



化学グランプリ 2021 一次選考問題

2021 年 7 月 22 日（木・海の日）

13 時 30 分～16 時（150 分）

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



本問題の無断複製・転載を禁じます

回答のしかた

語句や正誤の選択の場合：

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

- ① 水 ② 氷 ③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	☒	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
-----------	---	----------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---

数値を答える場合：

指数部に二桁空欄があり、解答では一桁しか入らない場合は、前にある空欄に 0 をチェックすること。例えば、以下の空欄で指数部分が 5 になる場合は、**Q4** は 0、**Q5** は 5 をチェックする。また仮数部（下記の例では **Q1**・**Q2****Q3** の部分）が小数点を含む場合、一の位は 0 にはならない。以下の空欄では **Q1** は 0 以外をチェックする。

$$\boxed{\text{Q1}} \cdot \boxed{\text{Q2}} \boxed{\text{Q3}} \times 10^{-\boxed{\text{Q4}} \boxed{\text{Q5}}}$$

数値を整数で答える場合に、空欄の数より解答の桁数が小さい場合は、最初の桁に 0 を入れる。以下の空欄が 73 になる場合、**Q6** は 0、**Q7** は 7、**Q8** は 3 をチェックする。

$$- \boxed{\text{Q6}} \boxed{\text{Q7}} \boxed{\text{Q8}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

別の注意が問題文に記されている場合は、その指示に従うこと。

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ト）に答えなさい。

解答欄： **Q1** ～ **Q34**

私たちは生活する中で、様々な鉱物を利用している。生活するうえで、有益な鉱物を「鉱物資源」とよび、その種類は大変幅広く、鉱物によって様々な特性があるが、大別すると「ベースメタル」、「レアメタル」、「貴金属」となる。**Q1**とは、**Q2**ともよばれ、埋蔵量・産出量ともに多く、製錬法が確立されている鉄、アルミニウム、銅などの金属鉱物を指す。

Q3とは、産出量が少なかったり、製錬（**Q4**）が難しい希少な金属鉱物を指す。特に、先端技術を用いた製品には不可欠な素材となる元素の**Q3**をレアアースとよび、スカンジウム $_{21}\text{Sc}$ 、イットリウム $_{39}\text{Y}$ の2元素と、ランタン $_{57}\text{La}$ からルテチウム $_{71}\text{Lu}$ までの15元素（ランタノイド）である。今回は、これらの鉱物資源の中でも、古くから利用され、なくてはならない鉱物資源である「鉄」に注目し、様々なことを考えていく。

問ア 文中の**Q1**～**Q4**にあてはまる語句を次の①～⑩のうちから選びなさい。

- ① ベースメタル ② レアメタル ③ 貴金属 ④ 卑金属 ⑤ 単体
⑥ 化合 ⑦ 蒸留 ⑧ 抽出 ⑨ 分留 ⑩ 再結晶

問イ ベースメタル、レアアースに正しく分類している組み合わせを①～⑥のうちから一つ選びなさい。**Q5**

番号	ベースメタル	レアアース
①	Fe, Cu, Al	Sc, Ti, Y
②	Fe, Cu, Sn	Pr, Nd, Pm
③	Fe, Pb, Al	V, Ti, U
④	Fe, Mn, Co	Ce, Lu, Sm
⑤	Zn, Al, Sn	Nd, Gd, Hf
⑥	Au, Pt, Fe	Eu, Tb, Ho

日本古来の製鉄方法にたたら製鉄がある。たたら製鉄は、人力でふいごを踏み送風し、木炭（炭素）を用いて砂鉄（主成分 Fe_3O_4 ）を a還元すること で鉄を得た。たたら製鉄の特徴は、一つの炉で、銑鉄、鋼鉄、軟鉄をつくることことができる。

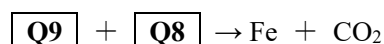
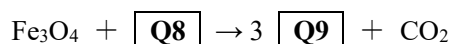
問ウ 下線部 a の語句の定義を次の①～⑥のうちから一つ選びなさい。**Q6**

- ① 水素イオンを与えること ② 水素イオンを受け取ること
③ 電子対を与えること ④ 電子対を受け取ること
⑤ 電子を与えること ⑥ 電子を受け取ること

問エ 磁鉄鉱 Fe_3O_4 に含まれる Fe の酸化数として適切なものを、次の①～⑨のうちから一つ選びなさい。 Q7

- ① 0 ② +1 ③ +2 ④ +3 ⑤ +5 ⑥ +6
⑦ 0 と +1 ⑧ +1 と +2 ⑨ +2 と +3

問オ たたら炉内の反応式の Q8、Q9 にあてはまる化学式を次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。



- ① C ② CO ③ FeO ④ Fe_2O_3 ⑤ $\text{Fe}(\text{OH})_2$

問カ 問オの反応において、 Fe_3O_4 10 kg から鉄を取り出すとき、生成する二酸化炭素の質量は最大で何 kg か。有効数字 2 桁で答えなさい。なお、原子量は $\text{C}=12$ 、 $\text{O}=16$ 、 $\text{Fe}=56$ とする。

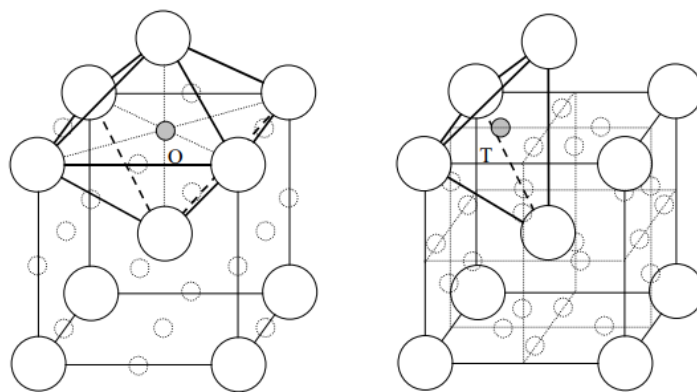
Q10、Q11 kg

鉄は不純物として含まれる炭素の量が多いと硬く、脆く、欠けやすくなる。たたら製鉄でつくられた鋼は不純物をほとんど含まず高純度であることから古くから日本刀の作製に使用されてきた。日本刀の作製では、刃先部分は硬鋼で作られ、刃を加熱、急冷する焼き入れにより、炭素を約 0.51～0.80% 含有させる。この工程により、硬く、反りのある刀を作る。一方で、刀身部は軟鋼で作られ、炭素を約 0.13～0.20% 含む。刃先より折れにくく、刃全体を支えて刃が折れないように設計されている。

多くの金属は、特に水素、炭素、ホウ素、窒素などの原子半径が小さな原子が金属結晶格子の隙間に入った侵入型固溶体をつくる。鋼は、鉄に炭素が侵入した固溶体である。なぜ鋼は、焼き入れによって硬くなるのかを考えてみよう。

鉄には、3 種類の多形構造がある。約 910 °C 以下では体心立方格子 (bcc) の $\alpha\text{-Fe}$ 、約 910 °C から 1400 °C の間では面心立方格子 (fcc) の $\gamma\text{-Fe}$ 、約 1400 °C から融点である 1530 °C の間は体心立方格子 (bcc) の $\delta\text{-Fe}$ が安定となる。

$\alpha\text{-Fe}$ (体心立方格子) において、鉄の原子半径を R 、格子定数 (単位格子の一辺の長さ) を a とすると、 $a = \text{Q12} R / \sqrt{\text{Q13}}$ の関係がある。ここで、鉄原子の半径を $R=0.124 \text{ nm}$ とすると、 $\alpha\text{-Fe}$ の八面体隙間 (図 1 左) に入りうる原子の半径 R_o の最大値は、Q14 nm、四面体隙間 (図 1 右) に入りうる原子の半径 R_t の最大値は、0.036 nm である。



体心立方格子の八面体隙間 体心立方格子の四面体隙間

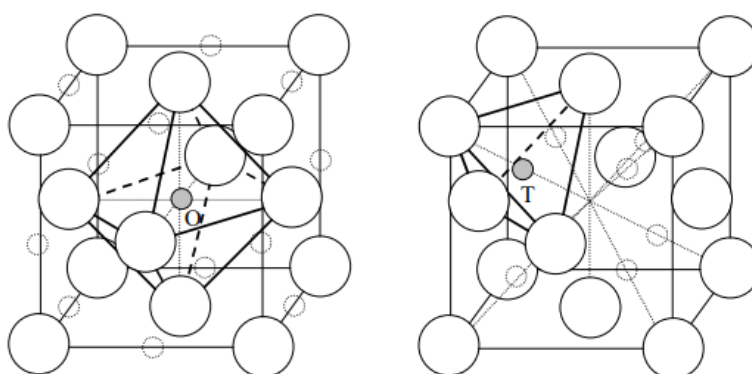
図1 体心立方格子

問キ **Q12**、**Q13**にあてはまる数字を答えなさい。

問ク **Q14**にあてはまる値として最も近い値を次の①～⑨のうちから選びなさい。なお、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| ① 0.010 | ② 0.052 | ③ 0.019 | ④ 0.027 | ⑤ 0.029 |
| ⑥ 0.039 | ⑦ 0.051 | ⑧ 0.19 | ⑨ 0.22 | |

同様に、 γ -Fe（面心立方格子）において、鉄の原子半径を R 、格子定数（単位格子の一辺の長さ）を a とすると、 $a = \text{Q15} R / \sqrt{\text{Q16}}$ の関係がある。鉄原子の半径を $R=0.124 \text{ nm}$ とすると、 γ -Fe の八面体隙間（図2左）に入りうる原子の半径 R'_O は、**Q17** nm、四面体隙間（図2右）に入りうる原子の半径 R'_T は、**Q18** nm となる。



面心立方格子の八面体隙間 面心立方格子の四面体隙間

図2 面心立方格子

問ケ **Q15**、**Q16**にあてはまる数字を答えなさい。

問コ **Q17**、**Q18**にあてはまる値として最も近い値を次の①～⑨のうちから選びなさい。なお、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| ① 0.008 | ② 0.019 | ③ 0.027 | ④ 0.036 | ⑤ 0.039 |
| ⑥ 0.051 | ⑦ 0.091 | ⑧ 0.19 | ⑨ 0.22 | |

α -Fe（体心立方格子）と γ -Fe（面心立方格子）の充填率はそれぞれ、**Q19** **Q20**%、**Q21** **Q22**%であり、 γ -Fe は α -Fe より密に充填している。一方で、問ク、問コで得られた隙間の大きさを比較すると、1300℃においては隙間に入りうる原子の半径が最も大きい**Q23**隙間に炭素が侵入しやすいと考えられる。

Q23隙間に炭素を侵入させた後、急冷すると**Q24**の四面体・八面体隙間に過剰の炭素が溶け込んだまま固化する（過飽和固溶体）。この組織をマルテンサイトとよび、炭素が無理に閉じ込められていることから、結晶内には多くのひずみが生じている。したがって、鉄原子の動きは互いに妨げられ、非常に硬いが脆い鉄になる。

問サ **Q19**～**Q22**にあてはまる数字を答えなさい。ただし、小数第1位で四捨五入して整数で答えるものとする。なお、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、 $\pi=3.14$ とする。

問シ **Q23**、**Q24**に入る最も適切な語句、文章を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- | | |
|---|----------------------------|
| ① α -Fe（体心立方格子）の四面体 | ② α -Fe（体心立方格子）の八面体 |
| ③ γ -Fe（面心立方格子）の四面体 | ④ γ -Fe（面心立方格子）の八面体 |
| ⑤ 炭素が鉄原子の隙間から出ていくよりも速く結晶構造が変化し、 α -Fe の中 | |
| ⑥ 炭素が鉄原子の隙間から出ていくよりも速く結晶構造が変化し、 γ -Fe の中 | |

アルミニウムは、イオン化傾向が比較的大きな元素であるにもかかわらず、金属はさびにくい。鉄はアルミニウムよりイオン化傾向が小さい元素であるが、酸素と結合しやすく特に湿った空気中ではさびやすい。これらの違いはアルミニウムの表面には薄い酸化物の被膜が生じ、この被膜が内部を保護するためと説明される。しかしながら鉄もクロムを10%ぐらい混合し、合金とするとさびにくくなる。この原因はアルミニウムと同様、表面に薄く緻密な酸化物の被膜が生成するためであることがわかっている。

問ス クロムを10.5%以上含み、炭素の含有量を1.2%以下にした鉄の合金鋼をステンレスという。ステンレスの表面に関する次の①～⑤の文の中から誤りがあるものを一つ選びなさい。

Q25

- ① ステンレスの最も表面に近い部分では、内部の組成と比較してクロムの濃度が相対的に大きいことが観測される。
- ② ステンレスの最も表面に近い部分では、内部の組成と比較して酸素原子の割合が相対的に大きいことが観測される。
- ③ 酸化物の被膜層は脱落しても、露出したステンレスの表面に直ちに再生する。

- ④ 酸化物の被膜層は1 マイクロメートルほどと大変薄く、鋼の表面が傷つくと脱落することになるが、その傷の部分から直ちにさびが広がるわけではない。
- ⑤ 酸化物の被膜層には、酸化された鉄の存在も確認される。

問セ 次の①～⑤の元素のうち、鉄鋼材料に添加すると表面で酸化物を形成し、耐食性向上がもっとも期待できる金属を一つ選べ。 **Q26**

- ① Au ② Hg ③ K ④ Ca ⑤ Ti

ところで、鉄鋼は、

- (1) 高炉を使って鉄鉱石を還元して銑鉄を取り出すプロセス
- (2) 転炉を使って鉄鉱石に由来する不純物や過剰の炭素を取り除くプロセス
- (3) 成分を微調整する二次精錬
- (4) 連続鋳造
- (5) 圧延

という一連の生産プロセスを得て製造される。(2) のプロセスでは、銑鉄は熔融状態で高炉から転炉に移され、この還元生成したばかりの鉄は熔融状態で酸素によって処理される。

問ソ 鉄、アルミニウムについて、炭素が存在する条件で酸化物から酸素が除かれる温度（分解温度と表示）、金属の融点と沸点、酸化物の融点を以下の表 1 にまとめた。これらのデータと物質の化学的性質をもとに、次の①～⑤の文の中から正しいものを一つ選びなさい。 **Q27**

表 1 酸化物の分解温度、金属の融点と沸点と酸化物の融点

	鉄	アルミニウム
酸化物の分解温度	950 °C	2250 °C
金属（単体）の融点	1538 °C	660 °C
金属（単体）の沸点	2862 °C	2470 °C
酸化物の融点	1377 °C (FeO)	2072 °C (Al ₂ O ₃)

- ① 熔融銑鉄の酸素による不純物除去では、生成する鉄酸化物は沈殿するので除去される。
- ② 熔融銑鉄は転炉内で酸素による不純物除去後、アルミニウムが加えられることがある。沸点を上昇させ、二次精錬を容易にするために必要なプロセスである。
- ③ 熔融銑鉄は転炉内で酸素による不純物除去後、アルミニウムが加えられることがある。融点を下げ、二次精錬を容易にするために必要なプロセスである。
- ④ 熔融銑鉄の状態で酸素による不純物除去後、アルミニウムが加えられることがある。この時、液体表面に固体が生成する。これを除去することで、純度の高い鉄が得られる。
- ⑤ アルミニウムの融点は低いため、アルミニウム鉱石（アルミニウム酸化物）の加熱によりアルミニウム金属を液体として回収することが容易である。

一般的に金属は、展性・延性を示し、高い電気伝導性と熱伝導性をもつ。一般に金属中の熱伝導の担い手は自由電子の運動である。電気伝導性と熱伝導性には密接な関係があり、ウィーデマン・フランツの法則として知られている。

$$\frac{K}{\sigma} = L T$$

ここで K は熱伝導率、 σ は電気伝導率、 L はローレンツ数、 T は絶対温度である。表 2 に金属の電気伝導性と熱伝導性を示す。

表 2 金属の電気伝導性と熱伝導性

電気伝導性 (273 K)			熱伝導性 (273 K)		
順位	金属	電気伝導率 ($\times 10^6 \text{ S m}^{-1}$)	順位	金属	熱伝導率 ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
1	Ag	67	1	Q29	429
2	Cu	65	2		401
3	Au	49	3		318
4	Al	40	4		237

問タ 自由電子の説明として誤っているものを次の①～⑤の文の中から一つ選べ。 Q28

- ① 自由電子は、可視光線を含めた広い波長範囲の電磁波を反射することができる。
- ② 金属では、自由電子の移動により、外部の電極との間で電荷の受け渡しが可能となる。
- ③ 金属では自由電子の振動により熱を伝えることができる。
- ④ 金属内を動くことができる価電子を自由電子という。
- ⑤ 結晶中における金属原子の配位数が小さいほど自由電子がより動きやすくなる。

問チ 表 2 の熱伝導性について、値が大きい順に金属を正しく並べたものを①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q29

- | | |
|---------------------|---------------------|
| ① Ag > Cu > Au > Al | ② Ag > Au > Cu > Al |
| ③ Au > Ag > Cu > Al | ④ Au > Ag > Al > Cu |
| ⑤ Cu > Au > Ag > Al | ⑥ Cu > Ag > Au > Al |
| ⑦ Al > Au > Ag > Cu | ⑧ Al > Ag > Cu > Au |

表 3 にいくつかの固体の熱伝導率を示す。ダイヤモンドは、自由電子が存在しないことから電気を通さない絶縁体であるが、熱伝導率は極めて大きいことがわかる。分子や固体中の原子は振動運動をしている。結晶格子中の原子の熱振動は特に格子振動とよばれる。絶縁体などの自由電子が存在しない物質では、格子振動の伝播が主に熱伝導の担い手となる。

表 3 固体の熱伝導率 (300K での値)

固体	熱伝導率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ダイヤモンド	2310
グラファイト (層内)	2000
グラファイト (層間)	9.5
SiO_2 (シリカ) ガラス	1.38
ケイ素	160
Au	315
Ag	427
Cu	398

問ツ 表 3 をもとに固体の熱伝導について正誤を判断し、誤っているものを次の①～⑤の文の中から一つ選びなさい。 **Q30**

- ① Au、Ag、Cu は電子による熱伝導である。
- ② Si は半導体であるため電子と格子振動による熱伝導である。
- ③ ダイヤモンドと SiO_2 (シリカ) ガラスは絶縁体であるため格子振動による熱運動である。
- ④ 格子振動による熱伝導率は、原子の質量が大きいほど高くなる。
- ⑤ 格子振動による熱伝導率は、原子間の結合力が強いほど高くなる。

金属表面の原子の配列は、金属が触媒となるとときに重要な要素である。ここで辺の長さが 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 3 において格子点を通る線を格子線と呼ぶことにする。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、横軸と縦軸の切片を、それぞれ a と b で割った数値を用いる。つまり、図 3 の(a)、(b)、(c) に図示した格子線の組はそれぞれ「1,1」、「1/2,1」、「 $\infty,1$ 」と指定する。さらに、「」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 1)、(0 1) と呼ぶことにする。

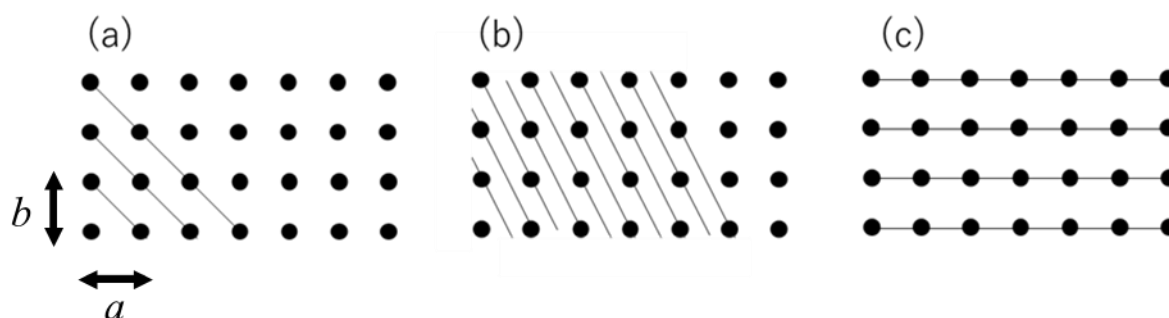


図3 金属原子の配列の 2 次元格子

このような考え方を 3 次元空間へと拡張しよう。

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 次元格子を考える。このとき、図 4 の(a)、(b)、(c) に図示した格子面をそれぞれ(100)、(110)、(111)と呼ぶ。このような数値の組 (hkl) をミラー指数という。

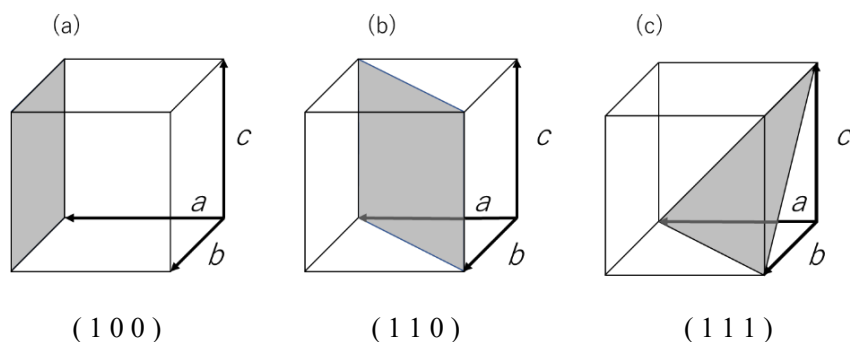
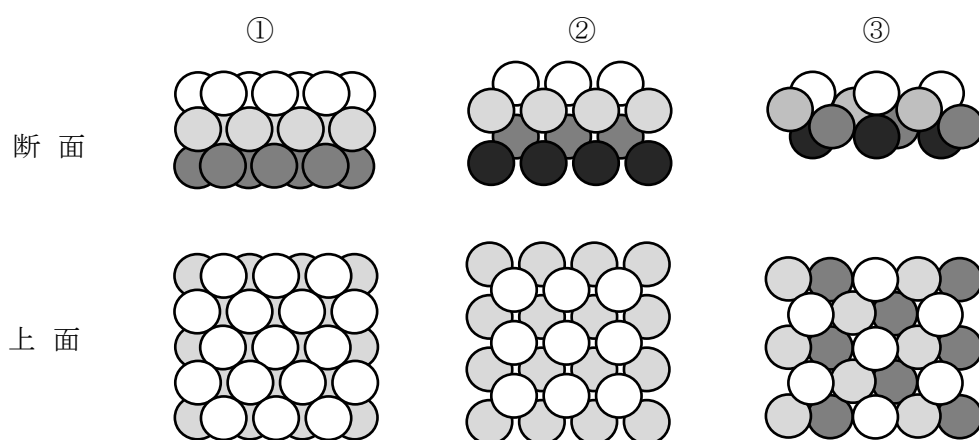


図 4 ミラー指数

問テ 体心立方 (bcc) 構造を有する鉄を(111)、(100)、(110)面で切り出した際に表面にあられる原子配列を①～③から選びなさい。なお選択肢の図は、切り出した面に水平な方面(断面)と垂直な方向(上面)から見たものである。

(111) Q31 (100) Q32 (110) Q33



鉄はアンモニア合成 (式 1) の触媒として使用されているが、鉄表面の原子の配列構造が異なるためアンモニアが生成する速度は結晶面によって異なる。

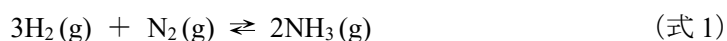


図 5 に、鉄の 3 種類の異なる表面についてのアンモニアの相対的な生成速度を示す。滑らかな(110)表面上では、無視できる程度のアンモニアの収率しか観測されず、粗い表面は高い反応速度を与える。

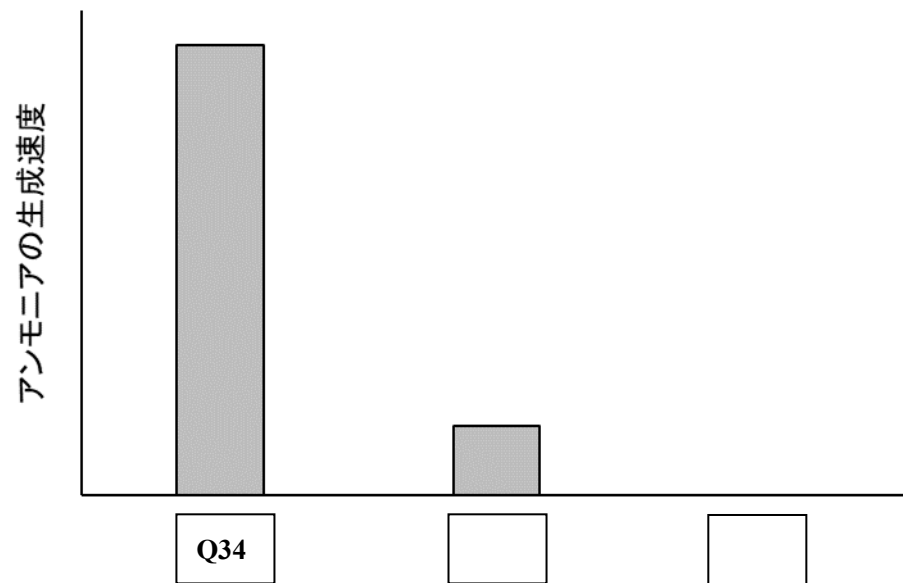


図 5 鉄の表面構造とアンモニア生成速度の関係

問ト **Q34** にあてはまる最もアンモニアの生成量が多い鉄（触媒）表面の鉄原子の配列はどれか。①～③のうちから一つ選べ。

- ① (111) ② (100) ③ (110)

次の文章を読み、以下の問（問ア～問コ）に答えなさい。

解答欄： **Q1** ～ **Q23**

物質を構成する原子は原子核と電子からなり、原子核は陽子と中性子で構成されている。原子を構成するこれら三種類の粒子には古典力学との対応がない固有の運動が存在する。この運動は「スピン」と呼ばれる。特に電子のスピンは「電子スピン」、原子核のスピンは「核スピン」と呼ばれる。このスピンの性質を利用した分析手法として、核磁気共鳴法（Nuclear Magnetic Resonance: NMR）や電子スピン共鳴法（Electron Spin Resonance: ESR）がある。特に NMR は物質の同定に広く利用されている。ここでは NMR や ESR について学んでいく。NMR や ESR を理解するためには現代物理学の知識を必要とするが、中学理科で学習した電流と磁界（磁場）の知識を利用すると（多少の厳密性は失われるが）理解しやすくなる。

まずは電流と磁場について復習しよう。導線を円形に巻いて束ね、電流を流すと棒磁石と同じような磁場が生じる。電流の正体は電子の流れであり、電流と電子の流れは逆方向である。先程の円形に巻いた導線に流れる電流を「円軌道に沿って運動する電子」と考えると、「電子が円運動することで磁場が発生する」と考えることができる。この「電子の円運動による磁場の発生」を仮想的に「小さな棒磁石」に見立てて考えてみよう。

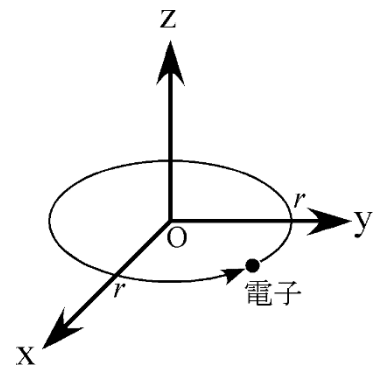


図1 電子の円運動の模式図

問ア 図1のように xy 平面上の原点 O を中心に半径 r の円周上を電子が運動しているとき、発生する磁場の方向（磁力線の方向）として正しいものを答えなさい。 **Q1**

- | | |
|------------------|------------------|
| ① x 軸の正方向（+方向） | ② y 軸の正方向（+方向） |
| ③ z 軸の正方向（+方向） | ④ x 軸の負方向（-方向） |
| ⑤ y 軸の負方向（-方向） | ⑥ z 軸の負方向（-方向） |
| ⑦ 電子の運動と同じ方向 | ⑧ 電子の運動と逆の方向 |

1922年にシュテルン（O. Stern）とゲルラッハ（W. Gerlach）は銀原子を一定方向にそろえて磁石の中間点を通過するように真空中で飛行させ、銀原子が後方のスクリーンのどこに到達するかを調べる実験を行った（図2）。この実験では磁石から発生する磁場は図2の右のように、磁力線の間隔が「密」な部分と「疎」な部分がある「不均一な磁場」になるように設定された。

実験が行われた当時、銀原子内の電子の運動により発生する磁場はランダムな方向を向いている（ランダムな方向を向いた棒磁石）と理解されていた。したがって実験結果は図3

の左のように銀原子はスクリーン上に楕円形に分布すると予想された。しかし実験結果は図3の右のように、スクリーン上の銀原子が到達した領域は二つに分かれた。

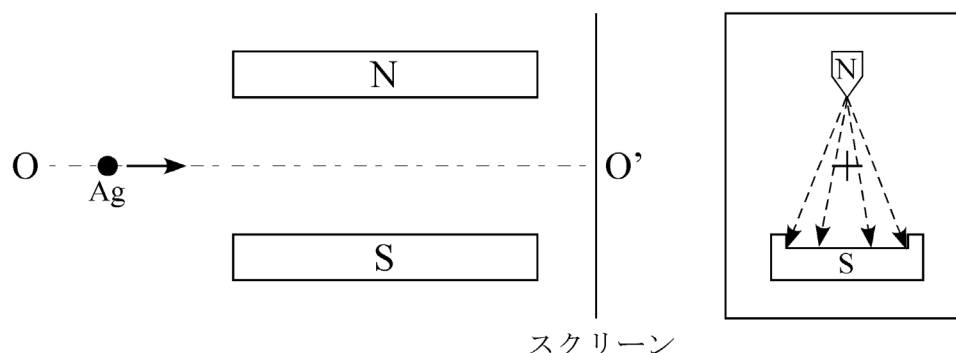


図2 Stern-Gerlach 実験の概略図。左図は実験装置を横から見た模式図であり、線分 OO' は磁石の中間を通る線分である。右図は実験装置を O から O' に向けて見た模式図であり、図中の点線矢印は磁力線、“+”はスクリーン上の点 O' の位置を表す。

Stern-Gerlach 実験を含めたいくつかの実験事実から、電子には自転運動が存在し、この自転運動により新たに「2つの方向しか向かない非常に小さな棒磁石」が発生したと考えられた。当初はこれが電子の自転運動の回転方向（右回りと左回り）の違いによると考えられたため「スピン」という名称がつけられた。その後の研究により電子の自転運動は否定され、古典力学との対応がない固有の運動であることがわかった。

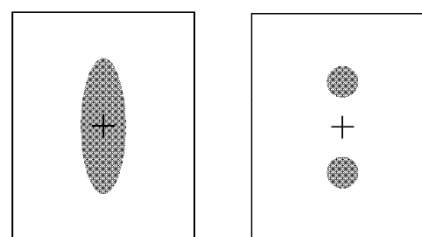


図3 Stern-Gerlach 実験でのスクリーン上の銀原子の分布。左は予想図。右は実験結果。図中の“+”は図2のスクリーン上の点 O' の位置を表す。

問イ 図4左のように、Stern-Gerlach 実験では銀原子を不均一の磁場に通過させた。この実験を均一な磁場（磁力線の間隔が均等な磁場）で行った場合（図4右）、スクリーン上の銀原子はどのような分布を示すと考えられるか。以下の選択肢の中から正しいものを選びなさい。 **Q2**

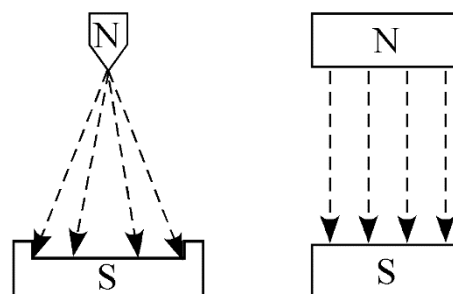
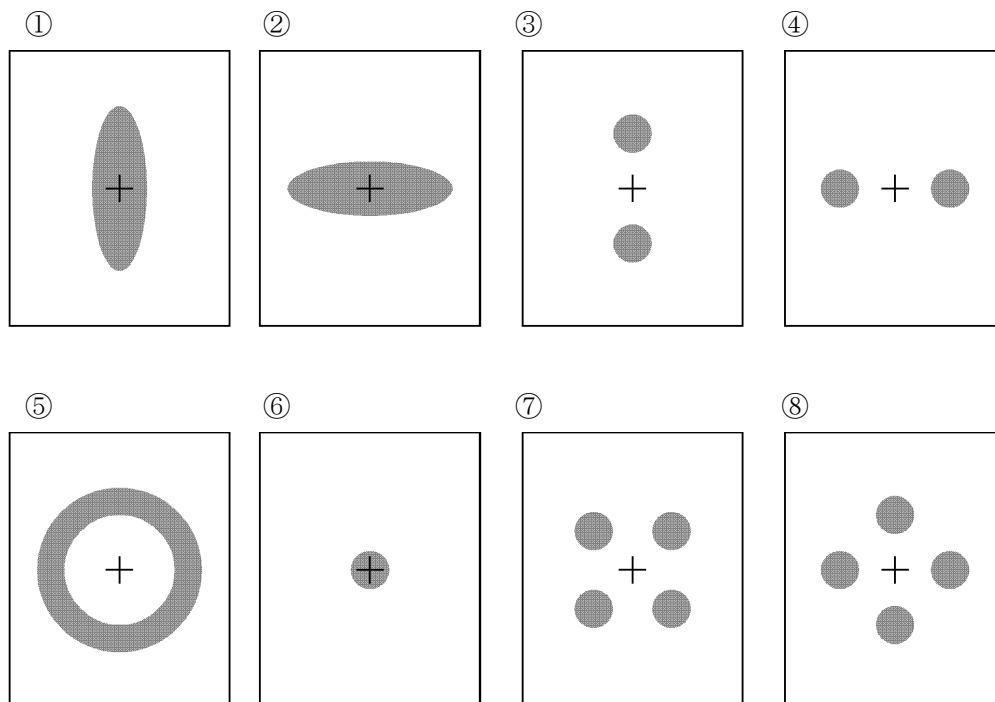


図4 不均一な磁場（左）と均一な磁場（右）の模式図。点線は磁力線。



原子や電子などの極微小な粒子の運動を知るためには、量子力学が必要である。量子力学によると、電子スピンの状態とそのエネルギーは二種類の量子数(s, m_s)と呼ばれる数によって区別される。1 個の電子が持つ電子スピンの量子数は、 $(1/2, -1/2)$ と $(1/2, 1/2)$ の二通りである。

水素原子は 1 個の電子を持ち、この電子の電子スピン状態は二通り存在する。

図 5 は外部磁場による電子スピンのエネルギーの変化を示している。外部磁場が無いとき、二つの電子スピン状態のエネルギーは等しい

(図 5 の原点に対応)。ここで外部磁場を加えると、図 5 のように $m_s = 1/2$ の電子スピン状態のエネルギーは増加し、 $m_s = -1/2$ の電子スピン状態のエネルギーは減少する。二つの電子スピン状態のエネルギー差 (ΔE) は外部磁場に比例して大きくなる。外部磁場による電子スピンのエネルギー値 E は以下の式で表される。

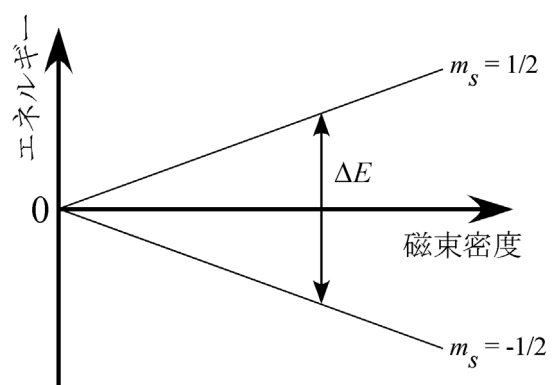


図 5 外部磁場による電子スピンエネルギーの分裂

$$E = g_e \mu_B m_s B \quad (1)$$

ここで g_e は電子の g 因子($g_e = 2.002319$)、 μ_B はボーア磁子($\mu_B = 9.274015 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$)、 B は外部磁場の強さを表す磁束密度である。外部磁場によって分裂した二つのスピン状態間のエネルギー差は以下の式で表される。

$$\Delta E = \boxed{\text{Q3}} \quad (2)$$

このエネルギー差に等しい電磁波を照射すると、電子はその電磁波を吸収することでエネルギーの低い電子スピン状態から高い状態へと変化することができる（このエネルギー状態の変化を「遷移」という）。この電子スピン状態間の遷移を引き起こす現象を「電子スピン共鳴(ESR)」と呼ぶ。電子スピン状態間の遷移に必要な電磁波の周波数（これを「共鳴周波数」という）を固定して、磁束密度を変化させる（掃引する）と、磁束密度に対する電磁波の吸収度のグラフ（スペクトル）が得られる。

問ウ (2)式にあてはまる数式を選びなさい。 Q3

- ① $\mu_B m_s B$ ② $g_e m_s B$ ③ $g_e \mu_B B$ ④ $m_s B$ ⑤ $g_e B$ ⑥ $\mu_B B$

問エ 磁束密度 B の単位は「テスラ(T)」で表され、エネルギーの単位である「ジュール(J)」と同様に、人名に由来している。エネルギーの単位は SI 単位系では $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ であり、これをまとめて J と表記する。解答例にしたがい、磁束密度の単位 T を SI 単位系で表した場合の Q4 ～ Q9 にあてはまる数値を答えなさい。 Q4 ～ Q9

$$\text{kg}^{\boxed{\text{Q4}}} \text{m}^{\boxed{\text{Q5}}} \text{s}^{\boxed{\text{Q6}}} \text{A}^{\boxed{\text{Q7}}} \text{mol}^{\boxed{\text{Q8}}} \text{K}^{\boxed{\text{Q9}}}$$

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ -1 ⑥ -2 ⑦ -3 ⑧ -4 ⑨ 0

解答例) $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ の場合

Q4 : ① Q5 : ② Q6 : ⑥ Q7 : ⑨ Q8 : ⑨ Q9 : ⑨

分子内では共有結合や非共有電子対のように、電子は二個で一对になるように存在する。このとき、電子スピン状態が異なるもの同士が対になることが多く、お互いの電子スピンのより生じる磁場を打ち消しあう。そのため共有結合や非共有電子対を形成している電子の ESR は観測されない。しかしフリーラジカルや一部のイオンでは、対になっていない電子（不対電子）が存在するため、不対電子の ESR を観測できる。ESR はフリーラジカルや一部のイオンの検出・定量および同定に利用される。特に生体内では酵素の活性中心に不対電子を持つ遷移金属イオンが存在することや、フリーラジカルの発生と反応過程が重要であ

ることから、生化学における分析手法として利用される。

問オ 以下に示す物質は一般的に「活性酸素」と呼ばれる物質である。これらの活性酸素の中から ESR が観測されない物質を一つ選びなさい。 **Q10**

- ① ヒドロキシラジカル(OH) ② 二酸化窒素(NO₂) ③ オゾン(O₃)
④ スーパーオキシドアニオン(O₂⁻)

電子だけでなく原子核もスピンを持つ。原子核のスピンを「核スピン」とよぶ。質量数が奇数の原子核は全て核スピンをもち、質量数が偶数で陽子数が奇数の原子核も核スピンを持つ。一方で陽子と質量数がともに偶数の原子核は核スピンを持たない。例えば水素原子核 ¹H (以降は「プロトン」と称する) は核スピンを持つ。核スピンの状態とそのエネルギーは電子スピンと同様に二種類の量子数(I, m_I)によって区別される。プロトンの核スピン量子数は、(1/2, -1/2)と(1/2, 1/2)の二通りである。

電子スピンと同様に核スピンを持つ原子核に外部磁場を加えると、外部磁場の大きさに応じて核スピンのエネルギー状態が分裂する (図5を参照)。分裂したスピン状態間のエネルギー差に相当する電磁波を照射すると、核スピン状態は遷移する。この遷移を「核磁気共鳴(NMR)」と呼ぶ。NMR は化学では主に核スピンを持つ原子を含む分子の構造決定に利用されている。特に有機化合物では、分子内に存在するプロトンの NMR (¹H-NMR) を測定することで、分子構造の決定が行われている。

問カ 以下の原子の中から核スピンを持たない原子核を一つ答えなさい。 **Q11**

- ① ²H ② ⁷Li ③ ¹¹B ④ ¹³C ⑤ ¹⁴N ⑥ ¹⁵N ⑦ ¹⁶O ⑧ ¹⁷O ⑨ ¹⁹F

¹H-NMR は有機化合物の分子構造を決定するために広く利用される分析法である。そのためここからは有機化合物のプロトンを例にして話を進める。NMR による構造決定の際に重要な要素に「化学シフト」と「スピン-スピン結合」がある。

有機化合物を外部磁場中に置くと、先ほど述べたようにプロトンの核スピンのエネルギー状態は分裂する。一方、分子内の電子は原子核に作用する磁場を打ち消すように作用する。これを遮蔽効果と呼ぶ。遮蔽効果により原子核直近の磁場は外部磁場の強さから微妙に増減したものになり、それが核スピンのエネルギー状態の分裂幅に反映するので、共鳴周波数も微妙に変化する。¹H-NMR においては遮蔽効果は注目しているプロトンの周囲の電子密度、分子構造、および空間的な配置などと密接な関係があり、そのため共鳴周波数の差から分子の構造決定に利用できる情報が得られる。

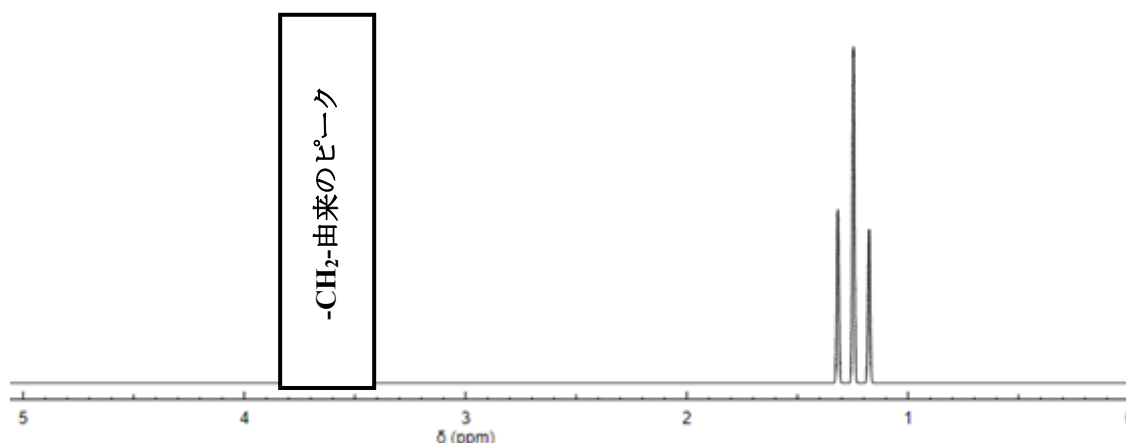


図6 クロロエタンの¹H-NMR スペクトル

NMR スペクトルでは、周波数の値をそのまま用いると外部磁場の強さが変わると異なる値になってしまうので、「化学シフト」と呼ばれる値に換算し、分析に用いられる。¹H-NMR スペクトルでは、テトラメチルシラン($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: TMS)のプロトンの共鳴周波数の位置を 0 ppm とし、左に向かって化学シフトの値が増すように描かれる(図6を参照)。つまり、横軸の右側の化学シフトの値が小さい方が共鳴周波数が小さく、左側に向かって共鳴周波数は高くなる。また化学シフトの値の小さい横軸の右手を高磁場側、左手を低磁場側という。

クロロエタン($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)の¹H-NMR スペクトルを図6に示す。クロロエタンにはメチル基(CH_3 -)とメチレン基($-\text{CH}_2-$)のプロトンに由来するピークが 1.25 ppm と 3.60 ppm に二種類観測される。 CH_3 -のピークが 3 本観測されているが、これは化学シフトではなく後で解説する「スピン-スピン結合」の効果により、本来 1 本であったピークが 3 本に分裂している。化学シフトは $-\text{CH}_2-$ の周辺の方が隣接する Cl 原子の強い電気陰性により、 CH_3 -の周辺よりも電子密度が低く、遮蔽効果が弱まっている。そのため、 CH_3 -のプロトンのピークに対して、 $-\text{CH}_2-$ のプロトンのピークは低磁場に観測される。

問キ 以下の4種類のハロゲン化メチル(CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I)の¹H-NMR スペクトルを測定したとき、 CH_3 -のプロトンのピークの化学シフトが大きい順に並べなさい。

Q12 ~ **Q15**

Q12 > **Q13** > **Q14** > **Q15**

- ① CH_3F ② CH_3Cl ③ CH_3Br ④ CH_3I

クロロエタンの CH_3 -の ^1H -NMR スペクトルの一部 (CH_3 -のプロトンのピーク) を図 7 に示す。 CH_3 -のプロトンのピークは本来 1 本であるが 3 本に分裂して観測される。 CH_3 -のプロトンのピークの分裂は、隣の $-\text{CH}_2$ -のプロトンが持つ核スピンの影響を受けたためである。

CH_3 -のプロトンが隣の $-\text{CH}_2$ -のプロトンの核スピンによる磁場の影響を受けない場合、ピークは 1 本観測される (図 7 右上の上段)。しかし実際は CH_3 -のプロトンのピークは近傍にある $-\text{CH}_2$ -の一個のプロトンの磁場により二つに分裂し (図 7 右上の中段)、この二つの分裂線がさらに $-\text{CH}_2$ -のもう一個のプロトンによる磁場によって分裂する。このとき $-\text{CH}_2$ -と CH_3 -のプロトンのピークが十分離れている ($-\text{CH}_2$ -と CH_3 -の化学シフトの差が十分大きい) とき、一回目と二回目の分裂の大きさは等しい。結果としてピークは二回分裂して一部が重なることで 3 本のピークとして観測され、各ピークの強度比は 1:2:1 と予想される (図 7 右上の下段)。実際に観測されたピーク (図 7) の強度比も、ほぼ 1:2:1 になる。

観測している核種の近傍に核種があることで核スピン同士が影響を受ける (相互作用する) ことを「スピン-スピン結合」と呼ぶ。このスピン-スピン結合によってスペクトルは複雑に分裂する。分裂パターンと強度比は、プロトンの個数や、近傍に存在する官能基の特徴などの重要な情報を与えることから、化学シフトと同様に構造決定の重要な要素である。

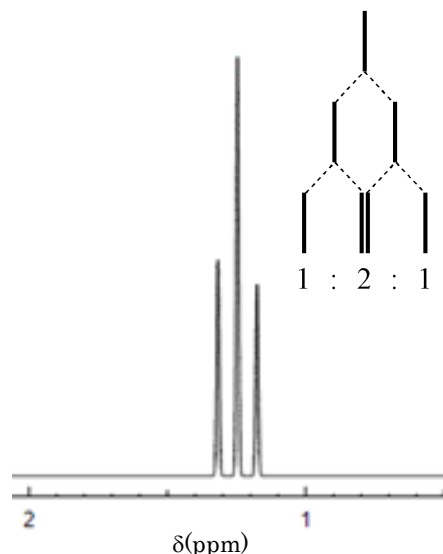


図 7 クロロエタンの ^1H -NMR スペクトルの拡大図。右上図はピークの分裂パターンと強度比の分布。

問ク 図 6 の $-\text{CH}_2$ -のプロトンのピークの本数を以下の中から選びなさい。 **Q16**

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

問ケ **問ク** で答えた各ピークの強度比を解答例にしたがって答えなさい。

Q17 ~ **Q22**

Q17 : **Q18** : **Q19** : **Q20** : **Q21** : **Q22**

解答例) 低磁場側から高磁場側にかけてピークの強度比が 1:2:1 で分布する場合

Q17 : ① **Q18** : ② **Q19** : ① **Q20** : ① **Q21** : ① **Q22** : ①

NMR では核スピン同士の相互作用であるスピン-スピン結合によりピークが複雑に分裂

することを解説した。この相互作用は電子スピン共鳴(ESR)でも同様に観測され、「超微細構造」と呼ばれている。

水素原子は電子スピンの他に核スピンを持つ。水素原子内の電子は外部磁場により電子スピン状態が二つに分裂する (図 5 を参照)。核スピンとの相互作用がない場合、この二つに分裂した電子スピン状態間の遷移に対応する ESR スペクトルが 1 本観測される。しかし実際は核スピンによる磁場の影響を電子スピンの受ける (核スピン-電子スピン相互作用) ため、ESR スペクトルはさらに 2 本に分裂する。実際に水素原子の ESR スペクトルは 2 本観測される。

問コ クロロエタンに紫外線や電子線を照射するとエチルラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$) が生成する。エチルラジカルの ESR スペクトルは、エチルラジカルが持つ不対電子の電子スピン状態が二つに分裂することにより、電子スピン状態間の遷移に対応する 1 本のピークとして観測される (図 5 を参照)。しかし、 CH_3 -のプロトンの核スピンと不対電子の電子スピンとの相互作用と、 $-\text{CH}_2$ -のプロトンの核スピンと不対電子の電子スピンとの相互作用により、1 本である ESR スペクトルは 12 本に分裂して観測される。

観測される 12 本のスペクトルの強度比について、最小のピーク強度を 1 としたときの最大のピーク強度を答えなさい。ここで CH_3 -のプロトン由来の核スピン-電子スピン相互作用と、 $-\text{CH}_2$ -のプロトン由来の核スピン-電子スピン相互作用の大きさが異なるので、それぞれの相互作用によるスペクトルの分裂の大きさは異なることに注意すること。 **Q23**

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

次の文章を読み、以下の問（問ア～問サ）に答えなさい。

解答欄： **Q1** ～ **Q23**

【A】

化学の世界では、混合物から純物質を得て、さらにその純度を高める（精製する）ために先人たちは様々な工夫をほどこしてきた。皆さんが実験に使用している試薬も、そのような精製の過程を経て供給されており、今日ではきわめて純度の高い試薬を入手することができる。

工業的に利用されている精製方法としては、再結晶がその代表的な例である。不純物を含む結晶を熱水（あるいは温水）に溶解させた水溶液を冷却することで、溶けきれなくなった溶質が沈殿として析出する。得られた結晶は、再結晶の操作前よりも純度が高い。また、温度による溶解度の差が大きいほど、再結晶による精製の効率が高く、一般に、溶解させる水の質量が少ない方が、再結晶の操作の後に得られる結晶が多い。

問ア 混合物の分離・精製に関する次の記述について、誤っているものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q1**

- ① 分離・精製では、目的物や不純物の種類や性質に適した方法を選択する必要がある。
- ② ろ過では、ろ紙の目より細かい固体を液体から分離することはできない。
- ③ 蒸留によって、海水から純水を得ることができる。
- ④ 分留では、一度の分留操作のみで液体混合物から純粋な液体を得ることができる。
- ⑤ 溶媒抽出では、2つの互いに混ざり合わない溶媒を用いることが多い。
- ⑥ クロマトグラフィーには、実験方法の違いにより、いくつかの種類がある。

問イ 溶液の濃度に関する次の記述について、誤っているものを、①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q2

- ① 溶液の質量パーセント濃度は、溶液の質量に対する溶質の質量の割合を百分率で表している。
- ② 溶液のモル濃度は、溶液 1 L に溶けている溶質の物質量を表している。
- ③ 正確なモル濃度の溶液を調製するには、メスフラスコが必要である。
- ④ 正確な質量モル濃度の溶液を調製するには、メスフラスコは必要ない。
- ⑤ 溶媒の密度が変化すると、溶液のモル濃度は変化する。
- ⑥ 溶液のモル濃度と質量モル濃度は、溶液の密度がわからなくても換算ができる。

問ウ 硝酸カリウムの工業的な精製方法を考えるためのモデルとして、「塩化ナトリウムを質量パーセント濃度で 5%含む硝酸カリウム 300 g」を例に考えよう。いま、この混合物を 50 °Cの水にすべて溶かし、その水溶液を 10 °Cに冷却して、できるだけ多くの硝酸カリウムを得ることを考える。

ここで、溶解度を「該当する温度の水 100 g に溶ける溶質のグラム数」とするとき、両化合物の溶解度はそれぞれ、以下の表のように表せるものとする。

表 1 硝酸カリウムと塩化ナトリウムの溶解度 (g/100g 水)

	10 °C	50 °C
硝酸カリウム	20	83
塩化ナトリウム	35	38

沈殿として得られる硝酸カリウムが最も多くなるようにするために必要な水の質量(g)、および、そのとき得られる硝酸カリウムの質量(g)として最も近い値を、以下の①～⑨の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、この操作によって水の質量が変化することはない、また、硝酸カリウムおよび塩化ナトリウムの溶解度は他の塩の影響を受けないものとする。

水の質量 : **Q3** g

- ① 323 ② 328 ③ 333 ④ 338 ⑤ 343 ⑥ 348
⑦ 353 ⑧ 358 ⑨ 363

硝酸カリウムの質量 : **Q4** g

- ① 198 ② 201 ③ 204 ④ 207 ⑤ 210 ⑥ 213
⑦ 216 ⑧ 219 ⑨ 222

【B】

ところで、溶解度の差が小さく、物理的性質も類似している塩の混合物では、その溶解についてどのようなきまりがあるのだろうか。図 1 の実線 (A—B—C) は、100 °C の水 100 g に最大限溶解することのできる塩化カリウムと塩化ナトリウムの質量を示した溶解度曲線である。溶解度曲線より溶質が多い条件では沈殿が析出する。この図を用いると、ある組成の混合物を溶解させたとき、どのような変化が観察されるかを知ることができる。

領域Ⅰの組成をもつ混合物を 100 °C の水 100 g に加えて十分長時間放置すると、溶け残った沈殿には塩化カリウムのみが含まれ、塩化ナトリウムはすべて溶解する。一例として、点 D の組成 (塩化ナトリウム 24 g と塩化カリウム 50 g) の混合物を 100 °C の水 100 g に加えて十分長時間放置すると、溶け残った沈殿には塩化カリウムが **Q5** g、塩化ナトリウムが **Q6** g 含まれ、溶液は E の組成へと変化することがわかる。また、点 D の組成の混合物をすべて溶解させるには、100 °C の水が少なくとも **Q7** g 必要で、このとき溶液は F の組成となることも読み取れる。

領域Ⅱでは同様に、溶け残った沈殿には塩化ナトリウムのみが含まれる。また、領域Ⅲでは両方の結晶が溶け残り、たとえば点 G の組成では、両方の塩が飽和した B の組成状態で安定となる。

以下、問エ～問キでは、塩化カリウムおよび塩化ナトリウムの溶解度は他の塩の影響を受けないものとする。

問エ 本文中の空欄にあてはまる数値として最も近い値を、以下の①～⑧の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、この操作によって水の質量が変化することはないものとする。

Q5、**Q6** の選択肢 :

- ① 2 ② 4 ③ 6 ④ 8 ⑤ 10 ⑥ 12 ⑦ 14 ⑧ 0

Q7 の選択肢 :

- ① 110 ② 115 ③ 120 ④ 125 ⑤ 130 ⑥ 135 ⑦ 140 ⑧ 145

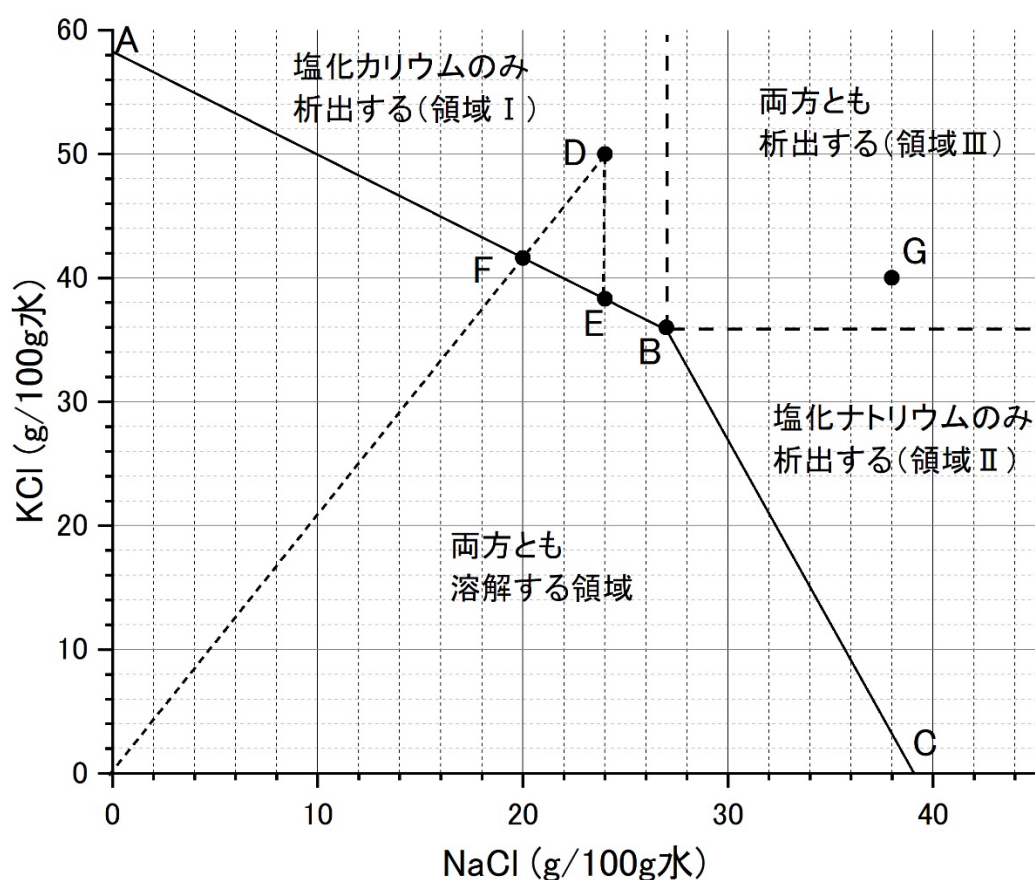


図1 塩化ナトリウムと塩化カリウムの混合物の溶解度曲線(100 °C)。実線は100 °Cの水100 gに最大限溶解することのできる塩化カリウムと塩化ナトリウムの質量(g)を示す。実線と破線で区切られた領域ではそれぞれ塩化カリウムのみ(領域Ⅰ)、塩化ナトリウムのみ(領域Ⅱ)、あるいは塩化カリウムと塩化ナトリウムの両方(領域Ⅲ)が溶け残る。

問オ 点Gの組成(塩化ナトリウム38 gと塩化カリウム40 g)の混合物を100 °Cの水100 gに加えて十分長時間放置する場合、溶け残った沈殿の質量はいくらか。整数で答えなさい。

Q8 Q9 g

問カ 点Gの組成(塩化ナトリウム38 gと塩化カリウム40 g)の混合物を100 °Cの水に全て溶解させる場合、必要な水の最小量はいくらか、有効数字2桁で答えなさい。

Q10 . Q11 ×10^{Q12} g

問キ 塩化ナトリウム10 gと塩化カリウム30 gの混合物を100 °Cの水に全て溶解させる場合、必要な水の最小量はいくらか。最も近い値を、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。 Q13

- ① 51 ② 54 ③ 57 ④ 60 ⑤ 63 ⑥ 66 ⑦ 69

【C】

塩の溶解と析出はなじみのある現象だが、結晶を構成する構成粒子（イオン結晶であれば陽イオンと陰イオン）がナノスケール（微視的なスケール）で集合し、成長して結晶を形成するメカニズムは、現在積極的に研究が進められている。東京大学の研究チームは、単層のカーボンナノチューブ内部に水和した塩化ナトリウムを閉じ込めて真空にすることで水を蒸発させ、ナトリウムイオンと塩化物イオンが接触して微結晶を形成する様子を、透過型電子顕微鏡を用いて撮影することに成功した（図2）。

図2に示すとおり、カーボンナノチューブ内部でナトリウムイオンと塩化物イオンが出会って微結晶が成長し、カーボンナノチューブの直径に近づく、カーボンナノチューブの回転・振動と、イオンとカーボンナノチューブの電氣的反発により、微結晶がカーボンナノチューブ外部方向へ移動するという。

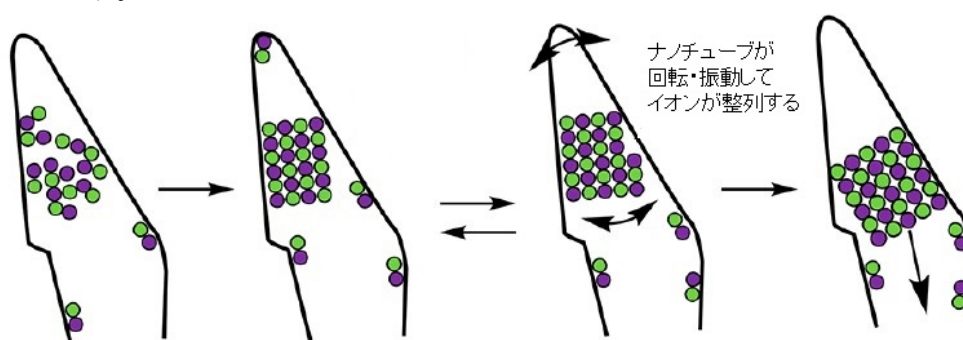


図2 カーボンナノチューブ内部での塩化ナトリウム微結晶の成長

問ク 炭素の同素体に関する次の記述について、誤っているものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q14**

- ① ダイヤモンドは、光（可視光）を透過させやすい。
- ② 黒鉛は、3次元的な立体網目構造をとる。
- ③ 黒鉛は、電極や潤滑剤として用いられる。
- ④ 無定形炭素は、多孔質であり脱臭剤などに用いられる。
- ⑤ 炭素原子1つあたりに結合している他の炭素原子の数は、フラーレンと黒鉛では同じである。

図3（左）は、カーボンナノチューブ内部の塩化ナトリウム微結晶の透過型電子顕微鏡写真である。カーボンナノチューブの断面から塩化ナトリウム微結晶を観察すると、縦・横にそれぞれイオン5個が並んだ面が観察される。また、微結晶の長さはイオン8個分である。図3（中）は、それを模式的に表したものである。

以下の問ケ～問サでは、原子量 $\text{Na}=22.99$ 、 $\text{Cl}=35.45$ アボガドロ定数 $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

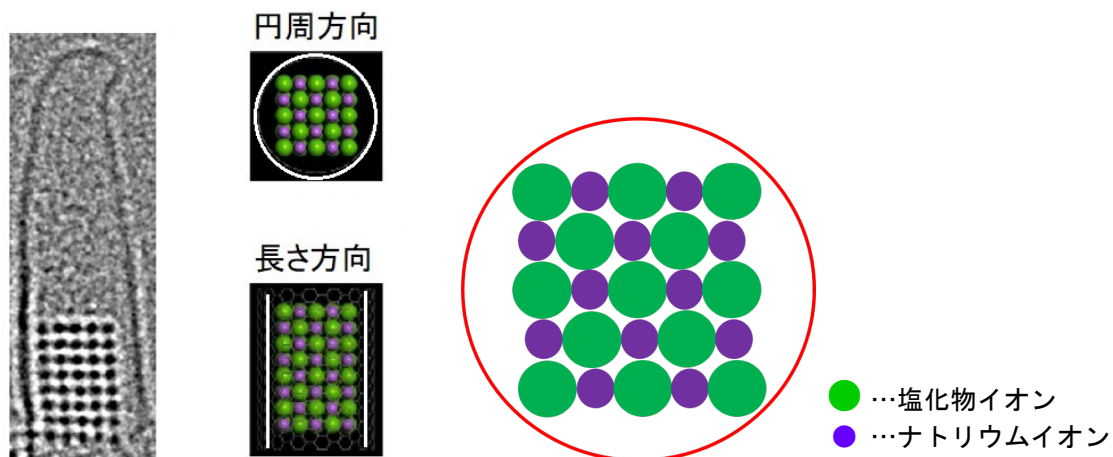


図3 カーボンナノチューブ内部の塩化ナトリウム結晶

(左) 電子顕微鏡写真, (中) 塩化ナトリウム微結晶の模式図, (右) 断面の模式図

問ケ この塩化ナトリウム微結晶の質量を、有効数字2桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q15}} \cdot \boxed{\text{Q16}} \times 10^{-\boxed{\text{Q17}}} \boxed{\text{Q18}} \text{ g}$$

問コ ナトリウムイオンと塩化物イオンの半径はそれぞれ 0.116 nm、0.167 nm である。単層のカーボンナノチューブの断面を真円とみなし、塩化ナトリウム微結晶の（辺の頂点にある）各イオンがカーボンナノチューブの原子と接していないと仮定すると、図3（右）のような模式図を描くことができる。このとき、図3の真円の直径の最小値 (nm) はおよそどれだけか、最も近い値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q19

- ① 1.6 ② 1.8 ③ 2.0 ④ 2.2 ⑤ 2.4 ⑥ 2.6

問サ カーボンナノチューブ内部には空間があり、種々の分子を閉じ込めることができる。たとえば水素分子の場合は、カーボンナノチューブ内壁の炭素原子へ吸着する分子と空間内を浮遊する分子が存在する。カーボンナノチューブにどれだけ水素分子を閉じ込められるかを評価する基準として、以下の基準が知られている。

「カーボンナノチューブを構成する全炭素原子数に対して、その 1/2 にあたる数の水素分子がカーボンナノチューブ内部に閉じ込められる」

ある素材において、閉じ込められている水素分子の数がこの値に近いかどうかで、水素吸蔵能力を評価する。

簡単のため、カーボンナノチューブを構成する炭素原子が格子状に配置されているとみなし、炭素原子間の平均距離を 0.15 nm とする。円周 15 nm で長さ 90 cm の単層のカーボンナノチューブを考えたとき、上の基準で割り当てられる水素分子の数は何個か求めなさい。

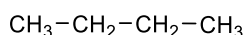
$$\boxed{\text{Q20}} \cdot \boxed{\text{Q21}} \times 10^{\boxed{\text{Q22}}} \boxed{\text{Q23}} \text{ 個}$$

4

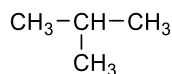
次の【A】～【C】の文章を読み、以下の問（問ア～サ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句または数値が入る。解答欄： **Q1** ～ **Q23**

【A】異性体に関する以下の問いに答えなさい。

分子式が同じでも構造が異なるために性質が異なる化合物を異性体といい、結合する原子の並びが異なるものを構造異性体、原子の並びは同じでも原子の立体的な配置が異なるものを立体異性体という。たとえば、分子式がともに C_4H_{10} の直鎖状のブタンと枝分かれのある 2-メチルプロパンは、原子の並びが異なる構造異性体である。



ブタン



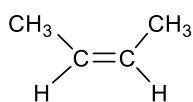
2-メチルプロパン

問ア 分子式が C_6H_{14} の炭化水素には、何種類の構造異性体があるか。その数として最も適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q1**

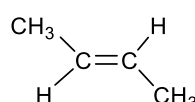
- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

分子中に炭素原子間の二重結合を一つもつ鎖式炭化水素をアルケンといい、一般式 C_nH_{2n}

($n \geq 2$) で表される。二重結合でつながれた炭素原子どうしは自由に回転できず、 $n = 4$ 以上のアルケンでは、立体異性体の存在が可能になる。たとえば、2-ブテンでは、次のような 2 種類の立体異性体が存在する。このような異性体をシス-トランス異性体といい、置換基が二重結合に対して同じ側にあるものをシス形、反対側にあるものをトランス形という。



シス-2-ブテン



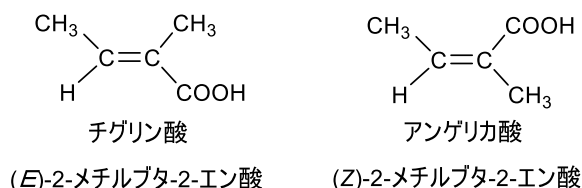
トランス-2-ブテン

問イ 分子式 C_6H_{12} で表されるアルケンの構造異性体の中に、シス-トランス異性体をもつものは何種類あるか。その数を、シス-トランス異性体の組を一つと数えて最も適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q2**

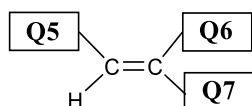
- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

シス-トランス異性体の命名の仕方には国際的な取り決めがあり、「同じ側」を表す *Z* と「反対側」を表す *E* を用いて区別する。上のシス-2-ブテンは、(*Z*)-2-ブテンまたは(*Z*)-ブタ-2-エン、トランス-2-ブテンは(*E*)-2-ブテンまたは(*E*)-ブタ-2-エンが正式な名称である。この命名法に従うと、次の二つの化合物（チグリニン酸およびアンゲリカ酸）の正式な名称は、(*E*)-2-メチルブタ-2-エン酸および(*Z*)-2-メチルブタ-2-エン酸 となる。なお、数字は置換基や二重結合の位置を示し、これら

の化合物ではカルボキシ基の炭素原子の位置番号を 1 として、そこから 2 番目 (2 位という) の炭素原子にメチル基と二重結合があることを意味している。



この命名法において「同じ側」「反対側」とは、二重結合をつくるそれぞれの炭素原子に結合した二つの置換基のうち優先されるほうの互いの位置関係であり、チグリン酸およびアンゲリカ酸の正式な名称から **Q3** より **Q4** のほうが優先される置換基であることがわかる。また、 $-\text{CH}_3$ より $-\text{CH}_2\text{OH}$ のほうが優先される置換基であるため、分子式が $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ である (Z)-2-メチルブタ-2-エン-1-オール の構造式は以下ようになる (化合物名中の「オール」はヒドロキシ基 $-\text{OH}$ をもつことを意味する)。



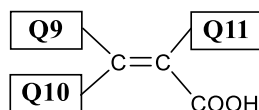
問ウ **Q3** ~ **Q7** にあてはまる置換基として最も適切なものを、以下の①~④の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

- ① $-\text{CH}_3$ ② $-\text{CH}_2\text{OH}$ ③ $-\text{COOH}$ ④ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

問エ チグリン酸、アンゲリカ酸の構造異性体で、 $\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ (α, β -不飽和カルボン酸という) の部分構造をもつもののうち、シス-トランス異性体をもたないものは何種類あるか。その数として最も適切なものを、以下の①~⑥の中から一つ選びなさい。 **Q8**

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

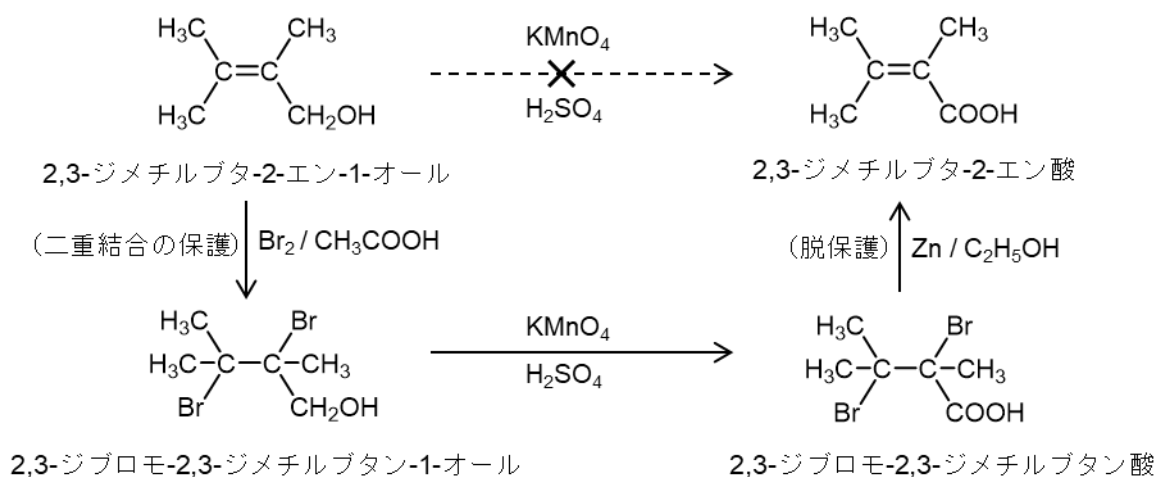
問オ 問エのシス-トランス異性体をもたない構造異性体の構造式の一つを次の形式で表すとき、**Q9** ~ **Q11** にあてはまる置換基として最も適切なものを、以下の①~③の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。なお、複数の構造式が考えられるときは、そのうちのどれか一つを解答すればよい。



- ① $-\text{H}$ ② $-\text{CH}_3$ ③ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

【B】官能基の保護と鏡像異性体に関する以下の問いに答えなさい。

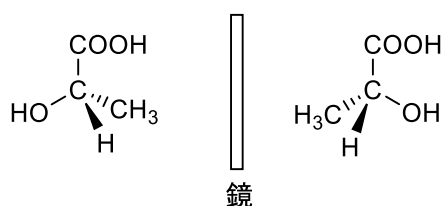
官能基が複数個存在する有機化合物の一つの官能基だけを変換して目的の化合物を合成する場合、その官能基だけと反応する試薬や条件が選べれば良いが、目的以外の官能基も同時に反応してしまうような場合は、どうしたらよいだろうか。そのような場合に使われる手段が「官能基の保護」と言われる方法である。



例えば、2,3-ジメチルブタ-2-エン-1-オール（分子量 100）を酸化することで α, β -不飽和カルボン酸（2,3-ジメチルブタ-2-エン酸）を合成しようとする、酸化剤がヒドロキシ基だけでなく二重結合とも反応してしまい、目的物が得られない可能性がある。その場合、初めに酢酸中で臭素を作用させて、二重結合に臭素が付加した 2,3-ジブロモ-2,3-ジメチルブタン-1-オールにしておく方法が用いられる。次に硫酸酸性過マンガン酸カリウムを作用させると、2,3-ジブロモ-2,3-ジメチルブタン酸が生成する。さらに、これをエタノール中で亜鉛と反応させると、二重結合が再生して、目的の α, β -不飽和カルボン酸が生成する。

この例では、ヒドロキシ基のみを酸化させるために、いったん二重結合を酸化されない官能基に変換した。このような操作を一般に官能基の保護という。また、保護された官能基を元の官能基に戻すことを脱保護という。

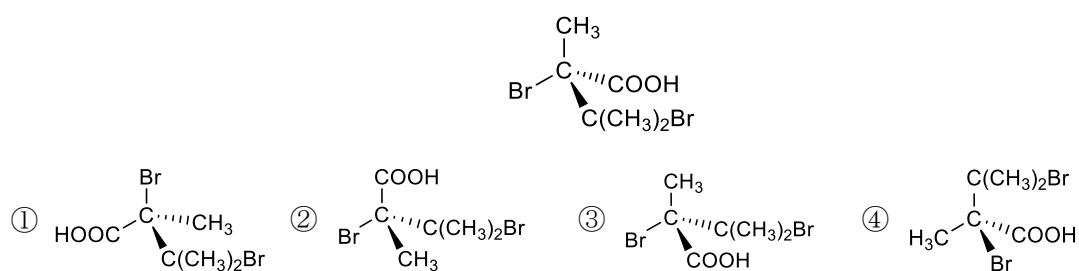
2,3-ジブロモ-2,3-ジメチルブタン-1-オールおよび 2,3-ジブロモ-2,3-ジメチルブタン酸の 2 位の炭素原子は、いずれも四つの異なる原子や原子団と結合している。このような炭素原子をもつ場合、実像と鏡像のように互いに重ね合わせることができない一対の立体異性体（鏡像異性体）が存在する。たとえば、乳酸 $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ では次のような鏡像異性体が存在する。ただし、—— は紙面（画面）の手前に向いた結合、……… は紙面（画面）の奥に向かっている結合である。



問カ 上で示した 2,3-ジメチル-2-ブテン-1-オール の二重結合の保護、酸化、脱保護の 3 段階の反応それぞれがいずれも収率（理論上得られる生成物の質量に対する実際に得られた生成物の質量の割合）90%で進行したとすると、2,3-ジメチル-2-ブテン-1-オール 1.0 g から目的の α, β -不飽和カルボン酸は何 g 得られるか。最も近いものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。なお、原子量は次の値を用いること。H : 1.0、C : 12.0、O : 16.0 Q12

- ① 0.73 g ② 0.78 g ③ 0.83 g ④ 0.93 g ⑤ 1.0 g ⑥ 1.1 g

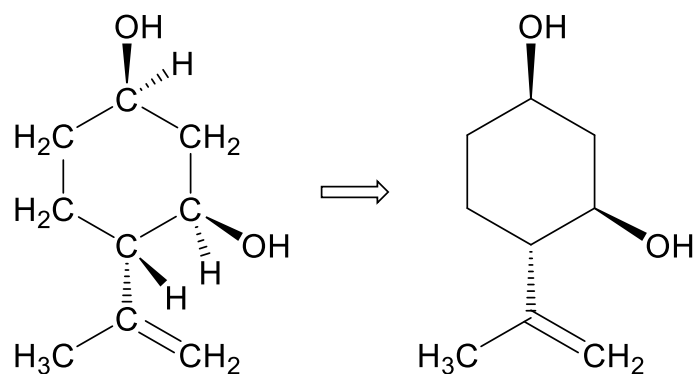
問キ 2,3-ジブromo-2,3-ジメチルブタン酸の鏡像異性体の一つが次のような構造であるとき、もう一つの異性体の構造として正しいものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q13



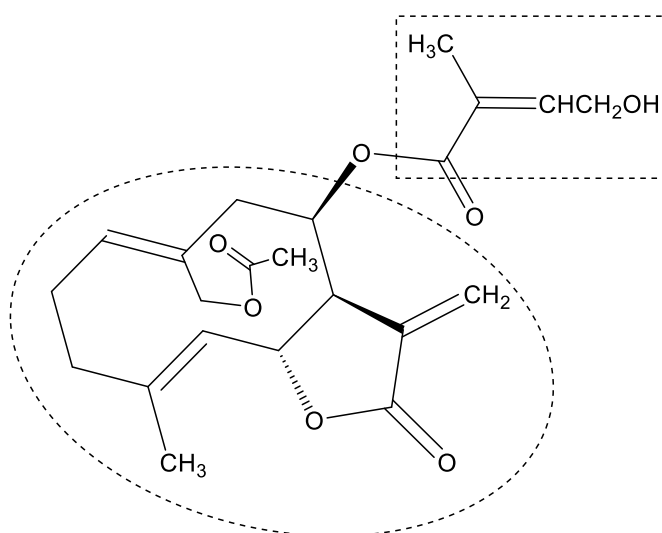
【C】天然由来の生理活性物質の構造決定に関する以下の問いに答えなさい。

構造式の表記について

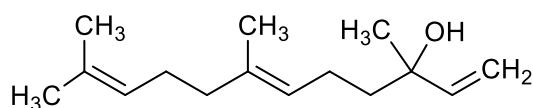
有機分子構造の表記に炭素原子や水素原子を C や H と書かない骨格構造式を用いることがある。特に追加の説明がない限り、結合を表す直線の角には炭素原子があり、炭素-水素結合も省略される。炭素、水素以外の原子は表記する。例を以下に示す。ただし構造を明確にするため、炭素や水素を表記することもある。



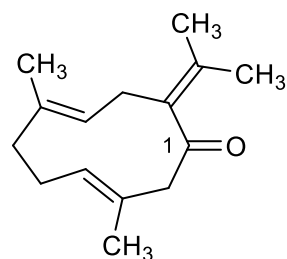
キク科のヒヨドリバナの葉のメタノール抽出物から単離された抗腫瘍活性（がん細胞の増殖を阻止する性質）を持つ化合物である Eupasimplicin D の構造を決定した際の事例を見ていこう。Eupasimplicin D は、下に示す構造式で表される α, β -不飽和カルボン酸のエステルである。



この化合物の楕円で囲まれた部分の構造は、既に知られた化合物との比較によって決定された。この部分は、セスキテルペン類とよばれる炭素数 15 の化合物と共通する炭素原子のつながり（これを炭素骨格という）をもつ。セスキテルペン類に属する化合物には、オレンジの香り成分であるネロリドールのような鎖状の化合物がある一方で、フクロソウ科の植物から得られたゲルマクロンのような環状の化合物もある。

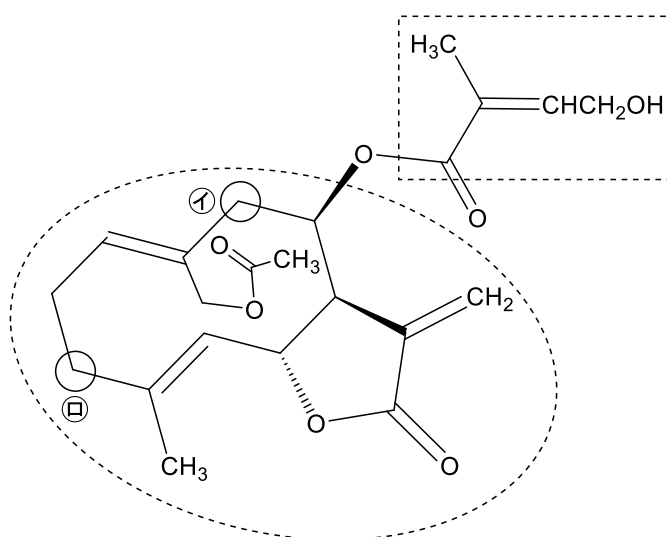


ネロリドール



ゲルマクロン

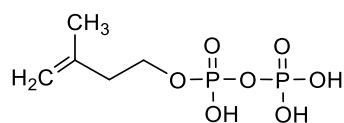
Eupasimplicin D の楕円で囲まれた部分は、ゲルマクロンと同じ 10 員環（炭素原子 10 個で構成される環状構造）の炭素骨格である。さらに、この 10 員環内の二つの二重結合の位置もゲルマクロンの環内の二重結合の位置と同じである。ゲルマクロンの 10 員環の炭素原子の位置番号は、カルボニル基の炭素原子を 1 として時計回りに付けるものとする、下の図に示した○で囲んだ炭素原子①はゲルマクロンの **Q14** 位の炭素原子に相当し、②はゲルマクロンの **Q15** 位の炭素原子に相当する。



問ク **Q14** および **Q15** にあてはまる数として最も適切なものを、以下の①～⑩の中からそれぞれ一つ選びなさい。

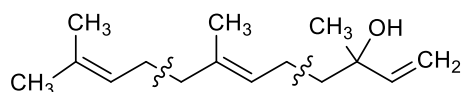
- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

セスキテルペンは、生体内で、炭素数 5 のイソペンテニル二リン酸（IPP）が 3 分子反応して生成した化合物である。

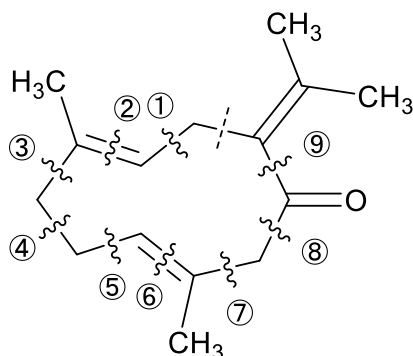


イソペンテニル二リン酸 (IPP)

ネロリドールは、下の図で示す二か所の位置 ξ で IPP の炭化水素基の部分が結合して生成したものと考えることができる。



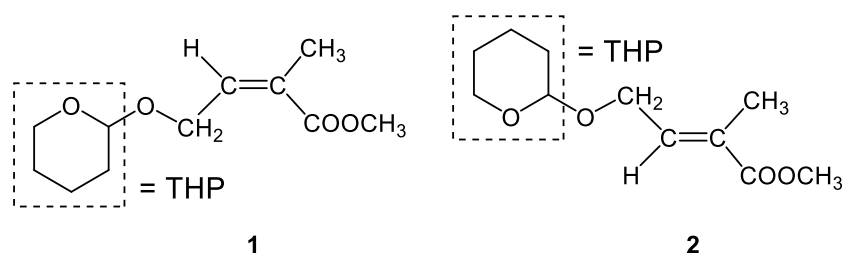
一方、ゲルマクロンは、下の図で示す --- の位置を含む三か所で IPP の炭化水素基の部分が結合して環が生成する。 --- 以外の残り二か所は、図中の **Q16** および **Q17** である。



問ケ **Q16** および **Q17** にあてはまる結合箇所として最も適切なものを、図中の①～⑨の中からそれぞれ一つ選びなさい。

次に、Eupasimplicin D の四角で囲まれた部分にある二重結合の立体構造について考えよう。この立体構造を決めることは容易ではなかった。しかし、シス・トランス異性体は別の物質であるから融点や沸点など様々な物性、また生体に対する生理活性も当然大きく異なるため、その構造を確実に決定することが求められる。

このような構造決定においては問題となる部分構造を有する単純なモデル化合物を合成し、それらとの性質を比較することで真の構造を推定することがある。そこで、Eupasimplicin D の四角で囲まれた部分にある二重結合の立体構造を決定するために、楕円で囲まれた部分を $-\text{CH}_3$ で置き換えた二つの立体異性体 A および B を合成して、Eupasimplicin D と比較する実験を行った。なお、A, B の構造は次の **1**, **2** のどちらかである。



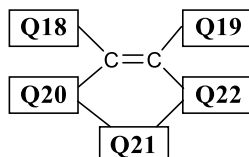
これら二つの化合物 A および B に含まれる THP (テトラヒドロピラニル基) は、反応しやすいヒドロキシ基を保護するために用いた。

各種の分光光学機器を用いた測定データから、A のほうが Eupasimplicin D に近いことがわかった。

次に、A と B のそれぞれに対して、THP を外してヒドロキシ基とする反応



を行ったところ、A からは分子式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ の化合物 A' が得られた。一方で、B からは次のような環構造をもつ分子式 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ の化合物 B' が得られた。



以上の実験によって、Eupasimplicin D の四角で囲まれた部分にある二重結合の立体構造も決定され、全体の構造が確定した。

問コ 化合物 B' の構造式中の **Q18** および **Q19** にあてはまる置換基として最も適切なものを以下の①～③の中から、**Q20** ～ **Q22** にあてはまる置換基として最も適切なものを以下の④～⑥の中から、それぞれ一つずつ選びなさい。

- ① $-\text{H}$ ② $-\text{CH}_3$ ③ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ④ $-\text{O}-$ ⑤ $-\text{CH}_2-$ ⑥



問サ A の構造と Eupasimplicin D の四角で囲まれた部分にある二重結合の立体構造を正しく示している組み合わせを下の表の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q23**

番号	A の構造	二重結合の立体構造
①	1	<i>Z</i>
②	1	<i>E</i>
③	2	<i>Z</i>
④	2	<i>E</i>