

# 化学グランプリ 2012

## 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



1

<<解答例>>

問ア Q1 ④、Q2 ③、Q3 ①

問イ Q4 ①、Q5 ⑥

問ウ Q6 ③

問エ Q7 ②

問オ Q8 ③

問カ Q9 ③

問キ Q10 ⑥

問ク Q11 ②

問ケ Q12 ①、Q13 ①

問コ Q14 ⑥

問サ Q15 ⑥、Q16 ①

問シ Q17 ③

問ス Q18 ③

問セ Q19 ⑦

問ソ Q20 ⑨、Q21 ⑦

問タ Q22 ②

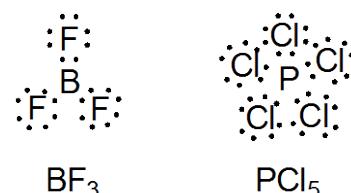
問チ Q23 ①

## <<解説>>

化学を複雑で興味深いものとしている要素の一つはその多様性である。100 以上の元素の組み合わせで作られる化合物の数は事実上無限といえる。例えばアメリカ化学会が発行している Chemical Abstract 誌には 2012 年 5 月現在、6,300 万以上の化合物が登録され、その数は今もなお日々増え続ける一方である。それらの化合物の性質は、「作ってみないとわからない」、「調べてみないとわからない」側面があるものの、周期表に代表されるような、元素や化合物の性質に見られる規則性、法則性を理解することで、見慣れない化合物や新しい化合物についてもその性質をある程度まで予想することが可能である。そのような考察をもとに、既存の化合物の有効な利用法が開発されるとともに、われわれの尽きることのない要求に応える機能をもつ新しい化合物が数多く産み出されている。本問では、種々の化合物の構造予測に有用な原子価電子対反発則 (Valence-Shell Electron Pair Repulsion; VSEPR 則) について学ぶとともに、われわれの身の回りに豊富に存在し、日常生活と密接に結びついている元素の代表例として硫黄を取り上げ、硫黄化合物の性質や構造、機能について考えてみた。

**問ア** 四つの C–H 結合をもつメタンでは、炭素の回りに存在する四つの共有電子対が、電子間の静電反発が最小となるよう互いに最も離れて位置する結果、炭素原子を中心とする正四面体型の構造となり、 $\angle \text{H–C–H}$  は  $109.5^\circ$  となる。またアンモニアの窒素原子の回りには、三つの N–H 結合の共有電子対とともに非共有電子対が一つ存在する。メタンと同じように、中心原子の回りに四つの電子対があるが、問題文にあるように、非共有電子対は共有電子対に比べて他の電子対とより強く反発するので、反発を受けた共有電子対は非共有電子対から傘を閉じるように押し込まれ、 $\angle \text{H–N–H}$  はメタンの  $\angle \text{H–C–H}$  よりやや小さい  $106.7^\circ$  となる。

**問イ**  $\text{BF}_3$ 、 $\text{PCl}_5$  の電子式はそれぞれ右のようになる。一般にはメタンや炭素のように、中心原子のまわりの価電子数の合計が希ガス元素と同じく 8 となる化合物が安定であるが、 $\text{BF}_3$  のホウ素原子のまわりの価電子数の合計は 6 で、共有電子対が 3 対存在する。この電子対が互いに最も離れるのは、これらがホウ素のまわりを正三角形状に取り囲むような構造である。従って、 $\text{BF}_3$  の構造は選択肢 1 中の①のようであると予想できる。一方、 $\text{PCl}_5$  では、リン原子回りの価電子数の合計は 10 である。(このように、8 よりも多い総価電子数の原子を含む化合物を超原子価化合物と呼ぶ。) この 5 対の共有電子対が、互いに最も離れる構造は⑥で表される三方両錐型の構造となる。



**問ウ、問エ** 硫黄は原子番号 16 番の元素であり、周期表ではカルコゲン元素と呼ばれる 16 族に属する。タンパク質を構成するアミノ酸のうち、システィンおよびメチオニンには硫黄が含まれており、とくに毛髪や爪などには、これらのアミノ酸を多く含んだタンパク質 (ケラチン) が存在する。一方、炭素、水素、酸素からなる炭水化物や、グリセリンと高級脂肪酸のエステルである油脂、核酸塩基と糖とリン酸からなる核酸には硫黄は含まれていない。

**問オ** 斜方硫黄とゴム状硫黄は「同位体」ではなく「同素体」なので (a) は誤りである。また、

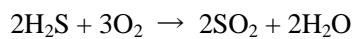
硫化水素を水に溶かすと弱酸性を示すので（い）も誤り。輪ゴムには、天然ゴムに加硫して弾力性を高めたゴムが使われているので、輪ゴムを銀食器に触れさせると、輪ゴムの中の硫黄成分と銀が反応して黒色の硫化銀が生じる。従って（う）は正しい。（同様に、銀製のアクセサリーを身につけたまま硫黄泉の温泉に入ると、アクセサリーが変色してしまう。）二硫化炭素は二酸化炭素と同様に直線型の構造なので、（え）は誤りである。

**問力、問キ** 構造の似た分子を比べると一般に、分子の質量が大きいほど分子間引力（ファンデルワールス力）が大きくなるので気体になりにくく、沸点が高くなる。ところが、酸素は他の16族元素よりも電気陰性度が大きいため、水素原子との共有電子対が酸素原子の方に偏って存在し、水素が正に帯電する結果、水素と、隣接する水分子の酸素原子の間に強い水素結合が形成され、分子間が強く結びつけられる。その結果、水は16族元素水素化物のなかで分子量が一番小さいにも関わらず、その沸点は例外的に高くなる。

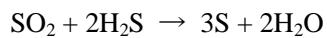
**問ク** チオフェンのような硫黄化合物が含まれたまま石油を燃焼させると、二酸化硫黄などの硫黄酸化物が生じる。これが水分と反応すると酸性を示す亜硫酸が生成するため、燃焼設備の腐食や酸性雨の原因となる。

また硫黄化合物は、自動車の排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の分解浄化に用いられている貴金属触媒（この三種類の有害成分を同時に浄化するため、三元触媒と呼ばれる）に強く結合し、その触媒機能を阻害する。このようなわけで石油の脱硫は極めて重要な反応であり、現在では石油中の硫黄濃度が10 ppm以下となるような超深度脱硫プロセスが開発、実施されている。

**問ケ** 水素化脱硫によって得られた硫化水素を燃焼させ、二酸化硫黄を得る反応は



と表される。また、生じた二酸化硫黄が硫化水素と反応して硫黄を与える反応式は



である。二つの反応式をまとめると、



となるので、硫化水素はその半分の物質量の酸素によって硫黄に変換されることがわかる。

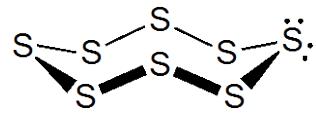
従って、硫化水素、酸素ともに理想気体であるとすると、標準状態で必要な酸素の体積は  $20 / 2 = 10 \text{ [L]}$  となる。

**問コ** 鉄ミョウバンや緑礬などの硫酸塩を加熱すると、酸化鉄(III)の生成を伴って、三酸化硫黄が生じる。これが水と反応すると、硫酸が得られる。

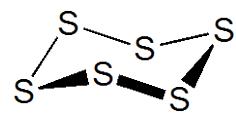
**問サ** 反応式は、 $4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  となる。従って、60 g の黄鉄鉱と反応する酸素の質量は

$$\frac{60}{120} \times \frac{15}{4} \times 32 = 60[\text{g}] \text{ である。}$$

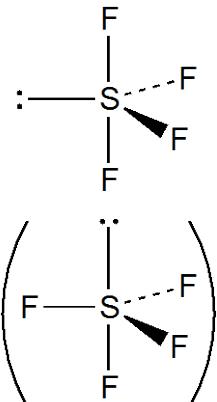
問シ 斜方硫黄  $S_8$  の中の硫黄原子は S-S 単結合で結びつけられており、それぞれの硫黄原子の回りには二つの共有電子対と二つの非共有電子対が存在する。メタンと同じように、中心原子の回りに四つの電子対があるが、非共有電子対は共有電子対に比べて他の電子対とより強く反発するので、 $\angle S-S-S$  はメタンの  $\angle H-C-H$  ( $109.5^\circ$ ) よりやや小さい値となる。



問ス 硫黄の单体には、一般的な教科書で取り上げられている斜方硫黄、单斜硫黄、ゴム状硫黄のほかにも数多くの同素体があることが知られている。本問で取り上げた  $S_6$  (シクロ- $S_6$ ) もそのような同素体の一つである。 $S_6$  でも、 $\angle S-S-S$  の値は  $107^\circ$  程度となることが原子価電子対反発則によって予想できるので (実際の  $S_6$  の  $\angle S-S-S$  は約  $103^\circ$  )、その構造は、ベンゼンのような平面六角形構造ではなく、シクロヘキサンのように、上下に折れ曲がった環状構造をとっていると推定できる (右図)。



問セ 硫黄は 6 個の価電子をもつので、四フッ化硫黄  $SF_4$  の硫黄原子の回りの価電子数の合計は 10 となる。その内訳は、四つの S-F 結合の共有電子対と一つの非共有電子対である。これら五つの電子対の間の反発が最小となるのは三方両錐型の構造となる。非共有電子対の位置としては、右図での硫黄の上下方向と、水平方向の二通りが考えられるが、上下方向では、他の電子対との間の角度が全て  $90^\circ$  となるのに対し、水平方向では二つの電子対との角度が  $120^\circ$  と大きくなるので、他の電子対とより強く反発する非共有電子対は、水平方向に位置する方が有利である。従って、 $SF_4$  の構造は、右図上のようになると推定できる。なお右の図では便宜上、非共有電子対から硫黄へも実線を描いているが、ここには結合はない。



問ソ 二硫化モリブデンの陰イオンが硫化物イオン  $S^{2-}$  であるのに対して、黄鉄鉱の陰イオンはジスルフィドイオノン  $S_2^{2-}$  なので、金属の酸化数はそれぞれ、

$$\text{モリブデン} : x + (-2) \times 2 = 0 \quad \therefore x = 4 \quad \text{鉄} : x + (-2) \times 1 = 0 \quad \therefore x = 2$$

問タ 陰極に取り込まれたリチウムイオンの量は  $\frac{(1 \times 10^{-3})(193 \times 60)}{96500} = 1.2 \times 10^{-4} [\text{mol}]$

一方、もともとの陰極の  $TiS_2$  の量は  $\frac{44.8 \times 10^{-3}}{(48 + 32 \times 2)} = 4.0 \times 10^{-4} [\text{mol}]$  だから

$1.2 / 4.0 = 0.30$  より、通電後の陰極の組成式は  $Li_{0.30}TiS_2$  となる。

問チ 黄鉄鉱では鉄イオンとジスルフィドイオノンが、塩化ナトリウムに類似した密度の高い構造を形作っているのに対し、二硫化チタンは、Ti-S イオン結合でできた層が間隔をおいて積み重なった層状の構造をもっていることがわかる。下線部 e の反応では、この隙間にリチウムイオンが

挿入される。また、二硫化モリブデンもこのような層状構造をもっているため、黒鉛（グラファイト）と同様にすべりやすく、固体潤滑剤として利用できる。すなわち、(あ)～(う)の文章は全て正しい。

# 2

<<解答例>>

問ア Q24 ②

問イ Q25 ⑥、Q26 ⑥、Q27 ③、Q28 ①、Q29 ⑨

問ウ Q30 ①

問エ Q31 ⑤、Q32 ③、Q33 ①、Q34 ①

問オ Q35 ③

問カ Q36 ①、Q37 ⑩、Q38 ⑨、Q39 ⑥、Q40 ⑦

問キ Q41 ③、Q42 ⑥、Q43 ⑤

問ク Q44 ③、Q45 ④、Q46 ①または⑩

問ケ Q47 ⑥、Q48 ⑤、Q49 ⑥、Q50 ⑥、Q51 ⑤、Q52 ⑧、Q53 ③、Q54 ①

問コ Q55 ①、Q56 ③、Q57 ⑥

問サ Q58 ②

問シ Q59 ④、Q60 ③、Q61 ①

問ス Q62 ③、Q63 ②

問セ Q64 ⑥

問ソ Q65 ④、Q66 ①、Q67 ①または⑩、Q68 ①、Q69 ④、Q70 ①、Q71 ③②①⑩のいずれか

## <<解説>>

光は空気とガラスの界面で屈折することはよく知られている。また、細いスリットに通すと回折して縞模様をつくる。こうした現象は光が波であることを示している〔波動性〕。一方、19世紀の終わり頃から、光を波として考えると説明のつかない現象が確認されるようになった。黒体(カーボンのような真っ黒の物質)が高温になると光を発し、比較的温度が低いときは赤っぽく、温度が高いほど青白い光を放射することが知られている〔黒体放射〕。1900年にプランク(M. Planck)は黒体放射における光の波長 $\lambda$ と強度の関係を説明するため、電磁振動子(電磁振動子を光と考えた場合)のエネルギー $E$ が

$$E = nhc / \lambda$$

とすると良いことを見いだした。 $n$ は整数であることから、光は  $hc / \lambda$  というエネルギーをもった粒子であることを意味していた〔粒子性〕。また、物質に光を当てることで電子が飛び出す現象が知られている〔光電効果〕。

- ・ 電子の放出は、ある一定以上大きな振動数の光でなければ起こらず、それ以下の振動数の光をいくら当てても電子は飛び出してこない。
- ・ 振動数の大きい光を当てると放出される電子の運動エネルギーは変わるが、飛び出す電子の数に変化はない
- ・ 強い光を当てるとたくさんの電子が飛び出しが、電子1個あたりの運動エネルギーに変化はない

といった光電効果の特徴は、やはり光を波として考えると説明のつかないものであった。1905年にアインシュタイン(A. Einstein)はこの現象を光が粒子の性質をもっているとすることで説明できることに気が付いた。以後、光が「光子」という固有のエネルギーをもった粒子であることが広く認知されるようになった。このように「波動性」と「粒子性」を兼ね備えたものを「量子」と呼ぶ。以上の研究は量子力学の成立過程で大変重要な役割を果たしたものである。量子力学の解説書に詳しく書かれているので、興味があれば調べてみてもらいたい。

**問ア** 黒体放射は黒体と呼ばれる理想的な物体を加熱すると電磁波を発する現象であり、電磁波の強度分布(スペクトル)は加熱温度に依存する。光は電磁波の一部であるため加熱温度によっては可視光線として観測することが可能である。この黒体放射のスペクトル分布式を初めて理論的に数式化したのがプランク(M. Planck)であり、黒体放射の理論的解明から量子力学が始まった。

我々の身の回りにある物質または物体についても加熱すると黒体放射の式に近い発光スペクトルを示す。①：黒体放射の代表的な例。もともと黒体放射の研究は金属を加熱・融解する溶鉱炉内の温度を測定するために始まったといわれている。③：太陽は核融合により膨大な熱を発する球体であり、黒体放射により光を発している。実際に太陽のスペクトル分布は黒体放射の式から得られた結果と良い一致を示す。また黒体放射の式から太陽の温度が約 6000 K であることがわかつている。④：電球に電流を流すとフィラメントが発熱し、黒体放射により光を発している。②：月が光って見えるのは太陽光を反射しているためであり、黒体放射とは直接関係がない。したがって誤りは②である。

問イ  $hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / (3.00 \times 10^{-7}) = 6.63 \times 10^{-19} \text{ [J]}$

物理における力学や電磁気学の知識が登場し、戸惑った諸君もいたかもしれない。現代科学において、化学や物理の境界は曖昧であり、包括的な理解が必要とされることを理解してもらいたい。電子を荷電粒子と考え、反対符号をもった原子核のまわりを回っているとすると、原子の発光スペクトルのとびとびの値を説明することができない。原子の発する光は特定の振動数のみに限られ、各振動数の間には一定の法則が成り立つことを説明するために、ボアはボアの量子条件とよばれる仮説を提唱し、この問題を解決した。この仮説はかなり大胆であったが、水素原子に関する実験結果を見事に説明できたため、前述のプランクやアインシュタインの研究とともに量子力学の先駆けとなった。

問ウ 問題文中の(2)式と(3)式から速度  $v$  を消去すると得られる。

問エ

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_0 m_e e^2} = (6.63 \times 10^{-34})^2 / \{4 \times (3.14)^2 \times (8.99 \times 10^9) \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (1.60 \times 10^{-19})^2\} \\ = 5.32 \times 10^{-11} \approx 5.3 \times 10^{-11} \text{ [m]}$$

問オ 問題文中の(4)式に問ウの解を代入すると得られる。

問カ 与えられた数値を用いて(5)式から計算できる。

$$R = 4 / (3 \times 121.6 \times 10^{-9}) = 0.010964 \times 10^9 \approx 1.096 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}]$$

問キ (5)式を見れば、 $n_2$  が大きくなるにつれ式の右辺の値は大きくなることがわかる。つまり非常に大きな  $n_2$  を考えると右辺は  $R/4$  に収束すると考えることができる。よって収束波長は  $4/R$  で与えられる。

$$\lambda = 4/R = 4/1.096 \times 10^7 = 3.649 \times 10^{-7} \text{ [m]} \approx 365 \text{ [nm]}$$

問ク まず最初に問キで求めた波長に該当するエネルギーをジュール単位(J)で求める。次に電子ボルト単位(eV)とジュール単位の換算を行えば良い。光の吸収やそれに伴う電子の放出現象などの実験では、エネルギーの単位として電子ボルト単位を用いることが多い。また分子の振動現象に伴う光吸収の様子を測定する赤外分光法では、同じエネルギーの次元を持つ波数単位( $\text{cm}^{-1}$ )を用いる。実際の実験結果の解釈では、このような幾つかのエネルギーの単位の換算が必要な場合も多い。

$$E = hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / (3.649 \times 10^{-7}) \text{ [J]}$$

$$1 \text{ [eV]} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

$$E = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / \{(3.649 \times 10^{-7}) \times (1.60 \times 10^{-19})\} = 3.406 \cdots \approx 3.41 \text{ [eV]}$$

\*計算法によっては、3.40 eV となる。

問ケ 二つの異なるエネルギー準位間のエネルギー差( $E_{n_2} - E_{n_1}$ )と放出される光のエネルギー( $E = hc/\lambda$ )が等しいので、その関係を式(1)、式(5)及び問オの解答から考えれば良い。

$$E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e e^4}{h^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{hc}{\lambda} = Rhc \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\therefore R = \frac{2\pi^2 k_0^2 m_e e^4}{h^3 c}$$

問コ  $n_1 = 1$  の電子を無限遠に取り去るために必要なエネルギーを考えることは、真空準位と呼ばれる電子のポテンシャルエネルギーの基準として用いられる準位(一般的には 0 と考える)とその準位の間の吸収エネルギーを考えることに等しい。問キと同じ考え方で  $n_1 = 1$  の場合の収束波長を考え、対応するエネルギーを電子ボルト単位で求めれば良い。

$$\lambda = 1 / R$$

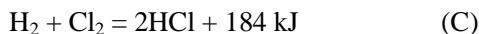
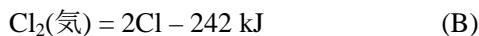
$$E = hc / \{\lambda \times (1.60 \times 10^{-19})\} = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) \times (1.096 \times 10^7) / (1.60 \times 10^{-19}) = 13.62 \cdots \approx 13.6 \text{ [eV]}$$

イオン化エネルギーを測定する一般的な実験手法は光電子分光法であり、測定対象に高エネルギーの電磁波を照射した際に放出される電子のエネルギー状態を測定する。この手法は、イオン化エネルギーの測定だけでなく、原子中の電子の状態など調べることにも活用されている。

問サと問シでは熱化学方程式と HCl の結合エネルギーを出題している。熱化学方程式については高校生にとっては化学の授業で既に学習した方も多いと思われる。しかし大学で学習する物理化学では熱化学方程式はより厳密に定義されるため、高校の化学で学習した内容とは若干の違いがある。今回の出題は高校での学習に基づいた問題となっている。興味のある方は大学の授業で使用される物理化学の教科書を一読することを推奨する。

問サ 問題文中に「水素分子は水素原子と比べてエネルギー的に安定である」と書かれている。このことから、水素原子から水素分子を生成する際には、安定化により余分なエネルギーを熱として放出することがわかる。つまり「水素原子」から「水素分子」を生成する反応は発熱反応であることを示している。その逆反応、つまり「水素分子」から「水素原子」を生成する反応は吸熱反応である。(7)式は「水素原子」の生成反応であることからこの反応は吸熱反応となり、Q58 に入る符号は負 (-) になる。

問シ (7)式と問題文中に出た反応式をまとめると以下のようになる。



ここで注意すべきは問題文中に「塩素分子の結合エネルギーは  $242 \text{ kJ mol}^{-1}$ 」と書かれている点である。このときの単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$  である。これは「生成物 1 mol あたりに必要なエネルギーが  $242 \text{ kJ}$  である」ということである。(C)式では、HCl が 2 mol 生成していることから、生成熱は  $2 \text{ mol} \times 92 \text{ kJ mol}^{-1} = 184 \text{ kJ}$  となる。

(A)～(C)式について数学の方程式と同様に、(C) - ((A) + (B))式を計算すると次のようになる。



(D)式を整理すると、



(E)

(E)式は  $HCl$  1 mol の結合エネルギーを表した式である。したがって  $HCl$  1 mol の結合エネルギーは 431 kJ である。

問は電気陰性度に関する問題である。ここでは分子の電荷の偏りがなぜ発生するかについて分子の軌道とエネルギーの観点から解説する。

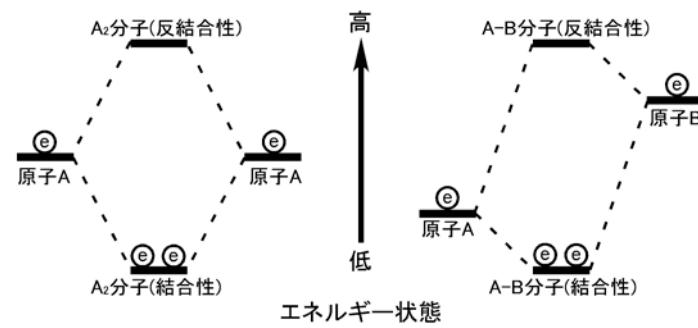
問題文では、電子は原子核の周りを回っているとした。ただし、実際には、古典モデルのよう電子は円を描くように運動しているわけではなく、その運動はシュレディンガー方程式と呼ばれる式の解(電子波動関数)として表現される。これを原子軌道と呼ぶ。分子はこの原子軌道が重なり合うことにより生成する。このとき新たに軌道が生成される。これを「分子軌道」と呼ぶ。原子軌道のときと同様に分子軌道にも固有のエネルギーが存在する。図①は原子軌道のエネルギーと分子軌道のエネルギー状態を表している。

ここでは最も簡単な例として二原子分子について考える。二原子分子には同じ元素からなる「等核二原子分子」と、異なる元素から成る「異核二原子分子」がある。どちらの二原子分子の場合でも、原子軌道が重なり合うことにより、分子を形成する分子軌道(結合性軌道)と分子を解離させる分子軌道(反結合性軌道)を形成する。通常、結合性軌道が有するエネルギーは反結合性軌道より低く、電子が結合性軌道を占有することで分子が形成される。

等核二原子分子の場合(図①左)、結合前の二つの原子軌道のエネルギーは等しいため、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーは原子軌道のエネルギーを基準にすると等間隔になる。このとき二つの原子の原子軌道の、分子軌道形成への寄与は均等となる。分子軌道形成への寄与がそれぞれの原子について等しいため、ぞれぞれの原子から供給された電子が共有された状態となり、共有結合を形成する。

一方、異核二原子分子(図①右)では、ぞれぞれの原子軌道が有するエネルギーが異なるため、結合性軌道のエネルギーは片方の原子軌道エネルギーに近い状態になる。このような状態では、結合性軌道形成への寄与はよりエネルギー状態が近い原子の原子軌道の寄与が大きくなる(図①では結合性軌道形成への寄与は原子 A の原子軌道の寄与が大きくなる)。原子軌道の結合性軌道形成への寄与の偏りは、分子内の電荷の偏り(分極)を生じさせる。この偏りのため、結合性軌道は共有結合性だけでなくイオン結合性も有した分子軌道となる。

分極の大きさは分子を構成する原子の化学的特性に依存する。これを原子の電子を自らに引きつける能力と関係づけることができる。ポーリング(L. Pauling)は、分子軌道と分子の結合エネルギーを利用して原子が電子を引きつける能力を数値化することを提案した。これがポーリングの



図① 原子と分子のエネルギー状態の関係。

(左)等核二原子分子、(右)異核二原子分子。図中④は各原子から結合の際に供給される電子

電気陰性度である。電気陰性度にはポーリング以外にもいくつかの定義が考案されている。例えばマリケン(R. Mulliken)は元素のイオン化エネルギーと電子親和力から電気陰性度(マリケンの電気陰性度)を考案している。興味のある方は物理化学または無機化学の教科書を一読することをお勧めする。今回の問題ではポーリングの電気陰性度から実際に塩素の電気陰性度を計算する。

**問ス** 問サと問シを解いたことで、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  の 1 mol 当りの結合エネルギーはそれぞれ、436、242、431  $\text{kJ mol}^{-1}$  であることが解っている。これらの値を使って電気陰性度を求める。このとき、(8)式中の結合エネルギーの単位が eV であることに注意する。1 eV = 96.5  $\text{kJ mol}^{-1}$  であることを利用すると計算は以下の通りである。

$$|x_{\text{H}} - x_{\text{Cl}}| = \left[ D_{\text{HCl}} - \frac{1}{2}(D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{431}{96.5} - \frac{1}{2} \left( \frac{436}{96.5} + \frac{242}{96.5} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = 0.976\cdots$$

ここで  $x_{\text{H}} = 2.2$  であることから  $x_{\text{Cl}} = 1.224\cdots$  または  $3.176\cdots$  の二つが得られる。 $\text{HCl}$  を水に溶解した際  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  イオンに電離することから塩素のほうがより電子を引き付ける能力が高く、 $x_{\text{H}} < x_{\text{Cl}}$  であることがわかる。したがって、答えは  $x_{\text{Cl}} = 3.176\cdots \approx 3.2$

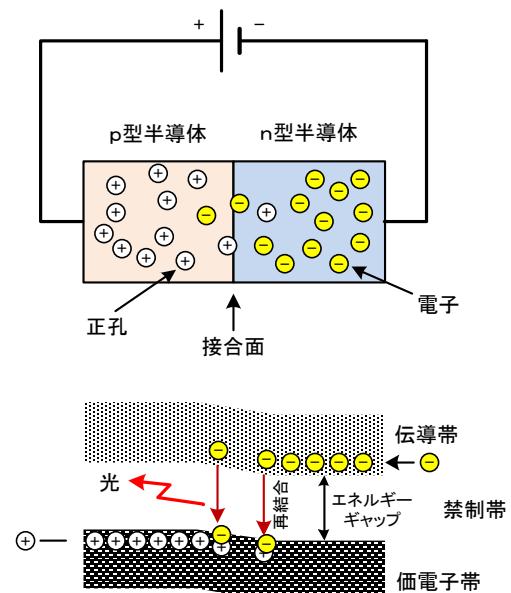
**問セ** 我々が知覚できる可視光線は概ね 380~780 nm の範囲であり、波長の短い側から紫、青、緑、黄、橙、赤の順に連続的に変化してゆく。それぞれの色に対応する波長の範囲を問題本文の式(1)を用いてエネルギーに換算すると表 1 に示すような対応関係が得られる。

発光ダイオード(LED)は p 型半導体と n 型半導体を接合した発光デバイスであり、電子の持つエネルギーを直接光エネルギーに変換することができる。

図②に示すように回路を組んで n 型半導体部分に電子を、p 型半導体部分に正孔を注入する。pn 接合された LED の中のエネルギー準位には、電子が満たされている価電子帯と空である伝導帯があり、伝導帯の方がエネルギーは高い。n 型半導体部分に注入された電子は伝導帯に入り、p 型半導体部分に注入された正孔は価電子帯に入るので、この回路により励起状態に相当する電子状態が形成されるわけである。正孔を注入と表現しているが、正孔とは負に帯電した電子を取り出した後の正電荷をもつ電子欠陥のことである。外部の電池の電圧によって p 型半導体部分から取り出された電子が n 型半導体部分に注入されるとみなせば、価電子帯から伝導帯へ電子が励起されたことが理解できると思う。それぞれ注入された電子と正

表 1 可視光線の色、波長、エネルギー

色	波長 (nm)	エネルギー (eV)
紫	380-450	2.75-3.26
青	450-495	2.50-2.75
緑	495-570	2.175-2.50
黄色	570-590	2.10-2.175
橙色	590-620	1.99-2.10
赤	620-750	1.65-1.99



図② LED の構造と電子状態

孔は接合部分で禁制帯を越えて再結合する際に、材料のエネルギーギャップに相当するエネルギーを光として放出する。

以上の原理で説明されるように、LEDの発する光のエネルギーは、素材の持つエネルギーギャップに相当するので、表1に示した通り、エネルギーの大きさは選択肢⑥の青>黄>赤の順になる。

問ソ 現在市販の太陽電池はLEDと逆の原理で動作する。pn接合部をもう少し詳しく見ると、図③のように接合された近傍では電子と正孔が結合し、空乏層と呼ばれる電荷が打ち消された領域が形成されている。ここに光が当たると、図④のように空乏層に電子と正孔が発生する。この時、図⑤のように回路を組めば光が当たっている限り電流が流れることになる。ここで吸収できる光はその素材の価電子帯と伝導帯のエネルギー差（エネルギーギャップ）よりも高いエネルギーを持つ光である。

問題文の(1)式を変形し、波長 $\lambda$ (nm)とエネルギー $E$ (eV)との関係を求める。

$$c = \nu\lambda \text{ [m s}^{-1}\text{]}$$

$$1 \text{ [eV]} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

を代入し、以下を導く。

$$\lambda = hc / (E \times 1.60 \times 10^{-19}) \text{ [nm]}$$

次の各定数  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  (J s)、 $c = 3.00 \times 10^8$  (m s<sup>-1</sup>) を代入すると、

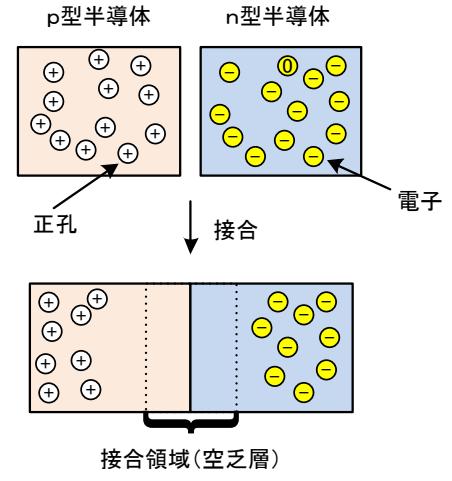
$$\lambda = 1243.12 \approx 1243 / E \text{ [nm]}$$

が得られる。材料Aのエネルギーギャップ 1.88 eV を代入して、

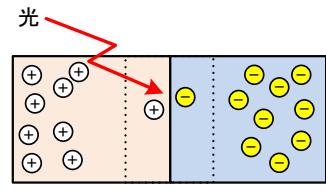
$$1243 / 1.88 = 661.17 \approx 661 \text{ [nm]}$$

材料Aはエネルギーギャップに相当する 661 nm の光からエネルギーの高いほうに 250 nm の範囲の光、すなわち 661 ~ 411 nm の範囲の光を吸収して光エネルギーを電気エネルギーに変換する。同様にして材料Bは 875-655 nm、材料Cは 1413-863 nm の光を吸収するので、全体では 411-1413 nm の範囲の光を利用することができる。計算方法により下一桁に幅が出るため該当する解答は全て正解にした。

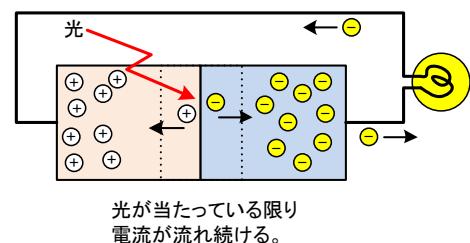
現在主流のSi(シリコン)結晶のセルは赤外光から近紫外光までの幅広いスペクトルを持つ太陽光のうち、一部しか活用していない。これは、単一の半導体ではエネルギーギャップが一定値に決まりエネルギーギャップよりも低いエネルギーを持つ光子を吸収できないことや、エネルギーギャップよりも高いエネルギーを持つ光子を吸収した場合でもエネルギーの取り出し過程で損失を生じるためである。Si以外の材料を使った場合でも事情は同じである。理論上、変換効率を最



図③ pn接合部の詳細



図④ 光による電子と正孔の発生



図⑤ 太陽電池の動作原理

大にするエネルギーギャップは  $1.4\text{ eV}$  であるが、その場合でも変換効率の上限はおよそ 30% である。この問ソのモデルとなった太陽電池はモノリシック構造多接合と呼ばれるもので、様々な特性の半導体を使ってエネルギーギャップの異なる複数の層を垂直方向に接合して変換効率を高めたものである。

# 3

<<解答>>

問ア Q72, Q73 ② ⑥

問イ Q74 ②、Q75 ⑦、Q76 ⑥

問ウ Q77 ③、Q78 ⑦、Q79 ①

問エ Q80 ①

問オ Q81 ③

問カ Q82 ①、Q83 ②、Q84 ①、Q85 ②、Q86 ③、Q87 ⑨、Q88 ②、Q89 ④

問キ Q90, Q91 ① ⑤、Q92, Q93 ③ ④

問ク Q94 ③

問ケ Q95 ⑥

問コ Q96 ③

問サ Q97 ①

問シ Q98, Q99 ② ⑤

問ス Q100 ⑥、Q101 ④、Q102 ②、Q103 ③

問セ Q104 ②

問ソ Q105 ④

## <<解説>>

私たちの日々の生活は多くの機能性物質により支えられている。なかでも、結晶性の多孔質アルミニノケイ酸塩であるゼオライトは、代表的な無機の機能性物質である。ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$  四面体を構成単位とし、この四面体が三次元的に連結してネットワーク構造を形成し、ネットワーク内には細孔が存在している。ゼオライトの構造中では、一部のケイ素 (Si) がアルミニウム (Al) に置き換わっており、 $\text{AlO}_4$  四面体は負の残余電荷を有する。この負電荷を中和するため、ゼオライトの細孔内にはナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) やカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) などの陽イオンが含まれている。ゼオライトは、吸着作用、イオン交換作用や触媒作用を有し、工業材料として広く利用されている。最近では、ゼオライトが東京電力福島第一原子力発電所事故の放射能汚染水処理に使用されたこと（イオン交換作用の利用）が記憶に新しい。本問題では、ゼオライトを題材とし、組成、合成、物性や機能について広く扱った。

また近年、配位高分子とよばれる、錯イオンを構成単位とする連続構造を持つ化合物が合成されている。配位高分子はゼオライトのような規則的な細孔を持ち、金属イオンや配位子の選択による精密な構造設計が可能である。配位高分子の研究は日本が世界をリードしており、2010 年のノーベル化学賞の有力候補として、配位高分子研究の第一人者である京都大学・北川進教授が挙げられていた。

**問ア** 無機化学の基本事項として、地球の地表付近に存在する元素の割合（質量パーセント）を示す「クラーク数」をとりあげた。ありふれた元素や古くから利用されている元素がクラーク数の上位にあり、1 位：酸素 (O)、2 位：ケイ素 (Si)、3 位：アルミニウム (Al)、4 位：鉄 (Fe)、5 位：カルシウム (Ca)、6 位：ナトリウム (Na)、7 位：カリウム (K)、8 位：マグネシウム (Mg)、9 位：水素 (H)、10 位：塩素 (Cl) である。クラーク数の順位を知らなくても、アルミニウム（選択肢①）がケイ素や酸素とともに岩石の主成分でありアルミ箔や一円硬貨として広く使用されていること、水素（選択肢④）が水分子の構成元素であること、カルシウム（選択肢③）がヒトをはじめとした脊椎動物の骨格を形成すること、ナトリウム（選択肢⑤）、マグネシウム（選択肢⑧）やカリウム（選択肢⑦）が海水に大量に含まれヒトの必須元素であること、等を考慮すると、選択肢①から⑧のなかでよりマイナーな元素はニッケルとマンガンであると推定できる。

機能性物質は「機能が高いこと」とともに「安価に合成できること」が重要である。ゼオライトは、クラーク数が 1 から 3 位の元素から主に構成されており、ありふれた元素からでできていることにも着目して欲しい。

**問イ** ゼオライトの三次元構造の理解を深めるために、オルトケイ酸イオン ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) が酸素原子を共有して結合していく様子をとりあげた。図 1(c)のイオンに含まれる Si と O の個数、O の価数を素直に数えると、答えは  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  であることがわかる。なお、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  の中心に存在する O（正確には  $\text{O}^{2-}$ ：酸化物イオン）は、二つの Si と結合することから、価数はゼロである。

**問ウ** アルミニウムは3価の陽イオンになり、その陽イオンの電子配置は希ガスであるネオンと同じである。（一方、ケイ素は 4 価の陽イオンになり、ケイ素の四面体と比較すると、）アルミニウムの四面体は1価の負の残余電荷を有し、ゼオライトの細孔には、この電荷を中和するために、

ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) やカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) などが含まれる。

**問エ** ゼオライトの組成式を  $\text{Na}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{O}_d$  とする。問ウより Al の数と Na の数は同じであることが明らかなので、

$$a = b \quad \cdots \textcircled{1}$$

ゼオライト中の酸素は二つの Si (あるいは Al) と結合しているので、組成式中の酸素の数は Si と Al の合計数の 2 倍である。従って、

$$d = 2 \times (b + c) \quad \cdots \textcircled{2}$$

①②式より  $b$  を消去すると、

$$d = 2a + 2c$$

である。

**問オ**

$$\frac{\text{ゼオライト中のNaの質量}}{\text{ゼオライトの式量}} = \frac{23a}{23a + 27a + 28c + 32(a + c)} = \frac{1}{8} \quad \cdots \textcircled{3}$$

③式を整理すると、 $100a \approx 60c$  である。従って、 $a : c = 3 : 5$  である。

**問カ** 答え :  $12\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 12\text{NaAlO}_2 + 39\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O} + 24\text{NaOH}$

まず、左辺と右辺で Si の数を比べると、ケイ酸ナトリウムの数が 12 であることがわかる。次に、左辺と右辺で Al の数を比べると、アルミン酸ナトリウムの数が 12 であることがわかる。従って、左辺の Na の数が  $12 \times 2 + 12 = 36$  なので、右辺の水酸化ナトリウムの数は  $36 - 12 = \u2022 である。右辺の水素の数が  $27 \times 2 + 24 = 78$  なので、左辺の水の数は 39 である。$

**問キ**

#### 吸着作用

ゼオライトの細孔径よりも小さい分子が細孔内に吸着される。なお、同程度の分子サイズであれば極性の高いものが優先して細孔内に吸着される。

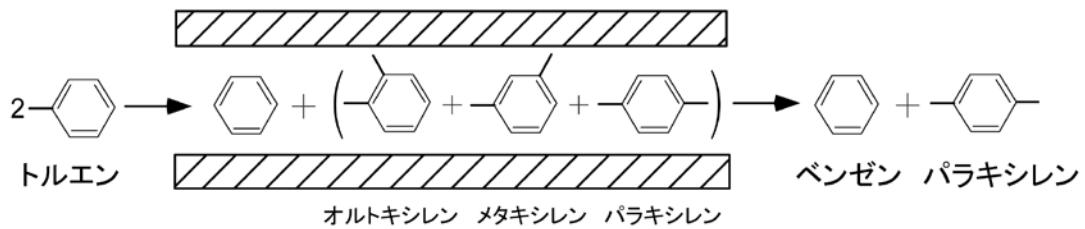
- ・乾燥剤：水は小さく極性の高い分子である。ガスや溶媒から、水分子が選択的に吸着されることにより、乾燥できる。
- ・脱臭剤：臭いのもととなる分子（例：アンモニア、含硫黄化合物、アミン類、カルボン酸）は電気陰性度の高い元素（酸素、硫黄や窒素）を含むことが多く極性が高いため、吸着されやすい。空気中から臭いのもととなる分子を細孔内に吸着して取り除く。

#### イオン交換作用

- ・洗剤：水中の  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  が、ゼオライト細孔内に含まれる  $\text{Na}^+$  等と交換・除去される。 $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  の除去により水が軟化され、洗剤の洗浄力の低下が防止できる（ $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  が存在すると、洗剤が凝固しやすくなる）。
- ・肥料：植物の成長には、窒素（N）リン（P）カリウム（K）が必要であり、肥料にはこれらの元素を含む化合物（N を含む化合物：硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムや尿素）が含まれる。肥料にはゼオライトが添加されており、ゼオライトの細孔内には、陽イオンとしてアルカリ金属

イオン  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Na}^+$  が含まれている。土壤に肥料と水をまくと、水に溶けだしたアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) がゼオライト細孔内の  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Na}^+$  と交換し、ゼオライト細孔内に保持される。このため、肥料成分である  $\text{NH}_4^+$  が、水に流れてしまわず長期にわたって土壤に保持され、ゆっくりと根から植物に吸収される。

**問ク** トルエンの不均化反応により、ベンゼンとキシレンが生成する。三つのキシレンの異性体（オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン）の中から、最も分子サイズが小さく立体的な混みあいが少ないパラキシレンが主に生成する（下図参照）。なお、キシレンは、ベンゼンの水素のうち二つがメチル基に置換されたものである。



**問ケ**

$$\frac{\text{溶液Aに含まれる}^{137}\text{Csの質量}}{^{137}\text{Csの原子量}} = \frac{10^{-2}[\text{g/L}] \times 0.03[\text{L}]}{137[\text{g/mol}]} \approx 2.19 \times 10^{-6}[\text{mol}]$$

**問コ** チャバザイトの式量は  $40 \times 6 + 27 \times 12 + 28 \times 24 + 16 \times 72 = 2388[\text{g/mol}]$  である。チャバザイトは組成式あたり  $\text{Ca}^{2+}$  (2 倍の陽イオン) を 6 個含み、 $\text{Ca}^{2+}$  が電気的中性を保ったまますべて交換されると、 $\text{Cs}^+$  (1 倍の陽イオン) を 12 個吸着できる。従って、チャバザイトが吸着できる  $\text{Cs}^+$  の量はゼオライトの物質量の 12 倍である。

$$\frac{\text{溶液Aに加えたチャバザイトの質量}}{\text{チャバザイトの式量}} = \frac{0.3[\text{g}]}{2388[\text{g/mol}]} \times 12 \approx 1.51 \times 10^{-3}[\text{mol}]$$

**問サ**

$$\frac{\text{24時間後に溶液Aに残っている}^{137}\text{Csの物質量}}{\text{チャバザイトが吸着できる}^{137}\text{Csの物質量}} = \frac{2.19 \times 10^{-6}[\text{mol}] \times (1 - 0.08)}{1.51 \times 10^{-3}[\text{mol}]} \approx 0.00133$$

約 0.13%

**問シ** 問サから、ゼオライト細孔内の  $\text{Ca}^{2+}$  の汚染水中の  $^{137}\text{Cs}^+$  との交換率は約 0.13% と低い。従って、「②ゼオライトから水中に溶出した陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) の濃度が高く、これを処理する必要がある」は間違いである。

放射能は、放射性物質が崩壊に伴って放射線を放出することでしか失われないため、「⑤ $^{137}\text{Cs}^+$  はゼオライトの細孔に吸着されると放射性を失うので、安全に保管できる」は間違いである。

**問ス** 錯イオン（ここではアンミン錯体）の立体構造は中心の金属イオンによって決まっている。選択肢①から⑥のなかで、2 配位で直線形構造をとる錯イオンの代表は  $\text{Ag}^+$ 、4 配位で正方形構造

をとる錯イオンの代表は  $\text{Cu}^{2+}$ 、4 配位で正四面体構造をとる錯イオンの代表は  $\text{Zn}^{2+}$ 、6 配位で正八面体構造をとる錯イオンの代表は  $\text{Co}^{3+}$ である。

**問七** 配位高分子が組み上がるためには、原料であるテレフタル酸からプロトンが電離して問題文の図6に示すテレフタル酸イオンが生成する必要がある。脂肪族アミンは、有機溶媒（ここではエタノール）に溶解できる塩基である。従って答えは、「②テレフタル酸のプロトンの電離を促進させるため」である。

**問ソ** 問題文の図7より、配位高分子の細孔径は、主に配位子の長さで決まることがわかる。従って、テレフタル酸を「④ベンゼン環が二つ単結合でつながったビフェニルのジカルボン酸」に替えることにより配位子が長くなり、細孔径を大きくできると考えられる。このように、配位高分子の細孔径のみならず細孔の形状や次元性が、配位子の工夫により精密に制御される。

# 4

<<解答>>

問ア Q106 ③

問イ Q107 ⑤

問ウ Q108 ④

問エ Q109 ⑦、Q110 ②

問オ Q111 ②、Q112 ①、Q113 ⑤、Q114 ②

問カ Q115 ④

問キ Q116 ①、Q117 ②、Q118 ②、Q119 ①、Q120 ②

問ク Q121 ②

問ケ Q122 ⑦

問コ Q123 ②、Q124 ②

問サ Q125 ②

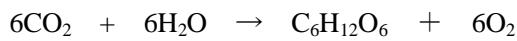
問シ Q126 ①、Q127 ②

問ス Q128 ⑦、Q129 ①

## <<解説>>

炭水化物(carbohydrates)は、糖質(saccharides)とも呼ばれ、一般式  $C_m(H_2O)_n$  で表される单糖を構成成分とする有機化合物の総称である。炭水化物は、タンパク質・脂質と合わせて多くの生物の「三大栄養素」であるだけでなく、生体を構成する大切な化合物でもある。高校の化学では、グルコース(glucose ; ブドウ糖)やフルクトース(fructose ; 果糖)などの单糖類(monosaccharides)や、マルトース(maltose ; 麦芽糖)やスクロース(sucrose ; ショ糖)などの二糖類(disaccharides)、アミロース(amylose)やセルロース(cellulose)などの多糖類(polysaccharides)について学ぶ。

問ア 炭水化物は、緑色植物により光合成の過程で合成される。クロロフィルの働きや ATP の生成、カルビン回路などについての詳細は省くが、その過程の光化学反応をまとめると、以下の反応式となる。



したがって、答えは③となる。

分子式が同じで性質が異なる化合物同士を異性体(isomer)という。異性体は、炭素原子のつながり方や置換基の位置が異なる構造異性体(structural isomer)と、立体配置や立体配座が異なる立体異性体(stereoisomer)に大別される。高校の化学では、立体異性体のうち幾何異性体(geometrical isomer)と鏡像異性体(enantiomer)などを学習する。糖やアミノ酸の立体配置を表す場合よく用いられる Fischer 投影式では、四面体の不斉炭素原子は 2 本の直交する線で表される。不斉炭素原子を中心とした四面体を傾けてその一辺を面にすると、底面の三つの置換基のうちの二つが左右にくる。これを下面に投影して表す表記法が、Fischer 投影式である。このため、左右の水平線は紙面の手前に向いている結合を、また、上下の垂直の線は紙面の裏側に向いている結合を表している(図 2)。

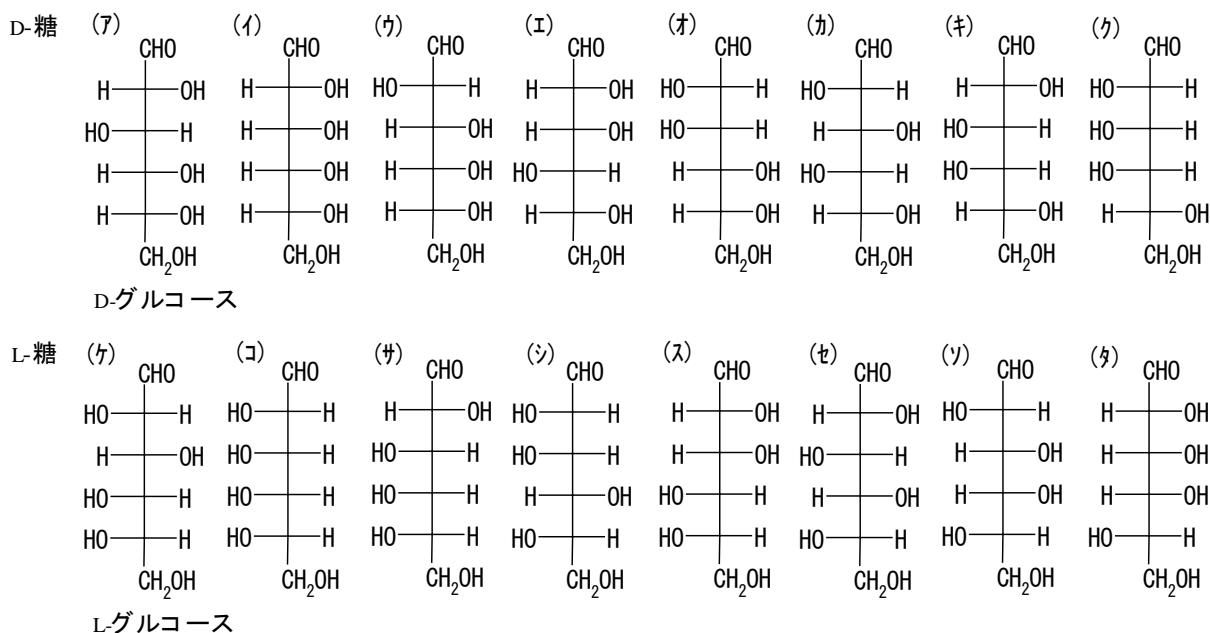
問イ Fischer 投影式では、四つの置換基のうち任意の二つを入れ替えてできる化合物は、初めの化合物の鏡像異性体となる。したがって、偶数回の置換基の入れ替えで初めの配置と同じになるものは同じ化合物であり、奇数回の入れ替えで初めの配置と同じになるものは、鏡像異性体である。入れ替えの回数は、①、②、④、⑥・・・1 回、⑤・・・2 回、③・・・3 回となるので、図 2 と同じ立体配置をもつ化合物は、⑤である。

不斉炭素原子をもつ化合物は、旋光性と呼ばれる偏光に対する特異な性質をもつ。旋光性には右旋性と左旋性があるが、一組の鏡像異性体では、一方が右旋性を示せば他方は左旋性を示す。天然に存在する糖のうち、自然界に最も多く存在する糖が D-グルコースである。D-グルコースの D は、D-グリセルアルデヒドが右旋性(dextrorotatory)をもっていたことに由来する。天然に存在するほとんどの糖では、カルボニル基(C=O)から最も遠くにある不斉炭素原子の立体配置が D-グリセルアルデヒドと同じであり、Fischer 投影式でカルボニル基が上部にくるように表したとき OH 基が右側にくる。なお、D-体の糖の鏡像異性体は、L-体の糖という。

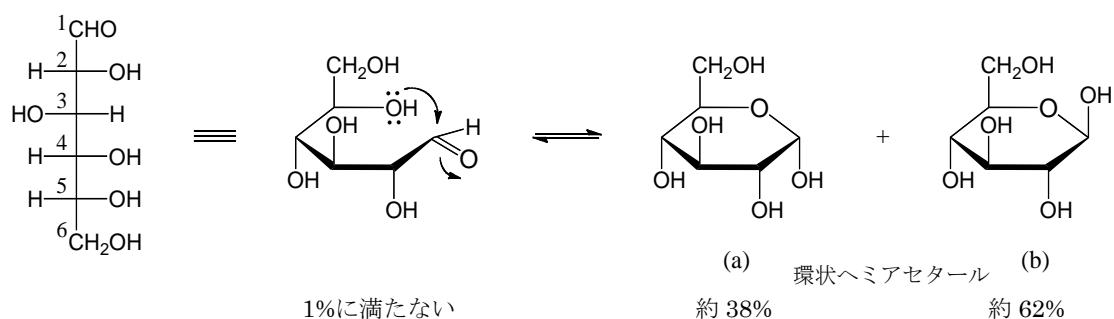
問ウ 図 3 に表された Fischer 投影式をみると、一番上のアルデヒド基の炭素原子を 1 番炭素として下に向かって順に番号をふると、2 番、3 番、4 番、5 番の炭素原子が不斉炭素原子である。し

たがって、答えは④である。

問エ 問ウより、グルコースには4個の不斉炭素原子があるので、立体異性体は全部で $2^4 = 16$ 種類考えられる。これらの異性体を下の図に示す。このうち、(ア)～(イ)はD-糖、(エ)～(タ)はL-糖で、上下の糖は互いに鏡像異性体の関係にある。そこで、(ア)と(エ)は互いに鏡像異性体の関係にあり、それ以外の14種類はD-グルコースとジアステレオマーの関係にあるので、答えは⑦である。また、D-グルコースと一ヵ所の不斉炭素原子の立体配置だけが異なるエピマーは、(イ)、(オ)、(キ)、(セ)の4種類で、答えは②である。

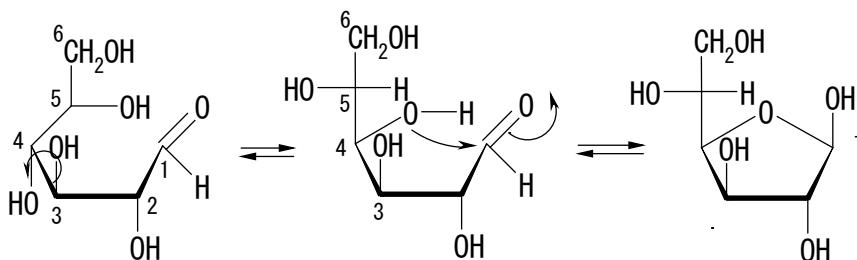


20°Cの水溶液中で、D-グルコースは $\alpha$ -D-グルコピラノースが約38%、 $\beta$ -D-グルコピラノースが約62%の混合物となっており、鎖状構造は1%にもならない。また、フラノース型のグルコースも存在するが、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型を合わせてもその存在量は0.3%にも満たない。



問オ グルコピラノースにおいて、アノマー炭素原子の立体配置を表す $\alpha$ は1位の炭素原子上のOH基と5位の炭素原子上のCH<sub>2</sub>OH基がトランス配置(反対側)に、 $\beta$ はシス配置(同じ側)にあることを表す。 $\beta$ -D-グルコフラノースの立体構造は、鎖状構造を右に倒し3番と4番炭素原子間の結合を反時計回りに回転し、アルデヒド基の近くに4番炭素原子に結合したヒドロキシ基がくるよ

うに考えると良い。そして、6員環構造と同じようにアルデヒド基とヒドロキシ基の間で結合が形成されると以下のような環状構造ができる。したがって、[A]はヒドロキシ基で②、[B]は水素原子で①、[C]は  $\text{CH}_2\text{OH}$  で⑤、[D]はヒドロキシ基で②となる。



**問力** 数個の  $\alpha$ -D-グルコピラノースがアミロースと同じように  $\alpha$ -1,4 結合で環状に結合した化合物をシクロデキストリン(cyclodextrin, CD)という。 $\alpha$ -CD の外側の狭い口の方にはグルコースの 6 番炭素原子の第一級のヒドロキシ基(-CH<sub>2</sub>OH)が 6 個、広い口の方には 2 番炭素原子と 3 番炭素原子に結合したヒドロキシ基が  $2 \times 6 = 12$  で計 12 個のヒドロキシ基がくるため、親水性を示す。これに対し、空洞の内部には親水性を示す官能基がこないので、疎水性を示す。したがって、答えは④である。このため、CD は水に溶けない化合物をその空洞の内部に取り込み、外側は親水性を示すので比較的容易に水に溶解させることができる。空洞の内径の大きさは、 $\alpha$ -CD が 0.5 ~ 0.6 nm、 $\beta$ -CD が 0.7 ~ 0.8 nm、 $\gamma$ -CD が 0.9 ~ 1.0 nm 程度である。このため、ゲスト分子の大きさや性質の違いにより、CD の空洞の内部に取り込まれ易さが異なる。

問キ アリルイソチオシアナート(allyl isothiocyanate, AITC)、リモネン(limonene)、ヒノキチオール(hinokitiol)の3種の香気成分(フレーバー)の分子の構造を以下に示す。

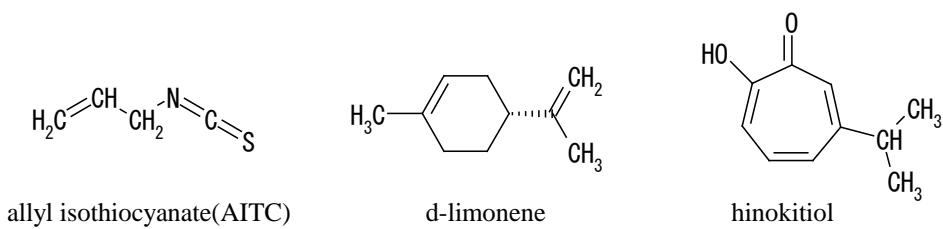
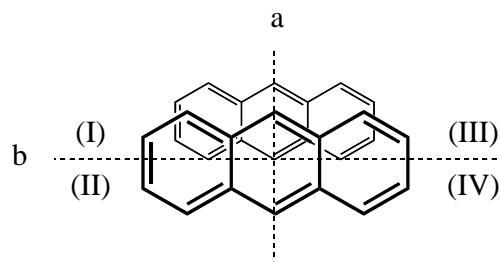


図8のグラフの縦軸はフレーバーの保持率、横軸は時間[h]である。3種のフレーバーは、いずれも異なる徐放曲線を描いていることから、CDに包接される強さは香気成分によって異なると考えられる。 $\alpha$ -CD、 $\gamma$ -CDの空洞の大きさは、 $\beta$ -CDと異なるので、同様の結果が得られるとは考えられない。3種のフレーバーの中で最も徐放速度が大きいのはAITCで、その大部分がすぐに $\beta$ -CDの空洞内から放出されている。逆に、3種のフレーバーのうちヒノキチオールが最も徐放速度が遅く、ごくわずかしか徐放が見られない。また、リモネンは、時間の経過と共になだらかに変化していることから、一定量が放出されていることがわかる。以上の結果から、適切なものは(a)、(d)の二つである。したがって、(a)①、(b)②、(c)②、(d)①、(e)②となる。

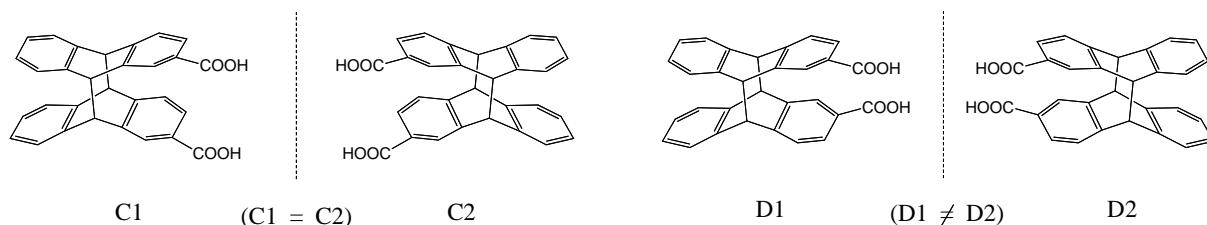
問クから問スまでは、CDの包接特性を利用した、化学反応の促進と立体選択性の制御を題材にしている。アントラセン分子は、ある波長の光を吸収すると、そのエネルギーによって二量化する。このとき、6員環が三つ並んだ分子のちょうど真ん中にある2個の炭素原子同士で2個の結合が生じる。このような、光照射から得られるエネルギーによって進行する反応を光化学反応という。なお、一般的な反応の多くは、熱エネルギーによって進行する熱化学反応である。

反応がおこるとき、アントラセン分子は、その芳香環によりつくられる平面を平行にして、ちょうど重なるようにして近づく(図。太線で示した分子を手前にして斜方から眺めた図)。



このとき、何も置換基がついていない単純なアントラセン分子であれば、二量化して生じる化合物は一種類のみである。しかし、問題にある2-アントラセンカルボン酸の様に置換基が一つあると、その向きによって複数の化合物(立体異性体)が生成する。分子が近づくとき、それぞれの分子におけるカルボキシ基の位置は、図の領域(I)～(IV)のうちの一つになる。ここで手前の分子と奥の分子の置換基の相対位置(手前－奥)を考えると、同じ領域にある組み合わせ(I-I, II-II, III-III, IV-IV)、a軸方向に対して反対側かつb軸方向に対して同じ側にある組み合わせ(I-II, II-I, III-IV, IV-III)、a軸方向に対して同じ側かつb軸方向に対して反対側にある組み合わせ(I-III, III-I, II-IV, IV-II)、a軸方向およびb軸方向の両方に対して反対側にある組み合わせ(I-IV, IV-I, II-III, III-II)の4種類となる。それぞれの組み合わせから得られる化合物は、問題文図9の化合物C、D、A、Bになることがわかるだろう。なお、実際の反応はホウ酸緩衝液(pH=9)中で行われるため、カルボキシ基はカルボキシラートイオン(-COO<sup>-</sup>)として寄与する部分が大きいことを補足しておく。

問ク 化合物Cおよび化合物Dの鏡像体を、問題文の図(化合物A1、A2、B1、B2)と同じように示すと次の図のようになる。



したがって、Cでは実像と鏡像が一致するのに対し、Dでは実像と鏡像を重ね合わすことができず(頭の中で分子を回転させてみてほしい)、答えは②となる。

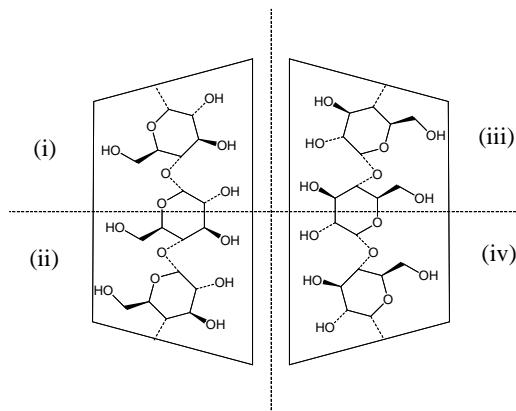
なお、前述の組み合わせで言うと、D1は(IV-III, I-II)から生成し、D2は(II-I, III-IV)から生成する。すなわち、これらの組み合わせが生じる確率が等しければ、鏡像異性体であるD1とD2の生成量は等しいことがわかる。

問ケ 2分子のアントラセンが反応するには、分子同士が接近する必要がある。γ-CDが、その空

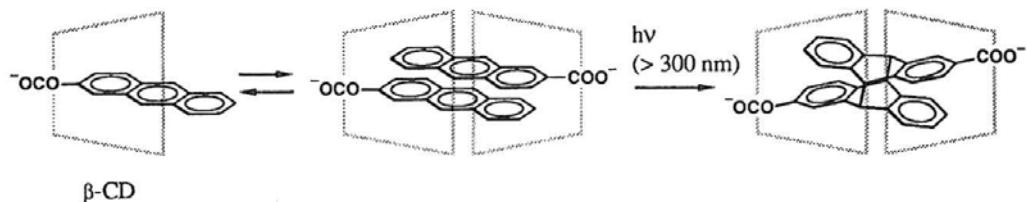
洞内に 2 分子の 2-アントラセンカルボン酸を同時に取り込むと、2 分子の 2-アントラセンカルボン酸は反応を起こすのに十分なほど接近する。したがって、 $\gamma$ -CD は反応を促進すると考えられる。一方、CD 分子が 1 分子のみアントラセンを取り込んだときは、アントラセン分子同士が接近するのを妨げるため、反応を阻害すると考えられるが、 $\alpha$ -CD の空洞は小さくその影響は少ないと考えられる。よって答えは⑦となる。なお厳密には、 $\gamma$ -CD の空洞内に 2 分子のアントラセンが取り込まれたとき反応が促進されるには、前述の様に芳香環がちょうど重なる必要があることを補足しておく。

**問コ**  $\gamma$ -CD を加えたときに、生成物の比に影響が出ていることから、2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が  $\gamma$ -CD に取り込まれたときの向きには選択性があることがわかる。カルボキシ基は親水性なので、筒状の CD の開口部に向くことが予想できる。このとき二つある開口部のうち同じ方にカルボキシ基が位置する場合には化合物 C および D が生成するのに対し、逆の開口部に一つずつ位置する場合は化合物 A および B が生成する。問題文で与えられた生成比を見ると、 $\gamma$ -CD を加えた場合も加えない場合も、化合物 A と B の生成量を足したものの方が化合物 C と D の生成量を足したものより多い。また  $\gamma$ -CD を加えた場合、化合物 A と B の生成量を足したものとの割合が増えている。これらのことから、Q123 は②、Q124 は②であることがわかる。

**問サ**  $\gamma$ -CD における包接と同じように、 $\beta$ -CD の包接でもカルボキシ基は開口部に位置し、二つのカルボキシ基は逆を向くことが予想できる。2 分子の  $\beta$ -CD が大きい方の開口部を向かい合わせた状態を模式的に示すと下図のようになる。



$\beta$ -CD は、光学活性な糖からできており、それ自身も光学活性(鏡像異性体の一方)である。図からわかるように、領域(i)と領域(iii)、あるいは領域(ii)と領域(iv)は、実像と鏡像の関係にはない。一方で領域(i)と領域(iv)、および領域(ii)と領域(iii)は同じ環境にあることがわかる。2-アントラセンカルボン酸 2 分子がこの空洞内に包接されるとき、ホスト分子とゲスト分子の間には、種々の相互作用が考えられ、ホスト分子とゲスト分子の対称性が一致する場合が包接に最も有利となることが想像できるだろう。この場合、対称性が一致する 2-アントラセンカルボン酸 2 分子の取り込まれ方は次ページの図に示した通りである。したがって、化合物 B が優先的に生成するので、答えは②となる。



問シ カルボキシ基とアミノ基が互いに引きつけ合うとすると、 $\gamma$ -CD にくらべてアミノ基をもつ修飾  $\gamma$ -CD では、カルボキシ基が同じ方向を向いて反応する割合が増えると予想される。したがって、修飾  $\gamma$ -CD I および II を用いた場合はともに、化合物 C と D の生成量を足した割合が増えていると考えられる。選択肢のうち、この条件を満たすのは①と②である。また修飾  $\gamma$ -CD I および II の構造をより詳しくみると、I では二つのアミノ基が離れた位置にあるのに対し、II では近いところに位置している。アミノ基がより近い位置で反応する場合は、化合物 C が生成すると考えられるため、修飾  $\gamma$ -CD II を用いた場合には、化合物 C の生成割合が増加すると考えられる。したがって、[Q126] は①、[Q127] は②であると判断できる。

問ス 鏡像体過剰率が 42%ee で A1 が多いということは、A1 : A2 = 71 : 29 であることを示している。したがって、[Q128] は⑦、[Q129] は①である。

#### 参考文献

「乾燥糖質の構造と包括フレーバー徐放特性の解析」 飯島記念食品科学振興財団年報 vol.1999, 315(2001)

T. Tamaki, T. Kobuke, K. Ichimura, *Tetrahedron*, **43**, 1485–1494 (1987)

A. Nakamura, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 966–972 (2003)