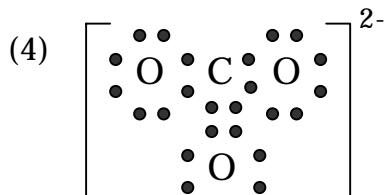
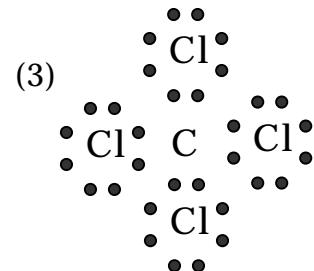
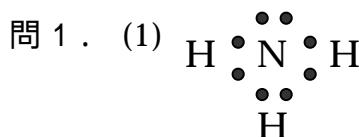


全国高校化学グランプリ 2003

一次選考問題 解答例と解説

1

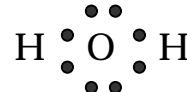
<< 解答例 >>



問 2 . (1) (オ) (2) (ア) (3) (ク) (4) (工)

問 3 .

(1) 水の電子式は右の図のようになり，中心の酸素原子の周りに電子対が4対ある。「電子対反発則」から考えて，電子対は正四面体の頂点方向に広がることから，H₂O分子の形（分子を構成する3個の原子配列を結んだ概形）はV字形になると説明できる。このときに考えられる HOH が 109.5 度である。しかし，共有電子対どうしの反発は非共有電子対どうしの反発よりも小さいために，HOH は「電子対反発則」で予想した値よりもやや小さくなる。



(2) (イ)

問 4 .

(1) シクロヘキサンの各炭素原子の周りには，共有電子対が4対あるので，「電子対反発則」から考えると電子対は正四面体の頂点方向に広がることになる。炭素原子どうしのなす角度は 120 度（正六角形の1つの角の大きさ）よりも小さく，図 4 のような分子の構造をとることができないから。

(2) 図 6 の方が安定である：図 5 では水素原子が空間的に接近している所があるため，その部分で反発力が働き，不安定になるから。

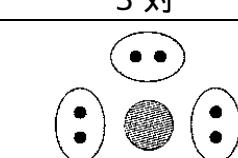
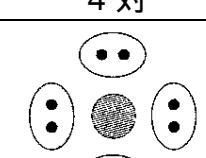
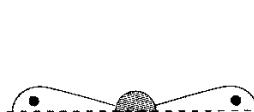
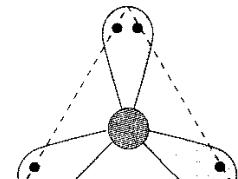
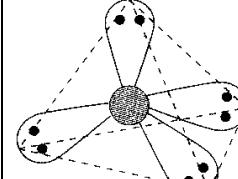
<< 解説 >>

電子式や構造式だけを見ると，全ての分子が平面的であるかのように思える

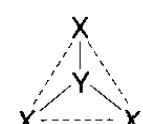
が、電子式や構造式は実際の立体構造を表したものではない。実際の分子の形は、どのような要素によって決まっているのであろうか？また、分子の形を予想することは可能なのであろうか？

分子の形を決定している主な要因は、電子対どうしの反発であると考えられている。電子は負電荷をもち、同種電荷間には反発力がはたらく。この反発力のために、電子対どうしはできるだけ離れて存在しようとして、その結果が分子の形に反映されるといえる。逆に、電子対間の反発を考えることによって、分子の形をある程度予想できる。この考え方を VSEPR（原子価殻電子対反発則）とよばれている。

分子の形を予測する VSEPR の考え方は極めて簡単で理解しやすい。それは電子式によって表される中心原子周辺の電子対の数によって、その立体的な配置が極めて簡単なパターンで表されるからである。主なものを以下に示す。

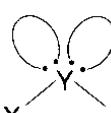
電子対の数	2 対	3 対	4 対
電子式			
実際の立体的な配置	 直線形	 正三角形	 正四面体

非共有電子対には原子が結合していないので、実際の分子の形は共有電子対の向きだけで考えることになる。問1の(2)のように電子対が2組であれば、 $X - Y - X$ のように「直線形」となり、問1の(4)のように電子対が3組であれ

ば、 のように「正三角形」となる。電子対が4組の場合には、共有

電子対の数によって



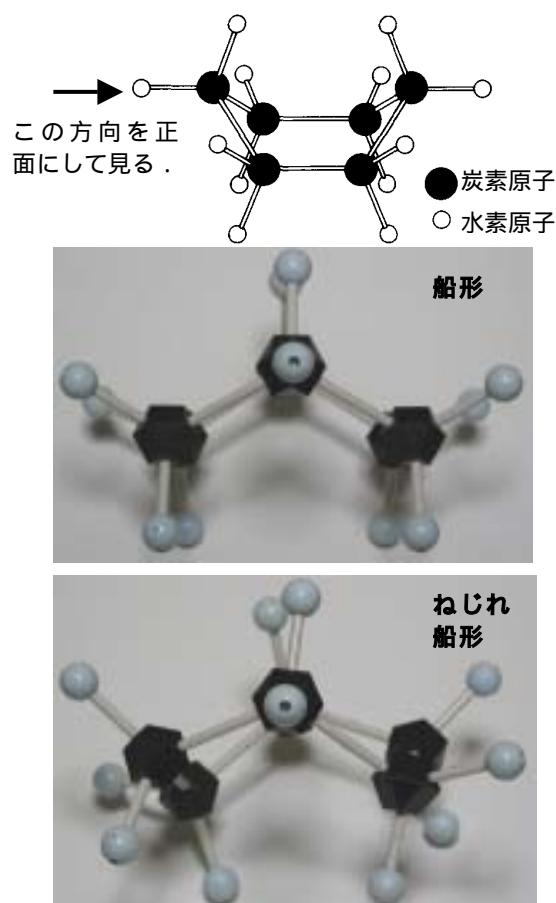
(三角錐形：問1の(1))， (V字形：問2の H_2O 分子の形) の3つのパターンが考えられる。

残念ながら、VSEPR による分子の形の予測には限界がある。「二重結合や三

重結合の電子対を一対の電子対とみなすことや、「共有電子対」と「非共有電子対」を対等に考えていることなどがその理由である。実際の分子の形は、非共有電子対の方が共有電子対よりも広い空間を占めるので電子対どうしの反発は、共有電子対どうし < 共有電子対と非共有電子対 < 非共有電子対どうしの順に大きくなること（問3）や、中心原子周辺の電子対の影響だけでなく、分子全体から見た場合の原子配置の影響を考慮しなくてはならないこと（問4）などから、VSEPRでの予想と若干異なることが現在ではわかっている。しかし、電子式や構造式では理解できない「分子の立体的な構造」が簡単に予想できるVSEPRを、ぜひ高校生にも紹介しておきたいという思いから、この問題を出題した。

ところで、問4で紹介したシクロヘキサンの図5は「船形」、図6は「椅子形」とよばれている。解答例で、「椅子形」が安定である理由は紹介したが、その安定性は皆さんの想像以上に大きく、常温では99%以上が「椅子形」で存在しているのである。また、今回の図5で紹介した「船形」は、常温ではほとんど存在する可能性が小さく、船形が少しねじれた状態の「ねじれ船形」とよばれる形の方が存在しやすいと考えられている。「船形」は、右の写真のように の方向から見たときに水素原子と炭素原子が完全に重なって見え、これは炭素原子と水素原子が最も接近していることを表している。従って、電子対の反発が極めて大きくなるため、右下の図のようにごくわずかだけ「船形」がねじれたような分子の形をとることになるのである。このようなシクロヘキサンの分子の形を「ねじれ船形」と呼んで、「船形」と区別することがある。

このように、単結合の自由回転によって生じる原子配置の違いを立体配座（コンホメーション）という。シクロヘキサンの「椅子形」「船形」とは、厳密には立体配座の違いによる配座異性体であり、幾何異性体や光学異性体を含んだ立体異性体には含めないこともある。

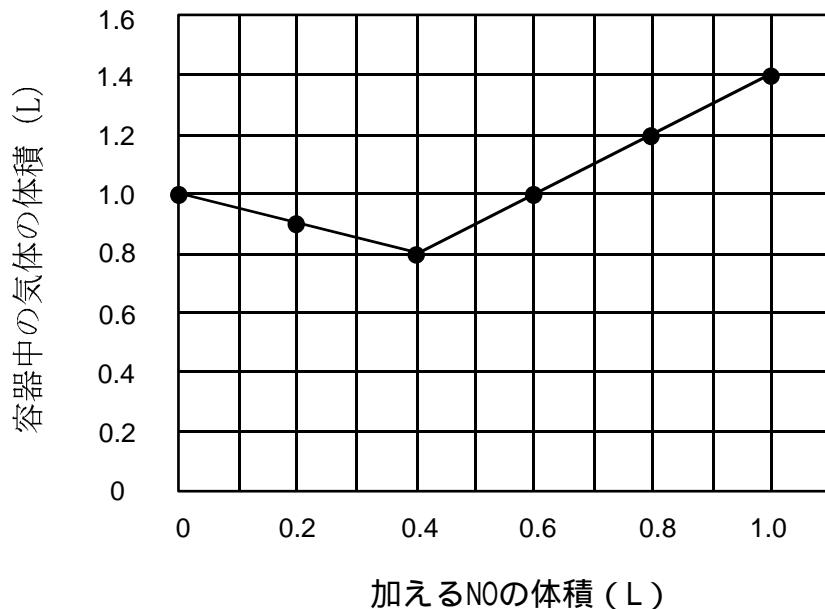


2

<< 解答例 >>

問 1.

- (1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
(2) (ウ)(エ)



問 2. 10%

問 3.

- (1) C $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$
D $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
(2) 28%
(3) (ウ)

<< 解説 >>

問 1.

- (1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

上記の反応が起こり、色が赤褐色に変化する。そのうち赤褐色の NO_2 は水に溶解し気体の体積が減少する。

なお、この反応(NO の気相酸化)は、数少ない 3 次反応(NO 濃度に 2 次、
 O_2 濃度に 1 次)として、1918 年に Bodenstein により研究されており、反応速度論の例としてよく挙げられる。全反応種につき 3 次となる。これを式で表すと次のように書ける。

$$\text{反応速度} \quad [\text{NO の濃度}]^2 \times [\text{O}_2 \text{の濃度}]$$

この式の意味することで重要なのは、反応が進行するに従って、初期には NO の濃度および O₂ の濃度の減少が進行し、それに伴い反応速度が極端に遅くなっていくということである。これについては(2)の解説でより詳しく述べる。

なお、問題文中で、「冷水中での反応なので、溶解した気体がさらに水と反応して一酸化窒素を生じる反応は起こらないものとする」とあるが、NO₂ は、冷水中では下記のように反応すると考えられている。



HNO₂ は亜硝酸と呼ばれ、低温では安定なので気体を生じない。

(2) ポイントになるのは次の 2 点である。

NO を少量ずつ加え、全体に広まった赤褐色の気体を水上置換の水に溶けるまで静かに待つ。気体の拡散により NO₂ が生じると、その NO₂ が溶解していくのに時間がかかるためである。

これを繰り返して、最小の体積になるところを調べる。NO を加えすぎると減少の最小の点を行き過ぎてしまうので少量ずつ徐々に行う必要がある。

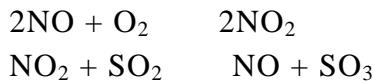
なお、より詳細には、次のようなことも考慮しなくてはならない。(1) の解説で述べたように、NO の酸化反応は 3 次反応であり、反応の進行とともに反応速度が極端に遅くなる。すなわち、平衡的には NO と O₂ の状態よりも NO₂ の方が安定であっても、濃度が薄い領域では反応速度が遅くなるために NO のまま残ってしまう分子が存在するということである。特に、次の問題(3)においては NO を加える量が 0.4 L のとき、全体の体積が最小（当量点）となるが、この点においては理論的には NO も O₂ も存在しない状態になっているはずである。その極限においては反応速度がゼロに近づくことを考えると、当量点に近くなったら特に実験に注意と熟練を要するであろうことがわかるだろう。

また、本実験は NO が水に溶けにくく、NO₂ が水に溶けやすい（実際には「溶ける」のではなく反応が起こっている）ことを利用したものである。実験の濃度範囲内では NO₂ はほぼ 100% 水に溶ける（水と反応する）のに対し、NO は 1 mL の水に約 1.9 μmol (25 °C, 1 atm, 後出のものも同じ条件) しか溶けない。これは体積基準に直すと 1 mL の水に気体としての NO が 0.043 mL しか溶けないことに相当する。NO が水に溶けにくいのは、水と反応しないこと以外に、極性が小さく親水性が低いことが挙げられる。

ここで、奇妙な類似が、隣接する同周期の元素の C に見られることに目を向けてみよう。C と N の一酸化物はそれぞれ CO と NO であるが、いずれも水に「溶けにくい」。1 mL の水に溶けるおおよその量は、それぞれ 0.96 μmol，

1.9 μmol である。またどちらも、窒息性の非常に強い毒性（ヘモグロビンに非常に強く結びつくため）を有しており、自動車の排ガスの規制の対象である。一方、それぞれの二酸化物は水との親和性・反応性を有し、「溶けやすい」（正しくは反応しやすい）。 CO_2 では 1 mL の水に 34 μmol 溶け、 CO に比べると 35 倍も溶けやすい。 NO_2 については反応が起こるので、「溶ける」量を明確に表現することは難しいが、大量の NO_2 が水と反応して最終的に濃硝酸の状態にまで至ることを仮定すると、N 基準でなんと 24000 μmol も溶け込んでいることに相当する。 NO と単純に比較すると約 12600 倍も溶けやすい。さらに興味深いのは CO_2 も NO_2 もどちらも水溶液が酸性を示すことである（ NO_2 の場合は強酸性、 CO_2 の場合は弱酸性ではあるが）。

一方、相違点も存在する。 CO_2 の毒性はそれほど高くない（しかし、例えば自動車などの密閉空間でドライアイスを気化させると、空気中の O_2 濃度が下がるとともに、血液中に溶け込んで pH が低くなるので、死亡事故にいたる場合もあり、注意は必要である）が、 NO_2 は窒息性・腐食性など複雑で非常に強い毒性を有している。また、N の場合、 NO_2 を酸化剤、 NO を還元剤として例えば次のようなサイクルの反応を形成することが可能である。



ここで、 NO または NO_2 の一分子が、多くの O_2 や SO_2 の分子を反応させ、 SO_3 を合成しているので、 NO または NO_2 は触媒的に作用しているということができる（気相触媒と呼ばれる）。この反応プロセスは鉛室法と呼ばれる硫酸製造法の一つで、過去には広く用いられた。

- (3) 空気 1.0 L 中には 0.2 L の O_2 が含まれており、それを消費するために NO が 0.4 L 必要である。したがって、全体の体積が 0.8 L になるまでは加えた NO がすべて O_2 と反応し、加えた NO の体積の 1/2 に相当する反応した O_2 の分だけ体積が減少する。 O_2 がすべて消費されると、それ以降は加えた NO は反応せずに残るので、加えた NO の分だけ体積が増加する。

問 2. 空気 1.0 体積と NO 1.0 体積とすると、 O_2 は 0.2 体積となり、反応式 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ で示されるように、 NO は 0.4 体積が反応する。また、その結果、生じる NO_2 は 0.4 体積であり、減少分の体積は、 $(0.2 + 0.4) - 0.4 = 0.2$ 体積である。これははじめの全体の体積（2.0 体積）の 10% に当たる。

問 3.

- (1) 本法で重要なことは水が共存する条件で電気火花を通じていることである。これによって、次のような一連の反応が起こると考えられる。





(2) (1)の解説で示した3つの反応式から、NOとNO₂とを消去すれば、次の反応式を得る。



今、反応の量は相対的に少ない酸素の量で決定され、その酸素の量は0.2Lである。したがって、反応したN₂の量は、式から、 $0.2 \times (2/5) = 0.08\text{ L}$ 。すなわち、合計の減少体積は、 $0.20 + 0.08 = 0.28\text{ L}$ 。したがって、体積は28%減少する。

ところで、この反応において水が共存しなかったらどうなるであろうか？上記の反応(D)が起こり得ないので、生成したNO₂が消費されず、再度電気火花によって別の物質に転換される可能性がある。窒素酸化物としてはここで話題にしているNOやNO₂以外にも多くあり、例えばN₂O、N₂O₃、N₂O₄、N₂O₅などが見出されている。このうち、N₂O（一酸化二窒素または亜酸化窒素）は比較的安定な化合物なので相当量生成する可能性がある。N₂Oは笑気ともよばれ、麻酔作用を有するので、現在でも病院で麻酔剤として使用されている。麻酔作用によって患者の顔面の筋肉が弛緩し、笑うような表情を示すことが「笑気」とよばれるゆえんである。N₂Oは種々の排ガスや処理後の排ガスに含まれているが、麻酔作用以外には、大きな有害性はないと考えられてきた。しかし、地球温暖化やオゾン層破壊に及ぼす影響が強いことが明らかにされ、現在では規制の対象になりつつある。水が共存する場合は、最も水に溶けやすいNO₂の生成が平衡的に有利になり、最終的には全て上記(C)、(A)、(D)の反応が進行してHNO₃になっていくと考えて良い。

(3) 生じる硝酸の物質量(mol)は、式から、反応したN₂の物質量(mol)の2倍であることがわかる。反応した窒素の物質量は、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ より、

$$n = PV / RT = (1.0 \times 0.08) / (0.082 \times 300) = 3.25 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

したがって、生じた硝酸の物質量はこの2倍であり、 $6.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$ 。これが、6.5Lの水溶液に存在するのだから、硝酸の濃度は、

$$6.50 \times 10^{-3} (\text{mol}) / 6.5 (\text{L}) = 1.0 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})$$

したがって、pHは3.0となる。

3

<< 解答例 >>

I.

問 1. (ア) 6 (ウ) 8 (オ) 4

問 2. (イ) (エ) (カ)

問 3. (キ) 塩化セシウム (ク) セン亜鉛鉱

問 4. (ケ) $2\sqrt{2}$ (コ) 0.41_4

問 5. (1) $\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{2}{\sqrt{2}} r_- \right) = r_+ + r_- \quad \frac{r_+}{r_-} = 0.22_4$ 答 $\frac{r_+}{r_-} = 0.22$

(2) $\frac{\sqrt{3}}{2} (2r_-) = r_+ + r_- \quad \frac{r_+}{r_-} = 0.73_2$ 答 $\frac{r_+}{r_-} = 0.73$

問 6. LiCl, LiBr, LiI

II.

問 7. $\frac{\sqrt{3}}{2} \times 2.867 = 2.482 \text{ \AA}$ 答 2.48 \AA

問 8. (1) -Fe $\frac{\sqrt{2}}{2} \times 3.647 \div 2.482 = 1.038$ 答 1.04

(2) -Fe $\frac{\sqrt{3}}{2} \times 2.932 \div 2.482 = 1.023$, または, $2.932 \div 2.867 = 1.022$
答 1.02

問 9. -Fe (916) から -Fe (1390) への変化で, 鉄原子の原子間距離が減少しているにもかかわらず, 密度が増加せず, 減少しているのは, 「空間充填率の高い面心立方格子(-Fe)から, 空間充填率の低い体心立方格子(-Fe)に構造が変化することにより, 原子間距離の減少を上回ってすき間が生じたためと考えられる.」

< < 解説 > >

物質が固体状態のとき、その構成要素の原子あるいは分子が空間に規則的に配列しているものを結晶とよぶ。本問題は I.でイオン結晶の結晶構造を、II.で金属結晶の結晶構造を題材として取り上げた。

I.

問題の図 1 に示した岩塩型構造、塩化セシウム型構造、セン亜鉛鉱型構造は、いずれも陽イオンと陰イオンが 1 : 1 の比で構成されるイオン結晶の基本構造である。

岩塩型構造では、陽イオン、陰イオンともに面心立方格子型の配列をしている。図 1 からは で表した陰イオンが面心立方格子型の配列をしているのはすぐにわかると思う。 で表した陽イオンについては、単位格子（立方体）の一辺の半周期分（方向は上下、左右、手前奥どちらでもよい）拡張して考えると、同じく面心立方格子型の配列をしていることがわかると思う。この両者の面心立方格子の配列は互いに単位格子の一辺の半周期分ずれている。

この結晶構造では、陽イオンの周りを 6 個の陰イオンが取り囲んで正八面体の形をとっている。この取り囲んでいる数を配位数といい、形を配位多面体という。陰イオンから見ても同じく、陽イオンが正八面体 6 配位している。

セン亜鉛鉱型構造も、陽イオン、陰イオンともに面心立方格子型の配列をしている。図 1 から陰イオンが面心立方格子型の配列をしているのはすぐにわかる。陽イオンは、陰イオンに対して、単位格子の上下、左右、手前奥の各辺ともに 1/4 周期分ずれた位置にいる。この結晶構造での配位構造は陽イオンに陰イオンが正四面体 4 配位、同じく陰イオンに陽イオンが正四面体 4 配位している。

塩化セシウム型構造は、陽イオン、陰イオンともに単純立方格子型の配列をしている。陽イオンと陰イオンは互いに単位格子の上下、左右、手前奥の各辺ともに 1/2 周期分（体対角線の半分）ずれた位置にいる。この結晶構造での配位構造は陽イオンに陰イオンが立方体 8 配位、同じく陰イオンに陽イオンが立方体 8 配位している。

陽イオン周りの配位構造で結晶構造を整理すると、配位数の多い順に、8 配位立方体は塩化セシウム型構造、6 配位正八面体は岩塩型構造、4 配位正四面体はセン亜鉛鉱型構造となっている。

以上のことから問 1, 2 の（ア）～（カ）は解答例の通りとなる。

問 3～6 は陽イオンと陰イオンの半径比から配位構造（配位数と配位多面体）が決まるとする極限半径比モデル、ならびに、その配位構造と結晶構造の関係を扱った問題である。

表 1 に示した臭化アルカリ金属では、陽イオンの大きさが同一族では周期表で周期が下に下がるほど大きい ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$) ので、 $\text{LiBr} \sim \text{RbBr}$ が岩塩型構造、 CsBr が塩化セシウム型構造をとる事実から、陽イオンが大きい

と 6 配位正八面体の岩塩型構造より 8 配位立方体の塩化セシウム型構造をとるようになることがわかる。また、硫化アルカリ土類金属では、陽イオンの大きさが $\text{Be}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ の順で大きくなるので、 $\text{MgS} \sim \text{BaS}$ が岩塩型構造、 BeS がセン亜鉛鉱型構造をとる事実から、陽イオンが小さいと 6 配位正八面体の岩塩型構造より 4 配位正四面体のセン亜鉛鉱型構造をとるようになることがわかる。このことから問 3 の(キ)(ク)は解答例の通りとなる。

陰イオンが陽イオンを取り囲む各配位構造には、これ以上陽イオンが小さくなると陽イオンと陰イオンの接触がなく陰イオンどうしが接触してしまって構造が不安定になるという、陰イオン半径に対する陽イオン半径の下限が存在する。これを極限半径比モデルという。

図 2 は 8 配位正八面体、すなわち、岩塩型構造の場合である。正八面体の一部の正方形において図示した状態が陽イオン半径の下限となる。この図では辺の方向で陰イオンどうしが対角線方向で陽イオンと陰イオンが接触している。よって、一辺 $2r_-$ の正方形の対角線の長さ $2\sqrt{2}r_-$ が、陽イオンと陰イオンの半径の和の 2 倍、 $2(r_+ + r_-)$ に等しい。この関係が式 である。それを解いて式が得られる。問 4 の(ケ)(コ)は解答例の通りとなる。(コ)は $\sqrt{2} - 1 = 0.414$ から 0.41 となる。

正四面体(図 3)の場合は、極限では図示している立方体の対角線方向で陰イオンどうしが接触し、対角線の長さが陰イオン半径の 2 倍、体対角線の長さの半分が陽イオン半径と陰イオン半径の和となる。立方体の一辺の長さを a とすると、

$$\sqrt{2}a = 2r_-, \quad \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a = r_+ + r_-$$

で、両式から a を消去して、

$$\frac{r_+}{r_-} = \left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right) - 1$$

が求められる。

立方体(図 4)の場合は、極限では図示している立方体の辺の方向で陰イオンどうしが接触し、一辺の長さが陰イオン半径の 2 倍、体対角線の長さの半分が陽イオン半径と陰イオン半径の和となる。立方体の一辺の長さを a とすると、

$$a = 2r_-, \quad \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a = r_+ + r_-$$

で、両式から a を消去して、

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1$$

が求められる。以上のようにして問5の解答が得られる。

表2には岩塩型構造をとる12種類のアルカリ金属ハロゲン化物のイオン半径比 r_+/r_- を示した。上記のように岩塩型構造、すなわち6配位正八面体では、イオン半径比 $r_+/r_- > 0.41$ であることが極限半径比モデルからは条件となるが、実際は、 $r_+/r_- < 0.41$ の LiCl ($r_+/r_- = 0.33$)、LiBr ($r_+/r_- = 0.31$)、LiI ($r_+/r_- = 0.28$) の3つが岩塩型構造をとっている。この3つが問6の解答となる。

このことは、実際にはモデルが成立しない場合があることを示している。極限半径比モデルはイオンを変形しない完全な球体として考えているモデルであるので、モデルからはずれる場合は、陽イオンと陰イオン間の電子雲が重なって変形し共有結合が生じていることなどが考えられる。リチウムハロゲン化物では、リチウムイオンがかなり小さい (0.60 Å) 陽イオンであるため、分極能（周りのイオンの電子雲を分極させる能力）が高く陰イオンの電子雲を分極させて（歪ませて）、陽イオン - 陰イオン間の電子雲の重なりが生じ、結合にかなり共有結合性が生じている。

II.

金属の結晶は、六方最密充填構造、面心立方格子（立方最密充填構造）、体心立方格子のうちほぼいずれかの構造をとる。金属によって温度を変化させても一種類の結晶構造しかとらないものも多いが、温度に依存して結晶構造が変化するものがある。結晶構造の状態を結晶相といい、結晶構造が変わることを、ある結晶相から別の結晶相に変化する（相転移する）という言い方をする。固体状態から液体状態への変化（融解）は固相から液相への相転移であり、結晶相間の相転移もこれと同等であり、融解熱に相当する潜熱をともなう。

鉄は室温で体心立方格子をとっていたものが、温度があがると、面心立方格子に変化するが、さらに温度が上がると再び体心立方格子に戻るユニークな変化をする。

問7、8は構造に関する簡単な計算問題である。

問7は、単位格子の体対角線の半分が、原子間の最近接で原子間距離を与えることを図から読み取れれば容易に解答できる。すなわち、単位格子の一辺の長さ 2.867 Å を $\sqrt{3}$ 倍して 2 で割ったものが解答となる。

問8(1)の -Fe の面心立方格子では、単位格子の対角線の半分が、原子間の最近接で原子間距離を与える。したがって解答は、3.647 Å を $\sqrt{2}$ 倍して 2 で割った面心立方格子での鉄原子間距離を問7で求めた体心立方格子での鉄原子間距離 2.482 Å で割る。

問 8(2)は、問 7と同様に求めた γ -Fe の鉄原子間距離 $\frac{\sqrt{3}}{2} \times 2.932$ を、問 7

で求めた γ -Fe の鉄原子間距離 2.482 \AA で割ることで求められる。あるいは、 γ -Fe と α -Fe は同じ体心立方格子であるので原子間距離の比は単位格子の一辺の長さの比と等しいことから求める。

通常、結晶は温度上昇にともない、原子（あるいはイオン）の熱運動により、原子（イオン）間距離ならびに格子の長さが長くなり、また密度が減少する。問 9で扱った γ -Fe (916) から α -Fe (1390) への変化では、温度が上がっているにもかかわらず、鉄原子の原子間距離は 2.579 \AA から 2.539 \AA へと減少している。しかしながら密度は順当に減少している。このことは、「空間充填率の高い面心立方格子（ γ -Fe）から、空間充填率の低い体心立方格子（ α -Fe）に構造が変化」した結果として、「原子間距離の減少を上回ってすき間が生じた」ことによっている。この事実は金属原子間の結合について方向性がない状態（最密充填構造の面心立方格子）から方向性が少しある状態（体心立方格子）へ変化したことを見唆している。

4

<< 解答例 >>

問 1.

$$K = \frac{(0.660)^2}{(0.340)^2} = 3.768$$

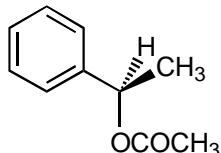
問 2.

問 3. 脱水剤を加えたことにより、反応混合物中の H_2O の濃度が低くなる。この影響をやわらげようとして、反応は右に進むために、エステルの濃度が高くなる（収量が上がる）。

問 4. この反応では、エステルの生成と同時に塩化水素が発生するので、これを捕捉するために塩基が必要となる。トリエチルアミンは、塩酸塩となって塩化水素を捕捉し、反応溶液が酸性になることを防いでいる。

問 5. 酸化されている原子 : P
還元されている原子 : N

問 6.



問 7.



光延反応において不斉な第二級アルコールの立体配置が生成するエステルでは反転していることは、アルコールの酸素と炭素の間の結合が切断し、カルボン酸の酸素が新しくその炭素と結合してエステルを形成したと考えられる。エステルにはカルボン酸の酸素原子が 2 つとも移動していると考えられるので、光延反応において「とられる酸素」はアルコールの酸素原子と考えられる。

<< 解説 >>

今回題材として取り上げたエステル化合物 酢酸エチルは、接着剤の匂いとして皆さんにもなじみの深いものであるが、その他にも単純な構造のエステル

はバナナの匂いやパイナップルの香りなど熟したフルーツの香りのもとである。

さて、この問題の前半で取り上げた「フィッシャーのエステル合成法」は、高校の化学の教科書でも取り上げられている題材であり、「化学平衡」や「ルシャトリエの原理」も高校化学の範囲である。しかし、これらをまだ学習していないとも、問題文を丁寧に読んでいけば、今回の問題にはある程度解答できるはずである。

問1は、与えられた平衡定数を表わす式に、平衡時におけるそれぞれの物質の濃度を代入して計算すればよい。

問2は、逆にエステルの濃度を x とおき、平衡時におけるそれぞれの物質の濃度を先の式に代入し、これを x について解けばよい。すなわち、生成するエステルを $x\text{ mol}$ と置くと

$$\frac{x^2}{(1-x)(3-x)} = 3.77$$

この x についての2次方程式を解くと、 $x = 0.899, 4.54$ が得られる。 x は1以下なので、答えは 0.899 mol となる。あるいは、選択肢が与えられているので、それぞれの数字を x に当てはめて計算してみて、 K に近い値となるものを探しても良い。

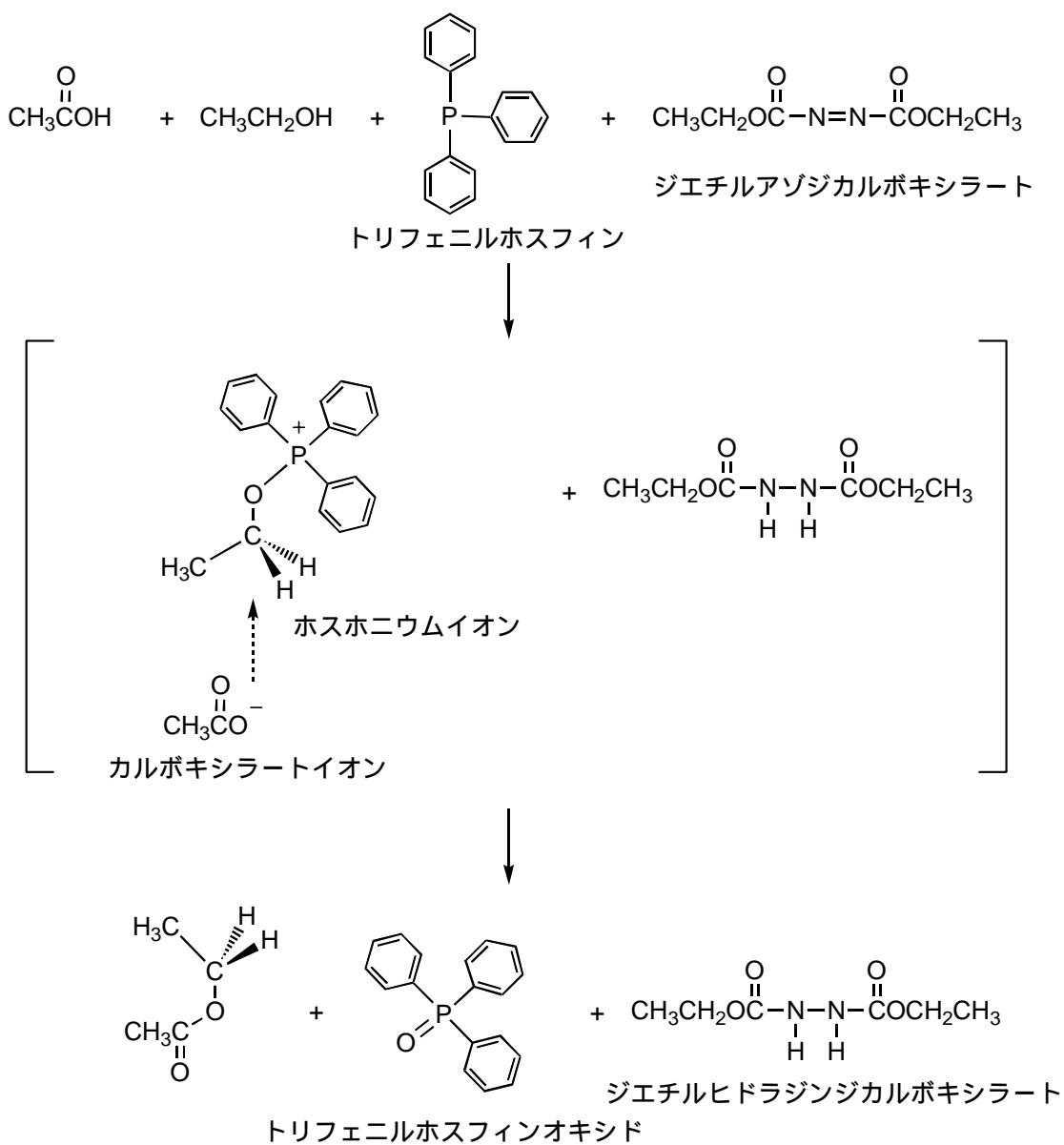
問3も、ルシャトリエの原理が理解できたならば容易に答えられるはずである。

問4は少し難しく感じたかも知れないが、このエステル化反応において反応式に書かれていらない物質が生成していくことに気がつくかどうかが鍵である。この反応では、エステルの生成と同時に塩化水素が生成する。したがって、この塩化水素が反応の進行に悪影響を及ぼさないように捕捉する塩基が必要となる。トリエチルアミンのような塩基は、アンモニアと塩化水素が反応して塩化アンモニウムを生じるのと同じように、塩化水素を捕捉してアンモニウム塩を形成し、その酸性を弱める効果がある。

問5からが後半の話題である光延反応に関する問題となる。問題文の中にもあるように、光延反応は酸化剤と還元剤の作用によって酸素1原子と水素2原子を別々にカルボン酸とアルコールから取り去ることによって、脱水反応を行なせようとするものである。しかし、酸化剤と還元剤であれば何でも良いというわけではない。単に酸化剤と還元剤が互いに反応してしまうような組み合わせであっては、目的は達成できない。光延反応では、還元剤（それ自身は酸化されるもの）としてトリフェニルホスфин、酸化剤（それ自身は還元されるもの）としてジエチルアゾジカルボキシラートが用いられている。トリフェニルホスphinは3価のリン化合物で酸素と結合することでより安定な5価のホスfinオキシドとなるので、ここではリン原子が酸化されている。一方、ジエチルアゾジカルボキシラートのアゾ結合($-N=N-$)には水素原子が付加してヒドラジン化合物($-NH-NH-$)となるので、窒素原子が還元されているこ

となる。皆さんには、有機化合物の酸化・還元の概念がつかみにくいかも知れないが、一般的にいふと、酸素と新たに結合するか、水素を失った場合が酸化で、その逆に酸素を失うか、新たに水素と結合を作った時を還元と考えればよい。

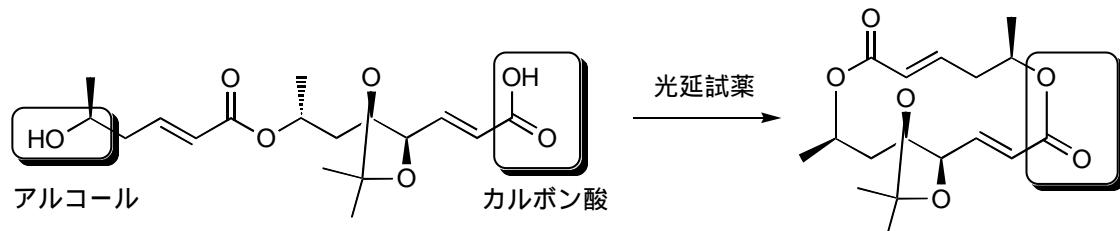
問6と問7は、光延反応の大きな特徴である立体化学の反転についての問題である。はじめに種明かしをしてしまうと、光延反応は次のような反応中間体を経由して進行すると考えられている。



かっこで囲んだホスホニウムイオン中間体の酸素が結合している炭素原子にカルボキシラートトイオン（この場合はアセタートトイオン）が新たに結合を作ると

同時に、トリフェニルホスフィンが酸素原子を奪って、その結合が切れていくのである。したがって、アルコールのヒドロキシル基が不斉炭素に結合している場合には、立体化学の反転が起きる。このことからわかるように、光延反応では、通常のエステル化反応のように、カルボン酸からヒドロキシル基が切断されるのではなく、アルコール側の酸素原子が取られているのである。

エステル結合が環状になったものを「ラクトン」とよび、大環状のラクトンは「マクロリド」とよばれ、天然からは数多くの有用な薬理活性を持つマクロリドが見いだされている。そして、それらのマクロリドの化学合成では、アルコールとカルボン酸の部分をもった鎖状化合物を合成し、最後にエステル化によって環を閉じるといった手法がしばしば取られる。しかし、この際一つの分子の中のアルコール部分とカルボン酸部分は遠く離れているので、うまく環を閉じる反応が起きるとは限らず、二分子間でエステル結合が生成してしまうこともある。下に示す例のように、光延反応はこのような場合にも有効に働き、目的とするマクロリドを収率よく与える。少しわかりにくいかも知れないが、アルコール部分の立体化学はもちろん反転している。



その他にも、具体的な試薬は省略するが、エステル化の手法としては、DCC 法、山口法、向山（むかいやま）– Corey (コーリー) 法などがあり、この分野では日本人の研究者が活躍していることがわかるであろう。これらの反応は、大学の有機化学の教科書にもでてこない高度に専門的な方法ではあるが、実際の研究の現場では、日々新しい反応手法が考え出され、その中で有用な方法は瞬く間に世界中で利用され、幸運な場合には開発者の名前をつけてよばれることになるのである。皆さんも将来そのような研究分野を目指してみてはいかがだろうか。

最後に、今回問題として取り上げた光延旺洋教授は、今年（2003 年）3 月に青山学院大学を定年で退かれ、第二の人生を歩まれようとした矢先の 4 月初めに急逝された。ここに、光延教授の生前の業績を称え、心よりご冥福をお祈りしたい。