左および右の両面から交互に形成されることになる。その結果、得られるポリプロピレンは状態(9)のように、メチル基が交互に奥向き、手前向き、奥向き・・・となる(水素原子は逆に、手前向き、奥向き、手前向き・・・となる)。こうして、シンジオタクチックポリプロピレンが得られる。



触媒①を用いたプロピレンの重合

一方、触媒②を用いた場合は下図のようになる。ここでも状態(1)で左上に位置したポリプロピレンに対して、プロピレンはメチル基が手前下側を向いた状態で反応し(状態(2))、触媒②のときと同様に炭素-炭素結合が形成され、状態(3)になる。それと同時にポリプロピレンは右側へ回り込むが、触媒②では、ジルコニウムの右側は下部の方が上部より立体的に込み合っていないため、状態(4)のように、ポリプロピレンは上部ではなく下部に位置する。次のプロピレンが結合する際には、メチル基はポリプロピレンを避けて手前上側を向き、水素原子は手前下側を向く(状態(5))。この場合も、結合ができて、状態(6)を経てポリプロピレンが左側に回り込んだとき、ポリプロピレンは立体的に込み合っていない上部に位置する(状態(7))。あとは同様に考えると、(8)の状態を経て(9)の状態になるとわかるだろう。触媒②を用いた反応では、プロピレンの状態をメチル基が手前下側になるようにして考えると(例えば状態(5)では全体を上下逆さまにして考えればよい)、全て左側から炭素-炭素結合が形成される。その結果、得られたポリプロピレンは状態(9)のように、メチル基は全て同じ向き(この図ではメチル基は全て手前向き、水素原子は全て奥向き)となる。こうして、イソタクチックポリプロピレンが生成する。



触媒②によるプロピレンの重合

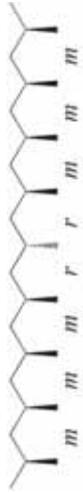
触媒③および④は、上下に立体的な違いがないので、触媒①や②のような選択性は生じない。また、触媒⑤では左側の上下は違いがあるので、ポリプロピレンが左側に位置するときはメチル基の向きが決まることになるが、右側の上下に違いはなくポリプロピレンが右側に位置するときには選択性が生じない。よって、この機構で重合が進むとすると、1つおきのメチル基は同じ向きになるが、その間のメチル基の向きはばらばらになり、イソタクチックにもシンジオタクチックにもならないと考えられる。よって本設問での正解は、イソタクチックおよびシンジオタクチック

ックポリプロピレンを生成させる触媒は、それぞれ触媒②および④となる。

なお、実際の実験結果では、触媒①～④は上記の通りとなるが、触媒⑤では高い選択性でイソタクチックポリプロピレンを与えることが報告されている。これはジルコニウムの右側が左側に比べて立体的に込み合っているため、図8の状態(D)でプロピレンと反応する前にポリプロピレンが右側から左側に移動して状態(A)になり、それからプロピレンと反応するためと説明されている。

#### 問中

留意から、下図のようにメチル基が逆を向いている部分は孤立していることがわかる。すなわち、そのメチル基の前後は、両方も  $r$  となる。言い換えると、 $mmm$  という立体構造はほとんど存在しない。したがって、この配列を含む②が正解になる。



#### 問シ

問題文中のポリエチレンの説明でも一部述べたように、一般に、分子が並びやすいものは結晶性が高く、結晶性のよいものは融点が高い傾向にある。立体構造が規則的な分子と不規則な分子では、前者の方が、分子が並びやすいことは直感でもわかるだろう。すなわち、 $mrr$  の割合が高くなるほど結晶性は増し、融点が高くなる。

チーグララーとナッタの研究により得られた、高分子化学および高分子工業における発見と成果は人類生活の発展に大きく貢献したとして、1963年、両者にノーベル化学賞が贈られている。現在、日本で五大汎用プラスチックと呼ばれているのは、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンである（低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンをまとめて四大汎用プラスチックとも呼ばれる）。日本のプラスチック生産量のうち、5割弱をポリエチレンとポリプロピレンが占め、五大汎用プラスチックでは約7割を占める。この数値をみても如何に重要な研究であったかがわかるだろう。

プラスチック材料の最大の利点は、自由に変形・成形できる点にある。一般にプラスチックの成形は熱による溶融過程を経るが、その加工温度が人間にとって制御しやすい温度範囲にあることも重要である。この点は、融点が非常に高い金属材料やセラミックス材料などに対して大きな利点である。成形が容易であるということは、様々な形状の製品を生み出すことができるということであり、製品への応用範囲が広く、また組立工程の簡素化、素材の再利用といった点からも好ましい。一方で、耐熱性という点では必ずしも優れているわけではない。一般に汎用プラスチックと呼ばれるものは、耐熱温度が100℃以下のものを指している。しかしながら、今回の問題で見えてきたように、材料の性質は分子の構造によって大きく変化する。分子間の相互作用を高めたりすることで、融点を高くし耐熱性を上げることが可能である。ポリエチレンテレフタレート(PET)のようなプラスチックは耐熱温度が100℃を超えており、そのようなプラスチックはエンジニアリングプラスチックと呼ばれる。さらに耐熱温度が150℃以上のものはスーパーエンジニアリングプラスチックとも呼ばれている。

もちろん、他にも透明性や絶縁性、導電性、生分解性、生体適合性など様々な特性に優れた多くのプラスチックが開発されている。これらの特性に分子構造が関わっていることは理解できるだろう。加えて材料の特性を知るには、化学のみならず幅広い知識も必要となる。ぜひ興味をもって、いろいろなプラスチックを、化学そして科学の目で眺めてみてほしい。

## インディゴの合成と染色

### はじめに

インディゴ(図1左)はタデアイという植物から得られる藍色の染料で、ブルー jeans や浴衣などの染色に用いられており、みなさんには最も身近な色素の一つと言えるだろう。インディゴと人類の出会いは紀元前数千年にもさかのぼり、古代インドや中国で盛んに生産されていたが、現在の染料は合成されたものが主流である。今回は工業的な製法とは異なる方法としてインドキシル(図1右)からインディゴを合成し、色素の構造と色の変化の関係や染色現象について調べてみよう。また、インドキシルの類縁体(類似した化合物)の合成を試し、その反応について調べてみよう。

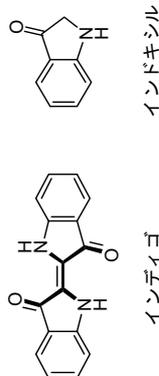


図1

### 1. 色素の色と構造

インディゴが青い色を示す性質には、図1左の太線で示した分子の中心部分の構造が大きく関係している。この構造はアルファベットの H の形に似ているため、このような色素の構造部位は H 型発色団と呼ばれている。発色団とは色素が色を示す性質の基盤となる構造のことを指し、一般には、主に炭素からなる二重結合と一重結合が交互に結合した部分(共役系)を持ち、これがすべて一つの平面に乗っているのが一般的である。この発色団に、電子を供与する置換基(NH<sub>2</sub>, OH など)や電子を求引する置換基(CN, NO<sub>2</sub> など)といった補助的な役割を果たす置換基が適当な位置で結合すると、有機色素の色を示す性質が発現する。インディゴの場合の共役系は、ベンゼン環部分や C(=O) - C=C - C(=O) の部分を指し、NH 基と C=O 基がそれぞれ電子供与性と電子求引性の置換基として働いている。図2に他の共役系の例を示す。

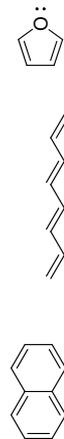


図2

## 全国高校化学グランプリ 2011

### 二次選考問題

2011年8月19日(金)

時間: 13:00~17:00 (240分)



問題は、この表紙を除いて10頁あります。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出て下さい。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身に付けてもらうことを願っています。

#### 実験を安全に行うために

実験室では実験用保護メガネをおよび白衣を必ず着用しなさい(保護メガネはメガネの上から着用可能)。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

#### 手順および注意

1. 実験とレポート作成は同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(13:00~17:00)になるように各自時間配分をしなさい。
2. 13:00の開始の合図で始め、17:00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験操作や実験室のマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意をして記入しなさい。
6. 問題冊子、レポート冊子の各ページには、参加番号と氏名を記入しなさい。
7. 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には、監督者に申し出なさい。
8. 実験に使用した試薬類、廃液は決して流しに捨てず、所定の廃液回収容器に廃棄すること。

参加番号	氏名
------	----

主催 「夢・化学-21」委員会、公益社団法人日本化学会  
共催 科学技術振興機構、慶應義塾大学理工学部、全国高等学校文化連盟自然科学専門部



色素が平面の構造をもつのは、炭素の結合様式に関係する。炭素原子が他の炭素原子や別の原子と結合を作る際の電子の分布(軌道)によって、結合様式が変わる。この軌道には、 $sp$  混成軌道、 $sp^2$  混成軌道および  $sp^3$  混成軌道と呼ばれる三種の混成軌道がある。共役系を構成するとき炭素は  $sp^2$  混成軌道を形成し、1 つの炭素原子は 3 つの原子と結合する。3 つの結合のうち 1 つは二重結合、2 つは単結合である。二重結合を成す 2 つの炭素原子とそれらに結合する 4 つの原子は、すべて一つの平面上に存在する(例：エチレン)。一方、炭素原子が  $sp$  混成軌道を形成する場合、2 つの原子と結合し、そのうち 1 つは三重結合、1 つは単結合となる。三重結合を成す 2 つの炭素原子とそれらに結合する 2 つの原子は、すべて 1 本の直線上に並ぶ(例：アセチレン)。さらに、炭素原子が  $sp^3$  混成軌道を形成する場合は、ほぼ正四面体の頂点に位置する 4 つの原子と結合し(いずれも単結合)、その炭素原子は正四面体の中心に位置する(例：メタン)。 $sp^2$  混成軌道により共役系を形成している化合物は、 $\pi$  電子と呼ばれる電子の働きによって、共役系のない他の有機化合物とは異なる電子伝達能やエネルギー変換能を示すことがある。このような性質を利用して、近年、有機電界発光(EL)素子や有機薄膜太陽電池などの開発が行われている。

**問 1** 色素は、発色にかかわる共役系が全て平面である場合が多い。図 2 に示した 3 つの分子のうち、平面ではない構造をとりうるものを選び、その理由を述べなさい。

## 2. 染色の原理とインディゴの建て染め

染色は、染料として用いる色素の性質と繊維の性質により染まりやすさや色味に違いが生じるため、相性のよい組み合わせで染色する必要がある。例えば、陰イオンを生じやすい染料は絹などタンパク質状の繊維のアミド部分とイオン結合することにより、分子レベルで繊維に吸着する(酸性染料)。また、電離しづらく、広い共役系を持つ染料は、水素結合や分子間力によって繊維に結合させたり(直接染料)、色素の微粒子を繊維の間に入り込ませたりして(分散染料)染色する。

インディゴの場合、イオンを生じるような部位はなく、分子どうしが凝集しやすいため、水に対して不溶性である。このインディゴをうまく均一に繊維に吸着させるため、古来からの方法として建て染めが行われている。建て染めは、インディゴを還元して水溶性の化合物へと変換して染める方法である。この化合物が繊維に充分浸透した後、空気にさらすと、酸素酸化によりインディゴが生成し、繊維に吸着するので均一に染めることができる。

**問 2** インディゴをアルカリ水溶液中で還元すると水溶性の化合物(分子式  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ )が生成した。この化合物の分子構造式を描き、インディゴの青色からどのようにに変化するかを理由とともに述べなさい。また、なぜ水溶性になるのか説明しなさい。

### 3. インデノールおよびインドキシルの合成と染色実験

実験を始める前に試薬・器具をチェックすること。ないものはこの時点で監督者に申し出て補充すること。また、実験操作を確認し理解すること。

原則として、用意された溶液や TLC 板、綿布などは与えられた量の中で実験すること。もし配付の溶液や試薬がなくなった場合は監督者に申し出て、事情を説明すること。蒸留水は、実験室にタンクがある。必要に応じて補充すること。

観察に時間のかかる実験操作を行っている間に、他の実験操作を行ってもよい。時間を効率的に使い、結果のまとめや問への解答、考察への時間を確保して行うこと。

この実験で用いた溶液は全て 500 mL ビーカーに集め、最終的に指定された廃液タンクへ捨てること。

既に用意された溶液からピペットにてはかりとる際は、それぞれ別のピペットを用いること。溶液の希釈や攪拌に用いたピペットを再度用いる際は流水でよく洗ったのち、蒸留水を通し、水気なるべく切る（ただしピペットを振り回さないこと）。

本実験ではアルカリ溶液を扱う。溶液が手についた場合は直ちに流水でよく洗うこと。広範囲に渡って試薬が付着した場合は監督者に知らせること。

<試薬>

- ・ 溶液 1：酢酸インドキシルのエタノール溶液(0.02 mol L<sup>-1</sup>) 10 mL
- ・ 溶液 2：酢酸 N-メチルインドキシルのエタノール溶液(0.04 mol L<sup>-1</sup>) 10 mL
- ・ 0.4 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL
- ・ 0.4 mol L<sup>-1</sup> 炭酸ナトリウム水溶液 20 mL
- ・ 0.4 mol L<sup>-1</sup> 炭酸水素ナトリウム水溶液 20 mL
- ・ エタノール 20 mL
- ・ 蒸留水(洗浄瓶に入っている)
- ・ 展開溶媒(2:1 メタノール-水, 0.5 mL) (50 mL サンプル瓶に入っている)

<器具など>

- ピペット(1 mL, 0.25 mL 目盛) 10本
- キャピラリー管(5 μL) 10本
- 試験管 1本
- サンプル瓶(展開槽) 1個
- 試験管立て 1個
- ビーカー(500 mL, 廃液用) 1個
- ピンセット 1個
- 綿布 6枚
- サンプルチューブ(1.5 mL) 15本
- ラベルシート 1枚
- チューブスタンド 1個
- TLC板 10枚

### 実験 1 インデノールの合成と染色

タデアインの中にはインドキシル(図 3 中)に糖類が結合したものが含まれている。糖類が離れてインドキシルが生成した時、徐々に酸化されながら二量化(同じ化合物が二分子結合すること)を経てインドキシルが生成する。植物からインドキシル生成と同じ原理を応用して、2001 年、実験室レベルの簡便なインドキシル合成法が報告された(田上保博ら)。これは酢酸インドキシル(図 3 左)をアルカリで処理してインドキシルを生成させることで、天然色素の生成と同じく自然に酸化反応が進行し、不溶性のインドキシルが生成されるというものである。

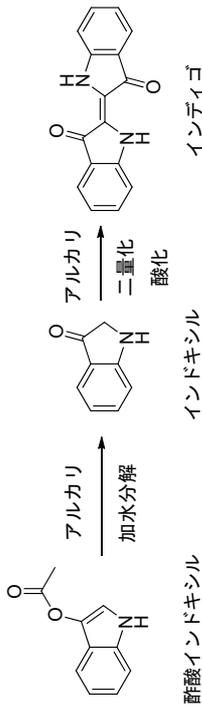


図 3

問 3 実験に先立ち、実験 1 の内容を読んでフローチャートを作成し、解答用紙に記入しなさい (フローチャートの例は解答欄参照のこと)。

#### 実験方法

- 溶液 1(酢酸インドキシルのエタノール溶液(0.02 mol L<sup>-1</sup>)) 3 mL を、1 mL ピペットを 3 回用いて試験管にはかり入れる。綿布 A、B を入れて浸し<sup>※1</sup>、続いて 0.4 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液 3 mL をピペットを用いてすばやく試験管にはかり入れる。この時を反応開始 0 分とする。  
<sup>※1</sup> 綿布は全て液に浸さず、引き上げやすいように試験管の口にかけて下側のみ浸すこと。
- すぐに(30 秒以内)綿布 A のみ取り出し、まず蒸留水を洗浄瓶からかけて色素とアルカリをある程度流し(廃液用ビーカーの上でかけること)、その後水道水でよく洗う。綿布を試験管立てにかけて綿布の色を観察しなさい。
- 反応溶液をときどき振り混ぜながら引き続き観察し、15 分後、綿布 B を取り出して ii) と同様の操作で染液を洗い、観察しなさい。
- 反応開始から 30 分後、新たな綿布 C を入れ、2 分間かるく振り混ぜたのち取り出して ii) と同様の操作で染液を洗い、観察しなさい。

問 4 上記の綿布 A~C を色見本と照らし合わせて色の濃さを 5 段階で表しなさい。最も濃い青色に染まった綿布について、何故そのような結果が得られたか他の綿布と比較し理由を述べなさい。

## 実験2 薄層クロマトグラフィーによる反応の追跡

クロマトグラフィーでは、各成分の分子の物理化学的性質（溶解度や吸着性など）の差異をたくみに利用して分離を行う。本実験で用いる薄層クロマトグラフィー（Thin Layer Chromatography: 以後 TLC と略す）では、オクタデシルシリカゲル（固定相）をガラス板の上に0.1~0.5 mmの厚さで塗布した TLC 板を用い、移動相（展開溶媒）にはメタノール:水 = 2:1 を用いる。図4の例を見てみよう。極性の低い固定相に極性の低い化合物 a および極性の高い化合物 b を塗布（スポット）する。固定相の下端を移動相に漬けると（図5左）、移動相が固定相にしみ込み、徐々に下から上へ移動する。この時、化合物 a は固定相に吸着しやすいため移動しにくいのに対し、化合物 b は固定相よりも移動相になじみやすいため、より高い位置まで移動する。同じ化合物は同じ速さで移動するので、a と b の混合物が塗布されても、それぞれの固有の速さで移動するので化合物毎に分離したスポットとなる。なお、このように TLC 板上を移動させること、展開させるといふ。

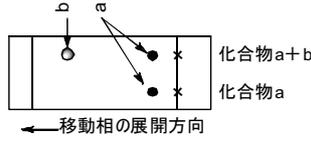


図4

分離された化合物が無色の場合、それを観察する方法として、蛍光塗料を塗った TLC 板を用いて、紫外線を照射して紫外線を吸収している有機化合物を影にして見せる方法や、目的の有機化合物と化学反応を起こして呈色する呈色薬に漬けたり噴霧したりする方法がある。

薄層クロマトグラフィーを利用して、実験1の反応を追跡してみよう。

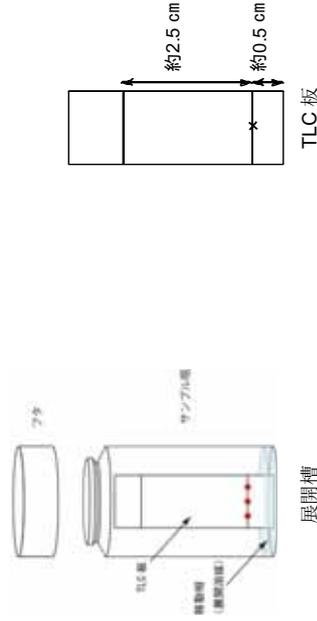


図5

## 実験方法

### 1) 薄層クロマトグラフィーの基本操作

- i) 溶液1(酢酸インドキシルのエタノール溶液)をビペットを用いて0.5 mL はかりとり、1.5 mL チューブに移す。ここへ0.4 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を0.5 mL はかり入れる(実験1の反応液を1/6の量だけ調製する)。
- ii) 展開槽<sup>※2</sup>の中に展開溶媒（メタノール:水 = 2:1）が入っていることを確認し、密閉したままにして溶媒蒸気で飽和しておく。(図5左)

※2 展開槽としては今回はサンプル瓶を使う。フタの周囲の隙間に液面を揺らさぬように注意すること。

- iii) ガラスの毛细管（キャピラリー）の下端を i) で調製した溶液につけ、毛细管現象を利用して吸い上げる（キャピラリーの目盛1つ分程の高さ）。そして、図5右に示した TLC 板の×印に軽く押しつけてスポットする。スポットは、下端より約0.5 cm<sup>※3</sup>の所に直径2~3 mm となるように注意して行うこと<sup>※4</sup>。

※3 図5右は原寸大の TLC 板スケッチとなっている。定規がない場合は TLC 板を図に重ねてスポットする位置や展開位置を確認せよ。

※4 ここで色のついた液のスポットの大きさを確かめ、うまくスポットできなかつた場合には別の位置にスポットするなどして練習すること。スポットした量が少いときは、乾かしたのち、スポットの上から重ねて再度スポットしてもよい（乾かさずに行うと、スポットが大きくなってしまいうで注意すること）。

- iv) スポットした TLC 板の上端をピンセットで挟んで展開層に入れ、フタをして展開させる。(図5左のようにスポットした部分を下にして展開させること。またこのとき、試料スポットが展開溶媒の液面より上部にあることを確認する。)

- v) 溶媒が TLC 板にしみ込み、スポット位置から2.5 cm のところまで昇ったところで(予め展開位置に鉛筆で印をしておくとき)、フタを外して TLC 板を取り出し展開を止める。充分乾燥（風乾）させる。色のついたスポットの位置を確認しておくこと。

### 2) 薄層クロマトグラフィーにおける原料(酢酸インドキシル)の検出

- 1) が薄層クロマトグラフィーの基本的な操作である。次は i) の操作のかわりに溶液1のみ(0.5 mL)をチューブにはかりとったものを用いて ii) ~ v) の操作を行いなさい。

問5 無色の酢酸インドキシルが TLC 上のどこまで移動したかを示したい。どうしたら見ることができるか考えて試しなさい<sup>※5</sup>。

※5 TLC板を溶液に漬ける必要がある場合は、廃液用の500 mLビーカーの上でTLCをピンセットで挟み、溶液をピペットで下からたらしながらガラス板からシリカゲルがはがれる場合があるので注意せよ。

得られたTLC板はレポート冊子の解答欄に貼付し、必要があれば観察事項を書いておくこと。

### 3) インデイゴ合成反応の追跡

vi) i)と同様に、溶液1を0.5 mLはかりとり、チューブに入れ。この時、図6のように、原料(溶液1)を左と中央に3つめスポットしておく(同じようにスポットしたTLC板を3枚用意しておく)。0.4 mol L<sup>-1</sup>水酸化ナトリウム水溶液を0.5 mLはかり入り入れて加える。この時を反応開始0分とし、またこの液を反応液とする。チューブのフタをして振り混ぜ※6、以下の追跡実験を行う。

※6 フタを外す時は溶液が飛び散らないように注意せよ。

vii) 反応開始から30秒後、15分後、30分後の反応液からiii)の手順で溶液をガラス毛細管にて吸い出し、vi)で用意した3枚のTLC板(30秒後、15分後、30分後の反応液について、それぞれ別のTLC板を使うこと)の中央と右にスポットする(図6)。スポットしたらすぐに展開槽に入れ、フタをして展開させる。図6のように原料を同じTLC板上で共に展開することで、反応液中に原料が含まれているかをわかりやすく観察できる。また、チューブに残った反応液の色の変化を観察しておくこと。

viii) v)と同様の操作で展開させたのち取り出して観察し、さらに問5で試した方法で原料のスポットを検出して解答欄に貼付しなさい。

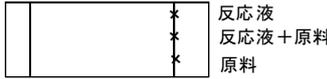
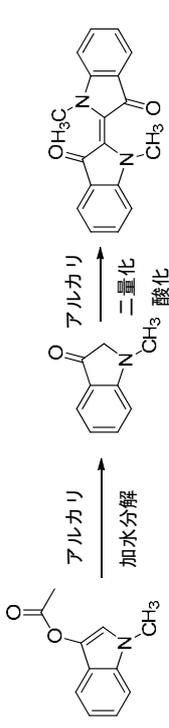


図6

### 実験3 インデイゴ類似体の合成と染色

酢酸N-メチルインドキシルは実験1、2で用いた酢酸インドキシルの窒素にメチル基(-CH<sub>3</sub>)が置換された化合物であり、これは図3と同じくアルカリ加水分解反応を経てN,N'-ジメチルインドイゴを生成すると考えられる(図7)。N,N'-ジメチルインドイゴは図1で説明したH字部分を有しており、インドイゴと同じく青色色素である。

まず、酢酸N-メチルインドキシルが実験1と同じ方法で青色色素を生成するかを試しなさい。



酢酸N-メチルインドキシル

N,N'-ジメチルインドイゴ

図7

### 実験方法

- i) 溶液2(酢酸N-メチルインドキシルのエタノール溶液(0.04 mol L<sup>-1</sup>))をピペットを用いて0.5 mLはかりとり、1.5 mLチューブに移す。
- ii) 同じチューブにピペットを用いてエタノール0.5 mLを加えてピペットで溶液を出し入れしてよく混ぜる。こうして実験1と同じ濃度の酢酸N-メチルインドキシル溶液(0.02 mol L<sup>-1</sup>)を調製する。
- iii) 調製した酢酸N-メチルインドキシル溶液からピペットにて0.5 mLはかりとり、新たな1.5 mLチューブへ移す。ここへ0.4 mol L<sup>-1</sup>水酸化ナトリウム水溶液を0.5 mLはかり入れて(この時を反応開始0分とする)溶液の変化を観察しなさい。
- iv) 実験2と同様にTLC板を用いて反応を追跡しなさい。

問7 反応溶液の色の変化とTLCの結果から、酢酸インドキシルと酢酸N-メチルインドキシルを原料に用いた反応の速さや生成物の種類を比べなさい。また、原料から色素生成までには加水分解反応、二量化反応、酸化反応の3段階を通る。それぞれの段階にはどのような反応条件が影響するか予想して答えなさい。

v) 問7の答えを踏まえて、用意された試薬を自由に組み合わせることにより、一番効率よく青色色素が生成する条件を探して綿布を青色に染めなさい。青色色素の確認方法としては、溶液の色と濃さの観察(色見本を活用)の他に、与えられた数のTLC板を用いて薄層クロマトグラフィーを行ってよい。また、染色効率については与えられた綿布を直接チューブに入れて染色実験を行ってよい。

**問8** どのような条件で反応を行ったのか、実際に試した反応条件とその結果をまとめなさい。

**問9** 反応条件の検討結果から、最も良い反応条件のチューブに綿布を入れて染色し、実験1の結果と比べなさい。最もよい反応条件を明記し、なぜ青色色素の生成に良い影響を及ぼしたのか考察しなさい。

実験1および3で染色した綿布は乾いた後セロハンテープで解答用紙に貼り付けて提出しなさい。

#### 4. 後片付け

後片付けの指示が出たら、以下の要領で後片付けをしなさい。

- ・使用した溶液を全て 500 mL ビーカーにまとめ、ビーカーから指定の廃液タンクへ廃棄する。
- ・試験管、ビーカー、サンプル瓶は洗剤を用いて洗浄後、まとめて机の上に置いておく。
- ・キャピラリーは指定されたガラス捨てに廃棄する。
- ・溶液の入った 20 mL ポリ瓶、1.5 mL チューブ、ピペットは指定の箱へ廃棄する。
- ・その他指示のないものは机の上に置いておく。

化学とは温故知新の学問であり、どんなに昔の知見も時代の中で反芻されながら、再び陽光を浴びる可能性を秘めている。ある時代には突破できない技術的な難関があっただけで、技術のブレイクスルーによって見直され、新しいステージで全く異なった性質が利用されたりするのである。今回の主題である染料の合成、しかもインディゴの合成は歴史が長く、皆さんの中には既に藍染めの体験をした方もいるかもしれない。今回は古くからあるインディゴの新しい合成法をとりあげ、多段階反応の素反応(加水分解、酸化、二量化)へ掘り下げて考察する問題とした。特にジメチルインディゴを今回の方法で合成している例はなく、みなさんはまさに世界で初めての反応に直面し、試行錯誤したはずである。染料の合成と染色という目に見える変化の楽しさと共に、ひとつの反応を詳しく追及する面白さを体験してもらえただろうか。

2010年は鈴木章先生、根岸英一先生のノーベル化学賞受賞に日本中が湧いた。彼らの開発したクロスカップリングは芳香族および複素環化合物の炭素-炭素結合を狙った位置で形成する夢のような反応である。但し、これがどれくらい「夢のよう」であるかは、ぜひ今回のような反応を知ってから実感してほしい。今回の二量化のように、化合物の構造によっては、レアメタルに頼らなくても、特段のトリックがなくても炭素-炭素結合形成反応は進行する。クロスカップリングは格段のお膳立てによって、人間が望む位置で化合物と化合物を結合させることができる、その点で魔法なのだ。化学者は化合物の構造を知り、性質を知ることによって魔法のように反応を操る。構造を見て性質(色の仕組み)を理解する今回の実験が、化学の魅力を知る足掛かりになれば幸いである。

## 全国高校化学グランプリ 2011

### 二次選考問題 解答例と解説

主催

「夢・化学 -21」委員会  
公益社団法人日本化学会

**問1** 色素は、発色にかかわる共役系が全て平面である場合が多い。図2に示した3つの分子のうち、平面ではない構造をとりうるものを選び、その理由を述べなさい。

<解答例>

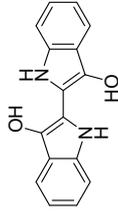


環構造である他の二つと異なり、必ずしも共役系が全て平面上にある必要がなく、ねじれた構造をとることができるため。

<解説>左の構造(ナフタレン)や右の構造(フラン)はいずれも環構造であり、ねじれた構造をとることができず、平面構造となる。中央の構造(オクタテトラエン)は他の二つと同様に共役系であるが、単結合周りに回転することができるため、共役した平面から歪むことができる。実際、長い共役系を持つ直鎖型分子は平面に乘らず、少しねじれた状態が最安定といわれている。

**問2** インディゴをアルカリ水溶液中で還元すると水溶性の化合物(分子式  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ )が生成した。この化合物の分子構造式を描き、インディゴの青色からどのように変化するかを理由とともに、述べなさい。また、なぜ水溶性になるのか説明しなさい。

<解答例>



インディゴの共役系は一つの平面上にあったが、還元によって中央の結合の周りに回転できるようになり、H字型発色団部分も変化するため、元の青色ではなくなる。実験で扱う酢酸インドキシルと発色団が似ているため、酢酸インドキシルの溶液と同様、無色に近いと予想できる。上の構造では元のインディゴから変化して水酸基が二つ生じているので、親水性になる。

<解説>還元した化合物をロイコ体という。還元されると二つのインドール骨格(上図の六員環と五員環一つずつからなる構造)をつなぐ結合が単結合になり、二つの環が一つの平面に乗らなくなる。結果として青色を示す原因であるH字型発色団が崩れ、無色となる。

ロイコ体になると水酸基が生じるが、これはフェノールと同様に解離しやすいため、アルカリ性溶液中ではナトリウム塩となり水に溶けるようになる。インディゴ自体は発色団どうしの強い相互作用( $sp^2$ 混成軌道が形成された結果生じる $\pi$ 電子どうしが引き合う作用)により凝集してしまいが、発色団が崩れることでこの強い相互作用が弱くなることも溶解性がよくなる要因である。

**問3** 実験に先立ち、実験1の内容を読んでフローチャートを作成し、解答用紙に記入しなさい(フローチャートの例は解答欄参照のこと)。

<解答例>:省略。

<解説>どの実験も予め流れを把握し、手際よく行うこと。フローチャートを各自作成すると順序の把握に役立つ。

**問4** 上記の綿布A-Cを色見本と照らし合わせて色の濃さを5段階で表しなさい。最も濃い青色に染まった綿布について、何故そのような結果が得られたか他の綿布と比較し理由を述べなさい。

<解答例>

綿布A:色見本青2~3

綿布B:色見本青3~4

綿布C:色見本青1~2

綿布Aを染める時は溶液がまだ青くなっておらず、インディゴが生成して吸着する前に、その原料の多くが洗い流されてしまう。Bの時には溶液が次第に青色になり、インディゴがよく布に吸着した。Cを入れる頃にはインディゴが沈殿し、布に吸着しなかった。

<解説>反応開始30秒でAを入れ、すぐに洗い流すと最後の酸化によって青色になる前に水溶性のロイコ体や反応中間体を水に流してしまう。それでも溶液から布を出した時にみるみる青くなる様子を見た人もいるかもしれない。反応開始15分後までには反応溶液中でロイコ体が多く生成し、インディゴへの酸化も起きている。綿布にも浸透して最もよく染まる。30分後に改めて布を入れる頃にはインディゴは沈殿になっており、布にうまく吸着せず粉が付着したような染め上がりになる。インディゴの建て染めは正に布Bのように水溶性のロイコ体を布に浸透させ、そのまま酸素酸化させることで不溶性のインディゴを均一に布に吸着させる方法である。

**問5** 無色の酢酸インドキシルがTLC上のどこまで移動したかを示したい。どうしたら見ることができると考えて試しなさい。

<解答例>酢酸インドキシルは水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって青いインディゴを生成させる。よってTLC上の酢酸インドキシルは、TLC板に水酸化ナトリウム水溶液をかけることによって発色させることができた。

**問6** 実験1では反応開始後30秒、15分、30分後のどこでインディゴ合成の最初の工程である加水分解反応が終了しているか? TLCの結果から考察しなさい。また、実験1と比べて反応液の色の変化が同様に起こったかを記録しなさい

< 解答例 >



30 秒後



15 分後



30 分後

左側で見られるスポットが、原料のものである。これと同じ高さのスポットは、中央では見られるが、右側では、30 秒後、15 分後、30 分後のいずれにおいても見られなかった。つまり、加水分解反応は反応開始 30 秒後には終了していたことがわかる。

反応液の変化: 実験 1 では反応開始 5 分後には濃青色になっていたが、実験 2 ではまた赤紫色であった。15 分後にはどちらも濃青色になっていた。

< 解説 > TLC を展開させたのち、問 5 で試したように水酸化ナトリウムをかけて原料のスポットを検出しよう。原料、原料 + 反応液、反応液の 3 スポットを並べて TLC 上で展開すると、開始 30 秒後に原料がすでにないことがわかる。原料と近い位置に別のスポットが見えることがあるが(解答例参照)、これは原料と同じく水酸化ナトリウム水溶液をかけることで青く発色するためインドキシルやロイコ体のような反応中間体であると言える。この中間体も反応開始 30 分後にはほとんど見えなくなり、インドイゴの沈殿がスポットした位置にたまって見える。この実験ではチューブのフタをして振り混ぜるという指示のみであるが、常に空気中の酸素と触れている実験 1 とは異なり、振り混ぜた後にフタを外すか、フタをしたままにしておくことによって、インドイゴ生成反応の速さが異なる。ここでもし反応が明らかに遅くなることに気が付き、酸素とよく触れあう必要性を感じたら、実験 3 でよい結果が得られるヒントを得ることができるだろう。

**問 7** 反応溶液の色の変化と TLC の結果から、酢酸インドキシルと酢酸 *N*-メチルインドキシルを原料に用いた反応の速さや生成物の種類を比べなさい。また、原料から色素生成までには加水分解反応、二量化反応、酸化反応の 3 段階を通る。それぞれの段階にはどのような反応条件が影響するか予想して答えなさい。

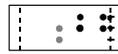
< 解答例 >



30 秒後



15 分後



30 分後

反応開始直後に反応液が黄緑色に変化してからは、あまり変化が見られなかった。TLC の経過観察を見ると、反応開始 30 秒後までに原料は消失し、黄色のスポットと青色のスポットが生成することがわかる。このことから、加水分解反応は酢酸インドキシルを用いた場合と同じくすぐに終了するが、ジメチル

ルインデイゴ(青色)の他に黄色の副生成物が得られることがわかった。

加水分解反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、攪拌速度、温度。

二量化反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、酸素濃度または酸素の反応溶液への溶解速度、攪拌速度、温度。

酸化反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、酸素濃度または酸素の反応溶液への溶解速度、攪拌速度、温度。

< 解説 > 青いジメチルインデイゴが生成すると予想して水酸化ナトリウム水溶液を加えてみて確かめたりした人も多いことだろう。酢酸インドキシルとよく似た構造にもかかわらず、酢酸 *N*-メチルインドキシルの場合は望む青色色素は少ししか生成せず、黄色の化合物の生成が優先する。黄色の生成物は反応経過を観察してもジメチルインデイゴに変化するわけではないので、反応中間体ではない。なお、反応溶液も黄緑色程度にしかな色が変化しないため、水酸化ナトリウム水溶液をかけることによって原料を TLC 上で検出するのも、やや難しいかもしれない。

各段階に影響する反応条件としては様々なものが考えられるが、とくに加水分解反応では、塩基の強さと濃度が重要である。二量化反応では、反応する物質の濃度がより大きく影響する。また、二量化反応も酸化を伴うことに注意が必要である(一つの C-C 結合が形成される際に、酸素 1/2 分子が消費され、水 1 分子が生成する)。二量化により生成したロイコ体の酸化反応にももちろん、酸素が必要である。酸素は空気から供給されるため、実験操作としては、攪拌などを行う必要がある。

**問 8** どのような条件で反応を行ったのか、実際に試した反応条件とその結果をまとめなさい。

< 解答例 > i) 加水分解の条件を変える：0.4 mol L<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液の代わりに炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いる。

炭酸ナトリウム：水酸化ナトリウムを用いた時よりも青みの強い緑色になった。

炭酸水素ナトリウム：反応溶液の色はほとんど変化しなかった。

ii) i) で結果の良かった 0.4 mol L<sup>-1</sup> 炭酸ナトリウム水溶液を用い、原料の濃度を変える。

0.04 mol L<sup>-1</sup> 酢酸 *N*-メチルインドキシルをそのまま用いる：より青みの強い緑色になった。

0.01 mol L<sup>-1</sup> 酢酸 *N*-メチルインドキシルを調製して用いる：ほとんど黄色になった。

iii) i, ii) で結果の良かった 0.04 mol L<sup>-1</sup> 酢酸 *N*-メチルインドキシルと 0.4 mol L<sup>-1</sup> 炭酸ナトリウム水溶液を用い、攪拌(振り混ぜ)の効果を見た。

炭酸ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜずに観察する：酸素に触れている部分のみ濃緑色に変化した。

炭酸ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜる：全体が濃緑色になった。

**問 9** 反応条件の検討結果から、最も良い反応条件のチューブに綿布を入れて染色し、実験 1 の結果と比べなさい。最もよい反応条件を明記し、なぜ青色色素の生成に良い影響を及ぼしたのか考察しなさい。< 解答例 > 実験 1 と比べると、黄色化合物の生成を完全に抑えられたいために色見本において青緑 2 ~ 3 の着色であった。但し、黄色化合物は水溶性が高いので水でほとんど洗い流すことができた。

0.04 mol L<sup>-1</sup> 酢酸 N-メチルピロリウム水溶液を用いてよく振り混ぜて反応させる条件が最も良い。塩基を弱くすることで加水分解が遅くなり、基質濃度を上げることによって主に二量化が促進され、攪拌することで主に二量化反応と酸化反応が促進されたものと考えられる。その結果、黄色の副生成物が減り、目的とするジメチルインディゴ（青色色素）が増えていることから、加水分解により生成した物質が二量化・酸化するまでに何らかの反応をすることで黄色の副生成物が生じるのを、加水分解の減速と二量化・酸化の加速により抑制することができ、青色色素が多く生成したと考えられる。

\*\*\*\*\*

皆さんはジメチルインディゴを生成させる最もよい条件に出会えたのだろうか。今回の実験は定性的な実験であり、色の染まり具合、TLC の変化いずれも精度よく測ることは難しく、化学実験としては曖昧に思えたかもしれない。しかし、有機合成反応ではこのような実験の観察が基盤にあり、観察事項から反応の性質や傾向を汲み取って、より効率的な反応を開発していくのである。これらの観察の先に、現代の技術を駆使した反応のモニタリング(液体クロマトグラフィー)による経過観察(など)や生成物の解析(核磁気共鳴、質量分析、X 線結晶構造解析による分子構造の決定)があり、これらの裏付けの上で反応の開発、反応の工業的利用へつながっていくのだ。今回の実験のような簡単な器具と設備でも反応を深く考察することはできる。考察した上で生み出される新しい発想で、化学の世界をもっと知り、これからも楽しんでいただきたい。

## 付録 B-1 第 43 回国際化学オリンピックトルコ大会実施記録

化学グランプリ・オリンピック委員会は、「全国高校化学グランプリ 2010」の成績優秀者 18 名及び日本化学会支部化学教育協議会から推薦を受けた者 1 名の計 19 名を、第 43 回国際化学オリンピックトルコ大会代表候補として認定した。平成 23 年 1 月 6 日には 19 名を対象に第 1 回選抜試験（筆記）を行い、うち成績上位者 9 名を「日本代表最終候補」とした。さらに同年 4 月 30 日（土）～5 月 2 日（月）に 9 名を対象とした最終選抜試験（筆記及び実験）を実施し、成績優秀であった 4 名を代表に決定し、次席の 2 名を次席生徒とした。代表 4 名は平成 23 年 7 月 9 日（土）～18 日（月）にトルコ（アンカラ）で行われた第 43 回国際化学オリンピックに参加し、金メダル 1 名、銀メダル 3 名の成績となった。

代表生徒（学年・学校名は平成 23 年 7 月の大会参加時点）

浦谷 浩輝（うらたに ひろき）	滋賀県立膳所高等学校	3 年	銀メダル
栗原 沙織（くりはら さおり）	北海道札幌西高等学校	3 年	銀メダル
齊藤 颯（さいとう はやて）	灘高等学校	3 年	銀メダル
副島 智大（そえじま ともひろ）	立教池袋高等学校	2 年	金メダル

引率者（5 名）

木原 伸浩	神奈川大学理学部教授	ヘッドメンター
中村 朝夫	芝浦工業大学工学部教授	メンター
山田 康洋	東京理科大学理学部教授	サイエンティフィックオブザーバー
金澤 豪	北海道札幌西高等学校教諭	サイエンティフィックオブザーバー

代表候補（代表 4 名を除き 18 名。学年・学校名は平成 22 年 9 月の代表候補選抜時点）

※は最終代表候補

大塚 貴裕（おおつか たかひろ）	筑波大学附属駒場高等学校	2 年
※笠浦 一海（かさうら かずみ）	開成中学校	3 年
※栗原 沙織（くりはら さおり）	北海道札幌西高等学校	1 年
呉本 達哉（くれもと たつや）	樹徳高等学校	1 年
重田 晃輝（しげた こうき）	広島学院高等学校	2 年
※世利 佳滉（せり よしひろ）	白陵高等学校	2 年
鶴岡 和幸（つるおか かずゆき）	開成高等学校	2 年
長野 玄（ながの げん）	灘高等学校	2 年
難波 翔一郎（なんば しょういちろう）	白陵高等学校	2 年
野田 和弘（のだ かずひろ）	広島学院高等学校	2 年
※羽田 英寛（はねだ ひでひろ）	福島県立福島高等学校	2 年
林 研太郎（はやし けんたろう）	灘高等学校	1 年
村岡 政哉（むらおか まさや）	愛知県立岡崎高等学校	2 年
村中 勇樹（むらなか ゆうき）	宮崎県立五ヶ瀬中等教育学校	1 年
※山本 英明（やまもと ひであき）	片山学園高等学校	1 年
劉 霊輝（りゅう れいき）	筑波大学附属駒場高等学校	1 年

## 学習訓練・選抜・派遣スケジュール

代表候補認定式	平成 21 年 9 月 26 日(土)	化学会館
代表候補選抜試験 (第 1 回目)	平成 22 年 1 月 6 日(水)	化学会館
準備問題配信 ※HP 公開	平成 22 年 1 月下旬～2 月上旬	
最終選抜合宿	平成 22 年 3 月 25 日(木)～27 日(土)	化学会館、武蔵大学、工学院大学
オリンピック代表 OBOG による第 42 回国際化学オリンピック日本大会代表生徒直接指導合宿	平成 22 年 4 月 24 日(土)・25 日(日)	日本化学工業協会
第 1 回実験訓練合宿	平成 22 年 5 月 29 日(土)・30 日(日)	徳島大学
第 2 回実験訓練合宿	平成 22 年 6 月 19 日(土)・20 日(日)	芝浦工業大学
壮行会	平成 22 年 7 月 17 日(土)	日本化学工業協会
直前合宿	平成 22 年 7 月 17 日(土)・18 日(日)	日本化学工業協会
化学オリンピック日本大会	平成 22 年 7 月 19 日(月)～28 日(水)	
文部科学省・経済産業省・内閣府表敬訪問	平成 22 年 7 月 28 日(水)	
参加報告会	平成 22 年 9 月 25 日(土)	化学会館

## 選抜・訓練

- ・ 学習用参考書による学習指導 (対象:代表候補 22 名)  
化学オリンピックシラバスの内容に基づき学習用参考書を選定し、代表候補 22 名に配布した。代表候補らには、これまでの大会問題を参照し、参考書に沿って学習を進めるよう指導した。
- ・ 代表候補選抜試験 (第 1 回目) (対象:代表候補 22 名)  
冬休み期間中である 1 月 6 日 (水) に、代表候補選抜試験 (第 1 回目) として 180 分間の筆記試験を行い、最終選抜に臨む最終代表候補 9 名を選出した。
- ・ 地域大学教員による学習指導 (対象:最終代表候補 9 名)  
第 1 回選抜試験で選出された最終代表候補 9 名に、学習支援者 (チューター) による直接指導を行った。学習支援者 (チューター) には、生徒が居住する地域の大学教員を指名した。
- ・ 準備問題による学習指導 (対象:最終代表候補 9 名)  
準備問題 (大会の予行問題で主催国が 1 月末に発表) による指導を行った。問題は日本語に全訳し、HP で公開した。最終代表候補からの質問は主にメーリングリストで受け付け、大学教員らが回答した。
- ・ 代表選抜合宿 (対象:最終代表候補 9 名 内 1 名欠席)

春休み期間中である3月25日～28日、3泊4日の日程で最終代表候補9名を対象とした代表選抜合宿を実施した。1日目、2日目に講義（含実験指導）を行い、3日目に筆記試験、4日目に実験試験を行った。4日目の試験終了後に選考を行い代表4名を決定した。

日 時	平成22年3月25日(木)～28日(日)	
会 場	化学会館、武蔵大学、工学院大学	
内 容	平成22年3月25日(木)	
	3月25日(木) 講義	
	12:00	集合 工学院大学
	12:10～15:00	講義(1) (内容:有機化学&物理化学)
	15:10～16:20	講義(2) (内容:ドキュメントライティング) 答案の書き方の指導
	16:20～17:00	講義(3)
	17:00～17:30	宿泊施設へ移動 (東急ステイ西新宿)、C/I
	17:30～19:00	夕食 (交流会)
	19:00	解散
	3月26日(金) 実験 (実験講義含む)	
	9:00	集合
	9:00～12:00	実験
	12:00～13:00	昼食 弁当
	13:00～16:00	実験
	16:00～16:20	片付け
	16:20～17:00	宿泊施設へ移動
	17:30～18:15	夕食 薬袋先生に依頼 (1/27 米澤先生 TEL)
	18:15～	自由時間
	3月27日(土) 選抜試験 (筆記)	
	9:10	集合 (日本化学会)
	9:10～10:10	講義(3) (内容:無機化学, 分析化学)
	10:20～11:20	講義(4) (内容:高分子化学, 生体物質の化学)
	11:20～12:00	昼食 弁当
	12:00～16:00	選抜試験
	16:00～	採点(202)
	16:00～	生徒自由時間
	3月28日(日) 選抜試験 (実験)	
	8:00	集合
	8:30～12:30	実験試験
	12:30～13:00	片付け
	13:00～14:00	昼食 弁当
	14:00	解散

- ・ オリンピック代表 OBOG による第42回国際化学オリンピック日本大会代表生徒直接指導合宿 (対象:代表4名)

代表4名を対象としたOBOGによる指導合宿を実施した。代表生徒から要望があった学習項目を、OB・OGが講義及び演習形式で指導した。また、OB・OGらは自らの経験に基づいて、代表生徒からの質問に回答し、助言を行った。

日 時	平成22年4月24日(土)・25日(日)	
会 場	日本化学工業協会	
内 容	4月24日(土)	
	13:00	集合
	13:30~16:30	講義(NMR 川崎、反応速度 中條)
	16:30~18:00	移動/チェックイン/
	18:00~	交流会
	4月25日(日)	
	9:00	集合
	9:00~14:45	講義(分光化学 廣井、化学熱力学・電気化学 田中、有機化学(官能基変換) 木原、分子軌道法 廣井)
	15:00	解散

・ 第1回実験訓練合宿(対象:代表4名)

代表生徒を対象とする以下の実験トレーニングを行った。実験準備や指導は徳島県の高等学校教員と徳島大学教員が中心になり行った。

日 時	平成22年5月29日(土)・30日(日)	
会 場	徳島大学	
内 容	基本操作の確認(器具・試薬の取り扱い等)、実験計画の立案、高度かつ長時間に及ぶ実験への対応、実験結果の理解・考察	
	5月29日(土)	
	12:00	集合・昼食
	13:00~16:00	実験訓練(有機)
	17:00~18:00	移動/チェックイン/
	18:00~	夕食/自由時間
	5月30日(日)	
	9:00~13:30	実験訓練(物化)
	13:30~14:00	片付け
	14:00~15:00	昼食・説明
	15:00~15:15	移動
	15:15	解散

・ 第2回実験訓練合宿(対象:代表4名)

日 時	平成22年6月19日(土)・20日(日)	
会 場	芝浦工業大学	
内 容	無機合成化学実験:亜鉛フェライト合成実験→有機合成化学との違いを感覚的に把握、有機反応実験:ヒドリド還元剤を使った反応の操作の注意点、TLC 精度向上、実験データ解析および報告書作成は合宿終了後の課題とした	

	6月19日(土)	
	12:00	集合(芝浦工業大学豊洲キャンパス)
	12:00~12:15	移動・説明(芝浦工業大学豊洲キャンパス)

12:15～17:00 実験実習（芝浦工業大学豊洲キャンパス）  
 17:10～18:00 移動  
 18:00～20:30 交流会（日本化学工業協会）  
 20:30 宿泊先へ移動・チェックイン

6月20日（日）

9:00 集合（芝浦工業大学豊洲キャンパス）  
 9:00～16:00 講義・準備問題演習，実験処理 16:00 解散（芝浦工業大学豊洲キャンパス）

## 派遣

### 壮行会

化学オリンピック日本大会開会の前々日にあたる7月17日（土）に壮行会を実施した。委員、関係者ら多数が集まり、代表生徒4名へ激励の言葉を贈った。

日 時 平成22年7月17日（土）  
 場 所 日本化学工業協会  
 式次第 13:30～13:35 開会宣言、出席者紹介  
 13:35～13:40 主催者挨拶  
 13:40～13:50 ご来賓挨拶  
 13:50～13:55 「国際化学オリンピック」概要説明（中村委員長）  
 13:55～14:10 派遣生徒への花束・国旗贈呈  
 14:10～14:15 派遣生徒より決意表明  
 14:15～14:25 記念撮影  
 14:25 壮行会終了

出席者 日本代表生徒4名、引率者3名

### 来賓

川端 和明 文部科学省科学技術・学術政策局基盤政策課長  
 高田 修三 経済産業省製造産業局化学課長

### 主催者

西出 徹雄 日本化学工業協会専務理事  
 下井 守 日本化学会化学教育協議会議長  
 中村 洋介 化学グランプリ・オリンピック委員会委員長

### 司会

荒井 恵里子 第41回国際化学オリンピックイギリス大会サイエンティフィック・オブザーバー

## 国際化学オリンピック日本大会

### 大会概要

開催地 日本・東京  
 開催期間 平成22年7月19日（土）～28日（月）  
 参加国・地域 68ヶ国・地域  
 参加人数（生徒数） 267名

## 付録B-2 第43回国際化学オリンピックトルコ大会参加レポート

### はじめに

国際化学オリンピックは世界中から高校生が集まって化学の力を競いあう国際大会である。1968年のハンガリー、チェコスロバキア（当時）、ポーランドの3国による第1回大会から毎年開催されており、日本は2003年にアテネで開催された第35回大会から参加している。2011年はトルコが開催国となり、70の国・地域から273名の高校生（4人/国・地域を上限とする）が集まり、7月9日から18日までの10日間にわたりコンテストが行なわれた。今年は、浦谷浩輝（滋賀県立膳所高等学校3年）、栗原沙織さん（北海道札幌西高等学校3年）、齊藤 颯君（灘高等学校3年）、副島智大君（立教池袋高等学校）の4人が参加し、副島君が金メダル、浦谷君、栗原さん、齊藤君が銀メダルを受賞した。

### 派遣が決まるまで

代表の候補者となったのは、2010年の全国高校化学グランプリで優秀な成績を挙げた中学3年生から高校1、2年生と日本化学会の支部から推薦された計19人である。候補者は、大学教養レベルの化学の教科書による個人学習を行い、2011年1月6日の化学会館での第一次選抜試験に臨んだ。ここで最終代表候補生徒9名が選抜された。

1月下旬になると、国際化学オリンピック運営委員会から「準備問題」が出され、それが翻訳され、これによる学習が行われた。準備問題は当年本大会の問題を解くに当たって必要な高度な化学概念を含む練習問題のようなもので、理論30題、実験7題の計37題が出題された。震災の影響もあり、最終代表候補者の合宿は4月30日～5月2日に掛けて徳島大学で行われた。合宿では、集中講義・実験講義を行ったあと、筆記と実験実技による選抜試験を経て、派遣する4人の代表者を決定した。また今年から2名の次席生徒を選出し、代表生徒と同じく訓練を受けさせることとした。代表生徒にはその後、国際化学オリンピック参加生徒OB・OGとの合宿や鳥取大学および工学院大学での強化訓練合宿、オリンピック直前合宿などで強化・訓練が施された。

### 開会式まで

7月7日に化学会館で壮行会が開催された。来賓の皆様からの挨拶をいただき、代表生徒たちは緊張しているようであった。7月8日にはトルコに向けて成田を飛び立った。トルコにはイスタンブール経由で16時間の長丁場となった。トルコ到着後はホテルに一泊し、7月10日の開会式に参加した。



## 閉会式まで

開会式以後は生徒とメンターらは別行動となるため、一覧表にまとめたのでご覧いただきたい。

			生徒	メンター、ゲスト
1日目	7月9日 (土)	終日	代表団到着、登録	
2日目	7月10日 (日)	午前	開会式	
		午後	自由時間	実験試験会場査察
		夜	ウェルカムパーティー	第1回 審査会議
3日目	7月11日 (月)	午前	エクスカーション	実験問題翻訳
		午後		
		夜	実験試験の注意説明会	エクスカーション
4日目	7月12日 (火)	午前	実験試験	エクスカーション
		午後	エクスカーション	出題者との会議
		夜		第2回 審査会議
5日目	7月13日 (水)	終日	エクスカーション	筆記問題翻訳
6日目	7月14日 (木)	午前	筆記試験	エクスカーション
		午後	再会パーティー	
		夜	屋外パーティー、ロックコンサート	採点、第3回 審査会議
7日目	7月15日 (金)	終日	エクスカーション	エクスカーション
8日目	7月16日 (土)	午前		採点、採点調整
		午後		
		夜	第4回 審査会議	
9日目	7月17日 (日)	午前	自由時間	
		午後	閉会式	
		夜	さよならパーティー	
10日目	7月18日 (月)		代表団帰国	

## 生徒の交流

国際化学オリンピックでは、試験だけではなくエキスカージョンやスポーツ大会など、様々な催しを通じて各国の生徒との交流を深めることにも大きな意義がある。今回は、生徒自ら趣向を凝らして参加した。代表生徒の一人、栗原さんが中心となり各自の好きな化合物を取り入れた名刺を作成し、生徒間の交流に活用していた。大変好評だったようで、10月1日の報告会やメディア取材での話題となっていた。国際交流は大会が終わった後も、FACEBOOKなどのWEBを通じて活発に続いているようである。



## 付録 B-3 報道記事リスト（高校化学オリンピック）

### 新聞・雑誌 掲載一覧

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
1	4月21日	教育新聞	教育新聞社	世界化学年
2	4月22日	化学工業日報	化学工業日報社	日本の化学の未来を考える会
3	4月29日	科学新聞	科学新聞社	
4	4月29日	共同通信	共同通信社	
5	4月30日	朝日新聞（徳島版）	朝日新聞社	選抜合宿
6	4月30日	北日本新聞	北日本新聞社	
7	4月30日	徳島新聞	徳島新聞社	
8	4月30日	富山新聞	富山新聞社	
9	4月30日	福島民友	福島民友新聞社	
10	5月1日	化学経済【5月号】	化学工業日報社	世界化学年
11	5月2日	読売新聞（徳島版）	読売新聞社	選抜合宿
12	5月5日	教育新聞	教育新聞社	日本の化学の未来を考える会
13	5月9日	共同通信	共同通信社	トルコ大会代表決定
14	5月10日	秋田魁新報	秋田魁新報社	トルコ大会代表決定
15	5月10日	化学工業日報	化学工業日報社	
16	5月10日	京都新聞	京都新聞社	
17	5月10日	神戸新聞	神戸新聞社	
18	5月10日	産経新聞（大阪版）	産業経済新聞社	
19	5月10日	静岡新聞	静岡新聞社	
20	5月10日	中日新聞	中日新聞社	
21	5月10日	富山新聞	富山新聞社	
22	5月10日	新潟日報	新潟日報社	
23	5月10日	日本経済新聞（札幌版）	日本経済新聞社	
24	5月10日	日本経済新聞（東京版）	日本経済新聞社	
25	5月10日	日本経済新聞（名古屋版）	日本経済新聞社	
26	5月10日	日本経済新聞（大阪版）	日本経済新聞社	
27	5月10日	日本経済新聞（北九州版）	日本経済新聞社	
28	5月10日	福島民友	福島民友新聞社	
29	5月10日	福島民報	福島民報社	
30	5月10日	北海道新聞	北海道新聞社	
31	5月10日	毎日新聞-夕刊（東京版）	毎日新聞社	
32	5月10日	毎日新聞-夕刊（名古屋版）	毎日新聞社	
33	5月10日	毎日新聞-夕刊（大阪版）	毎日新聞社	
34	5月10日	毎日新聞-夕刊（北九州版）	毎日新聞社	

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
35	5月10日	南日本新聞（鹿児島版）	南日本新聞社	トルコ大会代表決定
36	5月10日	産経新聞（徳島版）	産業経済新聞社	選抜合宿
37	5月11日	毎日新聞（札幌版）	毎日新聞社	トルコ大会代表決定
38	5月12日	中部経済新聞	中部経済新聞社	トルコ大会代表決定
39	5月18日	毎日新聞（札幌版）	毎日新聞社	※北海道代表：栗原さんクローズアップ
40	5月19日	化学工業日報	化学工業日報社	東北枠選考試験実施
41	5月20日	科学新聞	科学新聞社	トルコ大会代表決定
42	5月22日	日本海新聞（鳥取版）	新日本海新聞社	トルコ大会代表 鳥取大で合宿
43	5月22日	読売新聞（鳥取版）	読売新聞社	
44	5月23日	教育新聞	教育新聞社	日本代表 合宿で特別指導
45	5月26日	教育新聞	教育新聞社	「がんばろう、東北」枠選考試験実施
46	6月1日	化学経済【6月号】	化学工業日報社	「がんばろう、東北」代表選考で特別枠
47	6月1日	化学経済【6月号】	化学工業日報社	トップ教育と生活に根差した化学教育の両立
48	6月6日	教育家庭新聞	教育家庭新聞社	代表選考に東北特別枠
49	6月13日	共同通信	共同通信社	全7教科 期待の31人
50	6月14日	神戸新聞	神戸新聞社	国際科学五輪の代表決定
51	6月14日	読売新聞（札幌版）	読売新聞社	
52	6月14日	読売新聞（東京版）	読売新聞社	
53	6月14日	読売新聞（名古屋版）	読売新聞社	
54	6月14日	読売新聞（北九州版）	読売新聞社	
55	6月14日	読売新聞（大阪版）	読売新聞社	被災地から科学五輪へ
56	6月15日	化学工業日報	化学工業日報社	国際科学五輪：化学は7月にトルコで開催
57	6月17日	新潟日報	新潟日報社	県化学インターハイ開催
58	6月18日	新潟日報	新潟日報社	新潟から世界目指す人材を育成
59	6月24日	科学新聞	科学新聞社	科学五輪の代表出そろ
60	6月27日	産経新聞（滋賀版）	産業経済新聞社	国際化学五輪 膳所高、浦谷さん参加
61	6月27日	石油化学新聞	石油化学新聞社	化学の“夢”を世界に
62	7月4日	教育家庭新聞	教育家庭新聞社	金メダルをめざせ 科学五輪の代表決定
63	7月8日	京都新聞	京都新聞社	国際化学五輪へ 京滋の2高校生挑む
64	7月8日	夕刊三重	夕刊三重新聞社	国際化学オリンピック
65	7月9日	河北新報	河北新報社	「東北特別枠」設け選考
66	7月11日	石油化学新聞	石油化学新聞社	国際化学五輪 トルコ大会開幕
67	7月11日	化学工業日報	化学工業日報社	トルコ大会 高校生4人が挑戦

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
68	7月14日	共同通信	共同通信社	「科学の甲子園」開催へ 根岸氏が高校生にエール
69	7月15日	熊本日日新聞	熊本日日新聞社	「科学の甲子園」開催へ
70	7月15日	千葉日報	千葉日报社	
71	7月15日	福島民友	福島民友新聞社	科学の甲子園 来年3月開催
72	7月15日	山口新聞	山口新聞社	「科学の甲子園」に挑め 来春に初開催
73	7月18日	共同通信	共同通信社	化学五輪で金1人、銀3人 日本代表の高校生
74	7月19日	秋田魁新報	秋田魁新報社	日本代表の高校生 化学五輪は金1人3人が銀を獲得
75	7月19日	朝日新聞（札幌版）	朝日新聞社	国際化学五輪 副島さんが金
76	7月19日	朝日新聞（東京版）	朝日新聞社	
77	7月19日	朝日新聞（名古屋版）	朝日新聞社	
78	7月19日	朝日新聞（大阪版）	朝日新聞社	化学でも世界一 国際五輪 日本の高校生
79	7月19日	朝日新聞（北九州版）	朝日新聞社	化学五輪、高2が金
80	7月19日	伊勢新聞	伊勢新聞社	化学五輪 金1人、銀3人 日本代表の高校生
81	7月19日	茨城新聞	茨城新聞社	国際化学五輪 金1銀3受賞
82	7月19日	岩手日報	岩手日报社	日本の高校生ら「五輪」で好成績 化学金1、銀3
83	7月19日	愛媛新聞	愛媛新聞社	なでしこに負けないぞ 日本金1人、銀3人 化学五輪 高校生奮闘
84	7月19日	大分合同新聞	大分合同新聞社	化学五輪で金1、銀3
85	7月19日	岡山日日新聞	岡山日日新聞社	国際化学五輪 金1人、銀3人 日本
86	7月19日	沖縄タイムス	沖縄タイムス社	日本の高校生ら「頭脳の五輪」で快挙 化学は金1銀3
87	7月19日	神奈川新聞	神奈川新聞社	化学五輪で金1銀3
88	7月19日	上毛新聞	上毛新聞社	物理・化学オリンピック 日本代表金4、銀5
89	7月19日	北國新聞	北國新聞社	高校化学日本一目指し一次選考
90	7月19日	北國新聞	北國新聞社	化学五輪で金1人
91	7月19日	北日本新聞	北日本新聞社	化学五輪は金1・銀3
92	7月19日	岐阜新聞	岐阜新聞社	化学は金1人、銀3人
93	7月19日	京都新聞	京都新聞社	灘高 京の斉藤さん銀
94	7月19日	釧路新聞	釧路新聞社	化学五輪、日本は金1銀3
95	7月19日	高知新聞	高知新聞社	来年3月「科学の甲子園」 科技機構が球場近くで

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
96	7月19日	神戸新聞	神戸新聞社	化学五輪、灘高の斉藤さん「銀」
97	7月19日	サンケイスポーツ	産業経済新聞社	化学五輪で金1人
98	7月19日	SANKEI EXPRESS (東京版)	産業経済新聞社	国際化学五輪で金1人、銀3人
99	7月19日	SANKEI EXPRESS (大阪版)	産業経済新聞社	
100	7月19日	産経新聞 (東京版)	産業経済新聞社	国際化学五輪で日本 金1、銀3
101	7月19日	産経新聞 (大阪版)	産業経済新聞社	3日連続 高校生“誉れ”化学五輪 金1銀3
102	7月19日	山陽新聞 (岡山版)	山陽新聞社	化学五輪で日本代表金1人、銀3人
103	7月19日	静岡新聞	静岡新聞社	国際化学五輪 金1人銀3人
104	7月19日	信濃毎日新聞	信濃毎日新聞社	化学五輪 日本「金」1「銀」3 高校生 2人は2年連続受賞
105	7月19日	日本海新聞 (鳥取版)	新日本海新聞社	化学五輪は金1人銀3人
106	7月19日	世界日報	世界日报社	化学五輪、日本は金1銀3 2人が2年連続メダル
107	7月19日	東京新聞	中日新聞社	化学五輪で高2「金」
108	7月19日	日刊県民福井	中日新聞社	化学五輪で金1・銀3 日本代表の 高校生
109	7月19日	中日新聞	中日新聞社	化学五輪で金1銀3
110	7月19日	中部経済新聞	中部経済新聞社	化学・物理五輪 メダルラッシュ
111	7月19日	千葉日報	千葉日报社	国際化学五輪で金1人、銀3人
112	7月19日	デーリー東北	デーリー東北新聞社	日本代表の高校生
113	7月19日	東奥日報	東奥日报社	化学五輪でも金1人
114	7月19日	徳島新聞	徳島新聞社	化学・物理五輪で金4人
115	7月19日	苫小牧民報	苫小牧民報社	国際化学五輪 札幌・栗原さん「銀」
116	7月19日	富山新聞	富山新聞社	化学五輪で金1人銀3人 日本代表の 高校生受賞
117	7月19日	奈良新聞	奈良新聞社	
118	7月19日	新潟日報	新潟日报社	世界で光る 日本の高校生 化学五輪 金1人、銀3人
119	7月19日	しんぶん 赤旗	日本共産党	高2 副島さん金 化学五輪 銀メダルは3人
120	7月19日	日本経済新聞 (札幌版)	日本経済新聞社	化学五輪、金1人銀3人
121	7月19日	日本経済新聞 (東京版)	日本経済新聞社	
122	7月19日	日本経済新聞 (名古屋版)	日本経済新聞社	
123	7月19日	日本経済新聞 (大阪版)	日本経済新聞社	
124	7月19日	日本経済新聞 (北九州版)	日本経済新聞社	
125	7月19日	函館新聞	函館新聞社	札幌・栗原さん「銀」 国際化学五輪
126	7月19日	東愛知新聞 (豊橋版)	東愛知新聞社	化学五輪、立教池袋高生が金メダル

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
127	7月19日	福井新聞	福井新聞社	化学五輪も金1と銀3 連続受賞2人
128	7月19日	福島民友	福島民友新聞社	化学五輪で「金」1「銀」3 日本代表
129	7月19日	福島民報	福島民報社	高校生が挑戦 国際化学五輪 日本、 金1人銀3人 トルコ
130	7月19日	道新スポーツ	北海道新聞社	化学五輪で金1人
131	7月19日	北海道新聞	北海道新聞社	札幌西高・栗原さん銀 国際化学五輪 昨年生物で金
132	7月19日	毎日新聞（札幌版）	毎日新聞社	化学五輪で金1、銀3
133	7月19日	毎日新聞（東京版）	毎日新聞社	
134	7月19日	毎日新聞（名古屋版）	毎日新聞社	
135	7月19日	毎日新聞（大阪版）	毎日新聞社	
136	7月19日	毎日新聞（北九州版）	毎日新聞社	
137	7月19日	南日本新聞	南日本新聞社	国際化学五輪 金1人銀3人 日本代表 高校生
138	7月19日	宮崎日日新聞	宮崎日日新聞社	日本高校生も世界席卷 金1人銀3人 化学五輪
139	7月19日	室蘭民報	室蘭民報社	化学では札幌西 栗原さん銀獲得
140	7月19日	山形新聞	山形新聞社	化学五輪は金1人
141	7月19日	山口新聞	山口新聞社	化学で金1、銀3
142	7月19日	読売新聞（札幌版）	読売新聞社	国際化学五輪 札幌・栗原さん「銀」
143	7月19日	読売新聞（東京版）	読売新聞社	化学五輪 金1人銀3人
144	7月19日	読売新聞（名古屋版）	読売新聞社	
145	7月19日	読売新聞（大阪版）	読売新聞社	
146	7月19日	読売新聞（北九州版）	読売新聞社	化学五輪は1人が「金」
147	7月19日	琉球新報	琉球新報社	科学の世界舞台 高校生ら活躍
148	7月19日	河北新報	河北新報社	日本は金1銀3 トルコ・化学五輪
149	7月19日	大阪日日新聞	新日本海新聞社	化学五輪は金1人銀3人
150	7月20日	化学工業日報	化学工業日報社	日本代表全員メダル トルコ化学五輪
151	7月20日	紀伊民報	紀伊民報社	化学五輪で金1人、銀3人 日本代表の 高校生
152	7月20日	THE JAPAN TIMES（東京版）	ジャパントイムズ	Four win medals in Chemistry Olympiad （化学五輪で4人がメダル受賞）
153	7月20日	THE JAPAN TIMES（大阪版）	ジャパントイムズ	
154	7月20日	東京スポーツ	東京スポーツ新聞社	化学五輪
155	7月20日	大阪スポーツ	東京スポーツ新聞社	
156	7月20日	毎日小学生新聞	毎日新聞社	国際化学・生物学 五輪で日本好成績
157	7月25日	アエラ【8/1号】	朝日新聞社	なでしこだけじゃない、ニッポンの実力 理科離れとは言わせない

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
158	7月25日	化学工業日報	化学工業日報社	精留塔(代表、入試にインセンティブを)
159	7月27日	函館新聞	函館新聞社	はこだて国際科学祭イベントで 栗原さん 化学五輪参加体験報告
160	7月29日	科学新聞	科学新聞社	国際科学五輪で日本好成绩
161	7月30日	山梨日日新聞	山梨日日新聞社	化学五輪は金1と銀3
162	8月1日	化学経済【8月号】	化学工業日報社	今こそ化学人材のなでしこジャパン 育成を!
163	8月1日	教育家庭新聞	教育家庭新聞社	国際化学オリンピック 金1名 銀3名
164	8月1日	北海道新聞	北海道新聞社	科学研究の成果を発表 *函館でサイエンストーク
165	8月2日	毎日新聞(札幌版)	毎日新聞社	若者たちのメダルは希望の光
166	8月2日	毎日新聞(東京版)	毎日新聞社	
167	8月2日	毎日新聞(名古屋版)	毎日新聞社	
168	8月2日	毎日新聞(大阪版)	毎日新聞社	
169	8月2日	毎日新聞(北九州版)	毎日新聞社	
170	8月3日	全私学新聞	全私学新聞運営 委員会	第43回国際化学オリンピックで奮闘 日本は金1、銀3メダル獲得
171	8月3日	読売新聞(滋賀版)	読売新聞社	国際化学オリンピック 浦谷さん(膳所 高3年)「銀」を報告
172	8月12日	函館新聞	函館新聞社	国際化学オリンピック「銀」栗原さんに 聞く 未知の発見に喜び
173	8月22日	山形新聞	山形新聞社	化学の難問に挑む 国際五輪「がんばろ う、東北枠」選考試験
174	8月22日	朝日新聞(山形版)	朝日新聞社	化学五輪目指し「東北枠」の試験
175	8月22日	読売新聞(山形版)	読売新聞社	国際化学五輪の選考会 高校生ら 「がんばろう、東北」枠巡り
176	8月22日	産経新聞(京都版)	産業経済新聞社	将来の夢は研究者 斉藤颯さん
177	8月23日	産経新聞-夕刊(大阪版)	産業経済新聞社	“金の頭脳”争奪参戦 阪大、科学五輪 出場者 25年度から入試筆記免除
178	8月26日	日本経済新聞-夕刊(大阪 版)	日本経済新聞社	国際化学オリンピックで日本の高校生 が活躍
179	9月1日	化学工業日報	化学工業日報社	化学五輪の経験踏まえ理科教育でパネ ル討議
180	9月3日	東京新聞	中日新聞社	この人 国際化学五輪で銀メダルを 獲得した 浦谷浩輝君
181	9月5日	教育家庭新聞	教育家庭新聞社	金メダル10個獲得 実技課目に課題
182	9月9日	中日新聞(名古屋版)	中日新聞社	この人 国際化学五輪で銀メダルを 獲得した 浦谷浩輝君
183	9月9日	北陸中日新聞(金沢版)	中日新聞社	

No.	掲載日	媒体名	媒体社名	内容
184	9月19日	教育新聞	教育新聞社	理科教育に広がりをも 国際化学五輪から見た課題 関係者らがパネルで言及
185	9月26日	日本教育新聞	日本教育新聞社	“世界基準”の理科教育とは～国際化学オリンピック 関係者が意見交換～
186	10月3日	デーリー東北	デーリー東北新聞社	目指せ国際化学五輪日本代表 中村君（八戸高専）候補入り
187	10月4日	岩手日報	岩手日報社	つかめ化学五輪切符 盛岡一高 島岡君 日本代表候補に選抜
188	10月4日	読売新聞（茨城版）	読売新聞社	化学GP 水戸一高生が銅 大学入試 超える難問 2度目の挑戦「さらに上を」
189	10月10日	日刊工業新聞（東京版）	日刊工業新聞社	「夢・化学-21」委など 化学五輪代表候補27人選抜
190	10月10日	日刊工業新聞（大阪版）	日刊工業新聞社	
191	10月10日	日本教育新聞	日本教育新聞社	化学五輪「がんばろう、東北」枠 5人選出
192	10月14日	朝日新聞（岩手版）	朝日新聞社	盛岡一高2年の島岡君 「東北枠」候補生に
193	11月7日	米澤新聞	米澤新聞社	国際化学オリンピック「がんばろう、東北」枠 代表候補生徒5人を選出

2011年4月1日から11月7日掲載分まで

## Web 掲載一覧

No.	掲載日	媒体名	内容
1	4月29日	47NEWS	選抜合宿
2	4月29日	Net Nihonkai	
3	5月9日	スポーツニッポン(Annex)	トルコ大会代表決定
4	5月9日	日本経済新聞	
5	5月10日	毎日新聞	
6	5月10日	毎日新聞（東京夕刊）	
7	5月17日	山形新聞	東北枠
8	5月18日	毎日新聞（北海道）	※北海道代表：栗原さんクローズアップ
9	5月26日	鳥取大学HP	鳥取大合宿
10	5月31日	EiKOH まなび倶楽部	強化訓練
11	6月13日	サーチナ	高校科学五輪の代表決定
12	6月27日	msn産経ニュース[地方]	国際化学五輪 膳所高、浦谷さん参加 滋賀
13	7月7日	ケムネット東京	トルコ大会 日本代表壮行会開く
14	7月15日	日本経済新聞	「科学の甲子園」開催へ 筆記試験・実験など競う

No.	掲載日	媒体名	内容
15	7月18日	asahi.com	国際化学五輪で日本の高2が金獲得 銀に3人 トルコ
16	7月18日	goo ニュース	
17	7月18日	Crowsnest	
18	7月18日	ワールドワークス	
19	7月18日	時事ドットコム	化学五輪、日本は金1銀3=2人が2年連続メダル
20	7月18日	Yahoo!JAPAN ニュース	
21	7月18日	@nifty ニュース	
22	7月18日	livedoor ニュース	
23	7月18日	Infoseek 楽天ニュース	
24	7月18日	BIGLOBE ニュース	
25	7月18日	日本経済新聞	化学五輪で金1人、銀3人 日本代表の高校生
26	7月18日	デイリースポーツ	
27	7月18日	東京新聞 TOKYO Web	
28	7月18日	Kahoku Online Network	
29	7月18日	さきがけ on the Web	
30	7月18日	Web 東奥・ニュース	
31	7月18日	岩手日報	
32	7月18日	山形新聞	
33	7月18日	福島民報	
34	7月18日	茨城新聞ニュース	
35	7月18日	山梨日日新聞	
36	7月18日	神戸新聞 NEWS	
37	7月18日	福井新聞	
38	7月18日	西日本新聞	
39	7月18日	徳島新聞 Web	
40	7月18日	愛媛新聞社	
41	7月18日	日本海新聞 Net Nihonkai	
42	7月18日	四国ニュース	
43	7月18日	長崎新聞	
44	7月18日	MIYANICHI e PRESS	
45	7月18日	くまにちコム	
46	7月18日	沖縄タイムス	
47	7月18日	琉球新報	
48	7月18日	47NEWS	
49	7月18日	goo ニュース	
50	7月18日	Infoseek 楽天ニュース	
51	7月18日	ドリルスピン	

No.	掲載日	媒体名	内容
52	7月18日	YOMIURI ONLINE	国際化学五輪、日本は「金」1人「銀」3人
53	7月18日	Yahoo!JAPAN ニュース	
54	7月18日	@nifty ニュース	
55	7月18日	BIGLOBE ニュース	
56	7月18日	ロイター通信	化学五輪で金1人、銀3人
57	7月18日	@nifty ニュース	
58	7月18日	北日本新聞ウェブ[webun]	
59	7月18日	swissinfo	
60	7月18日	毎日 jp	国際化学：日本は金1、銀3
61	7月18日	mammo. tv	国際化学オリンピックで金1人、銀3人 日本代表の高校生
62	7月18日	International Business Times	日本代表の高2、国際化学五輪で金メダルにー 他3人も銀メダルに
63	7月18日	サーチナ	日本代表の高校生、化学五輪で金1人、銀3人
64	7月18日	トルコ旅行とトルコ語会話	国際化学オリンピック参加生徒の成績について
65	7月19日	Science Portal	国際生物学、物理、化学オリンピックで全員金、銀メダル
66	7月19日	教育・文化ニュース	化学五輪、日本は金1銀3=2人が2年連続メダル
67	7月20日	Resemom	生物・物理・化学の国際オリンピックで日本全員メダル獲得
68	7月24日	AERA-net. jp	なでしこだけじゃない、ニッポンの実力 理科離れとは言わせない
69	7月28日	サーチナ	日本代表の高2、国際化学五輪で金メダルにー 他3人も銀メダルに
70	8月9日	Resemom	金10・銀11・銅2の快挙・・・国際科学オリンピック2011 成果発表会
71	8月9日	@nifty ニュース	
72	8月9日	excite ニュース	
73	8月17日	Nikkei Online	高校生の熱い戦い、科学でも国際五輪代表競う
74	8月21日	山形新聞	国際化学五輪目指し難問に挑む 東北枠、山形で選考試験
75	8月22日	msn 産経ニュース[地方]	化学五輪メダル 灘高の斉藤颯さん、京都市教育長から表彰
76	8月23日	msn 産経ニュース[ライフ]	“金の卵”争奪、阪大も参戦 科学五輪出場者は入試面接のみ、 授業料ゼロ
77	10月4日	岩手日報	化学五輪の日本代表候補に選抜 盛岡一高・島岡君
78	10月14日	asahi.com[MY TOWN 岩手]	高校生国際化学五輪「東北枠」候補に 盛岡一高の島岡君
79	10月15日	asahi.com[教育]	

2011年4月1日から11月7日掲載分まで

Name:

Code:

Name: Code:

## 解答にあたって

- それぞれの解答用紙の上部の所定の欄に名前と受験番号を記入すること。
- この試験は8問からなり、問題冊子は32ページある。
- 解答時間は5時間である。「START」の合図があるまで解答を始めてはいけない。
- 与えられたボールペンと電卓だけを使うこと。
- すべての解答は、所定の解答欄に書くこと。それ以外の場所に行った解答は採点されない。下書きには解答用紙の裏面を使うこともできる。
- 必要ならば途中の計算式も所定の解答欄に書くこと。いくつかの計算過程を含む問題で、過程を省いて最終的な結果だけを解答すると、それがたとえ正しくても、満点は与えられない。
- 試験が終了したら、解答を書いた問題用紙を所定の封筒に入れること。自分で封を閉じてはならない。
- 「STOP」の合図があったら、すぐに解答をやめること。
- 試験監督者の許可があるまで席を立たないこと。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができます。

2011 Ankara, TURKEY



## 43<sup>rd</sup> International Chemistry Olympiad

# Theoretical Problems

14 July 2011  
Ankara, Turkey



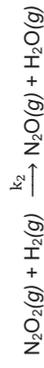
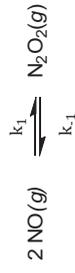
Name:

Code:

- b.  $2.00 \times 10^2$  torrのNOと $1.00 \times 10^2$  torrの水素を $820^\circ\text{C}$ で混合した場合、NOの消失する初速度を算出せよ。(もしあなたが速度定数の値を求められなかった場合には、適当な単位をもった $2 \times 10^{-7}$ を用いよ。)

- c.  $8.00 \times 10^2$  torrのNOと $1.0$  torrの水素を $820^\circ\text{C}$ で混合した場合、 $\text{H}_2$ の分圧が初期値の半分になる時間を計算せよ。(もしあなたが速度定数の値を求められなかった場合には、適当な単位をもった $2 \times 10^{-7}$ を用いよ。)

- d. NOと $\text{H}_2$ の反応には下の機構が提案されている:



Name:

Code:

- i. 上の反応機構において、中間体に対して定常状態近似を適用して、 $\text{N}_2\text{O}$ 生成の反応速度式を求めよ。

- ii. iで解答した速度式に、どのような条件を設定すると、小問aで解答した、実験的に決定された速度式に一致するようになるか。

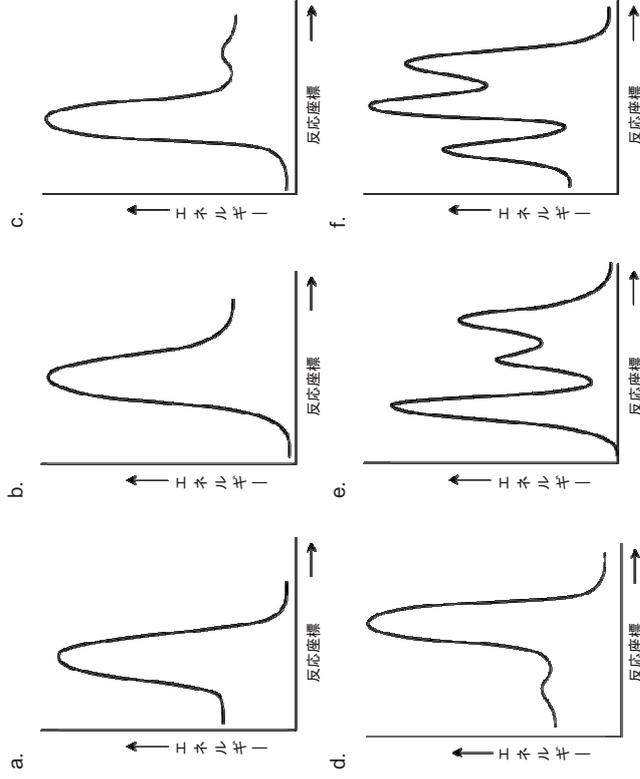
- If  $k_{-1} < k_2 P_{\text{H}_2}$
- If  $k_1 > k_2 P_{\text{H}_2}$
- If  $k_{-1} > k_2$
- If  $k_1 > k_{-1}$

Name:

Code:

iii. 実験的に決定される速度定数  $k$  を  $k_1$ ,  $k_{-1}$  および  $k_2$  を用いて表せ。

e. 提案されている反応機構および実験的に求められた反応速度式に一致するエネルギー図を選  
んでチェックせよ。



a)      b)      c)      d)      e)      f)

Name:

Code:

## 問題 2

7.0 % of the total

a	b			Problem 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7.0

無水アンモニアは、非常にクリーンかつエネルギー密度が高い代替液体燃料の一つであり、さらに燃焼時に温室効果ガスを排出しないという特徴をもつ。

密閉容器で、ガス状態の  $\text{NH}_3$  を  $\text{O}_2$  で燃焼させる実験を行う。その反応を下に示す。



この反応の最初と最後の状態で温度は、298K であり、 $\text{O}_2$  14.40 g が燃焼で使われた後、未反応の  $\text{NH}_3$  がいくらか残っている。

a. この反応で発生する熱量を計算せよ。以下の値が与えられている。

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{and} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反応で得られる熱量 =      kJ

Name:

Code:

- b. 燃焼反応で生成した水に溶解する  $\text{NH}_3$  の濃度を求めるため、10.00 mL の水溶液を反応容器から取り出し、濃度 0.0100 M の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 15.0 mL 加えた。その溶液を、0.0200 M の NaOH 標準溶液によって滴定した。中和点は 10.64 mL であった。塩基解離定数、酸解離定数は以下の値である。 ( $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$ ;  $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \times 10^{-2}$ )

- i. 燃焼反応が終了した後、容器に入っている溶液の pH を計算せよ。

Name:

Code:

- ii. 滴定の終点で、 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが、溶液中に残っている。それらの 2 つのイオンが pH に影響を与えるが、その平衡反応式をそれぞれ書け。また、それぞれの平衡定数を計算せよ。

- iii. 当量点での溶液の pH の値として正しいものに○をつけよ。

pH > 7.0

pH = 7.0

pH < 7.0

Name:

Code:

## 問題 3

## 8.0 % of the total

a	b	c		d	Problem 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8.0

0 Kでは、気体の二原子分子ABの全エネルギーは次式で近似される：

$$E = E_0 + E_{\text{vib}}$$

ここで $E_0$ は基底状態の電子エネルギーであり、 $E_{\text{vib}}$ は振動エネルギーである。

振動エネルギーの取りうる値は次式で与えられる：

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \varepsilon \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

ここで $h$ はプランク定数、 $v$ は振動の量子数、 $k$ は力の定数、 $\mu$ は分子の換算質量である。0 Kでは、「 $v$ はゼロ」、「 $E_0$ と $k$ は分子中の同位体置換に依存しない」、と仮定して問題ない。

a. 0 Kでの次の反応のエンタルピー変化 $\Delta H$ を $\text{kJ mol}^{-1}$ を単位として求めよ。



重水素Dは水素原子の同位体であり、質量数2をもつ。 $\text{H}_2$ 分子の $k$ は $575.11 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、H及びDのモル質量はそれぞれ、 $1.0078$ および $2.0141 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。ただし、0 Kでは $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546$

$\varepsilon_{\text{HD}}$  および  $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$  とする。

Name:

Code:

b. HD分子によって吸収される赤外線的光子の振動数 $[\text{s}^{-1}]$ を計算せよ。（もしあなたが $\varepsilon_{\text{HD}}$ の値を求められなかった場合には $8.000 \times 10^{20} \text{ J}$ を計算に用いよ。）

Name:

Code:

c. H原子の許される電子エネルギーは次の式で与えられる。

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{ここで } R_H = 13.5984 \text{ eV}, \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

i. 基底状態の  $\text{H}_2$  分子の全エネルギーは  $-31.675 \text{ eV}$  である。この値の基準は水素原子のエネルギーと同一の基準を用いている。基底状態にある水素分子が解離して、二つとも基底状態にある H 原子を生成するとき、水素分子の解離エネルギー [eV] を求めよ。

ii. 気相中の  $\text{H}_2$  分子が波長  $77.0 \text{ nm}$  の光子を吸収して原子に解離するとき、生成する H 原子について、可能性のある電子状態を全て示せ。また、それぞれの場台について、解離した水素原子の全運動エネルギー [eV] を求めよ。

Name:

Code:

Name:

Code:

- d.  $\text{H}_2^+$ の解離エネルギーが2.650 eVであるとしたとき、 $\text{H}_2^+$ の電子親和力 [eV] を計算せよ。  
(もしあなたが $\text{H}_2$ の解離エネルギーの値を求められなかった場合には、4.500 eVを計算に用いよ。)

電子親和力 = eV

Name:

Code:

## 問題 4

### 9.0% of the total

a	b	c	d	e	f	g	Problem 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9.0

持続可能なエネルギーとして、水素は最高のエネルギー担体であると考えられている。水素の最も効率的な利用法は燃料電池を用いて電気エネルギーを発生させることである。しかし、水素を大量に貯蔵することは、燃料電池の実用化に当たっての難問である。固体の水素貯蔵材料として考えられてきた水素化物の中で、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) は、低毒性、安定で環境に優しいことから、最も有望な候補である。水素ガスを発生する水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応は室温では遅い反応なので、触媒を用いる必要がある。



コロイド状のルテニウム(0)ナノクラスターは室温でも働く最も活性の高い触媒であり、水素化ホウ素ナトリウムから水素ガスを完全に放出させる。速度論的研究によって、 $\text{NaBH}_4$ の加水分解反応は、触媒に対して1次、基質に対しては0次であることがわかっている。25 °Cでのルテニウム1モルあたりの水素発生速度は、92 mol  $\text{H}_2$  (mol Ru) $^{-1}$ min $^{-1}$ である。

- a. 25 °C、1.0 atmで、1.0 mol  $\cdot$  L $^{-1}$ の $\text{NaBH}_4$ 溶液 0.100 Lからの水素ガスの発生速度を0.100 L  $\cdot$  min $^{-1}$  (携帯式燃料電池に必要な速度) にするために、必要なルテニウム触媒の量は何mgか。

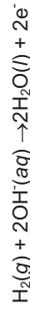
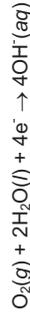
Name:

Code:

- b. aで求めた発生速度で水素は何分間発生し続けるか。

- c. この触媒を用いる水素化ホウ素ナトリウムの加水分解反応でのアレニウスの活性化エネルギーは、 $E_a = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。25.0 °Cで用いたルテニウム触媒の量の半分だけを用いて、同じ水素発生速度を達成するために必要な温度は何°Cか。

- d. 燃料電池は、負極、電解質、正極の3つの部分でサンドイッチ型に重なってできている。水素は燃料として、酸素は酸化剤として使われる。3つの部分の境界では、それぞれ次の2つの半反応式で表される化学反応が起こる。



この2つの反応より、正味の化学反応式は次のようになる。



この燃料電池の水素は水素化ホウ素ナトリウムの加水分解により供給される。

負極の半反応の標準還元電位が $-0.83 \text{ V}$ 、水の標準生成自由エネルギー $-\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ が $-237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ のとき、正極の半反応の標準電極電位は何Vか。

Name:

Code:

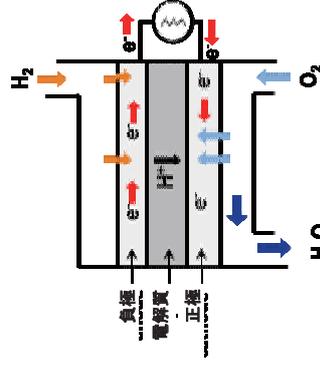
- e. この燃料電池を用いて、2.5 Aの一定の電流を3.0時間流すために必要な空気の体積は、25 °C、1.0 atmで何Lか。ただし、空気中には体積で20%の $\text{O}_2(\text{g})$ が含まれるものとする。

- f. 燃料電池の効率 ( $\eta_{\text{fuel cell}}$ ) は、電池反応で生み出された仕事の、消費された熱量に対する割合で与えられる。すなわち、燃料電池の最大効率は次の式で表される。

$$\eta_{\text{fuel cell}} = \frac{\text{仕事}}{\text{熱量}}$$

下の表に与えられたデータを用いて、25 °C、1.0 atmでのこの燃料電池の最大効率を求めよ。

	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	130.7
$\text{O}_2(\text{g})$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70.0



Name:

Code:

Code:

## 問題 5

7.0% of the total

a		b	c	d	e	f	g	Problem 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7.0
5	3								

ポリ窒素化合物は、将来、高エネルギー密度の素材として使われる可能性が非常に高い。それらは、熱力学的にも不安定である。それらの分解や反応で、より安定な生成物になることから、非常に大きなエネルギーが放出される。これまで知られていたポリ窒素の化学種は、 $N_2$ 、 $N_3^-$ と  $N_5^+$  だけであり、単離されたのはそれぞれ 1772 年、1890 年と 1999 年のことである。そして最近、環状の陰イオン  $N_5^-$  が報告された。

- a. (i)  $N_5^+$  のルイス構造式をエネルギー的に有利な 3 つの共鳴構造について示せ。その際、孤立電子対（非共有電子対）と形式電荷を示せ。 $N_5^+$  の分子の形（分子構造）も描け。

 $N_5^+$ 

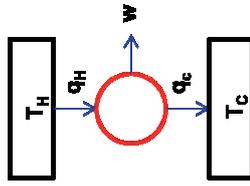
ルイス構造式

分子の形

Name:

Code:

- g. 熱力学の第二法則によると、温度が  $T_H$  の高温側の熱源から放出される熱量  $q_H$  をすべて仕事に変換することは不可能である。少なくとも熱量の一部  $q_C$  は、温度が  $T_C$  の低温側の熱源へと移動する。すなわち、効率 100% の熱機関は熱力学的に不可能である。カルノーサイクルのように熱機関が可逆的に働くとき、効率は最大になる。



2 つの熱源の間で可逆的に働いている熱機関では、次の関係が成立する。

$$q_H = w + q_C$$

および

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

- f で求めた燃料電池の効率を維持するためには、カルノーの熱機関の高温側の熱源の温度  $T_H$  は何  $^{\circ}\text{C}$  でなくてはならないか。ただし、低温側の熱源の温度  $T_C$  を  $40^{\circ}\text{C}$  とする。（効率の値を求められなかった場合は 0.80 を用いよ。）

Name:

Code:

(ii) 環状N<sub>5</sub><sup>-</sup>のルイス構造式をエネルギー的に有利な5つの共鳴構造について示せ。その際、孤立電子対（非共有電子対）と形式電荷を示せ。環状N<sub>5</sub><sup>-</sup>の分子の形（分子構造）も描け。

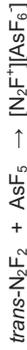
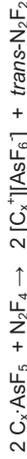
環状N<sub>5</sub><sup>-</sup>

ルイス構造式

分子の形

b. 白色のイオン結晶性固体の[N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>]の合成は、-78 °Cの液体のHF 中で、[N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>]とヒドrazo酸HN<sub>3</sub>を反応させることにより達成された。この化学量論式を記せ。

[N<sub>2</sub>F<sup>+</sup>][AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>] は、N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>と強いルイス酸のAsF<sub>5</sub>との反応で、以下に示すように生成する。



N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>合成ではトランス異性体の *trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> が生成する。これは *cis*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> より化学的に不安定である。しかしながら、トランス型からシス型への変換には 251 kJ/mol という高いエネルギー障壁があるため、適当な触媒が存在しない限り、シスとトランスの平衡反応は起こりにくい。

少量の SbF<sub>5</sub> 触媒の存在下、室温で密閉容器に6日間入れておくと、シス-トランスの熱平衡が達成する。

Name:

Code:



*trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と *cis*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の標準生成エンタルピーは、それぞれ 67.31 と 62.03 kJ/mol であり、それらの 25 °C での標準エントロピーは、それぞれ 262.10 と 266.50 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> である。

c. 25 °Cにおいて、平衡混合物中の *cis*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の分子数と *trans*-N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> の分子数との比の値を求めよ。

$$\frac{[\text{cis}]}{[\text{trans}]} = \quad \text{at } 25^\circ\text{C}.$$

d. N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> のトランスおよびシス異性体と N<sub>2</sub>F<sup>+</sup> イオンの幾何学的形状を示し、ルイス構造式を描け。すべての孤立電子対（非共有電子対）と形式電荷を書き入れよ。N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>F<sup>+</sup> の各窒素原子がとっている混成軌道も示せ。

Name:

Code:



$[\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  の固体は、室温ではかろうじて安定であるが、水と激しく反応し、五フッ化ヒ素、フッ化水素、窒素(分子)、酸素(分子)を発生する。

e.  $[\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  と水との反応式を記せ。

$[\text{N}_5]^+[\text{SbF}_6]^-$  を他の  $\text{N}_5^+$  塩類に変換するには、以下のような複分解反応が用いられる。



$\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ ;  $\text{X}^- = \text{SnF}_6^{2-}$  and  $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$  のように大きな陰イオン

$[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6]^-$  は無水 HF 中では溶解性が低く、 $[\text{K}^+][\text{SbF}_6]^-$  は  $\text{SO}_2$  に溶けにくいいため、無水 HF と  $\text{SO}_2$  の溶媒は、それぞれ  $-78^\circ\text{C}$  と  $-64^\circ\text{C}$  で複分解反応によく用いられてきた。

f. 溶液中で、 $[\text{Cs}^+][\text{SnF}_6^{2-}]$  と  $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  を出発物質として、 $[\text{N}_5]^+[\text{SnF}_6^{2-}]$  と  $[\text{N}_5]^+[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  を合成する反応の化学量論式をそれぞれ記せ。適切な溶媒も示せ。

Name:

Code:

$[\text{N}_5]^+[\text{SnF}_6^{2-}]$  を  $25\text{-}30^\circ\text{C}$  で十分注意深く制御して分解すると、 $[\text{N}_5]^+[\text{SnF}_5]^-$  と  $\text{N}_2\text{F}$  が得られる。 $[\text{N}_5]^+[\text{SnF}_5]^-$  の塩は白色固体であり、 $[\text{N}_5]^+[\text{SnF}_6^{2-}]$  に比べると熱的に安定である ( $50 - 60^\circ\text{C}$ )。 $^{119}\text{Sn}$  NMR スペクトルは、 $\text{SnF}_5^-$  イオンが二量体と四量体のポリアニオン (陰イオン) として存在していることを示している。これら 2 つのポリアニオンは、Sn 原子の配位数が 6 でありフッ素原子が架橋している。

g. 二量体と四量体のポリアニオンの構造を記せ。

Name:

Code:

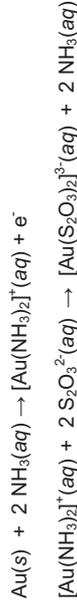
## 問題 6

7.0% of the total

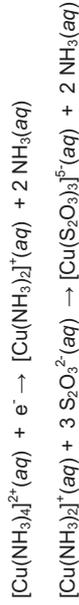
a	b	c	d	e	f	g	Problem 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7.0

有害な化合物であるシアンナトリウムを用いた金の抽出は環境問題を引き起こし、“シアン化物プロセス”と呼ばれて深刻な社会問題にもなっている。このような背景のもと、金のチオ硫酸による浸出が代替法として研究されている。この方法において、重要な反応物質は、チオ硫酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  である。これは、比較的毒性が低く、環境に優しいプロセスであると考えられているが、化学としてはとても複雑であり、十分な研究が必要となっている。金の浸出に用いる溶液には、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3$  と、溶解酸素が含まれる。この溶液は、フリーな（錯体を形成しない）アンモニアを存在させるために、pH を 8.5 以上する必要がある。提案されているメカニズムは、金粒子の表面に浸出過程で局部マイクログ電池構造が形成されて、次のように反応が進む。

負極:



正極:



- a. この局部電池反応における最終的な全電池反応を書け。

Name:

Code:

- b. アンモニアの存在下、 $\text{O}_2$  が  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  を酸化し、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  に戻す。アルカリ性溶液でのこの酸化-還元反応の化学量論式を書け。

- c. この浸出反応において、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の錯イオンの役割は、触媒であり金の溶解速度を速める。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の錯イオンによって触媒されて金が溶解する反応において、全体の酸化-還元反応の化学量論式を書け。

Name:

Code:

- d.  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  と  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  それぞれの錯イオンにおける金属の配位構造を、配位原子がわかるように書け。



配位構造

- e.  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  と  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 、それぞれの錯形成定数  $K_f$  は、 $1.00 \times 10^{26}$ 、 $1.00 \times 10^{28}$  である。浸出溶液の各化学種の平衡濃度が、以下のようであるとすると。  
 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100 \text{ M}$ ;  $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}$ ; 金(I)化学種の全濃度 =  $5.50 \times 10^{-5} \text{ M}$   
チオ硫酸錯体を形成している金(I)イオンの割合（百分率）を計算せよ。

チオ硫酸錯体を形成している金(I)イオンの割合 %

- f.  $\text{pH} > 10$  で酸素の濃度が十分に高くなく、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  が  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ （テトラチオン酸）の生成を伴って  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  に還元している。  
 $2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 [\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{NH}_3(\text{aq})$   
アルカリ溶液中のテトラチオン酸イオンは、不均化によりトリチオン酸イオン ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ) とチオ硫酸イオンになる。この不均化反応での化学量論式をかけ。

Name:

Code:

- g.  $\text{O}_2$  濃度が高すぎるときは、酸素が  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  を酸化し、トリチオン酸イオンと硫酸イオンを与える。この反応の化学量論式をかけ。

不均化反応

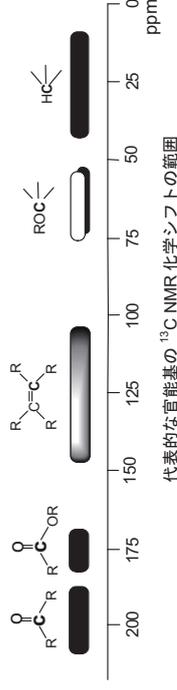
Name:

Code:

## 問題 7

## 8.5% of the total

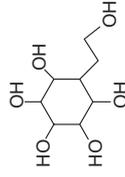
A	S	B	C	D	E	F	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problem 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8.5



## カルバ糖の合成

炭水化合物は生体細胞に必須の成分であり、動物のエネルギー源である。その中には、単純な糖のような小分子や糖が多数連結した高分子化合物などがある。糖分子の環内の酸素（環内酸素）をメチレン基に置換した化合物を糖類似糖、あるいはカルバ糖とよぶ。カルバ糖は、酸や酵素による加水分解を起こしにくいため、グリコシダーゼ阻害の分野に応用されているものもある。

以下に、1の骨格をもつカルバ糖の二種類の異性体の全合成について記述する。



1

1の全合成の最初のステップは、液体アンモニア中でのナトリウムによるベンゼンの還元であり、**A**が得られる。**A**の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでは、124.0 ppm および 26.0 ppm の2本のシグナルが観測される。

塩化トリクロロアセチルを亜鉛で処理すると反応性の高い化合物 **S** が生成する。**A** に対して等量の **S** を反応させると、[+2]付加環化が進行し、ラセミ体の生成物 **B** が得られる。**B** を酢酸中で亜鉛と反応させると、**C** が生成する。**C** は炭素、水素および酸素のみからなる化合物である。また、**C** の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでは、sp<sup>2</sup>炭素シグナルは 210.0 ppm、126.5 ppm および 125.3 ppm に3本観測される。

Name:

Code:



塩化メチレン中で、**C** に対して等量の *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を反応させると、主生成物として **D** が得られる。**D** の <sup>13</sup>C NMR スペクトルでも、sp<sup>2</sup>炭素シグナルは 177.0 ppm、125.8 ppm および 124.0 ppm に3本観測される。

**A**、**B**、**C**、**D**、および中間体 **S** の構造式を描け。

A	S	B
C	D	

**D** を LiAlH<sub>4</sub>により還元すると **E** が得られる。また、**E** をピリジン中で過剰量の塩化アセチルと反応させると **F** が得られる。**E** と **F** のそれぞれについて、一方のエナンチオマーを自由に選び、その構造式をくさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。**E** については、その不斉炭素の立体配置 (*R*あるいは*S*)を示せ。

化合物 **F** (あなたの選んだエナンチオマー) を臭素と反応させると、立体異性体 **G**<sub>1</sub> および **G**<sub>2</sub> が生成する。**G**<sub>1</sub> と **G**<sub>2</sub> の構造式を、くさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。**G**<sub>1</sub> と **G**<sub>2</sub> の混合物に対して2倍量の 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU、強いアミン塩基)を反応させると、**H** が生成する。**H** の構造式を、くさび形線および点線を用いて立体化学が分かるように描け。

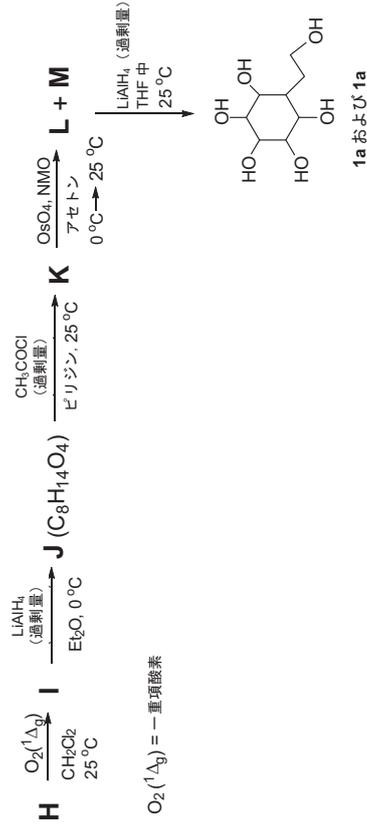
Name:

Code:



<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G<sub>1</sub> および G<sub>2</sub></b>	<b>H</b>

**H** を一重項酸素 (反応系中で発生させる) と反応させると **I** が生成する。理論的には2つの異性体が生成する可能性があるが、立体障害および電子的反発のため、**I** が単一の生成物として得られる。**I** を過剰量の  $\text{LiAlH}_4$  と反応させると、**J** が生成する。**J** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは8本のシグナルが観測され、そのうち2本は  $\text{sp}^2$  炭素の領域に現れる。



$\text{O}_2(^1\Delta_g)$  = 一重項酸素

Name:

Code:

**J** をピリジン存在下で過剰量の塩化アセチルと反応させると、**K** が生成する。さらに **K** を4-メチルモルホリン4-オキシド (NMO) の存在下で  $\text{OsO}_4$  と反応させると、立体異性体である **L** と **M** が生成する。

**L** および **M** を、過剰量の  $\text{LiAlH}_4$  と反応させると、それぞれ立体異性体 **1a** および **1b** が生成する。

**I**、**J**、**K**、**L**、**M**、**1a**、および **1b** の構造式を、くさび形線および点線を用いて (立体化学が分かるように) 描け。

<b>I</b>	<b>J</b>
<b>K</b>	<b>L</b> および <b>M</b>
<b>1a</b> および <b>1b</b>	

Name:

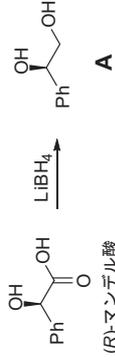
Code:

## 問題 8

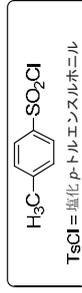
6.5% of the total

B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problem 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18
													6.5

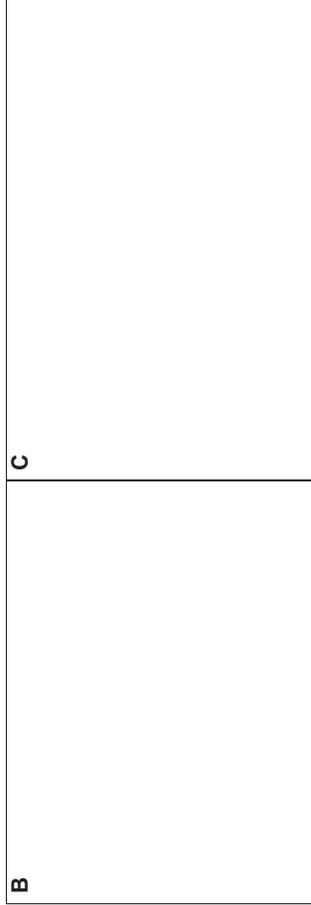
クリック反応とは、複数の化合物を穏和な条件で混ぜ合わせることで、迅速かつ定量的に生成物を与える信頼性の高い化学反応のことであり、K. B. Sharplessによって 2001 年に導入された概念である。この方法は最近、以下のようなビシクロ環状化合物の合成の鍵段階に利用されている。マンデル酸はいろいろな用途で用いられる天然化合物であり、「キラルプール」として合成に広く利用されている。(R)-マンデル酸を  $\text{LiBH}_4$  で還元すると **A** が生成する。



**A** に対して等量の塩化 *p*-トルエンスルホニルを反応させると、**B** が生成する。**B** をピリジン中で加熱すると、**C** が得られる。これらの反応の際には、**B** と **C** の絶対配置は保たれる。



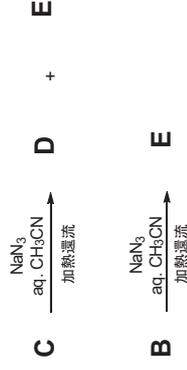
**B** および **C** の構造式を描け。くさび形線および点線を用いて立体化学を正確に示すこと。(以下の設問も同様に立体化学を示すこと)



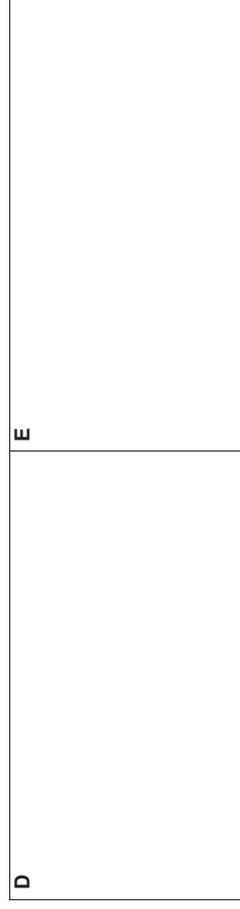
Name:

Code:

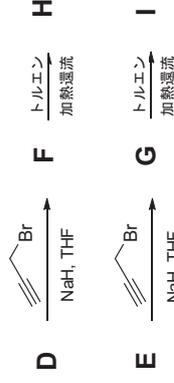
**C** を含水アセトニトリル中でアジ化ナトリウムと反応させると、**D** と **E** の位置異性体 (3 : 1) の混合物が得られる。一方、**B** を同じ条件で反応させると、**E** が単一生成物として得られる。



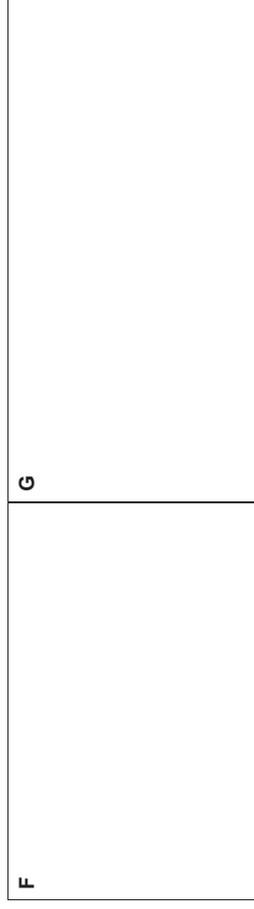
**D** と **E** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。



**パート 1**: 化合物 **D** および **E** を (別々に)  $\text{NaH}$  存在下で 3-プロモプロピンと反応させると、それぞれ **F** および **G** が得られる。**F** および **G** を (別々に) トルエン中で加熱すると、それぞれビシクロ環状化合物 **H** および **I** が得られる。



**F**、**G**、**H**、および **I** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。



Name:

Code:

H	I
---	---

パート2: **D** および **E** を (別々に) 水中でアセチレンジカルボン酸ジメチルと 70 °C で反応させると、それぞれ光学活性な単環化合物 **J** および **K** が得られる。さらに、**J** および **K** を THF 中で NaH と反応させると、それぞれ最終的なビシクロ環化合物 **L** および **M** が得られる。**L**、**M** の分子式はいずれも  $C_{13}H_{11}N_3O_4$  である。



**J**、**K**、**L**、および **M** の構造式を描け。立体化学を正確に示すこと。

J	K
L	M

Name:

Code:

2011 Ankara, TURKEY



# 43<sup>rd</sup> International Chemistry Olympiad Practical Tasks

12 July 2011  
Ankara, Turkey

Name:

Code:

## 実験に当たって

- この試験では、9 ページの実験問題と 8 ページの解答用紙 (課題 1 : 2/2 ページ、課題 2 : 3/3 ページ、課題 3 : 4/3 ページ) が与えられています。
- 実験開始前に 15 分間、この冊子読む時間がありません。
- 実験時間は、5 時間です。課題 2 と課題 3 では、同じマグネチックスタッカーを使用します。課題 3 では、30 分と 60 分待っている時間があります。
- 「START (始め)」の合図で始めます。「STOP (止め)」と言われれば、直ぐに実験を止めなくてはなりません。5 分以内に止めないと失格になります。「STOP (止め)」の合図があった後も、自分の実験台で待っていてください。試験監督があなただけの実験台に行き、次の物が置いてあるかを確認します。
- 問題冊子 (今あなたの読んでいるこの冊子)
- 解答冊子
- TLC1 と TLC2 の プレートが入っている、自分の受験番号が記されているジッパー付きビニール袋 2 つ (課題 3 の提出物)
- あなたは、IChO の定めた安全規則に従わなければなりません。実験室にいるときは、白衣を着て常に安全メガネまたは認められた自分用メガネをかけてください。ピペットを使うときは、安全ピペットを使用してください。薬品を扱う際は、手袋を使うことがあります。
- 安全規則を破ると、実験監督者から 1 回目の警告 (WARNING) を受けます。2 回目の警告を受けた場合には、実験室から退室させられ、実験問題の点数は 0 点となります。
- 安全に関する質問や実験室を退出する必要があるときは、すぐに迷わず近くのアシスタントに相談してください。
- あなたは、指定された場所だけで実験を行ってください。
- 解答は、鉛筆ではなく、用意されているペンのみで記入してください。
- 支給された電卓は使えます。
- 解答はすべて、解答用紙の所定の欄に記入してください。それ以外の場所に書かれたものは採点の対象になりません。解答用紙の裏側は、下書き等に使えます。
- 課題 1 の廃液は “Aqueous Waste (水溶性廃液)” と書かれた容器に捨ててください。
- 課題 3 の廃液は “Organic Waste (有機廃液)” と書かれた容器に捨ててください。
- 薬品と実験器具の補充や交換は、最初の 1 回だけ許されます。しかし、それ以降は 1 回要求するごとに、実験問題の 40 点満点から 1 点が減点されます。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができます。

Name:

Code:

## 器具

机の上	
ポリ洗瓶 500 mL水入り	実験室内で共用
保護眼鏡	蒸留水用容器：詰め替え用ラテックス手袋（適当なサイズのものをを使うこと）
鉛筆、定規、油性マーカー	Aqueous Waste（水溶性廃液）回収容器：課題1用
マグネチックスターラー	Organic Waste（有機廃液）回収容器：課題3用 壊れたガラス器具とキャビラリー用の回収容器

## 課題 1

机の上	
メスピペット(3) 1, 10, 25 mL	
プラスチックろうと(2)	
ビュレット(2), 50 mL, クランプでスタンドに固定	
キャビネット内の箱の中	
三角フラスコ(2), 250 mL	
安全ピペット(1)	

## 課題 2

机の上	
設 置 液	ガスビュレット(1目盛は1 mL) シュレンク管(開閉コック、セプタム付き、攪拌子入り), 50 mL タイゴンチューブ：ガスビュレットとシュレンク管および半球(液だめ)とを接続
キャビネット内の箱の中	
プラスチックろうと(1)	
ストップウォッチ(タイマー) (1), 必要なら監督者に使い方を聞く	
注射器(1), 2.0 mL	

## 課題 3

机の上	
メスピペット(1), 2 mL	
メスシリンダー(1), 250 mL	
ガラス栓付きフラッシュクロマトグラフィー用カラム(1) クランプでスタンドに固定	
キャビネット内の箱の中	
TLC (薄層クロマトグラフィー) 用プレート(2) TLC1とTLC2、ジッパ-付き袋に入っている	
TLC 展開槽(1)とふた	
キャビラリー(毛細管)(6)	
三角フラスコ:(3)100 mL, (1)250 mL	
メスシリンダー(1), 50 mL	
メスフラスコ(1), 10 mL プラスチック栓付き	
紫外・可視吸収セル(2), 光路長 1.0 cm	
加圧ゴム球：アダプター(1)付き。赤色クランプ(1)	
注射器(2), 2.0 mL	
バスタールビペット(6)とゴム帽	
ピンセット(1)	

Name:

Code:

## 試薬

	R Phrase	S Phrase
未知試料溶液 100 mL	36 38	26 37 39
Dextrin (デキストリン) エッペンドルフチューブ(3)内、ジッパ-付きポリ袋に入っている。		
Dichlorofluorescein indicator (ジクロロフロロレセイン指示薬)	36 37 38	26 36
AgNO <sub>3</sub> 溶液, 0.1 M*, 100 mL	8 22 34 50 53	26 45
EDTA, 0.01 M*, 100 mL	36	26
pH 10 buffer (緩衝液) (NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl), 5 mL	10 23 24 34 50	9 16 26 33 36 37 39 45 61
EBT indicator (指示薬)	36 37 38	26
課題 1		
Solution-A H <sub>3</sub> NBH <sub>3</sub> , 29.5 mg in 10 mL H <sub>2</sub> O	5	15
Solution-B 4-スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体 137.7 mg in 9 mL H <sub>2</sub> O	26	26 36
Solution-C テトラクロロパラジウム(II)酸カリウム, K <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ], 6.7 mg in 1 mL H <sub>2</sub> O	36/38	26 37/39
課題 2		
Rxn RB 0.50 mmd 2, 3-ジプロモ-1-フェロセニルプロパン-1-オンと攪拌子		
V1 1.0 mmol トリエチルアミン in 1.0 mL CHCl <sub>3</sub>	11 20 21 22 35 38 40 48	3 16 26 29 36 37 39 45
V2 1.0 mmol (R)-1-フェニルエタンアミン in 0.5 mL CHCl <sub>3</sub>	11 20 21 22 34 35 38 40 48	6 26 28 29 36 37 39 45
SM 2,3-ジプロモ-1-フェロセニルプロパン-1-オン：TLC 分析用の出発物質		
ELUENT (展開液) ヘプタン：酢酸エチル(3:2) 混合液, 500 mL	11 20 22 36 66 67	16 23 29 33

\*正確な濃度はラベルに記載されている

Name:

Code:

### 危険性・安全性の表示

- R5 可燃性物質に触れて火災を起こす恐れがある
- R8 引火性がある
- R10 引火性が高い
- R11 吸入すると有害
- R20 皮膚に触れると有害
- R21 飲み込むと有害
- R22 吸入すると毒性を示す
- R24 皮膚に触れると毒性を示す
- R26 吸入すると高い毒性を示す
- R34 火傷を起こす
- R35 重度の火傷を起こす
- R36 眼を刺激する
- R37 呼吸器系を刺激する
- R38 皮膚を刺激する
- R40 発がん性の恐れがある
- R48 慢性障害を生む恐れがある
- R50 水生生物に高い毒性を示す
- R53 長期間、水系環境に害を及ぼす恐れがある
- R66 何度も触れると、皮膚が乾燥し、ひび割れる恐れがある
- R67 蒸気は、眼気とめまいを起こす恐れがある
- S3 冷所に保存する
- S9 換気のない場所で容器中に保存する
- S15 熱源から離して保管する
- S16 発火源から離して保管する
- S23 蒸気を吸い込まない
- S26 眼に入ったらすぐ大量の水で洗い、医師の診察を受ける
- S29 流しに捨てない
- S33 静電気放電を避ける対策をとる
- S36 扱う際には適切な防護服を着る
- S37 扱う際には適切な手袋をはめる
- S39 扱う際には眼と顔を保護する
- S45 事故が起きて気が悪くなったら医師の診察を受ける（薬品のラベルを見せられるようにする）
- S61 環境への放出を避ける。（特別な使用説明書/安全データ表を参考にする）

Name:

Code:

理想気体の状態方程式： $PV = nRT$

気体定数： $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

0 °C: 273.15 K

ランベルト - ベーブルの式  $A = \varepsilon b c$  (A: 吸光度、 $\varepsilon$ : モル吸光係数、 $b$ : セル長、 $c$ : モル濃度)

1 atm = 760 torr =  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$

### 周期表と原子量

1	2											18						
H 1.008	He 4.003																	
3 Li 6.941	4 Be 9.012											9 F 19.00	10 Ne 20.18					
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 257	101 Md 259	102 No 259	103 Lr 261		
				59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97		
				89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 257	101 Md 259	102 No 259	103 Lr 261

# 課題 1

## 混合塩化物の分析

MgCl<sub>2</sub> (塩化マグネシウム) と NaCl (塩化ナトリウム) の 2 成分からなる溶液の組成は、塩化物イオンの総量を沈殿滴定で求め、その後、マグネシウムイオンの量を求めるために錯形成をさせて滴定 (キレート滴定) するという間接的な方法で求めることができる。溶液中に存在する塩化物イオンの濃度を測定する一般的な沈殿滴定法に、Fajans method (フアヤンス法) がある。この方法では、硝酸銀が溶液中の塩化物イオンの沈殿の滴定試薬として使われる。終点を検出するための吸着指示薬には、弱い有機酸である dichlorofluorescein (ジクロロフルオロセイン) が一般的に用いられる。終点までは、塩化銀の粒子に溶液中の過剰の塩化物イオンが吸着するので、この粒子は負に帯電している。指示薬であるジクロロフルオロセインの陰イオンは、負に帯電した塩化銀粒子の周囲には近づけないので、溶液中だけが黄緑色を呈している。当量点を超えると、塩化銀粒子の周りに銀イオンが吸着する。銀イオンが吸着することで、塩化銀表面は正に帯電し、そこに指示薬であるジクロロフルオロセイン陰イオンが吸着し、塩化銀粒子は赤桃色に変化する。デキストリンは、塩化銀粒子どうし凝集を防ぐために用いられる。

一方、溶液中のマグネシウムイオンの量は、EDTA (エチレンジアミン四酢酸) を用いるキレート滴定により求めることができる。六座配位子の EDTA は、アルカリ金属イオンを除くすべての金属イオンと陽イオンの電荷に関係なく、1 : 1 の割合で錯体を形成する。エリオクトムブラック T (EBT) は、EDTA 滴定で一般的に使われる指示薬である。pH > 7.00 のとき、金属イオンが存在していない溶液では、EBT は青色を呈し、金属イオンに配位すると赤色を呈する。

この実験では、塩化マグネシウムと塩化ナトリウムが含まれる混合溶液中の塩化物イオンの濃度を、フアヤンス法で求める。マグネシウムイオンの濃度は、EDTA 滴定で求める。塩化マグネシウムと塩化ナトリウムが含まれる 100 mL の水溶液が、未知試料として与えられる。最終目的は、100 mL の水溶液に含まれる MgCl<sub>2</sub> と NaCl のそれぞれの濃度 (g/100 mL) を求めることである。

## A. フアヤンス法による塩化物イオンの総量の決定

- 10 mL のメスピペットを使って、unknown solution (未知試料) と書かれた瓶から 10.0 mL を正確に測りとり、250 mL の三角フラスコに入れる。これに蒸留水を加えて、ほぼ 100 mL にする。
- ジッパー付袋に入っている dextrin (デキストリン) と書かれたチューブを一本取り出し、内容物を三角フラスコに入れる。
- ジクロロフルオロセイン指示薬の溶液を、5 滴加える。
- 標準溶液中の AgNO<sub>3</sub> (硝酸銀) 濃度を正確に記録する。
- ビュレットを硝酸銀標準液で満たす。
- 未知試料溶液の全体が赤桃色となるまで滴定する。
- 使用した硝酸銀の体積 (mL) を記録する。
- 滴定を再度行うときには、同じ三角フラスコを使うこと。その場合、三角フラスコの中に入っている溶液は、Aqueous Waste (水溶性廃液) と書かれている容器に捨てること。また蒸留水で 2 回洗うこと。洗液も水溶性廃液容器にすてること。

## B. EDTA を用いた滴定による Mg<sup>2+</sup> 量の決定

- もう一本のビュレットを EDTA 標準液で満たす。
- EDTA 標準液の濃度を正確に記録する。
- 25-mL のメスピペットを使い、未知試料から 25.0 mL を正確に測りとり、250 mL の三角フラスコに入れる。これに蒸留水を加え、ほぼ 100 mL にする。
- 1-mL のメスピペットを使い、pH 10 の緩衝液を 1.0 mL 加える。
- EBT 指示薬を、3~4 滴加える。
- EDTA 標準液を用いて、未知試料の滴定を、色が赤から青に変わるまで行う。
- 使用した EDTA 溶液の体積 (mL) を記録する。
- 再実験を行う場合は、同じ三角フラスコを使うこと。その場合、三角フラスコの中に入っている溶液は、Aqueous Waste (水溶性廃液) と書かれた容器に捨てること。また蒸留水で 2 回洗うこと。洗液も水溶性廃液容器にすてること。

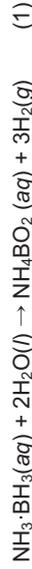
## データの整理

- 未知試料 100.0 mL 中に含まれる Cl<sup>-</sup> イオンの総量 (mmol) を決定せよ。
- 未知試料 100.0 mL 中に含まれる Mg<sup>2+</sup> イオンの量 (mmol) を決定せよ。
- 未知試料 100 mL 中に含まれる MgCl<sub>2</sub> と NaCl の濃度 (g/100 mL) を計算せよ。

## 課題 2

## アンモニア-ボランからの水素発生

持続可能なエネルギーの未来に向けて、水素はクリーンで環境にやさしい新しいエネルギー運搬物質と考えられている。水素経済の鍵となる問題の一つは水素の効果的で安全な貯蔵である。有望な固体水素貯蔵材料として考えられている水素化合物のなかで、アンモニア-ボラン ( $\text{NH}_2\text{BH}_3$ ) は、高い水素の含有量と燃料電池を運転する条件での安定性によって大きな注目を集めている。アンモニア-ボランは加水分解により水素を放出する、式 1:

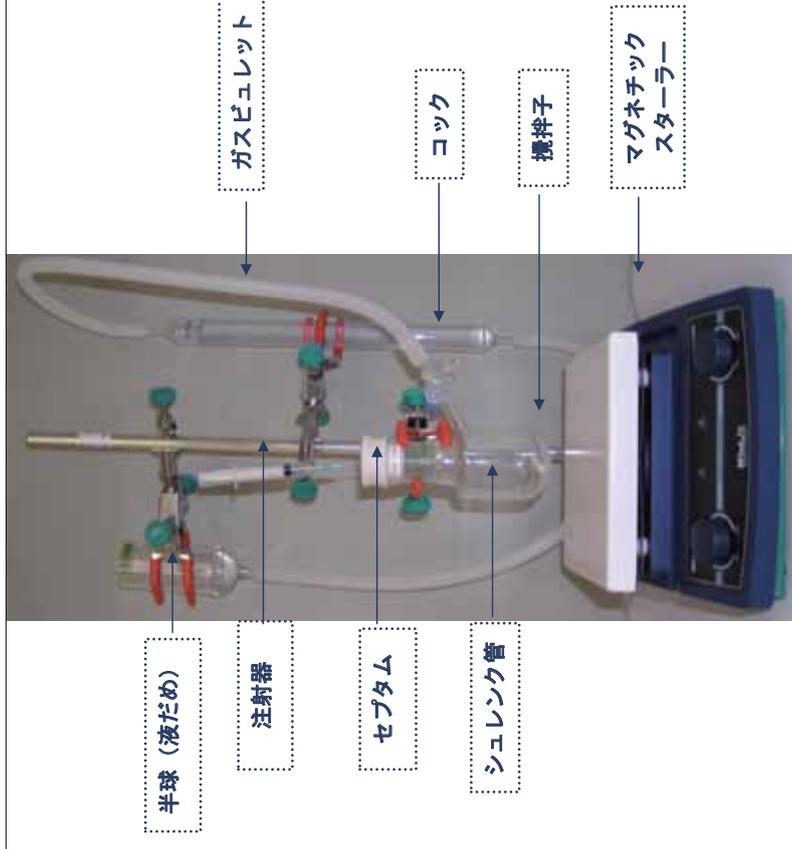


アンモニア-ボランの水溶液は安定で、その加水分解は適当な触媒の存在下でのみ起こる。最近の研究によって、水溶性ポリマーによって安定化されたパラジウム(0)ナノクラスターがアンモニア-ボランの加水分解反応に対して高い活性をもった触媒であることが示されている。4-スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体の存在下、アンモニア-ボランによってテトラクロロパラジウム(II)酸カリウムがその場で還元され、パラジウム(0)ナノクラスターが生成する。

この実験では、4-スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体を含む溶液中で、テトラクロロパラジウム(II)酸カリウムをもちいてアンモニア-ボランの触媒による加水分解が始まる。テトラクロロパラジウム(II)酸カリウムは触媒になる物質として使われるが、それはアンモニア-ボランによって還元され、パラジウム(0)ナノクラスターとなり、4-スチレンスルホン酸-マレイン酸共重合体によって安定化される。こうしてできたナノクラスターが、アンモニア-ボランの加水分解触媒としてはたらく。

## I. 実験装置の組み立て

1. 下に示す実験装置が支持台に取り付けられ、ガスビュレット (目盛り付ガラス管) がタイゴンチューブでシュレンク管につながられていること、攪拌子がシュレンク管にはいることを確認する。
2. セプタムがはずされていて、コックが開いていることを確認する。
3. 半球 (液だめ) の高さを変えてガスビュレットの水位が0になるようにする。
4. シュレンク管のコックを閉じる。



実験装置の組み立て

## II. アンモニア-ボランの加水分解

## A. 触媒なしの反応

1. ガラスバイアルからプラスチックろうとを用いて全てのアンモニア-ボラン溶液 (Solution-A) をシュレンク管に移す。
2. ガラスバイアルからプラスチックろうとを用いてポリマー溶液 (Solution-B) をシュレンク管に加える。
3. セプタムを用いてシュレンク管を閉じ、600 rpm で攪拌する (スターラーの印に合わせて)。ガスビュレットにつながっているコックを開く。時間ゼロでの水位を  $V_0$  として記録し、ストップウォッチをスタートさせる。
4. 1 分毎に、解管用紙に与えられている表に、発生した気体の全積を記録する。これを 10 分間行い、ストップウォッチを止める。

Name:

Code:

## B. 触媒存在下

1. 攪拌したまま、2.0 mL の注射器を用いてセプタムを通して注入することによって、全てのテトラクロロパラジウム(II)酸カリウム溶液 (Solution-C) をガラスバイアルからシュレック管に移し、ストッブウオッチをスタートさせる。
2. 1 分毎に、解答用紙に与えられている表に、発生した気体の全体積を記録する。これを10 分間行い、ストッブウオッチを止める。

## データの処理

## A. 触媒なしでのアンモニア-ボランの反応

1. グラフ1に、記録された気体の体積を時間に対してプロットせよ。
2. 発生した気体の体積  $V_{\text{uncatalyzed}}$  を報告せよ。

## B. 触媒をもちいたアンモニア-ボランの反応

1. グラフ2に、発生した気体の体積を時間に対してプロットせよ。
2. 純度 97% w/w のアンモニア-ボラン 29.5 mg の加水分解から理論的に発生する水素ガスの物質量 [mol] と気体の体積 [mL] の最大値を算出せよ。気体の分圧は 690 torr とする。
3. あなたの実験での水素発生速度を以下の二通りの方法で計算せよ。
  - i) mL H<sub>2</sub>/min
  - ii) 温度が 25 °C であると仮定して mmol H<sub>2</sub>/min (気体の分圧は 690 torr とする)
4. あなたの実験でのパラジウム 1 モル当たりの水素発生速度を (mol H<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>·(min)<sup>-1</sup> で算出しなさい。テトラクロロパラジウム(II)酸カリウムの純度は 98% w/w である。

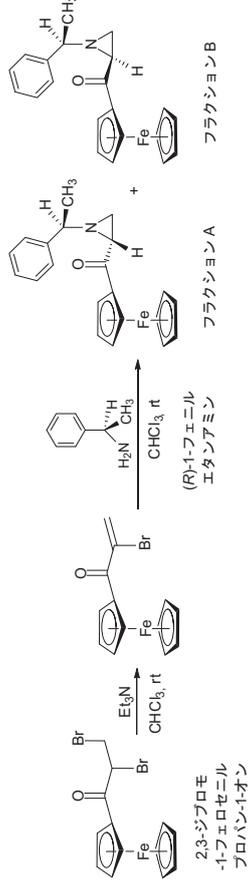
Name:

Code:

## 課題 3

## ジアステレオマー混合物の合成、精製と分離

糖、アミノ酸、ステロイドなどのように、自然界には単一のエナンチオマーあるいはジアステレオマーとして存在する化合物が多い。そのような化合物の中には生物活性を示し、薬として用いられるものもある。従って、有機化合物の不斉合成は重要である。有機化合物の不斉合成法の一つに、キラル配位子とよばれるキラルな有機分子が金属に配位した、金属触媒の利用がある。この実験では、二つのキラル配位子を合成する。



## A. 合成

1. バイアル 1 (V1) 中のトリエチルアミンの溶液を、0.50 mmol の 2,3-ジブロモ-1-フェロセン-1-オンが入った 10 mL の丸底フラスコ (Rxn RB) に、シリンジ (注射器) を使ってセプタムを通して移す。
2. マグネチックスターラーを使い、反応混合物を室温で 30 分、攪拌速度 600 rpm (スターラーに印がある) で攪拌する。
3. 30 分攪拌したら、バイアル 2 (V2) 中の (R)-1-フェニルエタンアミンの溶液を、1 と同じシリンジを使ってセプタムを通して移す。
4. 反応混合物を室温でさらに 60 分攪拌する。
5. 60 分攪拌したら、マグネチックスターラーの攪拌を止め、以下のように薄層クロマトグラフィー (TLC) 分析を行う。
  - i) TLC 分析を行う前に、自分の TLC 板をチェックする。TLC 板に傷などがついている場合は、減点なしに交換することができる。
  - ii) 鉛筆で、TLC 板の下部に展開開始ラインをひく (図2.1を見よ)。
  - iii) SM とラベルのあるバイアルに入った出発物質を、キャピラリー (毛細管) を用いて TLC 板の左側に 2 回、中央に 2 回スポットする。フラスコから反応混合物をサンプリングし、同じ TLC 板の右側に 1 回、中央に 1 回にスポットする。図2.1を参考にせよ。(それぞれのサンプルに対して、別々のキャピラリーを使用すること)

Name:

Code:

- iv) TLC展開槽に展開液を入れ、TLC板をTLC展開槽で展開する。展開終了ラインに鉛筆で印をつける。
- v) TLC板が乾いたら、TLC1と書かれたジッパー付きの袋に入れる。

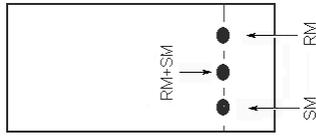


図 2.1 TLC 板

板

## B. フラッシュカラムクロマトグラフィー

1. ガラス栓を取り除き、コックを開き、展開液の液面がシリカゲルの最上部にくるまで展開液を溶出させる。
2. コックを閉め、バストゥールピペットを使ってフラスコ内の反応混合物をフラッシュカラムの最上部に載せる (図 2.3)。
3. フラスコ内を 0.5 mL の展開液で洗浄する。展開液は ELUENT とラベルの書かれた瓶の中に入っている。展開液は未使用のシリンジを使って注入すること。2 で用いたものと同じバストゥールピペットを使って、洗浄した溶液をカラムの最上部に載せる。
4. カラムのコックを開き、溶媒の液面がシリカゲルの最上部にくるまで展開液を溶出させる。
5. コックを閉め、バストゥールピペットを使って 1.0 mL の展開液を加え、その後コックを開ける。展開液の液面がシリカゲルの最上部にきたら、コックを開けたまま 2-3 mL の展開液をゆっくりと加える。
6. カラムにさらに展開液を加える。**注意：展開液を加える際に、シリカゲルの最上部が乱れないように気をつけること。**
7. 分離を速めるため、アダプターのついた加圧ゴム球をカラムの最上部につなぎ、少し圧をかける。**注意：あまり圧をかけすぎないように注意すること。圧をかけるときにクランプを使用する。シリカゲルが乾燥してしまうのを防ぐため、時々展開液を追加すること。**

Name:

Code:

8. この実験では、二つの主要なフラクション A と B を集める。主要なフラクション A の前、およびフラクション A とフラクション B の間に溶出する溶液は、すべて **Organic Waste (有機廃液)** とラベルの書かれた容器に捨てること。
9. 最初の主要なフラクションは 100 mL の三角フラスコに集め、フラクション A とラベルする。
10. 二番目の主要なフラクションは 250 mL の三角フラスコに集め、フラクション B とラベルする。
11. フラクション B を集めたら、コックを閉じて溶液が溶出するのを止める。

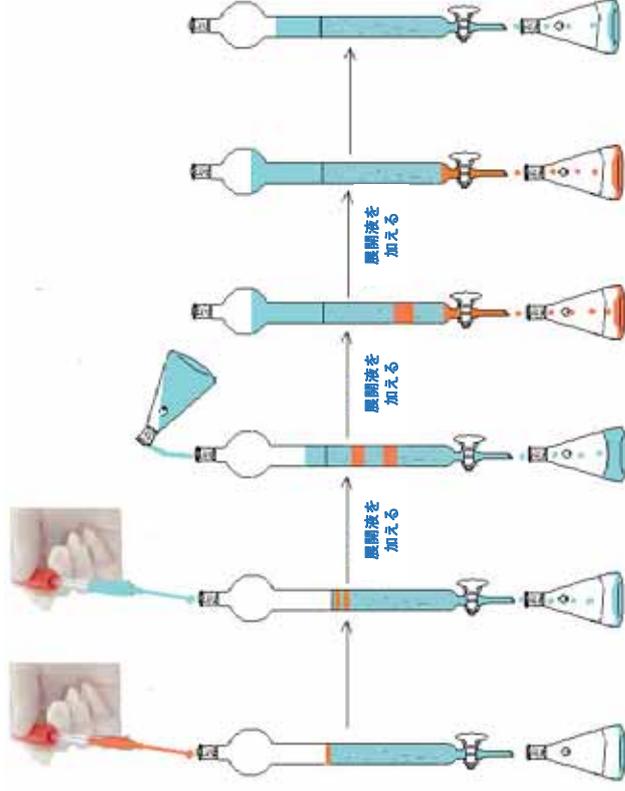


図 2.3 フラッシュカラムクロマトグラフィー

## C. 分析

1. もう一度 TLC 分析を行う。出発物質 (SM) を TLC 板の左側に 2 回、フラクション A を中央に 2 回、フラクション B を右側に 5 回スポットする。先ほどと同様に TLC 板を展開させた後、TLC が乾いたら、それを TLC2 と書かれたジッパー付きの袋に入れる。
2. フラクション A の体積を 50 mL のメスシリンダーを用いて測定し、解管用紙に記録する。
3. フラクション B の体積を 250 mL のメスシリンダーを用いて測定し、解管用紙に記録する。

Name:

Code:

4. 2 mLのメスピペットを用いて、フラクション **A** から 2.0 mL を 10 mL のメスフラスコに移し、展開液を加えて 10 mL とする。メスフラスコをよく振った後、パストゥールピペットを用いて UV セルに溶液を入れ（セル全体の容積の 3/4 以上入れること）、アシスタントに分光光度計により 450 nm の吸収を測定するように依頼し、その結果を解答用紙に記録する。
  5. パストゥールピペットを用いても一つの UV セルにフラクション **B** の溶液を入れ（希釈する必要はない）（セル全体の容積の 3/4 以上入れること）、アシスタントに分光光度計により 450 nm の吸収を測定するように依頼し、その結果を解答用紙に記録する。
- データの扱い**
1. TLC 板 1 を解答用紙に描き写せ。
  2. TLC 板 2 を解答用紙に描き写せ。
  3. TLC 板 2 から、フラクション **A**、フラクション **B**、出発物質 **SM** の  $R_f$  値を計算し、解答用紙に記録せよ。
  4. 450 nm におけるモル吸収係数  $\epsilon$  は、**A** が  $404 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、**B** が  $400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。次の値を計算せよ。
    - i) 出発物質に基づくフラクション **A** の % 収率。
    - ii) 出発物質に基づくフラクション **B** の % 収率。

## 付録 C 平成 22 年度収支予算・実績

自：平成 22 年 4 月 1 日 至：平成 23 年 3 月 31 日

区分	費目	予算額	実績額	差額
支出	謝金	4,779	4,875	△ 97
	旅費	4,005	4,764	△ 759
	交通費	252	211	41
	通信費	1,225	369	856
	会場借料	2,929	1,560	1369
	諸印刷費	6,917	4,480	2437
	消耗品費	4,525	4,403	122
	保険料	80	56	24
	資料費	66	188	△ 122
	参加料	400	300	100
	送金費	194	79	115
	事務委託費	1,928	1,106	822
	懇談会費	400	185	215
	食事代	900	853	47
	賞状・賞牌・副賞費	1,529	1,271	258
	人件費	12,205	11,928	277
	<b>合計</b>	<b>42,333</b>	<b>36,628</b>	<b>5705</b>
収入	独立行政法人科学技術振興機構	24,000	24,000	0
	社団法人日本化学会	11,333	10,865	468
	「夢・化学-21」委員会	7,000	1,763	5237
	<b>合計</b>	<b>42,333</b>	<b>36,628</b>	<b>5705</b>

(単位：千円)

## 付録D 委員会・講演会等実施記録

### 会合

#### 幹事会

第1回運営幹事会	平成23年1月21日(金)	化学会館
第2回幹事会※	平成23年6月10日(金)	化学会館
第3回幹事会	平成23年9月30日(金)	化学会館
※ 第1回運営幹事会にて、委員会の名称変更を行いました		

#### 全体委員会

第1回全体委員会※	平成23年3月11日(金)	化学会館
※ 震災により中止		

#### グランプリ小委員会

第1回作題WG	平成23年1月14日(金)	化学会館
第2回グランプリ小委員会※	平成23年3月4日(金)	化学会館
第3回グランプリ小委員会	平成23年4月1日(金)	化学会館
第4回グランプリ小委員会	平成23年4月22日(金)	化学会館
第5回グランプリ小委員会	平成23年5月20日(金)	化学会館
※ 第1回運営幹事会にて、委員会の名称変更を行いました		

#### オリンピック小委員会

主にメール会議で実施

#### 普及広報小委員会

主にメール会議で実施

### 過去問説明会

中国四国支部	平成23年6月26日(日)	徳島大学
総合科学部		

### 各支部表彰

北海道、東北、関東、東海、中国四国、九州の6支部で実施

## 付録 E 関係者一覧

### 平成 23 年度日本化学会 教育・普及部門 化学グランプリ・オリンピック委員会

委員長 中村 洋介 (群馬大学大学院工学研究科)  
副委員長 片山 靖 (慶應義塾大学理工学部)

グランプリ小委員会委員長 立間 徹 (東京大学生産技術研究所)  
グランプリ小委員会副委員長 松本 真哉 (横浜国立大学大学院環境情報研究院)  
オリンピック小委員会委員長 米澤 宣行 (東京農工大学大学院工学系)  
普及広報小委員会委員長 尾池 秀章 (東京農工大学大学院工学府)

### 委員

伊藤 真人 (創価大学工学部)	高木 由美子 (香川大学教育学部)
井上 正之 (東京理科大学理学部)	高橋 大介 (慶應義塾大学理工学部)
今井 隆志 (理化学研究所) (生命システム研究センター)	竹内 大介 (東京工業大学資源化学研究所)
緒明 佑哉 (慶應義塾大学理工学部)	立間 徹 (東京大学生産技術研究所)
大嶋 正人 (東京工芸大学工学部)	田中 紀之 (福岡教育大学教育学部)
小倉 賢 (東京大学生産技術研究所)	田中 義靖 (東京都立戸山高等学校)
工藤 一秋 (東京大学生産技術研究所)	谷川 貴信 (多摩大学目黒中学・高等学校)
久保 謙哉 (国際基督教大学教養学部)	田沼 務 (埼玉県立春日部高等学校)
車田 研一 (福島工業高等専門学校)	獨古 薫 (横浜国立大学大学院工学研究院)
桑田 繁樹 (東京工業大学大学院理工学研究科)	中嶋 吉弘 (首都大学東京都市環境学部)
河野 俊哉 (暁星中学・高等学校)	中村 純 (城北学園中学・高等学校)
越野 省三 (奈良女子大学附属中等教育学校)	成田 彰 (東京工業大学附属科学技術高等学校)
後藤 顕一 (文部科学省国立教育政策研究所)	林 誠一 (文部科学省国立教育政策研究所)
小西 利史 (芝浦工業大学工学部)	前林 正弘 (名城大学農学部)
小林 寛和 (東京都立日比谷高等学校)	松岡 雅忠 (駒場東邦中学・高等学校)
犀川 陽子 (慶應義塾大学大学院理工学研究科)	真船 文隆 (東京大学大学院総合文化研究科)
酒井 秀樹 (東京都立小山台高等学校)	薬袋 佳孝 (武蔵大学人文学部)
坂入 正敏 (北海道大学大学院工学研究科)	湊 盟 (横浜国立大学大学院工学研究院)
佐藤 隆章 (慶應義塾大学理工学部)	三好 徳和 (徳島大学総合科学部)
佐藤 守俊 (東京大学大学院総合文化研究科)	森 美穂 (慶應義塾大学理工学部)
下井 守 (東京大学教養学部附属 教養教育高度化機構)	森安 勝 (東京工業大学附属科学技術高等学校)
下村 武史 (東京農工大学大学院 生物システム応用科学府)	山田 康洋 (東京理科大学理学部第二部化学科)
鈴木 俊彰 (横浜国立大学教育人間科学部)	吉田 哲也 (筑波大学附属駒場高等学校)
宗 潤子 (慶應義塾大学理工学部)	ラオ ちぐさ (科学技術振興機構理数学習支援部)
	渡辺 正 (東京大学生産技術研究所)
	渡邊 賢 (東北大学大学院工学研究科)

### 全国高校化学グランプリ 2011 一次選考会場責任者

坂入 正敏 北海道大学大学院工学研究院	平山 雄二 北海道教育大学釧路校
浅川 哲弥 北海道教育大学教育学部	糠塚 いそし 弘前大学大学院理工学研究科
関 千草 室蘭工業大学大学院工学研究科	芝崎 祐二 岩手大学工学部

渡邊 賢	東北大学大学院工学研究科	戸田三津夫	静岡大学工学部
岩田 吉弘	秋田大学教育文化学部	前林 正弘	名城大学農学部
大谷 典正	山形大学理学部	水嶋 生智	豊橋術科学大学工学部
長尾 幸則	福島県立安積高等学校	石原 篤	三重大学大学院工学研究科
内田 修司	福島工業高等専門学校	岩島 誠	鈴鹿医療科学大学薬学部
大橋 朗	茨城大学理学部	川面 基	鳥取大学大学院工学研究科
刈込 道德	宇都宮大学工学部	半田 真	島根大学総合理工学部
久新 莊一郎	群馬大学大学院工学研究科	石田 祐之	岡山大学大学院自然化学研究科
斎藤 雅一	埼玉大学大学院理工学研究科	西原 禎文	広島大学大学院理学研究科
上野 幸彦	早稲田大学本庄高等学院	綱島 亮	山口大学大学院理工学研究科
古田 寿昭	東邦大学理学部	早藤 幸隆	鳴門教育大学自然・生活教育部
山口 和夫	神奈川大学理学部	高木 由美子	香川大学教育学部
富永 洋一	東京農工大学工学部	井原 英治	愛媛大学大学院理工学研究科
本田 清	横浜国立大学大学院工学研究院	上田 忠治	高知大学理学部
熊田 伸弘	山梨大学工学部	原田 雅章	福岡教育大学化学教室
	クリスタル科学研究センター	中寫 裕之	久留米工業高等専門学校
郷右近 展之	新潟大学大学院自然科学研究科	河済 博文	近畿大学産業理工学部
温井 貴志	富山県立高岡高等学校	鯉川 雅之	佐賀大学大学院工学系研究科
佐藤 涉	金沢大学理工学域	飯島 美夏	長崎大学教育学部
中田 隆二	福井大学教育地域科学部	木村 正成	長崎大学工学部応用化学科
中川 雅博	京都府立桃山高等学校	杉浦 正晴	熊本大学大学院生命科学研究所
田中 秀明	大阪星光学院高等学校	衣本 太郎	大分大学工学部
太田 哲	信州大学理学部化学科	白上 努	宮崎大学工学部
伴 隆幸	岐阜大学工学部	藏脇 淳一	鹿児島大学大学院理工学研究科
板垣 秀幸	静岡大学教育学部	伊藤 彰英	琉球大学教育学部

### 第 43 回国際化学オリンピック準備問題翻訳協力者

荒井 健介	(日本薬科大学生薬分析化学分野)	武内 亮	(青山学院大学理工学部)
稲垣 怜史	(横浜国立大学大学院工学研究院)	竹清 貴浩	(防衛大学校応用化学科)
今井 隆志	(理化学研究所)	堤 治	(立命館大学生命科学部)
梅村 泰史	(防衛大学校応用化学科)	豊田 栄	(東京工業大学院総合理工学研究科)
大浦 泰嗣	(首都大学東京理工学研究科)	中島 清隆	(東京工業大学応用セラミックス研究所)
岡本 昭子	(東京農工大学工学部)	中村 朝夫	(芝浦工業大学工学部)
小倉 賢	(東京大学生産技術研究所)	原野 雄一	(大阪大学蛋白質研究所)
川島 雪生	(九州大学高等研究機構)	樋口 弘行	(富山大学理学部)
木原 伸浩	(神奈川大学理学部)	火原 彰秀	(東京大学生産技術研究所)
金原 数	(東北大学多元物質科学研究所)	平林 一徳	(首都大学東京大学院理学研究科)
工藤 宏人	(神奈川大学工学部)	三好 徳和	(徳島大学総合科学部)
久保 謙哉	(国際基督教大学教養学部)	向山 義治	(東京電機大学)
小林 憲正	(横浜国立大学大学院工学研究院)	山口 毅	(名古屋大学大学院工学研究科)
下嶋 敦	(東京大学大学院工学系研究科)	山崎 健	(National Institute for Nanotechnology)
墨 智成	(豊橋技術科学大学)	横井 俊之	(東京工業大学資源化学研究所)
高野 一史	(東京農工大学工学部)	吉田 紀生	(分子科学研究所)
高橋 正	(東邦大学理学部化学科)	米澤 宣行	(東京農工大学大学院工学系)
高橋 嘉夫	(広島大学大学院理学研究科)	李 秀栄	(理化学研究所)
高山 努	(大同大学教養部)		

## 第 43 回国際化学オリンピック代表および代表候補訓練協力者

喜多村 昇	(北海道大学理学部化学科)	山中 正浩	(立教大学理学部)
堤 治	(立命館大学生命科学部)	野崎 京子	(東京大学大学院工学系研究科)
土江 秀和	(大阪市立大学大学院理学研究科)	松尾 一郎	(群馬大学工学研究科)
樋口 弘行	(富山大学理学部)	豊田 太郎	(東京大学大学院総合文化研究科)
依光 英樹	(京都大学大学院理学研究科)		

## 事務局

遠藤 滋	(日本化学会企画部)	森川 隆雄	(日本化学会東海支部事務局)
大倉 寛之	(日本化学会企画部)	廣澤 修次	(日本化学会近畿支部事務局)
岸田 祐理子	(日本化学会北海道支部事務局)	大野木 恵子	(日本化学会近畿支部事務局)
菊地 珠実	(日本化学会東北支部事務局)	藤田 美恵	(日本化学会中国・四国支部事務局)
美園 康宏	(日本化学会関東支部事務局)	平川 千春	(日本化学会九州支部事務局)

※所属は 2011 年 4 月時点