

化学グランプリ 2015

一次選考問題

解答例と解説



主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

<<解答例>>

問ア Q1 ③

問イ Q2 ②

問ウ Q3 ①

問エ Q4 ②

問オ Q5 ①

問カ Q6 ①、Q7 ③

問キ Q8 ②

問ク Q9 ②

問ケ Q10 ②、Q11 ①

問コ Q12 ③

問サ Q13 ③

問シ Q14 ③

問ス Q15 ②、Q16 ⑤、Q17 ⑥

問セ Q18 ③、Q19 ⑤、Q20 ①、Q21 ⑥

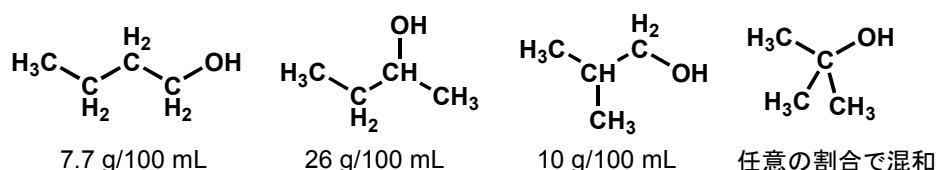
問ソ Q22 ②

問タ Q23 ②

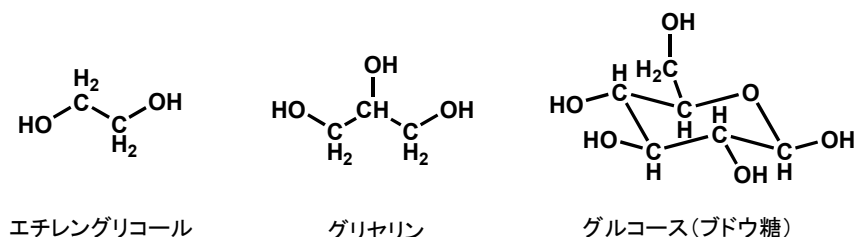
問チ Q24 ①、Q25 ③

高校の化学で扱われる代表的な有機化合物であるアルコールを題材に、構造、命名法、反応について、発展的な内容を含めて系統的に扱った。

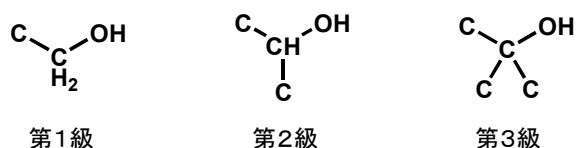
問ア アルコールの構造を表す表現のうち、価数は分子中のヒドロキシ基の数を表している。アルコール分子中の炭化水素部分は極性が小さく疎水性であり、アルコールの水への溶けやすさは、分子中の疎水性の部分と極性が大きく親水性の官能基であるヒドロキシ基との割合で決まる。炭素数の1～3個の1価のアルコールは任意の割合で水と混ざる。炭化水素部分の少ないメタノールはヘキサンなどの炭化水素類とは混ざらないが、炭素が2個以上になるとヘキサンなどとも混和するようになる。炭素数4個の1価のアルコールであるブタノールは次に示すように異性体によって水と混ざり合う割合が変わる。



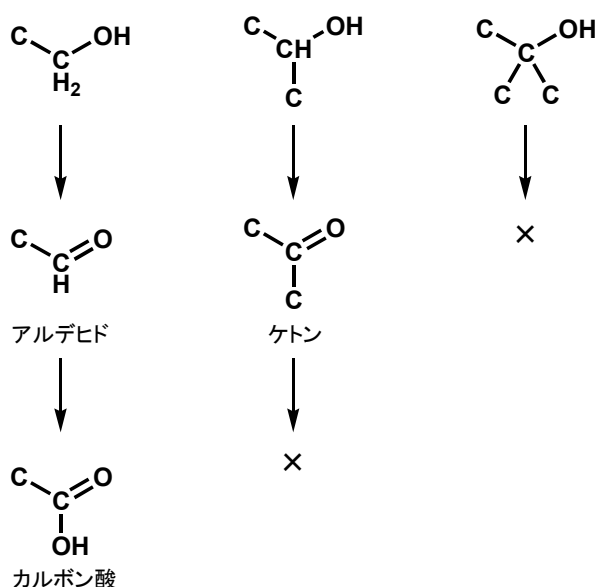
エチレングリコール（2 価）、グリセリン（3 価）や、代表的な多価アルコールである糖類も親水性基の割合が大きいため水溶性は高い。



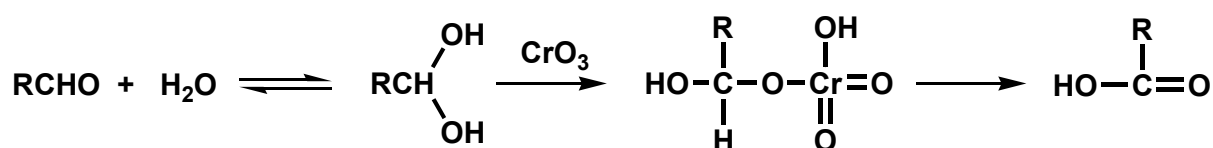
問イ ヒドロキシ基の種類について、構造を図示したものが以下である。これらから判断してグリセリンは第1級のヒドロキシ基が2個、第2級のヒドロキシ基が1個となる。



アルコールの級数による反応の違いとして、酸化反応を紹介する。アルコールを1段階酸化すると、ヒドロキシ基の置換した炭素上の水素と、ヒドロキシ基の水素が脱水素した形態のカルボニル基 (C=O) をもつ生成物が得られる。炭素上に水素がない第3級アルコールは酸化が進行しない。第1級アルコールから生成したアルデヒドはさらに1段階酸化され、カルボン酸となる。

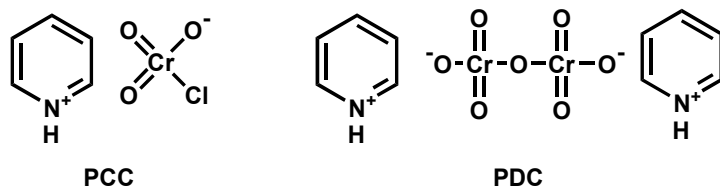


この酸化反応にはさまざまな試薬が開発されているが、もっとも簡便なものは酸化クロム系のジョーンズ試薬である。この場合、第 2 級アルコールからはケトンが得られるが、第 1 級アルコールはアルデヒドを経て、カルボン酸まで酸化される。この 2 段階目の反応では、アルデヒドは反応剤中に含まれる水のために一つの炭素原子にヒドロキシ基が二つ結合した *gem*-ジオール体となり、これが酸化クロム(VI)と反応してカルボン酸になることがわかっている。



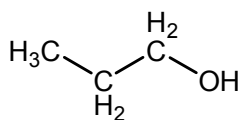
gem-ジオール体

反応を 1 段階で止め、アルコールからアルデヒドを得る反応は有機合成上重要な反応である。通常はほとんど有機溶媒に溶解しない酸化クロムを有機溶媒に溶ける形態にした酸化クロム(VI)誘導体を用いれば、反応を無水の条件下で行うことができ、アルデヒドが得られる。代表的な試薬はクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) や二クロム酸ピリジニウム (PDC) である。

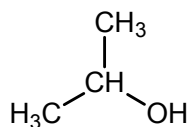


PCC は酸性だが、PDC は中性なので、酸や塩基に敏感な基質にも使うことができる。しかし、反応の後処理や毒性を考えるとクロム自体を使わないことが望まれ、さまざまな酸化反応が開発されて用いられている。

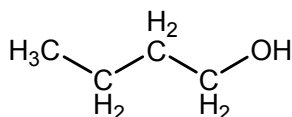
問ウ 慣用名のうち、「イソ-」という接頭語は同類という意味のギリシャ語に由来しており、有機化合物では異性体を表すが、これにより区別できる異性体は構造が簡単な化合物に限られる。以下に示す化合物の慣用名は比較的によく使われるものである。



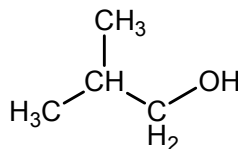
プロピルアルコール



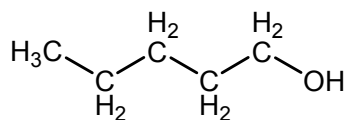
イソプロピルアルコール



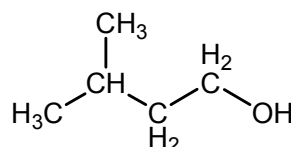
ブチルアルコール



イソブチルアルコール



アミルアルコール



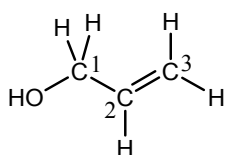
イソアミルアルコール

問エ IUPAC 命名法では主鎖に末端から番号を振って置換位置を区別する。主鎖上の官能基から近い方の末端を 1 として、他方の末端に向かって順に番号を付けていく。官能基が複数含まれている場合には、次に示す優先順位に従い、高い方の官能基を基準に番号を振る。

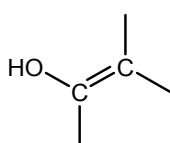
カルボキシ基 > 無水カルボキシ基 > エステル結合 > アミド結合 > シアノ基 > アルデヒド基 > カルボニル基 > ヒドロキシ基 > アミノ基 > イミノ基 > エーテル結合 > ニトロ基 > ハロゲン基

単環の化合物では官能基の位置を 1 とする。単環の化合物で複数の官能基をもつ場合は優先順位の最も高い官能基の位置を 1 とし、次に優先順位の高い官能基に向かって順に番号を付けていく。

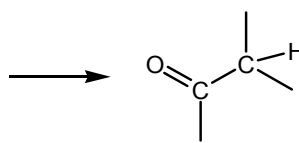
問オ 二重結合に結合した炭素上にヒドロキシ基が位置する形のアルコールをアリルアルコールという。もっとも単純なアリルアルコールを 2-プロペン-1-オールといい、下の図に示すようにヒドロキシ基が置換した炭素を 1 として番号を付ける。2、3 の間の二重結合の位置は若い方の 2 を使って示す。二重結合に直接ヒドロキシ基が結合した形をエノール型といい、カタカナで書かれているとよくわからないが、この名称は二重結合を意味する ene にアルコールを示す語尾 ol を付けた enol である。エノール型は異性体であるケト型と互に変換できる互変異性体の関係にあるが、一般にエノール型は安定ではなく、ケト型の化合物が単離される。これは、酸素原子の方が炭素より電気陰性度が高くて多重結合を形成しやすく、C=O 結合の結合エネルギーは C-O 結合のそれより 2 倍以上大きくなるのに対し、C=C 結合の結合エネルギーは C-C 結合の結合エネルギー二つ分より弱いので、系全体としては他にエノール型を安定化する要素がなければケト型が安定になるからである。



アリルアルコール

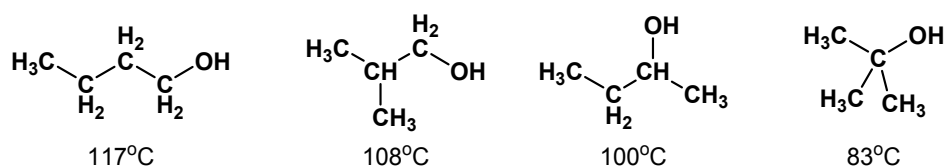


エノール型

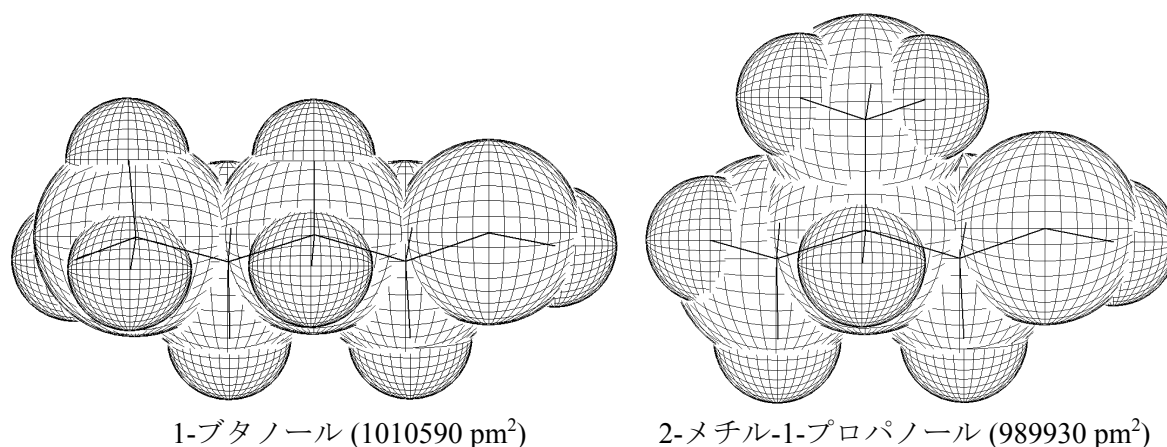


ケト型

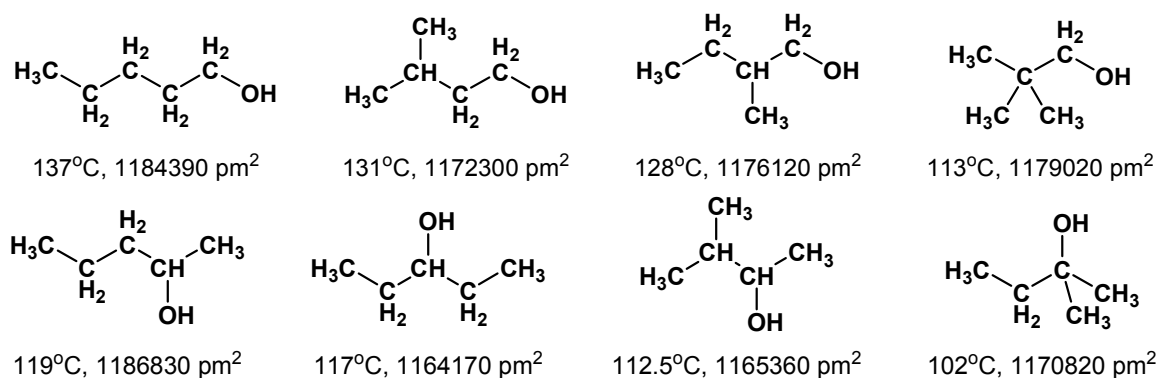
問力、キ アルコールの沸点を相対的に比較する。基本的にはアルコール分子間の相互作用が強くなれば沸点は高くなり、分子間の相互作用の強弱は主に二つの要素で決まると考える。一つはヒドロキシ基の周りの立体的な混み具合で、もう一つは炭化水素部分の枝分かれの様子である。アルコール分子間の水素結合は常温では動的であり、形成されたり切れたりを繰り返している。そのため、ヒドロキシ基の周りが立体的に空いている第1級アルコールは水素結合を形成しやすく、沸点が高くなる。下図の炭素数が四つのブタノールの場合には第3級アルコールから第2級アルコール、第1級アルコールの順に沸点が高くなる。二つの第1級アルコールの比較では枝分かれのある方が分子間の相互作用が少なくなり、沸点が低くなる。アルコール分子同士のアルキル基の部分はファンデルワールス力で引き付け合い、アルキル基同士が接する表面積が大きいほどその力は大きくなる。枝分かれのあるアルキル基は主鎖から枝の部分が飛び出しているのでアルキル基同士が接する面積が減って分子間の相互作用が小さくなり、それにより沸点が低くなる。



分子の表面積を求める方法はいくつかあるが、簡易なものはファンデルワールス半径を使って作成した空間充填モデルの表面積を測る方法である。下図は1-ブタノールと2-メチル-1-プロパノールについて求めたもので、枝分かれのない1-ブタノールの方がやや分子の表面積が大きい ($1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$)。



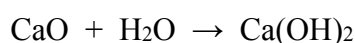
ただし、この表面積の測り方はやや精密すぎて、炭素数が5個になると表面積の大小と沸点は連動しない。どちらかといえばもう少し粗く見た方がよく、分子が細長いか、ある程度球体に近いかという程度で考える方が実際の分子間の相互作用をよく表している。



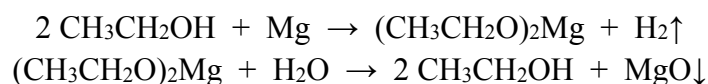
問ク この問題は共沸を扱ったものである。共沸とは混合物が液相でも気相でも同じ組成になることをいい、一定の沸点を示す。このような混合物を共沸混合物といい、いくつかの組み合わせが知られている。設問にあるとおり、共沸混合物となるので水とエタノールの混合物から蒸留では96%以上の濃度のエタノールは得られないが、条件を変えることでほぼ純粋なエタノールを得ることができる。ベンゼンを加えて3成分系にすると、水（沸点 100℃）とベンゼン（沸点 80.1℃）は共沸点 62.25℃の共沸混合物を作る。この共沸点はエタノールの沸点 78.32℃より低いので、蒸留塔の塔頂部からは水とベンゼンの混合物が、塔底部からはほぼ純粋なエタノールが得られる。

実験室で簡便に無水エタノールを得る方法として、適当な乾燥剤を加える方法がある。以下に例を挙げる。

1. 生石灰は水と反応して消石灰になるので、エタノールに消石灰を加えて蒸留すると無水エタノールが得られる。



2. 金属マグネシウムを加えてマグネシウムエトキシドを作り、これを乾燥剤として使う。マグネシウムエトキシドは水と反応すると酸化マグネシウムとエタノールができる。

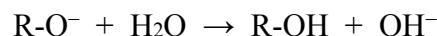


3. 多孔質のゼオライトを使い、空孔に水分子を吸着することでエタノール中の水を除いて無水エタノールを得る。

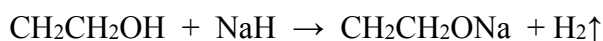
問ケ アルコールは非常に弱い酸性を示し、そのため水素イオン（ H^+ ，プロトン）を供給するプロトン性溶媒と呼ばれる。



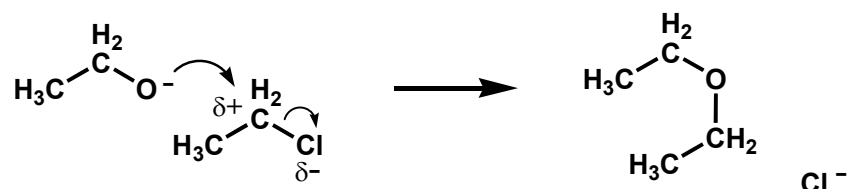
アルコールは上式のようにヒドロキシ基からプロトンを放出し、弱い酸として働く。式の右辺の RO^- （アルコキシドイオン）を共役塩基といい、強い塩基として働く。アルコキシドイオンは下式に示すように水と反応して水酸化物イオンを生じるが、アルコールは弱い酸で電離度は極めて小さく、アルコキシドイオンと概ね等量の水酸化物イオンが生じるので、強い塩基となる。



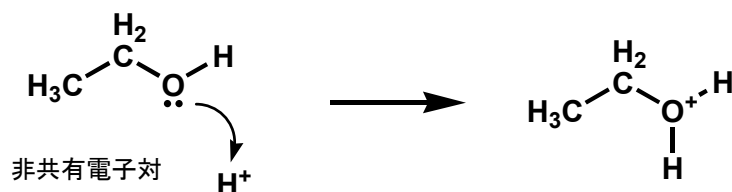
問コ NaH （水素化ナトリウム）は水素の陰イオンである水素化物イオン（ H^- ）を発生する試薬である。エタノールのヒドロキシ基の水素原子はプロトンとしてヒドリドと反応し、気体の水素（ H_2 ）とナトリウムエトキシドが生成する。問題中の①の水酸化ナトリウムや④の酢酸ナトリウムを用いても、溶液が塩基性になるので、系中ではナトリウムエトキシドが生成する可能性はある。しかし、この場合は平衡反応であり、①や④の塩基性を考慮するとエトキシドイオンの存在比は非常に小さく現実には無視できる。金属ナトリウムや水素化ナトリウムを用いた場合に生成した水素が反応系外に出て不可逆的に進行する反応とは異なる。



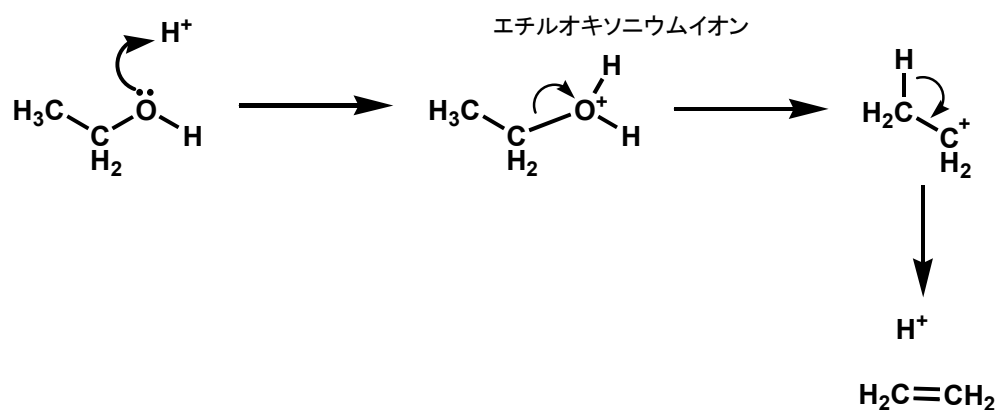
問サ クロロエタンの塩素原子が結合している炭素原子は、他の炭素原子よりやや電子密度が低い。化合物中の各原子が電子を引き付ける尺度である電気陰性度が大きい塩素原子はやや電子密度が高い。このやや負電荷を帯びている状態を δ^- （デルタマイナス）という記号で表す。塩素原子が結合している炭素原子は塩素原子に電子が引き付けられているのでその分やや正電荷を帯びており、この状態を δ^+ という記号で表す。求核試薬であるエトキシドイオンはこのやや正電荷を帯びた炭素原子を求核攻撃し、同時にC-Cl結合が開裂してジエチルエーテルが生成する。



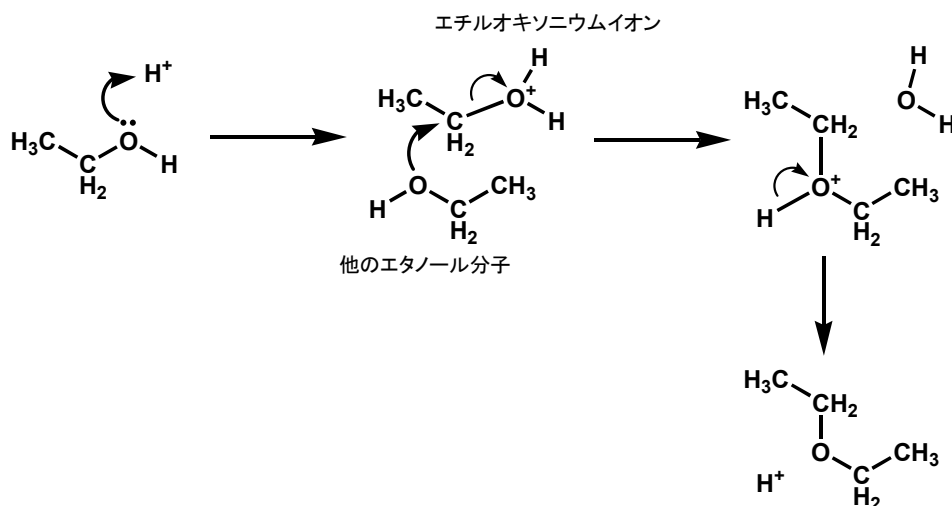
問シ 分子中の酸素原子には結合に関与していない電子対があり、これを非共有電子対という。水素イオンのように電子を受け入れることができる化学種（ルイス酸という）は非共有電子対から電子を供与されて配位結合という結合を形成できる。



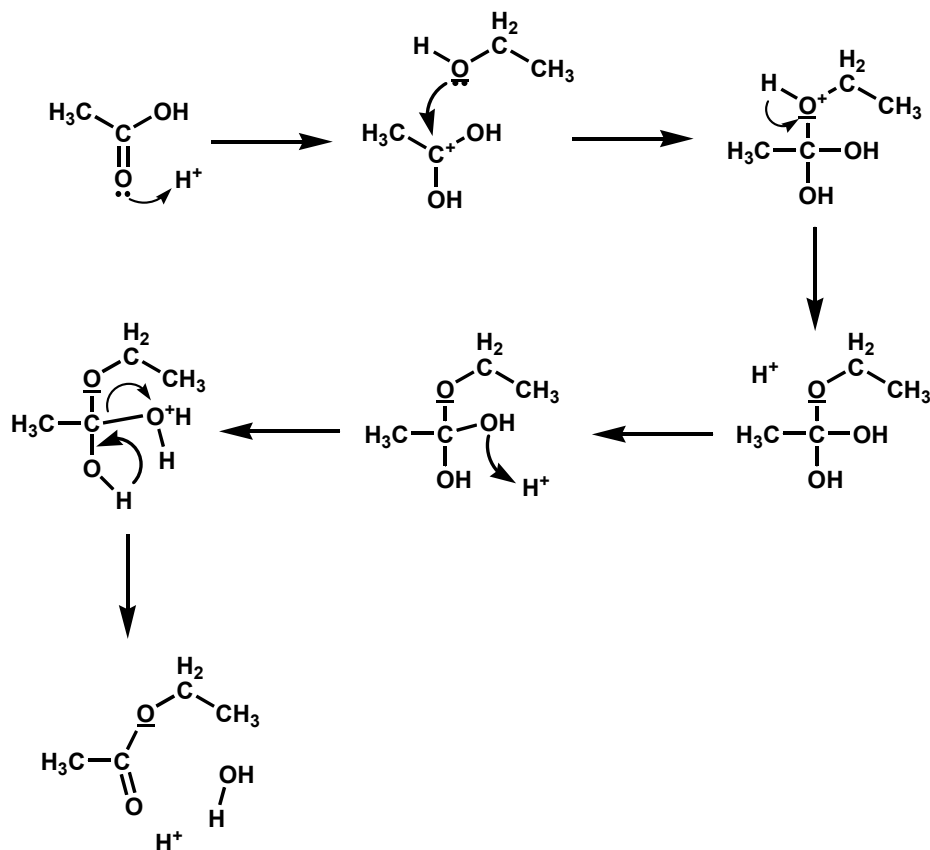
問ス 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。水素イオンが結合して生成したエチルオキシニウムイオンが脱離し、続けて水素イオンが脱離することで二重結合が形成される。



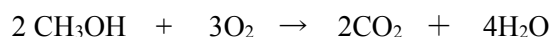
問セ 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。水素イオンが結合して生成したエチルオキシニウムイオンと他のエタノール分子からの脱水反応により、ジエチルエーテルが生成する。電子移動で示した反応機構では他のエタノール分子に攻撃される炭素原子上に正電荷はないが、電気陰性度の大きな酸素原子が結合しているので、炭化水素類の炭素が一般に負電荷を帯びているのに比べると負の電荷が緩和されており、求核攻撃を受けやすくなっている。



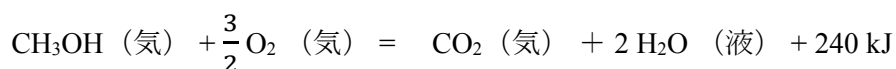
問ソ 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。はじめに酢酸のカルボキシ基の炭素原子と二重結合をしている酸素原子の非共有電子対に水素イオンが結合する。このとき、正電荷は酸素上に書かれるが、二重結合を介して電子が電気陰性度の大きい酸素原子に引き寄せられ炭素原子が正電荷を帯びる。下線を引いたエタノールの酸素原子が生成したエステルに含まれるように進行するので、エステル結合中の酸素原子の一方は酢酸に、他方はエタノールに由来することがわかる。



問タ 高等学校の化学では、物質 1 mol を完全燃焼させたときに発生する反応熱を燃焼熱と書かれている。この問題で扱った炭素、水素、酸素からなる有機化合物では、燃焼生成物が二酸化炭素と水になるように反応式を書く。メタノールの場合にはその反応式は以下のように書ける。



注目している物質であるメタノールの係数が 1 mol となるように書き、物質の状態を追記すると



のようになる。

物質の状態や温度によってその物質のもつエネルギーが異なるので、反応熱も異なってくる。通常は $1.000 \times 10^5 \text{ Pa}$ における状態をもとにした熱量を用い、標準燃焼熱という。とくに $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ のデータがよく調べられている。

問チ 燃焼熱は酸化反応により発生する反応熱なので、酸化される炭素数が多い化合物の方が高くなる。また、同じ炭素数の化合物同士の場合、分子中に酸素含有量の少ない、すなわち酸化度の低い化合物の方が高い燃焼熱を示す傾向がある。

以上、**問シ～ソ**において、みなさんは解答が共有されていることに気がついたでしょう。これはヒントでもあります、それだけではありません。**問シ～ソ**の反応機構の根本は同じでありながら、反応条件によって異なった反応になることを知ってほしいからです。酸素上の非共有電子対を見てください。通常は 2 組あることがわかります。そこに＋性（或いは δ ＋性）をもつものが来ると、この非共有電子対と結合を作ります。電子対を受け取る性質のあるものを、ルイス酸（Lewis Acid）と呼んでいます*。 H^+ と結合すると、酸素上の非共有電子対が使われます。使われるということは、言い換えれば相手に与えるわけですから、酸素原子にとっては電子不足になります。したがって、酸素原子は電子不足になり＋性を帯びることになります。これをオキソニウムイオンと呼んでいます。みなさんは、「酸素が＋？」と思いませんか？ そのとおり、酸素が＋では不安定ですよね。ですから、酸素と結合している他の結合から電子をもらいながら、その結合を切ろうとする性質がオキソニウムイオンにはあります。この場合は、水分子として離れます。この様な反応形式を脱離反応と呼び、切れて離れるものを脱離基（この場合は OH ）と呼びます。この反応を分子内で行ったものが**問シ・ス**であり、分子間で行ったものが、**問セ**です。また、 δ ＋性を帯びた炭素へ反応する場合は求核反応と呼び（**問サ**）、これと脱離反応を組み合わせたものが**問ソ**です。多少難しいかもしれませんが、有機反応の基本はこの組み合わせでほとんどが成り立っています。

*高等学校の化学で中心的に扱われる H^+ のやりとりに基づくものはブレンステッド酸/塩基と呼んでいます。

2

<<解答例>>

問ア Q26 ⑤

問イ Q27 ④

問ウ Q28 ③

問エ Q29 ①

問オ Q30 ①、Q31 ④（順不同）

問カ Q32 ②

問キ Q33 ⑥、Q34 ⑤

問ク Q35 ④

問ケ Q36 ②、Q37 ③

問コ Q38 ②、Q39 ④

問サ Q40 ①

問シ Q41 ③、Q42 ④（順不同）

問ス Q43 ④

問セ Q44 ③

問ソ Q45 ①、Q46 ⑧（順不同）

みなさんは、いろいろな有機化学反応を勉強してきたことと思うが、単純な反応を組み合わせれば、さまざまな有機化合物を作ることが可能である（問題文中でも述べたとおり全合成という）。この問題では、そのような全合成でもよく用いられるディールス・アルダー反応を中心として、医薬品として用いられるプロスタグランジン類の全合成や、複雑な天然有機化合物の生合成について考えてみた。

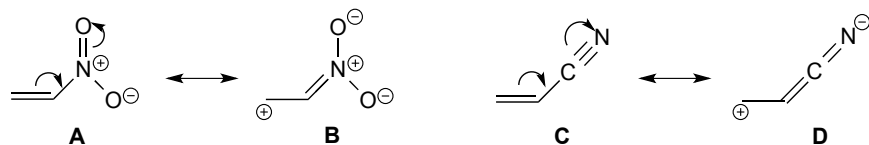
問ア 骨格構造式では、炭素骨格をジグザグの直線で書き、直線の端や角は全て炭素原子を表す。問題の化合物はエステルであり、カルボン酸成分に 4 個、アルコール成分に 4 個の炭素原子があり、示性式で示せば $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ と書ける。

問イ 一つの炭素に 4 個の異なる原子または原子団が結合している場合、その炭素は不斉炭素である。④の化合物はヒドロキシ基が結合している 3 番目の炭素にエチル基 (CH_3CH_2-) が 2 個結合しているから、不斉炭素をもたない。

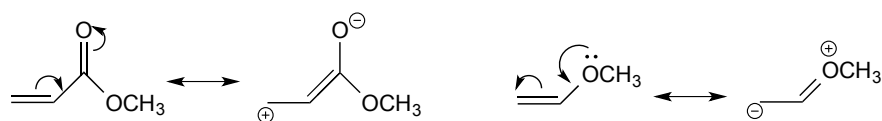
問ウ 共役二重結合とは二つの二重結合が一つの単結合はさんで存在しているものをいう。③の化合物には 2 個の二重結合が存在するが、その間に単結合を二つはさんでいるので、共役二重結合ではない。

問エ ディールス・アルダー反応は 2 個の分子が反応して、1 個の分子が生成する反応であり、反応が進むにしたがい分子数が減っていく。そのため圧力を高くした方が反応の進行に有利である。

問オ 「不飽和結合をもち、その末端に電気陰性度の大きい原子をもつ置換基」にあてはまるのはニトロ基とシアノ基である。これらの置換基が結合すると炭素-炭素二重結合の π 電子が電子吸引性基に移動する効果があり、 π 電子が非局在化する。このことを以下のような共鳴構造式で表す。ニトロ基、シアノ基が結合したエチレンはそれぞれ極限構造式と呼ばれる二つの構造式の中間的な状態として存在するが、極限構造式 **B** や **D** のような電荷が分離したものは不安定なので、実際には極限構造式 **A** や **C** にそれぞれ少し **B** や **D** の寄与があるという状態となる。このような状態を極限構造式の間を両矢印で結んで以下のように表す。このとき、分子の状態はあくまで一つであり、決して **A** と **B**、**C** と **D** の平衡が存在しているわけではないことに注意してほしい。

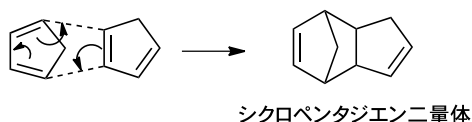


問カ 以下の共鳴構造式で示されるように、エステルカルボニル基 ($-\text{COOCH}_3$) は電子吸引性基として、メトキシ基 ($\text{CH}_3\text{O}-$) は電子供与性基として働く。

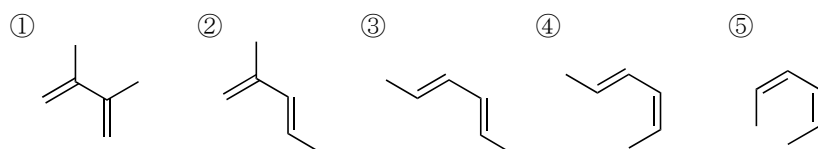


共役ジエンに電子供与性基、親ジエン体に電子求引性基がつくとディールス・アルダー反応が起こりやすくなるので、最も適当なものは②である。

問キ 最も起こしやすいものは⑥。環状になっているために共役ジエンが *s*-シスに固定されている。実際、シクロペンタジエンは非常にディールス・アルダー反応を起こしやすく、シクロペンタジエン同士が室温でも徐々に反応して二量体になる。



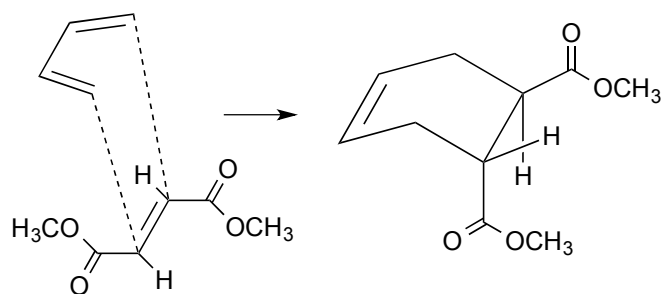
最も起こりにくいものを考える上で、残りの化合物を *s*-シス型に書いてみよう。



この 5 個の化合物を比較すると⑤の両端の炭素（メチル基）同士がとても近いことがわかる。ここでは水素原子を省略しているが、もし水素原子まで書けばメチル基の水素原子同士がぶつかるだろう。そのため、*s*-シス配座になりにくく、ディールス・アルダー反応が起こりにくい。

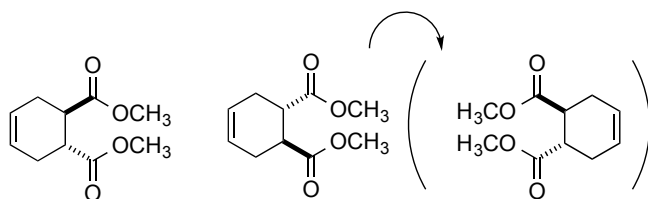
問ク ディールス・アルダー反応の前後で置換基の位置関係は保たれる。炭素-炭素二重結合に関して H_a とトランスの関係にある H_d が、生成物においても H_a とトランスの関係にある。すなわち置換基 Z が H_d である。

問ケ 問題文のエチレンの場合と同様にフマル酸メチルとの反応を考えると、化合物 A の構造は以下のとおりである。生成物においても置換基はトランスの関係になる。

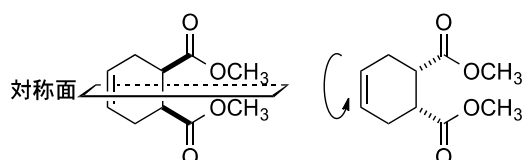


また、マレイン酸メチルを用いれば、置換基同士がシスの関係にある生成物が得られる。

問コ 問ケを考える際に、フマル酸ジメチルを裏返しにして近づいたと考えたとすると、上記の鏡像異性体となる生成物が得られる。表側と裏側では同じ確率で反応が起こるので、鏡像異性体の等量混合物、すなわちラセミ体として生成物が得られる。太線・点線を使って 2 種類の構造式を表すと以下のとおりである。右の構造式を 180 度回転させてみると、両者は鏡像体の関係にあることがわかりやすいだろう。

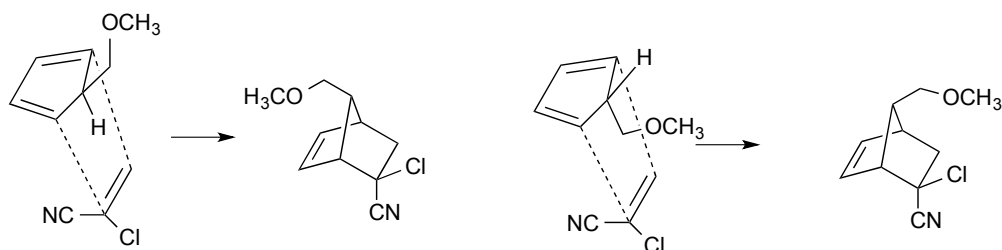


一方、マレイン酸ジメチルとの反応では、どちら側から近づくかによって、以下の二つの「異性体」が生じるかのように思える。しかし、これら二つの「異性体」は実は同じものであり（回転させると重なる）、分子内に対称面をもつメソ体である。

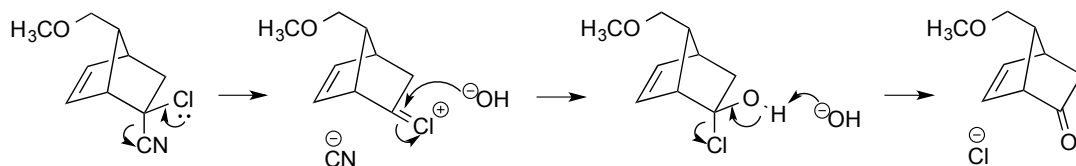


問サ 炭素は10個あるものの、分子内に対称面があるために化学的に区別できない炭素が1組ずつある。したがってシグナルは炭素数の半分、5本しか観測されない。

問シ シクロペンタジエン誘導体が近づく際に、小さな水素原子を親ジエン体に向けて近づく方が有利である。ClとCNが入れ替わっても大きな差はない。



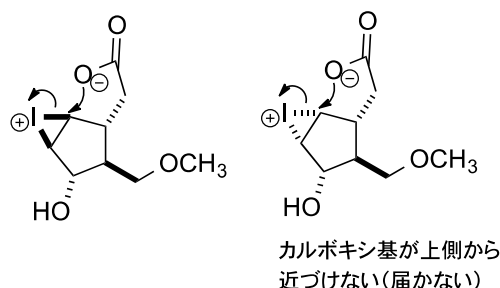
ディールス・アルダー反応の生成物を塩基と水で処理すると、以下のような反応が起こって、ケトンとなる。シアニドイオン (CN^-) も塩化物イオン (Cl^-) もどちらもよい脱離基である。ここで得られたケトンは、形式上、化合物 **2** とケテン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) のディールス・アルダー反応により得られるものであるが、ケテンは不安定であり、自身と反応してすぐに二量体になってしまうため、ケテンの等価体として化合物 **3** を用いている。



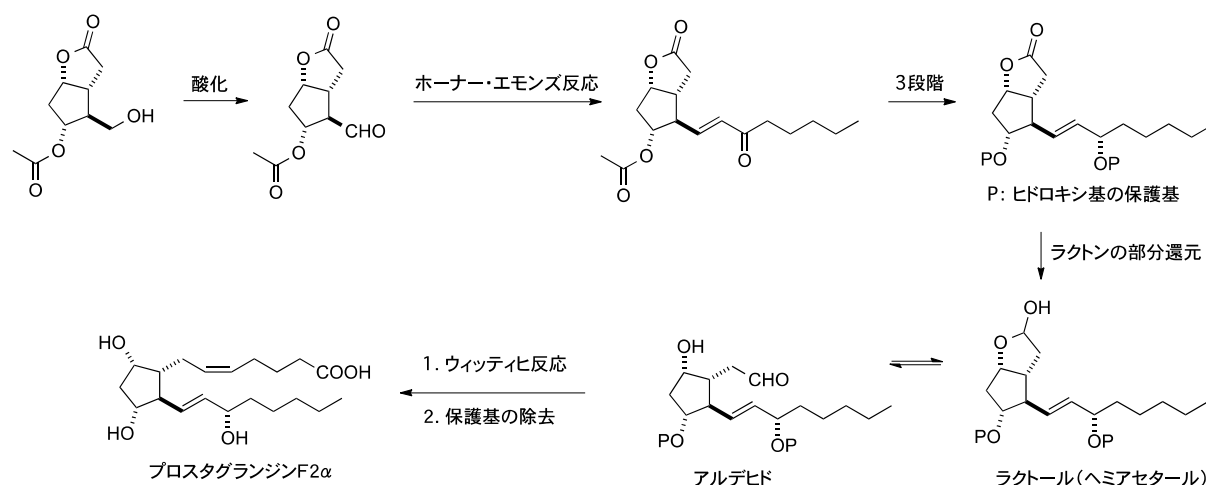
問ス 上記のケトンの構造がわかれば、本文の説明からすぐにより置換基が多い方で転位した④が生成物であると思うが、ケトンの構造がわからなかった人も多いと思う。その場合は、与えられた化合物 **4** から考えるとわかりやすかったかもしれない。

問セ 以下の左図のように5員環の上側にヨウ素が結合した環状ヨードニウムイオン中間体にカルボキシ基が下側から攻撃して分子内で置換反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応) を起こすので③が生成する。以下

の右図のように下側にヨウ素が結合した環状ヨードニウムイオン中間体へは、カルボキシ基が上側から近づけない(届かない)。



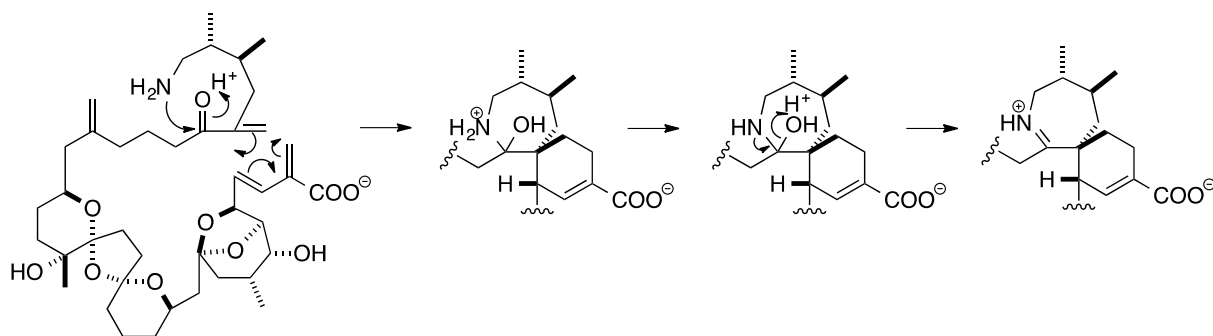
コーリーラクトンからプロスタグランジン F2 α までの変換反応については以下のとおりである。まず、コーリーラクトンのヒドロキシ基を酸化し、得られたアルデヒドに対してホーナー・エモンズ反応により炭素鎖を伸長した。ホーナー・エモンズ反応はアルデヒドと有機リン試薬の反応で、炭素-炭素二重結合を形成するのに広く使われている。3 段階の反応の後、5 員環ラクトンを部分的に還元してラクトール（ヘミアセタール）を得た。ラクトールは開環型のアルデヒドとの平衡になる。これに対して、ウィットティヒ反応を行ってもう一方の炭素鎖を伸長した。ウィットティヒ反応もアルデヒドと有機リン試薬の反応であり、炭素-炭素二重結合の形成に用いられている。反応や条件を選ぶことで、二重結合のシス、トランスを作り分けることができる。最後にヒドロキシ基の保護基を除去すると、目的のプロスタグランジン F2 α が得られた。



なお、ここで紹介した合成はコーリーらの初期の研究であり、目的物質は当初はラセミ体として合成された。薬理作用を示すのは一方の光学活性体だけであり、医薬品として用いられているものは光学活性体である。そのため、合成の途中で望みの光学活性体だけを取り出す操作（光学分割）が行われた。ラセミ体の光学分割による方法では望みの光学活性体を最大でも半分しか得ることができない。後に、望みの光学活性体だけを選択的に得る方法（不斉合成）も報告されている。

問ソ ピンナトキシン A は上村大輔（当時静岡大理→名大理→慶應大理工→神奈川大理）らによってタイラギの近縁種であるイワカワハゴロモガイより発見され、タイラギによる食中毒の原因物質と考えられている。ピンナトキシン A は、以下のような中間体から分子内ディールス・アル

ダー反応が起こって生成したと提唱されている。②の環はアミンとケトンの分子内脱水縮合により生成したと考えられている。なお、ピンナトキシシン A の初の全合成はハーバード大の岸義人らによって達成されているが、提唱されている生合成と類似の分子内ディールス・アルダー反応を鍵反応として用いている。



3

<<解答例>>

問ア Q47 ③、Q48 ④

問イ Q49 ①、Q50 ⑥、Q51 ①、Q52 ⑧（完答）

問ウ Q53 ⑤、Q54 ⑥、Q55 ④、Q56 ⑦、Q57 ③、Q58 ⑧

Q59 ①、Q60 ②、Q61 ①、Q62 ②、Q63 ③、Q64 ①、Q65 ②、Q66 ③、Q67 ④

Q68 ⑩、Q69 ④（完答）

Q70 ⑩、Q71 ⑨（完答）

Q72 ①、Q73 ⑥（完答）

問エ Q74 ②

問オ Q75 ③

問カ Q76 ①、Q77 ①、Q78 ①、Q79 ⑨

問キ Q80 ③

問ク Q81 ①

問ケ Q82 ④

問コ Q83 ③、Q84 ②、Q85 ⑨ または Q83 ③、Q84 ⑨、Q85 ②（完答）

問サ Q86 ③

『光』の研究は紀元前 4 世紀ごろの古代ギリシアの数学者エウクレイデス (Euclid) にまでさかのぼれるほどの古い歴史があります。2015 年は『光と光技術の国際年 (国際光年)』です。光技術の発展は医療、エネルギー、情報通信、天文学などの科学技術から芸術、文化財保存、生活様式に至る幅広い分野の基盤となっており、多くの光科学技術の恩恵なしでは人類の発展はありえません。また人類の光に関する長い研究の中で、1015 年のイブン・アル・ハイサム (Ibn al-Haitham) による研究、1815 年のフレネル (A. J. Fresnel) の光の波動説、1865 年のマクスウェル (J. C. Maxwell) の光伝搬に関する電磁理論、1905 年のアインシュタイン (A. Einstein) の光電効果および 1915 年の一般相対性理論、1965 年のカオ (C. K. Kao) の光ファイバー通信に関する業績など、光科学に関する重要な研究や業績が『5』のつく年に発表されています。このような事実を踏まえ、2015 年が光科学の歴史における一連の重要な画期的な発見・発明を記念する年であると国際連合の 2013 年総会で宣言されたのです。光の研究の重要性は化学においても例外はなく、分子や原子の電磁波との相互作用を利用した幅広い研究が現在も行われ、不可欠な基本技術となっています。そこで国際光年に合わせて今年の化学グランプリでは、物質と電磁波との相互作用に関する問題にチャレンジしていただきました。

物質と電磁波との相互作用を理解するためには『量子力学』と呼ばれる、原子や電子、光子、素粒子などのきわめて微小な対象を扱う学問が必須となります。しかし量子力学は多くの高等数学を駆使する難解な物理学の分野であり、高校生 (大学生にも) には大変難しいので今回は詳細な理論に関しては触れずに物質と電磁波との相互作用に関する研究から得られた事実をもとに問題を作成しています。今回の問題で光と化学とのかかわりに興味をもった受験生がいたら大変うれしく思います。

問ア 電子レンジの開発は、第二次世界大戦中のアメリカで、レーダー (電磁波を対象物に向けて発射し、その反射波を測定することで対象物までの距離や方向を明らかにする装置) 設置の技術者であるスペンサー (P. L. Spencer) が、電磁波の発生装置の作動中に持っていたチョコレートバーが融けていることに気づいたことが始まりとされている。問題文を埋めると以下のとおりである。

『光と物質の相互作用の応用例として『電子レンジ』がよく知られている。電子レンジを使用すると、レンジ内では食材に電磁波の一種であるマイクロ波が照射され、食材に含まれる水がマイクロ波を吸収する。マイクロ波を吸収した水は、吸収した電磁波のエネルギーにより激しく運動することで熱エネルギーへと変換され、結果として食材を温めることになる。』

問イ 波長が 532 nm の光子 1 個のエネルギー e は問題文式(1)から求められる。計算に関しては各数値の単位に気を付けること。

$$e = \frac{6.63 \times 10^{-34} [\text{J s}] \times 3.00 \times 10^8 [\text{m s}^{-1}]}{532 \times 10^{-9} [\text{m}]} = 3.74 \times 10^{-19} [\text{J}]$$

ここでレーザーポインターの出力が 1.0 mW (= 1.0 mJ s⁻¹) であり、10 分間連続で使用しているので 10 分間の光のエネルギー E は 0.60 [J] (= 1.0 × 10⁻³ × 10 × 60) となる。光子の数はレーザーポインターが発した光のエネルギー E を光子 1 個のエネルギー e で割ることで得られる。

$$\frac{E}{e} = \frac{0.60}{3.74 \times 10^{-19}} = 1.6 \times 10^{18}$$

したがって答えは 1.6×10^{18} 個である。

問ウ 問題中の表を埋めるためには、文章中で示した原子内の電子の運動に関する特徴(B)と(C)を利用する。(B)から、 $l=1$ の場合は $m=-1, 0, 1$ 、つまり $-1 \leq m \leq 1$ であることがわかる。同様に $l=2$ の場合は $m=-2, -1, 0, 1, 2$ 、つまり $-2 \leq m \leq 2$ である。(C)から、 $n=2$ 、 $l=0$ の場合は、『2s』であることがわかる。その他についても同様の操作を行う。ある主量子数の原子軌道の総数は、磁気量子数の総数と一致する。例えば $n=2$ 、 $l=0$ の場合は $m=0$ の一種類、 $n=2$ 、 $l=1$ の場合は $m=-1, 0, 1$ の三種類なので、 $n=2$ のときの原子軌道の総数は合計 4 個となる。一般式で表すと、主量子数が n のときの原子軌道の総数は n^2 になる（証明はそれほど難しくないのでぜひチャレンジしてください）。表をすべて埋め、収容可能な電子の最大数を付け加えると以下のとおりである。

n	l	m	原子軌道の 記号	原子軌道の 総数	収容可能な 電子の最大数
1	0	0	1s	1	2
2	0	0	2s	4	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	2p		6
3	0	0	3s	9	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	3p		6
	2	$-2 \leq m \leq 2$	3d		10
4	0	0	4s	16	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	4p		6
	2	$-2 \leq m \leq 2$	4d		10
	3	$-3 \leq m \leq 3$	4f		14

問エ

- ①元素(A)は水素、(B)はヘリウムであり、各原子はそれぞれ電子を 1 個と 2 個もっている。
電子はエネルギーの低い原子軌道から優先的に占有することから、水素もヘリウムも原子軌道は 1s 軌道であることがわかる。したがってこの文は正しい。
- ②元素(C)はマグネシウム (Mg) であることから、元素(C)の陽イオンは Mg^{2+} であり、ネオン (Ne) と同じ電子数となる。Ne は 10 個の電子をもっているので、電子は 1s、2s、2p 軌道を占有可能であり、また各原子軌道で占有可能な電子の最大数になる。したがって最外殻の電子は 2p 軌道であり、2s 軌道ではないため、この文は間違い。
- ③グループ(D)は遷移金属元素であり 10 種類存在する。d 軌道に入ることができる電子の最大数は 10 個であるから、この文は正しい。
- ④元素(E)はクリプトン (Kr) である。Kr は 36 個の電子をもっているので、電子は 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s、4p 軌道を占有可能であり、また各原子軌道で占有可能な電子の最大数になる。したがってこの文は正しい。
- ⑤グループ(F)はランタノイド系列の元素である。選択肢③と同様にランタノイド系列の元素の最外殻電子は 4f 軌道に電子が格納される。ただしランタン (La) の最外殻電子は例

外的に 4f 軌道ではなく 5d 軌道を占有する（これが "一部の例外を除いて" の意味である）。したがってこの文は正しい。

問オ 文章中の選択則に注意しながら判断すればよい。許容遷移は、B、C および D の合計 3 個である。

問カ

Q76 : ICP 原子発光法は先に述べた原子の輝線スペクトルを測定することと同じである。複数の元素が混合した試料であっても各元素の輝線の位置は異なるため、1 回の測定で同時に多種類の元素の検出が可能である。原子吸光法では一つの元素からの輝線を光源として使うので 1 回の測定では複数の元素を特定することはできない。

Q77 : 吸収法の場合は光の吸収量と試料濃度との間の理論式が存在する（Lambert-Beer 則）。しかし Lambert-Beer 則を原子吸光分析法に適用するためには、試料中を通過する光の距離を正確に計測する必要があり、原子吸光分析法では一般的に難しい。そのため実際には原子吸光法では濃度既知の試料に対する光の吸収強度の関係式を実験によって導く必要がある。発光法の場合は発光強度に対する試料濃度の関係性は吸収法における Lambert-Beer 則のような簡単な法則がないため、濃度既知の試料に対する実際の分析に使う条件での発光強度の関係式を実験的に導く必要がある。以上の理由からこの文は正しい。

Q78 : 文章中で述べたように、測定対象以外の光を光検出器に感受させないことが分析精度を向上させるうえで重要である。原子吸光分析法では光源（輝線）以外の光を遮断するために波長分離装置や光学フィルターなどを使用する。したがってこの文は正しい。

Q79 : 酸化物や炭化物などの難解離性物質は原子化の障害となる。一般に高温になるほど物質は原子に分解されやすく、言い換えると難解離性物質は高温条件で原子化するほど生成されにくい。ICP 原子発光法では原子吸光法よりずっと高温条件下で原子化を行うので、難解離性物質が生成されにくい。この文は記述が逆になっているので、正しくない。

問キ 問題中に挙げた各分子を、二原子分子と多原子分子について個別に考える。

まず、 H_2 と CO は二原子分子である。 H_2 は無極性分子であり、 CO は炭素と酸素で電気陰性度が異なるために極性分子である。

多原子分子については、まず CO_2 の場合、炭素と酸素で電気陰性度が異なるため $\text{C}=\text{O}$ 結合間では極性をもっている。 $\text{C}=\text{O}$ 結合は 2 個存在するが、分子が $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ という直線型の構造となっているため、二つの $\text{C}=\text{O}$ 結合の極性は互いに方向が逆で打ち消しあうため分子全体として極性をもたない（数学のベクトルで考えてほしい）。したがって CO_2 は無極性分子である。 CH_4 の場合、炭素と水素で電気陰性度は異なるが、4 個の水素を頂点として正四面体構造であり、 $\text{C}-\text{H}$ 結合の極性がすべて打ち消しあうため、 CH_4 は無極性分子である。なお、炭素と水素の電気陰性度の差は小さいので、飽和炭化水素の極性は CH_4 に限らず小さい。

H_2O は酸素と水素で電気陰性度が大きく異なるため $\text{O}-\text{H}$ 結合は強い極性をもっており、共有結合の電子対は酸素側に偏って存在している。 $\text{O}-\text{H}$ 結合は 2 個存在し、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ が V 字型の構造となっているため、互いが打ち消されず分子全体としても極性をもっている。したがって H_2O は極性分子である。同じ理由で NH_3 も窒素と水素で電気陰性度が異なり、窒素原子と水素原子が頂点とした三角錐の構造をしているため極性分子となる。

最終的に極性分子は CO 、 H_2O 、 NH_3 の 3 種類である。

問ク CO_2 と H_2O の各振動モードの遷移を判定するうえで、文章中の以下の2点に注意してほしい。

(i) 振動遷移は振動運動の前後で分子の極性の大きさが変化しなければならない

(ii) 極性をもつ二原子分子は振動遷移が観測される。

(ii)について詳しく考えてみる。二原子分子の振動モードは原子間の伸縮運動のみである。極性をもつ二原子分子は実際に振動遷移が観測されることと条件(i)から、原子間の伸縮運動の前後で分子の極性の大きさは変化することを示している。多原子分子に関しても同様に、伸縮振動により各原子間の結合の極性の大きさが変化すると考えられる。以上を踏まえて伸縮振動について検討する。

CO_2 の2種類の伸縮振動では $\text{C}=\text{O}$ 結合間での伸縮振動により振動運動の前後で極性の大きさが変化する。ただし対称伸縮振動では極性の大きさは変化するが、振動運動後も $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ が直線の構造であり、二つの $\text{C}=\text{O}$ 結合の長さは同じになっているため、それぞれの結合の極性は常に互いに打ち消しあう。したがって対称伸縮振動が起こっても分子は極性をもたないままである。一方、逆対称伸縮振動では、 $\text{C}=\text{O}$ 結合の一方で炭素原子と酸素原子が近づくと、もう一方の $\text{C}=\text{O}$ 結合では原子間が離れるため、二つの $\text{C}=\text{O}$ 結合の極性の大きさは等しくならない（極性をもつ二原子分子での振動遷移を思い出してほしい）。したがって $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ が直線の構造であっても極性を互いに打ち消しあうことができず、分子全体として極性をもつことになる。よって逆対称伸縮振動では振動の前後で極性の大きさが変化する。以上の検討から CO_2 では対称伸縮振動は振動遷移が観測されない。

H_2O の2種類の伸縮振動について、逆対称伸縮振動については、 CO_2 の場合と同様であり、振動運動の前後で分子の極性の大きさは変化する。対称伸縮振動では、 $\text{O}-\text{H}$ 結合間が伸びるため、振動前より結合の極性は変化する。問キで述べたように、振動運動後も分子全体では極性をもっているが、極性の大きさは変化する。以上の検討により H_2O の2種類の伸縮振動によって分子の極性の大きさは変化する。

変角振動の場合は分子の構造を大きく変化させると理解しやすい。変角振動により直線分子はV字型に、V字型の分子は直線に変形すると考えればよい。 CO_2 の場合はV字型になると、問キで述べた H_2O が極性をもつ理由が適用できるため、極性が生じる。逆に H_2O が直線型になる場合は問キで述べた CO_2 が極性をもたない理由が適用できるため、極性がなくなる。いずれの場合も変角振動によって分子の極性の大きさが変化したことを示している。

以上の検討から、振動遷移が観測されない振動モードは CO_2 の対称伸縮振動のみであることがわかる。

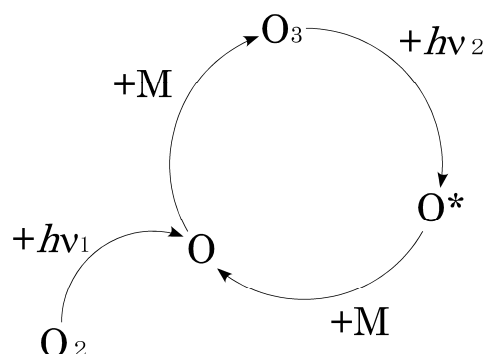
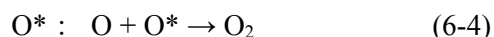
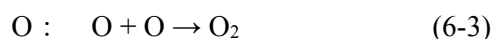
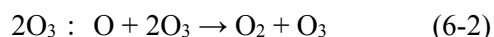
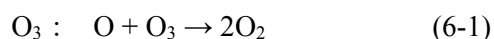
問ケ CO_2 濃度が長期的に増加傾向にあるのは、『① 工業活動』による CO_2 排出量の増加が主な原因である。この増加とは別におよそ1年周期で CO_2 濃度が変動している。選択肢中で1年周期の変化と考えられるのは、『④ 植物の活動』だけである。 CO_2 濃度の周期的な変動の原因は、植物の活動が夏季に活発となり、 CO_2 の吸収量が増加するのに対して、冬季では植物の活性が低下し、また落葉する植物もあるため CO_2 の吸収量が低下するためと考えられている。

問題で使用したマウナロア観測所の観測データはアメリカ海洋大気庁のホームページ (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>) に公開されている。問題文中にもあるように、マウナロア観測所以外の地域でも CO_2 濃度の変動は、大きさは異なるものの同様の傾向が観

測されている。各緯度における CO_2 濃度の観測結果は各研究機関で公表されており、例えば気象庁のホームページ (http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/tour/tour_a2.html) にも掲載されているのでぜひ閲覧してみてください。

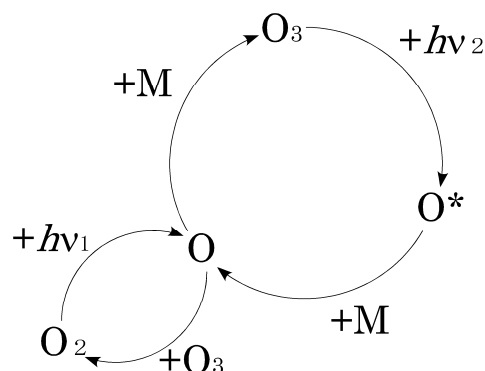
問コ 問題文の反応(2)～(5)の模式図を描くとわかりやすい。下図から酸素分子 O_2 の光解離を発端として、電子基底状態の酸素原子 O 、電子励起状態の酸素原子 O^* 、オゾン O_3 が生成と消失を繰り返している様子がわかる。2種類の酸素原子とオゾンは奇数の酸素原子をもっていることから、奇数個の酸素原子をもつ物質 (O , O^* , O_3) 間で生成と消失を繰り返しているとみなすこともできる。

この一連の反応を停止させるためには、奇数個の酸素原子をもつ物質同士が反応し、模式図中の円形に沿った反応経路から外れるようにすればよいことがわかる。(6)の反応式では O がすでに記載されているので、反応相手としては O_3 、 2O_3 、 O^* 、 O が考えられる。各反応式は以下のとおりとなる。



上記の反応式のうち反応 (6-2) は O_3 が残るため適切ではない。また反応 (6-4) では O^* がもつ余分なエネルギーを取り去る第三体が存在しないため、生成された O_2 は直ちに酸素原子へと解離してしまう。残りの二つの反応はいずれも O との衝突が必要であることから、濃度の高い物質との反応の方が衝突の起こる確率が高く、より効率的に反応系を停止させることができると考えられる。オゾン層内では O_3 が O や O^* と比較して圧倒的に濃度が高いことから、反応(6-1)が主な反応として考えられる。

(2)～(6) で示した一連のオゾンの生成と消失の反応系は『チャップマン (S. Chapman) 機構』と呼ばれており、成層圏オゾン層のオゾン濃度に対する高度分布を説明する反応機構として知られている。チャップマン機構の模式図は右図のとおりである。実際の成層圏では、水蒸気や窒素酸化物、ハロカーボン類、エアロゾルなどによりオゾン層の消失反応過程が追加されるため、反応系はより複雑になっている。



問サ 選択肢の①と②について、 H_2 や Cl_2 は無極性分子であり振動回転遷移は観測されないことから除外できる。⑤については HCl の電子遷移の波長である 227 nm を波数単位に変換すると、およそ 44000 cm^{-1} であり、振動回転遷移が観測される領域外であることがすぐに判明するため除外できる。

③と④について、力の定数 k と赤外吸収の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ の関係式(7)を用いて検討する。この検討では各元素の同位体の質量や中心波長の値について、厳密な数値を使用しなくても質量数や図4からおおよそその中心波数の値を読み取るなどの、概算値を用いただけでも判断することは可能である。

2原子分子ABについて、原子Bの同位体をbとした場合の二つの分子ABとAbについて考える。力の定数は同位体の影響を受けないことから、分子ABとAbの力の定数は同じである。それぞれの分子の振動回転遷移の中心波数を $\tilde{\nu}_0(\text{AB})$ と $\tilde{\nu}_0(\text{Ab})$ とおくと、式(7)より以下の関係式が得られる。

$$k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \{2\pi c \tilde{\nu}_0(\text{AB})\}^2 = \frac{m_A m_b}{m_A + m_b} \{2\pi c \tilde{\nu}_0(\text{Ab})\}^2$$

整理すると以下の式が得られる。

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{Ab})}{\tilde{\nu}_0(\text{AB})} = \sqrt{\left(\frac{m_A + m_b}{m_A + m_B}\right) \times \frac{m_B}{m_b}} \quad (\text{a})$$

この式の中では質量はすべて比の形で出てくるので、質量の単位は何を使っても問題ない。そこで、各同位体の相対質量の近似値として質量数を用いることにする。塩素と水素の各同位体の質量数を使って以下の二通りについて検証してみよう。

(i) 原子Aが塩素、原子Bが水素の場合（選択肢④に相当）

塩素には質量数35と37の同位体が存在する。 $m_A = 35$ の場合について、 $m_B = 1$ 、 $m_b = 2$ として考えてみよう。式(a)に代入すると、

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{DCl})}{\tilde{\nu}_0(\text{HCl})} = \sqrt{\left(\frac{35+2}{35+1}\right) \times \frac{1}{2}} = 0.717$$

なお $m_A = 37$ 、 $m_B = 1$ 、 $m_b = 2$ とした場合には、中心波数の比は0.716となり、中心波数の比はほぼ同じであることがわかる（各自で計算して確認してみよう）。したがって、HClとDClは、 $\tilde{\nu}_0$ の値がかなり異なり、その程度はClの質量数の違いにはほとんど影響されない。

(ii) 原子Aが水素、原子Bが塩素の場合（選択肢③に相当）

水素はほとんどが質量数1なので、 $m_A = 1$ 、 $m_B = 35$ 、 $m_b = 37$ とすることができる。式(a)に代入すると、

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{H}^{37}\text{Cl})}{\tilde{\nu}_0(\text{H}^{35}\text{Cl})} = \sqrt{\left(\frac{1+37}{1+35}\right) \times \frac{35}{37}} = 0.999$$

なお、 $m_A = 2$ 、 $m_B = 35$ 、 $m_b = 37$ とした場合も、中心波数の比は0.999となり、ほぼ一致する（こちらも各自で計算して確認してみよう）。したがって、 H^{35}Cl と H^{37}Cl では水素の質量数によらず $\tilde{\nu}_0$ の値は非常に近く、ごくわずかしきかわらない。

以上の計算により振動回転遷移の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ は同位体によって値が変化することがわかる。このような値の変化を『同位体効果』という。

以上の計算を実際のスペクトルに当てはめてみよう。 H^{35}Cl の振動回転遷移の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ を図の太い矢印の位置（およそ 2885 cm^{-1} ）とすると、 D^{35}Cl の $\tilde{\nu}_0$ は 2068 cm^{-1} と概算される。つまり、 D^{35}Cl のスペクトルはこの図の横軸の範囲には入ってこないはずである。同様に、矢印の位置を D^{35}Cl の中心波数と考えると、 H^{35}Cl はこの図に入っていない。 H^{37}Cl と D^{37}Cl で

考えても同様である。一方、 H^{35}Cl と H^{37}Cl では $\tilde{\nu}_0$ のずれは 0.1% ほどなので、 2885 cm^{-1} に対しては $2\sim3\text{ cm}^{-1}$ 程度と見積もることができる。この差は図 4（下）の拡大図から読み取れる強弱のピーク間の差とほぼ一致している。以上の考察から塩素の同位体効果によって H^{35}Cl と H^{37}Cl の振動回転遷移がごくわずかにずれた波数で観測されるためと考えるのが適切である。

スペクトルの赤外線透過率は塩素の同位体の存在比に対応している。 ^{35}Cl と ^{37}Cl の存在比は 75.8%と 24.2%であり、スペクトルの赤外線吸収強度の比もこの比率に対応している。なお、ヒント(A)で述べた臭化水素 (HBr) のスペクトルは、Br の 2 種類の同位体、 ^{79}Br と ^{81}Br が、50.7%と 49.3%とほぼ 1:1 の存在比であることから H^{79}Br と H^{81}Br の振動回転遷移が同じ吸収強度で近接して観測されることによる。一方、フッ化水素 (HF) では、 ^{19}F がほぼ 100% で存在するため、このような同位体効果は観測されない。

光のエネルギーは式(1)より、光の周波数に比例し波長に反比例する。光のエネルギーの大きさを捉えやすくするために、赤外線から紫外線の領域で観測されるスペクトルでは、横軸を波長の逆数である波数で表すことがある。特に赤外線の領域ではスペクトルの横軸に波数（単位は cm^{-1} ）を使用することが長く習慣となっており、問サで示した HCl の振動回転スペクトルでは横軸の単位を波数とした。なお、マイクロ波の領域で測定されるスペクトルでは横軸にマイクロ波の周波数（単位は Hz ）で表し、また可視光より波長の短い領域では波長（単位は nm など）を横軸に取ることも多い。

4

<<解答例>>

- 問ア Q87 ⑥、Q88 ②、Q89 ①
- 問イ Q90 ⑤
- 問ウ Q91 ①
- 問エ Q92 ①、Q93 ②、Q94 ⑦または⑧（完答）
- 問オ Q95 ⑦、Q96 ④または⑤（完答）
- 問カ Q97 ⑦、Q98 ⑨、Q99 ②または③（完答）
- 問キ Q100 ②
- 問ク Q101 ②
- 問ケ Q103 ①、Q103 ①、Q104 ⑤（完答）
- 問コ Q105 ④、Q106 ①、Q107 ④（完答）
Q108 ⑦、Q109 ③、Q110 ②（完答）
- 問サ Q111 ⑤
- 問シ Q112 ③、Q113 ④（完答）
- 問ス Q114 ①、Q115 ⑤
- 問セ Q116 ⑨、Q117 ⑦、Q118 ⑧（完答）
- 問ソ Q119 ⑦、Q120 ②、Q121 ⑩（完答）
- 問タ Q122 ①、Q123 ⑤、Q124 ⑧（完答）
- 問チ Q125 ②、Q126 ⑤、Q127 ⑦または⑧（完答）

周期表に並んだ 100 種類あまりの原子同士が作るさまざまな結合は、その結果できあがる化合物の性質に直結する。また金属やイオンからなる固体では、そこに含まれる原子の配列を把握することが、その固体の性質や機能を理解する上で極めて重要である。本問では、まず、原子が規則正しく配列した金属結晶やイオン結晶の構造を、原子やイオンを剛体球として考えるというモデルに基づいて考えてみた。このような、一見単純に過ぎると思われるモデルを用いた考察によって、固体の密度などの基礎的な物性がすっきりと理解できる。さらにはこのモデルが、われわれの身近にあるリチウムイオン二次電池に代表されるような、さまざまな固体材料の性質や機能を説明するための有効な出発点となることを味わってほしい。

問ア 正負の電荷をもつイオンを互いに結びつけているのはイオン結合である。同一元素で構成される二原子分子（等核二原子分子と呼ばれる）の原子同士を結びつけているのは共有結合である。自由電子を媒介とした陽イオン間の結合は金属に見られ、金属結合と呼ばれる。

他の選択肢についても以下に解説を加える。「配位結合」では、結合を形成する二つの原子の一方から電子対が供与され、錯イオン中の金属イオンと配位子との間に見られる。「二重結合」は、4 個の結合電子（二つの電子対）が関与する二つの原子の間の結合である。最も一般的な二重結合は二つの炭素原子間のもので、エチレン（ C_2H_4 ）などの不飽和炭化水素類に見られる。「水素結合」とは、電気陰性度が大きな原子（酸素や窒素）に共有結合で結びついた水素原子と、近傍に位置する別の電気陰性度の大きな原子の孤立電子対との間の相互作用を指す。水素結合は、身近なところでは液体や固体状態の水分子の間に働き、水は水素結合のおかげで、分子量が同程度の分子と比べて融点、沸点が高いのである。

問イ 問題文中の図 1 に示す単位格子の一边の長さを d とすると、それぞれの原子から $\frac{\sqrt{2}}{2}d$ の距離に最近接の原子があることがわかるだろう。例えば、単位格子のある面に着目すると、面の中央（面心）にある原子の周りには 4 個の最近接原子が存在する。この面に直交する二つの面の上にも同じように 4 個の最近接原子が存在するので、合計 12 個の最近接原子が存在することになる。

問ウ 図 1 に示す単位格子を構成する原子のうち、頂点にある原子は 8 個の単位格子に共有され、面の中心にある原子は 2 個の単位格子に共有されることに注意する。したがって、単位格子内に含まれる原子の数は、

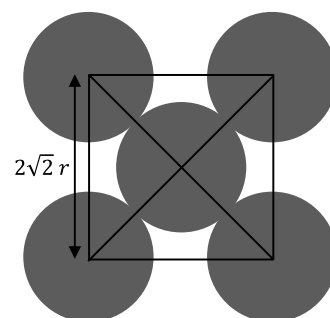
$$\text{頂点にある原子の数} \times \frac{1}{8} + \text{面内にある原子の数} \times \frac{1}{2} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 個}$$

である。

問エ 右図は、銅の単位格子の面を、銅原子の実際の大きさ（灰色の丸）を考慮して描いたものである。銅原子の半径を r とすると、正方形の一边は $2\sqrt{2}r$ である。したがって、銅の原子半径は、

$$0.361 \div 2\sqrt{2} = 0.128 \text{ nm}$$

である。



問オ 問ウでみたように、図 1 に示す単位格子内には原子が 4 個存在する。したがって、原子が占める空間の割合は、

$$4 \times \frac{4\pi r^3}{3} \div (2\sqrt{2}r)^3 = 0.74 \quad (74\%)$$

問力 図 2 に示す単位格子を構成する原子のうち、頂点にある原子は 8 個の単位格子に共有され、体心（単位格子の中心）にある原子はその 1 個の単位格子のみに含まれることに注意する。したがって、単位格子内に含まれる原子の数は、

$$\text{頂点にある原子の数} \times \frac{1}{8} + \text{体心にある原子の数} \times 1 = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ 個}$$

である。

鉄の密度は（単位格子に含まれる鉄の質量）÷（単位格子の体積）なので、

$$\{2 \times 55.8 \div (6.02 \times 10^{23})\} \div (0.286 \times 10^{-7}) = 7.92 \text{ g cm}^{-3}$$

問キ 同じ元素からできているが、結晶構造や結合様式が異なる単体同士を同素体と呼ぶ。例えば、炭素の同素体にはダイヤモンドとグラファイトがあり、前者は電気を通さない絶縁体であるが、後者はこの後の設問でもとりあげるように電気をよく通す。なお、同位体は、原子番号が同じだが中性子数が異なる、すなわち質量数が異なる原子の関係を指す。例えば、質量数 1 の水素原子の同位体には、質量数 2 の重水素、質量数 3 の三重水素がある。

問ク 金属の格子定数は、温度や構造変化（相転移と呼ぶ）により変化する。

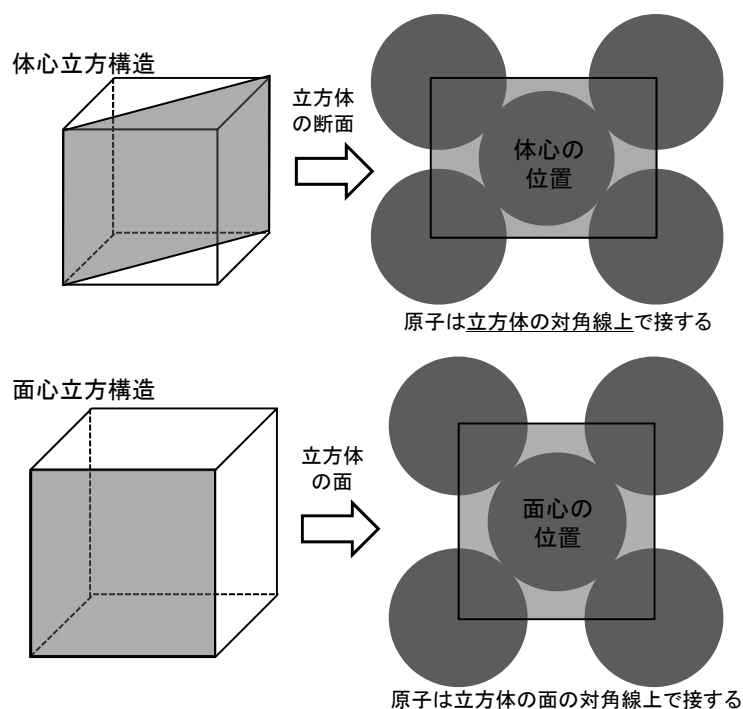
結晶中の金属原子は規則的に配列しているが、その位置で静止しているのではなく、その周囲で振動している。この振動は温度が上昇するにつれて激しくなるので、格子定数もそれに伴って大きくなる。したがって、選択肢④、⑤、⑥は間違いである。

相転移の前後では、格子定数が大きく変化する。例えば、鉄が 912℃ で体心立方構造から面心立方構造へと相転移する際に原子半径（ r ）は変わらないとすると、

格子定数 d は $\frac{4r}{\sqrt{3}} \approx 2.30r$ から

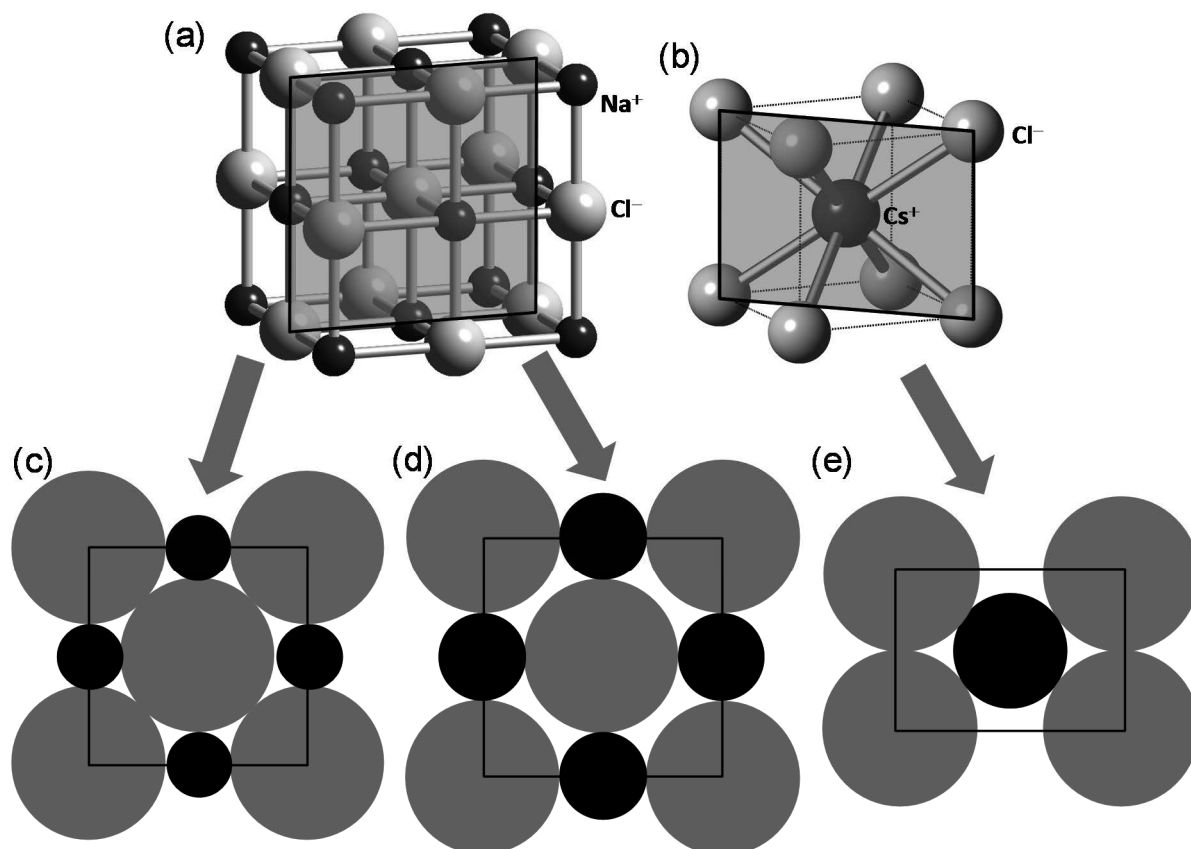
$\frac{4r}{\sqrt{2}} \approx 2.83r$ へと増加する（右図参照）。

したがって、鉄の格子定数は 912℃ で増加、1394℃ で減少すると考えられるので、正解は②である。



問ケ 図3より、NaClの単位格子では、陽イオンと陰イオンが辺の上で接することがみとれる。したがって、 Na^+ のイオン半径は、 $(0.564 - 0.167 \times 2) \div 2 = 0.115 \text{ nm}$ である。

問コ 下図で、塩化ナトリウム型の構造(a)で陰イオン同士が接する場合の単位格子（立方体）の断面を(c)に、塩化セシウム型の構造(b)で陰イオン同士が接する場合の単位格子の断面を(e)に示す。(c)～(e)で黒丸は陽イオンを、灰色の丸は陰イオンを表す。



(c)について、 $\sqrt{2} \times 2(r^+ + R^-) = 4R^-$ が成立し、これを整理すると $\frac{r^+}{R^-} = 0.414$ である。これよ

りも r^+ が大きい、すなわち $\frac{r^+}{R^-} > 0.414$ である場合、(d)のように陽イオンと陰イオンは接するが陰イオン同士は離れるので、構造は安定である。このとき、一つの陽（陰）イオンの最近接の陰（陽）イオンの個数は6個（配位数6と呼ぶ）である。

さらに r^+ が大きくなると、それぞれのイオンがより多くの異符号のイオンと接することが可能になり、配位数8の塩化セシウム型の構造(b)（断面は(e)）をとる。このとき、 $\sqrt{3} \times 2R^- = 2(r^+ + R^-)$ が成立し、これを整理すると $\frac{r^+}{R^-} = 0.732$ である。

問サ 塩化ナトリウム型構造において、 $\frac{r^+}{R^-} < 0.414$ であったとすると、陰イオンと陽イオンが接することができないのに陰イオン同士が接してしまうので、構造は不安定になる。した

がって、 $\frac{r^+}{R^-} > 0.414$ である必要がある。 $\frac{r^+}{R^-}$ が 0.732 に達すると、配位数の大きい塩化セシ

ウム型の方が安定である。以上の考察より、 $0.414 < \frac{r^+}{R^-} < 0.732$ となることがわかる。

問シ Li^+ が正極から出入りするとき、全体としての電荷を中性に保つために電子の授受が行われるが、 Li^+ は電子の授受には関係しないためコバルトが酸化還元を受ける。すなわち、 LiCoO_2 から Li^+ が出ていく充電時には電子 e^- も失われ、 Co^{3+} が Co^{4+} に酸化される。最初に 1 あった Li^+ のうち x が出ていくとすると、化合物全体の平均組成は $\text{Li}:\text{Co}:\text{O} = (1-x):1:2$ となる。このような物質では $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (ただし $0 < x \leq 1$) のように各元素の構成比を小数で表現することがある。このように簡単な整数の構成比をもたない固体物質は、現実には非常に多い。この後出てくる $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ も同様である。

問ス それぞれの電極が、 Li^+ を収容するために提供する場所（サイト）の数を問う問題である。問題文式(4)より、 LiCoO_2 では CoO_2 に対して一つの Li^+ のサイトが提供される。また、問題文式(5)より、グラファイト（C）の場合では、 C_6 に対して一つの Li^+ のサイトが提供される。

問セ 正極では、1 mol の LiCoO_2 に対して最大で 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。 LiCoO_2 の式量は $6.94 + 58.9 + 16.0 \times 2 = 97.84$ だから、97.8 g に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。

問ソ 一方、負極では、6 mol のグラファイト（C）に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。すなわち、 $12.0 \times 6 = 72.0$ g のグラファイトに対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。

問タ 1 mol の Li^+ を吸蔵・放出する、すなわち 1 mol の電子の反応に必要な正負極合計質量は、問セおよび問ソより、 $97.8 + 72.0 = 169.8 \approx 170$ g である。電子 1 mol は、ファラデー定数より $9.65 \times 10^4 \text{ C} = 9.65 \times 10^4 \text{ A s} = \frac{9.65 \times 10^4}{60 \times 60} \text{ A h} = 26.8 \text{ A h}$ の電気量に相当する。したがっ

て、理論容量は、 $26.8 \text{ A h} \div 0.170 \text{ kg} = 158 \text{ A h kg}^{-1}$ と求められる。

電池の貯蔵エネルギーは、正極－負極間に生じる電位差（起電力）と理論容量の積で表される。リチウムイオン電池の標準起電力は 3.8 V であるので、貯蔵エネルギーは $3.8 \text{ V} \times 158 \text{ A h kg}^{-1} = 600 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。

以上は理想的に反応が起こる場合の、いわば極限値の計算であった。しかし、実際の正極ではすべての Li を吸蔵・放出に用いることができないわけではない。 LiCoO_2 から Li が半分抜け $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ になると、相転移を起こして充放電に不適当な構造に変化してしまう。そのため、現実に使われている電池では $0 < x < 0.5$ の範囲で充放電を繰り返すことにより安定したサイクル特性を得ている。また、Co は埋蔵量が少なく高価であるため、他の遷移金属元素で置換して低コスト化と高エネルギー密度と優れたサイクル特性を実現させるための研究も盛んに行われている。

問チ 負極材料にケイ素を用いた場合は、1 mol のケイ素 (Si) に対して 4.4 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。すなわち $\frac{28.1}{4.4} = 6.39$ g のケイ素に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。したがって、1 mol の電子の反応に必要な正負極合計重量は、 $97.8 + 6.39 = 104.19 \approx 104$ g である。

問タと同様に理論容量を計算すると、 $26.8 \text{ A h} \div 0.104 \text{ kg} = 258 \text{ A h kg}^{-1}$ と求められ、グラファイトと比べて理論容量が大きいことがわかる。

負極材料については、現在のグラファイト電極は理論容量にほぼ達しており、これ以上の向上は難しい。本問で取り上げたケイ素電極以外にも、カーボンナノチューブのチューブ内で Li を吸蔵・放出させるなど、より大容量の電池の実現を目指して多くの研究がなされている。

最後にリチウム資源についても触れておく。リチウムは地圏、水圏に比較的豊富に存在する資源といわれているが、生産地域の偏り、政情や気候の影響により、生産に参入する企業が多くなかったことから生産量が不安定であるという課題があった。近年では、日本企業がアルゼンチンの塩湖での生産を開始したことが大きな話題となった。今後も、リチウム生産量の増大が求められる一方、生産地域に偏りのないマグネシウムによる代替といった研究開発も重要な課題となっている。

