



化学グランプリ 2015

二次選考問題 解答例と解説

2015年8月21日（金）実施

主催

「夢・化学-21」委員会
日本化学会

共催

（独）科学技術振興機構（JST）
高等学校文化連盟全国自然科学専門部
名古屋大学
愛知教育大学

後援

文部科学省
経済産業省



出題のねらい

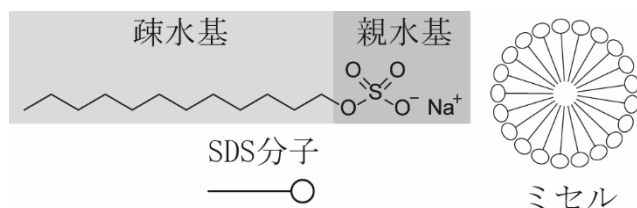
今回の二次選考を受験された皆さんは、どのような感想を持たれたのでしょうか。石鹼を使うと、単なる水洗いよりも油汚れが良く落ちることが知られており、この仕組みは高校の教科書でも詳しく解説されています。また、界面活性剤からミセルの形成などについても皆さんはよく理解されていると思います。実は、より広い意味で、界面活性剤分子のミセルへの集合は自己組織化の一例なのです。「自己組織化」とは、自律的に秩序を持つ構造を作り出す現象のことであり、自然界では頻繁に見られる現象です。DNA から形成する染色体の階層構造、タンパク質の高次構造、細胞膜の 2 分子構造などは、分子間の弱い相互作用により自己組織化され、生体機能を発現します。近年、化学の分野においても、分子の集合の現象に関心が高まっており、分子の自己組織化を利用した機能を有するものづくり、分子から微小なデバイスの構築などについての研究が行われています。

今回の二次選考の試験では、原子・分子のスケールを超えた考え方を身に着つける必要があると思います。分子の集合およびその集合体の特徴について出題してみました。具体的には、比較的簡単なミセルという集合体を題材として取り上げ、界面活性剤からミセル形成の様子を二つの観点から調べる実験を用意しました。実験 1 では、ミセルを用いて水に溶けない色素の可溶化に着目しました。ミセルを構成する 1 つの界面活性剤分子では可溶化する能力をほとんどもっていませんが、自己組織化で形成したミセル内に疎水空間が生成することで、油汚れの洗浄と同様に、有機物の可溶化できることを調べてもらいました。実験 2 では、ミセルの内部ではなく、ミセル表面という反応場に注目して、そこで起こる化学反応の速度を測定してもらいました。ミセルの形成に伴い、反応速度を速くする触媒作用が見えることに気付かれたでしょう。この二つの実験を通して、分子の集合を利用して、機能を生み出すというアイデアに少しでも関心を持ってもらえたらと思います。

このグランプリの開催にご協力をいただいた委員の先生方をはじめ日本化学会の関係方々は、今回参加された皆さんにたいして、何らかの形で将来の日本の科学技術を支え、担い、発展に貢献できる人材になって欲しいと切に願っています。そのためには、幅広い基礎知識を学ぶと同時に、ある特定の分野を深く掘り下げて自身の専門とし、さらには分野を横断して考える力（分野横断）や異分野の知識を融合して考える力（異分野融合）を身に付けていくことが大切だと思っています。今回の二次選考を通じ、こうした意識を頭のどこか片隅に置いていただけると幸いです。そして、将来、皆さんの手で日本の科学技術を先導し、世界をリードしてください！。

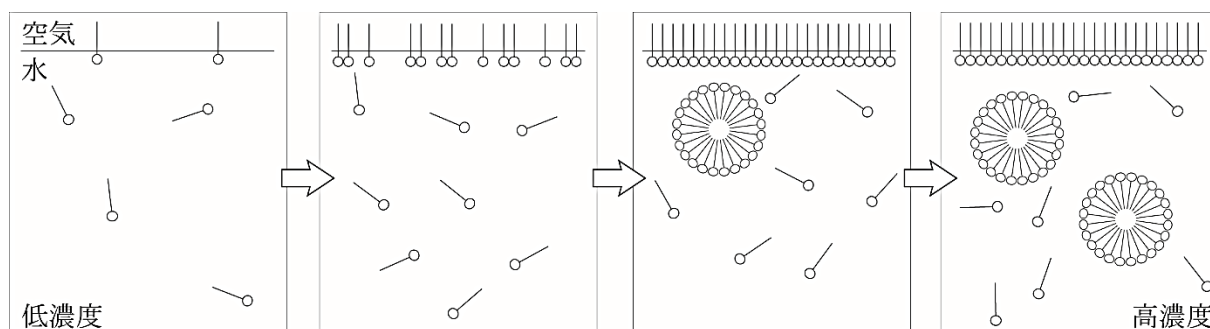
問1 水溶液中で SDS 分子が集合することによって形成される球状ミセル構造の概略図を、頭部を丸印、尾部を棒線で表す (○—) 方法を使って、図示せよ。

[解答例]



[解説]

分子内に親水基と疎水基をもつ両親媒性の分子を界面活性剤と呼ぶ。界面活性剤を水に溶かすと、低濃度では、水溶液中に遊離の界面活性剤分子が存在し、空気／水界面に単分子膜を形成する。濃度を上げて、臨界ミセル濃度に到達すると、界面活性剤の分子は親水基の頭部（丸印）を外側に、疎水基の尾部（棒線）を内側にして、ミセルと呼ばれる3次元の集合体を形成する。



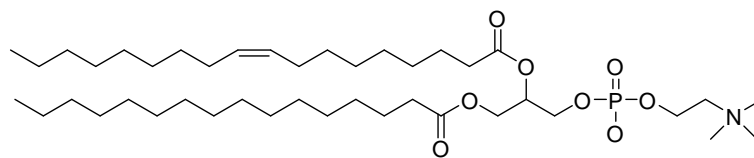
問2 ミセル中の界面活性剤分子は共有結合とは異なる弱い相互作用によって集合体（ミセル）を形成する。分子間に働く相互作用を考えて、なぜミセル構造が安定であるかについて答えよ。

[解答例]

界面活性剤の疎水基は水から逃れようとする。そのため、界面活性剤の濃度を上げると、空気／水界面への吸着が増える。これが飽和すると、界面活性剤分子の疎水基同士がファンデルワールス力により内側を向いて会合する。これを疎水性相互作用と呼ぶ。疎水性相互作用にはエントロピーの寄与が重要である。水溶液中で、界面活性剤の疎水基のまわりの水分子は、この疎水基を排除しようと水同士が結合して、疎水基の周囲の水分子が再配向または再構造化により、氷のようなかたまりができています。その結果、疎水基付近の水分子のエントロピーが減少する。ミセルが形成するとき、界面活性剤の疎水基と近接していた水分子が水中にはじき出され、エントロピーが増大して、ミセル構造が安定化される。界面活性剤の親水基は外側の水の方を向いて、安定な集合体であるミセルを形成する。

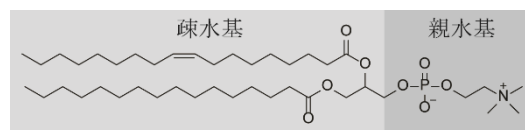
ミセルの形成は、水と油の相分離と同様にして説明できる。水と油のような典型的な相分離では、水から排除された成分は別の液相（油）をつくり共存する状態をとるが、両親媒性物質の場合は、界面活性剤の分子の一部のみが排除されるので、マクロの相をつくらずに、ミセルの中でマイクロな疎水性液相が形成される。

問3 細胞膜は、界面活性剤と同様の疎水性尾部と親水性頭部をもつリン脂質分子から形成されている。リン脂質の一つであるレシチンの化学構造を図2に示す。細胞膜の構造について、問1と同様に、脂質の頭部を丸印、尾部を棒線で表す方法を使って図示し、細胞膜とミセルの構造の違いについて説明せよ。

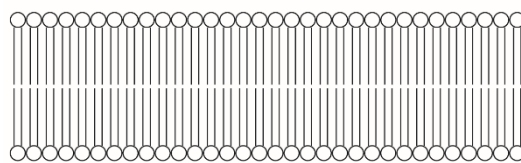


レシチンの構造式

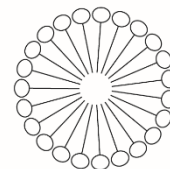
[解答例]



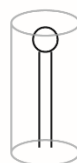
リン脂質（レシチン）



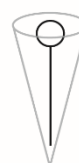
二分子膜



ミセル



個々の両親媒性分子の単位は円柱状



個々の両親媒性分子の単位はくさび状

細胞膜のリン脂質は、界面活性剤と同様に親水基と疎水基を有する両親媒性の物質であるが、細胞膜のリン脂質は上図に示すように集合して2分子膜を形成する。両親媒性分子の幾何学的な特性により、集合体の構造が変化する。1本の疎水鎖をもつ、SDS分子のような両親媒性分子では、頭部の断面積が側鎖の断面積よりも大きいため、球状のミセルに集合する。一方、2本の疎水鎖をもつリン脂質分子の頭部と側鎖の断面積はほぼ等しいため、2分子膜が形成される。2分子膜では二つの単層の疎水部が水を排除して、互いに相互作用し、親水性頭部が各表面で水と相互作用している。細胞膜は、リン脂質の平面状2分子層が袋状に自己閉環することによって形成される。

1. 界面活性剤の臨界ミセル濃度（CMC）を測定する

問4 表1のデータを用いて SDS 濃度に対する吸光度のグラフを作成せよ。グラフの縦軸と横軸には、目盛、ラベル（物理量と単位）、数値などを記入すること。

[解答例]

(測定カード) 表1

番号	$V(\text{SDS}_{\text{aq}})$ (mL)	$V(\text{H}_2\text{O})$ (mL)	$c(\text{SDS})$ (mmol L^{-1})	$A(\lambda = 470 \text{ nm})$
①	0	10.0	0	0.004
②	1.0	9.0	2.0	0.013
③	2.0	8.0	4.0	0.035
④	3.0	7.0	6.0	0.034
⑤	4.0	6.0	8.0	0.146
⑥	5.0	5.0	10	0.255
⑦	6.0	4.0	12	0.290
⑧	7.0	3.0	14	0.410

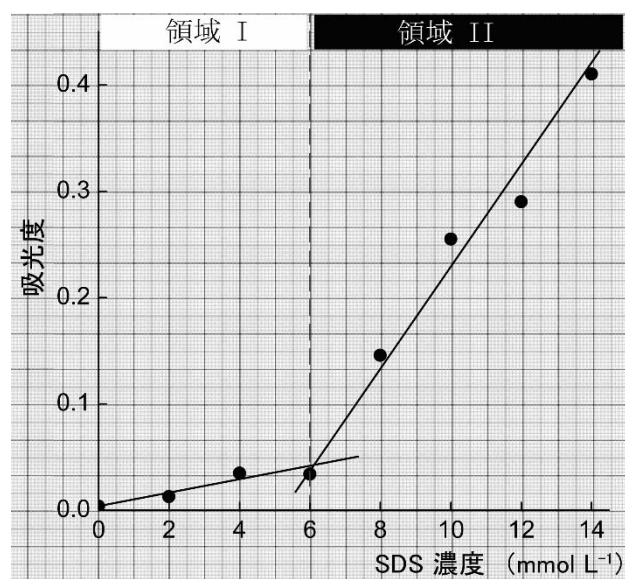


図1 SDS 濃度に対する PAN の吸光度変化

問5 問4で作成したグラフから、SDSの臨界ミセル濃度 CMC を決定せよ。

[解答例]

6.0 mmol L⁻¹

[解説]

ミセルが形成すると色素の溶解度が上昇し、溶液中の色素の吸光度が急激に増大する。問4で作成したグラフにおいて、吸光度が大きく変化したときの濃度から、SDSの臨界ミセル濃度を求められる。グラフでは2つの領域があることがわかる。SDS濃度 0 mmol L⁻¹ から 6.0 mmol L⁻¹ まで（領域Ⅰ）は可溶化した PAN の吸光度は低く、PAN の吸光度が SDS 濃度にほとんど依存しない。この領域ではミセルはまだ形成していない。SDS濃度が 6.0 mmol L⁻¹ 以上になると（領域Ⅱ）、SDS濃度が上がるにつれて PAN の吸光度は急速に上昇している。この領域ではミセルの数が増加するため、ミセルで可溶化した PAN の吸光度も増大する。従って、領域Ⅰと領域Ⅱの境界濃度を臨界ミセル濃度とみなすことができる。

問6 常温で SDS のミセル1つは約 60 個の SDS 分子から構成される。今回の実験データで求めた SDS の臨界ミセル濃度の値を使い、14 mmol L⁻¹ SDS 10 mL 溶液に含まれるミセルの数を計算せよ。

[解答例]

SDS濃度は臨界ミセル濃度(CMC)より高くなると、溶液中で SDS 分子と SDS ミセルが共存する。CMC 以上では SDS 分子の濃度が一定であり、問5で決定した 6 mmol L⁻¹ に等しい。SDS濃度が 14 mmol L⁻¹ のとき、ミセルを構成する SDS の濃度は、

$c(\text{SDS})_{\text{ミセル}} = c(\text{SDS}) - \text{CMC} = 14.0 - 6.0 = 8.0 \text{ mmol L}^{-1}$ である。

SDS のミセル1つは 60 個の SDS 分子から成るとすると、ミセルの濃度は、

$c(\text{ミセル}) = c(\text{SDS})_{\text{ミセル}} / 60 = 0.13 \text{ mmol L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ である。

10 mL 溶液中に存在するミセルの数は、

$N(\text{ミセル}) = c(\text{ミセル}) \times V \times N_a = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ L} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 7.8 \times 10^{17}$ 個

問7 1つのミセルを構成する界面活性剤の分子数は界面活性剤の濃度に依存しないと仮定して、問4で作成したグラフが示す CMC 以上の濃度における色素の溶解度変化から、界面活性剤濃度の上昇に伴ってミセルの数がどのように変化したかを説明せよ。

[解答例]

問4で作成したグラフにより、SDS濃度は CMC 以上になるとき、SDS濃度に対して可溶化した PAN の濃度はほぼ直線的に増加している。SDS ミセルに会合する SDS 分子数は SDS 濃度に依存しないと仮定し、また、1つのミセルが可溶化できる PAN 分子数が SDS 濃度によらないと考えれば、CMC 以上では SDS 濃度が高くなるにつれて SDS のミセルの数が直線的に増加したと考えられる。

問8 臨界ミセル濃度の値は、温度、圧力、溶液中にある電解質の濃度などに依存する。ミセルを形成した溶液に CaCl_2 水溶液を加えたときに観察した溶液の変化と、 CaCl_2 がミセルの形成および色素の溶解度に及ぼした影響について、化学反応式を用いて説明せよ。

[解答例]

ミセルが存在する溶液に CaCl_2 水溶液を加えると、 Ca^{2+} イオンがドデシル硫酸イオンと以下の反応式に示すように結合する。

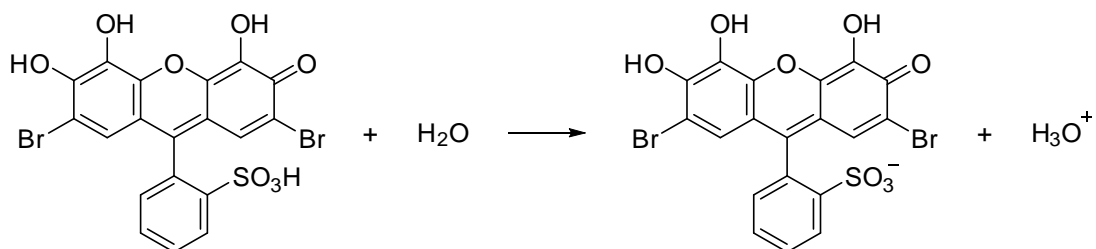
この反応で生成したドデシル硫酸カルシウムは水に溶けない物質であるため、溶液中のドデシル硫酸イオンの濃度は CMC より低くなり、溶液中のミセルはすべて分解してしまう。ミセルの分解に伴って、可溶化した PAN が水溶液中に放出されるが、PAN は水にはほとんど溶けないため析出することになり、水相の色は著しく薄くなる。

2. ミセルによる触媒作用

問9 水溶液中でプロモピロガロールレッド (BPR) の一段階目の酸解離を反応式で示せ。

[解答例]

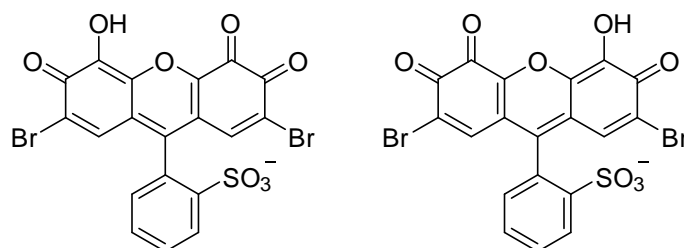
BPR のスルホ基は、硫酸と同様に強酸性を示す。水溶液中で、BPR のスルホ基はプロトンをほぼ完全に解離し、BPR は陰イオンになる。



問10 BPR は過酸化水素 (H_2O_2) で酸化される。BPR は化学構造が複雑であり、酸化反応において複数の化学的変化が起こりうるため、複数の生成物が生じうる。BPR 分子において酸化されやすい部分を考えて、BPR の酸化反応で生じうる生成物の構造を1つ記せ。

[解答例]

フェノール性のヒドロキシ基は一般に酸化されやすい。したがって、BPR 分子ではいずれのヒドロキシ基も酸化される。最初は H_2O_2 により BPR のヒドロキシ基がカルボニル基へ酸化され、以下のような化合物が生成すると考えられる。ただし、下記の化合物は最終生成物ではなく、酸化反応が進むにつれて様々な化合物が生じうる。



問 1 1 表 2 のデータから CTAB の濃度 c (CTAB) を計算して、測定カードの表 2 に記入せよ。反応速度は、単位時間あたりの物質質量変化（または、濃度変化）で表すものだが、ここでは、溶液中の BPR の濃度は 576 nm での吸光度に比例すると仮定し、BPR の酸化反応速度を表す数値として、 $(A_0 - A_1)/t$ を用いることにする。①～⑤ の溶液における BPR の酸化反応速度を求めて、測定カードの表 2 に記入せよ。表 2 のデータを用いて CTAB 濃度に対する反応速度のグラフを作成せよ。

[解答例]

測定カード (表 2)

番号	V (CTAB) (mL)	c (CTAB) (mmol L ⁻¹)	A_1 ($\lambda = 576$ nm) ①～⑤	A_0 ($\lambda = 576$ nm) ⑥～⑩	反応速度 (min ⁻¹)
①と⑥	0.3	0.3	0.441	0.500	1.8×10^{-3}
②と⑦	1.0	1.0	0.575	0.631	1.7×10^{-3}
③と⑧	2.0	2.0	0.621	0.706	2.6×10^{-3}
④と⑨	3.5	3.5	0.635	0.763	3.9×10^{-3}
⑤と⑩	4.5	4.5	0.632	0.783	4.6×10^{-3}

$t = 33$ min

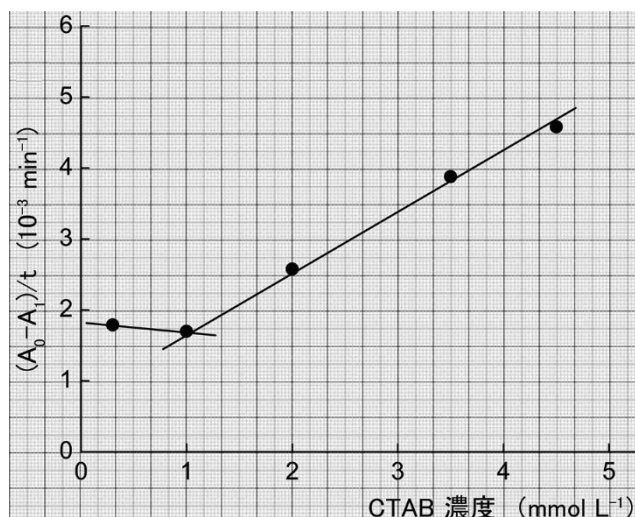


図2 CTAB 濃度に対する BPR の反応速度変化

問12 問11で作成したBPRの酸化反応速度のグラフに基づいて、①～⑤の溶液の中にはミセルが存在するかどうかについて考察せよ。

[解答例]

①と②の溶液ではCTABのミセルは形成していない。③、④、⑤の溶液ではミセルが存在している。

[解説]

CTAB 濃度 0.3 mmol L^{-1} と 1.0 mmol L^{-1} との間でBPRの反応速度 $(A_0 - A_1)/t$ はほぼ一定であるため、CTAB ミセルが存在しないと考えられる。CTAB 濃度 1.0 mmol L^{-1} 以上ではBPRの反応速度が加速している。CTAB ミセルはBPRの酸化反応を促進すると仮定すると、BPRの反応速度が速くなったとき、CTABのミセルが存在すると言える。

問13 CTABの臨界ミセル濃度(CMC)を推定せよ。

[解答例]

1.0 mmol L^{-1}

[解説]

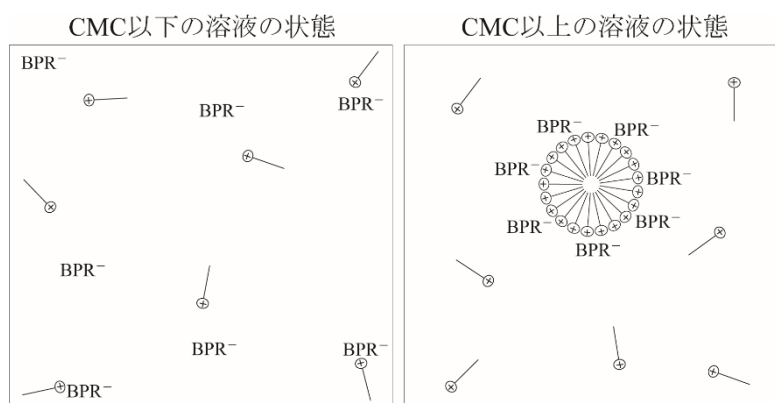
問12で作成したグラフからは、CTABの臨界ミセル濃度(CMC)は 1.0 mmol L^{-1} と 2.0 mmol L^{-1} の間にあると推定できる。今回の実験ではデータ点の数が少なかったため、より正確な値を決定することは難しいが、グラフに示したように二つの直線を引くと、CTABの臨界ミセル濃度は約 1 mmol L^{-1} であることがわかる。

問14 CTABがミセル形成すると、BPRの酸化反応にどのような影響を及ぼすかについて図を用いて考察せよ。

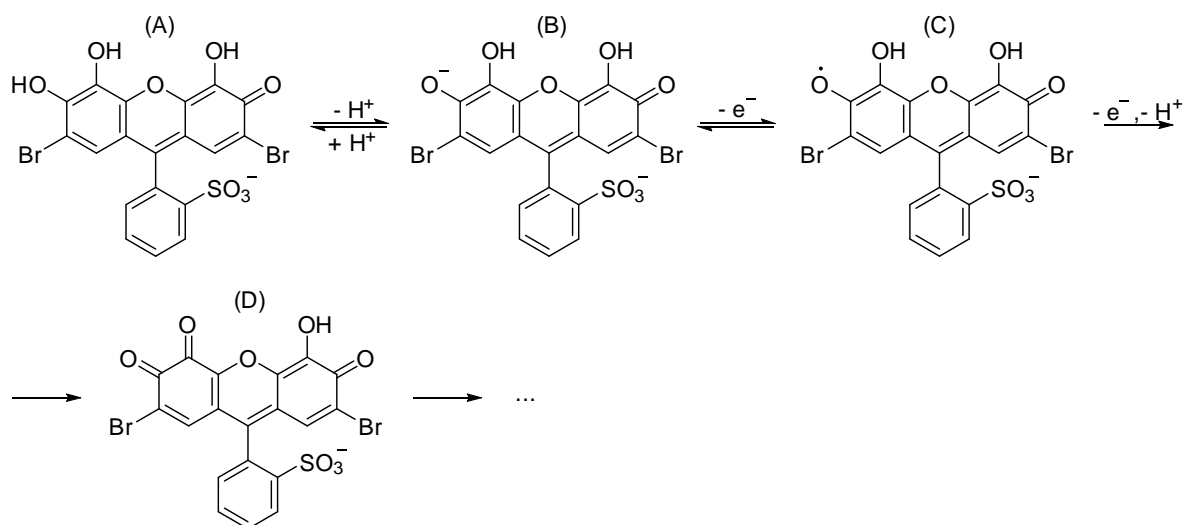
[解答例]

CTAB がミセル形成するとき、下図に示すように、BPR の陰イオンが陽イオン性のミセルの表面と静電気相互作用することで、ミセル表面の付近に反応物の BPR イオンが効果的に濃縮され、ミセル表面において BPR の酸化反応は速くなる。さらに、CTAB の CMC 以上では、CTAB の濃度を上げると、ミセルの数が増加するとともに、ミセルの全表面積が広くなり、BPR の酸化反応速度は単調に大きくなる。ミセル付近で BPR の酸化反応が速くなる理由としては、下記の二つが挙げられる。

1) 一般に、溶液中の化学反応速度は反応物の濃度に依存し、多くの化学反応において、反応物の濃度が上がるにつれて、反応速度は速くなる。ミセル表面の付近に反応物の BPR イオンが効果的に濃縮されると、ミセル付近で BPR と H_2O_2 との衝突頻度が増大することにより BPR の酸化反応が加速される。一方、CMC 以下の CTAB 濃度では、ミセルを形成していないため、CTAB と BPR との間に相互作用があるとしても、溶液中の CTAB と BPR 濃度が一樣であり、BPR の酸化反応速度は影響を受けない。



2) もう一つの要因としては、CTAB ミセルの表面において反応を起こりやすくする BPR 分子の活性化や BPR の酸化反応で生成する中間体や生成物のエネルギー安定化などがある。ピロガロール類の酸化反応は下記に示すような逐次変化として起こると考えられる。(J. Phys. Chem. B 2013, 117, 4870)



今回の実験では、**BPR** の酸化反応を酸性水溶液で行っており、この条件では上図の一段階目の平衡は反応物 **A** の側に偏っていると考えられる。なぜなら、既に陰イオンである BPR^- からプロトン (H^+) を取り去って二価の陰イオンとするのは難しいからである。すなわち、反応溶液中で二価の陰イオン **B** (BPR^{2-}) の濃度が低いため、**BPR** の酸化反応は次の段階へあまり進まない。一方で、多価の陽イオン性を示すミセル表面において反応物 **A** の負電荷は中和されるため、**A** の脱プロトン化が起りやすくなる。そのため、ミセル付近では、上図の一段階目の平衡は反応物 **B** の側に移動し、中間体として **B** の量が増加するにつれて、**BPR** の酸化反応は次の段階へ進むことになる。

CTAB イオン単独でも同様の効果を及ぼすと思われるが、**CTAB** イオンと比べて、**CTAB** ミセルの表面電荷がより高いので、 BPR^- との静電気相互作用が強く、**CTAB** ミセルの有無によって、**BPR** の酸化反応速度は大きな影響を受けると考えられる。