

全国高校化学グランプリ 2008

一次選考問題 解答例と解説

主 催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

1

<<解答>>

問1 (木炭) - (フロギストン) = (灰)

問2 a + b + A 灰 B フロギストン C 灰

問3 還元

問4 金属を燃焼して出来た物質は、もとの金属より重い。

問5 7

問6 15

問7 (1) 化合物A・・・29 , 化合物B・・・24

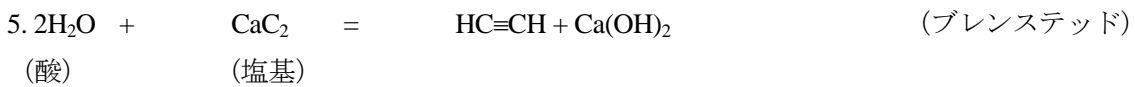
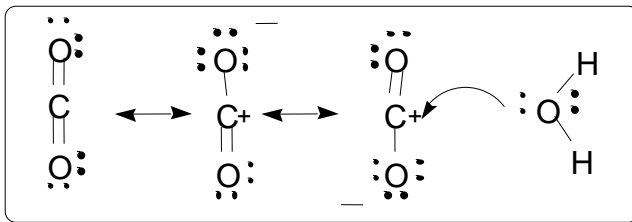
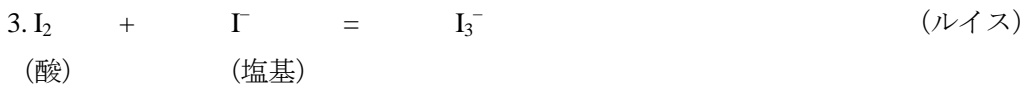
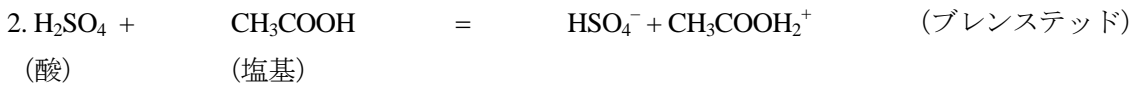
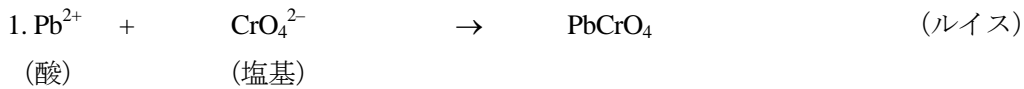
(2) 化合物A・・・a , 化合物B・・・c

問8

(A) 配位 (B) ネオン

(あ) 4 (い) 3 (う) 8 (え) 1

問9



<<解説>>

I.

古くから、多くの自然研究者は光と熱を発する「燃焼」という現象に対して興味をもってきた。その現象を統一した理論で説明したことで有名なのがドイツの医学者シュタール (Stahl, Georg 1660～1734) である。彼の「フロギストン説」によると、燃焼とは燃えるもとである「フロギストン」が物質から外界へ出る過程である。燃える物質は全てフロギストンを持ち、その物質を燃やすと内部に含まれるフロギストンが放出され、さらに、周囲の空気がこれを吸収する。空気が一定量のフロギストンを吸収すると燃焼はとまってしまおうと考えたのである。

この考え方によれば、地球上の空気がフロギストンで飽和されると燃焼が止まってしまうのではないかと推察される。この疑問に対して、彼は次のように答えた。それは、フロギストンは植物が吸収するのだ、と。その証拠に、木はフロギストンを豊富に持ち、よく燃える。また、動物は植物を食べ、フロギストンは自然界を循環するのだ。

この理論が広まっていき、多くの科学者が様々な現象をフロギストン説で説明しようと試みる過程で、フロギストンは多様な意味をもつものに置き換えられていく。

たとえば、イギリスの化学者キャベンディッシュ (Cavendish, Henry 1731～1810) は、いろいろな空気 (注：当時、一定の性質をもつ「気体」という概念はなかった) の研究を行った。彼は、空気の体積を一定にして、その重さを測定した初めての人物である。彼は、金属を酸に溶かしたときに発生する「可燃性空気」 (注：現在の「水素」) を研究し、塩酸と硫酸のどちらの酸を使っても同じ量の「可燃性空気」が発生することから、フロギストンは金属から発生すると推論した。さらに、その「可燃性空気」はとても軽く、よく燃えることから、彼は、発生した「可燃性空気」がフロギストンそのものであり、酸は金属に含まれるフロギストンを追い出す役目をしていると考えたのである。

イギリスの牧師であるプリーストリ (Priestley, Joseph 1733～1804) も空気を研究したことで知られている。彼は、水上捕集だけでなく水銀上捕集という方法を見だし、水に溶けやすい空気を研究して、多くの新たな空気を発見した。また、超大型集光レンズ (直径約 30 cm、焦点距離約 50 cm) を使って水銀灰 (注：現在の「酸化水銀」) を熱して出てくる空気 (注：現在の「酸素」) を集め、その空気で満たされた瓶に火のついたろうそくをいれるとろうそくの炎が大きくなることを発見した。このことから、この空気はたくさんのフロギストンを吸収することのできる、フロギストンがなくなった状態であると考え、彼はこの空気を「脱フロギストン空気」と名付けた。

キャベンディッシュは2体積の「可燃性空気」とプリーストリが発見した1体積の「脱フロギストン空気」を電気火花で化合させると、水を合成されることを発見した。さらに、彼は、窒素と酸素を結合させて水に吸収させ硝酸にすることにより、空気中の窒素を完全に固定しようとしたが、常に少量の不活性ガスが残留することに気づいていた。これが、100年あまりも後にレーリ (Lord Rayleigh)、ラムゼー (Ramsay, William) により発見されるアルゴンである。これらの実験結果から、彼は非常に正確な測定技術を持っていたと称賛されている。

この他、同時代ではブラック (Black, Joseph 1728～1799) やシェーレ (Scheele, Karl Wilhelm 1742～1786) など多くの化学者が実験を行い、その理論を1つ1つ積み上げてきたことで今日の化学に関する理論が構築されてきたのである。

問1～3

燃焼は、フロギストンを失う変化であるから、それぞれ以下のように表される。

- ・鉛の燃焼 $(\text{鉛}) - (\text{フロギストン}) = (\text{鉛の金属灰}) \dots\dots①$
- ・木炭の燃焼 $(\text{木炭}) - (\text{フロギストン}) = (\text{灰}) \dots\dots②$

②式より、 $(\text{木炭}) = (\text{灰}) + (\text{フロギストン})$ であるから、以下の式が導ける。

$$\begin{aligned} (\text{鉛の金属灰}) + (\text{木炭}) &= (\text{鉛}) - (\text{フロギストン}) + (\text{灰}) + (\text{フロギストン}) \\ &= (\text{鉛}) + (\text{灰}) \end{aligned}$$

金属灰とは、現在の金属酸化物である。これに木炭の粉末を加え空気中で加熱すると金属が生成する反応は、現在「還元」と呼ばれている。

問4

木炭が燃焼して灰になると、大量のフロギストンを失うため、その灰は軽くなる。ところが、金属が燃焼して金属灰ができるとき、多くの金属灰は重くなってしまふ。後者から、フロギストンは負の質量をもつと考えた化学者がいた。しかし、そうすると木は燃焼するとなぜ軽くなってしまふのだろうか？ 正の質量と負の質量をもつ2種のフロギストンがあるのだろうか？

このことに疑問を持ち、その疑問を解決できる新しい理論をつくりだしたのがラボアジエ (Lavoisier, Antoine Laurent 1743～1794) である。彼は、燃焼後の物質の方が重くなることに注目し、燃焼とは何かがなくなる現象ではなく空気が結合する変化であり、燃焼前後で総質量は不変であると仮定し、それを証明した。現在、「質量保存の法則」と呼ばれているこの理論は、その後、19世紀の化学を発展させていく。

II.

ドルトン (Dalton, John 1766～1844) は気象学に興味をもち、21歳のときから、毎日かかさず気象観測をつづけた。天候、温度、湿度、気圧の測定をする中で、水蒸気に興味をもつようになり、その研究がきっかけで混合気体の圧力は各気体の分圧の総和であるという「ドルトンの分圧の法則」と呼ばれている法則を発見した。また、「物質は原子という粒子で出来ている」という考え方をまとめ、原子をはじめて記号で表し、さらに原子1つ1つに重さがあると考え、原子の相対質量をはじめて定めたことは彼の大きな功績である。

なお、ドルトンは色覚異常であり、自分自身を研究対象としてその研究をおこない、論文を発表したことで知られている。色覚異常 daltonism という言葉の語源ともなっている人物なのである。(解説には、現在の元素記号を用いる)

問5

ドルトンの仮説から、水は HO と表される。

$$87.4 / 12.6 \doteq 7$$

より、 O 原子の質量は H 原子の質量の7倍である。ドルトンが定めた基準は H 原子の相対質量が1

であるから、O原子の相対質量は7となる。

問6

図2の22より、ドルトンが考えたアンモニアは NH である。

これをもとにN原子の相対質量が5と算出されていることから、アンモニアにおける窒素と水素の当時の測定結果は、質量比で

$$\text{N}:\text{H}=5:1$$

であったことがわかる。

実際のアンモニアは NH_3 である。

H原子3個分の相対質量は3であり、測定結果から、窒素の質量は水素の質量の5倍であることから、N原子の相対質量は以下の通りとなる。

$$3 \times 5 = 15$$

問7

- (1) 化合物Aについて、炭素1あたりと化合する水素の質量は、

$$27/73 \doteq 0.369$$

化合物Bでは、炭素1あたりと化合する水素の質量は、

$$15/85 \doteq 0.176$$

従って、一定量の炭素と化合する水素の質量比は、

$$\text{A}:\text{B} = 0.369:0.176 \doteq 2:1$$

→ 同じ個数のC原子に対して、H原子が2:1で化合しているものを図2より選ぶ。

- (2) 現在の原子量 H=1, C=12 より

化合物Aにおける(水素):(炭素)のモル比(個数比)は、

$$\text{H}:\text{C} = 27/1:73/12 \doteq 27:6 = 4.5:1$$

→ 最も近いのは CH_4

化合物Bにおける(水素):(炭素)のモル比(個数比)は、

$$\text{H}:\text{C} = 15/1:85/12 \doteq 15:7 = 2.1:1$$

→ 最も近いのは C_2H_4

※ 上記計算結果より、化合物Aにおける炭素と水素の個数比は C:H=1:4、化合物BではC:H=1:2 であることから、一定量の炭素と化合する水素は A:B=2:1 となり、(1)の解答と矛盾しないことが確認できる。ドルトンは、当時知られていたメタンとエチレンの質量測定結果から倍数比例の法則を証明したとされている。

III.

“リトマス試験紙”や“アシッド“あるいは”アルカリ“という言葉が、汎用されるように、酸と塩基は、一般の人にとって最も馴染みの深い化学の項目ではないだろうか。酸と塩基の概念を初めて用いたのはシルピウス(1614~72)ら医化学者だといわれている。彼らは人体を酸と塩基の微

妙な平衡状態にある化学系と考えると、このバランスが崩れたときに体調の変化をきたすと主張した。一方で、生命現象の解明のような最先端の科学分野においても、この概念は重要な役割を果たしている。本問題では、この古くて新しい酸と塩基について少し掘り下げてみた。高校の教科書での酸と塩基の取り扱い、アレニウスの定義から始まり、ブレンステッド・ローリー（本問題ではローリーを省略した）の定義がつづき、pH や中和反応が紹介され、最後は中和滴定の項目で終わっている。もちろんこれらは酸と塩基に関わる現象のほんの入口にすぎない。大学で本格的に化学を学ぶようになると、有機化学、無機化学、物理化学、生化学などあらゆる分野のいたるところで、酸と塩基に関わる現象に出会うことになる。本問題では、高校では教えないルイスの概念を取って取り入れたが、扱った反応などの題材は教科書の範囲を超えていない。教科書ではそれぞれ別の箇所に記載されている反応が、実は同一の視点から眺められ、考察できることに興味を持っていただきたい。以下に解法の留意点を列挙した。

問8

ブレンステッドの定義ではプロトン (H^+) の移動が重要である。構造中に放出できるプロトンを有する物質は、全てブレンステッド酸になりうる（ここでは扱わないが、ベンゼンやアセチレンなどの炭化水素も酸となることがある）。一方、ブレンステッドの塩基は少々解りづらい。プロトンと反応し、これを受け入れることがわかって初めて塩基と認識されるからである。分子式を見て、すぐにこれが塩基であるかどうか判断することは難しい。問題ではエチレンが塩基となることを示した。ブレンステッドの定義はこのように、有機化合物の反応にまで適用できることを学んで欲しい。

ルイスの定義では電子対の授受が重要である。反応が起こるとき、それぞれ基質が電子対を受け入れているか、もしくは供与しているかを考える。陽イオンや最外電子殻が満たされていない分子など、電子不足な物質（電子対を受容できる空の軌道を持つもの）は酸として働く。一方、陰イオンや非共有電子対を持つ分子など、電子が豊富な物質はルイス塩基になりうる。ブレンステッドの塩基はルイスの塩基と本質的には同じと考えてよい。

高校の教科書では、分子を構成する各原子の回りに電子がどのように存在するかを示す場合、電子式を用いる。例えば水素分子は $H:H$ で表される。大学ではこれをルイス構造と呼ぶ。ルイスは安定な分子やイオンにおいて、水素を除く各原子は、その価電子の合計が8個なるように隣り合う他の原子と電子を共有しているということを見出した。この規則はオクテット則（八隅子則あるいは八隅則）と呼ばれる。この場合、各原子は同周期の希ガスと同じ電子配置をとることになり特別に安定になる。

問9

- (1) クロム酸イオンは鉛イオンの検出に利用される。プロトンは関与していないので、ルイスである。
- (2) 酸が酸性と、塩基がアルカリ性と関連づけられるのは、アレニウスの概念の範囲においてのみであり、ブレンステッドやルイスの概念では、酸としてどちらが強い（あるいは弱い）かが問題になる。この場合、氷酢酸は弱酸であり、強酸の濃硫酸に対して塩基として働く。また、プロトンの移動を伴うので、ブレンステッドである。

- (3) I_2 は電子対を受け入れることのできる空の軌道を持っている。Iの他にもエタノールやアセトンの酸素原子上の非共有電子対と相互作用することが確認されており、穏やかなルイス酸として働く。
- (4) 初めは電子不足な二酸化炭素に酸素原子上の非共有電子対が供与されることで、反応が進む。従ってルイスである。
- (5) 2価のアセチレンの陰イオンが、水からプロトンを受け入れることによってアセチレンが発生する。従ってブレンステッドである。

2

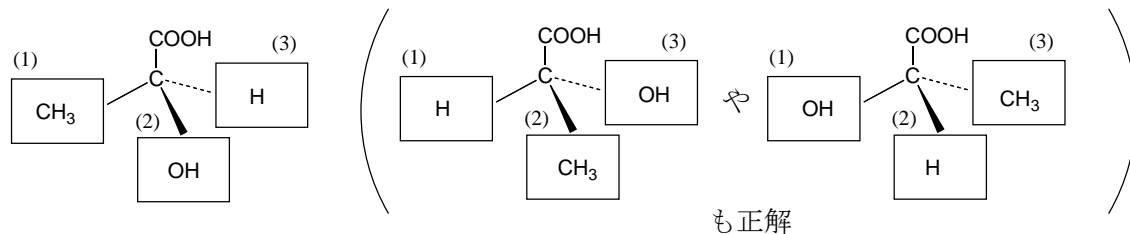
<<解答例>>

問1 A : 4 B : 2 C : 1

問2 3種類

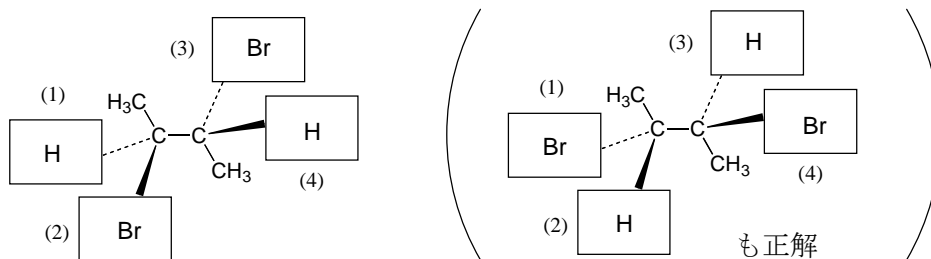
問3 ウ

問4



問5 A と C、および、B と D がエナンチオマーの対

問6



問7 ア

問8 イ、ウ、カ

問9 1 : 1

問10 キラル

問11 5種類

問12



<<解説>>

問1

みなさんが高校で習っている原子モデルは単純なモデルであるが、化学の大部分を理解するうえで、このモデルが十分な働きをする。このモデルでは、電子は大きく2つのカテゴリーに分けられる。ひとつは原子核の近傍にある内殻電子で他の原子との相互作用には関与しない。これに対し、最外殻電子は原子どうしが相互作用する源であり、価電子と呼ばれる。第一の殻(K殻)に2電子をもつヘリウムや、最外殻に8電子をもつネオン、アルゴンなどの希ガス類は特に安定である。一方、希ガス類以外の元素では最外殻に8電子(水素では2電子)を収容し、希ガス類と同じ電子配置をとって分子を形成しようとする。1つの共有結合では自分の価電子1つと相手の価電子1つを合わせて2電子を共有する。したがって、価電子の数がそれぞれ4、6、1の炭素原子、酸素原子、水素原子では、共有結合に使われる価電子の数は、それぞれ4、2、1となる。

問2

炭素原子、酸素原子、水素原子の価電子数を考慮すると、分子式 C_3H_8O で表される構造異性体は図1に示す3種類である。

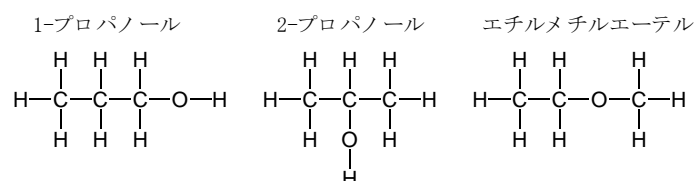


図1 分子式 C_3H_8O で表される構造異性体

構造異性体を考えるときは、まず炭素原子をさまざまな形でつなぎ合わせるところから始めた方がよいかもしれない。炭素原子が3つの場合、つなぎ方はC-C-Cの1種類である。この構造の中で、異なる炭素原子に酸素原子をつなぎ、最後に水素原子をつなげて構造を確認する。この戦略により、まず1-プロパノールと2-プロパノールが構築される。次いで、酸素原子は炭素原子2つと同時に結合することができるので、炭素原子と炭素原子の間に酸素原子が挿入された構造を考える。これによりエチルメチルエーテルが構築される。

問3

一般に化合物の物理的な性質は、分子の極性に大きく影響を受ける。分子の極性を表すものに双極子モーメントがある。双極子とは異符号の電荷の分離を示し、正から負の方向へ向かう矢印によって表現される。たとえば、電気陰性度の異なる原子間の結合は、結合を形成する電子が電気陰性度の大きい原子側に引き寄せられるので、双極子となる。炭素-水素結合では炭素原子の方が、電気陰性度が大きいので部分的に負の電荷をもち、水素原子は部分的に正の電荷をもっているとみなされる。また詳細は省略するが、メチル基の炭素原子と二重結合を形成する炭素原子では後者の方が電子を引きつける力が強く、その間の結合は前者から後者に向かう双極子モーメントをもつ。分子の双極子モーメントは、各結合の双極子モーメントのベクトル和として近似的に

表すことができ、双極子モーメントの大きな極性分子は互いに引きつけ合う力が強くなる。分子が接近し分子間引力が大きくなると、これらを引き離すためにより多くのエネルギーが必要となり、沸点は高くなる。2-ブテンのシス体とトランス体では結合の向きが異なるので、それぞれの分子の双極子モーメントは異なる(図2)。すなわちシス体では大きな双極子モーメントをもつものに対し、トランス体では打ち消しあいゼロになる。その結果、シス体の方がトランス体より沸点は高くなる(シス体は4℃でありトランス体は1℃である)。

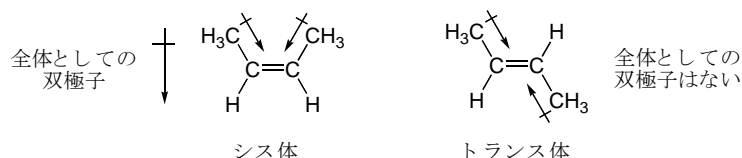
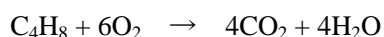


図2 2-ブテンのシス体とトランス体における分極

一方、シス体およびトランス体の完全燃焼はいずれも次の反応式で表される。分子式が同じ化合物では、質量が同じであれば物質質量も等しいため、同質量のシス体とトランス体を完全燃焼させるのに必要となる酸素の質量は等しい。



問4の解説の前に、不斉炭素原子に結合した置換基の配置について説明しよう。不斉炭素原子に結合した4つの異なる置換基に1、2、3、4と順番をつけたとする。このとき、4番の置換基を不斉炭素原子より奥において眺め、1→2→3(→1)の順に置換基をたどってみると、右回りと左回りの2種類の配置があることがわかる(図3)。

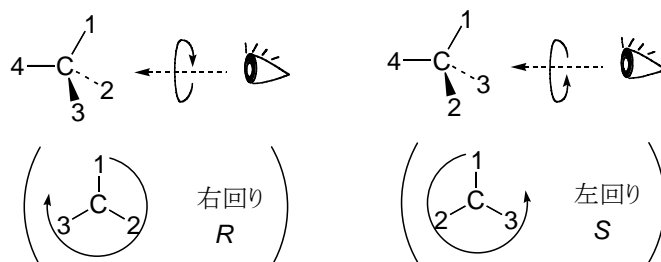


図3 不斉炭素原子のR、S配置の帰属

このように置換基の配置に基づき2種類の不斉炭素を区別する。その配置を絶対配置といい、右回りのものをR、左回りのものをSとして表す。置換基の順番は、原子番号が大きい原子が結合しているほど優先順位が高い。すなわち、乳酸においては、ヒドロキシ基(-OH)が最も優先順位が高く、水素原子(-H)が最も小さい(上記の例では、ヒドロキシ基が1番で、水素原子が4番となる)。カルボキシ基(-COOH)とメチル基(-CH₃)では両者とも不斉炭素原子に結合しているのは炭素原子であるが、その炭素原子に結合している原子を比べると、前者が酸素原子であるのに対して後者は水素原子である。そこで、前者(カルボキシ基)の方が後者(メチル基)よりも優先順位が高いと考える。以上をふまえると、問題文中の図4に示された乳酸の絶対配置はRとなる。

問4

問われている乳酸の絶対配置は S である。すなわち、水素原子を不斉炭素原子より奥において眺めたとき、ヒドロキシ基→カルボキシ基→メチル基の順に置換基をたどると左回りになるように配置されていけばよいことになる。

問5

4つの立体異性体の不斉炭素原子の絶対配置は、臭素原子が結合した方を先に塩素原子が結合した方を後に書いて表すと次のようになる。

A: (R,R) B: (S,R) C: (S,S) D: (R,S)

エナンチオマー同士では、ちょうど R と S が入れ替わるので、A と C および B と D がそれぞれエナンチオマーの対となっている。

一般にエナンチオマーは対になっている分子と同じ沸点、密度、屈折率などの物理的性質を有しているが、旋光性などの光学的性質が異なっている。光は電磁波の一種であるから光が分子の近傍を通過するとき、分子を覆っている電子と相互作用すると考えられる。

電磁波である光は進行方向に対して垂直な面内で振動する電磁振動を伴っている。この電磁振動のうち、ある単一平面内だけで電磁振動する光のみを取り出したものを直線偏光（あるいは平面偏光）といい、その平面を偏光面という（図4）。直線偏光は、お互いに振り幅が等しく回転の向きが逆である2つの円偏光から合成されたものと考えられている。これらは右円偏光と左円偏光と呼ばれ、物質を透過するときこれらのバランスが崩れると、透過光の偏光面が入射光のそれに対してある角度で右または左に回転する（図4）。この現象を旋光と呼ぶ。

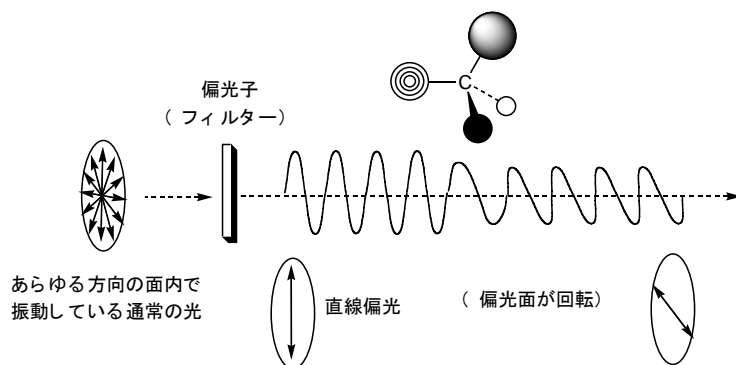


図4 光学活性物質による旋光

分子が右円偏光および左円偏光に対して、まったく同じように相互作用すれば両者の位相速度のバランスは崩れず旋光は起こらない。一方キラルな化合物は、左右の円偏光の位相速度に違いがあるので、その溶液は左旋性あるいは右旋性を示すことになる。このような性質を示すとき、その物質は光学活性であるという。鏡像関係にある一対のエナンチオマーでは、片方が左旋性を示し、もう一方はそれと全く同じ大きさの右旋性を示す。また、両者の等量混合物では、全体としてお互いが打ち消しあうので、左右の円偏光のバランスがとれ旋光性を示さない。なお、キラルでない物質でも、単一分子だけを考えれば、その向きによって左右の円偏光の位相速度に違い

が生じるが、全体で見ると必ずそれを打ち消す分子が存在するため旋光性を示さない。

問6

2,3-ジブロモブタンの立体異性体を、2-ブロモ-3-クロロブタンと同じように描き出してみると図5のA'~D'のようになるが、D'はB'と同じ立体構造になっていることがわかる。

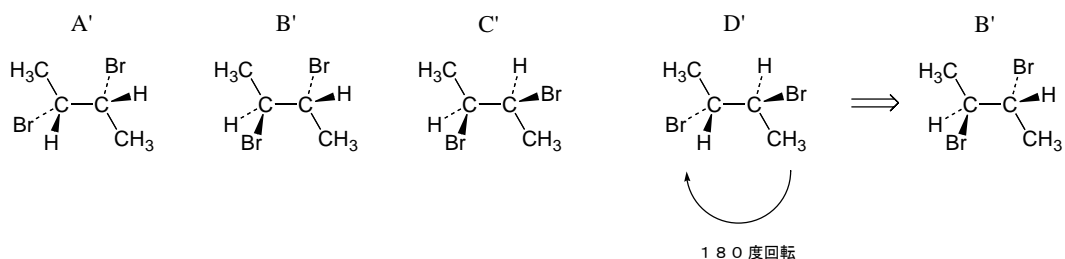


図5 2,3-ジブロモブタンの立体異性体

図5のB'(D')の構造をよく見ると分子内に鏡面があることがわかる(図6にはわかりやすいように、真ん中の炭素-炭素結合を軸にして180度回転させた構造を示す)。

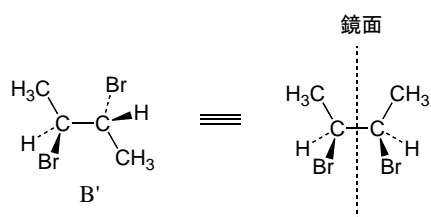


図6 分子内に鏡面をもつ2,3-ジブロモブタンの立体異性体

このような場合、その化合物の鏡像は実像と一致するので、エナンチオマーは存在しない。このように分子内に不斉中心を有していても、分子内に鏡面がある立体異性体を特にメソ(meso)体と呼ぶ。問題文中にも書いたように、メソ体では鏡像が実像と一致するためはキラルではなく、光学不活性である。

問7

問題文中のア) およびイ) のように反応が進行したときの立体異性体の構造はそれぞれ図7と図8に示すようになる。これからわかるように、1種類の立体異性体を与えるのはア) の場合である。この立体異性体は分子内に鏡面を有しており、メソ体である。なお、ウ) の場合は、ア) もイ) も起こることになり、3種類の立体異性体が生成する。

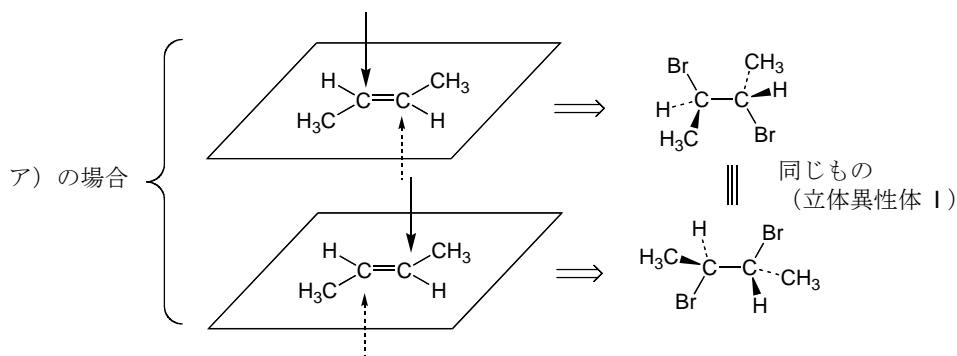


図7 *trans*-2-ブテンの臭素化反応 (問7のアの場合)

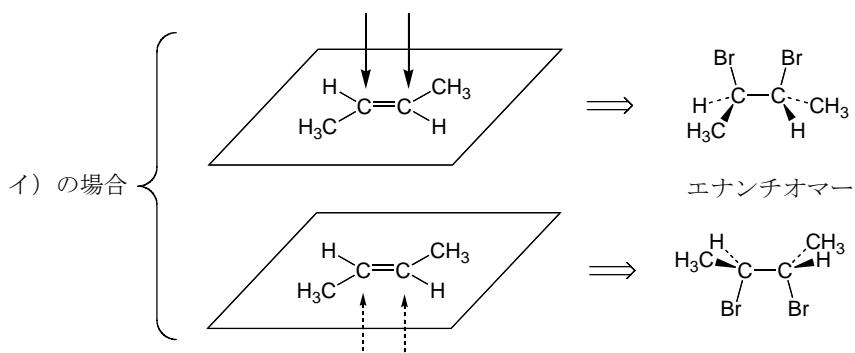


図8 *trans*-2-ブテンの臭素化反応 (問7のイの場合)

問8

cis-2-ブテンの臭素化反応が問7と同様に進行すると、図9に示すように2種類の立体異性体 II および III が生成する。この立体異性体 II および III はエナンチオマーの対になっている。

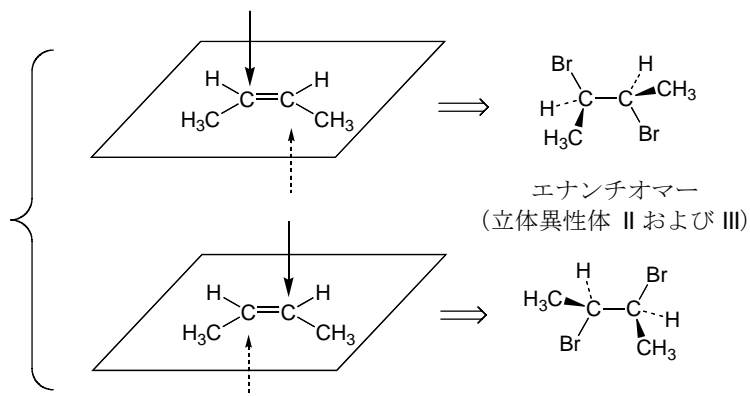


図9 *cis*-2-ブテンの臭素化反応 (問7のアの場合)

したがって、立体異性体 I、II、III の関係についてまとめると次のようになる。

- ◎立体異性体 I はキラルでなく、立体異性体 II と III は両方ともキラルである。
- ◎立体異性体 I と立体異性体 II はジアステレオマーであり、立体異性体 I と立体異性体 III もジアステレオマーである。
- ◎立体異性体 II と III はエナンチオマーである。

問 9

図 9 に示した立体異性体 II および III ができる経路は同確率で進行すると考えられるため、両者の生成比は 1 : 1 となる。

問 10

問題中のノットは鏡像異性体が描けるのでキラルである。実際に、化学構造は少し複雑ではあるが、両方のエナンチオマーが合成されており、それぞれ逆の旋光性を示すことが確かめられている。なお蛇足ではあるが、ノットがキラルであることを数学的に証明することは非常に難しい問題である（証明はされている）。

問 11

図 10 に示すとおり、分子式 C_7H_{16} で表される 9 種類の構造異性体は、トポロジー幾何学的視点から、分岐点および末端の間の長さを無視して考えると 5 種類に分類できる。なお、図 10 の 9 種類の構造異性体は炭素骨格だけの折れ線表示で示している。

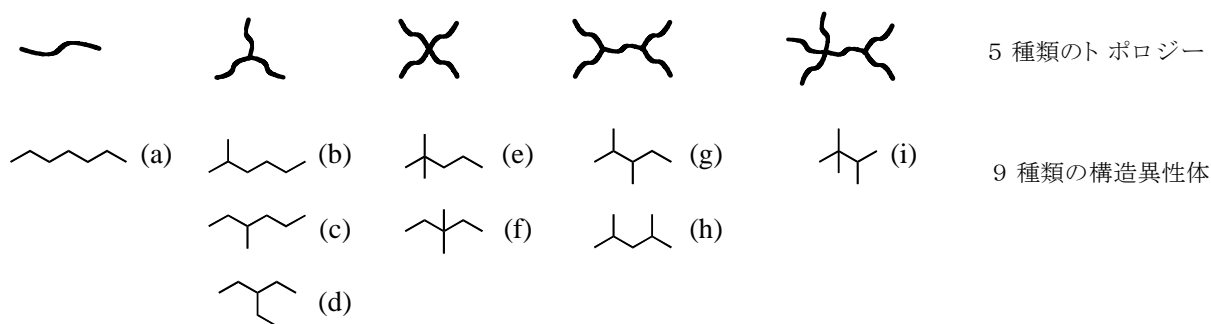


図 10 C_7H_{16} の 9 種類の構造異性体 (a-i) と対応するトポロジー

C_7H_{16} の構造異性体を考えるときは、まず炭素原子を鎖状につなげてから分岐鎖を考えるとよい。炭素原子が 7 個つながった構造は 1 種類 (a) のみである。次いで、炭素原子が 6 個つながったものに、枝として炭素原子 1 個つなげる。両端でない炭素原子は 2 種類あるのでそれぞれにつなげると 2 種類の構造異性体 (b, c) ができる。炭素原子が 5 個つながったものには、炭素原子 2 個を別々につなぐか、炭素原子が 2 個連結したものをつなげる。これにより、5 種類の構造異性体 (d-h) ができる。最後に炭素原子が 4 個つながったものに炭素原子 3 個を別々につなぐと 1 種類の構造異性体 (i) ができる。なお、これらの作業においては、すでにできている構造異性体と同じものをつくっていないかを確認する必要があるが、このような戦略で考えるとわかりやすいと思われる。

問 12

図 11 に示すように、i)、ii)、iii) のように末端を連結すると、それぞれ環、ノット、および、知恵の輪のような絡み目構造 (カテナン) が生成する。

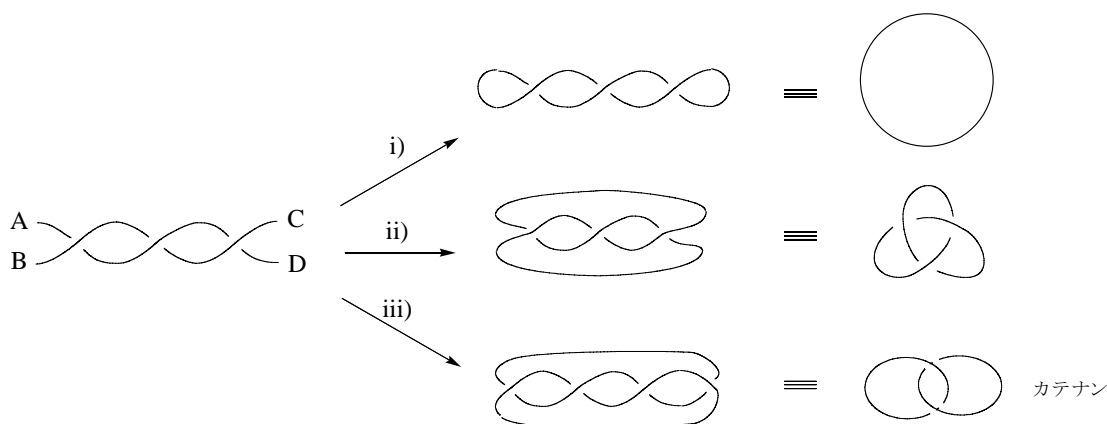


図 11 環、ノット、カテナンの生成

カテナンとは2つ以上の独立した環が、共有結合ではなく知恵の輪のような絡み合い（機械的な結合やトポジカルな結合と呼ばれる）によって連結されているものである。カテナンを一つの分子とみなせば、カテナンは環やノットの異性体であると言える（ただし、結合様式は異なるため、どちらかと言えば構造異性体であると考えられる）。

問題文中に示した化合物は、Grubbs 触媒と呼ばれるルテニウム錯体を触媒として反応させると、二重結合の部分が組み替えを起こして連結され、ノット分子が74%という高い収率で得られるということが報告されている（図 12）。

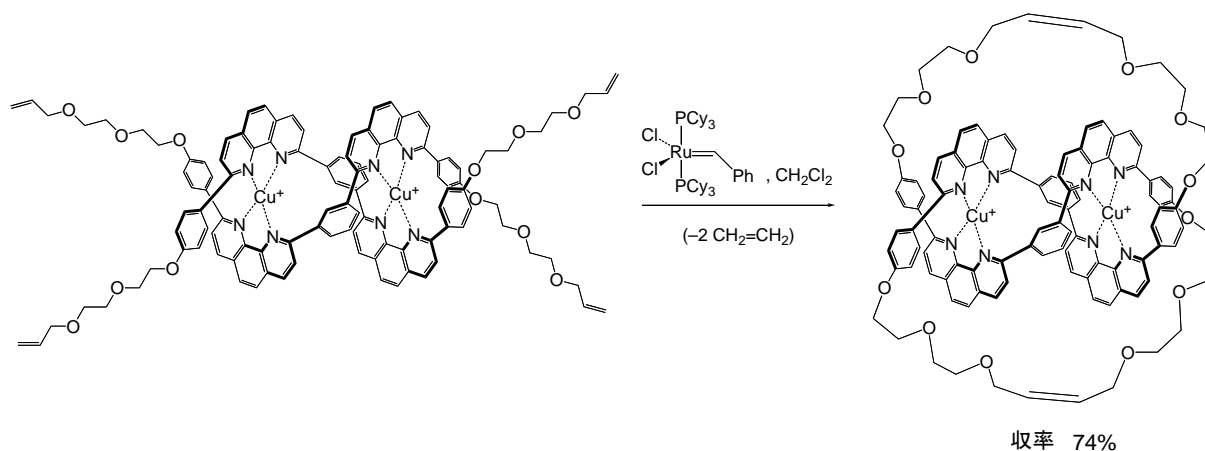


図 12 二重結合の組み替え反応での末端連結によるノット化合物の合成

高校の教科書に出てくる異性体は、構造異性体、シス-トランス異性体、鏡像異性体（光学異性体）であると思う。ここでは、さらにいくつかの異性体について題材に挙げた。異性体の概念は、非常に重要なもので多くの研究がなされている。特に生物を構成する多くの生体分子には不斉炭素原子や不斉構造が含まれており、立体化学が生命現象の中で重要な役割を果たしていることも、その背景にある。たとえば、アミノ酸のひとつであるトリプトファン天然型のエナンチオマーは酸味を帯びた不愉快味であるのに対し、非天然型は砂糖の30倍の甘みを示す。私たちは味覚によって、不斉炭素原子の立体配置の違いを見分けているのである。また有名な話として、サリドマイド事件というのがあり、サリドマイドは1957年に安全な睡眠薬として売り出されたが、

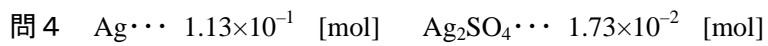
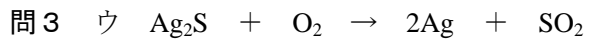
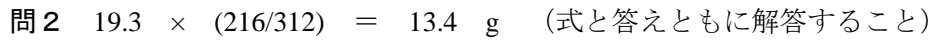
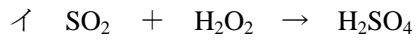
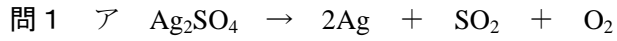
妊娠初期の妊婦が服用することにより胎児に独特の奇形が生じることが判明した。このサリドマイドは、一対のエナンチオマーの等量混合物として販売されていたが、その後の研究により一方のエナンチオマーに催奇性がある可能性が高いことが報告されている。また、催奇性をもたないエナンチオマーが生体内でもう一方のエナンチオマーに変換されて催奇性を示す可能性も指摘されている。他にも多数の例があるが、このように立体化学が少し違っただけでも、生体に及ぼす影響は大きく違う。サリドマイド事件のような痛ましい薬害事件を起こさないためにも、立体化学と生体の関わりを理解することは重要であるし、立体化学を制御して分子をつくりあげる合成化学の果たす役割と責任は大きい。

また、後半に取り上げたノットやカテナンといった分子は、単に理論的な点から興味深いと思われるかもしれないが、問題文中にも書いたように天然にもこのような構造は存在している。たとえば、白血病患者の白血球内のDNAでは26%が環状構造をしており、そのうち3%はカテナンになっているという報告もある。これらの構造や働きを解き明かしていくことは、生命現象を理解する一助になるはずである。またカテナンなどを構成する機械的結合は、共有結合とは全く違うことから新しい材料の骨格の一つになると期待されている。このような機械的な結合を利用した分子には、カテナンの一方の環が鎖状分子に変わり、その両端に環状分子が抜け出さないようにするためのストッパーがついたロタキサンという分子もあり、盛んに研究が行われている。これらの機械的な結合は、状況に応じて位置を変えることができるため、伸縮性や強度に優れた材料を創り出せると期待されている。また分子スイッチや分子モーターなど分子マシンへの展開も期待されている。

3

<<解答>>

[A]

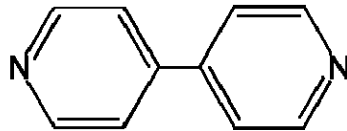
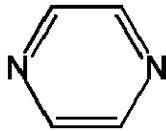


[B]

問5 227.5

問6 ア \cdots 2 イ \cdots 1/2 ウ \cdots 1.79 エ \cdots 3.58

問7



[C]

問8 ア \cdots 80 イ \cdots 100 ウ \cdots 0 エ \cdots 60 オ \cdots 酸素

問9 ア \cdots 67 イ \cdots 50 ウ \cdots 4.5

<<解説>>

[A] 物質は温度の上昇とともに、固体→液体→気体へと変化する。融点や沸点が高いイオン結晶の場合、融解の前に試料が分解してしまうことも多い。このような場合、分解が起こる温度で質量が変化する。結晶水が失われる場合、試料が酸化してしまう場合なども質量変化が起こる。化合物の質量変化を、温度を変えながら測定する方法を熱重量分析法 (Thermogravimetry=TG 法) という。TG 法は代表的な熱分析法であり、広く用いられている。今回の問題では、銀の化合物の分解反応を TG 法で解析している。

イオン化傾向の低い銀の塩では、加熱していくと還元されて (電子を受け取り) 金属銀になる。硫酸塩ではこのとき、硫酸イオンが酸化されて (電子を失い) 二酸化硫黄と酸素が気体となって失われる。硫化銀でも同様に金属銀が生じ、生成する硫黄が空気中の酸素によって酸化されて二酸化硫黄として失われる。このため、質量が減少するが、生成した金属銀が酸化触媒となって、硫化銀を硫酸銀に変える反応も起こる。したがって、金属銀がある程度生成すると、硫化銀が硫酸銀に変化する反応が優勢となり、逆に質量が増加する。そうして生成した硫酸銀も、さらに加熱を続けると前述の反応によって分解し、金属銀に変化する。やや複雑な経路を経るが、過程①が同一の温度で起きていることから硫酸銀が生成していることがわかれば、解くことができるだろう。

問 1

生成物が電気を通すことから、金属銀の生成がわかる。また、その際に質量が失われているので、気体成分となって出ていく化合物が推定できる。

問 2

硫酸銀から金属銀が生成することが分かれば平易な計算である。

問 3

やや複雑な反応であるが、金属銀と硫酸銀の生成が分かれば、反応式が求められる。

問 4

金属銀と硫酸銀の混合物であり、銀の質量は変わらないので、質量の変化から、両者の質量が求められる。Ag の物質量および、質量から連立方程式を立てる。

Ag を x [mol], Ag_2SO_4 を y [mol] とすると,

$$x + 2y = (18.3/248) \times 2 \quad 108x + 312y = 17.6$$

解いて $x = 1.13 \times 10^{-1}$, $y = 1.73 \times 10^{-2}$

よって、Ag $\cdots 1.13 \times 10^{-1}$ mol, $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdots 1.73 \times 10^{-2}$ mol

[B] この化合物の性質については、文中に詳しい解説があるので、とくに言及の必要もないだろう。通常、イオン間には静電力、分子間には分子間力が働くため、結晶ができるときには、空間をできる限り埋めるようにイオンや分子が配列する。しかし、この問題で扱った化合物は骨格がしっかりと固定された構造であるため、空間が埋め尽くされることなく、すかすかの格子が

形成される。格子の中に十分に広い空間が存在するため、気体分子が格子に吸着するように取り込まれて、分子間力によって安定化し、取り込まれるのである。テレフタル酸はカルボキシル基が2つあるため、二カ所で金属イオンに配位することができるが、ベンゼン環のパラの位置に結合しているため、立体的に同一の金属イオンに配位することはできない。このため、2つの金属イオンに架橋配位する性質がある。平面4配位の銅(II)イオンとの組み合わせで、図のような堅固な格子が形成される。このように、分子を積み木の部品のように扱って、組み立てられる複雑な物質を超分子といい、超分子を扱う化学を超分子化学とよぶ。原子から組み立てられる分子と同じように、分子から分子を超える存在である超分子が組み立てられるのである。

問5

単純な分子を形成しないので分かりにくいですが、テレフタル酸が2価の陰イオンであることを考慮すれば、すぐに答えに到達するだろう。テレフタル酸銅において、陽イオンは Cu^{2+} 、陰イオンは $\text{OOC}-(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-COO}^-$ であることから、式量は227.5と求まる。

問6

考え方に沿って、一格子あたりのテレフタル酸銅(II)と窒素分子を求めればよい。

結晶格子の辺にあるベンゼン環に注目する。ひとつのベンゼン環は4つの結晶格子に含まれるため、1/4個と考える。ベンゼン環は結晶格子の8つの辺にあるので、あわせて2個含まれているとみなせる。したがって、テレフタル酸銅は (ア) 2個あることになる。1 molのテレフタル酸銅(II)には (イ) 1/2 molの単位格子が存在する。

結晶 100 mg に 22.0 mg の窒素分子を吸蔵することから、1 mol のテレフタル酸銅(II)に吸蔵される窒素分子は

$$0.22 \times 227.5 \div 28 = 1.79 \text{ より}$$

(ウ) 1.79 molに相当する。したがって、単位格子あたり (エ) 3.58 個の窒素分子を吸蔵する。

問7

テレフタル酸のように直線状に二つの金属イオンを架橋できる配位子が求められる。与えられた化合物では、配位原子である窒素が環状分子の反対側の位置を占めていけばよい。

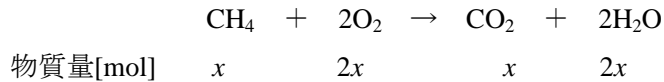
[C] 一般に、結晶格子中に取り込まれている分子と気体の分子の間には平衡が存在する。気体の分圧があがると、その分圧が低下するように平衡が移動するので気体分子が格子中に取り込まれるはずである。二酸化炭素やメタンではこのような変化を示し、ある圧力で満杯となって飽和する。しかし、図からもわかるように、特定の気体(酸素や窒素)では非常に狭い圧力範囲で一気に取り込まれる。この理由としては、このような気体では普通の構造では取り込まれにくい格子の構造であるのが、分圧が一定の大きさになったところで格子の構造が変化し、一気に格子中に分子が取り込まれるようになるためだと考えられている。

問 8

十分に気体を取り込まれる条件での計算である。また、混合気体の場合も③の条件から、分圧の最も高い気体のみが取り込まれることを考慮すれば、計算は平易である。

問 9

前問と同様に、取り込まれる気体が何かに注目する。まず、メタンの燃焼における、反応の量的関係を考える。



完全燃焼により、酸素が完全に消費されたことから、メタンを x [mol] とすると、酸素はちょうど $2x$ [mol] 存在する。また、空気中の窒素は $8x$ [mol] 存在していることに注意しよう。反応が終了すると、メタンと酸素が完全に消費され、二酸化炭素が発生する。水は液体として存在するので、全圧の計算からは除外する。

以上の点から、 0°C 、全圧 P [Pa] の条件下分圧を求めると、二酸化炭素の分圧 $P_{\text{CO}_2} = P/9$ [Pa]、

窒素の分圧 $P_{\text{N}_2} = 8P/9$ [Pa] となる。

窒素が吸蔵されるためには、分圧が 4.0×10^6 [Pa] 以上になる場合なので、全圧は

$$8P/9 = 4.0 \times 10^6 \quad \text{より} \quad P = \underline{(ウ)} \underline{4.5 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

を超える場合である。このとき、窒素は (イ) 50 mL 吸蔵される。

それ以下の分圧の場合は、二酸化炭素が吸蔵される。全圧 P が 4.5×10^6 Pa のとき、二酸化炭素の分圧は

$$P_{\text{CO}_2} = P/9 = 0.5 \times 10^6 \text{ Pa}$$

となる。グラフより、二酸化炭素は (エ) 67 mL 吸蔵されていると読み取れる。

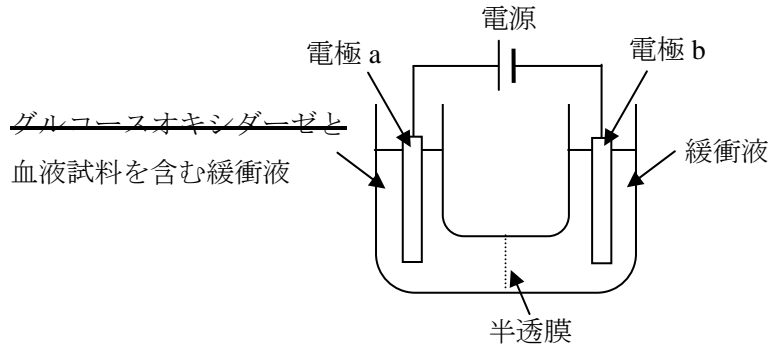
4

<<解答例>>

問1 (1) $Q/2F$ (2) $Q/2F$ (3) $10^3Q/2FV$

問2 ア、ウ

問3



問4 ア、 $I = 2Fk_2[\text{H}_2\text{O}_2]$

問5 (1) B (2) 2 : イ、 5 : ア (3) ア (4) グルコースオキシダーゼ

問6 (1) 6 : ア、 7 : ウ、 10 : ウ、 11 : ア (2) 8 : $k_a[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6][\text{E}]_0$ 、 12 : $k_b[\text{O}_2][\text{E}]_0$
 (3) 9 : ア、 13 : ウ (4) イ

<<解説>>

私たち人間や多くの動物は、植物が光合成によって作り出したデンプンを食べ、消化によりグルコース（ブドウ糖）にして吸収する。グルコースは血液によって体じゅうの細胞に運ばれる。いっぽう、呼吸によって肺から吸収された酸素は、やはり血液によって細胞に運ばれる。各細胞で、グルコースが酸素によって酸化されるときのエネルギーを使って、我々は生きている。

このように、私たちにとってグルコースは重要だが、血液中のグルコース濃度（血糖値）が高すぎると、体に悪影響が出る。糖尿病になると、体が血糖値をうまくコントロールできなくなり、血糖値が上がりやすくなる。そこで、一部の糖尿病患者は、病院で、あるいは自分で血液を採取して、血糖値を測り、血糖値が高すぎると、それを下げる効果を持つインスリンを注射したりする。

この、グルコース濃度を測定する方法を題材とした。グルコースオキシダーゼを利用した血糖値の測定器（グルコースバイオセンサー）は市販されており、数 cm 程度のコンパクトなものもある。

問 1

(1) 式 1 で生成した H_2O_2 を式 2 で O_2 に酸化する。このとき、 H_2O_2 1 分子あたり 2 個の電子が電極に移動する。 H_2O_2 が n [mol] なら、電子は $2n$ [mol] である。この電子の量は、電気量として測定できる。問の文中にもあるとおり、「電子 1 mol がもつ電気量の絶対値」は F [C mol^{-1}]（ファラデー定数）だから、電子 $2n$ [mol] は $2n$ [mol] $\times F$ [C mol^{-1}] = $2nF$ [C] である。つまり、 H_2O_2 n [mol] を式 2 で酸化させると、 $2nF$ [C] の電気量が流れる。実際に測定された電気量は Q [C] だったので、 H_2O_2 の物質質量 n [mol] は、

$$Q = 2nF$$

より、

$$n = Q/2F$$

である。このように、電気分解により反応および生成する物質の物質質量が電気量に比例するという法則を、ファラデーの法則と呼ぶ。

(2) 式 1 より、グルコース 1 mol あたり 1 mol の H_2O_2 が生成する。したがって、血液試料中にもともと含まれていたグルコースの物質質量も H_2O_2 と同じく、 $Q/2F$ [mol] である。

(3) 緩衝液に加える前の血液試料 V [mL] 中に、 $Q/2F$ [mol] のグルコースがふくまれていたわけである。 V [mL] = $V/10^3$ [L] なので、濃度は $(Q/2F)/(V/10^3) = 10^3 Q/2FV$ [mol L^{-1}] である。

ファラデーの法則を知っていれば容易に解け、知らなくても、式 2 で出てくる電子の集まりが電気量 Q と同じことだ（単位は違うが）、ということに気づけば解ける。あとは、式をじっくり見て「1 分子あたり 2 電子の反応」と判断するところがポイントである。

問 2

問題文中にもあるとおり、 H_2O_2 分子が電極に衝突しやすくなるものを選べばよい。

- (ア) 電極を大きくすれば H_2O_2 分子が衝突しやすくなる。
- (イ) 新しい緩衝液を加えると H_2O_2 の濃度が下がり、衝突しにくくなる。
- (ウ) 攪拌すると H_2O_2 分子は電極に衝突しやすくなる。

実験上の簡単な工夫についての問題である。

問3

電極で反応させたいのは式1により生成した H_2O_2 であり、その反応による電気量は $Q - Q_x$ [C]である。しかし、血液試料中に含まれる他の物質も電極上で反応してしまう。その反応による電気量が Q_x である。実験Aでは、それらの合計 Q が測定される。 Q_x のみを測定したいのであれば、血液試料は必要だが、式1の反応を起こしてはいけない。したがって、グルコースオキシダーゼを加えなければよい。なお、問題文中の仮定より、グルコースや O_2 は式で示した以外の反応を起こさないで、式1の反応が起きなくても、グルコースは電極上で酸化されず、余計な電流が流れたりはない、ということである。実際、グルコースは、通常の電極上では酸化されにくい。

問2までと比べて少し難しい問題かも知れない。やはり実験の問題だが、実験で何かの結果を求めるとき、比較の実験が必要になることがある。たとえば、エタノールに溶かした試薬Aを溶液Bに加えて反応させるとき、試薬Aを含まないエタノールだけを加えたら何も起こらないのか、あるいは何か起こるのか、を確認する必要がある。それを確認する実験を対照実験、あるいはコントロール実験などと呼ぶ。これは知識の問題ではなく、「エタノールだけ加えても本当に何も起こらないのだろうか？」という素朴な疑問を持てるかどうか、そして、それを解決するための工夫をできるかどうか、という問題である。

問4

式2の反応の速度が H_2O_2 濃度に比例する（問の文中にもあるとおり、 $v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol s^{-1}]) ということは、 H_2O_2 から電極へ電子が移動する速度 v_e も比例するということである。速度 v_e は電流 I に比例するので、電流 I は濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ に比例する。式2より、 H_2O_2 1分子あたり2電子が電極に移動するので、 $v_e = 2v_2 = 2k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol s^{-1}]である。電流 I [A]は1sあたり I [C]の電気量が流れることであり、1sあたりに流れる電子の物質量 v_e は I/F [mol s^{-1}] である。つまり、

$$v_e = I/F = 2k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$$

より、

$$I = 2Fk_2[\text{H}_2\text{O}_2]$$

である。

これは、問1を少し発展させ、反応速度を絡めた問題である。そのぶん難しいとは思いますが、本質的には同じことで、式2で電子が出てくる「速さ」が要するに電流 I と同じものだ（これも単位は違うが）、と気づくことが重要である。

問5

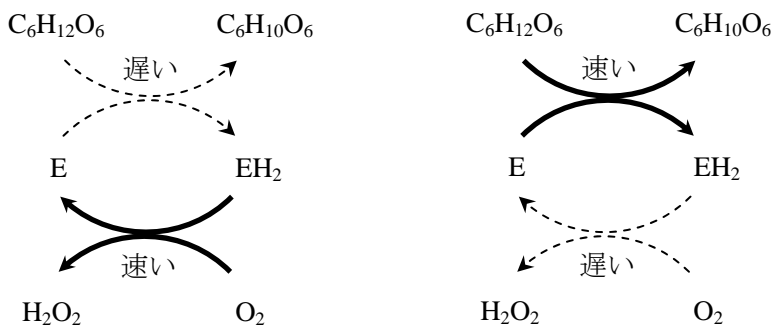
ひとつの実験の中で、 I と I_x を測定すればよい。 I は血液試料とグルコースオキシダーゼが存在する状況（つまり実験A）で測定できる。 I_x は血液試料が存在し、グルコースオキシダーゼが存在しない状況（つまり実験B）で測定できる。したがって、まず実験Bで I_x を測定し、次に容器の左側にグルコースオキシダーゼを加えれば、式1の反応により H_2O_2 が生成し（仮定より、この反応は直ちに完了する）、そのまま I を測定できる。

これは問3を発展させた問題。実験Aと実験Bの全体像を正しく把握し、その違い（グルコース

オキシダーゼの有無)を理解していれば、解けるはずである。グルコースオキシダーゼを取り去っても H_2O_2 をグルコースに戻すことはできないので、まず H_2O_2 がない状態から始め、グルコースオキシダーゼを加えて H_2O_2 を発生させればよい、ということに気づくかどうかポイントである。

問6

グルコース濃度がとても低いときは、下図(左)のような状況になり、グルコースオキシダーゼはほとんどEの状態となる ($[\text{E}] \doteq [\text{E}]_0$, $[\text{EH}_2] \doteq 0$)。その結果、式1aの反応は速く、式1bの反応は遅くなり、 $v_a \doteq v_b$ (つまり $k_a[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6][\text{E}] = k_b[\text{O}_2][\text{EH}_2]$) となって反応速度が釣り合う。このときの反応速度を $[\text{E}]_0$ を用いて記述すれば、 $[\text{E}] \doteq [\text{E}]_0$ なので $k_a[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6][\text{E}]_0$ となる。 k_a も $[\text{E}]_0$ も定数なので、 H_2O_2 の生成速度はグルコース濃度に比例するといえる。



いっぽう、グルコース濃度がとても高いときは、逆に、上図(右)のような状況になり、グルコースオキシダーゼはほとんど EH_2 の状態となる ($[\text{E}] \doteq 0$, $[\text{EH}_2] \doteq [\text{E}]_0$)。そして、 $v_a \doteq v_b$ となったときの反応速度を $[\text{E}]_0$ を用いて記述すれば、 $[\text{EH}_2] \doteq [\text{E}]_0$ なので $k_b[\text{O}_2][\text{E}]_0$ となる。つまり、 H_2O_2 の生成速度は O_2 の濃度に比例するといえる。

したがって、グルコース濃度が高過ぎると、 H_2O_2 の生成速度はグルコース濃度には比例せず O_2 濃度に比例する(ふつう、 O_2 濃度は一定なので、 H_2O_2 の生成速度は一定になる)。このため、 H_2O_2 の生成速度からグルコース濃度を求めることは困難である。なお、グルコース濃度が低すぎる場合にも測定は困難になるが、これは、 H_2O_2 の生成が遅すぎて正確に測定しにくくなるためであり、問題文に述べたこととは全く別の理由である。

この間では少し視点が変わり、グルコースオキシダーゼの反応を詳しく見ている。ここで、問5までの電極反応と混乱しないように注意する必要がある。図2をよく見て、Eと EH_2 のどちらの状態に偏るのを見極められるかがポイントである。

この問題は、あまり見慣れないタイプの問題かも知れない。知識はあまり必要としないし、計算もほとんど必要ない。この問題で問いたいのは、理系的な「センス」である。それは、いずれ研究者になったときに必要とされるものである。

知識も計算も必要ではあるけれど、センスがなければ研究はできない。法則も公式も、全部覚えなくても本を見れば載っている。それを使いこなすのに必要なのがセンスである。センスは、磨かないと光らないし、磨くのをやめるとくすんでしまう。磨くには、自分でしっかり考えることである。いろんなことを疑問に思い、それがなぜなのか、自分自身で考えることである。

授業や化学部などで実験をする機会があれば一番よいが、生活の中にも考えるべきことはいろいろある。うちわであおぐとなぜ涼しいのか、鏡はなぜ左右は逆に映るのに上下は逆にならない

のか、など。マスコミが垂れ流す情報も鵜呑みにしないで、よく考えるべきである。「昨年より事故が千件も増えました」というが、昨年が千件なら激増だけれど、昨年が十万件なら増えたうちには入らないのでは？これを飲んだら血液がサラサラになりましたというが、同じ量の水を飲んだらどうなのか？暑い日が1週間続けば「温暖化」と騒ぐが、そんなことが根拠になるのか？など……。そうした疑問を持ち、考えることが、サイエンスの始まりである。日頃からセンスを磨いて、ぜひ研究者を目指して欲しい。