

# 全国高校化学グランプリ 2011

## 一次選考問題

2011年7月18日（月・祝）  
13時30分～16時（150分）

### 注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にして下さい。
3. 問題冊子は28ページ、解答用マークシートは1枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は**1**から**4**まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄はQ1からQ122まであり、問題**1**から**4**まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催：  
日本化学会  
「夢・化学-21」委員会



必要があれば、下記の数値を用いること。  
なお、単位の表記法は、下の例を参考にする事。

(例)  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

原子番号：

H: 1								He: 2
Li: 3	Be: 4	B: 5	C: 6	N: 7	O: 8	F: 9		Ne: 10
Na: 11	Mg: 12	Al: 13	Si: 14	P: 15	S: 16	Cl: 17		Ar: 18

原子量：

H: 1、C: 12、N: 14、O: 16、Na: 23、Ca: 40

アボガドロ定数 ( $N_A$ ) :  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

気体定数 ( $R$ ) :  $8.31 \times 10^3 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) での気体 1 mol の体積 : 22.4 L

## マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使ってください。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消してください。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア  にあてはまる語句を選びなさい。

① 水

② 氷

③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	●	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

(問題文)・・・の値は  .  × 10   である。

問イ  ~  にあてはまる数字を答えなさい。

9.4 × 10<sup>7</sup> と答える場合：

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	●	⑩
Q3	①	②	③	●	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	●
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	●	⑧	⑨	⑩

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ケ）に答えなさい。なお、気体はすべて理想気体とする。

解答欄：□Q1～□Q38

地球の大気にはさまざまな種類の物質が存在する。表 1 は乾燥空気中に存在する物質の濃度を、空気 1 mol 中に含まれる各物質の物質量の割合（モル分率）として表している。空気中の物質の濃度は一般的に、空気の体積に対する、その空気に含まれるある物質の体積の比（体積分率）で表し、ppm（100 万分の 1、 $1/10^6$ ）、ppb（10 億分の 1、 $1/10^9$ ）、ppt（1 兆分の 1、 $1/10^{12}$ ）などを用いる。例えば乾燥空気中の二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）の濃度は、表 1 によると  $3. \square Q1 \square Q2 \times 10^{\square Q3}$  ppm である。気体の濃度は、単位体積当たりの分子の数で表されることもある。この量は数密度と呼ばれ、その単位は  $\text{cm}^{-3}$  である。例えば、体積  $1 \text{ cm}^3$  の空気中に窒素分子が 100 個存在する場合の数密度は  $100 \text{ cm}^{-3}$  である。また標準状態（温度  $0^\circ\text{C}$ 、圧力  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）における空気の数密度は  $\square Q4 \cdot \square Q5 \square Q6 \times 10^{\square Q7 \square Q8} \text{ cm}^{-3}$  である。表 1 の  $\text{CO}_2$  の濃度を標準状態での数密度に換算すると、 $\square Q9 \cdot \square Q10 \square Q11 \times 10^{\square Q12 \square Q13} \text{ cm}^{-3}$  となる。

表 1 乾燥空気 1 mol に含まれる物質の濃度

気体	濃度 (mol/mol)
窒素	0.78
酸素	0.21
アルゴン	0.0093
二酸化炭素	$3.65 \times 10^{-4}$
□Q14	$5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-7}$
オゾン	$1.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-6}$
メタン	$1.7 \times 10^{-9}$
□Q15	$5.0 \times 10^{-7}$
一酸化二窒素	$3.1 \times 10^{-7}$
塩化メチル	$0.55 \times 10^{-9}$

問ア □Q1～□Q13 にあてはまる数字を答えなさい。

問イ 表 1 の気体 □Q14、□Q15 は以下のような化学的性質を持つ。それぞれにあてはまる物質を①～⑨から選びなさい。

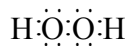
□Q14：不完全燃焼により発生する気体であり、冬季には暖房器具の不完全燃焼による中毒事故の原因物質として特に注意喚起される物質である。

□Q15：気体分子のなかでは最も軽く、可燃性であり酸素と激しく反応して水を生成する。

- |         |         |       |
|---------|---------|-------|
| ① アンモニア | ② 一酸化窒素 | ③ 水素  |
| ④ メタン   | ⑤ 一酸化炭素 | ⑥ オゾン |
| ⑦ プロパン  | ⑧ 二酸化硫黄 | ⑨ 塩素  |

表 1 に示した  $N_2$ 、 $O_2$  以外の物質は非常に低濃度であり、微量気体と呼ばれる。微量気体のなかには、環境問題で注目される物質が含まれる。そのひとつがオゾン ( $O_3$ ) である。オゾンは a 人体や植物の育成に悪影響を及ぼすほか、 b 温室効果を示すことも知られている。 一方で、c 地表からの高度 11~50 km にある成層圏内にオゾン層を形成し、動植物の生命活動を守る 役割を果たしている。高度 11 km 未満の大気中でのオゾンの生成や増加には太陽光が関与するケースが多いため、「光化学オキシダント」のひとつに数えられる。光化学オキシダントの生成には、フリーラジカルのひとつである、OH ラジカルと呼ばれる物質が関わっている。

フリーラジカルとは、物質に光や熱などのエネルギーを加えることで化学結合を解離させた際に生じる、比較的反応性の高い化学反応中間体である。まず、過酸化水素を電子式で表してみよう。酸素原子は 6 個の価電子、水素原子は 1 個の価電子を持ち、これらが共有結合により結びついた状態を次のように表す。



この過酸化水素が紫外線を吸収すると、そのエネルギーによって酸素原子どうしの結合が切れる。



この反応で生成するのが、OH ラジカルと呼ばれるフリーラジカルである。OH ラジカルは不対電子を持つため、 $\cdot OH$  と表記する場合もある（このとき“ $\cdot$ ”が不対電子を表す）。OH ラジカルは、他の分子などから電子を一つ奪うことで安定な  $OH^-$  になろうとするため、化学的に反応しやすく、寿命が短い。

**問ウ** オゾンは次のような化学的性質を持つ。

- ① 酸素原子が 3 個結合した三角形の分子であり、特有の刺激臭を有する。
- ② 紫外線を吸収すると分解する。
- ③ 酸素中で放電することにより生成される。
- ④ 赤外線吸収し、分子の運動が活発になる。
- ⑤ 強力な酸化作用を利用して、近年では水道水の殺菌剤としても利用されている。

下線 a、b、c の記述はそれぞれ、どのようなオゾンの化学的性質と関連しているか、上記 ①~⑤ から最も適したものを一つずつ選びなさい。下線 a : Q16、下線 b : Q17、下線 c : Q18

**問エ** 次の物質のうち不対電子を持つものを一つ選びなさい（ただし、この物質は反応性があまり高くないので、フリーラジカルに分類されない）。Q19

- ①  $NO_2$                       ②  $NH_3$                       ③  $CH_4$                       ④  $CO_2$

OH ラジカルは大気中にわずかに存在し、大気中のメタン (CH<sub>4</sub>) などの炭化水素や窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) と反応して二酸化炭素、水、硝酸などを生成する。OH ラジカルと分子 X の反応速度  $v$  (単位  $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) は、式 (2) により表される。

$$v = k[\text{OH}][\text{X}] \quad (2)$$

ここで[OH]は OH ラジカルの、[X]は分子 X の数密度であり、 $k$  は定数 (反応速度定数) である。このとき、 $1 \text{ cm}^3$  あたり、 $1 \text{ s}$  あたりに  $v$  個の OH ラジカルと  $v$  個の分子 X が反応する。速度  $v$  が大きいほど、[X]の値は速く低下する。[OH]が一定とみなせる場合、分子 X の数密度が、初期の濃度の  $1/e$  (自然対数の底  $e = 2.72$ ) に減少するまでの時間  $\tau$  は分子 X の寿命と呼ばれ、式 (3) により与えられる。

$$\tau = \boxed{\text{Q20}} \quad (3)$$

OH ラジカルは大気中におよそ 0.04 ppt 存在することが知られており、大気中に放出された炭化水素や NO<sub>x</sub> と反応して、これらを除去している。反応速度定数が  $k = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  のとき、標準状態の大気中に存在する分子 X の寿命は  $\boxed{\text{Q21}}$ 、 $\boxed{\text{Q22}}$ 、 $\boxed{\text{Q23}}$  である。

ところで、分子 X の寿命は海拔高度に依存するだろうか？ 海拔の異なる 2 地域で、気温および大気における OH ラジカルの濃度 (体積分率) が同じであったとしよう。この 2 地域から、分子 X が同じ濃度だけ大気中に放出されたとする。 $\boxed{\text{Q24}}$  の数密度は、 $\boxed{\text{Q25}}$ 。そのため、分子 X の寿命は  $\boxed{\text{Q26}}$ 。

問オ  $\boxed{\text{Q20}}$  にあてはまる式を①～④から一つ選びなさい。

- ①  $k[\text{OH}]$       ②  $\frac{k}{[\text{OH}]}$       ③  $\frac{[\text{OH}]}{k}$       ④  $\frac{1}{k[\text{OH}]}$

問カ  $\boxed{\text{Q21}}$ 、 $\boxed{\text{Q22}}$  にあてはまる数字を答えなさい。また、 $\boxed{\text{Q23}}$  にあてはまる単位を次の中から選びなさい。

- ① 秒      ② 分      ③ 時間      ④ 日      ⑤ 年

問キ  $\boxed{\text{Q24}}$  ～  $\boxed{\text{Q26}}$  にあてはまる語句をそれぞれ選びなさい。

$\boxed{\text{Q24}}$  :    ① OH ラジカル      ② 物質 X      ③ 空気

$\boxed{\text{Q25}}$  :    ① 海拔が高いほど増加する  
 ② 海拔が高いほど減少する  
 ③ 海拔が変わっても変化しない

$\boxed{\text{Q26}}$  :    ① 海拔が高いほど長くなる  
 ② 海拔が高いほど短くなる  
 ③ 海拔に依存しない

さて、オゾンの増加反応に話を戻そう。オゾンは図 1 のような反応によって増加する。大気中にわずかに存在するオゾンは、太陽光のエネルギーを吸収すると水蒸気と反応し、OH ラジカル (OH) を生成する (図 1 の反応 (a))。大気中に一酸化炭素 (CO) が存在すると、反応 (b) によって HO<sub>2</sub> ラジカル (HO<sub>2</sub>) が生成する。次に、反応 (c) によって Q29 が生成する。Q29 は太陽光のエネルギーを吸収して反応 (d) を引き起こす。このようにラジカルが関与する連続的な反応を、ラジカル連鎖反応と呼ぶ。この連鎖反応の結果、オゾンが大気中で増加する。この連鎖反応は、反応 (e) により停止する。

この反応以外にも、OH ラジカルと NO<sub>x</sub> や炭化水素との反応に太陽光が関わると、オゾンやホルムアルデヒドなどの光化学オキシダントが発生し、大気環境の悪化を招く。これを防ぐために NO<sub>x</sub> や非メタン炭化水素 (NMHC) の排出量規制が行われているが、それでも、光化学オキシダント濃度は増加している (注: メタンは OH ラジカルとの反応が遅いため、NO<sub>x</sub> や NMHC のような規制はない)。

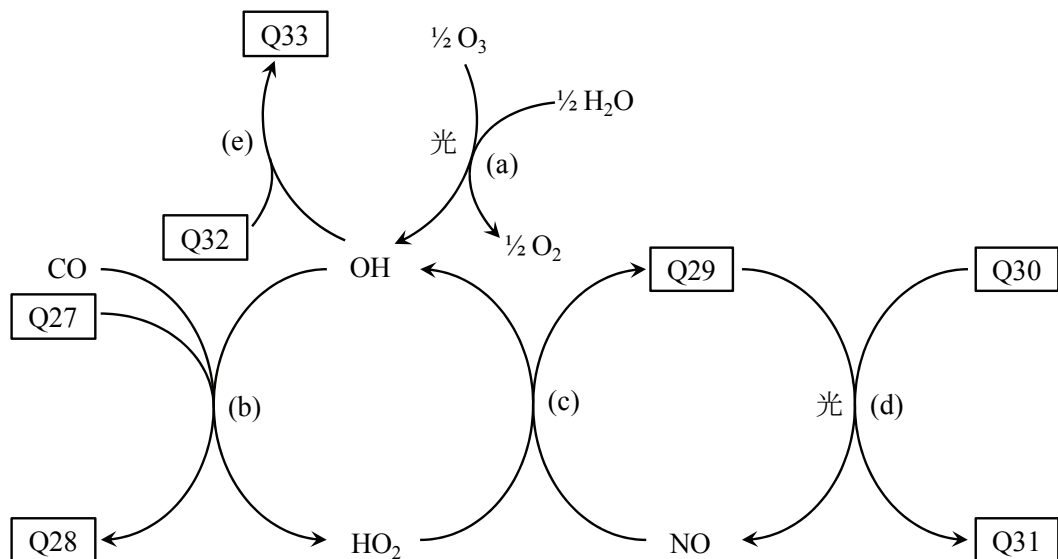


図 1 昼間の大気中における反応の一例

問ク Q27 ~ Q33 にあてはまる物質の化学式をそれぞれ①~⑩から選びなさい。

- |                   |                    |                  |                    |
|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| ① CO              | ② CO <sub>2</sub>  | ③ OH             | ④ H <sub>2</sub> O |
| ⑤ HO <sub>2</sub> | ⑥ O <sub>2</sub>   | ⑦ O <sub>3</sub> | ⑧ NO               |
| ⑨ NO <sub>2</sub> | ⑩ HNO <sub>3</sub> |                  |                    |

昼間に起こる大気中の反応では、太陽光が深く関わることを述べた。では太陽光のない夜間はどうか。実は、昼間には遅くて無視されていたような反応が、夜間には主役となる。その反応の例を図 2 に示す。このとき、反応 (f)~(j) の速度  $v_f \sim v_j$  (単位  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) は、以下の通りである。

$$v_f = k_f[\text{NO}_2][\text{O}_3] \quad (4)$$

$$v_g = k_g[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad (5)$$

$$v_h = k_h[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (6)$$

$$v_i = k_i[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7)$$

$$v_j = k_j[\text{NO}_3] \quad (8)$$

ここで、 $k_f \sim k_j$ はいずれも定数であり、 $[A]$ はAの数密度である。なお、大気中のアルケンや微粒子などの数密度はそれぞれ一定だと仮定している。二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ )、 $\text{NO}_3$ ラジカル ( $\text{NO}_3$ )、五酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) が持つ窒素原子を合わせた、窒素原子の数密度 (単位体積当たりの窒素原子の数) は徐々に減少するが、その減少速度  $v_k$  (単位  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。1  $\text{cm}^3$ あたり、1 sあたりに原子何個が減少するかを表す速度) は、次式で与えられる。

$$v_k = \boxed{\text{Q34}} k_f[\text{NO}_2][\text{O}_3] + \boxed{\text{Q35}} k_g[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + \boxed{\text{Q36}} k_h[\text{N}_2\text{O}_5] + \boxed{\text{Q37}} k_i[\text{N}_2\text{O}_5] + \boxed{\text{Q38}} k_j[\text{NO}_3] \quad (9)$$

こうして夜間にも、 $\text{NO}_x$  は除去されていくのである。

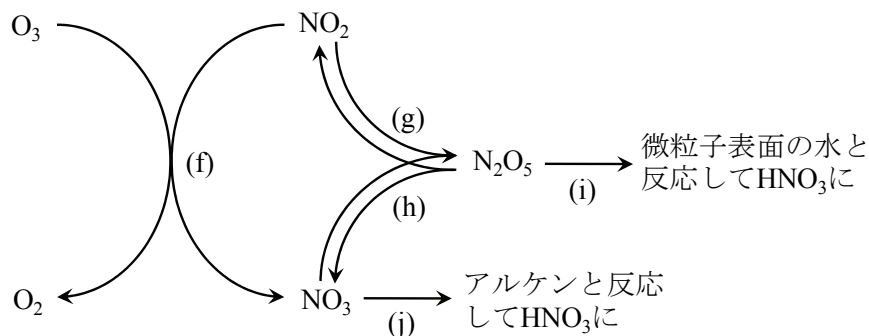


図2 夜間の大気中における反応の一例

問ケ  $\boxed{\text{Q34}} \sim \boxed{\text{Q38}}$ にあてはまる数値をそれぞれ①～⑦から選びなさい。

- ① +2    ② +1    ③ +1/2    ④ 0    ⑤ -1/2    ⑥ -1    ⑦ -2





## 2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。

解答欄： Q39 ～ Q67

物質には固体・液体・気体の 3 つの状態が存在する。例えば、水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) は大気圧下、温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$  では液体（水）の状態が存在するが、 $0\text{ }^\circ\text{C}$  以下では固体（氷）、 $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上では気体（水蒸気）の状態が存在する。ここで、分子の固体と液体について考えてみよう。固体では分子はほぼ一定の位置に固定され、規則正しい配列をした結晶状態であることが多い。図 1 (a) に格子定数  $a$  の単純立方晶の模式図を示した。ある分子に着目し、 $x$  軸方向に  $a$  だけ移動すると別の分子が存在し、さらに  $a$  だけ移動すると次の分子が存在するように、結晶では長距離に渡って規則性がある。言い換えれば分子の重心位置に自由（任意性）がない。この重心位置の自由度を  $f$  で表すことにしよう。 $f$  は規則性がある場合には 0、自由である場合には 1 と定義する。結晶では  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸方向に関する自由度が  $f_x = f_y = f_z = 0$  である。ここで、全体の自由度を

$$f_{\text{all}} = f_x + f_y + f_z \quad (1)$$

と書くことにしよう。一方、図 1 (b) に液体の模式図を示した。液体では分子に定まった位置がないため、分子の重心位置は自由であり、その自由度は  $f_{\text{all}} = \text{Q39}$  となる。

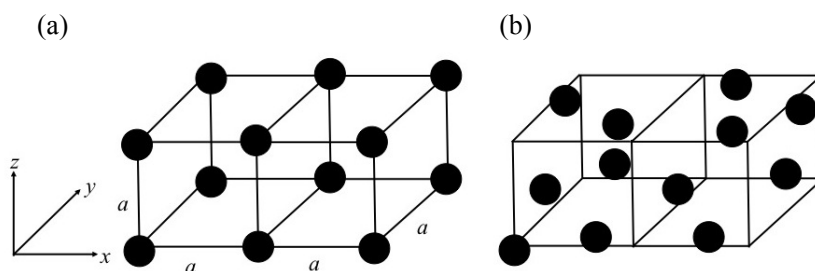


図 1 (a) 結晶と (b) 液体の分子配置の模式図

分子の形が球状でなく棒状であったなら、分子の向きという新たな自由度を考える必要がある。分子の向きを図 2 に示すような  $\theta$ （シータ：分子長軸と  $z$  軸のなす角）、 $\phi$ （ファイ：分子長軸の  $xy$  平面への射影と  $x$  軸のなす角）という変数で表す。隣の分子、そのまた隣の分子と長距離に渡って同じ向きを向いている場合には、向きに規則性があるため、 $\theta$ 、 $\phi$  に関する向きの自由度は  $f_\theta = f_\phi = 0$  となる。一方、分子がバラバラな向きを向いている場合には  $f_\theta = f_\phi = 1$  である。このとき、全体の自由度を

$$f_{\text{all}} = f_x + f_y + f_z + f_\theta + f_\phi \quad (2)$$

と書くことにしよう。結晶では分子の重心位置に加え、向きも規則性をもつものと定義されるため、 $f_{\text{all}} = \text{Q40}$  である。一方、液体では重心位置に加え、向きも自由であるため、 $f_{\text{all}} = \text{Q41}$  である。さらに、液体は 規則性がないため、分子は高い流動性をもつことが特徴である。

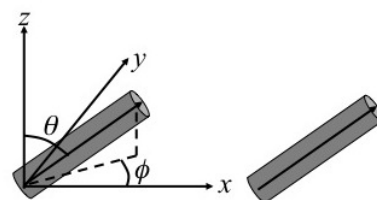


図 2 分子の向きを示す変数

問ア Q39 ～ Q41 にあてはまる整数を①～⑤からそれぞれ 1 つ選びなさい。

問イ 液体同様に分子の重心および向きに規則性はないが、下線 a とは異なり、流動性が失われた状態が存在する。その状態にあるものを次の①～⑤から 1 つ選びなさい。 Q42

- ① ドライアイス ② 食塩 ③ 石英ガラス ④ ステンレス ⑤ 窒化ケイ素セラミックス

ここで、液体と結晶の中間の状態が存在する。例えば、次のようなものが考えられる。

- (i) 向きの自由度は結晶と同じく  $f_\theta = f_\phi = 0$ ※であるが、重心位置の自由度が結晶よりも大きい。  
 (ii) 向きの自由度は液体と同じであるが、重心位置の自由度が結晶と同じく  $f_x = f_y = f_z = 0$  である。  
 前者を液晶と呼び、後者を柔粘性結晶と呼ぶ。液晶や柔粘性結晶は、結晶のうちいくつかの自由度のみが高くなったものと考えることができる。想定できる様々な自由度をもつ分子配置を描いた模式図を図 3 に示す。特徴が伝わるように上方から観た図（トップビュー）と側方から観た図（サイドビュー）で描いてある。

※ 実際は熱ゆらぎのために完全に 0 ( $f_\theta = f_\phi = 0$ ) ではないが、本問では簡単のために 0 として扱うこととする。

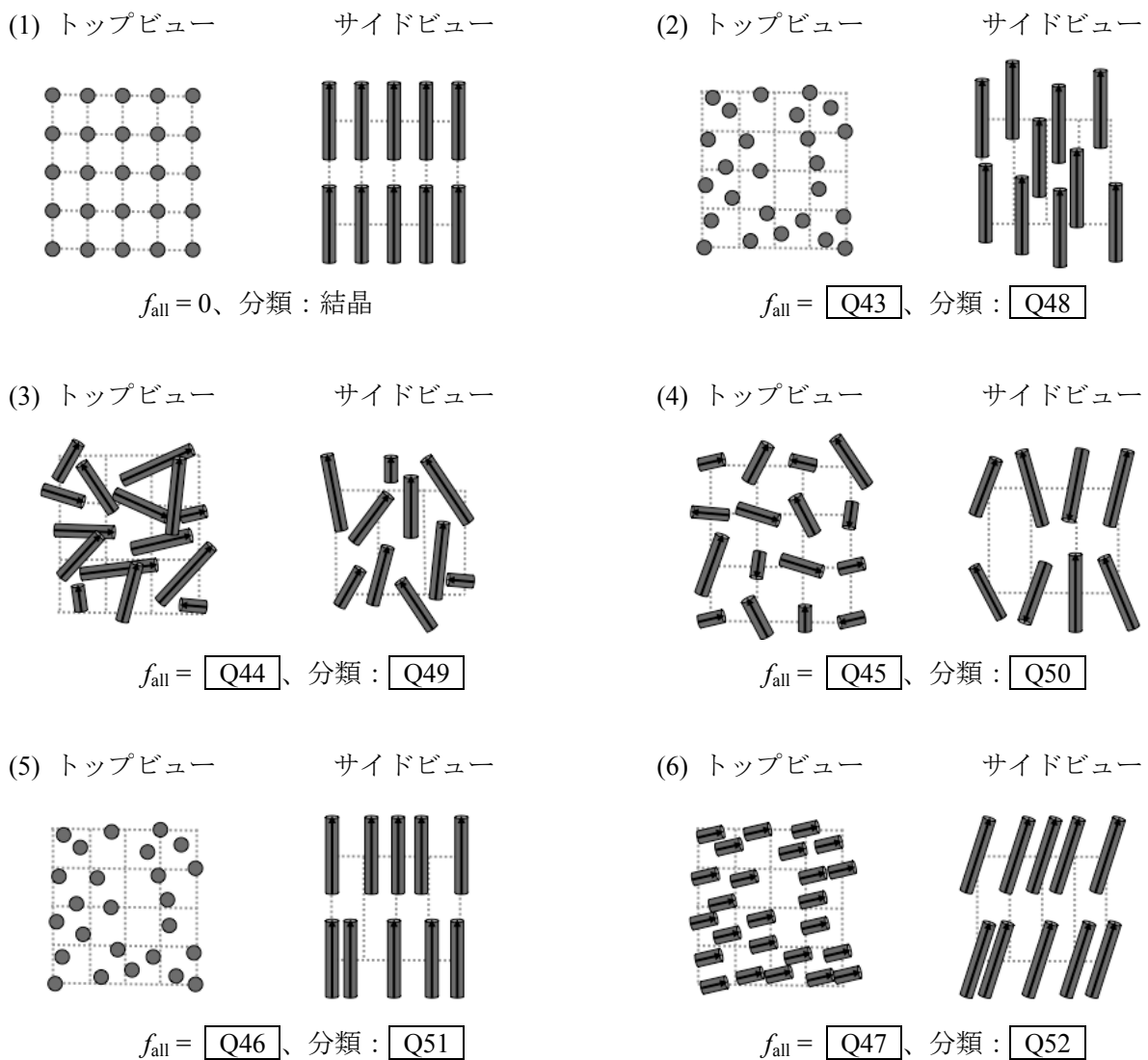


図 3 様々な自由度をもつ分子配置を描いた模式図 ( $f_{\text{all}}$  は (2) 式で定義されたもの)

問ウ 図3の□Q43～□Q47にあてはまる整数を①～⑤からそれぞれ1つ選びなさい。

問エ 図3の□Q48～□Q52にあてはまる最も適当な分類を次の①～④からそれぞれ1つ選びなさい。

- ① 結晶                      ② 液体                      ③ 液晶                      ④ 柔粘性結晶

ある分子の温度を変えていくと、図3に示す各構造（以下、例えば液晶構造のことは液晶相と呼ぶ）が次々と現れる。その順列を相系列と呼ぶ。例えば、図4に示す分子では、図4の下の相系列に示すように、温度に応じて5つの相が現れる。各相が出現する温度は自由度と強い関係をもつことが知られている。一般により自由度が高い相がより高温で現れ、より自由度が低い相がより低温で出現する。ある相から別の相へと急激に変化するこの現象を相転移と呼ぶ。

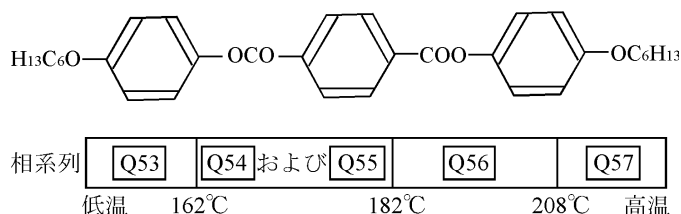
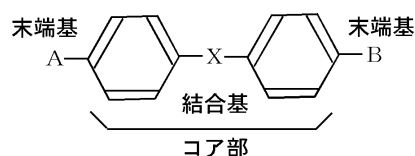


図4 様々な相が出現する液晶分子と相系列

問オ 図4の相系列中の□Q53～□Q57にあてはまる構造を図3の(1)～(6)から選び、対応する①～⑥をそれぞれ1つ選びなさい。ただし、柔粘性結晶はこの相系列には現れないものとし、□Q54と□Q55は番号のより小さいものを□Q54に入れなさい。

図5は典型的な液晶相を示す分子の設計例である。結合基Xはコア部の剛直性を制御するための部分である。



- ・ Xにより剛直なもの
- ・ Xが剛直な場合にはより大きなもの

図5 典型的な液晶分子の設計例

を用いることで、一般に、より高温まで液晶相が安定化する（液体相に転移しにくい）。合成の容易さからエステル基（-COO-）などが良く用いられる。

末端基AやBには柔らかい置換基を用いるのが一般的である。直鎖状のアルキル基を用いた場合には以下の特徴がある。

- ・ アルキル基の炭素数が10以下の場合には、アルキル基が長くなるほど、より高温まで液晶相が安定化する傾向がある。
- ・ アルキル基の炭素数の偶奇と液晶相から液体相への相転移温度の間に関係がある。

図6はフェニル基に付加したアルキル基の模式図である。アルキル基の炭素数が奇数のときにはアルキル基の長さを伸ばす効果は大きいですが、偶数のときにはアルキル基の幅を太くし、分子の向きがそろわないのを阻害する効果が大きいことがわかる。

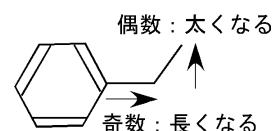
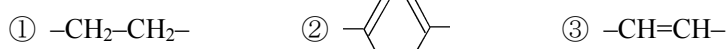


図6 偶奇性の発現

問カ 次の結合基①～③を X に用いたとき、より高温まで液晶相を維持できる順について、  
 [Q58] ～ [Q60] にあてはまる番号を①～③からそれぞれ 1 つ選びなさい。



より高温まで液晶相を維持できる順番： (高温) [Q58] > [Q59] > [Q60] (低温)

問キ 図 7 の分子の末端基 B のアルキル基の炭素数  $n$  を変化させたとき、液晶相から液体相へと相転移する温度  $T_c$  をより正しく示しているグラフを次の①～⑥から 1 つ選びなさい。 [Q61]

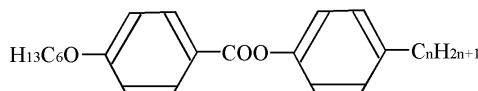
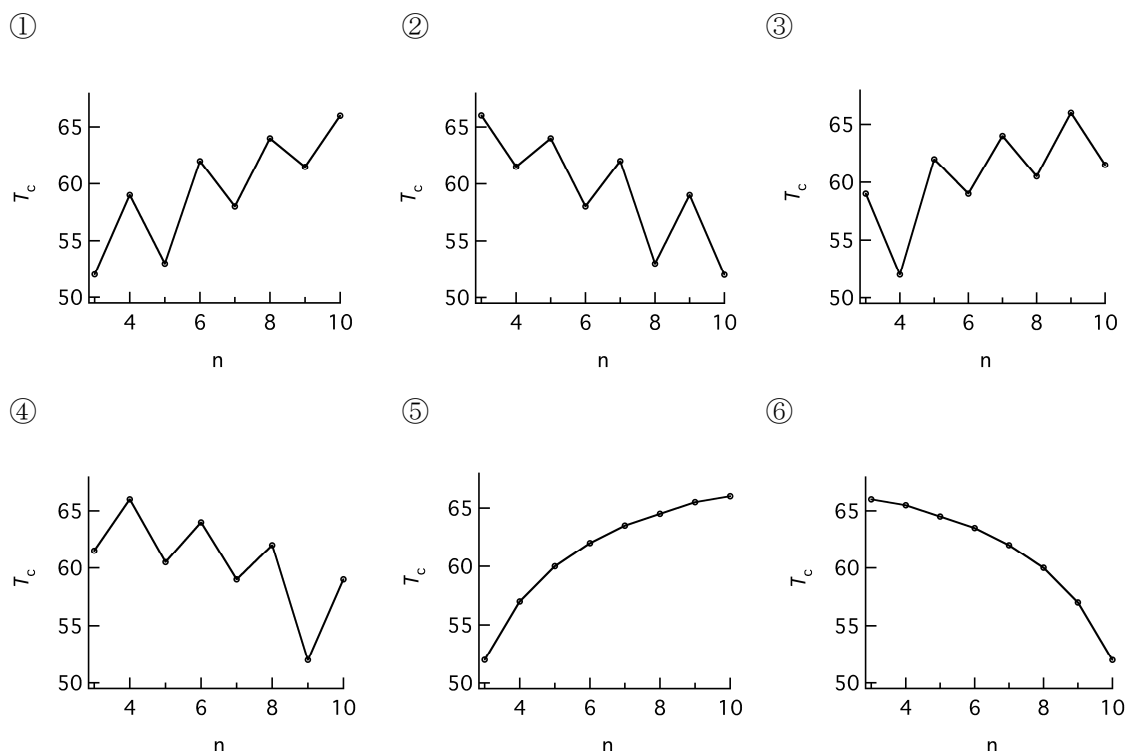


図 7 様々な相が出現する液晶分子の例



液晶相は分子どうしに働く斥力および引力によって現れる。マッチ棒を箱につめる場合を考えてみよう。箱をゆすってできるだけ多くのマッチ棒をつめようとするとき、マッチ棒が平行にそろった傾向があることは直感的に理解できるであろう。軸比（分子長／分子幅）が大きい棒状分子では、分子が回転すると分子どうしが当たるため斥力（剛体的斥力）が働きやすく、結果として、分子どうしが当たりにくいような配置に落ち着く傾向がある。そのために棒状分子は、平行に並ぶ傾向がある。また、分子間引力（ファンデルワールス引力）も、分子どうしがバラバラの向きになろうとする熱ゆらぎに抗して、分子を同じ向きにそろえる効果がある。この斥力と引力の相乗効果によって、液晶相は現れる。液晶分子がどのくらい向きを揃えているか（配向秩序の大きさと呼ぶ）は以下で定義される  $\Gamma$ （ガンマ）という量の大小で評価できる。

$$\Gamma = \frac{A}{k_B T} + \frac{5Lc}{4D} \quad (3)$$

ここで、 $A$  はエネルギーの次元をもつ係数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $L$  は分子の長さ、 $D$

は分子の幅、 $c$ は分子の占める体積の全体に対する割合(体積分率)である。右辺第1項は  $\boxed{\text{Q62}}$ 、第2項は  $\boxed{\text{Q63}}$  を表す項であり、 $\Gamma > 4.54 (\equiv \Gamma_c)$  では液晶相、 $\Gamma < \Gamma_c$  では液体相となる。液晶相と液体相の相転移温度  $T_c$  は

$$T_c = \boxed{\text{Q64}} \quad (4)$$

と表される。分子の軸比  $L/D$  が大きい場合には  $\boxed{\text{Q65}}$ 。このときの体積分率を臨界体積分率  $c^*$  と呼ぶことにする。

(3) 式は、温度変化だけでなく濃度変化によっても、液体相から液晶相への相転移が起こることを示している。温度変化により現れた液晶をサーモトロピック液晶と呼ぶのに対して、濃度変化により現れた液晶をリオトロピック液晶と呼ぶ。リオトロピック液晶となる分子として界面活性剤、リン脂質のような両親媒性分子やポリペプチド、DNA といった比較的硬い構造をもつ高分子が知られている。

リオトロピック液晶となるものとして、変わったところではタバコモザイクウイルス (TMV) というウイルスが挙げられる。このウイルスはタンパク質がらせんカラム状に集合して、中心に RNA を包む構造をした棒状の分子集合体である。図8に TMV の 25 °C における相系列を示す。分子集合体が液晶となる例は多数報告され、盛んに研究されている。

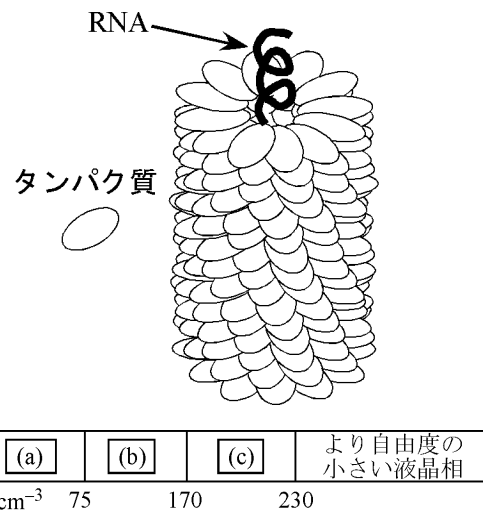


図8 TMV の構造と 25 °C での相系列

問ク  $\boxed{\text{Q62}}$ 、 $\boxed{\text{Q63}}$  に当てはまる言葉を次の①～④からそれぞれ1つ選びなさい。

- ① 剛体的斥力      ② 重力      ③ 分子間引力      ④ クーロン斥力

問ケ  $\boxed{\text{Q64}}$  にあてはまる式を次の①～⑤から1つ選びなさい。

- ①  $\frac{A}{k_B \Gamma_c}$       ②  $-\frac{4DA}{5k_B Lc}$       ③  $\frac{4DA}{5k_B Lc}$       ④  $\frac{A/k_B}{\Gamma_c - 5Lc/4D}$       ⑤  $\frac{A/k_B}{\Gamma_c + 5Lc/4D}$

問コ 問題文中の  $\boxed{\text{Q65}}$  に当てはまる文章を以下の①～④から1つ選びなさい。

- ① ある体積分率で  $T_c$  が無限大となり、液晶相が存在しない  
 ② ある体積分率で  $T_c$  が無限大となり、液体相が存在しない  
 ③ ある体積分率で  $T_c$  が 0 となり、液晶相が存在しない  
 ④ ある体積分率で  $T_c$  が 0 となり、液体相が存在しない

問サ  $c^*$  を表す式を次の①～⑤から1つ選びなさい。ただし、数値部分は有効数字2桁で示してある。  $\boxed{\text{Q66}}$

- ①  $0.28D/L$       ②  $5.7L/D$       ③  $5.7D/L$       ④  $3.6L/D$       ⑤  $3.6D/L$

問シ 図8の相系列において、(a)～(c)に当てはまる構造を、図3の構造(1)～(6)の中から選んだ。正しい組み合わせを次の①～④から1つ選びなさい。 Q67

	(a)	(b)	(c)		(a)	(b)	(c)
①	(2)	(3)	(5)	②	(5)	(2)	(3)
③	(2)	(5)	(3)	④	(3)	(2)	(5)

### 3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問サ）に答えなさい。

解答欄： Q68 ～ Q103

光学顕微鏡は、試料にあたって散乱した可視光（波長  $4\sim 8 \times 10^{-7} \text{ m}$ ）をレンズによって結像させて観察する。しかし、原子は数  $\text{\AA}$  ( $1 \text{\AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) の大きさであり、可視光の波長よりはるかに小さいため、光学顕微鏡では観察できない。原子を“観る”ためには、光と同じ電磁波で、しかし波長がずっと短い X 線（波長  $1\sim 100 \times 10^{-11} \text{ m}$ ）を利用する。X 線が物質にあたると多くは透過、または吸収されるが、一部は物質中の電子によって散乱される。この散乱されたもののうち、入射 X 線と全く同じ波長の X 線が作る回折像を利用して、結晶中の“原子の幾何学的配置”を決定する方法が X 線構造解析である。X 線の散乱はあらゆる物体で起きるが、結晶による散乱は特徴的である。結晶では、単位格子（単位胞）と呼ばれる構成単位が 3 次元的に規則正しく配列している。単位格子はすべて同じ構造を持つので、結晶からの X 線の散乱は、単位格子から散乱された X 線の“重ね合わせ”と見なすことができる。

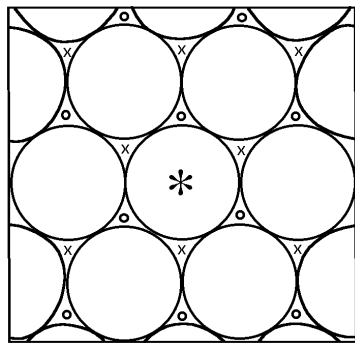


図 1 2次元の最密充填構造

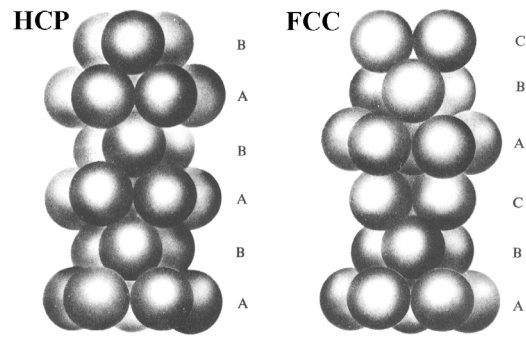
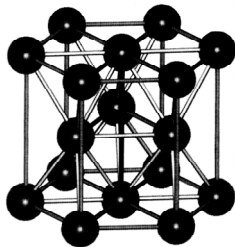


図 2 3次元の最密充填構造

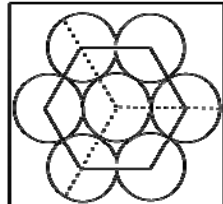
金属原子の結晶を考えよう。原子を硬い球とみなして、平面上で幾何学的にできるだけぴったりと並べたのが図 1 である。これは 2 次元の最密充填構造と呼ばれ、無駄な空間（間隙）が最も少ない安定な構造である。この場合、1 つの原子（\*印）が 6 個の原子に隣接することから、配位数が 6 である、という。3 次元の場合も同様である。図 1 の第 1 層の“くぼみ（○あるいは×）”の上に第 2 層が乗るよう原子を並べる。1 つの原子の周りに 6 つのくぼみが存在するが、ここでもし、1 つの○印の位置に原子を置くと、次の原子はその隣の×印の位置には置けず、さらにその隣の○印の位置に置くことになる。すなわち第 2 層も最密充填構造にするには、すべての原子を○の位置に置くか、すべてを×の位置に置くか、いずれかである。第 3 層についても 2 つの可能性がある。1 つは、原子がすべて第 1 層の原子の真上にくる型（図 2 の a）であり、もう 1 つは、第 2 層が○印の位置にある場合に、第 3 層の原子が×印の位置にある型（図 2 の b）である。a の型では層が **ABABABAB**…と繰り返され、これは六方最密充填（HCP）と呼ぶ。一方、b の型では、第 4 層は第 1 層に重なり、3 つの層が **ABCABCABC**…と繰り返される。これは立方最密充填（FCC）と呼ぶ。六方最密充填の結晶は、A 層の 1 個の原子を囲む 6 個の原子の重心をつないで六角形をつくり、その上の B 層を次の A 層の六角形ではさみこんだ六角形プリズムの構造をもつ（図 3 の c）。図 3 の d はこの六角形プリズムを真上から見た図



である。点線により3分割してできる平行六面体が、六方最密充填の単位格子である。立方最密充填の結晶でも同じようにA層でB、C層をはさんだ六角形プリズムをつくるが、より単純な単位格子を考える(図4のe)。これは原子の重心が立方体の各頂点と6つの面の中心にあるもので、面心立方格子と呼ぶ。bの図から、eが単位格子であることを視覚的に認識するのは難しいかもしれないが、「そのようなものだ」と理解していただきたい。

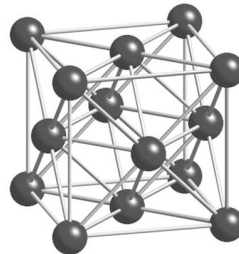


c



d

図3 六方最密充填



e

図4 面心立方格子

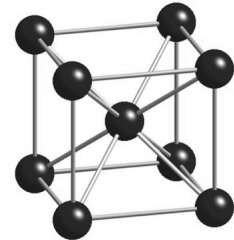


図5 体心立方格子

銅、アルミニウム、銀の結晶は面心立方格子の構造をとる。一方、マグネシウムは六方最密充填の構造をとることが知られている。

続いて面心立方格子の単位格子に含まれる原子の数を考えよう。各頂点に存在する原子はQ68つの単位格子によって共有されるので、 $1/Q68$ 個とみなす。また面に存在する原子はQ69つの単位格子によって共有されるので $1/Q69$ 個となる。面心立方格子は8つの頂点と6つの面からなるので、

$$(1/Q68) \times 8 = Q70$$

$$(1/Q69) \times 6 = Q71$$

合計するとQ72個の原子が単位格子に含まれることになる。同様に計算すると、六方最密充填の単位格子にはQ73個の原子が含まれる。

原子を球とみなし、隣接する原子が互いに接しているとした場合に、単位格子中で原子が占有する空間の割合を充填率と呼ぶ。面心立方格子の充填率はQ74 Q75 %であり、六方最密充填の充填率も同じ値である。

ほかにも、金属原子では体心立方格子として結晶するものもある(図5)。この場合、配位数はQ76であり、充填率はQ77 Q78 %である。

問ア Q68 ~ Q78 にあてはまる数字を答えなさい。

上の文章におけるA層、B層のように、結晶内で繰り返される面をより一般的に表現する方法を考えよう。まず、問題を簡単にするために、1辺の長さが $a$ （横方向）、 $b$ （縦方向）の、長方形の単位格子からなる2次元格子を考える。図6において格子点を通る線を格子線と呼ぶことにする。

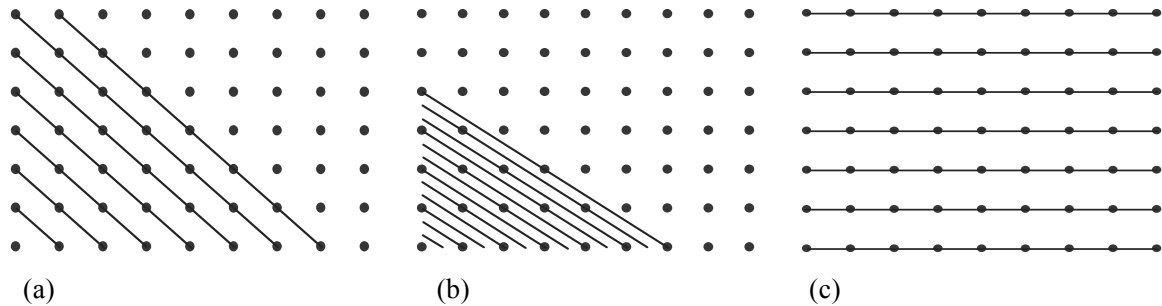


図6 長方形の単位格子からなる2次元格子と、格子点を通る線の例

平行な格子線の組を指定するとき、原点を通らず、しかし原点に最も近い格子線の、 $a$ 軸（横軸）と $b$ 軸（縦軸）の切片を、それぞれ $a$ と $b$ で割った数値を用いる。つまり、図6の(a)、(b)、(c)に図示した格子線の組はそれぞれ「 $1, 1$ 」、「 $1/2, 1/3$ 」、「 $\infty, 1$ 」と指定する。さらに、「」の中に分数や $\infty$ があると不便なので、数値の逆数を取り、 $(11)$ 、 $(23)$ 、 $(01)$ と呼ぶことにする。

このような考え方を3次元空間へと拡張しよう。図6の格子が、1辺の長さが $a$ （横方向）、 $b$ （縦方向）、 $c$ （高さ方向）の、直方体の単位格子からなる3次元格子を上から見たものだとしよう。また、それぞれの線は、紙面に垂直な格子面を表すものとする。このとき、図6の(a)、(b)、(c)に図示した格子面の組をそれぞれ $(110)$ 、 $(230)$ 、 $(010)$ と呼ぶ。このような数値の組 $(hkl)$ をミラー指数という。

3つの代表的な面を、そのミラー指数とともに図7に示した。ミラー指数は、ベクトルの考え方を応用すれば、対象とする面に垂直な方向のベクトル、つまり面の法線ベクトルを表しているともいえる。

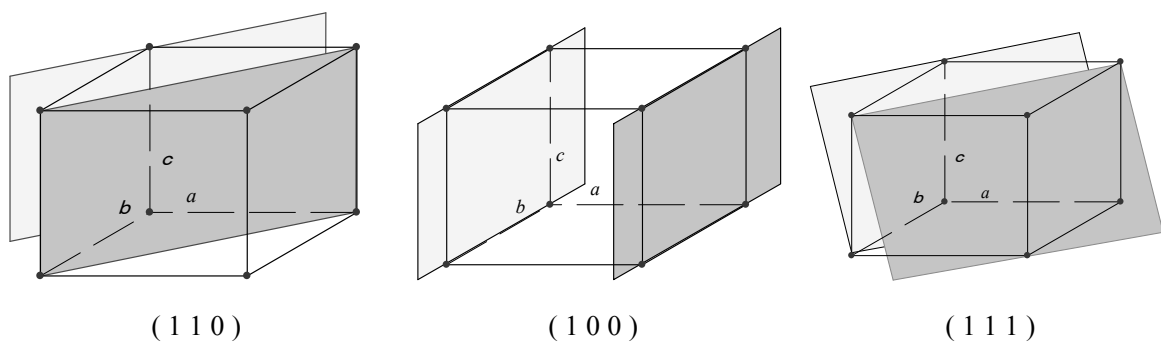
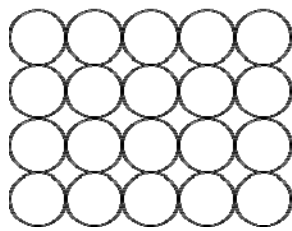
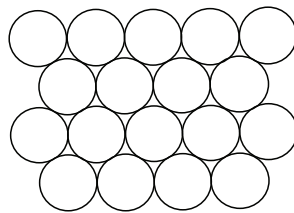


図7 3次元格子における代表的な面の例とそのミラー指数

問イ 金は面心立方格子 (図4) をとる。図8 (a) と (b) の金原子の配列は次のどの格子面を表しているか、あてはまるものを下記の①～④から選びなさい。(a) Q79、(b) Q80  
 ① (110)      ② (111)      ③ (100)      ④ (230)



(a)



(b)

図8 金の格子面の例

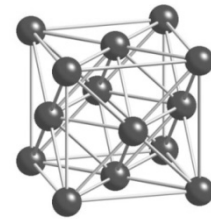


図4 (再掲) 面心立方格子

結晶に、原子間距離と同じくらいの波長の X 線があたると、各格子面で散乱された X 線が干渉しあう。説明を簡略化するために、結晶を 2 次元的に表し、原子を黒点で示したものが図9 である。黒点を結んだ線はミラー指数  $(hkl)$  で表される格子面であり、その面間隔は  $d_{hkl}$  である。十分に離れた位置にある X 線源から発せられ、位相が完全に一致している波長  $\lambda$  の X 線 A、D が原子 B、F で散乱され、X 線検出器 C、H で観測されるとする。2 つの X 線のとる光路は異なるため、一般に C、H で観測される X 線の位相にはずれが生じるが、図10(a) のように、X 線の光路差 EFG (= Q81) が整数  $n$  を用いて Q82 と表されるとき、観測される X 線の位相は完全に一致し、2 つの波は干渉して強め合った回折光を与える。Q81 = Q82 の関係式はブラッグ父子 (W. H. Bragg、W. L. Bragg) によって見いだされたため、ブラッグの条件と呼ぶ。一方、図10(b) のように、Q81 = Q83 の関係にあるときには、2 つの波は互いに打ち消しあい、合成波の振幅は 0 となる。

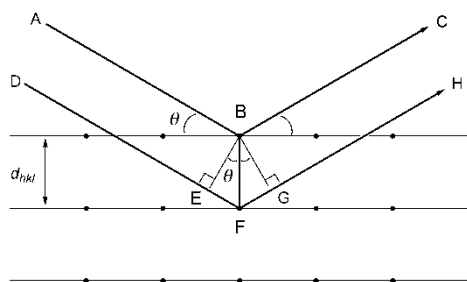


図9 面間隔  $d_{hkl}$  で並ぶ格子面からの X 線の散乱

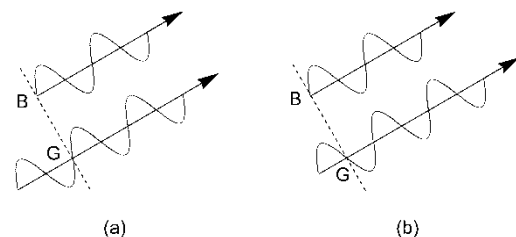


図10 回折 X 線の位相

問ウ Q81 にあてはまる式を下記の①～④から選びなさい。

- ①  $d_{hkl} \sin \theta$       ②  $2d_{hkl} \sin \theta$       ③  $d_{hkl} \cos \theta$       ④  $2d_{hkl} \cos \theta$

問エ Q82、Q83 にあてはまる式を下記の①～④から選びなさい。

- ①  $(1/2)n\lambda$       ②  $n\lambda$       ③  $(n + 1/2)\lambda$       ④  $(1/2)(n + 1/2)\lambda$

問オ つぎの文章のうち、正しいものを1つ選びなさい。 Q84

- ① 回折光の観測パターンは結晶中の原子の配列によってのみ決定され、原子の種類にはよらない。
- ② (100)面からの  $n=2$  の回折光は、(200)面からの  $n=1$  の回折光と等価である。
- ③ 光路差  $\Delta = n\lambda/4$  のとき、観測される X 線の強度は、ブラッグの条件を満たすときよりやや弱くなる。

さてここで、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の結晶について考えてみよう。炭酸カルシウムは、卵の殻や貝殻の主成分であり、産業的にはコンクリートを作るための材料として用いられている。炭酸カルシウムは、異なる構造で結晶化した結晶多形を発現することが知られている。代表的な多形の1つが、方解石として知られているカルサイト (Calcite) である。大理石や鍾乳石などは、方解石が集合してできた岩石である。もうひとつの多形は、あられ石と呼ばれるアラゴナイト (Aragonite) である。この2つの炭酸カルシウムの多形は、鉱物学的な生成の条件は全く異なるが、アコヤガイなどの二枚貝の仲間には、このカルサイトとアラゴナイトが規則的に配列して貝殻を形成しているものが知られている。

アラゴナイトの単位格子は  $a, b, c$  の3つの軸が直交しており、それぞれの辺の長さは  $a = 496 \text{ pm}$ 、 $b = 797 \text{ pm}$ 、 $c = 574 \text{ pm}$  である ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ )。波長が  $154 \text{ pm}$  の X 線を用いてアラゴナイトの粉末の X 線回折を測定したところ、回折角  $\theta$  が  $18^\circ$  のところに回折ピークが観測された。このピークに対応する格子面の面間隔は Q85 Q86 Q87 pm であり、対応するミラー指数は Q88 Q89 Q90 である。アラゴナイトの結晶格子の体積は  $2.27 \times 10^8 \text{ pm}^3$  であり、単位格子の中には炭酸カルシウムの構造単位が4つ存在する。

カルサイトの単位格子は、アラゴナイトのものとは異なり、直方体の1つの面がひし形に変形した構造になっている。カルサイトの格子定数は  $a = 499 \text{ pm}$ 、 $b = 499 \text{ pm}$ 、 $c = 1710 \text{ pm}$  で、 $a$  軸と  $c$  軸及び  $b$  軸と  $c$  軸は直交しているが、 $a$  軸と  $b$  軸のなす角度は  $120^\circ$  及び  $60^\circ$  である。カルサイトの単位格子には、炭酸カルシウムの構造単位が6つ存在する。

問カ Q85 ~ Q87 に適した数字を選びなさい。なお回折条件については、ブラッグの式で  $n=1$  の場合のみ考えればよい。必要であれば次の値を用いなさい： $\sin 18^\circ = 0.309$ 、 $\cos 18^\circ = 0.951$

問キ Q88 ~ Q90 に該当する整数を答えなさい。なお  $h, k, l$  のうち2つは0である。

問ク アラゴナイトの密度 Q91 Q92 Q93 ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を求めなさい。

問ケ カルサイトの密度 Q94 Q95 Q96 ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を求めなさい。必要であれば次の値を用いなさい： $\sin 60^\circ = 0.866$ 、 $\cos 60^\circ = 0.5$

同じ物質の異なる多形は、すでに結晶構造が判明しているものについては、粉末の X 線回折測定を行うことで判別できる。またカルサイトとアラゴナイトのように多形の密度が異なる場合は、粉末の密度を測定することによって判別することもできる。結晶の密度を見積もる手法として、浮遊法と呼ばれる方法がある。

浮遊法とは、ある密度の液体に測定対象の結晶を入れてその浮遊状態を調べ、密度を見積もる手法である。結晶の密度と液体の密度がほぼ同じなら、結晶は液体中で **Q97** し、軽ければ浮遊する。結晶が液体より重ければ沈降する。通常は、いくつかの密度に振り分けた混合溶媒か無機塩の水溶液などを測定用液体として用いる。前者の場合は、密度の軽い溶媒と重い溶媒を、設定した密度になるように混合して用いる。2 つの溶媒を混合して浮遊法の測定用液体として用いるためには、2 種類の溶媒は **Q98** で、**Q99** しないことが必要である。またどちらも沸点はあまり低くなく、**Q100** も低いことが好ましい。さらに、測定対象の結晶が **Q99** したり **Q101** しない溶媒を選ぶ必要がある。無機塩の水溶液を用いる場合は、利用する溶質が測定対象の物質と **Q99** しないものを選ぶ必要がある。カルサイトとアラゴナイトを浮遊法で判別するためには、密度が **Q102**、**Q103**  $\text{g cm}^{-3}$  の液体を用いるとよい。

問コ **Q97**～**Q101** の空欄に適しているものを①～⑩の中から選びなさい。

- ① 反応 ② 分離 ③ 凝集 ④ 溶解 ⑤ 静止 ⑥ 揮発性 ⑦ 難溶性 ⑧ 相溶性  
⑨ 極性 ⑩ 無極性

問サ **Q102** 及び **Q103** にあてはまる数字を答えなさい。

# 4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。

解答欄： Q104 ～ Q122

プラスチックは今や生活に欠かせないものとなっている。プラスチックとは一般に、熱などによって自由に変形して型をとることができる合成高分子化合物（ポリマー）の総称である。プラスチック製品の中には同じ原料から製造されていても性質が異なり、違った用途に使われるものも多い。この問題では化学の目で、その違いの一部に迫っていこう。

エチレンのような分子が次々につながると、分子量の大きな化合物が得られる（図1）。このような分子量の大きな化合物が高分子化合物である。またこのような反応を重合と呼び、エチレンの重合で得られた高分子化合物をポリエチレンと呼ぶ。

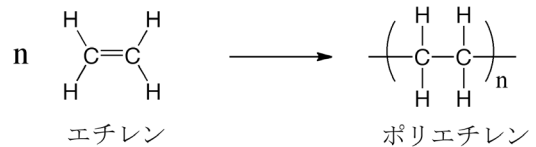
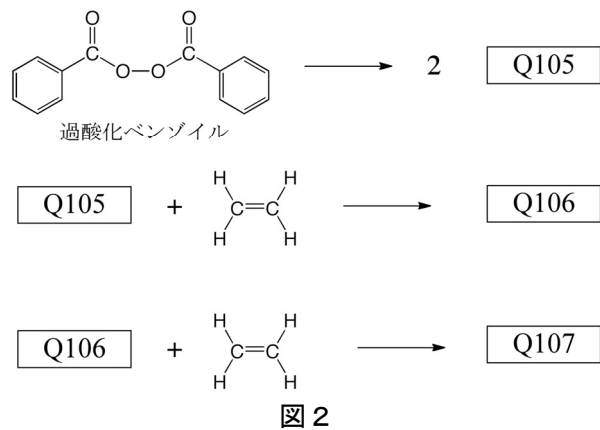


図1

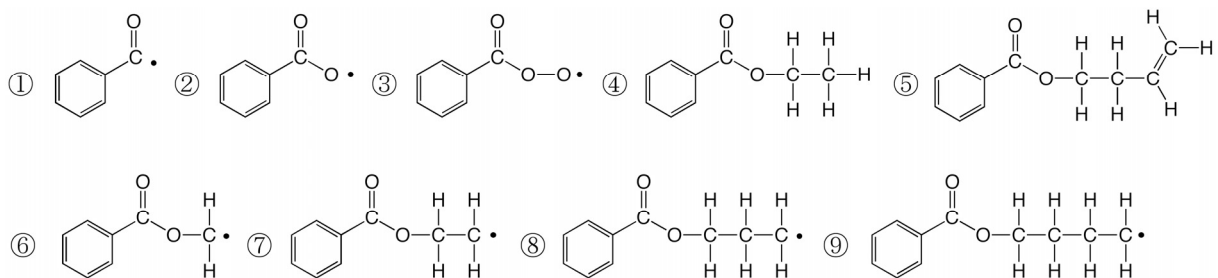
**問ア** 分子量が14万のポリエチレンは、何個程度のエチレンがつながった分子か。最も近い値を次の①～⑧のうちから1つ選びなさい。なお、高分子の末端（図1のポリエチレンの右端と左端）の構造は分子量に影響を与えないものとする。 Q104

- ① 1000   ② 2000   ③ 5000   ④ 7000   ⑤ 10000   ⑥ 20000   ⑦ 50000   ⑧ 70000

エチレンがポリエチレンになるには、重合を進行させるための何かが必要になる。例えば、図2に示すように、過酸化ベンゾイルと呼ばれる化合物は熱により、酸素と酸素の結合が開裂しラジカル（・で表される対になっていない電子をもつ化学種） Q105 を生じる。このラジカル Q105 はエチレンに作用して重合を引き起こす。まず Q105 にエチレンが付加して、新しいラジカル Q106 ができる。ラジカル Q106 にもエチレンが付加し、Q107 ができる。この反応を繰り返すことによってポリエチレンが生成する。



**問イ** 図2の Q105、Q106、Q107 それぞれにあてはまる構造として最も適切と考えられるものはどれか。次の①～⑨のうちからそれぞれ1つずつ選びなさい。



1933年に初めてつくられたポリエチレンは、ラジカルによる重合で得られた。高压下で行われるこの反応は1939年に工業化され、現

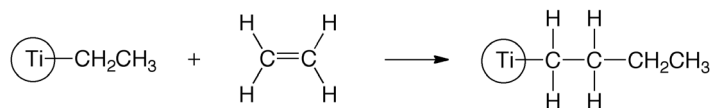
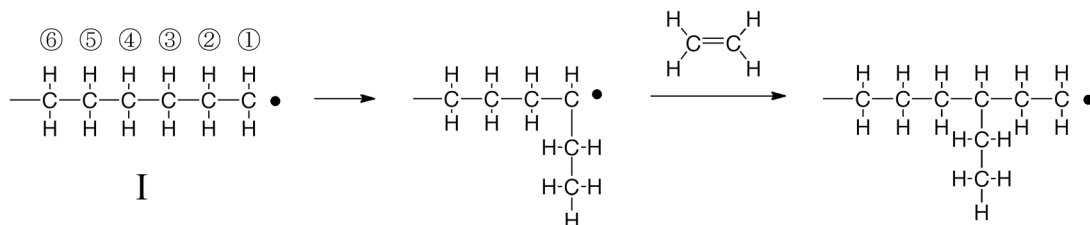


図3

在でもこの手法を用いてポリエチレンが生産されている。またエチレンの重合は、金属化合物によっても引き起こされる。1953年にドイツの研究者チーグラール（K. Ziegler）は、四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）とトリエチルアルミニウム（Al(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）を混合したところにエチレンを加えると重合が進行し、ポリエチレンが得られることを発見した。この重合は常圧で速やかに進行しポリエチレンが効率よく得られることから、重要な発見であった。この重合では、チタンと炭素の間に結合ができ、その炭素とチタンの結合の間にエチレンが挿入されていく、と考えられている（図3）。重合反応を促進するこの試薬は触媒として働いている。

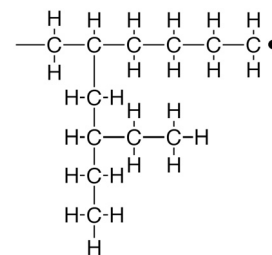
上記のラジカルおよびチーグラールの触媒によるエチレンの重合で得られるポリエチレンの性質には大きな違いがある。例えばラジカルによって合成したポリエチレンは密度が低く、チーグラールの触媒で得られるポリエチレンは密度が高い。このため前者を低密度ポリエチレン（LDPE: low density polyethylene）、後者を高密度ポリエチレン（HDPE: high density polyethylene）と呼んで区別している。また両者では、詳細な分子構造が異なる。一般にポリエチレンは図1に示したように、それぞれの炭素原子には2個の水素原子が結合しているが、実際には、一部の炭素原子には水素原子の代わりにエチル基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>）やブチル基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>）などのアルキル基が結合している。この部分を分岐構造と呼ぶ。

問ウ 下図は、ラジカルによるエチレンの重合において、分岐構造（エチル基）が生じる様子を示している。以下の説明文の空欄 **Q108** に当てはまる番号を①～⑥のうちから選びなさい。



ラジカル I の不対電子（・）がある①番の炭素原子と **Q108** 番の炭素原子に結合している水素原子が結合する。同時に、その **Q108** 番の炭素原子と水素原子間の結合が開裂して新しいラジカルが生じる（この一連の過程を水素引抜きと呼ぶ）。次いで、このラジカルにエチレンが付加する。

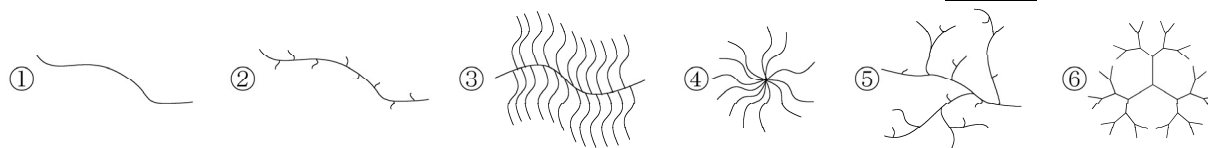
**問エ** 右図のラジカルは、**問ウ**のラジカル I に 3 分子のエチレンが付加したものである。それぞれのエチレンが付加する前に、引抜かれた水素は、それぞれ何番の炭素原子に結合していたものか。それぞれについて①～⑥のうちから 1 つずつ選びなさい。なお、水素引抜きが起こらずにエチレンの付加が起きた場合は⑦を選びなさい。



- Q109** : 1 分子目のエチレンが付加する前  
**Q110** : 2 分子目のエチレンが付加する前  
**Q111** : 3 分子目のエチレンが付加する前

一般にラジカルによる重合では分岐構造が多くできるのに対して、チーグラ触媒ではほとんど分岐構造ができず、直鎖状のポリエチレンとなる。この結果、チーグラ触媒で得られるポリエチレンは、分子がきれいに並びやすく、ラジカルによる重合で得られるポリエチレンより密度が高く、結晶性や強度が高いといった性質の違いを示し、異なる用途にも使われる。

**問オ** ラジカルによる重合で得られるポリエチレンの構造を模式的に示したとき、もっとも近いと考えられるものはどれか。次の①～⑥のうちから 1 つ選びなさい。 **Q112**



**問カ** 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンに関する説明文として適切なものはどれか。次の①～⑥のうちから 2 つ選びなさい。 **Q113** **Q114**

- ① 低密度ポリエチレンは粘着性があり、主要な用途は接着剤である
- ② 低密度ポリエチレンは耐水性があり、スーパーの入口などにある傘袋に使われている
- ③ 低密度ポリエチレンは弾力性があり、靴底などに使われている
- ④ 高密度ポリエチレンは透明性が高く、メガネレンズに使われている
- ⑤ 高密度ポリエチレンは生体適合性があり、人工血管に使われている
- ⑥ 高密度ポリエチレンは耐薬品性があり、灯油タンクに使われている

チーグラの触媒をもとに、様々な金属触媒が開発されている。分岐構造を含むポリエチレンは、そのような金属触媒を用い、エチレンに 1-ブテン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) などのアルケンを少量加えて一緒に重合することでも得られる。ここで得られるポリエチレンは、全体として直鎖状だが密度は低く、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE: linear low density polyethylene) と呼ばれる。





問ケ ポリプロピレンのなかで、プロピレンが4分子つながった部分の立体構造を“*m*”と“*r*”を用いた表記で表すと何種類あるか、その数値を答えなさい。なお、*mr*と*rm*のような場合は、別の立体構造として考えなさい。 **Q118**

ナッタの研究の素晴らしい成果は、このメチル基の向きをそろえてポリプロピレンを合成したことである。このように立体的に規則正しい構造を有する高分子を立体規則性高分子という。ナッタの研究までは、立体規則性高分子は自然界（タンパク質、糖質など）でしか達成できないと思われており、ナッタの成果は初めてこの常識を覆したものであった。

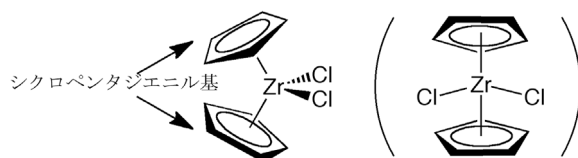


図7 ジルコニウム化合物。括弧内は、別角度から見た図。

ナッタが合成した立体規則性ポリプロピレンは、メチル基が同じ向きにそろったもの（イソタクチックポリプロピレンという）であったが、現在では多くの触媒の研究がなされ、メチル基の向きが、手前-向こう-手前-向こう-、と交互に逆となる立体規則性ポリプロピレン（シンジオタクチックポリプロピレンという）の合成も達成されている。そのような触媒研究のもととなったのがジルコノセンと呼ばれるジルコニウム (Zr) 化合物 (図7) で、1980年ごろカミンスキー (W. Kaminsky) らによって、それらを触媒として用いたエチレン、プロピレンの重合が報告された。

図7のジルコニウム化合物では、シクロペンタジエニル基と呼ばれる置換基が2つと塩素原子が2つ結合している。このうち前者は重合中に外れることはないが、塩素原子は外れて、その部分でプロピレンが反応する。図8に、重合が進行するメカニズムのひとつを模式的に示した。重合中、生成するポリプロピレンの端の炭素はジルコニウムに結合している。(A)のように、もともと塩素が結合していた場所のうち一方は、□で示したように空いており、プロピレンと反応することができる。プロピレンが近づくと (B) や (C) のような状態を経て、炭素とジルコニウムの間にプロピレンが挿入されると同時に、ポリプロピレンが反対側に回り込んで (D) に至る。新し

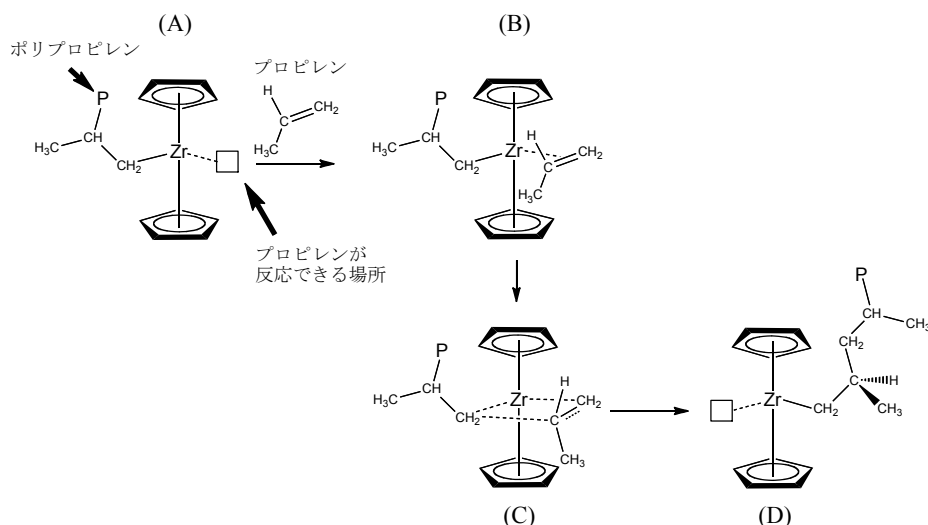
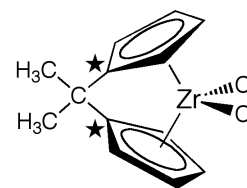


図8 ジルコニウム化合物を触媒としたプロピレンの重合が進行していく様子 (P はポリプロピレンの残りの部分を示す)

いジルコニウムと炭素の結合は、(A) の□で示した部分にでき、次のプロピレン分子が挿入されるときは、(D) の□のようにジルコニウムとの結合があったところが空いて反応する。

ポリプロピレンの立体構造を制御するために、シクロペンタジエニル基の構造を変えたジルコニウム化合物がたくさん合成されている。また、シクロペンタジエニル基の向きを固定するために、**図9**に示すように、2つのシクロペンタジエニル基を化学結合でつないでいる場合も多い（この図では、結合している位置がわかりやすいように、結合している炭素原子に★マークを付している）。



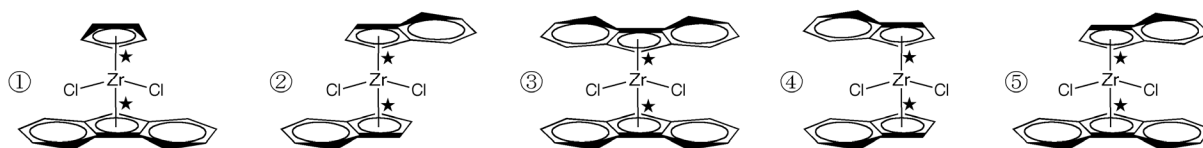
**図9** 2つのシクロペンタジエニル基を連結したジルコニウム化合物

ここで、このタイプの触媒を使ったときに、メチル基の向きが決まるメカニズムを簡単に説明しよう。まず**図8**の (A) において、生成しているポリプロピレンの、ジルコニウムから数えて2番目の炭素原子と残りのポリプロピレンは、触媒の上側あるいは下側のどちらかに位置する（**図8**(A) では上側）。この向きは、**図8**に示すような触媒の場合にはランダムに決まるが、触媒の構造によっては、触媒との立体障害によって決まる。次いで (B) や (C) において、上述のように、ポリプロピレンとジルコニウムの間にプロピレンが挿入されるのだが、このとき、ポリプロピレンが上側に位置しているなら、プロピレンのメチル基は手前下側を、水素原子は手前上側を向く。ポリプロピレンが下側に位置しているなら、プロピレンのメチル基は手前上側を向く。

**問コ** 上述のような機構で重合が進むとき、次に示すジルコニウム化合物のうち、イソタクチックポリプロピレンおよびシンジオタクチックポリプロピレンを優先的に与えるものはどれか。それぞれ①～⑤のうちから1つずつ選びなさい。なお、それぞれのジルコニウム化合物は**図9**のように、シクロペンタジエニル基の★マークを付した炭素原子が連結されているものとする。また、ポリプロピレンとジルコニウムの間に挿入されるプロピレンのメチル基と、触媒との間に立体障害はないものとしてよい。

**Q119** : イソタクチックポリプロピレン

**Q120** : シンジオタクチックポリプロピレン



ポリプロピレンの立体規則性の程度を考えると、目安として使われるひとつの指標は、プロピレンが5分子つながった部分構造である。

問サ イソタクチックポリプロピレンを与えるジルコニウム化合物を用いてプロピレンの重合を行った。この触媒による重合で得られたポリプロピレンでは、ほとんどのメチル基が同じ側を向いていたが、ところどころ逆向きになる立体欠陥が生じていた。このポリプロピレンの、プロピレンが 5 分子つながった部分構造を考えると、ほとんど存在しないと考えられるものはどれか。次の①～⑤のうちから 1 つ選びなさい。 Q121

- ① *rmmm*      ② *mrmm*      ③ *mrrm*      ④ *mmrr*      ⑤ *mmmr*

問シ シンジオタクチックの立体規則性を示す指標 *rrrr* の、ポリマー全体に占める割合を横軸にとり、縦軸にそのポリマーの融点をとるとき、どのようなグラフになるか。次の①～⑤のうちから近いと考えられるものを 1 つ選びなさい。 Q122

