

全国高校化学グランプリ 2001 一次選考問題 解答例と解説

1

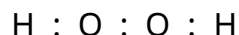
<< 解答例 >>

問1 水の電子式は



となり，OとHではOのほうが電気陰性度が大きいので，共有電子対はOに割り当てられる．したがって，O原子のまわりの価電子は8個になり，原子のときより2つ多くなるから，酸化数は-2となる．

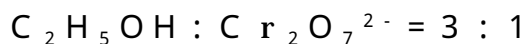
一方，過酸化水素の電子式は



となる．OとHの間の共有電子対はOに割り当てられるが，OとOの間の共有電子対は，それぞれのO原子に1個ずつ割り当てられる．したがって，O原子のまわりの価電子はどちらも7個になり，原子のときより1つ多くなるだけであるから，酸化数は-1となる．

問2 ア； - 1 イ； + 1 ウ； + 3 エ； + 5 オ； + 7
カ； - 2 キ； 0 ク； + 2 ケ； - 1 コ； + 1
サ； - 1 シ； 0

問3 エタノールの酸化では，炭素原子の酸化数が2増加しているので，エタノール1分子が酸化される時，電子2個が奪われる．したがって，エタノールと二クロム酸イオンは物質質量比で



で過不足なく反応する．理論量の6倍の酸化剤を用いるのであるから，二クロム酸カリウムをエタノールの2倍用いればよい．

反応させたエタノールは， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46$ より

$$\frac{1.0}{46} [\text{mol}]$$

酸化剤溶液V [mL]中の二クロム酸カリウムは $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294$ より

$$\frac{18}{294} \times \frac{V}{100} [\text{mol}]$$

であるから

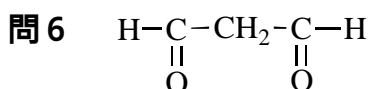
$$\frac{18}{294} \times \frac{V}{100} = \frac{1.0}{46} \times 2$$

より, $V = 71.0$

答 71 m L

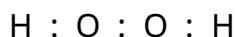
問4 a ; 1 b ; 1 c ; 2 d ; 1

問5 e ; 1 f ; 2 g ; 4 h ; 5



<< 解説 >>

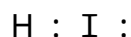
問1 酸素原子の価電子はL殻に6個, 水素原子の価電子はK殻に1個である。水や過酸化水素の分子ができるときは, それぞれの原子が電子を出し合って共有電子対をつくり, 安定な電子配置となる。L殻は8個の電子がはいったときが最も安定であるので, 酸素原子のまわりは8個, K殻は2個の電子がはいったときが最も安定であるので, 水素原子のまわりは2個になるように, 共有電子対ができる。それを電子式で書くと次のようになる。



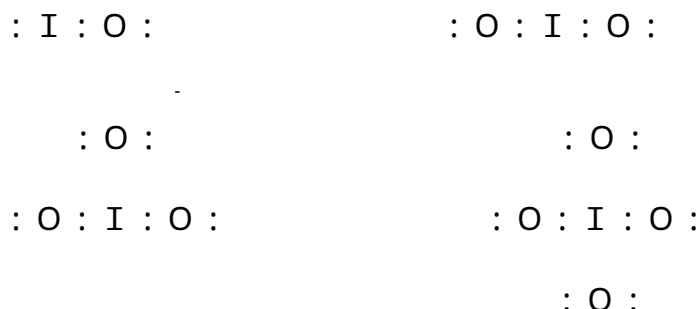
酸化数は, 共有電子対を電気陰性度の大きい方の原子に所属させて, 原子のときより電子がいくつ増減したかを表したものである。同じ原子どうしの共有電子対は, 双方の原子に一つずつ所属させる。すると, 水分子では, 水素原子は電子を一つ失うので酸化数は+1, 酸素原子は電子を二つもらうので-2となる。過酸化水素では, 水素の酸化数は+1であるが, 酸素原子のまわりには電子が7個になるので, 原子のときより一つ多くなるだけであるから, 酸化数は-1になる。

一般に, 「過酸化~」という名称の化合物には, O-Oの結合があり, 酸素原子の酸化数は-1になっている。

問2 ア; ヨウ素が金属イオンと結合するときはヨウ化物イオン I^- になっており, 水素原子と結びつくときは, 共有電子対をヨウ素原子に所属させて考えるから, いずれの場合も酸化数は-1である。



イ，ウ，エ，オ；それぞれのイオンの電子式は



酸素とヨウ素では，酸素のほうが電気陰性度が大きいので，酸素とヨウ素の間の電子対はすべて酸素原子に所属させる．ヨウ素原子の価電子数は7である．したがって，それぞれのイオンにおけるヨウ素原子のまわりの電子数とヨウ素の酸化数は次のようになる．

	ヨウ素原子のまわりの電子数	ヨウ素の酸化数
次亜ヨウ素酸イオン	6個（1つ失った）	+ 1
亜ヨウ素酸イオン	4個（3つ失った）	+ 3
ヨウ素酸イオン	2個（5つ失った）	+ 5
過ヨウ素酸イオン	0個（7つ失った）	+ 7

問3 解答例参照

問4 酸化剤と還元剤の反応では

酸化剤の酸化数の変化の総和 = 還元剤の酸化数の変化の総和
の関係が成り立つ．

1,2-エタンジオールの酸化では，ヨウ素原子の酸化数が + 7 から + 5 になり，1,2-エタンジオールの炭素原子 2 個の酸化数がともに - 1 から 0 になる，すなわち酸化数の変化の総和は 2 なので，過ヨウ素酸イオンと 1,2-エタンジオールは物質量の比で 1 : 1 で反応する．したがって，係数 a は 1，O 原子の数（7 個）を合わせるために係数 b も 1 になる．

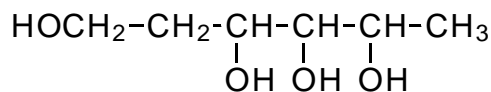
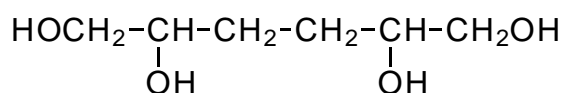
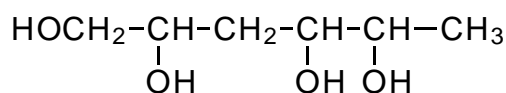
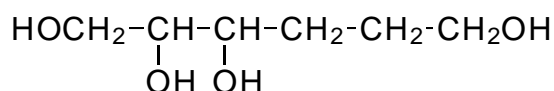
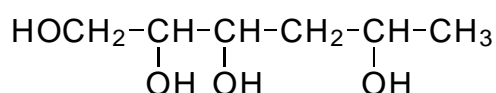
1,2,3-プロパントリオールの酸化では，1 位と 3 位の炭素の酸化数はともに - 1 から 0 になり，2 位の炭素の酸化数は 0 から + 2 になるので，酸化数の変化の総和は 4 になる．よって，過ヨウ素酸イオンと 1,2,3-プロパントリオールは物質量の比で 2 : 1 で反応する．したがって，係数 c は 2，O 原子の数（11 個）を合わせるために係数 d は 1 になる．

問5 ヘキサンテトラオールの分子量は 150 であるから，0.10 g は

$$\frac{0.10}{150} = 6.66 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

これに対し，過ヨウ素酸ナトリウムが $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 消費されたから，ヘキサンテトラオールは，2倍量の過ヨウ素酸イオンと反応したことになる．よって，過ヨウ素酸イオンと反応するとなりあったヒドロキシル基の構造を2ヶ所もつことがわかる．

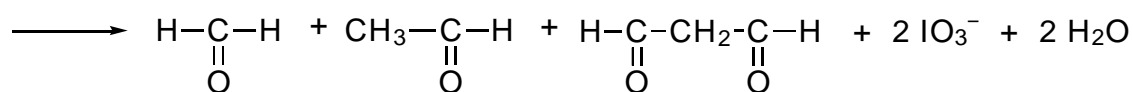
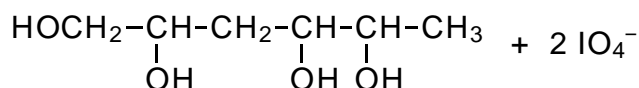
そのようなヘキサンテトラオールとしては



の5種類がある．これらのうち，生成物の中にホルムアルデヒド HCHO とアセトアルデヒド CH_3CHO が含まれるのは だけである．

ヒドロキシル基の置換位置を表す炭素の位置番号はなるべく小さくなるように（同じでない最初の数字がなるべく小さくなるように）つけるという約束がある．したがって， の炭素の位置番号は左からつけて， 1,2,4,5-ヘキサンテトラオールになる．（右からつけると， 2,3,5,6-ヘキサンテトラオールとなり，最初の数字が大きくなってしまう．）

問6 反応式は次のようになる．



2

<< 解答例 >>

- 問1 (a) (1) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
 (2) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 (3) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 (4) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 (b) (ア) , (イ)

問2

$$(1) \quad 9.65 \times 10^4 \times (1.0 \times 2) \times E = 1.93 \times 10^5 \text{ E [J mol}^{-1}\text{]} \\ 1.9 \times 10^2 \text{ E [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$(2) \quad 1.93 \times 10^2 \text{ E} = 237 \\ E = 237 / (1.93 \times 10^2) = 1.227 \quad 1.2 \text{ [V]}$$

(3) 図3のグラフより，電極間に 2.0 [V] の電圧をかけたとき電流密度は 5.0 [mA cm⁻²] である．

面積 1.0 [cm²] の電極間には，

$$5.0 \text{ [mA cm}^{-2}\text{]} \times 1.0 \text{ [cm}^2\text{]} = 5.0 \text{ [mA]}$$

より 5.0 [mA] の電流が流れる．

$$5.0 \times 10^{-3} \times 3600 \times 22.4 \times 10^3 \times 298 / (9.65 \times 10^4 \times 2 \times 273) = 2.28$$

$$2.3 \text{ [mL]}$$

$$(4) \quad 237 \times 10^3 / (9.65 \times 10^4 \times 2 \times 2.0) \times 100 = 61.3_9$$

$$61 \%$$

問3

$$(1) \text{ Pd と H の原子数の比は， } 100 / 106.4 : 0.66 / 1.0 = 100 : x \quad x = 70$$

$$(2) \text{ 標準状態の水素原子密度は， } (6.0 \times 10^{23} \times 2) / 22400 \\ = 5.4 \times 10^{19} \text{ (個 cm}^{-3}\text{)}$$

$$\text{液体水素の水素原子密度は， } (6.0 \times 10^{23} \times 70800 / 1.0) / 10^6 \\ = 4.2 \times 10^{22} \text{ (個 cm}^{-3}\text{)}$$

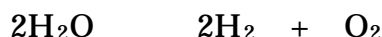
$$\text{水素化物 (LaNi}_5\text{H}_6\text{) の水素原子密度を水素の吸蔵量から求めると，} \\ (6.0 \times 10^{23} \times 0.58 \times 2) / [22.4 \times (293 / 273) \times (1 / 2) \times 1.25] \\ = 4.6 \times 10^{22} \text{ (個 cm}^{-3}\text{)}$$

したがって，標準状態の水素の水素原子密度を 1.0 としたとき，
 液体水素の水素原子密度は 780 ，水素化物の水素原子密度は 850 となる．

<< 解説 >>

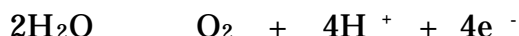
「水の電気分解」に関する問題の解説

【実験 1】において，硫酸イオンとナトリウムイオンは電流の担い手として必要であるが，電気分解反応そのものには関与しない．電気分解されるのは水で，



の反応が全体としては起こり，水素と酸素を発生する．

各電極での反応を考えると，酸塩基指示薬プロモチモールブルー（ BTB ）が陽極側で黄色，酸性，陰極側で青色，塩基性を示したことから，電気分解の結果，陽極で H^+ が，陰極側で OH^- が生成していることが理解できる．すなわち，陽極では，



の反応が，陰極では，



の反応が起こっている．

この実験事実は，時折見かける，「プラスである陽極に陰イオンである OH^- が引かれ（移動してきて）電子を失い，マイナスである陰極に陽イオンである H^+ が引かれ（移動してきて）電子を受け取る．」という電気分解の説明が誤りであることを示している．説明どおりだと陽極が塩基性，陰極が酸性を示すことになる．陽極や陰極で反応するのは，必ず陰イオンや陽イオンである必要はない．この場合は，中性の水分子が両電極で反応している．

「水の電気分解による水素発生」に関する問題の解説

電気分解により，電気エネルギーを水素に形を変えてエネルギー貯蔵した場合の効率を問 2 で考えてみた．

問題文中にあるように，電圧 E [V] がかかっているところを，電流 I [A] が時間 t [s] の間流れると，すなわち，電気量 It [C = A s] が流れると， EIt [J = V A s] の電気エネルギーが消費されることになる．

電気分解で電圧 E [V] をかけて水素 1.0 mol を発生させた場合，水素発生量から考えて流れた電気量は，

$$9.65 \times 10^4 \times (1.0 \times 2) \text{ [C]}$$

なので，消費された電気エネルギーは (1) の解答例のように与えられる．

水素を燃焼させた ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) とし， 237 kJmol^{-1} の熱エネルギーが発生することから，逆反応の水の電気分解 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$) では同じ 237 kJmol^{-1} が電気エネルギーとして消費されることにな

る。流れる電気量は、

$$9.65 \times 10^4 \times (1.0 \times 2) \text{ [C]}$$

であるから、かける電圧 E [V] は、

$$9.65 \times 10^4 \times (1.0 \times 2) \times E = 237 \times 10^3$$

より求められ、 $E = 1.23 \text{ V}$ である。

この値は、水の電気分解の逆反応による電池を構成したときの起電力 1.23 V に相当する。(別の言い方をすると、 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ の標準電極電位が、 $+1.23 \text{ V}$ である。)

電池の起電力は電流 = 0 [A] で測定した値である。実際に電流を流して電気分解をしようとする、図 3 が示すように、 1.23 V では電流は流れない。電気分解の水溶液内を電流が流れるのにイオンの移動等内部抵抗があり、 $1.23 + \text{ [V]}$ をかけないと電流は流れない。すなわち、電気分解を起こすためには、過電圧が必要となる。

しかし、過電圧分は内部抵抗に電気エネルギーを消費されることになるので、エネルギーの貯蔵という点ではエネルギー損失となる。問題(4)のように 2.0 V で電気分解を行えば 61% の効率で、 39% を失っていることになる。

エネルギー効率を高くしようとする、過電圧を小さくする必要があるが、流れる電流が減り、水素の生成効率が悪くなってしまふ。問題(3)にあるように、 2.0 V をかけたとき、面積 1.0 cm^2 の電極を用いて 1 時間で 2.3 mL の水素が得られるが、 1.9 V をかけた場合、エネルギー効率は 64.6% と少しあがるが、同じ条件で 1 時間あたりの水素発生量は 0.36 mL (図 3 より電流密度が 0.8 mA cm^{-2} として) と大きく減少する。

このように、電気エネルギーを水素として化学エネルギーに変えて貯蔵する際に、エネルギー効率と貯蔵するための時間的効率が相反することを、問題を考えることによって、理解してもらえればと思う。

「水素吸蔵合金」に関する問題の解説

エネルギー源を化石燃料に依存する現代文化において、この種の資源が偏在すること、さらには将来において枯渇する可能性があることが案じられ、次世代を担う新しいエネルギー源の開発が各国共通の課題として要望されている。さらに、化石燃料を使用することによる大気汚染や、二酸化炭素による地球温暖化という、将来の人類にとって致命的な問題が発生しており、クリーンなエネルギーの一つである水素やそれを使用する「水素エネルギー・システム」に大きな期待がかけられている。

本問で取り上げた水素吸蔵合金とは、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源である水素を水素圧と温度の条件によって高密度に蓄えられる金属のこと

をいう。すなわち，水素ガス中でガス圧を上げるか温度を下げると水素を吸蔵して発熱し，ガス圧を下げるか温度を上げると水素を放出して吸熱する性質をもち，水素化，脱水素化の可逆的反応が実用的な条件下で好ましい反応速度で進行する優れた合金である。本来水素は，爆発性が高く，輸送・貯蔵に難点があったが，これを解決する決め手として水素吸蔵合金は注目されてきた。水素吸蔵合金の種類は用いている元素により，Mg系，Ti系，希土類(LaNi)系に分類できる。水素吸蔵合金を用いた応用例としては，ニッケル-水素化物電池，水素貯蔵タンク，ヒートポンプがあり，ニッケル-水素化物電池は携帯電話やノートパソコンの電源として既に実用化されている。また，水素吸蔵合金に吸蔵させて放出した水素の純度は非常に高いため，水素の精製用としても実用化されている。現在，大手自動車企業が自動車用水素燃料電池への応用（水素貯蔵用）に大変力を注いでいることも注目すべきである。

本問は水の電気分解反応の実験を通して，金属の水素吸脱蔵過程を理解することを目的とした。電極の陰極材料の中には，水素を吸蔵して金属水素化物になるものがあるが，本実験ではパラジウムを陰極として用いた水の電気分解反応を行い，水素の吸蔵や放出の過程をどのように観察できるかを示した。また，希土類(LaNi)系の水素吸蔵の実験結果から，水素吸蔵合金がいかに高密度の水素を貯えることができるかを算出してもらった。

3

<< 解答例 >>

問1 37.5 g

問2 (1) ア 30 イ $20 - t_1$ ウ $t_2 - (-3.9)$ または $t_2 + 3.9$

エ $0 - t_2$ オ 4.2 カ $t_3 - (-3.0)$ または $t_3 + 3.0$

キ 2.1 ク $0 - t_3$

(2) 20 %

(3) まず, 0 の氷 50 g が融解して 0 の水 50 g となることを考える. このときの熱源は 20 の食塩水 100 g である. 食塩水の温度が t_4 になったとすると,

$$335 \times 50 = 4.2 \times 100 \times (20 - t_4), \quad t_4 = -19.9$$

次に, -19.9 , 100g の食塩水と融解によって生じた 0 の水 50g が混合したことを考えて, 混合後の温度が t_5 になったとすると,

$$4.2 \times 100 \times \{t_5 - (-19.9)\} = 4.2 \times 50 \times (0 - t_5), \quad t_5 = -13.2$$

そして, -13.2 の食塩水 150g と 0 の氷 50g との熱移動を考えて, 食塩水と氷の温度がともに t_6 となったとすると,

$$4.2 \times 150 \times \{t_6 - (-13.2)\} = 2.1 \times 50 \times (0 - t_6), \quad t_6 = -11.3$$

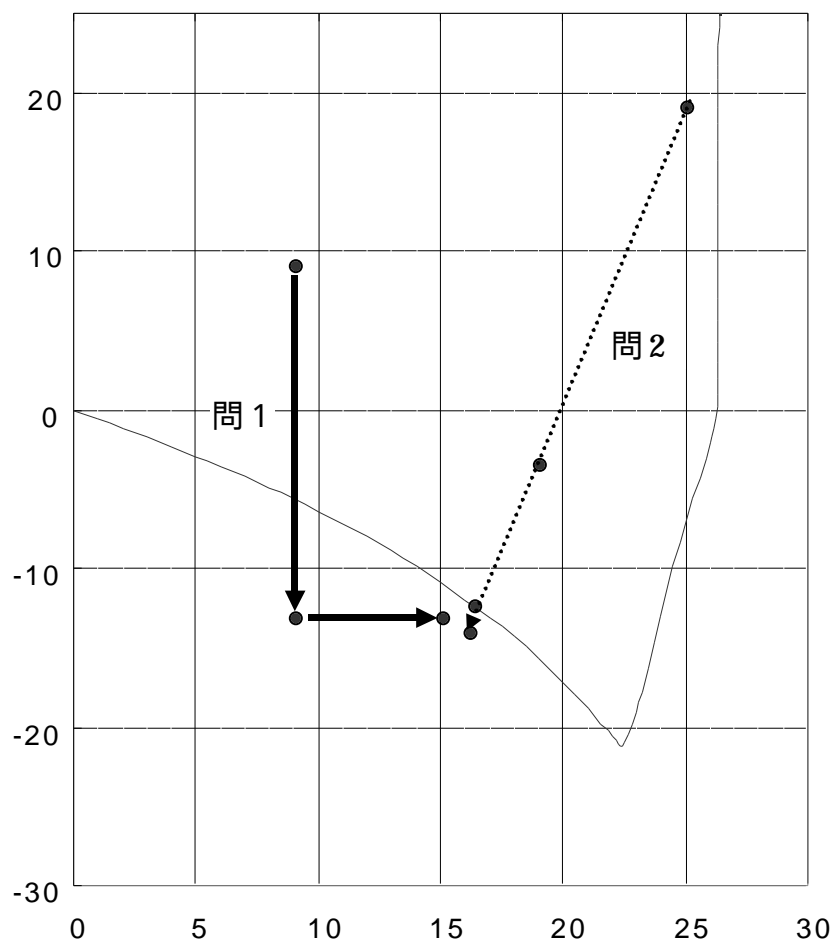
そのときの濃度は, $\frac{100 \times 0.26}{100 + 50} \times 100 = 17.3$

答 - 11, 17 %

(4) - 13

問3 温度が下がりながら, 曲線 A - B 上を最初の平衡状態の点より右下に向かって, 氷がとけ終わるまで変化していく. (52 字)

<< 考え方 >>



問1 10%食塩水 100 g 中には 10 g の食塩が含まれる。いま、10%食塩水を 10 から
 - 12 に冷却すると、グラフより 16%の食塩水と氷が共存することになる。- 12 において、氷と共存する食塩水の質量を x (g) とすると、

$$\frac{10}{x} \times 100 = 16, \quad x = 62.5$$

従って、析出する氷は $100 - 62.5 = 37.5$答

問2 (1) まず、0 の氷 30 g が融解して 0 の水 30 g となることを考える。このときの熱源は 20 の食塩水 100 g である。食塩水の温度が t_1 になったとすると、

$$335 \times 30 = 4.2 \times 100 \times (20 - t_1), \quad t_1 = -3.9$$

次に、- 3.9 , 100gの食塩水と融解によって生じた 0 の水 30g が混合したことを考えて、混合後の温度が t_2 になったとすると、

$$4.2 \times 100 \times \{t_2 - (-3.9)\} = 4.2 \times 30 \times (0 - t_2), \quad t_2 = -3$$

そして、 -3 の食塩水 130g と 0 の氷 70g との熱移動を考えて、食塩水と氷の温度がともに t_3 となったとすると、

$$4.2 \times 130 \times \{t_3 - (-3)\} = 2.1 \times 70 \times (0 - t_3), \quad t_3 = -2.4$$

(2) そのときの濃度は、 $\frac{100 \times 0.26}{100 + 30} \times 100 = 20$

(3) まず、 0 の氷 50g が融解して 0 の水 50g となることを考える。このときの熱源は 20 の食塩水 100g である。食塩水の温度が t_4 になったとすると、

$$335 \times 50 = 4.2 \times 100 \times (20 - t_4), \quad t_4 = -19.9$$

次に、 -19.9 、100g の食塩水と融解によって生じた 0 の水 50g が混合したことを考えて、混合後の温度が t_5 になったとすると、

$$4.2 \times 100 \times \{t_5 - (-19.9)\} = 4.2 \times 50 \times (0 - t_5), \quad t_5 = -13.2$$

そして、 -13.2 の食塩水 150g と 0 の氷 50g との熱移動を考えて、食塩水と氷の温度がともに t_6 となったとすると、

$$4.2 \times 150 \times \{t_6 - (-13.2)\} = 2.1 \times 50 \times (0 - t_6), \quad t_6 = -11.3$$

そのときの濃度は、 $\frac{100 \times 0.26}{100 + 50} \times 100 = 17.3$

従って、濃度 17% になり、そのときの温度は -11.3 …………… 答

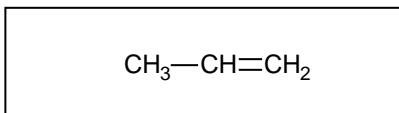
(4) 与えたグラフに、 $(26, 20)$ 、 $(20, -2.4)$ 、 $(17.3, -11.3)$ をプロットすると、この3点がほぼ直線上に並んでいることから、時間がたつにつれて氷が融解し、3点の延長上の温度と濃度を経て、曲線 A - B との交点の温度で平衡状態になると考えられる。その交点は、作図によりおよそ $(17, -13)$ であることが分かる。

問3 かき混ぜながら少しずつ食塩を加えていくと、濃度は増していくが、問2と同様の考え方で氷が融解して、逆に濃度を少しずつ減少させ、氷の融解熱のために温度は下がっていく。温度は下がりながら、曲線 A - B 上を平衡状態の点より右下に向かって氷がとけ終わるまで変化していくと考えられる。

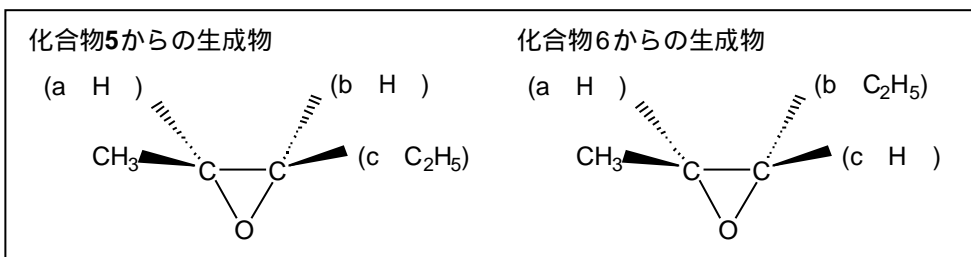
4

<< 解答例 >>

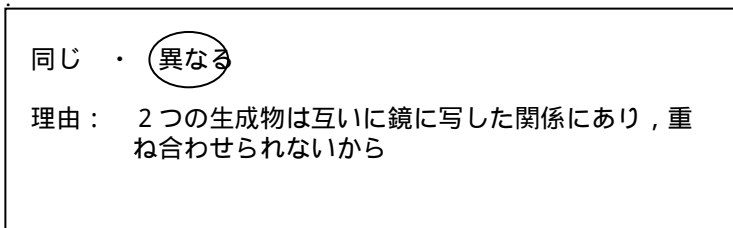
問1 .



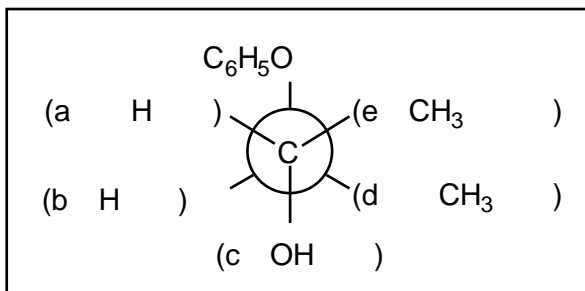
問2 .



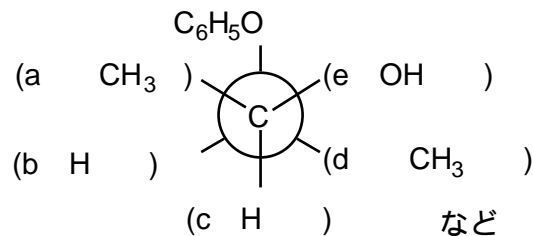
問3 .



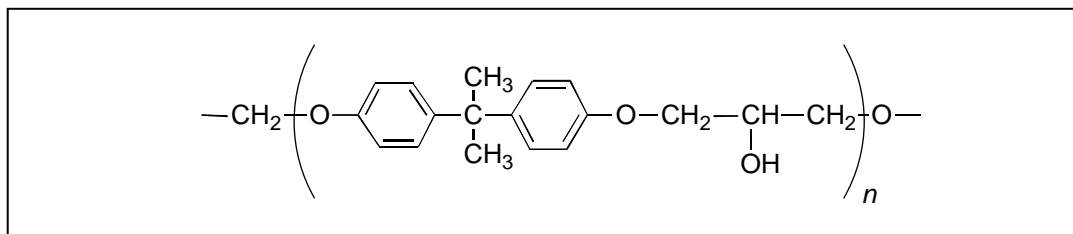
問4 .



他にも



問5 .



<< 解説 >>

エポキシ化合物は環状の構造をもったエーテルの一種です．エーテルは一般的には反応性が低い化合物なのですが，エポキシ化合物は例外で，問題文中で

述べているように開環反応を起こしやすいという特徴があります。エポキシ化合物の正式名称はオキシランといい、例えば、化合物 1 の名前は、正しくは 2-メチルオキシランとなります。

問 1. エポキシ化合物にはいろいろな合成法がありますが、ここで示したのはその 1 つで、以前はエチレンからエチレンオキシド（化合物 1 のメチル基を水素で置き換えたような、最も単純なエポキシ化合物）を得る工業的な方法として用いられていました。しかしこの反応は、塩素を必要とすること、塩が副生することなどの問題点があり、現在では、銀触媒を用いてエチレンと酸素を反応させる方法に取って替わられています。

高校化学では、アルケンと塩素を反応させると塩素がアルケンに付加する、と習うことと思います。この付加反応は次のような道筋に沿って起こります。まず塩素から生成した Cl^+ イオン（ Cl^- イオンではありません！）がエチレンに付加して中間体（不安定なため取り出すことはできない）が生成します。その中間体と Cl^- イオンが反応することで塩素の付加した化合物となります。さて、水中で塩素とアルケンの反応を行なうと、中間体ができるころまでは同じですが、その中間体が Cl^- イオンよりも先に水と反応してしまい、その結果 γ -クロロヒドリンができます。ただし、実際には Cl^- イオンが反応した塩素付加体も 10 % 程度副生するようです。

問 2. 上に述べたように、有機化学の反応は、ある決まった道筋に沿って共有結合の生成や切断が起こります。この問 2 で扱っている反応の道筋は問題文中に示してあります。ポイントは、1) 炭素 - 酸素の結合生成と炭素 - 塩素の結合切断が同時に起こること、そして 2) 切れる結合のちょうど反対側に新しい結合ができることです。このために、原料の立体的な特徴を反映したかたちで生成物が得られることとなります。

さて、ここで、この反応に関わっている化合物 5 と 6 について立体的に考えてみましょう。5 と 6 は、両方とも不斉炭素原子を分子中に 2 つもっており、不斉炭素原子を 1 つしか持たない化合物と比べて少し複雑です。これらを平面式で書くといずれも $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CHClC}_2\text{H}_5$ ですが、炭素 - 炭素結合のまわりの回転を行なってみてもこれらは同じになりませんから、化合物 5 と 6 は互いに異なる化合物であるといえます。ところで、有機化学では、不斉炭素原子の数に関わらず、鏡に映したような関係にある一対の化合物を、互いに光学異性体であるといいますが、化合物 5 と 6 について炭素 - 炭素結合のまわりの回転をどのように行なってみても実像と鏡像の関係になることはなく、これらは互いに光学異性体ではないことが分かります。ところで、平面式 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CHClC}_2\text{H}_5$ で表わされる化合物は 5 と 6 以外にあと 2 つあります。あと二つがどのような構造をしているのか、そしてそれぞれが光学異性体

の関係にあるかどうかは、皆さんで考えてみて下さい。なお、一般に、 n 個の不斉炭素原子を含む化合物には最大で 2^n 個の立体異性体が存在します。

この問題のような、有機化学反応について立体的に取り扱う分野を特に、有機立体化学とよびます。複雑ですが、パズルを解くようで楽しいものです。

問3. これも、有機立体化学に関する問題です。この問題が問2と大きく違うところは、反応の前後で不斉炭素原子の数が増えるという点です。問2では化合物 5 (あるいは 6) の不斉炭素原子の数は2、生成物である化合物 7 の不斉炭素原子の数も2です。これに対して、化合物 8 の不斉炭素原子の数は0ですが、生成物であるエピクロロヒドリンには1つの不斉炭素原子があります。一般に、化合物 8 のような、分子の右半分と左半分が同じ化合物では、反応の前後で不斉炭素原子の数が増えることがあります。

問4. エポキシ化合物が開環反応するときの道筋は、エポキシ化合物ができるときの道筋の丁度逆になります。この例では、フェノキシドイオンが反応していますが、そのかわりに塩化物イオンを用いれば、問2とは逆の、エポキシ化合物から β -クロロヒドリンを作る反応となります。

有機化学は、いろいろな官能基が出てきて覚えることが多くて大変そうに見えますが、実際は反応の道筋さえ理解できればよく、そしてその種類はそれほど多くないので、思ったほど難しい分野ではありません。

問5. エポキシ樹脂はいろいろなところで私たちの生活を支えています。例えばこのポリマーは、二液混合型の接着剤として、金属、ガラス、プラスチックなどを接着するのに使われています。接着剤の硬化は、エポキシ樹脂と硬化剤(アミンなど)を混ぜるとエポキシ樹脂の端にあるオキシランの部分が開環反応して分子同士が三次元的に架橋(橋かけ)することによって進みます。エポキシ樹脂はこのほかにも、自動車用の塗料やコンピュータ用の心臓部である半導体の封止材料(絶縁材料)などにも用いられています。

エポキシ化合物に関連した高分子化合物として、もう一つ、エチレンオキシドを原料として得られるポリエチレングリコール $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ をあげることができます。これは、エチレンオキシドの開環反応によってできたヒドロキシル基が、別のエチレンオキシドを開環させる反応を引き起こして、どんどん分子がつながっていくことによりできるものです。ポリエチレングリコールは非イオン性界面活性剤としてはたらきがあり、化粧品や潤滑剤などに広く用いられています。

5

<<解答例>>

問1 (ク)

問2 答 HOMO (エ) , LUMO (カ)

問3 答 5.8×10^{-19} J

問4 (1) 答 340 nm , 着色していない

(2) 答 14 ~ 15 個 ; $\lambda = 500 \times 10^{-9}$ であるから , $E = (6.6 \times 10^{-34}) \times (3.0 \times 10^8) / (500 \times 10^{-9}) = 4.0 \times 10^{-19}$ (単位 J) となる . eV 単位にすると $4.0 / 1.6 = 2.5$ (eV) となる . 図 5 から 2.5 eV となる N の値を求めると , $N = 14 \sim 15$ 程度であることがわかる .

問5 答 電子を与えやすい物質であるリチウムをポリアセチレンに混ぜると , リチウムの電子がポリアセチレンへ移動する . するとポリアセチレンは , 空帯に電子を持つようになるため , 高い電気伝導性を示す .

<<解説>>

2000 年のノーベル化学賞は , 日本の白川英樹先生 , ならびにアメリカのマクダイアミッド先生とヒーガー先生に贈られました . 受賞理由は , 「導電性高分子の発見と開発」 . 一般に絶縁体である有機物質でも , 工夫をすれば金属に匹敵するほどの高い電気伝導性を示すことを発見し , 電気を通すプラスチック材料という新しい分野を切り開いて人類に貢献しました . 導電性高分子は , 携帯電話のバックアップ電池など様々な応用され , 今後ますます発展する材料と考えられています .

この問題では , 白川先生がノーベル賞を受賞されたことを機会として , 有機物質に電気が流れるとはどういうことなのか ? ということについて考えてもらいました . そのためには , エチレンのような有機分子では , 原子核による束縛が比較的弱い電子が存在し , その電子はエチレン単位が連なると分子全体を動き回ることができることを理解しなければなりません . 「電子」と呼ばれるこの電子は , 原子核に強く束縛されている電子とは違った様々な振舞いをし , 分子に特徴ある性質を与えます . 問題にあるような , 有機化合物の持つ色

や電気伝導性といった物理的な性質ばかりでなく，エチレンが臭素と反応したり，ベンゼンがニトロ化反応を受けるといった分子の反応性にも，この電子が関わっています．

大学では，電子の振舞いを正しく理解するために「量子化学」を学びます．この問題では量子化学に基づいて，エチレンが多数連なった有機分子が持つ電子の状態を記述しました．こうすることで，分子の性質を理解することができるばかりでなく，問4にあるように分子の性質を予想することも可能になるわけです．

問1，2ではデカペンタエンの電子軌道のエネルギーの順番を考えてもらいました．量子化学によると，電子はまさしく波の性質を持っています．色分けの反転数が少ない軌道は安定した穏やかな波，反転数が多い軌道はエネルギーの高い荒れた波と考えてよいでしょう．色分けの反転数は，(ア)3，(イ)6，(ウ)9，(エ)4，(オ)1，(カ)5，(キ)2，(ク)0，(ケ)8，(コ)7ですから，エネルギーは低い順に，(ク)-(オ)-(キ)-(ア)-(エ)-(カ)-(イ)-(コ)-(ケ)-(ウ)となります．デカペンタエンは10個の電子を持ち，エネルギーの低い軌道から2個ずつ入りますので，HOMOは下から5番目の軌道．LUMOは6番目の軌道になります．

問3，4では，HOMOとLUMOのエネルギー差が，物質の持つ色と密接な関係があることを考えてもらいました．デカペンタエンでは，図5から $N = 5$ を求めると， $E = 3.6 \text{ eV}$ になりますので， $E = (1.6 \times 10^{-19}) \times 3.6 = 5.8 \times 10^{-19} \text{ J}$ が得られます．吸収する光の波長は， $\lambda = hc / E$ の関係から， $\lambda = (6.6 \times 10^{-34}) \times (3.0 \times 10^8) / (5.8 \times 10^{-19}) = 3.4 \times 10^{-7}$ (単位 m) となります．nm にするために 10^9 をかけると， $\lambda = 340 \text{ nm}$ となり，図6から，可視光領域に入っていないことがわかります．予想通り，デカペンタエンは無色の分子です．可視光線のエネルギーは1.5 eV から3.0 eV 程度になりますので，ポリアセチレンが着色するのは $N = 8$ くらいからです．

エチレンがいくつも連なったような分子は，自然界にも存在します．最近，ガン予防効果が注目されている β -カロチンは，図1のような構造式をもち，11個の二重結合が連なった分子です． β -カロチンは，480 nm 付近に吸収を持つので図6からわかるように橙色を示しますが，ニンジンやカボチャに多く含まれているといえはその色はおわかりでしょう．

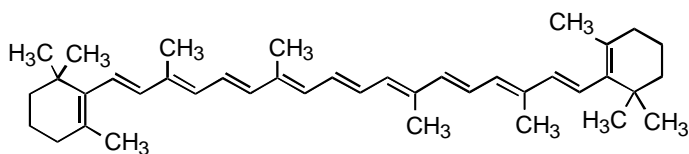


図1

問5では、ポリアセチレンに電気が流れるということについて考えてもらいました。微量の不純物を混ぜることを「ドーピング」といいます。白川先生はポリアセチレンにヨウ素を加えると、電気伝導度が1000万倍も増加することを発見しました。この問題では、議論をわかりやすくするために、ポリアセチレンの導電性を空帯と価電子帯を使って考えました。この「バンド構造」という考え方は有機物に限られるものではありません。皆さんは金属の導電性について自由電子で学ばれたと思いますが、金属の導電性もやはりバンド理論を用いて説明されています。しかし、最近の研究では、ポリアセチレンには、「ソリトン」とよばれる図2のような分子全体を動き回ることのできる不対電子が存在することがわかっています。

ドーピングによって、この電子が取り除かれたり、この電子の軌道に別の電子が加わることによって、ポリアセチレンは導電性を示すとされています。

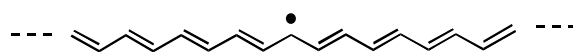


図2

ポリアセチレンの電気的な性質を調べることを可能にしたこととして、フィルム（薄膜）化の成功があげられます。これも白川先生の業績のひとつです。それまでは、ポリアセチレンは粉末しか知られていませんでした。白川研究室のある研究生が、ミリモル量使うべき触媒を間違えてモル量用いてしまったところ、偶然、薄膜状のポリアセチレンが得られたことがこの発見のきっかけでした。予期しない結果が得られたときにすぐに捨ててしまうのではなく、その中にある重要性を見逃さないこと、これも研究者として大切な能力のひとつです。