

化学グランプリ2022一次選考解答(9/20修正)

問題1		正答	
問ア	Q1	5	
問イ	Q2	3	
問ウ	Q3	8	
問エ	Q4	2	完答
	Q5	0	
	Q6	9	
問オ	Q7	1	
問カ	Q8	6	
問キ	Q9	6	
問ク	Q10	3	
問ケ	Q11	7	完答
	Q12	5	
	Q13	4	
問コ	Q14	3	
問サ	Q15	0	完答
	Q16	5	
	Q17	1	
	Q18	1	完答
	Q19	1	
	Q20	0	
	Q21	1	
	Q22	4	
問シ	Q23	6	
問ス	Q24	4	完答
	Q25	4	
	Q26	3	
	Q27	2	
	Q28	0	
	Q29	3	完答
	Q30	1	
	Q31	4	
	Q32	3	完答
	Q33	0	完答
	Q34	2	完答
	Q35	6	
	Q36	2	
	Q37	3	

問題2		正答	
問ア	Q1	2	
問イ	Q2	2	
問ウ	Q3	5	
問エ	Q4	3	
問オ	Q5	3	
問カ	Q6	2	完答
	Q7	0	
	Q8	0	
	Q9	1	
	Q10	4	
問キ	Q11	0	完答
	Q12	9	完答
	Q13	7	
	Q14	1	完答
	Q15	4	
	Q16	4または5	
	Q17	5	
問ク	Q18	5	完答
	Q19	0	
	Q20	負号	完答
	Q21	0	
	Q22	1	
	Q23	1	
問ケ	Q24	2	完答
	Q25	2	
	Q26	1	完答
	Q27	2	
	Q28	2	
	Q29	4	完答
	Q30	4	
問サ	Q31	9	完答
	Q32	負号	
	Q33	0	
	Q34	1	
	Q35	4	
問シ	Q36	4	完答
問ス	Q37	2	
	Q38	4	
	Q39	1	
	Q40	4	
	Q41	2	完答
	Q42	2	
	Q43	7	
	Q44	0	
	Q45	0	
	Q46	4	
	Q47	1	完答
	Q48	7	
	Q49	負号	
	Q50	0	
	Q51	3	

問題3		正答	
問ア	Q1	3	
問イ	Q2	2	
問ウ	Q3	2	
問エ	Q4	2	
問オ	Q5	負号	完答
	Q6	2	
	Q7	0	
	Q8	6	
問カ	Q9	4	完答
	Q10	3	
	Q11	9	
問キ	Q12	1	
問ク	Q13	3	
問ケ	Q14	6	
問コ	Q15	5	
問サ	Q16	9	完答
	Q17	6	
	Q18	0	
	Q19	8	
	Q20	1	完答
	Q21	9	
	Q22	1	
	Q23	3	
問シ	Q24	0	完答
	Q25	4	
問ス	Q26	全員正解	
問セ	Q27	2	
問ソ	Q28	1	
問タ	Q29	1	
問チ	Q30	3	
問ツ	Q31	5	
問テ	Q32	2	

問題4		正答	
問ア	Q1	3	
	Q2	1	
問イ	Q3	2	
	Q4	3	
問ウ	Q5	2	
	Q6	3	
	Q7	6	
問エ	Q8	1	
問オ	Q9	2	
問カ	Q10	4	
問キ	Q11	9	
	Q12	6	
問ク	Q13	2	
問ケ	Q14	2	
問コ	Q15	2	
問サ	Q16	1	
問シ	Q17	0	
	Q18	3	
問ス	Q19	5	
問セ	Q20	2	
	Q21	4	
	Q22	7	
問ソ	Q23	1	
	Q24	3	
問タ	Q25	4	
問チ	Q26	6	

1

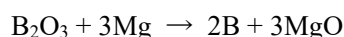
[解説]

問ア・イ ホウ素は原子番号 5 であり，周期表の 13 族に属している。

問ウ ホウ砂の化学式から， $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 1 mol が電離すると， Na^+ が 2 mol と， $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ が 1 mol 生じることがわかる。ホウ素の酸化数を x とおくと次式が成り立つ。

$$4x + (-2 \times 9 + 1 \times 4) = -2 \quad x = +3$$

問エ 下線部の反応を化学式で表すと次式になる。



よって，係数の和は 9 であり， B_2O_3 は酸化剤， Mg は還元剤としてはたらいっている。

問オ 最外殻の電子数が 8 個の電子配置を持つのは，ヘリウムを除く貴ガスである。

問カ ホウ酸の電子式から，ホウ素原子の周りには 6 個の価電子が存在することがわかる。

問キ それぞれの物質の電子式をもとに考える。オクテット則を満たさないのは一酸化窒素と五フッ化リンである。

問ク・ケ 三フッ化ホウ素は平面正三角形の分子である。ホウ素原子のまわりには，ホウ素の最外殻電子の 3 個と，3 つのフッ素原子から供給される電子 3 個の、あわせて 6 個の電子が存在するが、オクテット則を満たしていない。そのため、三フッ化ホウ素はジエチルエーテルとの間に錯体を形成して溶解する。また、ホウ素と水素の化合物が図 1 のような構造をとるとすると、(a) は B_5H_7 、(b) は B_5H_5 となるが、これらの化合物は常温で安定に存在できない。また、ジボラン分子 B_2H_6 について考えてみよう。ジボランを構成する原子の最外殻電子の数の和は 12 個である。一方、高校化学における単結合（共有結合）では、電子 2 個がキャッチボールをしていると考える。その視点から図 2 のような構造を考えると、16 個の電子が必要になり、電子 4 個が不足しているとみなせる。実際のジボランでは中央の B-H-B は 2 個の電子が共有されており、これを三中心二電子結合という。

問コ 水素化ホウ素イオン BH_4^- はモノボラン BH_3 に水素の陰イオンが配位結合したものとみなせる。水素化ホウ素ナトリウムは、有機化学の実験では穏やかな還元剤としてよく利用され、ケトンやアルデヒドをアルコールへと変換する。

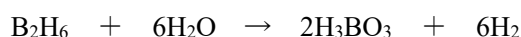
問サ 化合物 S の分子式を求める。B 原子と H 原子の数の比は以下のように求められる。

$$\text{B} : \text{H} = 65.1 \times 0.831 \div 10.8 : 65.1 \times 0.169 \div 1.00 = 5 : 11$$

同様に化合物 T の分子式を求める。B 原子と H 原子の数の比は以下のように求められる。

$$\text{B} : \text{H} = 122.2 \times 0.885 \div 10.8 : 122.2 \times 0.115 \div 1.00 = 10 : 14$$

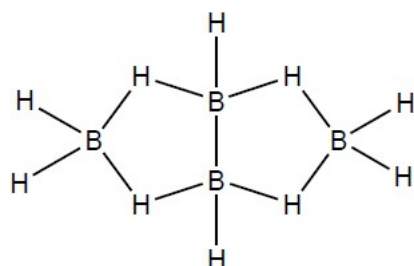
問シ ジボランは水と反応し、ホウ酸 H_3BO_3 と水素を生じる。その化学反応式は以下の通り。



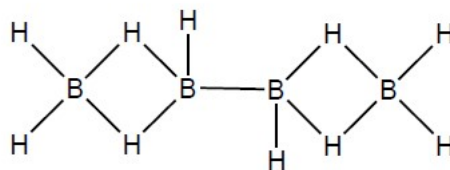
ジボランの分子量は 27.6 である。ジボラン 9 g から発生する水素の体積は

$$(9/27.6) \times 6 \times 22.4 = 43.8 \text{ L} \quad \text{となる。}$$

問ス テトラボラン B_4H_{10} の構造は以下になる。



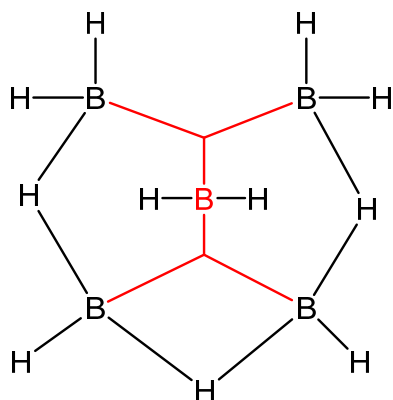
実際の構造



問題文の条件を満たすが安定に存在しない

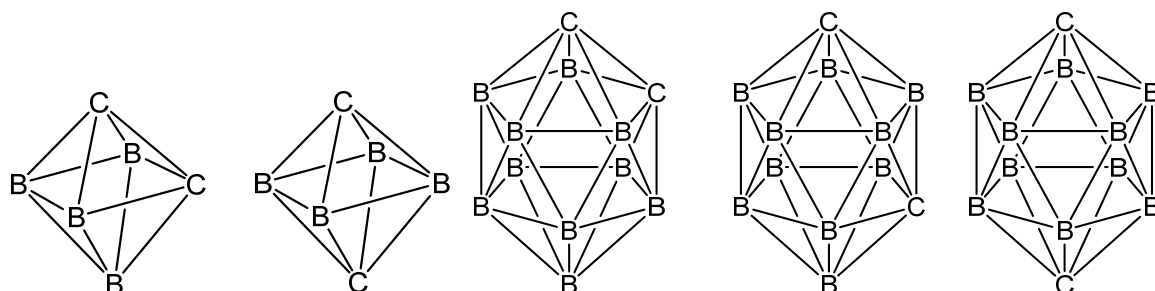
テトラボラン分子には、 $B-B$ 単結合が 1 本、 $B-H-B$ 間の三中心二電子結合によって結合している水素原子は 4 個存在する。この分子をリプスコムの表現で表すと $(4, 0, 1, 2)$ となることを確認しよう。また、この表現方法で B_5H_{11} を表すと $(4, 1, 2, 0)$ となる。

同様に、図 4 に示す B_5H_{11} を表すことを考える。化学結合を重視した構造は以下のように記すことができ、リプスコムの表現では $(3, 2, 0, 3)$ となる。



続いて、よりホウ素原子の多い水素化ホウ素を考える。 $B_6H_6^{2-}$ における、結合に関与する電子の数の合計を求める。ホウ素原子が供給する電子の数はそれぞれ 2 個で、負電荷の 2 を加えると、14 個の電子が骨格中を動き回っている。また、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ は正二十面体構造なので、 $B-B$ からなる辺を 30 本もっており、それらの間を 26 個の電子が動き回っている。このような、電子が（特定のホウ素原子間でなく）ホウ素原子からなる「かご型構造」中を動き回ることを「電子の非局在化」という。

カルボランとは、「かご型構造」をもつ水素化ホウ素において、2 か所の $B-H$ を $C-H$ に変えた中性の化合物で、 $C_2B_4H_6$ や $C_2B_{10}H_{12}$ がその代表的な化合物である。 $C_2B_4H_6$ には、炭素の占める位置の違いにより、2 種類の異性体が存在する。また、 $C_2B_{10}H_{12}$ でも同様に、炭素の占める位置の違いにより、3 種類の異性体が存在する。



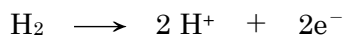
2

【A】

問ア 水素よりイオン化傾向の小さい金属は、水素電極と組み合わせると金属イオンが電子を受け取る。電子の流れと電流の流れは反対であるから、電子の流れ込む極が電流の流れ出す正極で、電位が高い。逆に、水素よりイオン化傾向の大きい金属は、水素電極と組み合わせると電子を放出して負極となり、水素より電位が低くなるから、イオン化列は標準電極電位の低い方から順に並べたものといえる。

正解 **Q 1** ② **ア** 高い正極 **ウ** 低い

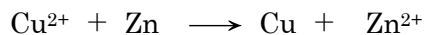
問イ 水素よりイオン化傾向の小さい金属と組み合わせた水素電極は



のように電子を放出して負極となる。この電子が金属イオンに供給される。

正解 **Q 2** ② 水素電極

問ウ 硫酸銅(Ⅱ)水溶液に亜鉛板を浸すと



の反応が起こるが、逆の反応は起こらない。これは、(2)と(5)を比べるとわかるように、標準電極電位 E° が亜鉛の方が低いからである。すなわち、(2)式 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ のほうが (5)式 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$ より起こりやすい、つまり標準電極電位の高い反応ほど右向きに進みやすい。

正解 **Q 3** ⑤ **エ** 低い **オ** (2) **カ** (5) **キ** 右

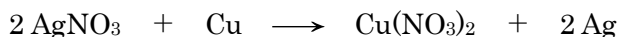
問エ $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

の反応で、亜鉛 Zn は電子を放出しているので酸化されており、銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+} は電子を受け取っているので還元されている。

正解 **Q 4** ③ **ク** 酸化 **ケ** 還元

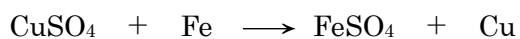
問オ

A 銀 Ag より銅 Cu のほうがイオン化傾向が大きい（標準電極電位が低い）ので



の反応が起こる。

B 銅 Cu より鉄 Fe のほうがイオン化傾向が大きい（標準電極電位が低い）ので



の反応が起こる。

C 鉄 Fe より銅 Cu のほうがイオン化傾向が小さい（標準電極電位が高い）ので



の組合せは反応が起こらない。(B の反応の逆反応は起こらない。)

正解 Q5 ③ C

【B】

銀塩写真はさまざまな化学現象を巧みに利用したシステムであり、写真という文化を生んだ歴史的にも重要な技術である。また写真のデジタル化が進んだ現在においても、銀塩写真技術はさまざまな形で使われている。銀塩写真には非常に幅広い化学が関係しているの、ここでは黒白の写真に関する歴史と化学を通して、化学現象の基礎的な知識や理解をさまざまな形で問う問題とした。

問力 生成する塩化銀微結晶は、 $1.0 \text{ mol} = 1.43 \times 10^2 \text{ g}$ である。密度は $5.6 \text{ g cm}^{-3} = 5.6 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ より、総体積は $2.56 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ である。一方、生成した粒子1個の体積は $(5.0 \times 10^{-7})^3 \text{ m}^3 = 1.25 \times 10^{-19} \text{ m}^3$ なので、粒子総数は $(2.56 \times 10^{-5} \text{ m}^3) \div (1.25 \times 10^{-19} \text{ m}^3) = 2.048 \times 10^{14}$ 個。

ビーカー内で単純に塩化ナトリウム水溶液と硝酸銀水溶液を混ぜただけでは大きさや形の揃った粒子 (単分散粒子) を得ることはできない。一般に、単分散粒子を製造するには粒子同士の合体を防ぎつつ、いくつもの反応条件を制御する必要がある。単分散微粒子の調製法は現在にあってもコロイド化学の重要な研究対象である。現在の銀塩写真 (とくにカラーフィルム) に使われるハロゲン化銀粒子は、大きさや形を厳密に制御して製造されているだけでなく、粒子に光が当たったあとに粒子内部で起こる現象を細かく制御するために一つの粒子内の化学組成を変化させるなど、ナノスケールで構造制御された高度な機能系である。

問キ 結晶構造を球の充填モデルで表したときに、単位格子のどの部分で構成粒子同士の接触がおこるかを理解している必要がある。

(1) 図3より、塩化物イオンの半径と銀イオンの半径を足すと格子定数の $1/2$ になるので、 $5.55 \div 2 - 1.81 = 0.965$ より $0.97 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

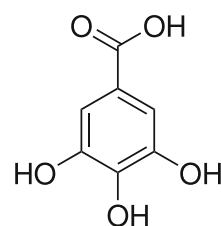
(2) 図4で単位格子立方体の一面の対角線で銀原子が接触しながら一列に並ぶので、 $(4.09 \times 10^{-10} \text{ m}) \times 1.41 \div 4 = 1.44 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。あるいは $(4.09 \times 10^{-10} \text{ m}) \times 1.414 \div 4 = 1.45 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(3) ⑤

問ク 塩化銀の還元反応は $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ と表すことができるので、塩化銀 1 mol を還元するためには 1 mol の電子が必要である。ヒドロキノンが1分子あたり2個の電子を

与えるので 1.0 mol の塩化銀粒子をすべて還元するには $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ が必要。このとき、 Cl^- は現像液中に溶け出していく。

現像に用いる還元剤は現像主薬と呼ばれる。現像は、写真法が「一瞬を捉える技術」となるうえで、決め手の一つとなった画期的な技術であり、カロタイプ法の発明者タルボット W.H.F. Talbot は没食子酸 (右図) を現像主薬として使った。現像主薬の種類は実際に得られる写真画像のさまざまな特性と強く関係しており、現在では目的に応じて複数の現像主薬が使い分けられたり、組み合わせて使われたりしている。問題に取り上げたヒドロキノンは、現在も広く使われている。



没食子酸

微小銀核は銀イオンの光還元によって生成するが、1個の銀原子の生成には1個の光子が必要である。そして、1個のハロゲン化銀粒子を現像するためには、銀原子が4個以上集まった銀核が1個以上粒子表面に形成される必要があることがわかっている。問題例に挙げた一辺 $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ の立方体形状の AgCl には 7.5×10^8 個の Ag^+ が含まれているので、光子による4個の銀原子生成を、現像反応はおよそ2億倍に増幅していることになる。この計算はあくまでも理想的な場合であって、実際にはここまでの倍率にはならないにしても、極めてわずかな光反応を現像反応によって桁違いに増幅していることは変わらない。なお、通常の露光条件では粒子中のいろいろなところに4個の銀原子が独立に発生することはほとんどなく、最初に生成した銀原子が次の銀原子生成を助ける場所となるため、銀原子はクラスタ (集まり) の形で生成しやすいことがわかっている。これはガーニー-モット (Gurney-Mott) 機構と呼ばれるが、その説明のためには固体物性物理学の基礎が必要になる。

問ケ 還元剤から現像銀核を通して電子がハロゲン化銀に渡される (電子の流れる方向と電流の方向は逆であることに注意)。この電子によって、ハロゲン化銀結晶中の銀イオンが金属銀に還元される。したがって、

(ア) 電流計には電流が流れ、その方向は図中 (あ) である。

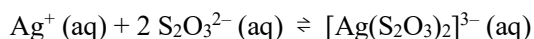
(エ) 左側の電極では AgCl が Ag になる反応が進行する。

の二つが正しく、他は誤っている。

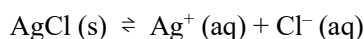
潜像核のないハロゲン化銀結晶ではこのような反応がおこらずに、還元を起こる速度は非常に遅い。そのため、光の当たった微結晶とそうでないものが現像反応で区別され、画像が形成される。この理由として、「潜像核は現像反応の触媒になる」という説明がよくされるが、現像反応の本質が、ハロゲン化銀微結晶上に光分解で生成した微小銀核 (潜像核) を電極とする電池反応であることを明確に示したのは、ドイツのイエニケ W. Jänicke である。

ある還元剤が現像可能かどうかは、ひとつには酸化還元電位を調べることで熱力学的な可能性を検討することができる。大問2の前半 [A] で取り上げた標準電位は、金属とそのイオンの間での半反応に対応する酸化還元電位である。ヒドロキノンの場合は、ヒドロキノンとベンゾキノンの間の半反応を考えることができ、対応する標準電位 (標準酸化還元電位) が定義できる。しかし、このような条件だけでは実際の現象が起こるかどうかはわからない。それは反応速度の問題があるからである。たとえばアスコルビン酸 (いわゆるビタミンC) は酸化還元電位の点では十分に強い還元剤でありながら、この溶液だけではほとんど現像反応が進行しない。実際の写真フィルム等の中では、アスコルビン酸が銀核に対して電子を注入する速度が極端に遅いからである。現実の銀核表面には他の分子が吸着しているが、アスコルビン酸はその吸着分子を押しよけて銀核表面に到達することができないからだと考えられている。

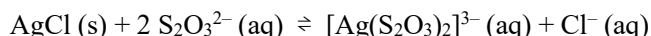
問コ 定着反応の本質は錯イオン形成である。チオ硫酸ナトリムを用いた場合、 Ag^+ との間に次の平衡が考えられる。



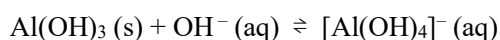
一方、ハロゲン化銀についての沈殿平衡は、 AgCl を例に取れば以下のようにかける。



この二つの平衡反応があるため、錯イオン形成の平衡が錯イオン側に大きく傾いている (平衡定数が十分に大きい。次の問参照) 場合、定着液中ではハロゲン化銀固体の溶解がおこる。



水酸化アルミニウムの場合、次の平衡が問題になる。



これは OH^- による錯イオン (テトラヒドロキシドアルミニウム(III)酸イオン) 形成である。どちらの溶解反応も、錯イオン形成がキーであり、酸化還元反応などを伴っていないところも特徴である。その意味で他の選択肢を見ると、④がもっとも適切である。他の選択肢がどのような反応になるか、ぜひ反応式を書き出して比較してみたい。

問サ 平衡時の各化学種の濃度を考える。 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = x \text{ mol/L}$, $[\text{Ag}^+] = y \text{ mol/L}$ とす

ると、 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = (1 - 2x) \text{ mol/L}$ とかける。このとき、

$$\text{安定度定数} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{x}{y \times (1.0 - 2x)^2} = \frac{x}{y \times (1.0 - 2x)^2} = 1.0 \times 10^{13} \text{ L}^2/\text{mol}^2$$

(1)

AgCl の溶解度積について, $[Ag^+][Cl^-] = y \times (x + y) = 1.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/L^2$

(2)

ここで, $x \gg y$ を仮定すると, 式 (2) は $y \times (x + y) \approx yx = 1.5 \times 10^{-10}$ と近似できる. これより, 式 (1) から y を消去すると,

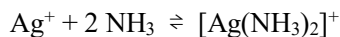
$$\frac{x^2}{(1.0 - 2x)^2} = 1.5 \times 10^3 = 15 \times 10^2$$

となり,

$$\frac{x}{1.0 - 2x} = \sqrt{15} \times 10$$

ここで, $\sqrt{15} = 1.73 \times 2.24 = 3.87_5$ として, この方程式を解くと, $x = 0.493_6$, 有効数字 2 桁では 4.9×10^{-1} となる. このとき, $y = 3.0 \times 10^{-10}$ となり, $x \gg y$ の仮定は妥当である.

問シ ④. ここでおこっていることは



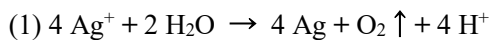
という三つの平衡反応の競合である. 強酸を加えることで直接に影響を受けるのは最後の平衡反応であるが, その結果が他の平衡反応にどのように波及していくか, 考えてほしい.

硝酸銀の感光性は1727年にドイツのシュルツェ J. H. Schulze が発見し, 塩化銀の感光性は1777年にスウェーデンのシェーレ C. W. Scheeleが発見した. さらに18世紀末頃には, 硝酸銀水溶液を皮や紙に塗りつけて乾かしたものに光を当てると光を当てた部分が黒く変色することが記録されており, 不完全ながら画像の記録への芽生えが見られる. しかし, この方法では光に対する感度が低くおぼろげな像しかできず, 実用的な写真を作ることはできなかった. また, 実物も現存していない. それは, 明るいところに置いておくと光を当てていなかった部分にも変色がおこり, 一度画像を記録したら, 光を当てないように保存し, 観察 (鑑賞) も薄暗い部屋で短時間しか行えなかったからである. 感光性成分を選択的に除去するという定着法の導入は, 銀化合物を用いる画像形成において非常に大きな一歩であった. ダゲレオタイプとカロタイプはそれぞれヨウ化銀と塩化銀が感光性材料として働くが, 定着によって感光性成分を除去したため, 当時のものが鑑賞可能な形で現存する (様々な要因による劣化はあるにしても).

チオ硫酸ナトリウム水溶液が塩化銀等を溶解することを見出したのは, イギリスのハーシェル J. Herschel (天王星の発見者である W. ハーシェルの息子) である. 定着剤として用いる配位子としてはチオ硫酸イオンの他に, チオシアン酸イオンが使われることがある. 濃度

によってはシアン化物イオンやアンモニアでもハロゲン化銀の溶解はできるが、実用的ではない。

問ス



(2) ②.

(3) 100本分, $30 \text{ g} = (30 \text{ g}) / (108 \text{ g/mol}) = 10/36 \text{ mol}$, これを還元するのに必要な電気量は
 $(10/36 \text{ mol}) \times (9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}) = 2.68 \times 10^4 \text{ C} = 2.7 \times 10^4 \text{ C}$

(4) H_2O から O_2 を 1 mol 発生するには 4 mol の電子が必要. 電子は Ag^+ の還元に使われるので $(10/36 \text{ mol}) \div 4 = 0.0694 \text{ mol}$ の O_2 が発生する. 理想気体近似を使えば,

$$\text{求める体積} = (0.0694 \text{ mol}) \times (8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}) \times (300 \text{ K}) \div (1.0 \times 10^5 \text{ Pa}) = 1.73 \times 10^{-3} \text{ m}^3 (= 1.7 \text{ L})$$

ここまでで扱ってきた反応では、「光が当たったところが黒くなる」わけで、われわれが実際に目にする状況とは黒白が逆転してしまう (ネガ画像). これをふつうに見えるようにする方法もタルボットが考案している. 原理は単純である. まずネガ画像を得る. これと, 新しい記録材 (フィルムや感光紙) を重ね, ネガ画像を通して全体に均一な光を当てる. すると新しい記録材の方には, ネガ画像の白かったところにはフィルムや紙を通して光が当たり, 黒かったところは銀画像に遮られて光が当たらない, ということになる. これを現像すれば, 撮影対象の明るかった部分が白く, 暗かった部分が黒いという, ポジ画像が得られる.



ネガ画像



ポジ画像

この問題で扱った銀塩写真は, 基本的に黒白写真であるが, カラー写真でも光の記録はハロゲン化銀微粒子で行なっている. カラー写真では現像反応と色素形成反応を巧妙に合体させていたり, 化学として大変に面白い要素が満載なので, ぜひ調べてみてほしい.

[解説]

16 族元素のうち、硫黄、セレン、テルルはカルコゲン化物イオン X^{2-} として、陰イオンになるほか、さまざまな酸化数を取りうる。結合の「手の」数は 2, 3, 4, 5, 6 が知られており、金属元素、非金属元素と安定な化学結合を形成する。このため大変多種多様な化合物（分子、固体）が知られている。硫黄の場合、硫黄—硫黄結合が安定であり、タンパク質におけるジスルフィド結合が生体物質の化学において重要な役割を果たすことはよく知られているが、その他にもこの結合をもつ化合物が多数知られている。炭素—硫黄結合も安定であり、有機化学では硫黄は炭素、水素、酸素、窒素に次ぐ重要な元素となっている。本問ではカルコゲンの中でも特に硫黄の化学的性質に光をあて、その上で大気における硫黄化合物の重要性を理解する。

- 問ア ① すでに述べたように硫黄の酸化数は、-2 から +6 まで知られているので、適当な記述。
- ② セレンと硫黄の性質は似ており、硫化水素 H_2S に対してセレン化水素 H_2Se 、硫黄酸化物 SO , SO_2 , SO_3 に対して、セレン酸化物 SeO , SeO_2 , SeO_3 、オキソ酸イオン HSO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- , SO_3^{2-} に対して、 $HSeO_4^-$, SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} が知られている。この記述は間違いない。
- ③ $X-S-S-S-S-S-X$ ではハロゲン X に結合する硫黄の酸化数は +1、それ以外の硫黄の酸化数は 0 である。この記述は不適切。
- ④ 化合物中のフッ素の酸化数は -1 であり、6 つの F は全て S と結合しているため、 SF_6 の硫黄の酸化数は +6 である。 SF_6 はその性質のため工業的に重宝したが、人工的な温室効果ガスであり、しかも温暖化係数が大きく、大気中で非常に安定であるため、京都議定書で排出抑制対象ガスとなった。
- ⑤ この組成をもち、確実に存在が知られている分子は S_2Br_2 である。その分子量は 223.94 になる。

問イ 水素のカルコゲン化物は二水素化合物になるが、カルコゲンの原子量が大きいほど結合角が小さくなる。これは 2 つある非共有孤立電子対同士の反発がカルコゲン原子が小さいほど強くなるとして説明できる。また「分子量が大きいほど、分子間力が強くなるため沸点が高くなる」という一般則が当てはまらなくなるほど強い水素結合が働くのは、水だけであり、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素の沸点は分子量が大きいほど高くなる。

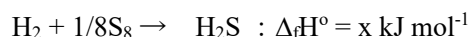
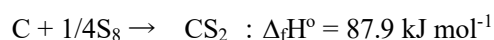
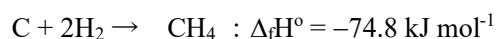
- ① 電気陰性度は硫黄の方が大きく、共有電子対は硫黄に近くなっていると考えられる。硫化水素に水素結合が働くかどうかは、分子間引力が働く時、隣接分子間の硫黄原子と水素原子の間に配向性があることが必要だが、これはあるとされている。
- ② 水の水素結合は強く、硫化水素はそれに比べると弱い。この記述は明らかに誤りである。
- ③ 硫化水素は水に溶解し、 HS^- 、さらに S^{2-} に電離する。この時プロトン水を水に供与するため、ブレンステッド酸として働いている。
- ④ $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$ と書かれる酸化還元反応である。
- ⑤ 上記に述べた通り、原子量が大きい元素ほど、結合角は小さくなる。

問ウ 硫黄は多様な有機化合物を形成する。多くの含酸素化合物で、酸素を硫黄で置換した構造式を持つ含硫黄化合物が存在する。エーテルに対して、チオエーテル、アルコールに対してチオールという名称で呼ばれる。

- ① ほとんどのエーテルには対応するアルコールの異性体が存在し、逆も正しいが、全く同じ理由でほとんどのチオエーテルには対応するチオールの異性体が存在し、逆も正しい。
- ② 硫化カルボニル COS は地表近くでは大気中に最も多く存在する硫黄化合物で、その濃度は 0.5 ppbv にもなる。分子量は 60.08 であるが、炭素が酸素と硫黄に結合している。
- ③ 常圧での二酸化炭素の昇華点は -78.5°C 、二硫化炭素と二セレン化炭素の沸点はそれぞれ 46.3°C 、 125.5°C である。したがって、常圧の気体を冷却していく場合、分子量が大きいほど高い温度で凝集する。全て炭素原子が中央に位置する直線分子である。(同じ対称性を持つ分子である。)
- ④ 比較的安定な含酸素有機化合物は、酸素原子を硫黄原子に置き換えた構造式をもつ分子も比較的安定である。安定なチオアルデヒド、チオケトンは多数存在する。
- ⑤ これも酸素と硫黄の相似性を表す現象として知られる。

問エ 四フッ化硫黄は孤立電子対を 1 対、結合電子対を 4 対持つ。これらが反発することにより、三方両錐形（シーソー型）を取る。

問オ $2\text{CH}_4 + \text{S}_8 \rightarrow 2\text{CS}_2 + 4\text{H}_2\text{S}$



$$-(-74.8) \times 2 + 87.9 \times 2 + x \times 4 = 121.5 \times 2$$

問カ 二酸化炭素：3 原子からなり、直線分子、二酸化硫黄：3 原子からなり、非直線分子、四フッ化硫黄：5 原子からなり、非直線分子

問キ $\text{O}-^2\text{H}$ のほうが $\text{O}-^1\text{H}$ よりも換算質量が大きいいため、 $\text{O}-^2\text{H}$ ($\text{O}-^1\text{H}$) の振動数の方が小さく(大きく)なる。

問ク ばね定数が小さくなるため、振動数は小さくなる。

問ケ 一般的に、水素結合の強さは氷、液体の水、水蒸気の順に弱くなる。問クと合わせて考えれば、水素結合の強さを振動数が逆順になることがわかる。

問コ 両辺を比較する。(A) に入る分子は C, S, O 一つずつから成るはずである。これには問ウの硫化カルボニル (分子量 60.075) が該当する。一方、(B) は C が一つ、O が二つからなる分子なので二酸化炭素 (分子量 44.009) が該当する。したがって和は 104.084、差は 16.066 である。

問サ 理想気体の状態方程式から、 1 cm^3 中にある酸素分子の数は

$$n(\text{O}_2)N_A = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT}N_A = \frac{0.209 \times 10^{-3}}{0.082057 \times 298.15} \times 6.0221 \times 10^{23}$$

で計算され、結果は 5.1445×10^{18} となる。したがって酸素分子の数を 1 とした時のヒドロキ

シルラジカル割合は、 $1 \times 10^6 / 5.1445 \times 10^{18} = 1.938 \times 10^{-13}$ 。オゾンの分圧は 20×10^{-9} 気圧になるので、酸素の分圧を 1 とした時のオゾンの相対分圧は $20 \times 10^{-9} / 0.209 = 9.57 \times 10^{-8}$ 。

問シ 図 1 には 18 もの硫黄化合物が記載されているが、このうち奇数の酸化数を取る分子は、 $\text{HS} (+1)$, $\text{HSO} (+1)$, $\text{HSO}_2 (+3)$, $\text{HSO}_3 (+5)$ である。

問ス 出題が適切でなかったため省略。

問セ 市販される濃硫酸はだいたい 98% であり、水に比べて硫酸が非常に多い。そのため電離できる硫酸はわずかであり、硫酸が強酸として働いているわけではない。

問ソ 緯度によって異なるが、地表から 8 km から 16 km までの高度の領域では、標高に従って温度がほぼ直線的に低下する。この大気層を対流圏という。低密度の気体は（浮力により）上空へと移動するが、上空で温度が低いと冷却により密度が増大し、含まれていた水蒸気は凝結する。高い密度の大気は下降し、凝結した水は降雨となりやはり下降する。この機構により大気は対流する。これが対流圏の名前の由来になっている。対流圏では物質の寿命は 1 日から 1 週間程度である。

高高度の方が、温度が高い状態の大気（このような大気層を逆転層という）では対流が起きない。そのため放出された物質は、長期間大気中に留まることになる。大気汚染で短期間に多くの死者を出した歴史を持つ大都市があるが、この時対流圏に逆転層が形成していて、汚染大気が都市に留まっていたものと推定されている。

問題文の説明の通り、対流圏のすぐ外側にある成層圏では温度勾配が逆転するため、成層成層圏への物質の放出は大きな問題になりうる。

問題文にある大気中のエネルギー収支のモデルを Twomey のモデルという。太陽エネルギーがどう分配されるかを表した単純なモデルであるが、実験室でのデータを合わせ、温暖化、寒冷化がかなりの程度まで説明できる。

r, t, A は最小 0、最大 1 である。 $r+t$ は入射したエネルギーが出現した汚染大気層に衝突して、その後、後方散乱か前方散乱される確率に相当する。したがって最小 0、最大 1 になる。 $t+A$ は出現した汚染大気層で前方に散乱透過される確率と、地面への衝突後に後方散乱される確率なので、2 つのできごとで起こる 2 つの現象の確率を足し合わせたものなので、最小 0、最大 2 になる。同じように $A+r$ も最小 0、最大 2 になる。 $t-r$ と $A-t$ は一つのできごとで起こる 2 つの現象の確率の差であるため、最小 -1、最大 1 となる。

問タ 図中で、地球から遠ざかるエネルギーを合計すると R になり、地面に向かうエネルギーと地面から出ていくエネルギーの差を合計したものが E となる。したがって

$$R = r + At^2 + A^2rt^2 + \dots + A^{n-1}r^{n-2}t^2 + \dots = r + \frac{At^2}{1 - Ar}$$

$$E = (t - At) + (Art - A^2rt) + (A^2r^2t - A^3r^2t) + \dots$$

$$= t(1 - A) + Art(1 - A) + A^2r^2t(1 - A) + \dots + A^{n-1}r^{n-1}t(1 - A) = \frac{t(1 - A)}{1 - Ar}$$

問チ 地球が吸収する太陽エネルギー S は出現した汚染大気層が吸収するエネルギー P と地面が吸収するエネルギー E を合計したものである。エネルギーの収支から、 P は入射した太陽エネ

ルギーの全体から、 R と E を除いたものとなり、 S は P と E の和になる。

$$P = 1 - R - E = 1 - r - \frac{At^2}{1 - Ar} - \frac{t(1 - A)}{1 - Ar} = 1 - r - \frac{At^2 + t(1 - A)}{1 - Ar}$$

$$S = 1 - R = 1 - r - \frac{At^2}{1 - Ar}$$

ところで S_0 は汚染大気層がない場合の S なので、 $t = 1$ かつ $r = 0$ を S に代入すれば得られる。

$$S_0 = 1 - A$$

したがって

$$S - S_0 = A - r - \frac{At^2}{1 - Ar}$$

この式が正なら汚染大気層の出現が温暖化を招き、負なら寒冷化を招く。式の中にある変数を確認すると、 A は地面の性質によるものであり、 r と t は汚染大気層の性質によるものである。後者物質の性質であり、原理的には実験室で計測することができる。

問ツ それぞれの条件は、(ア) $r = t = 0$ 、(イ) $r = 1$ かつ $t = 0$ (ウ) $r + t = 1$ と書くことができる。

$S - S_0$ を計算すると、

(ア) $S - S_0 = A \geq 0$ なので、汚染大気層の出現により地球が吸収する太陽エネルギーは増える。

(イ) $S - S_0 = A - 1 \leq 0$ なので、汚染大気層の出現により地球が吸収する太陽エネルギーは減る。

(ウ) $S - S_0 = -\frac{r(1-A)^2}{1-Ar} \leq 0$ なので、汚染大気層の出現により地球が吸収する太陽エネルギーは減る。

大気中の硫酸は塩や水を含む粒子として浮遊しているので、エアロゾルである。硫酸エアロゾルには(ウ)の近似が良くあてはまる。このため大規模な火山活動が起きて、噴出物が成層圏に放出されるとしばらくの間地球が吸収する太陽エネルギーは減少し、気候が冷涼になると予測できる。歴史を調べると、数年程度の大規模の寒冷期はその直前に大規模な噴火があったことが多いことがわかっている。例えば、1993年の日本は記録的な冷夏になり、米の収量が極端に減ったため、外国から米を輸入する事態となった。これは1991年6月のピナトゥボ火山の噴火による成層圏への硫酸化合物の大量放出が原因だと考えられている。

問テ それぞれの条件は、(ア) $A = 1$ 、(イ) $A = 0$ と書くことができる。 $S - S_0$ を計算すると

$$(ア) S - S_0 = 1 - r - \frac{t^2}{1-r} = \frac{(1-r+t)(1-r-t)}{1-r} \geq 0 \text{ なので汚染大気層の出現により、地球が吸収}$$

する太陽エネルギーは増える。

(イ) $S - S_0 = -r \leq 0$ なので汚染大気層の出現により、地球が吸収する太陽エネルギーは減る。

A の値は、雪面で 0.6 ~ 0.9、森林や草地で 0.1 ~ 0.2、洋上に垂直入射で 0.06、砂漠で 0.3 ~ 0.4、都市部で 0.1 ~ 0.3 であるとされる。

[解説]

【A】

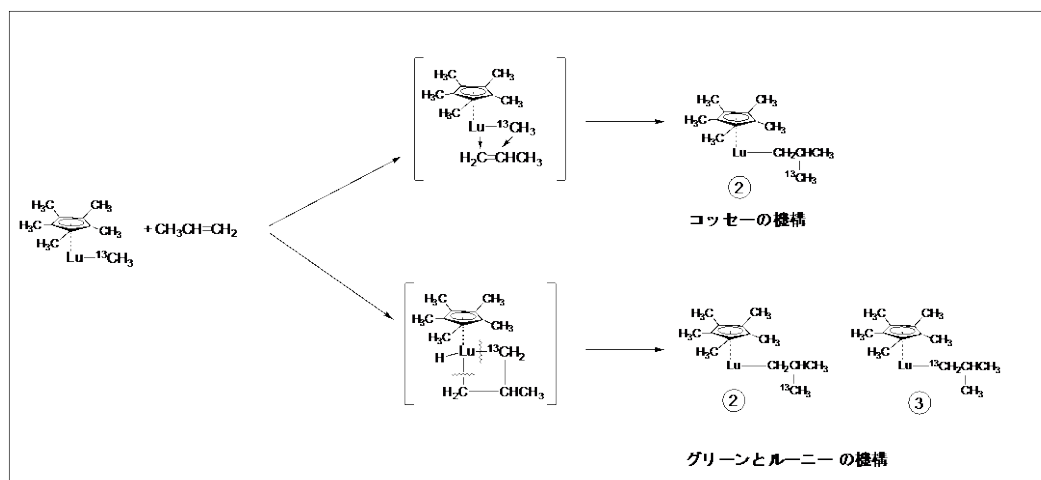
科学の世界では、よく“Serendipity”と言う言葉が使われる。「偶然のことから、最初求めていたものと違う面白い結果を得ること」と訳される。チーグラー触媒の発見も Serendipity のおかげである。この出来事には大変興味深い裏話がある。少々長いが、元日本化学会会長の山本明夫先生の著書から引用させていただく。「チーグラーと共同研究者は、この反応（トリエチルアルミニウムとエチレンの反応）を研究中、ある時エチレンの2量体である1-ブテンのみが生成していることを見出した。原因を探ってみると、使用したオートクレーブの中に別の実験に使ったニッケル化合物が十分洗浄されず、微量付着していたのがわかった。」山本明夫著 “有機金属化学” 裳華房。このエピソードは、有機化学者や高分子の研究者にはよく知られたいわば伝説である。山本先生はサラッと書き流しておられるが、良く考えてみると何か引っかかる。問題文にも書いた通りトリエチルアルミニウムとエチレンは、100 気圧・100 °C という過酷な条件でようやく反応する。一方、ニッケルが介在すると遥かに穏やかな室温・1 気圧で進行するのだ。常温・常圧の反応を高圧・高温で行ったらどうなるだろうか。そう、暴走して爆発したのである。いくら丈夫に作られたオートクレーブでもひとたまりもなかった。チーグラーが“凄い”のは、この事故にめげるところか爆発は未知の反応が起こしたものと確信しこれを突止めようと、何と爆発実験の再現を試みた事である。普通の化学者は爆発の専門家でもない限り、こんなことは絶対に考えない。実験を命じられた部下は、生きた心地がしなかったに違いない。絶えず爆発に怯えながら圧力や温度を下げたり、スケールダウンしたりと様々な試行実験を繰り返したのだろう。そして、ついに1-ブテンにたどり着いた。これをきっかけにチーグラーは有機アルミニウム化合物と遷移金属の組み合わせに大きな可能性を感じ、片っ端から研究所の薬品倉庫にある遷移金属化合物を試した結果、ジルコニウム化合物で重合が起こること、さらに同じ4族の四塩化チタンと有機アルミニウムの組み合わせがエチレンの高重合の触媒として最も優れていることを見出したのである。後年、彼は「私は自分の好奇心を満足させるという目的以外の動機で研究をしたことはない」と述べている。推察するに、“未知反応への好奇心”が“爆発に対する恐怖心”に勝ったのだろう。

続いて各問題について解説しよう。高校の化学では、有機基の炭素と遷移金属の結合については学ばないが、様々な反応が起きることが知られている。興味のある人は大学の無機化学の教科書を見て欲しい。コッセーの機構では、初めに反応が起こるチタンにエチレンが配位する。続いて活性化状態を経て、Ti-C 結合が切断されると同時に新たな Ti-C 結合が形成される。一方、グリーンとルーニーの機構では、チタンに結合したメチレン基の一つの水素の C-H 結合が切断され、水素原子がチタンに転移すると同時に Ti=C 結合が形成される。一次の同位体効果を考えると、C-H 結合よりも C-D 結合の方が切断され難いので、グリーンとルーニーの機構では、 $\text{CD}_2=\text{CD}_2$ の挿入は不利である。コッセーの機構では、C-H 結合の切断プロセスは含まれないので影響はないと

思われる。グラブスの実験では、 $m = n$ となりコッセーの機構が支持された。

生成物の立体化学も反応機構を推定する上で重要な情報を与えてくれる。ポリエチレンでは、立体構造は問題にならないが炭素鎖が一つ伸びたプロペン（プロピレンともいう）では、全てのメチル基が同じ向きにきれいに揃った立体規則性ポリマー（アイソタクチックポリプロピレン）が、チーグラ―触媒をイタリアの化学者ナッタが改良したいわゆるチーグラ―ナッタ触媒を利用して合成されている（2011年のグランプリの有機化学の問題参照）。ところで遷移金属錯体触媒では中心金属の周りに様々な配位子が結合しており、その配位子間には立体的な反発があるので、錯体は反発を避けるような立体配置をとりやすく、これが高い立体選択性の発現に寄与する（2019年の有機化学の問題参照）。

ワトソンは、ランタノイド金属と炭素の間にオレフィンが挿入することを初めて見出した。彼女の实验では、実際には重水素化されたプロペン ($\text{CD}_3\text{CD}=\text{CD}_2$) を用いて反応を行い、生成する様々なオレフィンを分析しているが、本問題では分かり易くするために簡略化して $^{13}\text{CH}_3$ 基を有する Lu 錯体に変えてある。ご了解願いたい。



Lu にプロペンが配位するわけだが、エチレンと異なりその様式が二通り考えられる。すなわちプロペンのメチル基が Lu の方を向く場合とその逆である。Lu には図に示したように立体的に嵩高いペンタメチルシクロペンタジエニル基が配位しているので、これとの反発を避けるためにプロペンのメチル基は、逆向きに配向する。その結果、コッセーの機構では、②が生成する。一方、グリーンとルーニーの機構では、メタラシクロブタン中間体が形成された後、Lu-C 結合の開裂には、図の波線で示した二つのパターンが考えられ、それぞれ②と③が生成する。なお、プロペンのメチル基が Lu の方を向く場合の中間体は、少しは生成するが混乱を避けるために選択肢には入っていない。また問題文の図2の機構でも、メタラシクロブタンの開裂においてやはり二通りのパターンが考えられる (Ti-CH と Ti-CH₂)。図2には示していない Ti-CH₂ の開裂では、生成物が枝分かれの部分構造を多くもつポリマーになる。実際に Ziegler 触媒を利用した重合生成物では、問題文に示したように枝分かれが少ないポリマーが生成しているので、グリーンとルーニーの機構が正しいとすると Ti-CH₂ の方の開裂はあまり起きていないと考えられ、こちらの説明は省略した。

【B】

熱分解によってエタン (CH_3CH_3) の C-C 結合が開裂してメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_3$) が生成する際には、下図の赤色の (1 つの電子の移動を表す) 矢印に示すように、C-C 結合を形成していた 2 つの共有電子が、2 つの炭素原子上それぞれに一つずつ別れた不対電子となる。このような不対電子を含む化学種をラジカルと呼び、エタンの C-C 結合の開裂により 2 つのメチルラジカルが生成する。

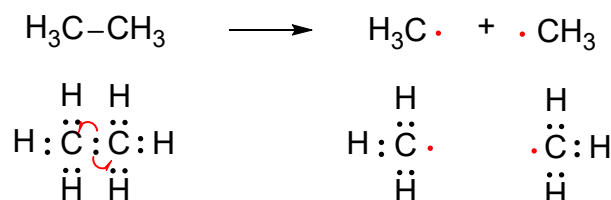
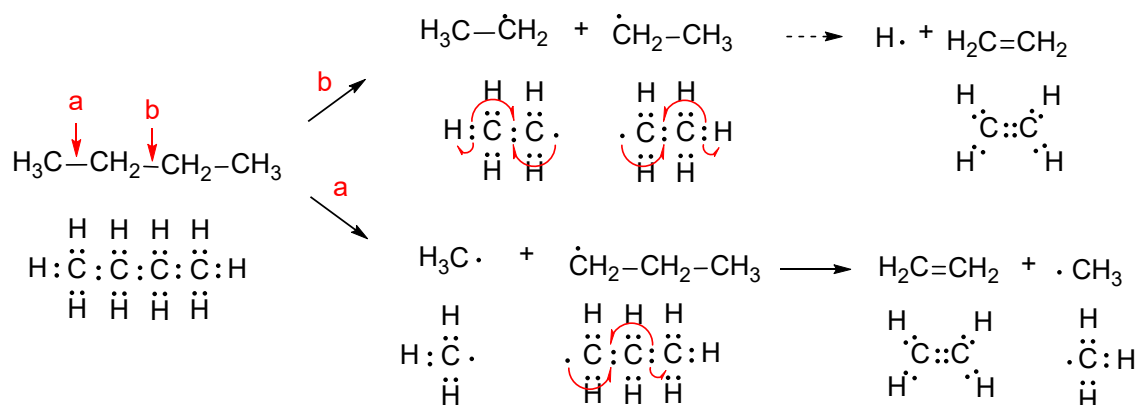


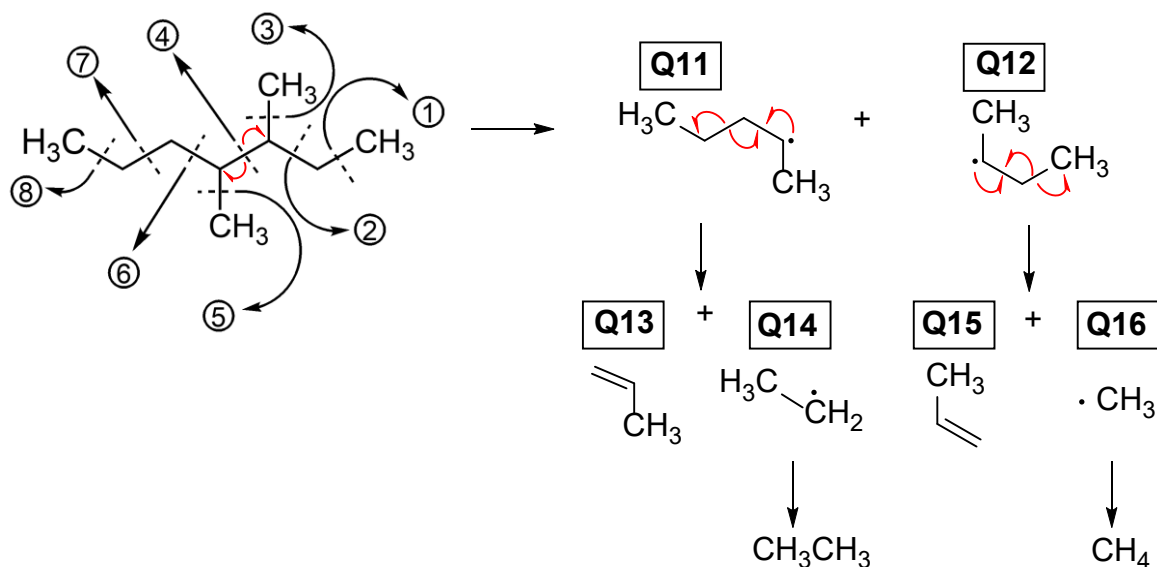
表 1 を参照すると、C-H 結合の結合エネルギーは 421 kJ/mol ($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$ の場合) であるのに対して、C-C 結合の結合エネルギーは 370 kJ/mol 以下と低いことがわかる。さらに C-C 結合の中での比較を行うと、 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の赤線で示した C-C 結合の結合エネルギーはいずれも 370 kJ/mol と同一であるのに対して、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$ の赤線で示した C-C 結合の結合エネルギーは、それぞれ 369 kJ/mol、363 kJ/mol と小さい値である。これは、炭素原子に結合する他の炭素原子の数が多いほど C-C 結合の結合エネルギーが小さくなり、結合がより開裂しやすい傾向にあることがわかる。従って、正答は **Q8 = ①**、**Q9 = ②** となる。

ブタンの熱分解では、下図に示すように 2 種類の C-C 結合での開裂が起こりうる。a の位置での開裂により生じるプロピルラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) からは、下図の赤色の矢印に示すように、分子内の C-C 結合の共有電子対の電子のうち一つが不対電子と新たな共有結合を形成することによりエチレンに変換されるとともに、メチルラジカルをもう一つ生じる。

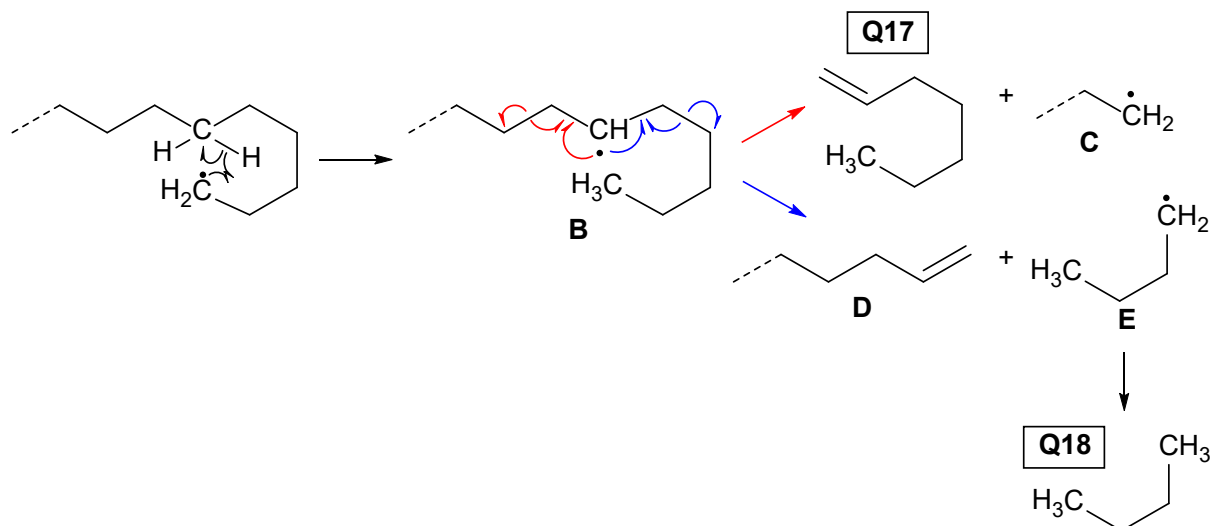


以上のことを踏まえると、下に示す 3,4-ジメチルヘプタンの分子中で最も開裂しやすい C-C 結合は、結合する他の炭素原子の数が最も多い炭素原子の間の結合である④の位置であると考えられる (④の位置の C-C 結合を形成する炭素原子にはそれぞれ 2 つの炭素原子が結合している)。この位置で C-C 結合が開裂すると下に示した 2 つのラジカル種 **Q11** と **Q12** が生成する。生成した **Q11** からは、不対電子が分子内の C-C 結合の共有電子対の電子と新たな共有結合を形成することにより C=C 結合を有する **Q13** が生成するとともに、ラジカル種である **Q14** が生成す

る。**Q14**はさらに他の分子の水素原子と結合してエタン (CH_3CH_3) となる。一方で、**Q12**からは、不対電子が分子内の C-C 結合の共有電子対の電子と新たな共有結合を形成することにより C=C 結合を有する**Q15**が生成するとともに、ラジカル種である**Q16**が生成する。**Q16**はさらに他の分子の水素原子と結合してメタン (CH_4) となる。従って、正答は **Q10** = ④、**Q11** から **Q16** については下に示す通り、**Q11** = ⑨、**Q12** = ⑥、**Q13** = ②、**Q14** = ②、**Q15** = ②、**Q16** = ①となる。

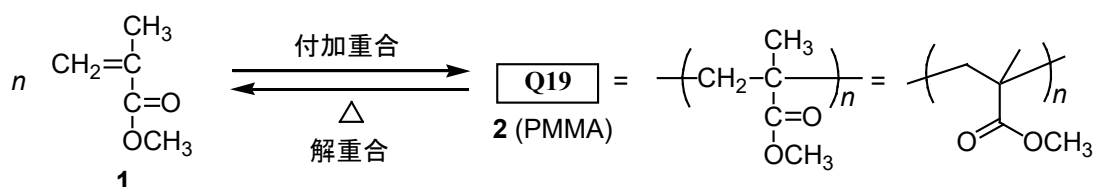


ポリエチレンの熱分解では、期待する通りに解重合反応によってエチレンが生成するとは限らず、エチレン以外の解重合生成物が生じるために、ポリエチレンからエチレンを高効率に得ることは困難である。エチレン以外の解重合生成物が生じる反応経路の例を考えてみる。まず、長鎖構造のポリエチレンの解重合反応では、中間体であるラジカル種が、下図に示すように、同じ分子内の水素原子と結合することによって、不対電子の存在する炭素原子の位置が炭素鎖の末端から内部に移動することもある。次に、このようにして生じたラジカル種 **B** からは、下図の赤色の矢印に示すように電子が移動して、さらに短いラジカル種 **C** を生成するとともに C=C 結合を有する解重合生成物として**Q17**を与える。もう一つの反応経路では、下図の青色の矢印に示すように電子が移動して、ラジカル種 **B** から C=C 結合を有する炭素鎖 **D** とともにラジカル種である **E** が生成し、ラジカル種 **E** はさらに他の分子の水素原子と結合して解重合生成物**Q18**を与える。従って、正答は下に示す通り、**Q17** = ⑩、**Q18** = ③となる。

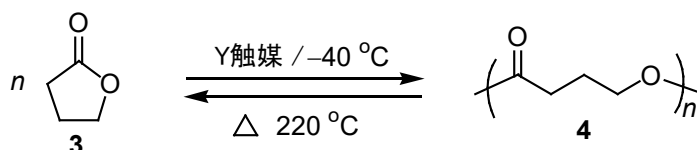


[C]

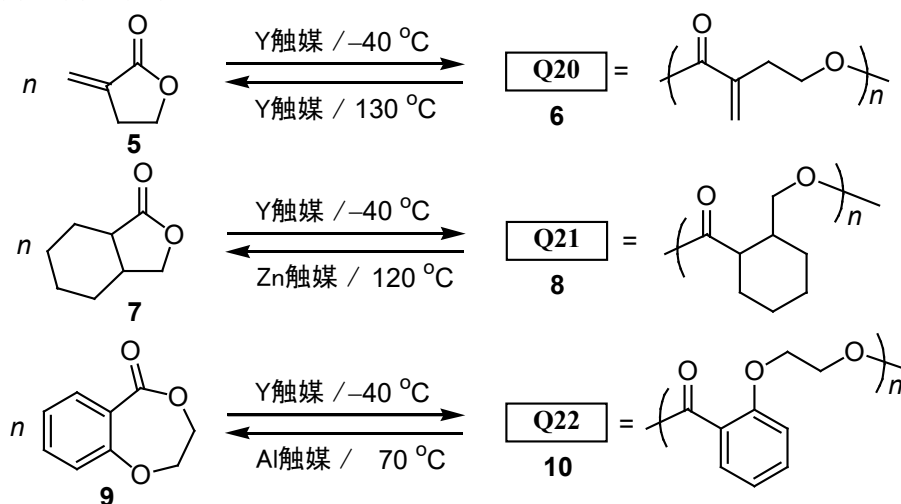
C=C 結合が開裂して単量体どうしが連結する付加重合について、基礎知識を確認するためにメタクリル酸メチル(**1**)の付加重合を例に挙げた。生成するポリメタクリル酸メチル(**2**)は PMMA と呼ばれ、次のような構造をもつ。従って、**Q19** の正答は⑤となる。



次に、開環重合の例としてγ-ブチロラクトン(**3**)の事例を紹介した。低温条件下でイットリウム(Y)触媒を作用させると開環重合が進行し、ポリエステル(**4**)が生成する。



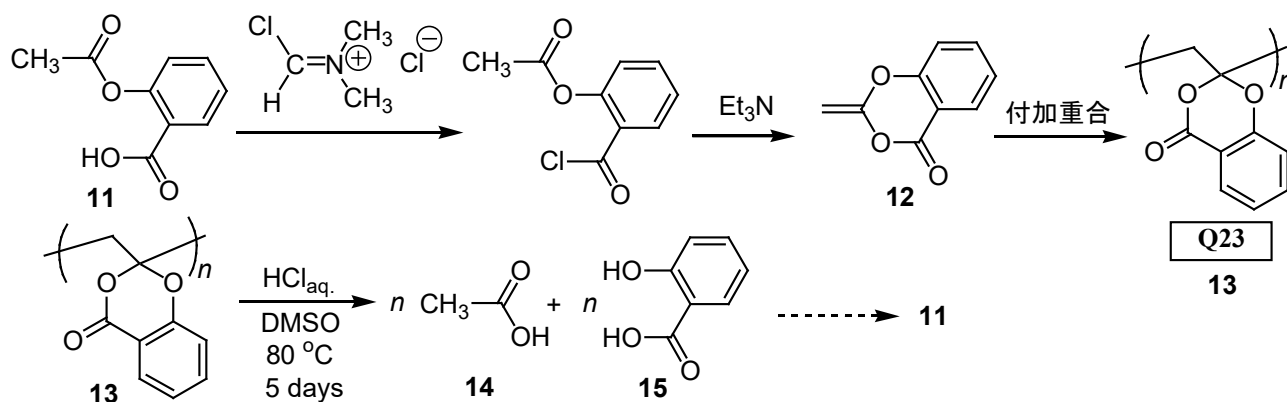
同様に、環状化合物である(**5**)、(**7**)、(**9**)も Y 触媒を用いた開環重合が進行し、それぞれポリエステル(**6**)、(**8**)、(**10**)を与える。



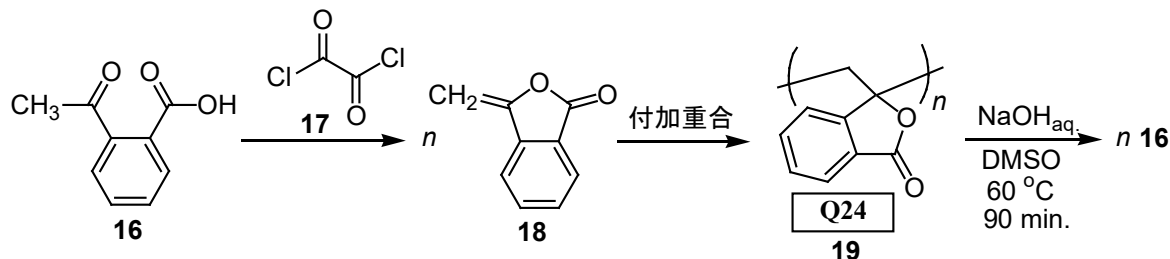
従って、正答は **Q20** = ②、**Q21** = ④、**Q22** = ⑦、となる。

ここで取り上げたポリエステル(4)、(6)、(8)、(10)は適切な触媒を用いることで効率的に単量体を再生できる希有な例である。身の回りにある汎用の合成高分子化合物でこのようなケミカルリサイクルを達成するのは容易ではない。そこで、高分子化合物の化学構造にあらかじめ工夫をしておき、化学的に簡便な処理により、これを利用価値のある低分子化合物へ変換する研究を取り上げ、その一端に触れてみよう。

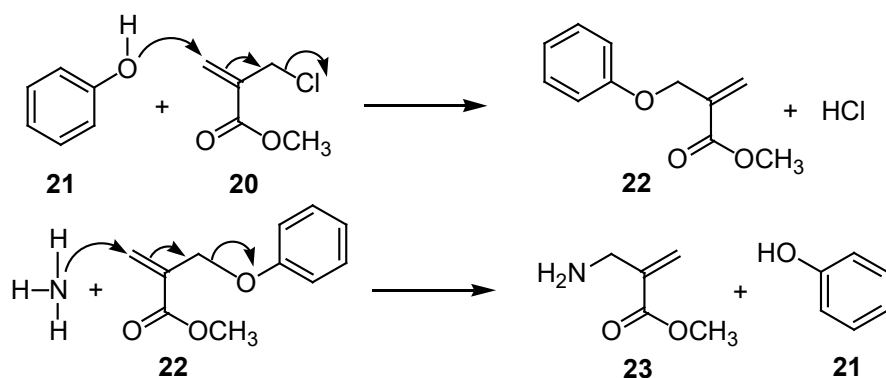
アセチルサリチル酸(11)をヴィルスマイヤー(Vilsmeier)試薬と反応させて酸クロリドに変換すると、トリエチルアミン存在下で閉環し、環状化合物(12)が得られる。この化合物(12)の付加重合を行うと、高分子化合物(13)が生成する。従って、**Q23** の正答は①となる。また、生成した高分子化合物(13)は塩酸水溶液を作用させると酢酸(14)とサリチル酸(15)に分解される。この分解は、エステルの加水分解と逆アルドール反応が組合わされて進行したと考えられている。そして、(14)と(15)から(11)を再合成できるが、肝心の酸加水分解反応が遅く、5日間も要してしまう。



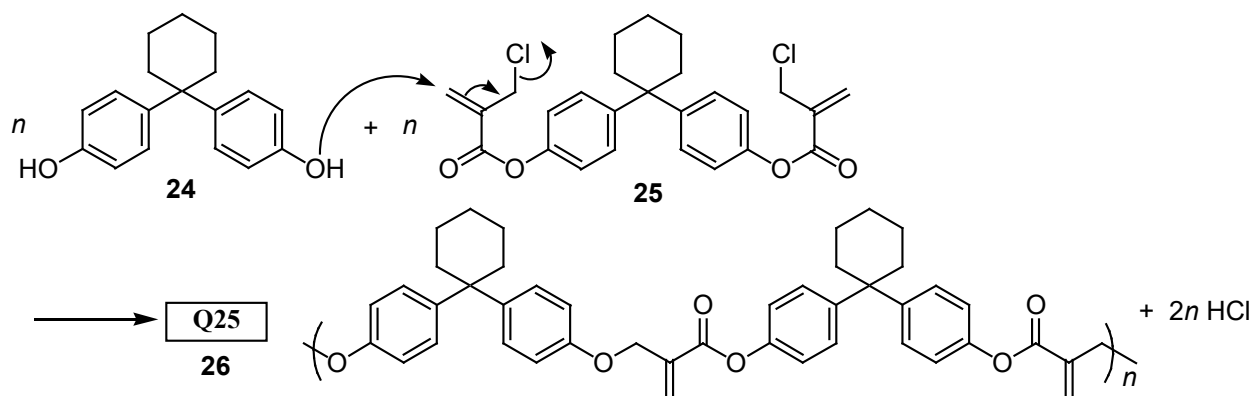
また、化合物(16)に化合物(17)と反応させると環状化合物(18)が得られ、これを付加重合すると高分子化合物(19)が得られる。**Q24** の正答は③となる。(19)は塩基性条件下で速やかに分解され、原料の単量体である(16)が再生する。



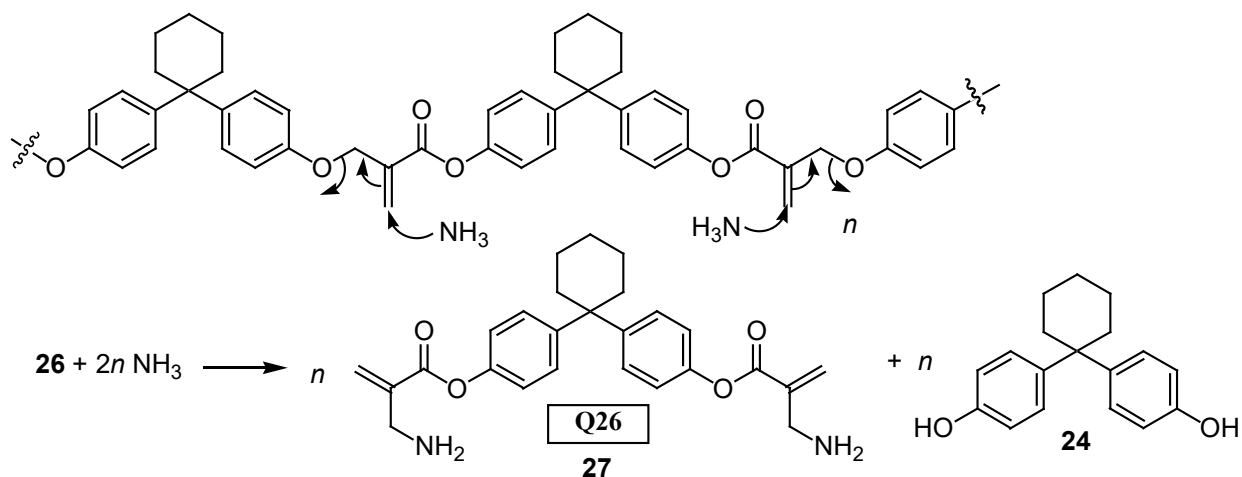
ケミカルリサイクルを達成する上で、分解反応が温和な条件で進行することは望ましい。次の問題で取り上げた化合物(20)の $\text{C}=\text{C}$ 結合に化合物(21)が付加する反応は共役置換反応といい、室温で定量的に進行するため、非常に有用である。フェノールやアミンが求核剤となってメタクリル化合物の $\text{C}=\text{C}$ 結合を攻撃し、二重結合の組み替えを経て、アリル位 ($\text{C}=\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{X}$ の下線部) での脱離が生じる。この付加-脱離機構が温和な条件での反応を可能にしている。



ここで、化合物(20)と(21)の共役置換反応を利用して高分子合成を、さらに、アンモニアと化合物(22)の共役置換反応を利用して高分子の分解を試みてみよう。例えば、二官能性の化合物(24)と化合物(25)との反応では、フェノール性 OH 基がメタクリル骨格の C=C 結合を攻撃し、共役置換反応が進むことで次々に分子が連結して次の図のような構造を持つ高分子化合物(26)が生成する。従って、**Q25** の正答は④となる。(26)は繰り返し単位にエステル基が含まれているのでポリエステルであるが、エーテル基も含まれているので、正確にはポリエステルエーテルといえる。



今度は高分子化合物(26)にアンモニア (NH₃) を作用させると、NH₃ がメタクリル骨格の C=C 結合を攻撃し、共役置換反応が進むことで次々に結合が切断され、低分子化合物(27)と原料である(24)に分解される。従って、**Q26** の正答は⑥である。



また、化合物(27)を加水分解すれば化合物(24)が生成することから、高い効率で原料を回収できることが見込まれる。そして化合物(24)から化合物(25)を合成することができるため、ケミカルリサイクルにつなげることができる。



今回の出題では、巧みな分子設計によって合成高分子化合物を単量体に戻すケミカルリサイクルの最近の取り組みについて紹介した。将来、皆さんの中からもっと効率の良い反応と分子設計を実現する研究者が現れることを期待している。