

# 全国高校化学グランプリ 2011

## 一次選考問題 解答例と解説



主 催：  
公益社団法人日本化学会  
「夢・化学-21」委員会



**1**

<<解答例>>

問ア Q1 ⑥、Q2 ⑤、Q3 ②、Q4 ②、Q5 ⑥、Q6 ⑨、Q7 ①、Q8 ⑨、Q9 ⑨、Q10 ⑧、  
Q11 ①または②、Q12 ①、Q13 ⑤

問イ Q14 ⑤、Q15 ③

問ウ Q16 ⑤、Q17 ④、Q18 ②

問エ Q19 ①

問オ Q20 ④

問カ Q21 ②、Q22 ⑥、Q23 ③ または Q21 ①、Q22 ①、Q23 ④

問キ Q24 ①、Q25 ②、Q26 ①

問ク Q27 ⑥、Q28 ②、Q29 ⑨、Q30 ⑥、Q31 ⑦、Q32 ⑨、Q33 ①

問ケ Q34 ④、Q35 ④、Q36 ④、Q37 ① Q38 ②

## <<解説>>

ニュースや学校の授業などで環境問題に触れる機会は多いと思うが、環境問題は多岐に渡り、大気に関する事、重金属や界面活性剤による水質や土壤の汚染、廃棄物の処理やリサイクル、絶滅危惧種の保護や外来種生物の流入による在来種の駆逐など、さまざまである。大気環境に関する問題も、大気汚染、温室効果ガス、オゾン層破壊など、幅広い。今回は中でも、大気汚染を主な題材とした。

大気汚染は日本が高度経済成長期にあった1960年代から深刻になり、光化学スモッグ（現在は光化学オキシダントと呼ばれている）の発生が社会問題となった。日本だけでなく、工業化が進んでいた他の先進国でも、時期は異なるものの、同様の問題が発生していた（現在でも、工業発展が著しい新興国などで問題となっている）。このような状況の中で、大気中の化学反応機構を解明し、大気環境の改善に役立てるための研究が世界中で行なわれてきた。日本では1970年代に入ると、大気中へ放出される窒素酸化物や非メタン炭化水素（NMHC）などの有機化合物の排出量を制限するための法整備が行なわれた。以降、排出量規制は段階的に厳しくなり、また国や企業などの努力もあって、大気環境はある程度、改善された。しかし近年、大気汚染の指標である光化学オキシダント濃度の上昇傾向が観測されるようになった。この観測結果を踏まえて、現在、大気中の化学反応機構のさらなる解明が進められている。

今回取り上げた大気汚染のほかにも、1980年代に問題となったオゾン層破壊や、現在大きな問題とされている温室効果ガスによる気候変動などがある。オゾン層破壊に関しては、原因物質であるフロンなどのハロカーボン（ハロゲンを含む炭化水素）類の製造・使用が国際条約（モントリオール議定書およびその後の締約国会議）によって禁止または制限されている。温室効果ガスについては京都議定書が制定され、締約国に温室効果ガスの削減目標を定めたが、その有効性や、先進国と発展途上国との対立など、課題が山積している。これら2つは、1国だけで解決することは困難な、大きな環境問題である。

環境破壊に関する問題は、地球上で人類とその他の生物が快適に生命活動を行なうために、人類が解決すべき大きなテーマである。今回の問題から、環境問題のひとつである大気環境問題について、それがどのような化学的背景で発生しているかを理解し、より深く興味を持つことにつながれば幸いである。

## 問ア

表1で示したように、乾燥空気中に含まれる物質の体積分率は窒素、酸素、アルゴンで99.9%以上を占めている。その他の物質を百分率で表現すると不便であるため、通常はppm（100万分の1、 $1/10^6$ ）、ppb（1億分の1、 $1/10^9$ ）、ppt（1兆分の1、 $1/10^{12}$ ）で表現する。例えば二酸化炭素の体積分率は0.000365（=  $3.65 \times 10^{-4}$ ）であり、百分率では0.0365%となるが、ppmで表すと365ppmとなる。メタンの場合、ppbで表すと1.7ppbである。

大気化学はその性質上、ガス状の物質の化学反応を取り扱うことが多い。気体の化学反応の速度や反応機構に関しては「化学反応速度論」や「分子動力学」などの学問分野で研究されている。気体の化学反応速度論では一般的に、物質の濃度の単位はmol L<sup>-1</sup>ではなく、問題文中で示したcm<sup>-3</sup>（あるいはmolecules cm<sup>-3</sup>）を用いる。ここで示した“molecules”という単位は、我々が分子の数を“1個、2個、3個・・・”と数えるときに使用する「個」に対応している。例えば我々はアボ

ガドロ定数のことを、「1 モルを構成する粒子（原子、分子、イオンなど）の個数」であり、その値は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  であると学習した。アボガドロ定数の単位は  $\text{mol}^{-1}$  であるが、molecules を用いると、1 モルを構成する分子のアボガドロ定数の単位は  $\text{molecules mol}^{-1}$  である。しかし“molecules”という単位はいわゆる MKS 単位系には含まれないため、省略されることが多い。そのため、アボガドロ定数の単位は  $\text{mol}^{-1}$  と記述される。なお、“molecules”と同様に、原子の個数の場合は“atoms”を用いることがある。

標準状態（0 °C、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 atm)）では、気体 1 mol の体積は 22.4 L であり、その分子数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  と与えられている。したがって、空気を構成する分子の数密度は、

$$6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}] / 22.4 [\text{L}] \times 10^3 = 2.69 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$$

である。また、気体の状態方程式 ( $PV = nRT$ 、 $n = N/N_A$ ) を利用してもよい。ここで  $P$  は気体の圧力、 $V$  は体積、 $n$  は物質量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $N_A$  はアボガドロ定数である。 $N$  は  $n$  モルの気体を構成する分子の個数であり、 $n=1$  のとき  $N$  はアボガドロ定数と一致する。状態方程式を変形すると以下の式が得られる。

$$N/V = PN_A/(RT) \quad (\text{A})$$

左辺は単位体積あたりの分子の個数であり、分子の数密度を表している。式 (A) を用いて標準状態の空気の数密度を求めると、

$$\begin{aligned} N/V &= (1.013 \times 10^5 \times 6.02 \times 10^{23}) / (8.31 \times 10^3 \times 273) \\ &= 2.69 \times 10^{22} [\text{L}^{-1}] \\ &= 2.69 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}] \end{aligned}$$

式 (A) から、分子の数密度は圧力に比例し、温度に反比例することがわかる。また標準状態における二酸化炭素の数密度は、

$$2.69 \times 10^{19} \times 3.65 \times 10^{-4} = 9.82 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$$

## 問イ

不完全燃焼により発生し、中毒事故の原因になるのは、一酸化炭素である。また、最も軽い気体分子で、酸素と反応して水を生成するのは水素である。

## 問ウ

オゾンは地域によって異なるが、大気中に 1~1000 ppb 程度存在し、問題文で述べたように、大気化学の重要な研究テーマである「光化学オキシダント」、「温室効果」、「オゾン層」に深く関わる分子である。

「光化学オキシダント」は問題文でも述べたように、大気中に存在する OH ラジカルと窒素酸化物 (NOx)、非メタン炭化水素の化学反応などにより生成され、その主成分はオゾンである。その反応機構は問題の図 1 で示した。オゾンは強力な酸化作用を持ち、高濃度のオゾンにさらされた植物や生物は、その酸化作用により細胞組織が破壊される。そのため、オゾンは人体や植物の育成に悪影響を及ぼす。このような理由から大気中の光化学オキシダント濃度には環境基準が設定されており、基準値を超える光化学オキシダント濃度が観測された場合、光化学オキシダント注意報が発令されることがある。一方で、その高い酸化作用を利用して、近年では水道水や空気中の細菌やウィルスの除去に利用されている。

「温室効果」とは、太陽光に含まれる電磁波の一種である赤外線を、空気中の特定の分子（温室効果ガス）が吸収することで分子の運動が活発になり、これが熱エネルギーとなって地球表面の温度を上昇させる現象である。ちなみにハロゲンヒーターや電気ストーブで部屋が暖かくなるのは、これらの暖房機器から放出された赤外線を、空气中に含まれる温室効果ガスが吸収して熱エネルギーに変えるためであり、温室効果の一例である。一般的に温室効果ガスとして認知されているのは、二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、一部のハロカーボン類などである。これらの物質に共通するのは、

①赤外線を吸収する（その吸収強度は、二酸化炭素と同等またはそれ以上）

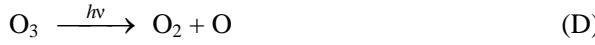
②大気中に存在する時間が長い（寿命が長い）

である。オゾンの場合は①は満足するが、②については、他の温室効果ガスよりも寿命が短いため、温室効果ガスとしての重要性は他のガスと比較して低かった。しかし近年、光化学オキシダント濃度の上昇に伴い、オゾン濃度も上昇していることから、オゾンの温室効果ガスとしての重要性が再認識されつつある。

「オゾン層」は高度 11~50 km の成層圏内にある、高濃度のオゾンが存在する層である。成層圏内のオゾンは次のような反応により生成される。



式 (B) の“ $h\nu$ ”は太陽からの光エネルギーを意味し、240 nm より短波長の光が使われる。生成されたオゾンはさらに 310 nm より短波長の光を吸収して分解される。



式 (D) により生成された酸素原子は式 (C) により再度オゾンを生成する。式 (B)~(D) の反応により、310 nm より短波長の光が地表に届かないようにしている。式 (B)~(D) に以下の式 (E) を加えた反応系はチャップマンメカニズムと呼ばれ、成層圏でオゾンを生成・消失させる反応として知られている。



なお、実際の成層圏でのオゾンの生成・消失メカニズムは、ごく微量存在する OH ラジカルや窒素酸化物が加わるためさらに複雑である。

太陽光に含まれる紫外線はエネルギーが高く、細胞内の組織を破壊するため有害である。オゾン層がこの紫外線を吸収することによって、地表での生命活動が維持されている。一方で一部のハロカーボン類は大気中での寿命が長いため、地表から放出されると分解することなく長い時間を経て成層圏に到達する。成層圏に到達したハロカーボン類は紫外線により分解し、塩素原子や臭素原子などを生成する。これらの原子は、オゾンと反応してその濃度を低下させる。特に南極では、冬季から春季に移行する時期に、オゾン濃度が極端に低くなることが観測された。これがいわゆるオゾンホールである。現在、オゾン層保護のための国際的な枠組み（モントリオール議定書）が採択され、一部のハロカーボン類の製造・使用が禁止されている。

## 問工

いずれもイオンではなく、電荷を持たない分子である。それらの合計の価電子数は、NO<sub>2</sub>は 17 個、NH<sub>3</sub>は 8 個、CH<sub>4</sub>は 8 個、CO<sub>2</sub>は 16 個で、NO<sub>2</sub>だけが奇数である（必要があれば、問題冊

子の表紙裏面に掲載した原子番号を参考にしよう)。これらの分子は、共有電子対によって結合を生成し、残りの価電子は非共有電子対または不対電子として存在する。不対電子がなければ、価電子数の合計は偶数になるが、NO<sub>2</sub>の価電子数は奇数なので、少なくともこの分子は不対電子を持つことがわかる。

### 問才、力

問題文で示したように、OHラジカルと分子Xとの反応速度v(単位: cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)は以下の式で表される。

$$v = k[\text{OH}][\text{X}] \quad (\text{F})$$

ここで[OH]、[X]はそれぞれOHラジカル、分子Xの数密度であり、kは定数(反応速度定数)である。式(F)より、kの値が大きいほど、また[OH]の値が大きいほど分子Xは速く反応し、濃度が速く低下するので、寿命も短くなる。選択肢の中では④である以下の式がこの条件を満たす。

$$\tau = 1 / (k [\text{OH}]) \quad (\text{G})$$

問題文の条件( $k = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )での分子Xの寿命は、

$$\begin{aligned} \tau &= 1 / (k [\text{OH}]) \\ &= 1 / (1.0 \times 10^{-10} \times 0.04 \times 10^{-12} \times 2.69 \times 10^{19}) \\ &= 9.29 \times 10^3 \text{ [s]} \\ &= 2.6 \text{ [h]} \quad (= 0.1 \text{ [日]}) \end{aligned}$$

### 問キ

問アで述べたように、分子の数密度は圧力に比例し、温度に反比例する(式(A)を参照)。問題文では海拔の異なる2地域において、気温およびOHラジカルの体積分率が同じとの条件になっている。この場合、[OH]は圧力にのみ依存する。海拔が高いほど、気圧が低くなるため[OH]も低下する。したがって式(G)より、分子Xの寿命は長くなる。

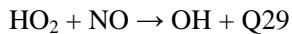
### 問ク

反応bは、



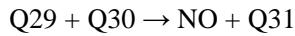
である。Q28は炭素原子Cを1個持たなければならないことから、選択肢中のCOかCO<sub>2</sub>のいずれかである。また上式よりQ27とQ28は同じ数の酸素原子Oを持つ。選択肢に酸素原子Oはないので、Q27=O<sub>2</sub>、Q28=CO<sub>2</sub>である。

反応cは、



である。左辺のHO<sub>2</sub>から酸素原子Oが1個消失し、右辺ではOHとなっていることから、Q29はNOに酸素原子Oが1個追加されたNO<sub>2</sub>である。

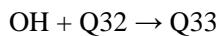
反応dは、



である。Q29はNO<sub>2</sub>であり、右辺では酸素原子が1個消失したNOとなっていることから、Q31はQ30より酸素原子Oが1個多い。ゆえにQ30とQ31はO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>、OHとHO<sub>2</sub>、COとCO<sub>2</sub>、NO

と  $\text{NO}_2$  のいずれかである。問題文より反応全体でオゾンが生成されるため、 $\text{O}_2$  と  $\text{O}_3$  が有力候補である。しかし反応 e の Q33 がオゾンの場合も、全体としてオゾンが生成されるので、先に反応 e について考える。

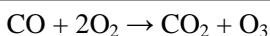
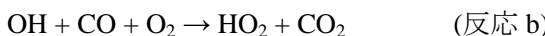
反応 e は、



である。Q33 は少なくとも 1 個以上の水素原子 H を持つ。ゆえに Q33 は OH、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  のいずれかである。 $\text{OH}$  の場合は Q32 には物質が入らず、反応ではないので不適。 $\text{H}_2\text{O}$  の場合、Q32 は水素原子 H となり選択肢にないので不適。 $\text{HO}_2$  の場合、Q32 は酸素原子 O となり、やはり選択肢に無いので不適。 $\text{HNO}_3$  の場合は、Q32 が  $\text{NO}_2$  となり、反応式が成立する。したがって Q32 と Q33 の組み合わせは、 $\text{NO}_2$  と  $\text{HNO}_3$  である。

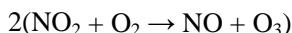
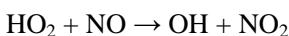
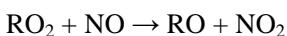
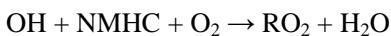
反応 d に戻って考えると、この反応のみがオゾンを生成していることから、Q30 と Q31 は  $\text{O}_2$  と  $\text{O}_3$  である。

問題で示した、大気中の一酸化炭素と OH ラジカルとの反応によるオゾン生成過程を式でまとめると、以下のように表される。



問題中の図 1 で示したように、ラジカル連鎖反応では 1 個の OH ラジカルから  $\text{HO}_2$  ラジカルを経由して複数個のオゾンを生成することが可能である。この連鎖反応を停止させるには、反応 e による OH ラジカルの消失が必要となる。

実際の大気では非メタン炭化水素と OH ラジカルとの反応でもオゾンは生成される。非メタン炭化水素 (NMHC) と OH ラジカルとの反応はさらに複雑であるが、まとめると以下のように表される。



ここで R は炭化水素鎖を表し、CARB はアルデヒドやケトンなどの、カルボニル基を有した化合物である。これらの反応では、OH ラジカル、 $\text{HO}_2$  ラジカルに加えて  $\text{RO}_2$  ラジカルや RO ラジカルのような、炭化水素鎖に酸素原子が 1 個または 2 個結合したラジカルも生成される。このように、1 個の OH ラジカルから  $\text{RO}_2$  ラジカル → RO ラジカル →  $\text{HO}_2$  ラジカルを経由して複数個のオゾンを生成する。

## 問ケ

窒素原子に注目し、その流れを見る。 $\text{NO}_2$  が反応 f や g によって失われたら、 $\text{N}_2\text{O}_5$  や  $\text{NO}_3$  の濃度が増えるが、 $\text{NO}_3$  と  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度が一定と与えられているので、増えた分だけ反応 i や j によ

って失われることになる。 $\text{N}_2\text{O}_5$ は窒素 2 原子を持つことに注意すると、 $v_k$  は次式で与えられるとわかる。

$$v_k = k_i[\text{NO}_3] + 2k_j[\text{N}_2\text{O}_5]$$

# 2

<<解答例>>

問ア Q39 ③、Q40 ①、Q41 ⑤

問イ Q42 ③

問ウ Q43 ③、Q44 ⑤、Q45 ②、Q46 ②、Q47 ②

問エ Q48 ③、Q49 ②、Q50 ④、Q51 ③、Q52 ③

問オ Q53 ①、Q54 ⑤、Q55 ⑥、Q56 ②、Q57 ③

問カ Q58 ②、Q59 ③、Q60 ①

問キ Q61 ③

問ク Q62 ③、Q63 ①

問ケ Q64 ④

問コ Q65 ②

問サ Q66 ⑤

問シ Q67 ④

## <<解説>>

高校の化学でも基本事項となる物質の3態であるが、それに加えて（熱力学的に安定な）中間の状態が存在する。その中間の状態の中でも特に、液晶に着目した問題である。授業で液晶ディスプレイの仕組みなどを習ったことがあるかもしれないが、本問では液晶が結晶や液体とどのように異なるか、どのように分類がなされているかについて考えてみた。液晶はディスプレイ以外にもスピーカの振動板や、化粧品、医療品などの様々な分野に利用されている。また、イカの墨は天然の液晶物質であり、生体内には数多くの液晶物質が存在する。

本問で分類に用いた自由度というパラメータ  $f$  は、液晶の研究にはあまり用いられない。しかし本問では、液晶の本質を理解していただくために、あえてこの  $f$  を用いて、分子がすべて同じ向きをとっているか ( $f=0$ )、あるいは完全に乱雑か ( $f=1$ ) の2種類で分類した。実際の液晶では熱ゆらぎにより分子の向きが完全に揃うことではなく、おおよそ揃っている状態である。これを扱うために配向秩序パラメータ（配向とは、向きのこと）

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$$

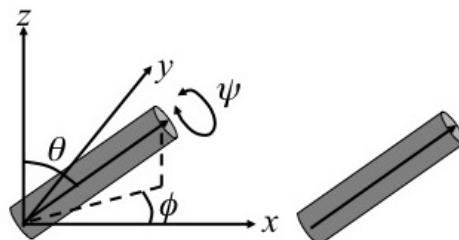
という量が用いられることが多い。ここで、 $N$  は分子数、 $\theta$  は問題文中の記載の角度であり、配向秩序パラメータは  $(3\cos^2 \theta - 1)/2$  の平均値を意味する。完全に揃っている場合には  $S = 1$ 、完全に乱雑な場合には  $S = 0$  となり、その中間的な状態も扱うことができる。

## 問ア

液体を構成する分子には、決まった重心位置の規則性がないため  $f_{\text{all}} = 1 + 1 + 1 = 3$  である。また、さらに分子の向きも考慮すると、結晶は基本的にすべてのパラメータに規則性があるので  $f_{\text{all}} = 0 + 0 + 0$ （重心）+  $0 + 0$ （向き）= 0 であるのに対

して、液体は  $f_{\text{all}} = 1 + 1 + 1$ （重心）+  $1 + 1$ （向き）= 5 である。

本問では、分子の向きを示すパラメータとして  $\theta$ 、 $\phi$  の2つのみを考えた。しかし、すべての自由度を考えるのであれば、分子の長軸まわりの回転角を加えて3つのパラメータ（重心位置と合わせて全部で6次元）を考えるのがより正確である。



分子配向を示す変数（分子長軸まわりの回転も考慮）

## 問イ

アモルファス（非晶質）状態について問う問題である。一般に、アモルファス状態は液体のように原子、分子に規則性がないまま凍結した状態（粘度が極端に高くなった状態）であり、熱力学的な準安定状態といえる。したがって、非常に長い（観測不可能なほど長い）時間が経てば、安定状態である結晶へと変化していくと考えられている。

選択肢の中では、ドライアイスは二酸化炭素の分子結晶であり、食塩は Na と Cl のイオン性結晶、ステンレスは主に鉄、クロム、ニッケルの合金で同様に結晶構造があり、窒化ケイ素セラミックスも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の微結晶を中心に焼き固めたセラミックスである。石英ガラスのみが、結晶構造を

もたないアモルファスである。

## 問ウ

各状態の $f_{\text{all}}$ は次のようになる。

- (1)  $0 + 0 + 0$  (重心) +  $0 + 0$  (向き) = 0 : 重心も向きも規則性がある。
- (2)  $1 + 1 + 1$  (重心) +  $0 + 0$  (向き) = 3 : 重心は規則性がないが、向きには規則性がある。
- (3)  $1 + 1 + 1$  (重心) +  $1 + 1$  (向き) = 5 : 重心にも向きにも規則性がない。
- (4)  $0 + 0 + 0$  (重心) +  $1 + 1$  (向き) = 2 : 重心には規則性があるが、向きには規則性がない。
- (5)  $1 + 1 + 0$  (重心) +  $0 + 0$  (向き) = 2 : 1 軸方向の重心および向きに規則性がある。
- (6)  $1 + 1 + 0$  (重心) +  $0 + 0$  (向き) = 2 : 1 軸方向の重心および向きに規則性がある。

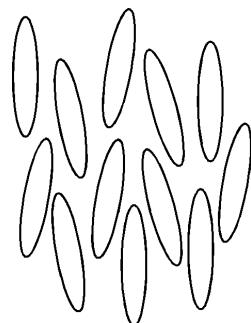
## 問エ

問題文に与えられた定義にしたがって、次のように分類される。

- (1) 結晶である。
- (2) ネマチックと呼ばれる液晶相である。
- (3) 液体である。液晶は分子に向きが揃っているのに対して、液体は揃っておらず、どの方向から見ても同じだとみなすことができるため、等方相と呼ばれる。
- (4) 柔粘性結晶である。柔粘性結晶は液晶よりも球形に近い分子において見られることが多い。 ようのうや四塩化炭素の固体がこの構造をもつことが知られている。
- (5) スメクチック A と呼ばれる液晶相である。
- (6) スメクチック C と呼ばれる液晶相である。

ネマチック相は図からもわかるように、重心位置に規則性がないが (0 次元の重心秩序)、向きに秩序がある相である。ただし、向きの秩序は問題文中の図では完全に同じ方向を向いているように表記しているが、実際にはかなり乱れていることが知られている。液晶ディスプレイに用いられている液晶相はこの相であり、産業的にも重要である。

一方、スメクチック相は 1 軸方向のみ重心位置に規則性があり (1 次元の周期構造)、向きにも規則性がある相である。すなわち、周期的な層構造があり、その層内で分子が 2 次元的に流動している。問題文中では分子がきっちりと層状に並んでいる図を描いたが、実際には乱れた様子で並んでいることがわかつている。スメクチック相は A、B、C … と様々なバリエーションが発見されている。本問では分子の向きが層の法線方向と一致したスメクチック A 相と、分子の向きが層の法線方向から傾いたスメクチック C 相を示した。



実際のネマチック相の模式図 (かなり向きが乱れている)

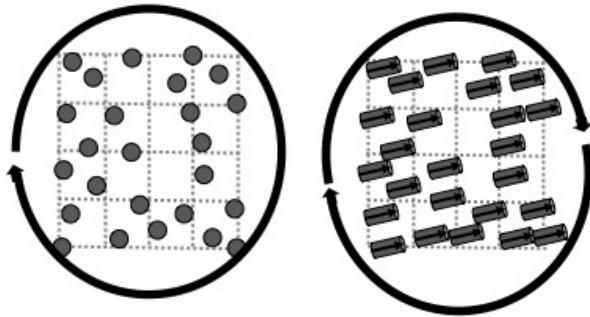
## 問オ

問題文中にあるように、温度を低温から高温に上げていくと、自由度の低い相 (結晶) から高い相 (液体) へと各相が順に現れる。問ウの結果を用いて並べればよい。ただし、柔粘性結晶を

示す(4)ははずして並べる。

ここで162~182°Cの間に2つの相を入れることとなっているが、そこには自由度の等しい2つのスメクチック相を入れる。しかし、実際には2つの相は同時に現れるのではなく、順番に現れる。スメクチックC相の方がスメクチックA相よりも低温で現れることが知られている。このことは本問で用いた自由度fでは説明がつかず、対称性の概念を考慮する必要がある。

スメクチックA相のトップビューを見てみると、棒状分子を真上から見ているために、分子を任意の角度だけ回転しても元と同じであることがわかる。これは無限回の回転対称性と呼ばれ、 $C_\infty$ と表記される（正確にはスメクチックA相は $D_{\infty h}$ と分類される）。一方、スメクチックC相のトップビューは180度回転すると元と同じになることがわかる。これは2回の回転対称性と呼ばれ、 $C_2$ と表記される（正確にはスメクチックC相は $C_{2h}$ と分類される）。このように、スメクチックA相はスメクチックC相よりも対称性が高い。温度を低温から高温に上げていくと、自由度と同様、対称性においても低い相から高い相へと各相が順に現れる（一部に例外もある）。このため、スメクチックC相の方が低温で現れる。相転移点において自発的に対称性が変化する現象は「自発的な対称性の破れ」の一種である。このフレーズは、小林（M. Kobayashi）と益川（T. Maskawa）のノーベル物理学賞受賞の際によく耳にした言葉として記憶にも新しい。



スメクチックA相とスメクチックC相のトップビュー（無限回の回転対称性と2回の回転対称性）

## 問力

選択肢の中で剛直なものはπ電子共役構造のある②と③である。さらに、より大きなものの方がより高温まで液晶相を維持できるため高温から②>③>①の順となる。

## 問キ

問題文にあるように、側鎖であるアルキル直鎖を長くすれば液晶相はより高温まで維持されるようになるが、奇数 $2n+1$ の炭素数をもつ側鎖に比べて偶数 $2n$ では側鎖の占める幅が太くなり、液晶相が不安定化する傾向がある。この現象を最もよく示すグラフは③である。

また、末端基AやBのいずれかに電子供与性や電子求引性の置換基を付与すると、結合したフェニル基に対して電子を押し出すまたは引き抜く効果から、大きな双極子モーメントが生まれる。つまり、分子上の正電荷と負電荷がより分かれた状態になる。双極子モーメントは、液晶ディスプレイに使用するにあたり、電場によって分子の向きを変える（電場応答）際に重要な意味をもつ。より双極子モーメントの大きな液晶分子を用いれば、電場に対して、より大きく応答するようになる。さらに、この双極子モーメントは液晶相の安定化に寄与することが知られている。置換基が電子を供与または求引する能力は、グループモーメントという値（単位はD）で評価することができる。表Aに、フェニル基に結合した際の各置換基のグループモーメントを示す。正の

値は電子を供与する能力、負の値は電子を求引する能力を示しており、その絶対値の大きさがその双極子の大きさを示している。問題文中の図7に示す分子では、末端基Bに-Fを用いたものは26 °Cで液晶相から液体相に転移するのに対して、-CNを用いたものは119 °Cで転移することが報告されている。

表1 置換基とグループモーメント

置換基	-CH <sub>3</sub>	-F	-Br	-Cl	-NO <sub>2</sub>	-CN
グループモーメント / D	+0.37	-1.47	-1.57	-1.59	-4.01	-4.05

このように分子設計を考えることで、ある程度、液晶相の発現温度などを予想したり、制御したりすることができる。液晶ディスプレイに用いる場合を考えてみると、日常の生活温度で液晶相から別の相へ相転移してはならない、電場に対して大きく・速く応答しなければならない、などの多くの要求事項があり、それらを満たす分子設計が行われている。実際には1種類の分子でこれらの要求を満たすことは不可能であるから、いろいろな役割をもった分子の混合物が液晶ディスプレイに使われている。

### 問ケ

右辺第1項は分母に熱エネルギーがあることから、問題文の説明とあわせて考えると、分子間引力だと結論できる。第2項は分子の幅など形状に依存するパラメータが入っていることから、剛体的斥力であることがわかる。

剛体的斥力によって分子が並ぶ現象について説明しておこう。半径Rの2つの球を考え、球は変形しないとすると、重心間距離は2Rまで近づくことができるが、それ以上は近づけない。ある分子の重心を中心とする半径2Rの球の中には、他の分子の重心は入ることができない。そのような球の体積 $4\pi(2R)^3/3$ を、その分子の排除体積と呼ぶ。2つの棒状分子では直角に接している状態と、平行に並んで接触した状態を考えると、平行に並んだ状態の方が排除体積は少ない。体積Vの中にN個の棒状分子を入れていくとき、濃度( $c = N/V$ )が低ければ、分子の方向も重心も自由であるが、濃度を増加させると排除体積によって分子がある方向に揃うことは容易に想像できる。斥力モデルはオンサガー(L. Onsager)によるものがよく用いられる。一方、引力モデルはMaier-Saupe理論が用いられる。興味があれば調べてみていただきたい。

### 問ケ

相転移点では $\Gamma_c = \frac{A}{k_B T_c} + \frac{5Lc}{4D}$ が成り立つため、 $T_c = \frac{A/k_B}{\Gamma_c - 5Lc/4D}$ となる。

### 問コ

問ケで求めた相転移温度 $T_c$ は分母 $\Gamma_c - 5Lc/4D = 0$ のときに発散してしまい（無限大となってしまい）、相転移温度が定義できない。すなわち、体積分率 $c^* = 4D\Gamma_c/5L$ で相転移温度が無限大となって、液体相に転移しない（液体相が相図に現れない）こととなる。

### 問サ

問コの式を計算すると  $3.6D/L$  となる。

### 問シ

(3) 式より、濃度を上げていくと、やがて  $\Gamma > 4.54$  ( $\equiv \Gamma_c$ ) となり、液晶相へと変わることがわかる。したがって、濃度変化によっても相を変化させることができる。ただし、温度は下げていくと液体相から液晶相に変わるのでに対して、濃度は上げていくと液体層から液晶相に変わる。すなわち、濃度を上げるにしたがい、自由度の高い相から低い相へと変化するわけだが、これは直感的に理解できる現象であろう。

TMV というウィルスがこのように液晶相を示すのは、タンパク質からなるらせんカラムが高い剛直性を持つためである。スタンリー (W. Stanley) は 1935 年に TMV を結晶化することに成功している。TMV に限らず、様々なウィルスから結晶が作られており、ウィルスの詳細な構造解析に大変役立っている。ウィルスは生物ではないとも言われるが、分子と同様に液晶や結晶になることは、驚くべきことと言えよう。

# 3

<<解答例>>

問ア Q68 ⑧、Q69 ②、Q70 ①、Q71 ③、Q72 ④、Q73 ②、Q74 ⑦、Q75 ④、Q76 ⑧、Q77 ⑥、  
Q78 ⑧

問イ Q79 ③、Q80 ②

問ウ Q81 ②

問エ Q82 ②、Q83 ③

問オ Q84 ②

問カ Q85 ②、Q86 ④、Q87 ⑨

問キ Q88 ②、Q89 ①、Q90 ①

問ク Q91 ②、Q92 ⑨、Q93 ③

問ケ Q94 ②、Q95 ⑦、Q96 ①

問コ Q97 ⑤、Q98 ⑧、Q99 ①、Q100 ⑥、Q101 ④

問サ Q102 ②、Q103 ⑦または⑧または⑨

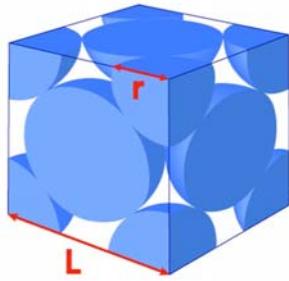
## <<解説>>

化学の教科書や資料集には、まるで誰かが見てきたように原子や分子の構造が描かれている。しかし皆さんも知っているように、私たちの目で直接原子や分子の姿を見ることはできない。たとえ高倍率の光学顕微鏡を用いても、目で見ることができるのは $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}\text{ m}$ ) 程度の大きさが限界である。原子や分子の大きさは、その 1000 分の 1 の、 $\text{nm}$  ( $10^{-9}\text{ m}$ ) 程度かそれ以下である。このような大きさの世界を調べる重要な実験手法が、今回の問題で取り上げた X 線回折である。3 次元の周期構造を持つ固体の状態を結晶と呼ぶ。問題に示されたように、結晶中では原子や分子が規則正しく並んでいる。このような結晶に X 線を照射すると、回折と呼ばれる現象が観測される。X 線は電磁波の一種であり、その波長は、原子や分子の世界と同じ程度のスケール (0.01 から 10 nm 程度) である。ラウエ (M. T. F. von Laue) はこの回折現象から、X 線が波長の短い電磁波であることを 1912 年に見出した。その翌年にブレッグ父子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) は、その現象が、結晶の持つ周期性に関係していることを示す法則を発表し、今日の X 線構造解析へと結びついた。現在では、1 辺が数 $\mu\text{m}$  程度のきれいな結晶 (単結晶) であれば、大学などの研究室に設置されている X 線回折装置で、その結晶の構造を解析できるようになった。また日本国内にある SPring-8 などの放射光施設を利用することで、より小さいサイズの単結晶の構造解析も可能である。X 線の回折現象は、このような単結晶の構造解析だけでなく、粉末状や薄膜状の結晶の構造を調べたり、液晶の構造解析、気体や液体の構造情報の獲得など、いろいろな測定で活用されている。なかでも X 線結晶構造解析は化学者にとって、研究対象である物質の構造を“観る”ことができ、また実験装置も身近になったため、今や強力な実験手法の一つである。この実験手法の基本的な考え方と、結晶という物質の状態について学ぶことが本問題の出題の意図である。

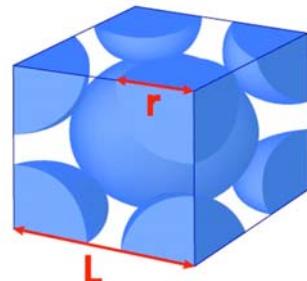
X 線が原子にあたると核外電子によって散乱される。散乱される X 線は、大きく 3 つに分けられる。すなわち、トムソン散乱 X 線、コンプトン散乱 X 線、そして特性 X 線である。このうちトムソン散乱 X 線は、いわゆる「X 線回折像」を生ずる散乱で、入射した X 線と波長が全く同じものである。気体や液体では、構成する原子の位置が時々刻々変化するため、そこで散乱した X 線の取り扱いには困難をともなう。これに対して固体では、原子は静止しているとみなすことができ、特に結晶の場合は、単位格子を規則正しく配列させることによって全体ができあがっているので、単位格子から散乱された X 線の重ね合わせとして、比較的簡単に取り扱うことができる。

### 問ア

図4並びに下記の図Aをみていただければ、Q68～Q73までは簡単に理解できると思う。



図A 面心立方格子



図B 体心立方格子

図Aのように、球の半径を  $r$ 、単位格子の1辺の長さを  $L$  とすると、 $L=2\sqrt{2}r$  となり、体積は  $L^3=(2\sqrt{2}r)^3$  となる。また単位格子中には4個の球が含まれるので、

$$\text{充填率} = \text{球4個の体積} / \text{単位格子の体積} = 4 \times (4\pi r^3/3) / (2\sqrt{2}r)^3 = 0.74$$

図Bについても、球の半径を  $r$ 、単位格子の1辺の長さを  $L$  とすると、体心立方格子の対角線の長さは  $4r$  となり、これは  $\sqrt{3}L$  に等しくなる。また単位格子中には2個の球が含まれるので、

$$\text{充填率} = \text{球2個の体積} / \text{単位格子の体積} = 2 \times (4\pi r^3/3) / (4\sqrt{3}r/3)^3 = 0.68$$

### 問イ

図4と図7をあわせて考える。(a)では、配位数が4であり、原子が縦にも横にも同じように並んでいる。図4の単位格子の(100)面を取り出し、45°傾ければ、(a)と同じになることから、(a)は(100)面だとわかる。(b)では、配位数が6であり、原子が2次元の最密充填構造をとっている。図4の(111)面も、配位数が6であり、2次元の最密充填構造である。したがって、(b)は(111)面だとわかる。

### 問ウ

$BF = d_{hkl}$ だから、EF、FGの長さはいずれも  $d_{hkl}\sin\theta$ となるので、 $EFG = 2d_{hkl}\sin\theta$ である。

### 問エ

光路差が波長  $\lambda$  の整数倍のとき、図10(a)のように、2つの回折X線の位相が完全に一致する。したがって、Q82は  $n\lambda$ 。一方、図10(b)のような状態になるのは、Fを経由する回折光の位相が(a)の状態と比べて波長の半分だけずれているときである。したがって、Q83

は $(n + 1/2)\lambda$ となる。

### 問才

X線は、原子核のまわりにある電子によって散乱される。原子の種類が異なると、そのまわりの電子数も異なるので、回折光もその影響を受ける。したがって、①は誤り。

図9に、A-B、D-Fに平行でFの真下の格子点に入射する入射光と、この格子点からB-C、F-Hに平行な散乱光を描いてみる。この散乱が起こるのが(100)面だとすると、D-F-Hは(200)面からの散乱と見なすことができる。また、B-E、B-Gを延長した補助線を描いて考えると、A-B-Cとの光路差は、 $4d_{hkl}\sin\theta$ となり、ブラッグの条件で $n = 2$ の場合に相当する。したがって、②の文の2つの回折光は、互いに平行で位相が一致しており、等価だといえる。

図9では結晶面を2層しか描いていないが、実際の結晶では、同様の結晶面が事実上ほぼ無限に存在する。 $\Delta = n\lambda/4$ のとき、最初の2層での散乱を重ねると、ある強度をもつ波となるが、第3層、第4層、…での散乱との重ね合わせまで考えると波は完全に打ち消される。したがって、③は誤り。

問力以降では、実際の無機化合物の例として炭酸カルシウムを取り上げた。炭酸カルシウムは、問題文にも書いたように、卵の殻や貝殻、コンクリートなどの主成分である。炭酸カルシウムは異なる構造で結晶化した結晶多形(crystal polymorph)を示し、その代表例が問題で取上げたカルサイト(calcite)とアラゴナイト(aragonite)である。問力及び問キでは、アラゴナイトの単位格子の情報を用いて、X線回折データと格子面間隔及びミラー指数について考えた。

### 問力

ブラッグの回折条件( $n = 1$ )より $2d \sin 18^\circ = 154 \text{ pm}$ なので、 $d$ の値は $154 / (2 \times 0.309) = 249 \text{ pm}$ となる。

### 問キ

3つのミラー指数のうち2つが0だとすると、 $h, k, l$ のどれかが1や2などになる。3つの単位格子の長さを基に、該当する指数を考えると、 $h, k, l$ のどれかが1の場合はどの面間隔にも適合しない。 $h, k, l$ のどれかが2の場合を考えると、 $a$ 軸が適合することがわかる。よって解答は(200)となる。

問ク以降は、結晶の性質の一つである密度に着目し、2つの多形の密度を計算するとともに、このような結晶性固体の密度を見積もる実験手法である浮遊法について考えた。結晶の密度は、単に重い軽いだけではなく、前半で考えた結晶の充填率と関係している。その大小は、結晶中の構成要素(原子、分子、イオンなど)間の相互作用を大きく反映している場合もあり、結晶性固体の性質に強く影響することもある。今回の設問のように、結晶の構成単位が单一ではなく、複数の構成要素からなる場合は、X線回折実験の情報だけで組成比を決

定することが難しいこともあり、そのときには今回紹介した結晶の密度が重要な情報となる。

#### 問ク

単位格子の体積が与えられているので、単位格子中の分子の重さを求めて体積で割ればよい。CaCO<sub>3</sub>の分子量は100なので、一構造単位あたり  $100 / (6.02 \times 10^{23}) \text{ g}$  となり、単位格子に4つの構造単位があるので、密度は  $[100 \times 4 / (6.02 \times 10^{23})] / (2.27 \times 10^8 \times 10^{-30}) = 2.93 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$  である。

#### 問ケ

カルサイトの単位格子の体積を求め、問クと同じ手順で計算すればよい。単位格子の体積は  $499 \times 499 \times \sin 60^\circ \times 1710 \text{ pm}^3$  で、その単位格子中に6つの構造単位があるので密度は  $[100 \times 6 / (6.02 \times 10^{23})] / (499 \times 499 \times 0.866 \times 1710 \times 10^{-30}) = 2.70 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$  となる。

#### 問コ

浮遊法は、簡便に結晶の密度を見積もる実験手法である。液体の密度と結晶の密度がほぼ一致する場合は、結晶は液体中でほぼ静止した状態になる。2種類の異なる密度の液体を混合して使用する際には、当然、2つの液体は互いに溶ける必要があり（相溶性）、また反応してはならない。使用する液体の沸点が低いあるいは揮発性が高いと、実験中に、測定用液体の混合比がわずかに変化するため、安定な測定が難しくなる。また当然ながら、測定対象の結晶が反応したり溶解する液体を用いると、正しい密度測定ができない。これらは、実験に必要な基本知識である。

#### 問サ

問ク及び問ケの答から考えると、密度が  $2.8 \text{ g cm}^{-3}$  の液体を用いることが理想的である。 $2.7 \text{ g cm}^{-3}$  や  $2.9 \text{ g cm}^{-3}$  の液体でも判定は可能である。

# 4

<<解答例>>

問ア Q104 ③

問イ Q105 ②、Q106 ⑦、Q107 ⑨

問ウ Q108 ③

問エ Q109 ③、Q110 ⑤、Q111 ①

問オ Q112 ⑤

問カ Q113 ②、Q114 ⑥ または Q113 ⑥、Q114 ②

問キ Q115 ③、Q116 ⑥ または Q115 ⑥、Q116 ③

問ク Q117 ⑧

問ケ Q118 ⑧

問コ Q119 ②、Q120 ①

問サ Q121 ②

問シ Q122 ①

## <<解説>>

1907年にベークランド (L. H. Baekeland) は、フェノールとホルマリンから樹脂状物質を合成した。この物質は、初めてつくられた合成樹脂で、現在商品名でベークライトと呼ばれるフェノール樹脂であった。すなわち、この物質の出現によってプラスチックの歴史が始まったと言える。プラスチックの歴史は 100 年余りにすぎないが、プラスチックは現在では人類社会になくてはならない当たり前のものになっている。この問題で扱っているように、同じポリエチレンであっても LDPE や HDPE といった異なる種類のプラスチックが知られており、それらの違いがどのように生じるのか、それらをどのように合成するのかに興味をもってほしいと思い作題した。

なお、英語の形容詞 *plastic* はギリシャ語の *plastikos* (形づくる、型でつくる、などの意) を語源としており、その名詞である *plastics* になると、そこに (合成) 高分子からなる、という意味が含まれる。したがって「プラスチックス」という表記がもとの英語により近いと考えられるが、ここでは通称として広く用いられている「プラスチック」とした。

### 問ア

エチレン  $C_2H_4$  の分子量は 28 であるから、 $140,000 \div 28 = 5000$  となる。

### 問イ

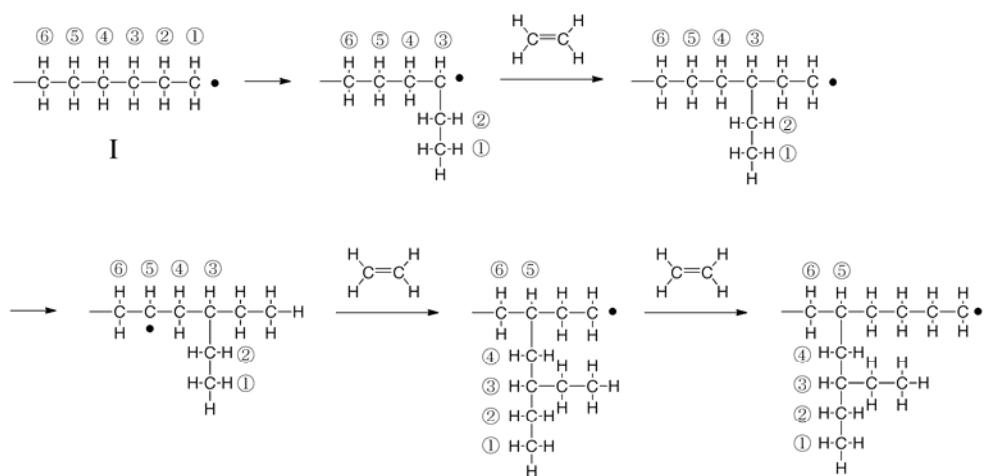
ラジカルにエチレンが付加すると、エチレンの炭素-炭素二重結合が単結合になり、新しい結合ができた炭素ではない方の炭素原子に不対電子をもつラジカルが生成する。

### 問ウ

構造式をよく見れば、③番の炭素原子に結合した水素原子が引き抜かれていることがわかる。

### 問エ

この問題の設定では、引き抜かれる水素原子は①～⑥番の炭素原子に結合している水素原子であり、新たに付加したエチレンの炭素原子に結合している水素原子ではない。このことに注意して考えれば、問ウで示したラジカル (I が③番の炭素原子に結合した水素原子を引き抜いた後にエチレンが付加したもの) が⑤番の炭素原子に結合した水素原子を引き抜いた後に、エチレンが 2 分子付加したものであることがわかる（下図）。



不対電子が右端にあるので、⑤番の炭素原子についての水素原子が最初に引き抜かれたと考えがちだが、全体の構造をよくみて考えてほしい。実際の研究では、得られた生成物が予想通りの構造でないこともよくある。そんなときは、見方を変えてみることも必要である。化学反応や構造式を考えるときには、そういう意識をもつように心がけてほしい。

### 問才

問工で示したように、ラジカルの重合においては枝分かれした枝の部分にもさらに枝分かれが生じる。またこの枝分かれはランダムに起こるので正解は⑤となる。なお、問キ以降にある LLDPE の構造を模式的に表すと②のようになる。

### 問力

一般に炭素-炭素結合は化学的に安定なため、ポリエチレンは耐水性や耐薬品性をもつ。また、LDPE と HDPE を比べると、問題文にあるように HDPE の方が、結晶性が高く高強度であり、より耐熱性が高いといった特徴がある。したがって②にあるように傘袋やクリーニングしたときの包装用袋などには LDPE が使われることが多く、⑥にあるように灯油タンク等の容器やパイプなどには HDPE が使われることが多い。もちろん、LDPE と HDPE が同じような用途に使われることもある。おしごりの袋は HDPE で作られているものが多いし、ゴミ袋は LDPE 製、LLDPE 製、HDPE 製と様々なものがある。ぜひ身のまわりのポリエチレン製品にどのポリエチレンが用いられているか観察してみてほしい。

### 問キ

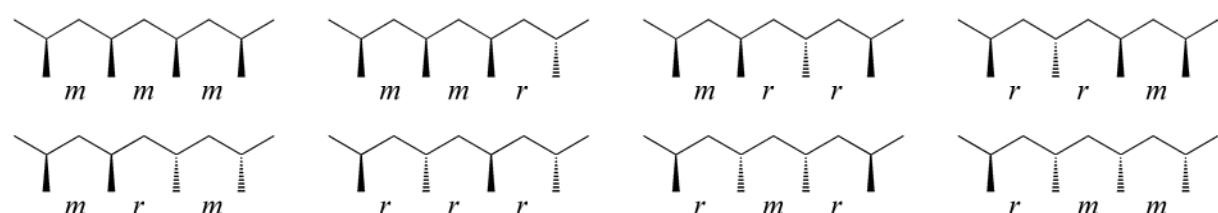
問題の図4に示したプロピレンの重合のように、ブテンの重合でも二重結合の部分で連結していくので、分岐はエチル基 ( $-CH_2CH_3$ )となる。よって③の構造が含まれる。またエチレンが連続して重合した部分には⑥の構造が含まれている。

### 問ク

500 g のエチレンと 5 g の 1-ブテンの重量比は 100 : 1 であり、エチレンおよび 1-ブテンの分子量は 28.0 および 56.0 である。よって、エチレンと 1-ブテンの物質量の比は、200 : 1 となる。すなわち、500 g のエチレンと 5 g の 1-ブテンがすべて反応したとすると、平均して 200 分子のエチレンに対して 1 分子の 1-ブテンが反応することになる。エチレン 1 分子は炭素原子 2 個分があるので、1 つの分岐構造は平均すると約 400 個の連続する炭素原子に対して現れることになる。

### 問ケ

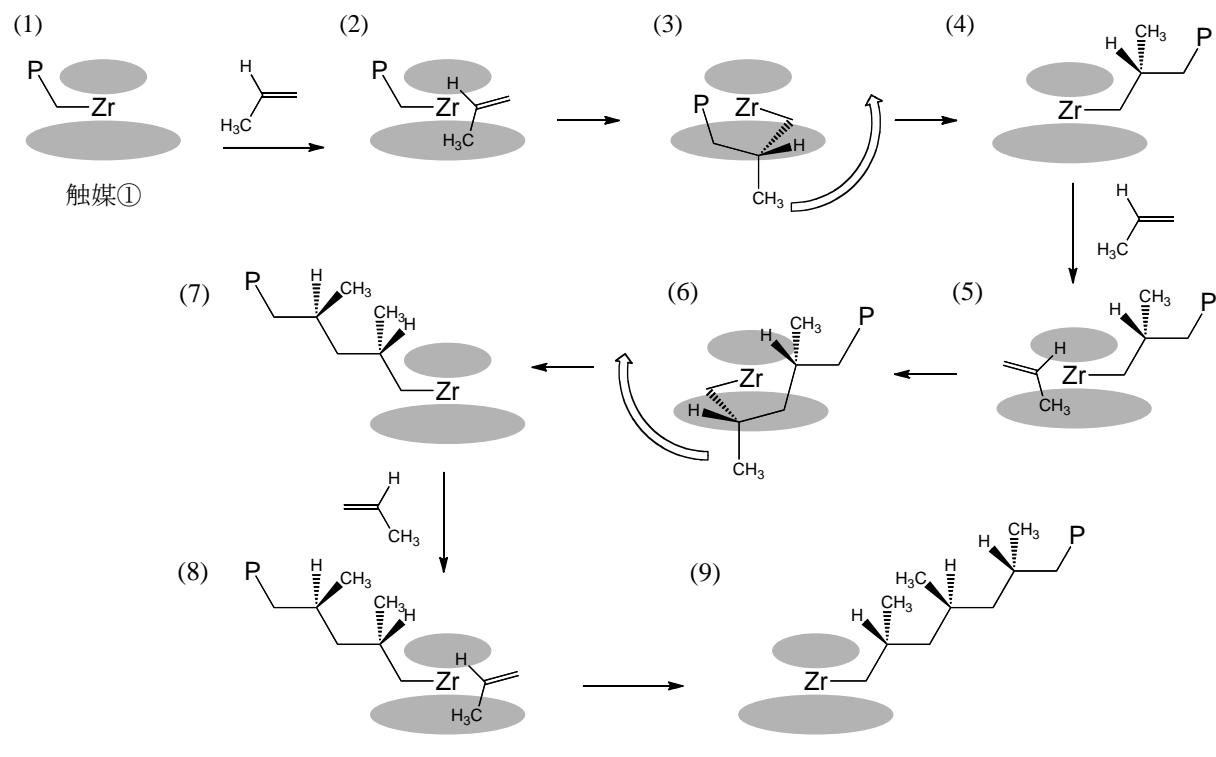
すべて書き出すと下図のように 8 種類あることがわかる。



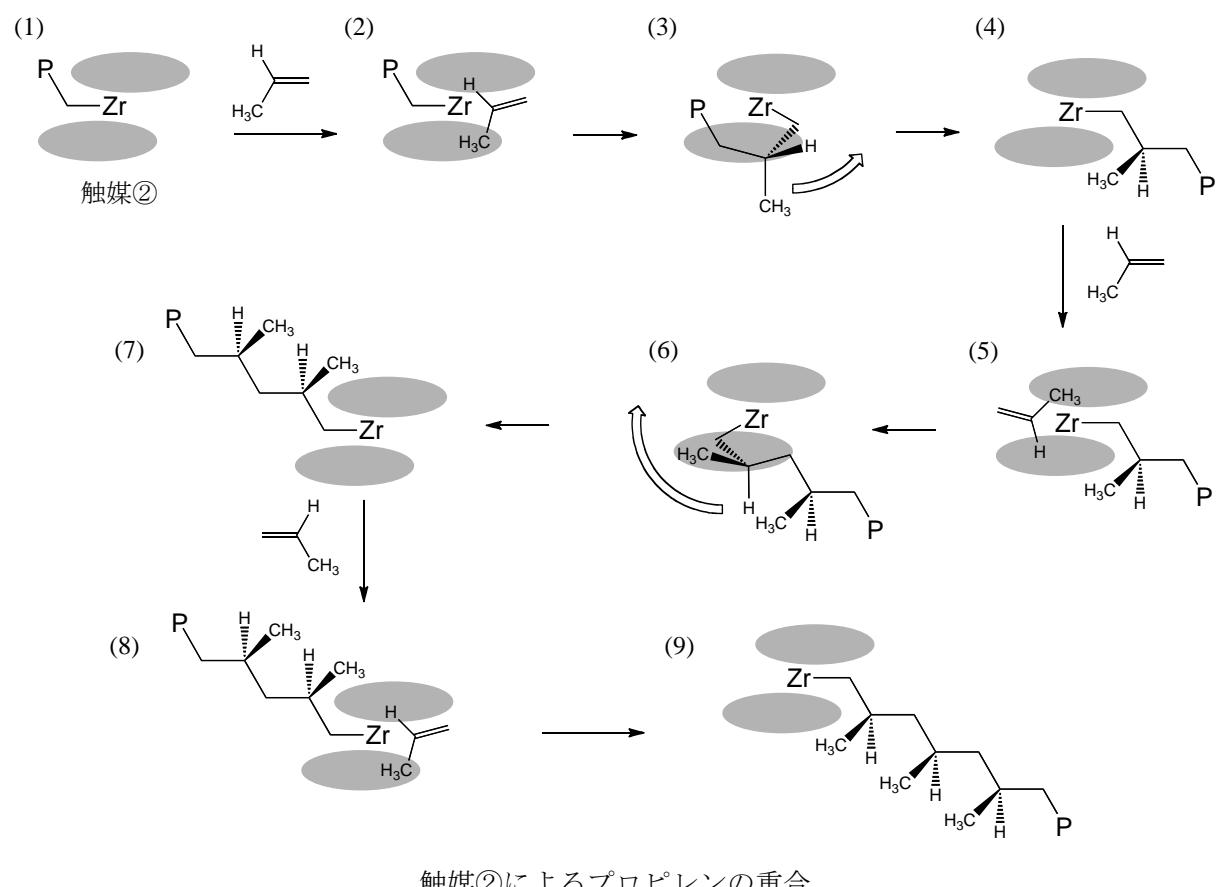
## 問コ

この問題は、初めて見て、問題文の説明だけで時間内に正解を導き出すのは難しかったかもしれない。問題の図8および問題文に示したように、プロピレンの向きと、新しい炭素-炭素結合ができるときのメチル基の向きが重要である。

選択肢に挙げた①の触媒の例を下図に示す(以下、「上下左右」はこの図におけるものを指す)。触媒の左右における上下の空間は、ベンゼン環の有無により広さが異なる。状態(1)において、ジルコニウムの左に結合しているポリプロピレンは立体的に大きく、ジルコニウムから2番目の炭素原子を含むポリプロピレンは込み合っていない上部に位置する。次にジルコニウムの右側からプロピレンが近づいて反応し、ポリプロピレンとジルコニウムの間に挿入される。このとき、問題文にあるとおり、プロピレンのメチル基はポリプロピレン(特にジルコニウムから2番目の炭素原子)を避けるように手前下側を向き(状態(2))、水素原子は手前上側を向きながら結合して、その結果(3)の状態となる。このとき新しいジルコニウム-炭素結合は右側にできるので、ポリプロピレンは右側へ回り込み、状態(4)のようになる。ここでも状態(1)と同じように、ポリプロピレンは立体的に込み合っていない上部に位置する。次のプロピレンはジルコニウムの左側から近づいて反応し、そのとき、メチル基はやはりポリプロピレンとは反対の手前下側を向く(状態(5))。そしてそのまま結合し(状態(6))、ポリプロピレンは再び左側へ回り込む(状態(7))。次のプロピレンが結合する際も、そのメチル基は手前下側を向く(状態(8))。すなわち、触媒①では、炭素-炭素結合は、挿入されるプロピレンのメチル基を手前下側にした状態で、左および右の両面から交互に形成されることになる。その結果、得られるポリプロピレンは状態(9)のように、メチル基が交互に奥向き、手前向き、奥向き・・・となる(水素原子は逆に、手前向き、奥向き、手前向き・・・となる)。こうして、シンジオタクチックポリプロピレンが得られる。



一方、触媒②を用いた場合は下図のようになる。ここでも状態(1)で左上に位置したポリプロピレンに対して、プロピレンはメチル基が手前下側を向いた状態で反応し(状態(2))、触媒①のときと同様に炭素-炭素結合が形成され、状態(3)になる。それと同時にポリプロピレンは右側へ回り込むが、触媒②では、ジルコニウムの右側は下部の方が上部より立体的に込み合っていないため、状態(4)のようにポリプロピレンは上部ではなく下部に位置する。次のプロピレンが結合する際には、メチル基はポリプロピレンを避けて手前上側を向き、水素原子は手前下側を向く(状態(5))。この場合も、結合ができる、状態(6)を経てポリプロピレンが左側に回り込んだとき、ポリプロピレンは立体的に込み合っていない上部に位置する(状態(7))。あとは同様に考えると、(8)の状態を経て(9)の状態になるとわかるだろう。触媒②を用いた反応では、プロピレンの状態をメチル基が手前下側になるようにして考えると(例えば状態(5)では全体を上下逆さまにして考えればよい)、全て左側から炭素-炭素結合が形成される。その結果、得られたポリプロピレンは状態(9)のように、メチル基は全て同じ向き(この図ではメチル基は全て手前向き、水素原子は全て奥向き)となる。こうして、イソタクチックポリプロピレンが生成する。



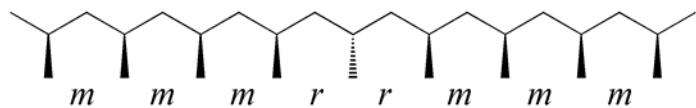
触媒③および④は、上下に立体的な違いがないので、触媒①や②のような選択性は生じない。また、触媒⑤では左側の上下は違いがあるので、ポリプロピレンが左側に位置するときはメチル基の向きが決まることになるが、右側の上下に違いはなくポリプロピレンが右側に位置するときには選択性が生じない。よって、この機構で重合が進むとすると、1つおきのメチル基は同じ向きになるが、その間のメチル基の向きはばらばらになり、イソタクチックにもシンジオタクチックにもならないと考えられる。よって本設問での正解は、イソタクチックおよびシンジオタクチ

ックポリプロピレンを生成させる触媒は、それぞれ触媒②および①となる。

なお、実際の実験結果では、触媒①～④は上記の通りとなるが、触媒⑤では高い選択性でイソタクチックポリプロピレンを与えることが報告されている。これはジルコニウムの右側が左側に比べて立体的に込み合っているため、図8の状態(D)でプロピレンと反応する前にポリプロピレンが右側から左側に移動して状態(A)になり、それからプロピレンと反応するためと説明されている。

## 問サ

題意から、下図のようにメチル基が逆を向いている部分は孤立していることがわかる。すなわち、そのメチル基の前後は、両方とも *r* となる。言い換えると、*mrm* という立体構造はほとんど存在しない。したがって、この配列を含む②が正解になる。



## 問シ

問題文中のポリエチレンの説明でも一部述べたように、一般に、分子が並びやすいものは結晶性がよく、結晶性のよいものは融点が高い傾向にある。立体構造が規則的な分子と不規則な分子では、前者の方が、分子が並びやすいことは直感でもわかるだろう。すなわち、*rrrr* の割合が高くなるほど結晶性は増し、融点が高くなる。

チーグラーとナッタの研究により得られた、高分子化学および高分子工業における発見と成果は人類生活の発展に大きく貢献したとして、1963年、両者にノーベル化学賞が贈られている。現在、日本で五大汎用プラスチックと呼ばれているのは、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンである（低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンをまとめて四大汎用プラスチックとも呼ばれる）。日本のプラスチック生産量のうち、5割弱をポリエチレンとポリプロピレンが占め、五大汎用プラスチックでは約7割を占める。この数値をみても如何に重要な研究であったかがわかるだろう。

プラスチック材料の最大の利点は、自由に変形・成形できる点にある。一般にプラスチックの成形は熱による溶融過程を経るが、その加工温度が人間にとて制御しやすい温度範囲にあることも重要である。この点は、融点が非常に高い金属材料やセラミックス材料などに対して大きな利点である。成形が容易であるということは、様々な形状の製品を生み出すことができるということであり、製品への応用範囲が広く、また組立工程の簡素化、素材の再利用といった点からも好ましい。一方で、耐熱性という点では必ずしも優れているわけではない。一般に汎用プラスチックと呼ばれるものは、耐熱温度が100 °C以下のものを指している。しかしながら、今回の問題で見てきたように、材料の性質は分子の構造によって大きく変化する。分子間の相互作用を高めたりすることで、融点を高くし耐熱性を上げることも可能である。ポリエチレンテレフタート(PET)のようなプラスチックは耐熱温度が100 °Cを超えており、そのようなプラスチックはエンジニアリングプラスチックと呼ばれる。さらに耐熱温度が150 °C以上のものはスーパーエンジニアリングプラスチックとも呼ばれている。

もちろん、この他にも透明性や絶縁性、導電性、生分解性、生体適合性など様々な特性に優れた多くのプラスチックが開発されている。これらの特性に分子構造が関わっていることは理解できるだろう。加えて材料の特性を知るには、化学のみならず幅広い知識も必要となる。ぜひ興味をもって、いろいろなプラスチックを、化学そして科学の目で眺めてみてほしい。