

化学グランプリ 2014

一次選考問題

解答例と解説



主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

<<解答例>>

問ア Q1 ①、Q2 ②

問イ Q3 ③、Q4 ④

問ウ Q5 ③

問エ Q6 ⑥

問オ Q7 ⑥

問カ Q8 ④

問キ Q9 ⑥

問ク Q10 ②

問ケ Q11 ③

問コ Q12 ④

問サ Q13 ②

問シ Q14 ①、Q15 ②

問ス Q16 ①、Q17 ⑤、Q18 ②、Q19 ⑧、Q20 ⑨、Q21⑩ (Q19～Q21 は完答)

問セ Q22 ①

問ソ Q23 ③、Q24 ④

問タ Q25 ④

高校の化学で扱われるもっとも代表的な反応、酸塩基反応を視点を変えて整理した。このように視点を転換し、ありふれた概念を柔軟に考えることは、研究や開発を進める上で大切であることは言を俟たない。

酸の定義には、本文で紹介した以外にアレニウス (S. A. Arrhenius) の定義とルイス (G. N. Lewis) の定義が重要である。アレニウスの定義では水に溶けると水素イオン (H^+) を放出する物質、あるいは水溶液中の水素イオン濃度を増大させる物質を酸と呼ぶ。この定義では、水溶液しか扱えず、ブレンステッド・ローリーの定義に比べると適用範囲が著しく狭い。

ルイスの定義は電子対を供与する物質を酸、受容する物質を塩基と定義する。この定義は最も一般的な酸塩基の定義であり、あらゆる元素、物質を包含する定義である。水素原子が関与しなくても良い。しかしながら現実の化学では、水素イオンあるいは水素のオキソニウムイオンが関与する反応が多いため、ブレンステッド・ローリーの考え方にに基づき酸塩基反応を理解することが非常に多い。また固体表面の酸性を詳しく分析すると、ブレンステッド酸として働く酸点と、それに該当しないルイス酸として働く酸点がひとつの固体表面に存在していることも多い。ここで酸点とは、表面上で酸性を発現する場所を表し、通常原子の集団のレベルで理解される。ブレンステッド酸点とルイス酸点は異なる反応性を示す。世界で最も大規模な化学工業である石油の改質を例に引くまでもなく、固体表面の酸性は、触媒反応を理解する上で大変重要である。

このように水溶液の関係しない反応においても酸塩基の考え方は重要である。

逆に水の性質一般を整理する時も、酸塩基性は最も重要な性質のひとつである。水自身が一部不均化 (autoprotolysis という) して、 H_3O^+ と OH^- になることはよく知られているが、これは典型的なブレンステッドの酸塩基反応である。水素原子を含む他の極性溶媒でも同様の反応は広く知られているが、中でもアンモニアの autoprotolysis は重要である。水とアンモニアの分子構造は類似する点が多数存在し、学習者の立場としては、これらの構造の相違点を比較することが、小分子の構造や電子軌道などの理解全般に役に立つ。本問においては、酸塩基性と関係してこれらの分子構造の基本的な事項も含めた。

問ア 与えられた化学反応に定義をあてはめれば良い。

問イ 問アと同様である。ちなみに H_3O^+ を H_2O の共役酸という。 H_2O は H_3O^+ の共役塩基である。同様に Cl^- は HCl の共役塩基である。

問ウ 模範解答を記載すると、

$$\text{pH}_\text{A} - \text{pH}_\text{B} = -\log ([\text{H}^+]_\text{A} / [\text{H}^+]_\text{B}) = -\log_{10} (2.2 \text{ L} / 2.2 \text{ mL}) = -\log_{10} (10^3) = -3$$

となるだろう。しかし、pH の計算における対数の十分な理解があれば、計算するまでもなく解ける。

問エ この問題で気をつけなくてはならないことは、水に酸性の電解質を溶解した場合、 H^+ は増えることである。水溶液 A には、 HCl はほぼ $1 \times 10^{-1} \text{ mol}$ が含まれるため、pH は 1。水

溶液 B には、HCl は 10^{-8} mol が含まれるため、水の自己プロトリスによって生成する $[H^+]$ の方が 10 倍程度大きい。したがって、pH はほとんど 7。

$$1 - 7 = -6$$

問オ 滴定では、ミストの毒性は高くない。高いと判断できる場合でも、日用品のマスクでは防護には不十分である。一方アルカリによる眼の保護は、多くの場合重要である。滴定では、ホールピペットの定容精度が要求される。メスシリンダーでは不十分である。指示薬、試料水溶液、滴下水溶液が均一にならないと本当に終点かどうか判断できないため、手で容器を振って溶液を攪拌する必要がある。この時、ビーカーより、コニカルビーカーの方が溶液をこぼしにくい。

問力 問題とされるのは、さまざまな視点から考えた上で器具を取扱わなければならないことである。

①では（純）水によるガラスの浸食は無視できる。また 150°C という高温での乾燥は容器の変形の恐れがある。

②では研磨剤での洗浄はガラス表面に傷が付き、それが内壁の場合は器具の容量が変わる。

③では毒性、発癌性の高い有機溶媒で器具を洗浄するのは不適當。また有機溶媒が付着した器具をオープンに入れると密閉空間中で気化するので、爆発の危険性が生じる。

問キ 溶媒分子の数から濃度や pH を計算する。有効数字を考え、適当な近似を素早く行う能力は、さまざまな推論をする上でも、実験をする上でも重要である。

水溶液中の水分子が全て H_3O^+ として存在する場合、1 mol の H_3O^+ は、1 mol の H^+ と 4 mol の水から構成される。水の密度は約 $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ なので、4 mol の水の体積は $4 \times 18 / 1 = 72 \text{ cm}^3$ 。したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \{1 \times (1000 / 72)\} = -\log_{10} (125 / 9) \sim -(3 \log_{10} 5 - 2 \log_{10} 3) = -1.1。$$

問ク ナノカプセルは現実に合成可能である。またナノメートルサイズの空間内での水の性質、酸性、塩基性については、少しずつ解明が進められている。ここでは、水素イオンの数と水分子の数から pH を計算する。

$$\text{H}_3\text{O}^+ \text{の濃度は、} 1 \times (1000 / 3.4 \times 10^{-20}) \div 6.02 \times 10^{23} = 0.049 \text{ mol} / \text{L}$$

$$\text{したがって、} \text{pH} = -\log 0.049 = 3 - 2\log 7 = 1.3$$

問ケ ここで述べたような系の分割は、化学の持つ世界観の逆を行く。1 L の水を 100 等分しても化学的な性質は変わらない。これは化学の中心的概念であるが、実は「分割」も程度次第である。分子の数は 10^{23} という大きな桁をもつので、以下は対数スケールで考えて欲しいが、一般的に言って、分割空間の数が分割空間内にある分子の数よりも大きくなると、分割空間内の物質に違いが出て来る。**問ケ** では、分割空間の数が各分割空間内にある分子数よりはるかに大きい。

この希薄溶液では $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であり、これは $6.02 \times 10^{19} / \text{L}$ に等しい。 $1.5 \times 10^{22} / 6.0 \times 10^{19} = 250$ 。

もっともこのような小さな空間内でイオンが存在できるかどうかは、空間を仕切る壁の性質に大きく依存することがわかっている。

問コ 周期律表 (periodic table) の第 2 周期の元素の水素化物の構造について基本的な事柄を問題にした。これらの原子が化合物を形成する場合、2s 軌道と 3 つの 2p 軌道が混成し、化学結合を形成する。軌道は結合を形成する相手の原子由来の軌道と重なり、新たな分子軌道を形成し、電子もそれぞれの原子から配置される。

ひとつの軌道には 2 つの電子が存在する。これを電子対と呼ぶ。一般則として、電子対どうしは反発する。分子の幾何学的な構造にとって重要な事柄は、孤立電子対 (電子対が 2 つ原子を結びつけていない) か共有電子対 (電子対が 2 つの原子を結びつけている) かによって、軌道間の反発が異なることである。水素原子と結合を形成する電子対と孤立電子対では、孤立電子対の関係する電子対間の反発が大きい。

もし全ての電子軌道や電子対間の反発が等しければ、水、アンモニアの $\angle(\text{H-O-H})$ や $\angle(\text{H-N-H})$ は正四面体の頂点-重心-頂点のなす角である 109.5° になるはずであるが、孤立電子対間あるいは孤立電子対-共有電子対間の反発が共有電子対間の反発より大きいため、 $\angle(\text{H-O-H}) = 104.5^\circ$ 、 $\angle(\text{H-N-H}) = 107.5^\circ$ と狭くなる。

またごく一般的な傾向だが、水素のように小さな原子は、ひとつの原子に複数個結合するようになるべく等価になろうとする。

以上の議論からわかるように、 H_3O^+ は酸素原子には孤立電子対が存在するので sp^3 混成軌道の正四面体がひずみ、3 つの水素原子が等価になる構造をとる。したがって①, ②, ③は不適當。分子、イオンが電荷を持つかどうかはその分子、イオンが極性を有するかどうかとは全く別の問題である。 H_3O^+ の場合、構造から極性があることがわかる。

問サ 酸素の両隣の元素の水素化物やそこにプロトンが付加した分子・イオンの構造に関する問題である。実際、アンモニアやフッ化水素も水と似た性質を示す溶媒である。比誘電率も水と同様高く、かなりの程度 autoprotolysis を起こす。

$$K = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] \approx 10^{-30} (-50^\circ\text{C})$$

$$K = [\text{H}_2\text{F}^+][\text{F}^-] = 10^{-12.5} (0^\circ\text{C})$$

窒素もフッ素も sp^3 混成軌道を通して、水素と共有結合、プロトンと配位結合を形成する。前問と全く同様に解答できる。すなわち、電子対同士は反発する。N に関しては全ての電子対が等価、全ての H 原子が等価。F に関しては孤立電子対が 2 つ、F-H 間電子対が 2 つあるが、それぞれ等価。2 つの H 原子は等価。

問シ 固体酸の一種である酸性官能基を有する高分子重合体を扱う。定義は水溶液中の酸塩基と変わらない。

イオン結合は、凝集相 (液相や固相など) を構成する原子や分子が原則的に全て陽イオンか陰イオンになっていないと形成されないため、孤立する有機官能基とイオンの間の結合は共有結合である。したがって**問ス**のような場合は、共有結合として考えることができるが、依然として元々のイオンの電荷が大きいほど対イオンとの結合エネルギーは大きくなる。同一

電荷を持つイオン間で比較した場合、イオンの「持っている」半径が小さいほど結合は強い傾向がある。しかしながら、水溶液中のイオンは必ず水和水をとまうため水合半径が問題となる。アルカリ金属イオンの水合半径が、広い温度範囲で $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ であることはよく知られている。

問セ 多くの水合金属イオンは水溶液の pH を大きくすると水酸化物として沈殿するが、この反応もブレンステッドの酸塩基反応として整理することが可能である。金属イオンは水合しており、生成する水酸化物は金属水合イオンに OH^- が結合したものである。どこからどこへ H^+ が移動したかを考える。

金属イオンの水酸化物の沈殿生成反応は複雑である。**問ソ** に示される反応はごく一部である。このような反応が進行して Mg^{2+} の水和水酸化物クラスターが成長する。(1) ~ (4) はもっとも簡単な反応の初期段階であり、式の両辺の原子とその数を比較する。

左辺から右辺の変化は H_2O が -2、 OH が +2、電荷が -2 である。したがって、A に何も入れないとすると B は -2H^+ となるが、 H^+ は水合した形で記述、量論を適切に合わせる。

問タ 平衡定数を正しく表し、変数を消去する方針でそれらを組み合わせるという基本的な計算を行う。

2

<<解答例>>

問ア Q26 ①

問イ Q27 ②、Q28 ⑤

問ウ Q29 ④

問エ Q30 ③

問オ Q31 ⑤

問カ Q32 ④

問キ Q33 ⑤、Q34 ①

問ク Q35 ③

問ケ Q36 ②、Q37 ⑧、Q38 ⑨ (完答)

問コ Q39 ②、Q40 ① (完答)

問サ Q41 ④

問シ Q42 ①、Q43 ⑤、Q44 ④、Q45 ①、Q46 ①、Q47 ⑤

(Q42～Q44、Q45～Q47 それぞれ完答)

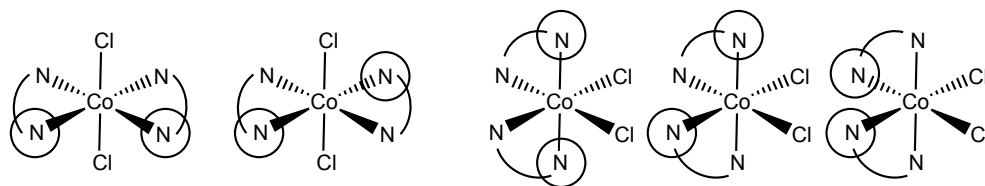
問ス Q48 ⑦

問セ Q49 ②

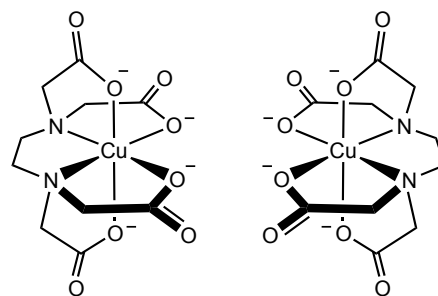
本問では金属錯体の化学を取り上げた。金属錯体については、高校の教科書では基本的な事項がごく簡単に述べられているだけであり、受験者にはなじみの薄い化合物群であるかもしれない。しかし、金属がとることができる自由度の高い幾何構造（配位構造）、酸化還元挙動などの特徴と、配位子の多様性の組み合わせから産まれる金属錯体の化学は学術的に興味深く、また応用面でも非常に重要である。事実、問題文で述べたように、われわれの身の回りの様々なところに金属錯体が存在し、有効に利用されている。また金属錯体は、医薬品などの精密有機合成や高分子合成における触媒としても現代化学に不可欠な存在となっている。2012 年度の本グランプリ一次選考問題 3 にあるような、規則的な細孔をもつ配位高分子なども近年活発に研究されている。これらは我が国が世界の最先端を走っている研究領域でもある。受験生諸君にとって本問が、金属錯体の多様な化学に興味をもつきっかけになれば幸いである。

問ア 分子やイオンが配位子となるためには、金属に対して配位結合を形成するための非共有電子対が必要である。

問イ $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ には、図 1 に示す構造（トランス体）に加えて、クロリド配位子が互いにシスに位置している異性体（シス体）が考えられる。 $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_2\text{en})_2]^+$ の異性体は、以下の 5 種類である（○印の窒素原子は、メチル化された窒素原子を示す）。なお、 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ のシス体や、下図の一番右の異性体には鏡像異性体が存在するが、本問では考慮していない。



問ウ EDTA は、非共有電子対をもつ二つの窒素原子と、四つあるカルボキシル基の酸素原子、合計 6 カ所で右図のようにキレート配位して安定な金属錯体を形成する。図を見れば、(あ)、(い) が誤りであることはわかるであろう。またこの構造の鏡像を描くと、もとの構造には重ならず、光学異性体が存在することがわかる。化粧品などの成分表には EDTA は通常「エデト酸塩」と表記されている。



問エ ここで述べた実験は、連続変化法と呼ばれ、金属錯体に限らず、二つの成分が一定の比で会合体を作る際の会合比を決定する方法として広く用いられているものである。二つの成分を、その合計濃度が一定となるように固定した上で、様々な比で混ぜると、混ぜた比が会合比に一致するときに会合体の生成量が最大になることを利用した実験法である。この実験では、生成するエチレンジアミン錯体の量を、その吸光度を用いて定量している。

まず、原料であるアクア錯体であるが、吸収スペクトルを見ると 400 nm や 700 nm 近辺の波長の光を強く吸収することがわかる。吸収されない 530 nm 近辺の波長の光の色（補色）が水溶液の色として認識されるので、見かけの色は緑色となる。

問オ 平衡定数の定義にあてはめればよい。

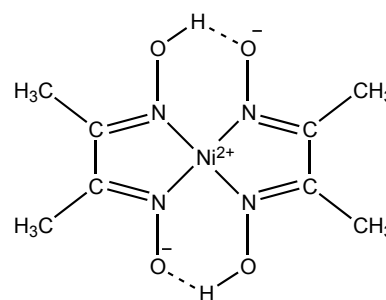
問力 エチレンジアミン錯体の濃度を求めるためには、エチレンジアミン錯体が吸収し、かつ、アクア錯体など他の化学種は吸収しない波長の光を用いる必要がある。スペクトルを見ると、選択肢の中では 530 nm の光が最も適切であることがわかる。

問キ それぞれモル濃度 $[M]$ 、 $[L]$ で混ぜたニッケル(II)イオン、エチレンジアミンの一部が反応して、エチレンジアミン錯体となり、残りはニッケル(II)イオン、エチレンジアミンのまま残っていることを式で表現すればよい。ニッケル(II)イオン一つに対して n 個のエチレンジアミンが反応するので、Q32 では係数の n を忘れないようにしたい。

問ク グラフをみると、 $\frac{[L]}{[M]+[L]} = 0.75$ 付近で吸光度が最大となっていることがわかる。

$[L] = n[M]$ を代入して $n = 3$ 、すなわち、ニッケル(II)イオンに対してエチレンジアミン 3 分子が配位することがわかる。

問ケ 赤色沈殿は電荷をもたないとあるので、そこに含まれているジメチルグリオキシムは、右図に示すようにプロトンの一つずつ失っていると考えられる。脱プロトン化された酸素原子は、別のジメチルグリオキシム配位子の OH プロトンと分子内で水素結合を形成している。



問コ 52.0 mg の赤色沈殿に含まれるニッケルの質量は

$\frac{52.0}{288.7} \times 58.7 \text{ g}$ であるので、ニッケル鋼全体との質量比は

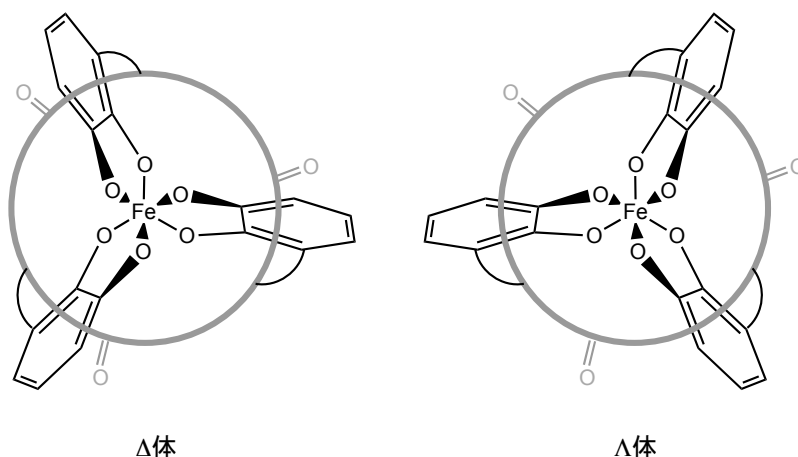
$\frac{52.0}{288.7} \times 58.7 \div 500 = 0.0211$ である。

問サ 金属錯体は、生物が生命活動を維持するためにも重要な役割を果たしている。代表的な例に、われわれの血液に含まれるヘモグロビンがある。ヘモグロビンはポルフィリンと呼ばれる窒素キレート配位子が鉄に配位した一種の金属錯体である。肺で体内に取り込まれた酸素がこの鉄に配位して、血管を通して酸素を体の隅々に運搬している。

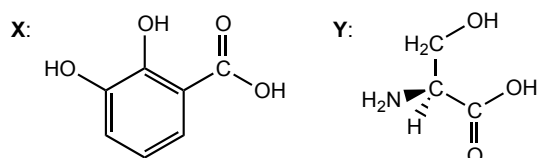
本問では、大腸菌が鉄を取り込むために用いている分子エンテロバクチンを取り上げた。ちなみに水道管に鉄さびが発生するのは、大腸菌が持ち込む鉄が一因である。エンテロバクチンは分子中に六つあるフェノール性ヒドロキシ基によってキレート配位するため、非常に強く鉄イオンを捕まえることができる（キレート効果）。その結果、ほとんど水に溶けない水酸化鉄(III)を取り込んで可溶化し、体内への取り込みに適した状態とすることができる。なお、水酸化鉄(III)の溶解度積は問題文に示したとおり $10^{-39} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$ と極めて小さい値であるが、三価の塩で溶解度積が $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ と定義されるため、NaCl など一価の塩の値とは単純に比較できないことに注意が必要である。細胞内に取り込まれた鉄が鉄(II)イオンへと還元されると、フェノール性ヒドロキシ基に対する親和性が低下するので、エンテロバクチンは鉄を放出する。

エンテロバクチンは三つの不斉炭素をもつが、その立体異性体を考える際には、分子構造を 120° 回転すると重なることに注意しなくてはならない。中心の環構造が紙面上にあるとして、ベンゼン環が紙面上方に突き出している状態を **up**、紙面の奥を向いている状態を **down** と表記すると、例えば、[down, up, up]の立体異性体は[up, down, up]などと同一である。したがって、エンテロバクチン（[up, up, up]）の立体異性体は、[down, up, up]、[down, down, up]、[down, down, down]である。この三つのうち、前者二つがお互いに鏡像体の関係にあり、[down, down, down]がエンテロバクチンの鏡像体となる。すなわち、自分自身を含めた立体異性体の数は4種類である。

ちなみに、下図に示すように、エンテロバクチンの鉄錯体には、エンテロバクチンから見た鉄周りの立体化学が反対の二種類の立体異性体（それぞれ、 Δ 体、 Λ 体と呼ぶ）が考えられる。エンテロバクチンの骨格中にも不斉炭素原子が存在するため、これらの異性体は互いに鏡像体の関係にはない異性体である（ジアステレオマーと呼ぶ）。実際には、鉄-エンテロバクチン錯体は主に Δ 配座をとることがわかっている。



問シ エンテロバクチンに含まれるエステル結合、アミド結合を完全に加水分解すると、右に示す化合物 **X**、**Y**（セリン）が3分子ずつ得られる。



問ス エンテロバクチンは六つのプロトンが失われた形で鉄に配位するので、生じる錯体の電荷は全体で-3 となる。

問セ □で囲った炭素の立体化学が反転すると、ヒドロキシ基の一部が紙面の反対側を向くことになり、6カ所で同時にキレート配位できなくなるために、鉄(III)イオンに対する結合能力が低下する。鉄イオンの捕捉という機能発現のためには、立体化学を含めて精密に制御された構造が必要であることがわかる。

3

<<解答例>>

問ア Q50 ③、Q51 ③

問イ Q52 ⑥、Q53 ③、Q54 ⑤、Q55 ②

問ウ Q56 ③、Q57 ⑥

問エ Q58 ④

問オ Q59 ①、Q60 ⑤（順不同）

問カ Q61 ⑧

問キ Q62 ②

問ク Q63 ②、Q64 ④、Q65 ⑦（順不同）

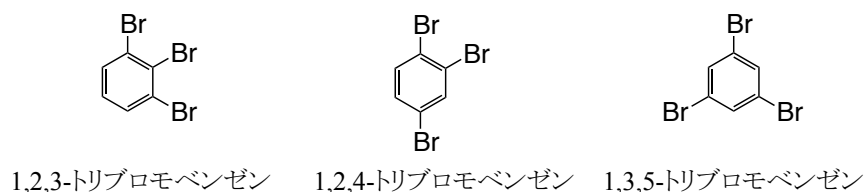
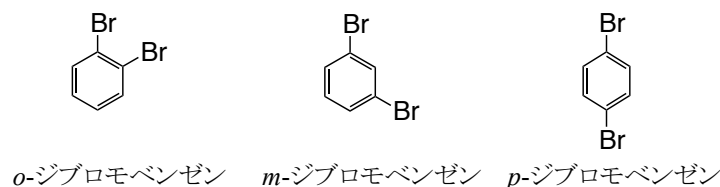
問ケ Q66 ⑥

問コ Q67 ①

問サ Q68 ④

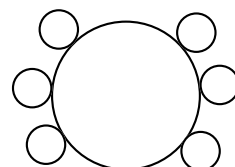
皆さんは、ベンゼン C_6H_6 の分子が、炭素原子間の単結合と二重結合が交互に並ぶ正六角形の環状構造であることを提唱したのがケクレであることはよくご存知かと思う。さらに、これを思いついたのが、「ある日の夜、ヘビが自分の尻尾をくわえている夢を見た」ことがきっかけであったことを聞いたことがあるかもしれない。しかし、彼は突然にこの「ケクレ構造」を思いついたわけではない。ケクレは 1865 年にベンゼンの構造を発表したが、この結論を導き出すもとになったのは、硫黄、リン、ハロゲン、そして炭素の化合物の示す様々な反応から、元素の特定の結合能力、すなわち「原子価」の概念の重要性に気づいたことである。そして 1858 年には、炭素が四原子価であり、炭素同士が相互に結合できる鎖状結合を提唱した。ケクレがどのような思考過程を経て「ケクレ構造」に至ったか、また他の化学者が、どのようにして「ケクレ構造」を受け入れていったのかをたどってみよう。そして、この歴史的背景を出発点として、有機化合物の構造や性質に関する基礎的事項を確認しながら、最後はフェノール類を含む有機化合物に注目し、興味深い構造や機能性、高度に制御された合成法などのトピックスを考えてみよう。

問ア ジブロモベンゼンも、トリブロモベンゼンも、異性体は三つである。



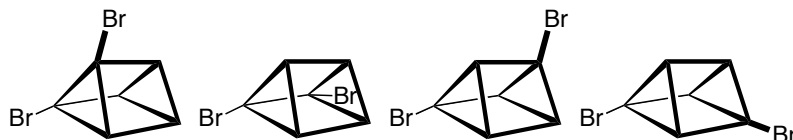
問イ ケクレが偉大であるのは、同時期の他の化学者たちも、原子価の概念を唱えたり、炭素の原子価が 4 であることに気づいていた中で、炭素が相互に結合できることと、それが有機化合物の多様性の根本的な原因であることをいち早く見抜いていたことであろう。炭素だけではなく、酸素や窒素の原子価と、それらの原子が相互に結合でき、さらに単結合だけではなく、多重結合もできることで、これまでに知られていた有機化合物の分子量や置換基・官能基について説明できるようになった。現在の有機化学でも、膨大な数の有機化合物を分類したり、構造や反応性などを理解したりする上で、「置換基」や「官能基」を基本としているが、この頃にはすでに、アルコールのヒドロキシ基、アルデヒドやケトンのカルボニル基などの官能基や、メチル基やエチル基などの炭化水素基といった「基」の概念がほぼ確立されていた。ケクレが提唱したこの構造式により、これらの「基」の中において、原子がどのように結合しているのかという問題を見事に解決することができたのである。

問ウ ベンゼンが環状の構造であることに気がついたのはケクレだけではない。1865 年にケクレが図 4 や図 5 のような構造式を提唱する前に、ロシュミット (J. Loschmidt) は 1861 年にベンゼンの構造を右図のように表記した。中央の大きな円が、一つの炭素による環

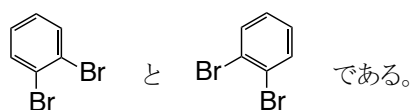


状構造であり、小さな円が水素を表している。しかし、六つの炭素と六つの水素が互いにどのように結合しているのかについて、明確な構造を示すことができなかった。一方、ケクレは、四原子価の六つの炭素が、単結合と二重結合が交互に並んで環状に結合していること、さらに様々なベンゼン誘導体においても炭素以外の酸素や窒素などの他の原子の原子価数が矛盾することのない構造を明確に示すことができたのである。

問エ 次の4種類である。

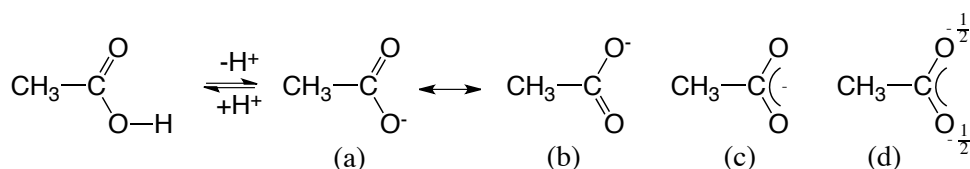


問オ



o-ジブロモベンゼンでは、二つの臭素が結合している炭素—炭素の間が、単結合か二重結合かで構造の違いがある。共鳴理論を考慮せず、ベンゼン環の構造がただひとつのみであるならば、この二つは異なるはずである。

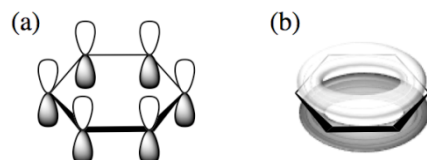
ケクレやその他の化学者により、様々な有機化合物の構造が明らかにされてきたが、ベンゼンのように、一つだけの構造式では実際の構造や性質を十分に説明できない有機化合物が存在することが次第に解ってきた。そこで、一つの分子に対して複数の構造を示し、それらを重ね合わせて、実際の分子を記述しようという工夫がなされた。これが共鳴理論である。ベンゼンの他にも、酢酸が H^+ を放出して生成する酢酸イオンの構造と性質も、この共鳴構造で説明できる。



上図のように、酢酸の $-\text{COOH}$ の $-\text{OH}$ から H^+ が放出されて生成する酢酸イオン (a) には二つの酸素があり、一方が $\text{C}-\text{O}^-$ で負電荷を持ち、もう一方が $\text{C}=\text{O}$ で炭素との π 結合がある。しかし、この負電荷と π 結合の関係が逆になることもあり得る。すなわち、(a) と (b) の二つの共鳴構造でカルボキシ基を示すことにする。実際に酢酸イオンの構造において、2本の炭素-酸素結合距離は、単結合と二重結合の結合距離の中間であり、負電荷も一方の酸素原子にかたよるのではなく、均等に分散し、非局在化している。このことを強調するために、(c) や (d) のような非局在構造で示すこともある。このような共鳴安定化により、酢酸イオンは有機化合物の中でも比較的強い酸性を示すのである。

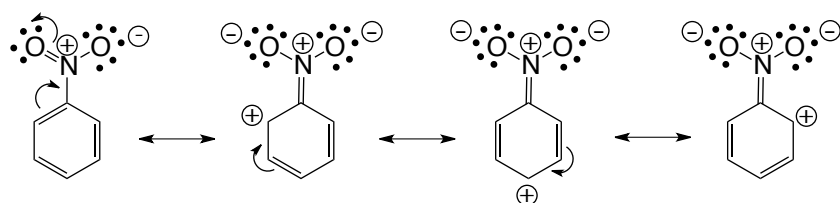
20 世紀になって、量子力学の概念が化学にも導入された。そこでは、原子中の電子の運動はシュレディンガーの波動方程式という微分方程式によって数学的に記述される。電子が存在する範囲は、原子軌道と呼ばれ、これをもとに原子の構造や性質が理論的に説明されるようになった。さらに分子中の電子の運動を記述するのに、構成原子個々の原子軌道を組み合わせる手法が開発され（分子軌道法）、現在も実験結果の予想や解釈、医薬品や新規物質の合成や反応の開発などに広く利用されている。このような化学の分野を量子化学と称する。

ベンゼンの分子軌道を示すと以下ようになる。炭素の四原子価のうちの三つが均等な軌道を形成し、それぞれ両隣の炭素および水素の軌道と重なりあい、三つの σ 結合ができる。そして、四つめの原子価による軌道が (a) のように残るが、これらが重なりあい、(b) に示すような分子軌道が形成される。実は六つの原子軌道から六つの分子軌道ができるのだが、ここでは最もエネルギーレベルが低い軌道のみを掲載した。この分子軌道法により、ベンゼン C_6H_6 が正六角形であり、炭素間の結合が単結合と二重結合の間であることが見事に説明できる。

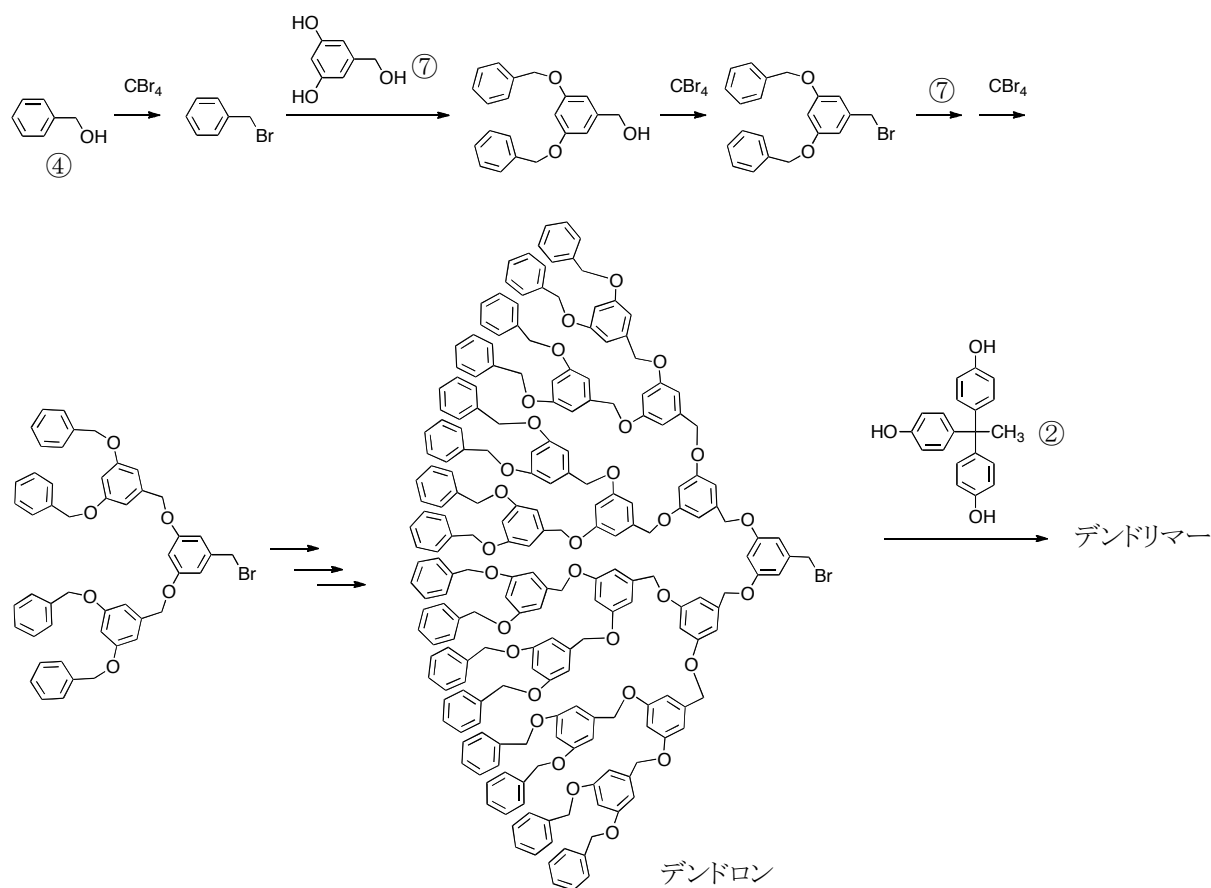


問力 (i) ~ (v) の規則にあてはめていくと、(a) は (i) ~ (iii)、(b) は (i) と (ii)、(c) は (iii) により、すべて左の方が安定である。

問キ ニトロ基は、それぞれの原子がオクテット則を満たすように電子を配置した図 1-1 の共鳴構造を考えると、窒素原子が正電荷を持つことになるので強い電子求引性の誘起効果を示す。さらにベンゼンに結合した場合には、共鳴により π 電子がニトロ基に移動し、ベンゼン環の電子密度が低下する（共鳴効果、下図参照）。このときニトロ基のオルト位とパラ位に正電荷が生じる共鳴構造は考えられるが、メタ位のものはないことに注意する。すなわちメタ位はオルト位やパラ位ほどニトロ基の影響を受けない。フェノールにニトロ基が導入されると、フェノキシドイオンが生じた場合の負電荷を、ニトロ基が引き受けるかたちになって安定化されるので、プロトンが放出されやすくなり酸性が強くなる。また、上述した理由でニトロ基のオルト位とパラ位にヒドロキシ基がある場合にその効果が大きい。

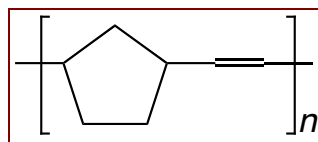
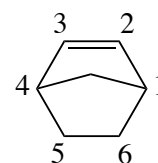


問ク デンドリマーの合成法は、中心のコアから外側に向けて段階的に合成するダイバージェント（発散）法と、逆に外側から中心のコアに向けて合成するコンバージェント（収束）法に大別できる。図 1-3 のデンドリマーは芳香族ポリエーテルデンドリマーであり、コンバージェント法により合成する。最外殻部になる④と枝分かれの部分となる⑦を規則的に反応させ、デンドロンを合成する。最後に、コアとなる②と三つのデンドロンを反応させて集積化すると、図 1-3 のデンドリマーが得られる。

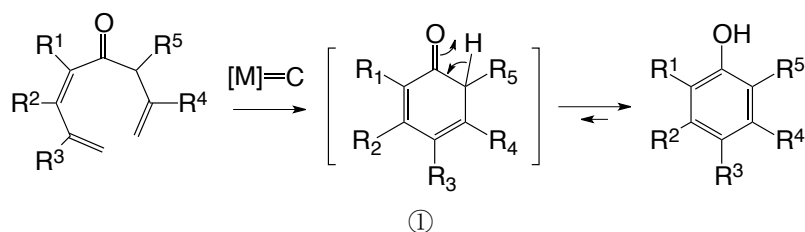


なお、アルコールのヒドロキシ基を CBr_4 によって Br に変換する反応は **Appel 反応** と呼ばれ、トリフェニルホスフィン (Ph_3P) 存在下で行われる。

問ケ ノルボルネンを別の角度から見ると、右図のようになる。六員環のシクロヘキセンの1位と4位がメチレン基 CH_2 で架橋されており、五員環の部分も存在している。開環メタセシス重合により、五員環のシクロペンタンを持つポリオレフィン⑥が生成する。文献によっては以下の構造で書かれているものもある。同じものであることはいうまでもない。

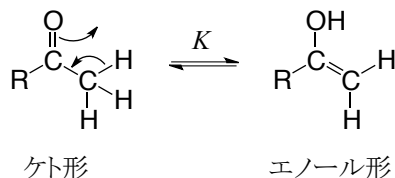


問コ

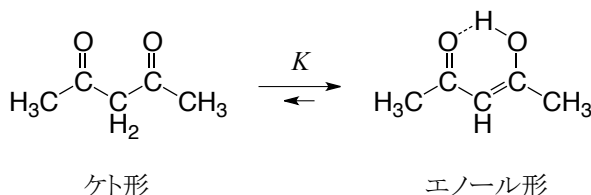


①が反応中間体として生成する。これは六員環の一つの炭素がカルボニル基になっている。このようなカルボニル化合物の隣の炭素（ α 炭素という）に水素が結合している場合、これ

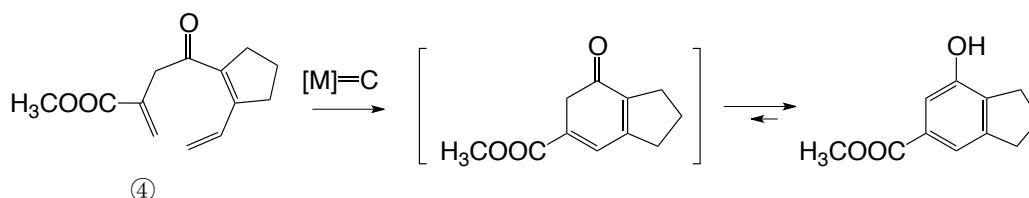
が H^+ として酸素の方に移動してヒドロキシ基となり、新たに $C=C$ 二重結合が生じる。このような化合物をエノールといい、カルボニル化合物のケト形との平衡混合物として存在する。これは共鳴構造とは違い、どちらの化学種も実際に存在しており、分子内の電子対の移動や、それにもなう原子の配列の変化により相互変換して平衡状態であるため、 $\rightleftharpoons$ の矢印で結びつけて示す。



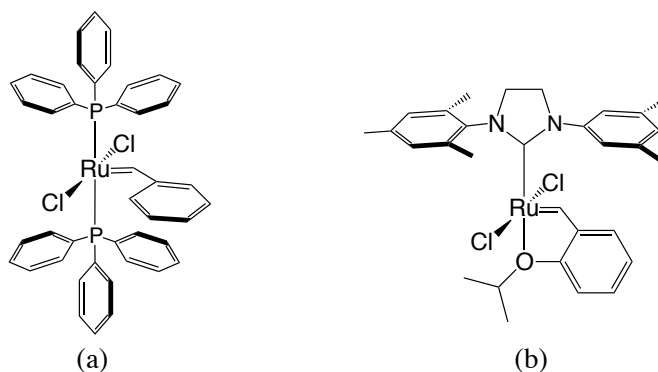
この現象をケト-エノール互変異性という。ふつうのアルデヒドやケトンなどの場合、平衡は熱力学的に安定なケト形に一方的にかたよっている。しかし、エノール形の方が安定化される要因があれば、こちらにかたよることもある。例えば 2,4-ペンタンジオンでは、分子内で水素結合が形成できるため、エノール形のほうが安定で、平衡はこちらが優勢である。問コでも、エノール形をとると芳香環が形成され、これは特別な安定性を持つ構造であるので、圧倒的にこちらにかたよっている。



問サ 問コと同様の反応である。



なお、以下にメタセシス反応で触媒として使用する金属カルベン錯体の構造を示す。(a) は問ケの開環メタセシス反応、(b) は問コと問サの開環メタセシス反応でそれぞれ使用されている。



4

<< 解答例 >>

問ア Q69 ②

問イ Q70 ③

問ウ Q71 ①

問エ Q72 ⑥、Q73 ⑦、Q74 ④ (完答)

Q75 ⑥、Q76 ⑦、Q77 ① (完答)

問オ Q78 ④、Q79 ⑧、Q80 ② (完答)

問カ Q81 ②、Q82 ⑨、Q83 ②、Q84 ⑦ (完答)

問キ Q85 ⑥

問ク Q86 ①

問ケ Q87 ④

問コ Q88 ⑥

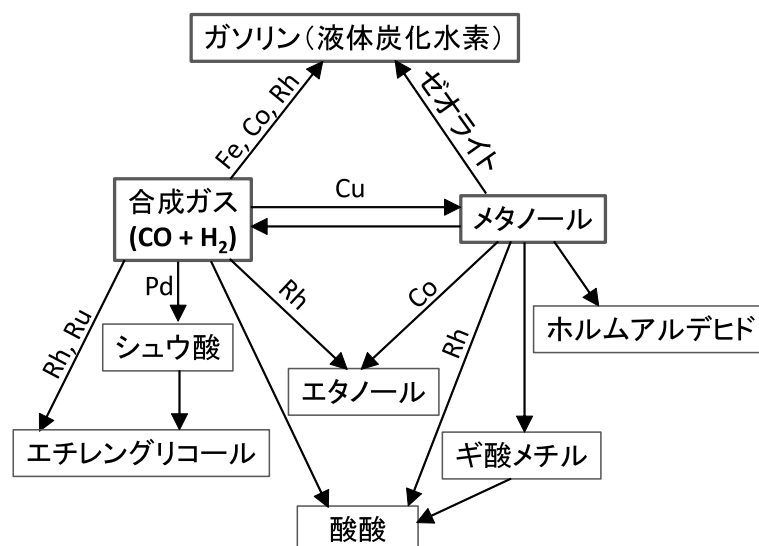
問サ Q89 ①、Q90 ②、Q91 ①、Q92 ③ (完答)

本問では、気相にある分子が、金属や酸化物などの固体表面に付着する、吸着と呼ばれる現象についてとりあげた。前半、問ア～ウは吸着という現象の起こる基本原理について考えている。吸着は表面でおこる現象なので、表面の大きさや、そこにどのくらいの頻度で分子がやってくるかは非常に重要な問題である。問エ～カは、現実的な条件のもとで、これらの数値の計算を行う。吸着現象がとくに重要になる例として、問キ～サでは分子が非解離型（＝分子）の状態あるいは解離型の状態で吸着するモデルから、分子の吸着量の圧力依存性を示す式を導出し、固体触媒反応へと展開する。

化学工業を支える固体触媒の化学（＝天然資源である石油、石炭や天然ガスから他の化学製品の原料や溶媒となる化合物を合成し、さらに、プラスチック、繊維、医薬品、染料や農薬などを合成する化学）では、分子が固体表面に吸着する現象が、その後の一連の化学反応の最初のステップとなる。問題文の表 1 に示す銅（Cu）に対する一酸化炭素（CO）の吸着量データから CO の吸着状態を推定した結果、非解離型の状態で吸着されていることがわかる。実際に Cu は、合成ガス（CO と水素の混合物）からメタノール（CH₃OH）を生成する触媒として働く。CH₃OH の分子内には C-O 結合が存在するため、CH₃OH の生成には、非解離型の状態で吸着された CO が必要である。一方、合成ガスからガソリン等の液体炭化水素を合成するプロセスもある。この場合、生成物である炭化水素の分子内には C-O 結合が存在しないため、CO は炭素原子と酸素原子に解離して吸着される必要がある。酸素原子は水素と反応して水となって取り除かれる。この合成プロセスは、フィッシャー・トロプシュ合成（FT 合成）と呼ばれ、1923 年にフィッシャー（F. Fischer）とトロプシュ（H. Tropsch）により報告された。FT 合成における代表的な触媒は、鉄（Fe）やコバルト（Co）である。

CO が金属表面に吸着されると、CO と金属の電子軌道の間で混じり合いがおこり、これが大きい場合には C-O 結合が相対的に弱まり切断される。従って、CO が解離型、非解離型のどちらの状態で吸着されるかは、金属の電子軌道のエネルギーで決まり、前周期遷移金属に吸着される場合には解離型の状態で吸着され、先述の Cu のような後周期遷移金属に吸着される場合には非解離型の状態で吸着されることが知られている。

合成ガスおよび合成ガスから生成するメタノール（＝炭素数が 1 の分子）を原料として、様々な有機化合物を合成する一連のプロセスは、C1 化学と呼ばれ、化学工業の根幹となる分野である。以下の図に C1 化学の主要プロセスを示す。なお、合成ガスは、石炭、天然ガス、重質油やバイオマスといった燃料や原料としての直接利用が困難な炭素資源を、高温の水蒸気と接触させることにより生成する。



問ア 固体のように変形しにくい場合はともかく、液体や気体のように変形しやすいものは表面を最小にすることで表面過剰エネルギーを最低にしようとする。同じ体積の水であれば、球形を取るときに一番表面積が小さくなるため、空中では水滴は球に近い形状を取る。シャボン玉が丸いのも同じ理由で、薄い膜に閉じ込められた空気の体積を保ちながら表面積を最小にしようとするからである。なお、シャボン玉の膜は水と界面活性剤できているが、水が蒸発することで形を維持できなくなるために壊れる。金属が光沢をもつのは、金属の中の電子の性質によるものである。湿度の高いところでは鉄表面にごく薄い水の膜が形成される。そこに溶け込んだ酸素によって、電池が形成されることによって最初の反応が始まる。塩を入れることで氷の温度が下がるのは、共存する液体の水に塩化ナトリウムが溶解する過程が吸熱過程だからである。

問イ 活性炭は微細な孔（細孔）をもち、その孔の壁がすべて表面として働くために、非常に大きな比表面積をもっており、 $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を超えるものも多い。そのため、分子をその表面に吸着させる能力が高い。その身近な応用例が、脱臭剤である。浄水場での水の臭い取り、冷蔵庫や下駄箱の脱臭、たばこのフィルタなどに使われている。実験室や工場などで用いられる超純水製造装置にも利用されている（超純水はいくつかの精製工程を組み合わせで製造する）。このほか、シリカゲルによる湿気の除去なども身近な吸着の利用例である。シリカゲルの比表面積は活性炭には及ばないものの、数百 m^2g^{-1} 程度のものが多く、また表面の性質や多孔構造が水分子の吸着に非常に適しているため、吸湿剤として優れた性質を示す。これらの比表面積がどのくらい大きなものなのかは、問エの計算結果と見比べてほしい。

問ウ 吸着される分子は、吸着されずに自由に運動している方が乱雑な状態であり、固体表面に捕らえられれば乱雑さは減少する。したがって、この観点では吸着減少は自然にはおこらないはずである。これが実際にはおこるということは、吸着過程が発熱的であることを意味している。発熱的な過程は、低温であるほどおこりやすい。これはいわゆるル・シャトリエの法則から予想できる。なお、物理化学の用語では、変化の方向性を決めるエネルギーを「自由エネルギー」と呼ぶ。自発変化は自由エネルギーが減少する変化である。また乱雑さの尺度が「エントロピー」であり、乱雑さの増大はエントロピーの増大となる。吸着過程は

エントロピーが減少する変化なので、自由エネルギーが減少するためにはこのエントロピー減少分を補う以上の発熱がおこることが必要である。

問エ 直径 1.0 mm の粒子 1 個の表面積は、 $4 \times 3.14 \times 0.50 \times 0.50 = 3.14 \text{ mm}^2 = 3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (単位に注意)。体積は $(4/3) \times 3.14 \times (0.50)^3 = 0.523 \text{ mm}^3 = 5.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ より質量は $5.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \times 9.0 \text{ g cm}^{-3} = 4.71 \times 10^{-3} \text{ g}$ 。したがって比表面積は $3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \div 4.71 \times 10^{-3} \text{ g} = 6.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (有効数字 2 桁)。同様に直径 10 nm = $1.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ の場合は、 $6.7 \times 10^1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となる。

以下のように計算することもできる。半径 r の球の体積は $(4/3)\pi r^3$ なので、密度を ρ とすれば質量は $(4/3)\pi r^3 \rho$ で与えられる。表面積は $4\pi r^2$ であるから、比表面積 S は $S = [4\pi r^2] / [(4/3)\pi r^3 \rho] = 3/(r\rho)$ となる。ここに $\rho = 9.0 \text{ g cm}^{-3} = 9.0 \times 10^6 \text{ gm}^{-3}$ と $r = 0.50 \text{ mm} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ (単位に注意) を代入すると、 $S = 6.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となり、同様に $r = 5.0 \text{ nm} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ では $S = 6.7 \times 10^1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ が得られる。

ここでは球形粒子について計算しているが、たとえば薄片状粒子の場合は大きな比表面積を与えやすい (理由を考えてみよう)。また先ほど述べたように、活性炭やシリカゲル、あるいは触媒として重要なゼオライトなどは、個々の粒子はもっと大きくても、細孔という形で大きな比表面積を与える。一方、粒子をもっと小さくしても比表面積は大きくできるはずだが、現実には多くの材料について 10 nm を切るような粒子を作るとは急激に困難になる。数 100 nm あるいはそれ以下の大きさの粒子は「ナノ粒子」と呼ばれ、比表面積が大きいこと以外にもさまざまな特異な性質をもつことが明らかにされてきており、近年の重要な研究対象である。

問オ

式(3)より、

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{8 \left(\frac{R}{N_A} \right) T}{m}} = \sqrt{\frac{8RT}{(mN_A)}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 300}{3.14 \times (28 \times 10^{-3})}} = 4.76 \times 10^2 \text{ ms}^{-1}$$

衝突速度の値は大きい。

式(3)は、平衡状態において気体分子の速度が従う分布関数である。一方、気体分子が固体表面に衝突するときに表面に受け渡される力積は圧力 P に換算でき、

$$P = \frac{\rho m \langle v^2 \rangle}{3}$$

という関係式が成立することが知られている。ただし、 $\langle v^2 \rangle$ は v^2 の平均値である。

問カ

$$\text{式(4)より、} Z = \frac{Pv}{4k_B T} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 4.76 \times 10^2 \times 6.02 \times 10^{23}}{4 \times 8.31 \times 300} = 2.87 \times 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

衝突頻度の値は大きく、吸着現象は、分子 1 つ 1 つに着目すると非常に速くおこっている。

問キ

吸着平衡では、吸着速度 $V_a =$ 脱着速度 V_d なので、

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta$$

が成立する。この式に平衡定数 K を代入して整理すると、被覆率 θ は、

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{ととまる。}$$

問ク 被覆率 θ を固体表面のサイト数を用いてあらわると、 $\theta = \frac{N}{N_0}$ である。したがって、

問キより、

$$\frac{N}{N_0} = \frac{KP}{1 + KP}$$

である。この両辺を N でわって整理すると、

$$\frac{P}{N} = \frac{1}{N_0} P + \frac{1}{N_0 K}$$

が得られる。したがって、 $\frac{P}{N}$ は P の一次関数ととらえられ、その傾きは $\frac{1}{N_0}$ である。

問ケ 分子が解離吸着するには隣接したサイトが空いている必要がある。したがって、吸着速度は、

$$V_a' = k_a' P(1 - \theta)^2$$

である。

問コ 吸着平衡では、吸着速度 $V_a' =$ 脱着速度 V_d' なので、

$$k_a'(1 - \theta)^2 = k_d'\theta^2$$

である。この式に平衡定数 K' を代入して整理すると、被覆率 θ は、

$$\theta = \frac{\sqrt{K'P}}{1 + \sqrt{K'P}}$$

である。この式に $\theta = \frac{N}{N_0}$ を代入して整理すると、

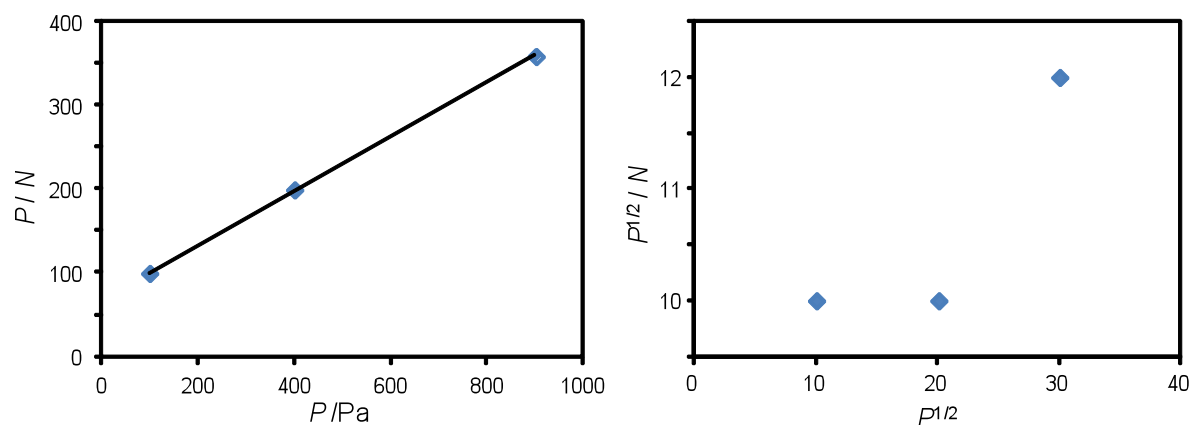
$$\frac{\sqrt{P}}{N} = \frac{1}{N_0} \sqrt{P} + \frac{1}{N_0 \sqrt{K'}}$$

が得られる。したがって、 $\frac{\sqrt{P}}{N}$ は $\sqrt{P}$ の一次関数ととらえられ、その傾きは $\frac{1}{N_0}$ である。

問サ 表 1 のデータを以下のように整理する。

CO 吸着量 (N/mol)	CO 平衡圧 (P/Pa)	$\sqrt{P}$	P/N	$\sqrt{P}/N$
1	100	10	100	10
2	400	20	200	10
2.5	900	30	360	12

これをもとに、以下のような P vs P/N (左)、 $\sqrt{P}$ vs $\sqrt{P}/N$ (右) のプロットを作成



左のグラフの直線性が良いことから、CO は非解離型の状態、すなわち分子の状態のまま Cu の表面に吸着されていると考えられる。

CO と H_2 の混合ガス (合成ガス) からアルコールを合成する場合、アルコールの分子内には C-O 結合が存在するため、非解離型の状態で吸着された CO が必要である。一方、炭化水素を合成する場合、炭化水素の分子内には C-O 結合が存在しないため、CO は C と O に解離型の状態に吸着される必要がある。