

化学グランプリ 2016

一次選考問題

解答例と解説



主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

<<解答例>>

問ア Q1 ②、Q2 ①、Q3 ③、Q4 ⑨、Q5 ⑤、Q6 ⑥、Q7 ⑦

問イ Q8 ⑤

問ウ Q9 ⑥、Q10 ③ (完答)

Q11 ④、Q12 ⑥ (完答)

Q13 ⑥

Q14 ②、Q15 ⑥ (完答)

Q16 ①、Q17 ⑦、Q18 ⑥または⑤ (完答)

Q19 ④

問エ Q20 ①、Q21 ④

問オ Q22 ⑤、Q23 ⑥、Q24 ②

問カ Q25 ②

問キ Q26 ⑧

問ク Q27 ⑤

問ケ Q28 ⑤

問コ Q29 ⑨

<<解説>>

化学結合に関する問題である。

化学結合は、イオン結合、共有結合、金属結合に大別され、物質の性質を理解するうえでも重要な概念である。物質のもつ性質を考えると、高校では、金属結合、共有結合、イオン結合について、別々の単元で学んでいるため、これらの結合は独立した全くの別の結合であると思っている人も多いのではないだろうか。実際には、これらの結合はまったく別々のものなのではなく、多くの物質ではこれらの結合様式が混ざった結合と考えられる場合が多く、このような視点で考えると半導体などの性質も理解しやすくなるのではないだろうか。

物質のもつ性質を理解することが化学を学ぶ意義であり、学ぶことによって物質をうまく利用したり、新しい物質をつくり出せるようになる。

中学や高校では知識として覚えなければならないことも多いが、今まで発見されたり、解明されたことを整理し、それらの知識を利用しながら思考することが、化学の本質に迫ることになり、またそれが化学のおもしろさの一面でもある。このことを感じて欲しいと思い、今回の問題を作成した。

問ア

化学結合において、結合の鍵となるのは「電子」である。この電子が原子間でどのように扱われるかを考えると化学結合の本質が見えてくる。

Q5～Q6において、物質がどのような化学結合によって構成されているかを知る手がかりとして、周期表を利用することがある。現在、世界で使われている周期表の原形はメンデレーエフ (D. Mendeleev; Д. Менделеев) が考案したものである。周期表を利用することで、さまざまな情報が得られるが、すべてのことが分かるわけではない。例えば、塩化スズ(IV)は、金属原子であるスズと非金属原子である塩素から成ることから、周期表上の位置よりイオン結合性物質と判断してしまうが、実際にはこれは誤りであり、融点や水へ溶解したときの電気伝導性などの物性から判断すると分子結晶であると判断できる。知識を単に鵜呑みにすることなく、ぜひ、批判的な思考をもって学んで欲しい。

問イ

金属結合では原子が一部の電子を「放出」し、固体あるいは液体全体で共有する形をとる。「放出」された電子が別の原子に「捕捉」されるイオン結合、隣の原子との間に「局在」する共有結合とはこの点で大きく異なる。金属結合の電子は特定の原子の周囲に留まらない(局在しない)性質を持つ。つまり、束縛されていないので、自由電子と呼ばれる。したがって①の内容は正しい。金属の持つ性質の多くは、金属結合により説明できる。金属は他の化学結合からなる物質に比べ、電気伝導度が高い。そして一般に金属の電気伝導度は、低温の方が高くなる。これは自由電子が外部電場に沿って容易に運動することにより電流が生じ、その運動は原子の熱運動が大きくなるほど妨げられることによる。したがって②の記述は不適當で、これは半導体の性質である。半導体ではもともと自由に動ける電子が極めて少なく、熱が加わることで自由電子(とその抜け穴である自由正孔)の数が増えるため、温度が上がると電気伝導度が上昇する。

金属に限らず外部から大きなエネルギーや外場が加わると、固体から電子が放出される。紫外線やX線の吸収により電子が放出される現象は、固体の電子状態の分析に利用されている。金属の針を加熱したり、強い電界中に置いたりすると先端から電子が放出されるが、この現象は電子銃に利用され、電子ビームを生成するために広く利用されている。したがって③の記述は正しい。

電子と陽子との反応は原子核反応であり、反応が起こるために必要なエネルギーは化学結合形成のエネルギーに比べて桁違いに大きい。一般に核反応が平衡になるような高エネルギー状態では、金属は固体を保つことができないので、④は不適當である。

原子の熱運動も、自由電子によって固体全体に伝わるため、金属では熱伝導度も大きい。したがって⑤の記述は正しい。

問ウ

Q9～Q15は、六方最密構造の充填率を求める問題である。解答例を以下に示す。

図1チタンの結晶モデルと図2の上から見た図をもとに、六角柱の底面積を求める。底面積は、衣辺が $2r$ の正三角形6個分に相当するので、

$$2r \text{ の正三角形の面積} \times 6 = 2r \times \sqrt{3}r \times \frac{1}{2} \times 6 \\ = 6\sqrt{3}r^2 \text{ となる。}$$

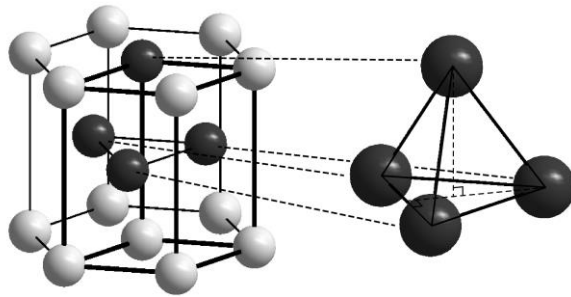


図1 チタン単体の結晶モデル
(太線で結んだ四角柱が単位格子)

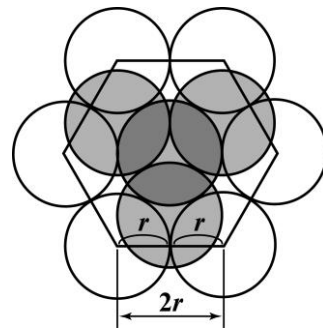


図2 図1の結晶モデルを上から見た図

図1の色の濃い球に注目して正四面体の高さ h の2倍が六角柱の高さに相当することから、以下のように求めることができる。

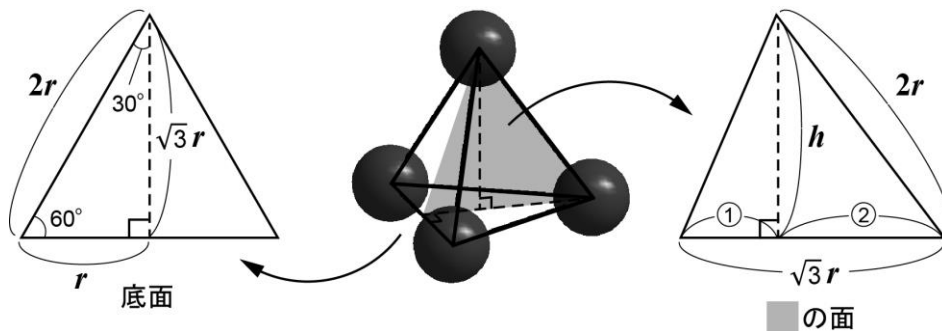


図3 最近接のチタン原子の位置関係

$$(2r)^2 = h^2 + \left(\frac{2\sqrt{3}}{3}r\right)^2 \text{ より}$$

$$h = 2 \frac{\sqrt{6}}{3} r$$

$$2h = 2 \times 2 \frac{\sqrt{6}}{3} r$$

図1で示す六角柱には6個のチタン原子が含まれており、チタン単体の単位格子は六角柱の $\frac{1}{3}$ に当たる。充填率は、結晶の空間中に粒子の体積の占める割合であるため、チタン原子の(球)6個の体積と六角柱の体積から求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{充填率(\%)} &= \frac{\text{球6個の体積}}{\text{六角柱の体積}} \times 100 \\ &= \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 6}{6\sqrt{3}r^2 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}r} \times 100 \\ &= \left(\frac{\sqrt{2}}{6}\right) \pi \times 100 \end{aligned}$$

Q16～Q19の解答例を以下に示す。

$$\frac{\text{チタン6個の質量}}{\text{六角柱の体積}} = \frac{\frac{47.9}{6.02 \times 10^{23}} \times 6}{6\sqrt{3} \times (2.00 \times 10^{-10})^3 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}} = 1.76 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$$

なお、 $\sqrt{2}$ における近似値の桁数の取り方や、有理化の過程によっては、 $1.75 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ となるため、 $1.75 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ も正解とする。

チタンの半径を r とすると以下の式で表すことができる。

$$\frac{\frac{47.9}{6.02 \times 10^{23}} \times 6}{6\sqrt{3} \times (r \times 10^{-10})^3 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}} = 4.54 \times 10^6$$

$$r^3 = 3.10 \times 10^{-30}$$

$$r = 1.46 \times 10^{-10}$$

三乗根を計算しなくてはならないようだが、選択肢の数値の3乗を取れば正解を選べる。

問工

三フッ化窒素を構成するフッ素の価電子が7、窒素の価電子が5であり、共有電子対を線で、非共有電子対を「:」で表すルールに従えば解答することができる。白リンの分子構造は、正四面体の頂点にリン原子が存在した四量体(P₄)構造である。黄リンは、白リンの表面にわずかに赤リンが混ざって黄色く見えることから「黄リン」と呼ばれることも多い。

問才、問力、問キ

Q22～Q26は、塩化アルミニウムに関する問題である。代表的な金属元素であるアルミニウムの塩化物が、問題文で「分子」と書かれていて、少しびっくりしたかもしれない。塩化アルミニウムは、固体状態と液体あるいは気体状態で結合様式が変化する興味深い物質である。問題文にあるように、液体あるいは気体の塩化アルミニウムは、分子式Al₂Cl₆で表される分子である。問題文をよく読めばわかると思うが、Al₂Cl₆分子は、2つのAl原子を2つのCl原子で連結(橋かけ)した環状構造を含んでいる。したがって、Q25の正答は②となる。このとき、一つのAl原子には四

つの Cl 原子が結合しており (4 配位)、Al 原子を中心とすると、その部分は歪んだ四面体構造をとっている。



図 4 Al_2Cl_6 分子構造の模式図
(Al 原子 (4 配位) を黒い球、Cl 原子を緑の球で示している。)

一方、固体の塩化アルミニウムでは、一つの Al 原子には六つの Cl 原子が結合しており (6 配位)、Al 原子を中心とすると、その部分は少し歪んだ八面体構造をとっている。Cl 原子に注目すると、それぞれの Cl 原子はいずれも二つの Al 原子を連結している。このため 2 次元のシート構造ができ、このシートが層状に積み重なっている。固体の塩化アルミニウムでは、イオン結合性が約 $\frac{2}{3}$ 、共有結合性が約 $\frac{1}{3}$ と見積もられている。

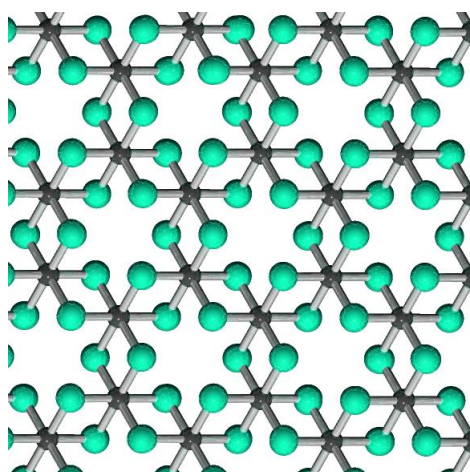


図 5 (a). AlCl_3 結晶中の原子配置の模式図※
(1 層分を上から見た図)

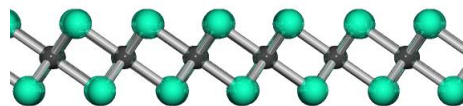


図 5 (b). AlCl_3 結晶中の原子配置の模式図※
(1 層分を横から見た図)

※ Al 原子 (6 配位) を黒い球、Cl 原子を緑の球で示している。

固体を加熱していくと構造が緩み、Al 原子が 4 配位構造をとれるようになり、 Al_2Cl_6 分子へと変わる。塩化アルミニウムの融点が 193°C 、昇華点が 180°C であることからわかるように、常圧では固体を加熱していくと昇華して直接気体となる。したがって、Q22 の正答は⑤となる。なお、塩化アルミニウムの精製には昇華精製が用いられることが多い。

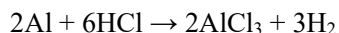
このような Al 原子の配位数の変化は、Al 原子と Cl 原子の半径の相対的な大きさが 6 配位と 4 配位の両方ともに対応できる範囲にあることも一因と考えられている。塩素より半径の小さいフッ素の場合 (フッ化アルミニウム)、Al 原子は 6 配位をとり、固体はイオン結合性が高く、融点が高い。一方、半径の大きい臭素、ヨウ素の場合 (すなわち臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム) では、固体でも液体でも 4 配位の Al_2Br_6 分子および Al_2I_6 分子となり、融点は低い。

気体の塩化アルミニウムは、既に述べたように主に Al_2Cl_6 分子であるが、より高温にすると解離が起こり不安定な AlCl_3 分子も生じる。 AlCl_3 分子では、Al 原子が 3 配位で、Al 原子を中心と

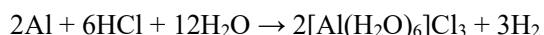
した三角形の構造をしている。なお、 AlCl_3 分子のAl原子を取り囲む最外殻電子の数は6個であり、Q23の正答は⑥である。

塩化アルミニウムの電気伝導性については、固体、液体、気体のいずれもなく、あっても極めて低いため、Q26の正答は⑧である。固体ではイオン結合性を有するが、一般的なイオン結晶が固体状態では電気伝導性を示さないのと同様に、塩化アルミニウムも電気伝導性を示さない。液体状態では共有結合性の Al_2Cl_6 分子となっているため、電気伝導性はほとんどゼロである。固体状態では絶縁体の塩化ナトリウムが、熔融状態では電気伝導性を示すことと比べて欲しい。

多くの高校化学の教科書には「アルミニウムは両性元素であり、酸、強塩基の水溶液と反応して水素を発生する」といった記述とともに、問題文中で示した次の式が書かれている。



しかし、問題文でも示したように、「水溶液中」の反応であるため、実際には次の式で表した方が正確である。



$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とも表記され「塩化アルミニウム六水和物」と呼ばれることもあるが、その構造は前者の錯塩の方が実際に即しており、Al原子に六つの水分子が配位した3価の錯イオンを含んでいる。したがって、この錯塩ではAl原子とCl原子は直接結合しておらず、Q24の正答は②となる。なお、塩酸ではなく、乾いた塩化水素ガスをアルミニウムと反応させた場合は、上述の反応式のように塩化アルミニウム AlCl_3 が得られる。先の「塩化アルミニウム六水和物」とはつきり区別するために、「無水塩化アルミニウム」と表記することもある。

問ク

元素が陽イオンになりやすいか、陰イオンになりやすいかという傾向を一つの指標で定量的に表そうという試みは、古くからなされている。もっともよく知られている指標がポーリング (L. Pauling) の電気陰性度である。2つの等核二原子分子の結合エネルギーとそれらからなる異核二原子分子の結合エネルギーの差は、価電子の位置の偏りに起因するという発想が基礎となっている。比較的単純な式より計算され、二原子分子を作りにくい元素にも拡張されている。希ガス元素でも化合物を形成するが、その化学結合の性質によっては電気陰性度が計算されている。

①は陽イオンへのなりやすさについて述べているが、これと陰イオンになりやすいかどうかとは別の話である。②はまさに電気陰性度の基本的な考え方である。③も正しく、ポーリングの電気陰性度は知られている限り正数である。ポーリングの電気陰性度では、イオン結合と共有結合を両極端にする考え方と最外殻電子により化学結合が形成されるとする考えが基本となっている。したがって遷移金属元素や半導体元素が関係すると、周期表中の元素の縦横の並び方と一致しないことが多い。④は近似的にも正しいとは言えない。希ガス元素は化合物を形成しにくいのは確かであるが、数多くの化合物が知られている。化学結合についてよく研究が行われている元素、Kr、Xeについては電気陰性度が与えられている。したがって⑤も事実と反する。

問ケ

電気陰性度の差から電子対の偏りの予想を行う問題である。二原子分子を構成する元素の電気陰性度の差を計算する。HCl: 1.0、HF: 1.8、CO: 0.8、ClO: 0.2、NO: 0.4、SO: 0.8と求まる。ポーリングの考え方では、電気陰性度の差が大きいほど電子対が偏るので、正しい順番に並べたものは⑤となる。

問コ

図5の三角形は、第2周期の元素の単体および2種類の元素がつくる化合物についての共有結合性、イオン結合性、金属結合性を整理したものである。横軸方向に2原子間の電気陰性度の平均値 (\overline{EN}) を、縦軸方向に2原子間の電気陰性度の差 (ΔEN) をとって、各物質をプロットする。このとき、リチウム、フッ素、そしてフッ化リチウムを頂点とする三角形を描くことができる。フッ化リチウムのように、2原子間の電気陰性度の差が大きい場合、結合電子対は電気陰性度の高い原子の方に大きく偏るため、イオン結合性が高くなる。一方、単体では電気陰性度の差がゼロとなるため、イオン結合性が低く、三角形の底辺にあたる部分に並ぶことになる。また、リチウムのように電気陰性度が低い元素は一般に電子を放出しやすいため、その単体は金属結合性が高くなる。このように、リチウム、フッ素、フッ化リチウムでつくる三角形の各頂点は、それぞれ金属結合性、共有結合性、イオン結合性の極めて高い物質が位置しており、その間では、それらの性質が混ざった状態と考えることができる。底辺に位置する各元素の単体から両辺に平行な線を引いたとき、各線の交点には、それぞれの線の元にある2種類の元素からなる化合物がほぼ位置する。したがって各化合物を考えるときには、その交点に着目すればよいことになる。

一酸化窒素と一酸化炭素では、一酸化窒素の方が右下の頂点（フッ素）に近く、共有結合性が高いと考えられる。よってIの文は誤りとなる。酸素から引かれた線の交点には、第2周期元素の酸化物が位置するが、窒素や酸素などの酸化物はイオン結合性より共有結合性が高いと考えられるのでIIの文も誤りとなる。ホウ素の単体は、下辺に位置し（電気陰性度の差がゼロ）、イオン結合性はほとんどないと考えられる。また、下辺でもより左下の頂点（リチウム）に近く、共有結合性が高い物質と判断することは難しく、IIIの文は正しい。実際、ホウ素は半金属元素と分類されることもあり、ホウ素を通る線は、イオン結合性が高い物質、金属結合性が高い物質、共有結合性が高い物質を分ける境界線とみなすことができる。他の第2周期元素の単体も下辺に位置し、イオン結合性はほとんどないと判断できるので、IVの文も正しい。最初に述べたように、上の頂点に位置する図中の物質で電気陰性度の差が最も大きいフッ化リチウムは、第2周期の元素からなる物質で最もイオン結合性が高いと考えられるため、Vの文章も正しい。したがって正解は⑨となる。

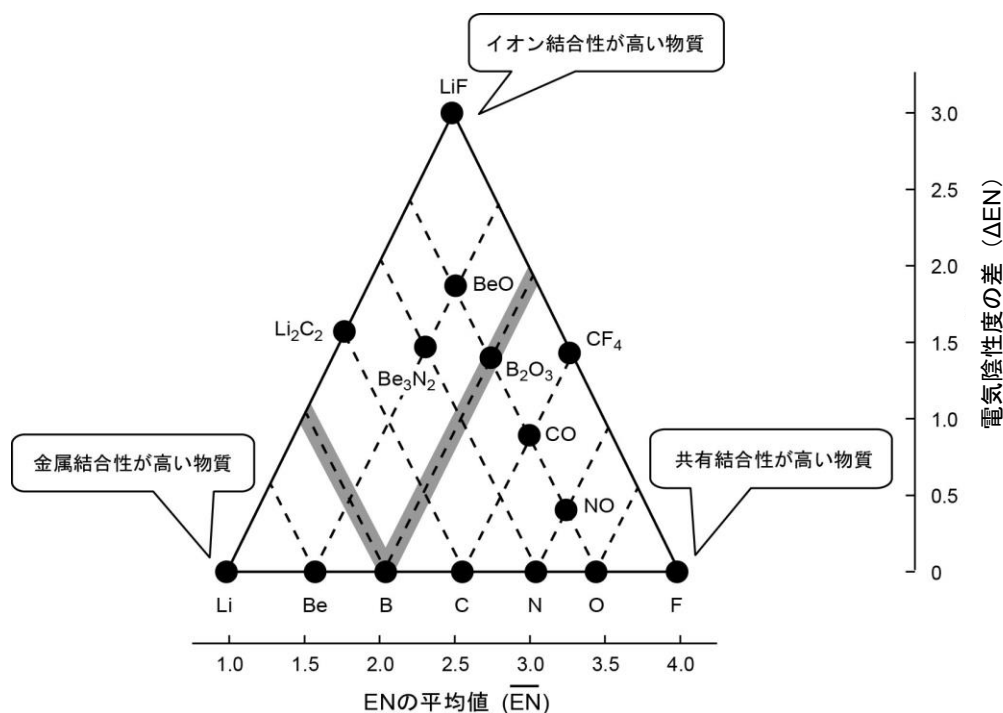


図6 第2周期元素の単体および2種類の原子からなる化合物の化学結合性

2

<<解答例>>

問ア Q30 ①、Q31 ③

問イ Q32、Q33 ①、③ (完答、順不同)

問ウ Q34 ①、Q35 ④、Q36 ⑤、Q37 ⑥、Q38 ①、Q39 ④

問エ Q40 ①、Q41 ⑤、Q42 ⑤、Q43 ④ (完答)

Q44 ③、Q45 ④ (完答)

問オ Q46 ⑤、Q47 ⑤、Q48 ①、Q49 ② (完答)

Q50 ④、Q51 ③ (完答)

問カ Q52 ②、Q53 ① (完答)

Q54 ⑤、Q55 ① (完答)

問キ Q56 ①、Q57 ④、Q58 ③

問ク Q59 ③、Q60 ①、Q61 ④

問ケ Q62 ⑧、Q63 ①、Q64 ⑦、Q65 ⑦、Q66 ② (完答)

または Q62 ⑧、Q63 ⑦、Q64 ②、Q65 ①、Q66 ⑦ (完答)

<<解説>>

今回は『酵素反応と速度論』と題して、酵素反応の反応機構、酵素反応における速度論（ミカエリス・メンテンの式）、阻害作用による酵素反応速度の変化、酵素の pH 依存性に対する速度論からの考察を行ってきました。今回の問題は生物化学の領域である『酵素』と物理化学の領域である『速度論』を併せ持った問題に仕上げたつもりです。とはいえ、物理化学的な側面が多い問題になっていると感じた受験生は多かったと思いますが、物理化学が他のどんな化学分野でも重要な要素になっていることを感じてもらえたでしょうか。

生物化学（『生化学』の呼び方が一般的でしょうか）は 20 世紀後半に飛躍的に進歩を遂げ、現在も化学のみならず生物学でも一大領域として発展し続けている分野の一つです。今回取り上げた酵素は生物の生命活動を維持するために不可欠な物質です。生体は酵素の他にも遺伝に関係する DNA や、細胞形成に関与するタンパク質や脂肪酸、解糖系に関わる糖や補酵素など、全て我々になじみのある物質が複雑に相互作用することで成り立っています。生物学には『分子生物学』という分野があります。分子生物学とは生物の生命現象を分子の相互作用から理解しようという学問です。文字通り生物の仕組みを理解するためには化学の基本である『分子』の性質を理解することが今後ますます重要となっていくでしょう。

また今回取り上げたもう一つの分野である『反応速度論』についても、生物学の分野でこのように応用され、酵素反応の解明の一助になっていることを知っていただければ、物理化学を学ぶ意義があると理解していただけたと思います。反応速度論では微積分を使った数学的計算やシミュレーションによって現在では、より詳細に反応機構を理解することができるようになりましたが、今回の問題で取り上げたような『定常状態』という考え方を利用すると、複雑な計算を駆使しなくても、ある程度の有益な情報が得られます。定常状態の考え方は、よく『穴の開いた風呂桶（バスタブ）にお湯を注ぐ』ことに例えられます。穴の開いたバスタブにお湯を注ぐとお湯は穴から抜けて流れ出てしまいますが、バスタブに入るお湯の流量と出ていく流量が釣り合っていると、バスタブにお湯がある程度の高さで溜まったままの状態になります（試しに穴の開いたペットボトルで試してみてもいいでしょうか）。定常状態はこの現象に似た話であり、化学反応により生成される中間体の生成速度（バスタブへのお湯の流量）と消失速度（バスタブから出ていくお湯の流量）が釣り合うと、中間体の濃度（バスタブの中のお湯の量）がある一定濃度に保たれるのです。今回はこのような中間体を扱った化学反応速度論の例として酵素反応を取り扱いました。定常状態法は酵素反応に限らず、例えばオゾン層形成でも『チャップマン機構』と呼ばれる成層圏オゾン生成機構を説明する際に利用されています。

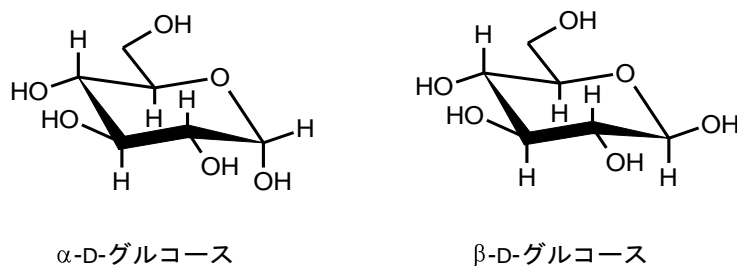
今回の問題を通して純粋な化学だけでなく、化学と生物または化学と物理学を取り入れた複合領域ともいえる分野（もちろん化学と地学もあります）にも興味を持って学ばれることを期待しております。

問ア

ヒトの唾液に含まれる消化酵素『アミラーゼ』はデンプンを糖に分解する消化酵素であるので『炭水化物』が正解。一方ヒトの胃液に含まれる消化酵素『ペプシン』はタンパク質を分解するので『タンパク質』が正解である。この答え方は中学校の理科で習ったことだが、厳密性に欠けるところがあるので補足する。

デンプンは D-グルコースの互変異性体の一つである α -D-グルコースがグリコシド結合することで生成される天然高分子である。グリコシド結合の位置により、直線構造の『アミロース』と枝分かれした構造の『アミロペクチン』とができるが、デンプンはこれらが混合した物質である。アミラーゼはアミロースのグリコシド結合を不規則に加水分解する酵素で、生成物は単糖類の D-グル

コースや二糖類のマルトース、多糖類のオリゴ糖など、多岐にわたる。なお、セルロースも D-グルコースがグリコシド結合してできる天然高分子だが、こちらは別の互変異性体の一つ β -D-グルコース（下図参照）から構成され、その化学的・生化学的性質はデンプンとはまったく異なる。



タンパク質はアミノ酸がペプチド結合することで生成される天然高分子である。ペプシンはこのペプチド結合を加水分解することでタンパク質を分解する酵素だが、すべてのペプチド結合を加水分解してアミノ酸を生成することはなく、ペプチド結合配列の中でも酸性の官能基をもつアミノ酸（アスパラギン酸やグルタミン酸など）または芳香族の官能基をもつアミノ酸（フェニルアラニンやトリプトファンなど）のペプチド結合部分を加水分解する。したがって生成物はアミノ酸と元のタンパク質よりアミノ酸の連結程度が短くなったペプチドの混合物となる。

問イ

問題文を基に反応 (R2) の物質 X に関する速度式を立ててみる。物質 X の反応速度を v_X と置くと、まず反応 (R2) の反応物質は X のみである。反応物質が X のみ（つまり 1 種類の物質だけ）というのは不思議かもしれないが、例えば物質の分解反応はこれに該当する。以上のことから、反応速度式 (2) は以下の通りになる。

$$v_X = k \times [X] \quad (2)$$

なお式 (2) を以下の式 (2') のように表記することは普通はなく、慣例的に (反応速度定数)×(関与する物質の濃度) の順番で記述する。しかし、今回は式 (2') で表記されるような解答であっても正解としている。

$$v_X = [X] \times k \quad (2')$$

問ウ

問題文に書かれた規則に則り、物質 C の反応速度を立ててみる。まず反応 (R3a) により物質 C の濃度は増加することがわかる。つまり反応 (R3a) は物質 C から見れば『生成反応』であることがわかる。逆に反応 (R3b) により物質 C の濃度は減少することがわかる。つまり反応 (R3b) は物質 C から見れば『消失反応』である。以上のことから、反応 (R3a) と (R3b) の反応速度 V_{3a} と V_{3b} はそれぞれ、物質 C に対して『生成速度』と『消失速度』を表していることになる。反応 (R3a) と (R3b) の反応速度は、問題文に書かれた規則に則れば、以下の式で表される。

$$V_{3a} = k_{3a}[A][B]$$

$$V_{3b} = k_{3b}[C]$$

物質 C は (R3a) と (R3b) で表される生成反応と消失反応が同時に発生していることから、物質 C の正味の濃度変化 v_C は問題文にあるように、物質 C の生成速度から消失速度を引いた式で表すことができる。したがって物質 C の濃度変化の速度は以下の通りになる。

$$v_C = V_{3a} - V_{3b} = k_{3a}[A][B] - k_{3b}[C] \quad (3)$$

ここで反応 (R3a) と (R3b) が平衡状態にある場合を考えてみる。問題文にもあるように平衡状態では物質 C の生成反応と消失反応が釣り合っているので、式 (3') が成り立つ。

$$v_C = k_{3a}[A][B] - k_{3b}[C] = 0 \quad (3')$$

反応(R3)と(R-3)の平衡定数を K とすると、平衡定数 K は(3')を用いて以下のように表すことができる。

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_{3a}}{k_{3b}} \quad (3'')$$

式 (3'') より、平衡定数は反応速度定数を用いて表すこともできる。

問エ

ミカエリス・メンテンの式(9)を実際に導出する際にも**問ウ**で解説した規則を利用する。まず複合体 ES の濃度変化の速度式を立ててみよう。(R4a) は複合体 ES の生成反応であり、(R-4a) と (R4b) は消失反応である。複合体 ES の生成と消失の反応速度はそれぞれ $k_1[E][S]$ 、 $k_{-1}[ES] + k_2[ES] = (k_{-1} + k_2)[ES]$ であることから、複合体 ES の濃度変化の速度式は以下のとおりである。

$$v_{ES} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (4)$$

次に生成物 P についての濃度変化の速度式は**問イ**より、以下の通りに表すことができる。

$$v_P = k_2[ES] \quad (5)$$

問オ

式 (4) について問題文の『定常状態』の考え方（複合体 ES の濃度が増えも減りもしない、すなわち時間変化がゼロになる）を利用すると式 (4) は以下のように考えることができる。

$$v_{ES} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (4')$$

式 (4') を [E] について解くと以下の式 (7) が得られる。

$$[E] = \frac{(k_{-1} + k_2) \times [ES]}{k_1 \times [S]} \quad (7)$$

反応前の酵素濃度 $[E]_0$ に関する関係式 (6) に式 (7) を代入すると、

$$[E]_0 = \frac{(k_{-1} + k_2) \times [ES]}{k_1 \times [S]} + [ES]$$

この式を整理すると複合体 ES の濃度に関する式 (8) が得られる。

$$\begin{aligned} [ES] &= \frac{k_1[S][E]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} \\ &= \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \times \frac{1}{[S]}} \end{aligned} \quad (8)$$

式 (8) を式 (5) に代入すると以下の式が得られる。

$$v_P = \frac{k_2[E]_0}{1 + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) \times \frac{1}{[S]}}$$

ここで、式内の定数だけからなる因子を以下のように定義した新たな定数を用いて書き換える。

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (10)$$

$$V_{\max} = k_2[E]_0 \quad (11)$$

式(10)で表される定数をミカエリス定数と呼び、式(11)は酵素反応による生成物Pのこの酵素濃度で得られる最大生成速度である。最後に式(8)、(10)、(11)よりミカエリス・メンテンの式(9)が得られる。

$$v_P = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}} \quad (9)$$

問カ

ラインウィーバー・バークプロットの式(9)よりフマル酸濃度とL-リンゴ酸の生成速度についてそれぞれ逆数を取ると以下の表が得られる。なお逆数は小数第五位を四捨五入している。

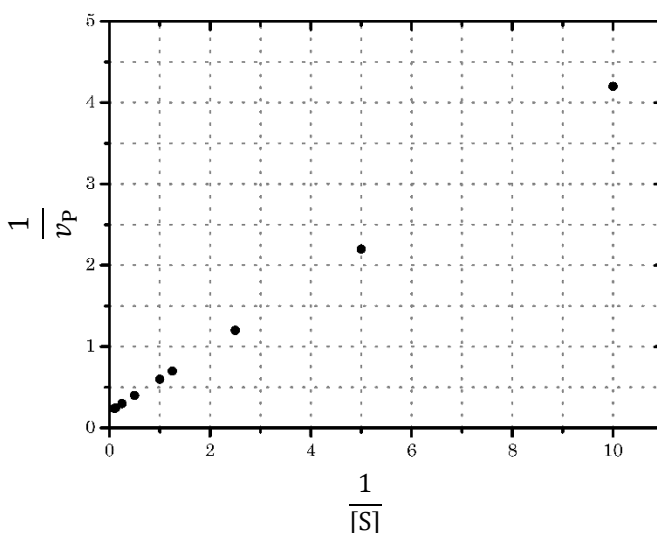
フマル酸濃度 (mmol L ⁻¹)	フマル酸濃度の逆数 (kL mol ⁻¹)	L-リンゴ酸の 生成速度 (m mol L ⁻¹ min ⁻¹)	L-リンゴ酸の 生成速度の逆数 (kL min mol ⁻¹)
0.10	10	0.24	4.2
0.20	5.0	0.45	2.2
0.40	2.5	0.83	1.2
0.80	1.25	1.4	0.70
1.0	1.0	1.7	0.60
2.0	0.5	2.5	0.40
4.0	0.25	3.3	0.30
8.0	0.125	4.0	0.25
10.0	0.10	4.2	0.24

この表をもとにラインウィーバー・バークプロットを作図すると右図のようになる。確かにフマル酸濃度の逆数とL-リンゴ酸の生成速度の逆数とは直線関係が成り立っていることがわかる。また作図した時点で、y切片と傾きの値がそれぞれ、おおよそ0.2と0.25ではないかと読み取れる。

この図より、今回のデータはすべて一本の直線の上にほぼ並んでおり、式(9)の関係が極めてよく成り立っていることがわかるので、今回は問題文にあるように、基質濃度の最大値と最小値を利用することで、傾きと切片を簡単な計算で十分に

正確に求めることができる。フマル酸濃度が0.10と10.0 mmol L⁻¹であるときのL-リンゴ酸の生成速度を利用すると、傾きは0.40、切片は0.20となる。ここで傾きの逆数は最大生成速度となることから、最大生成速度は以下のように得られる。

$$V_{\max} = \frac{1}{0.20} = 5.0$$



ミカエリス定数 K_M についても、式(9)より傾きと切片から以下のように得られる。

$$K_M = \frac{0.40}{0.20} = 2.0$$

このような計算は簡単である一方で、前提としてデータが完全に目的の一次関数に適合しているときにのみ利用できることに注意しなければならない。すなわち、実験データがそもそも式(9')に適合するかどうかを確認する必要がある。これはあらゆる実験データの解析の大原則である。もし作図などの検証の操作なしに両端のデータだけを使って計算してよいのなら、そもそも他の実験値は不要ということになるが、実験値には誤差もあれば、何らかの事情によって解析に使おうとした理論式に従わないことがあるかもしれない。したがって、グラフを作って全体の実験値を見ることは必須の作業である。なお、一連の実験値（一般に実験誤差を含んだ値が得られる）がその関数に適合するかどうか、そしてその場合の各係数は、通常は最小二乗法という統計的解析法を用いることで検討することが多い。ラインウィーバー・バークプロットのような一次関数の場合も、最小二乗法によって高精度に傾きと切片を得ることができる。

問キ

三種類の阻害反応について得られているミカエリス・メンテンの式について両辺ともに逆数を取ること、ラインウィーバー・バークプロットに関する式が以下のように得られる。

- ・ 競争阻害

$$\frac{1}{v_p} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_M}{V_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right) \times \frac{1}{[S]}$$

- ・ 不競争阻害

$$\frac{1}{v_p} = \left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right) \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_M}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]}$$

- ・ 混合阻害

$$\frac{1}{v_p} = \left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right) \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_M}{V_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right) \times \frac{1}{[S]}$$

酵素反応のみの場合と三種類の阻害反応に関するラインウィーバー・バークプロットについて、傾き、y切片、x切片は以下の表のように得られる。

反応機構	傾き	y 切片	x 切片
酵素反応のみ	$\frac{K_M}{V_{\max}}$	$\frac{1}{V_{\max}}$	$-\frac{1}{K_M}$
競争阻害	$\frac{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right)}{V_{\max}}$	$\frac{1}{V_{\max}}$	$-\frac{1}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right)}$
不競争阻害	$\frac{K_M}{V_{\max}}$	$\left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right) \frac{1}{V_{\max}}$	$-\frac{\left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right)}{K_M}$
混合阻害	$\frac{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right)}{V_{\max}}$	$\left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right) \frac{1}{V_{\max}}$	$-\frac{\left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}} \right)}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}} \right)}$

それぞれの阻害反応機構について酵素反応のみの場合と比較してみよう。

・競争阻害

y 切片は同じ値となるが、傾きは $(1 + \frac{[I]}{K_{11}})$ 倍になる。ここで $(1 + \frac{[I]}{K_{11}}) > 1$ であるから、傾きは増加することになる。以上の条件を満たすプロットは①である。

・不競争阻害

傾きは同じ値となるが、 y 切片は $(1 + \frac{[I]}{K_{12}})$ 倍になる。 $(1 + \frac{[I]}{K_{12}}) > 1$ であるから、 y 切片は増加することになる。以上の条件を満たすプロットは④である。

・混合阻害

傾きは競争阻害と同じ値となり、 y 切片は不競争阻害と同じ値になる。したがって傾き、 y 切片共に増加することになる。以上の条件を満たすプロットは②と③いずれかになる。ここで x 切片の値を見ると、酵素反応のみの場合に得られる値とは K_{11} と K_{12} が等しくないことから一致しない。このような条件を満たすプロットは③である。

ここでもし $K_{11} = K_{12}$ であれば、 x 切片の値は酵素反応のみの場合と同じになるため、プロットは②となる。このような阻害反応機構は特に『非競争阻害』と呼ばれている。

このようにラインウィーバー・バークプロットを作図することで阻害剤の反応形態が競争阻害である不競争阻害であるか（またはほかの反応形態であるか）の判別が可能となる。また阻害剤との反応形態の違いは酵素の反応機構に関する知見を与えるため、阻害剤との反応自体を研究することは酵素の反応機構に関する有益な情報を与えてくれる。

問ク

Q59 について、問題文に『このような鉄イオンと錯体を形成する阻害反応は、基質(過酸化水素)と酵素の複合体形成の有無にかかわらず進行する』と記載されている。図 2 の阻害反応機構を見ると、基質の有無にかかわらず阻害剤 I が酵素 E（または酵素と基質の複合体 ES）と反応しているのは、『混合阻害』である。したがって③が正解になる。なお競争阻害の場合は酵素 E が複合体 ES を形成すると阻害剤 I は ES と結合できず、問題文の内容とは一致しないため不正解となる。

Q60 について、問題文に『コハク酸と分子構造のよく似たマロン酸はコハク酸デヒドロゲナーゼの活性部位と結合して複合体を形成することができるが、それ以降は反応せず平衡状態になる。』と記載されている。図 2 の阻害反応機構を見ると、基質と阻害剤の分子構造が似ているために酵素と複合体を形成するのは『競争反応』であることがわかる。したがって①が正解になる。このように競争阻害では阻害剤は基質と分子構造が似ている場合にみられる阻害反応機構である。

Q61 について、問題文に『この反応は不可逆反応であり、アスピリンと反応した COX-2 からはプロスタグランジン合成されず、結果として鎮痛、解熱効果が発揮される。』と記載されている。図 2 の阻害反応機構を見ると、三種類の阻害反応機構は全て阻害剤と平衡反応であることが示されている。不可逆反応は平衡反応ではなく一方的に反応が進行することから、三種類の阻害反応機構のいずれにも該当しない。したがって⑤が正解になる。このような阻害反応機構は『不可逆阻害』と呼ばれており、一部の有機リン化合物を使った農薬や殺虫剤はこの阻害反応機構を利用している。

問ケ

この問題では与えられた反応 (R7)~(R9) についてミカエリス・メンテンの式 (17) が得られることがわかっている。したがってこれまでと同様に定常状態を利用することで式 (17) を導出することができる。反応式 (R7)~(R9) では、(R7) と (R9) は平衡反応であり、(R8) については、複合体 HES について定常状態を利用することができる。

複合体 HES の反応速度を v_{HES} とし、生成物の生成速度を v_p とする。また酵素に対する質量保存則の関係式と水素イオンと酵素の平衡定数の式 (15) と (16) を加えると以下の式が必要となる。

$$K_5 = \frac{[\text{E}^-][\text{H}^+]}{[\text{HE}]} = \frac{k_{-5}}{k_5} \quad (15)$$

$$K_6 = \frac{[\text{HE}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{E}^+]} = \frac{k_{-6}}{k_6} \quad (16)$$

$$v_{\text{HES}} = k_1[\text{HE}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{HES}] \quad (\text{a})$$

$$v_p = k_2[\text{HES}] \quad (\text{b})$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}^-] + [\text{HE}] + [\text{HES}] + [\text{H}_2\text{E}^+] \quad (\text{c})$$

式 (a) について複合体 HES の反応速度をゼロと置く定常状態を適用すると以下の式が得られる。

$$[\text{HE}] = \frac{(k_{-1} + k_2) \times [\text{HES}]}{k_1 \times [\text{S}]} = \frac{K_M[\text{HES}]}{[\text{S}]} \quad (\text{a}')$$

式 (15) と式 (16) それぞれに式 (a') を代入すると、 $[\text{E}^-]$ と $[\text{H}_2\text{E}^+]$ について以下の式が得られる。

$$[\text{E}^-] = \frac{[\text{HE}]}{[\text{H}^+]} K_5 = \frac{K_5 K_M [\text{HES}]}{[\text{H}^+][\text{S}]} \quad (15')$$

$$[\text{H}_2\text{E}^+] = \frac{[\text{HE}][\text{H}^+]}{K_6} = \frac{K_M [\text{HES}][\text{H}^+]}{K_6 [\text{S}]} \quad (16')$$

式 (a')、(15')、(16') を式 (c) に代入すると以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} [\text{E}]_0 &= \frac{K_5 K_M [\text{HES}]}{[\text{H}^+][\text{S}]} + \frac{K_M [\text{HES}]}{[\text{S}]} + [\text{HES}] + \frac{K_M [\text{HES}][\text{H}^+]}{K_6 [\text{S}]} \\ &= \left\{ 1 + \frac{K_M}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_6} \right) \right\} [\text{HES}] \end{aligned}$$

この式を整理すると $[\text{HES}]$ について以下の関係式が得られる。

$$[\text{HES}] = \frac{E_0}{1 + \frac{K_M}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_6} \right)} \quad (\text{c}')$$

式 (c') を式 (d) に代入すると酵素の pH 依存性に関するミカエリス・メンテンの式が得られる。

$$v_p = \frac{k_2 [\text{E}]_0}{1 + \frac{K_M}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_6} \right)} = \frac{V_{\text{max}}}{1 + \frac{K_M}{[\text{S}]} \left(1 + \frac{K_5}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_6} \right)} \quad (\text{d})$$

ここで式 (d) の分母について、pH 依存性を考慮したミカエリス定数を K'_M として以下のように置き換える。

$$K'_M = \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right) K_M \quad (18)$$

式(18)を用いると式(d)は式(18)で示されたpH依存性を考慮したミカエリス・メンテンの式になる。

$$v_P = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K'_M}{[S]}} \quad (17)$$

式(18)より、酵素反応のpH条件が変化することでミカエリス定数が見かけ上変化することがわかる。

上記で示した方法以外にも以下のような方法で解答を導くことができる。式(15)と(16)から以下の式が得られる。

$$[E^-] = \frac{K_5[HE]}{[H^+]} \quad (15')$$

$$[H_2E^+] = \frac{[H^+][HE]}{K_6} \quad (16')$$

式(15')と(16')を式(c)に代入すると

$$[E]_0 = [HES] + \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right) [HE] \quad (c')$$

ここで問題文にあるpHに依存しない場合の全酵素量の関係式(6)と比較してみよう。

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (6)$$

二つの式を比較すると、酵素活性な状態であるHEの濃度に二つの酸解離平衡定数と水素イオン濃度による補正係数が入った形になっていることがわかる。式(6)からミカエリス・メンテンの式を導出したのであるから、式(6)と(c')について以下のような置き換えを行う。

$$[E] \rightarrow \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right) [HE]$$

$$[ES] \rightarrow [HES]$$

上記のように置き換えて、式(6)から式(9)を導出した過程と同様の操作を行うことでpH依存性を考慮したミカエリス・メンテンの式が以下のように得られる。

$$v_P = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]} \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right)} = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]} \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right)} \quad (d)$$

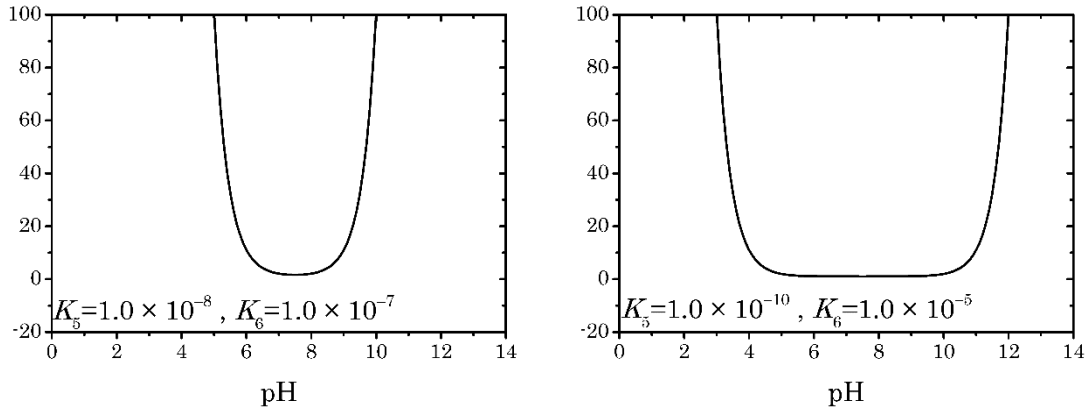
従って

$$K'_M = \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6}\right) K_M \quad (18)$$

では実際にpH依存性を考慮したミカエリス定数 K'_M はpHによってどのように変化するのか。以下のような関数 $f([H^+])$ を見てみよう。

$$f([H^+]) = \left(1 + \frac{K_5}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_6} \right)$$

下図は平衡定数 K_5 と K_6 の値をそれぞれの数値に設定した場合の関数 $f([H^+])$ のグラフである。どちらの条件でも関数 $f([H^+])$ はある pH で最小値をもつ。関数 $f([H^+])$ が最小値となる pH の範囲では、式 (d) より生成物 P の生成速度は最大値となる。したがって関数 $f([H^+])$ が最小値となる pH の範囲が酵素反応の最適 pH であることがわかる。また二つの図から最適 pH の範囲の幅は、二つの平衡定数 K_5 と K_6 の値の差の大きさに依存することがわかるであろう。



図：関数 $f([H^+])$ の pH に対するグラフ。平衡定数 K_5, K_6 はグラフ内に記載。

3

<<解答例>>

- 問ア Q67 ⑤、Q68 ⑧
- 問イ Q69 ⑥、Q70 ⑦、Q71 ②、Q72 ① (完答)
- 問ウ Q73 ⑥、Q74 ⑥、Q75 ①、Q76 ① (完答)
Q77 ⑥、Q78 ①、Q79 ① (完答)
Q80 ⑥、Q81 ⑤、Q82 ①、Q83 ① (完答)
- 問エ Q84 ⑤
- 問オ Q85 ②
- 問カ Q86 ⑤、Q87 ⑧、Q88 ③、Q89 ⑥
- 問キ Q90 ③、Q91③、Q92 ①
- 問ク Q93 ③
- 問ケ Q94 ⑧、Q95 ④
- 問コ Q96、Q97 ①、③ (順不同)
- 問サ Q98 ④、Q99 ④、Q100 ⑥、Q101 ⑨、Q102 ①
- 問シ Q103 ③
- 問ス Q104 ①

<<解説>>

問ア

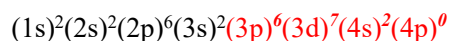
古典的なボーア模型では、原子は原子核の周りを電子が周回するものとする。この円形コースを電子殻と呼んでいる。一方、量子論によると、原子中の電子は原子軌道（オービタル）とよばれる「入れ物」を、エネルギーの低い順から一定の規則にしたがって占めていくと考える。軌道は自然数 n 個の主量子数（K 殻 ($n=1$)、L 殻 ($n=2$)、M 殻 ($n=3$)、N 殻 ($n=4$)、...）、 $(n-1)$ 個の方位量子数（s 軌道 ($l=0$)、p 軌道 ($l=1$)、d 軌道 ($l=2$)、f 軌道 ($l=3$)）、0 から $\pm l$ までの $(2l+1)$ 個の m で表す磁気量子数（s 軌道 ($l=0$) が 1 個、 p_x, p_y, p_z 軌道 ($m=-1, 0, 1$) が 3 個、d 軌道 ($m=-2, -1, 0, 1, 2$) が 5 個、f 軌道 ($m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) が 7 個）からなる。なお、K 殻の 1s 軌道と L 殻の 2s 軌道は、外形こそ同じ球状だが、2s 軌道の方が半径が大きい。パウリの排他律によると、一つの軌道にはスピン量子数が異なる $(+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2})$ 2 個の電子まで収容可能である。このようにして、主量子数 n の電子殻には最大 $2n^2$ 個までの電子を収容可能となる。したがって、収容可能な電子数は、

$$\text{M 殻では } 2 \times 3^2 = 18 \text{ 個、} \quad \text{N 殻では } 2 \times 4^2 = 32 \text{ 個}$$

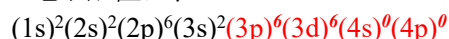
である。

問イ、ウ

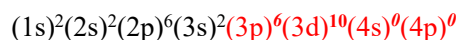
中性原子の電子配置は、エネルギーの低い軌道から順にパウリの排他律やフントの規則に従って、原子番号の数の電子が（各軌道に最大 2 個）占められた結果になる。陽イオンの場合には、中性原子のエネルギーの高い軌道から順に電子が失われた電子配置をとる。ただし、3d 軌道と 4s 軌道のエネルギーは近く、第一遷移金属原子ではまず 4s 軌道に 2 個の電子が入り、3d 軌道の電子が順に満たされていく。したがって、原子番号 27 のコバルト原子の電子配置は、



これからエネルギーの高い 4s 軌道と 3d 軌道から計 3 個の電子を取り去ればよいから、コバルト(III)イオンの電子配置は、

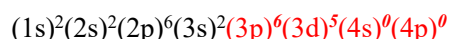


同様に原子番号 30 の亜鉛原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^0$ 。これからエネルギーの高い 4s 軌道から 2 個の電子を取り去ればよいから、亜鉛(II)イオンの電子配置は、



このとき、3d 軌道は閉殻となっている。

さらに同様に原子番号 26 の鉄原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2(4p)^0$ 。これからエネルギーの高い 4s 軌道から 2 個、次にエネルギーの高い 3d 軌道から 1 個、計 3 個の電子を取り去ればよい。したがって、鉄(III)イオンの電子配置は、



問エ

（遷移）金属の陽イオンに、塩化物イオン、アンモニア、水などのさまざまな配位子が配位することで、さまざまな錯イオンが得られる。非共有電子対を供与できる配位子と受容できる金属イオンの間に配位結合が形成される。必ずしも陰イオンでなくても配位子になり得ること、錯イオ

ンは電荷が中性でなくてよい(すなわち錯イオンは単にイオン結合だけで形成される訳ではない)ことに注意。したがって、非共有電子対を持たないアンモニウムイオン NH_4^+ だけは配位子としてふさわしくない。なお、アンモニウムイオン自身は、アンモニア NH_3 の非共有電子対が水素イオン H^+ に供与された配位結合により形成されているとみなすこともできる。

問オ

よく知られているように、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は無色透明の錯イオンである。これは、すでに電子配置を示した Zn^{2+} などのように d 電子を 10 個全てもつ場合、あるいは d 電子を持たない金属イオンを含む錯イオンの場合には、後述する $d-d$ 遷移が起こらないためである。

問カ

結晶場理論では、非共有電子対を供与できる(負電荷と近似される)配位子が、六配位八面体型錯体の場合には x 、 y 、 z 各座標軸方向から近づき、静電的な反発で不安定化される。このとき、中心金属イオンの五つの d 軌道のうち軸方向に分布する $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道は、その方向を向かない d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道がより余分に不安定化され、エネルギー幅 Δ の結晶場分裂が生じると考える。

自由イオンから d 軌道が全体的に不安定化された後、静電反発の相対的な強弱に応じて結晶場分裂する際にエネルギーの重心(五つの d 軌道の平均エネルギー)は不変に保たれることから、それぞれの重心からの分裂エネルギーの大きさを求められる。この重心から見ると $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道は $a\Delta$ だけ不安定であり、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道は $b\Delta$ だけ安定であるとする、

$$2 \times a\Delta - 3 \times b\Delta = 0$$

$$a + b = 1$$

$$\therefore a = 0.6, b = 0.4。$$

このとき、

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= \text{安定化される軌道エネルギー} \times \text{電子数} - \text{不安定化される軌道エネルギー} \times \text{電子数} \\ &= 0.4\Delta \times (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \text{ 軌道の電子数}) - 0.6\Delta \times (d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \text{ 軌道の電子数}) \end{aligned}$$

で求められるとする。CFSE が大きな錯体(あるいは大きくなるような構造)は安定である。

したがって、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子が 3 個の場合は、 $\text{CFSE} = 0.4\Delta \times 3 = 1.2\Delta$ となる。また、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子 6 個の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の場合は、 $\text{CFSE} = 0.4\Delta \times 6 = 2.4\Delta$ となる。

ところで、電子が 4 個から 7 個の場合は電子配置が一通りでない。 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子 3 個につづいて 4 個目の電子を入れる際、 Δ が大きいとき、(電子が反発し合うが)エネルギーの低い軌道の一つに電子対として入れる方が、エネルギーの高い軌道に電子を入れるよりも有利となる。これを低スピン型という。逆に Δ が小さいとき、エネルギーの高い軌道に電子を入れる方が、エネルギーの低い軌道の一つに電子対として入れるよりも有利となる。これを高スピン型といい、不対電子が多い電子配置となる。

以上より、電子 4 個のそれぞれの場合の CFSE は、以下のようになる。

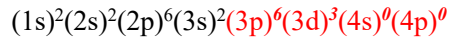
$$\text{高スピン型} \quad \text{CFSE} = 0.4\Delta \times 3 - 0.6\Delta \times 1 = 0.6\Delta$$

$$\text{低スピン型} \quad \text{CFSE} = 0.4\Delta \times 4 - 0.6\Delta \times 0 = 1.6\Delta$$

本問で扱った結晶場理論では配位子と中心金属イオンとの間には静電的な相互作用だけが働くことを考えている。この場合、電荷の同じ配位子はどれも同じような影響を示すことになるはずだが、実際には電荷が同じでも d 軌道の分裂のしかたが異なる場合は普通に見られる(後述する分光化学系列はその現れ)うえ、中性分子が配位子になる場合の効果の説明できない。これは、実際の錯イオンでは程度の違いはあるにしても、配位子と金属イオンの間に共有結合性が存在するからであり(大問 1 を参照)、これを分子軌道の概念に基づいて考慮したものが配位子場理論である。

問キ

原子番号 24 のクロム原子の電子配置は、順番通りの $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^4(4s)^2(4p)^0$ ではなくて、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^1(4p)^0$ 。これは半分電子で満たされた軌道（すなわち $(3d)^5$ ）が特に安定であるために例外的な電子配置をとるとされ、注意が必要である。このエネルギーの高い $4s$ 軌道から 1 個を、次にエネルギーの高い $3d$ 軌道から 2 個の電子を取り去ればよい。したがって、クロム(III)イオンの電子配置は、



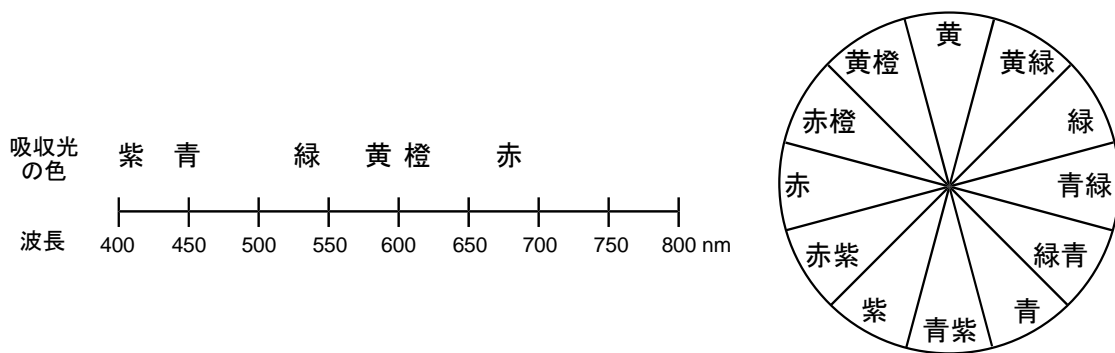
六配位八面体型錯体では、エネルギーの低い d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に 3 個の電子が入り、エネルギーの高い $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道には電子が無い (0 個)。

問ク

$E = \frac{hc}{\lambda}$ の関係から、波長の 550 nm は、

$$(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) / 550 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

のエネルギーに相当する。2014 年の化学グランプリ一次問題でも出題されたように、光の波長と補色は、下図のような関係にある。

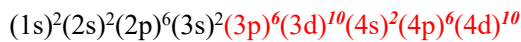


(左) 可視光の波長と吸収光の色の関係

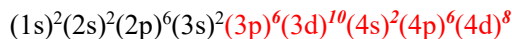
(右) 色相環。環の反対側に位置する二色がお互いに補色の関係にある。

問ケ、コ

原子番号 46 のパラジウム原子の電子配置は、

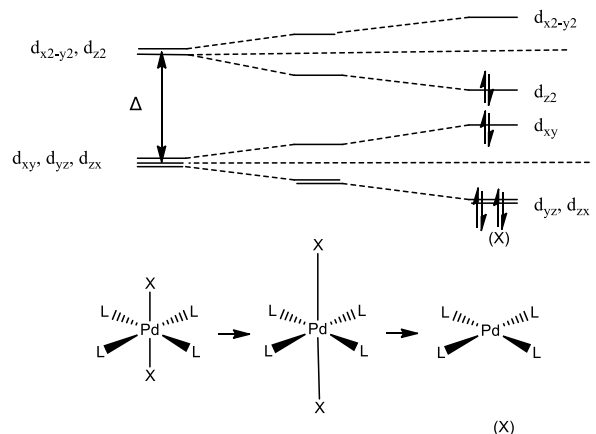


これからエネルギーの高い $4d$ 軌道から 2 個を取り去ればよい。したがって、パラジウム(II)イオンの電子配置は、



同族のニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II)は、四面体型ではなく平面四配位型錯体がよく見られる金属イオンとして知られている。例えば抗がん剤のシスプラチン $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ (シスとは、正方形の対角線上にアンモニア同士や塩化物イオン同士がある異性体のこと) などが有名である。

平面四配位型錯体の配位子場分裂は、六配位八面体型錯体の z 軸上の配位子 (右図の X) を遠ざ



けていくとして考えることができる。すると、 z 軸方向をまともに向く1個の d_{z^2} 軌道や斜めから z 軸方向を向く2個の d_{yz} 、 d_{zx} 軌道の静電反発が弱められ、軌道エネルギーが安定化されるように分裂する、とすればよい(ただしやはり重心は保たれるとする)。 d 電子は8個なので、 x 、 y 軸上を向く最もエネルギーが不安定化される $d_{x^2-y^2}$ 軌道以外の4つの d 軌道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 d_{z^2} 軌道)には4組の電子対が入ることになる(参考文献 *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 118 等)。

後の説明のために、ここで六配位八面体型錯体に関して、 $d-d$ 遷移エネルギー(Δ の大きさ)と結晶場の強さについて説明しておく(やや難しくなるので、高校生では無理に理解する必要はない)。結晶場分裂の原理から、配位子(非共有電子対)による d 軌道への反発を変化させる要因によって、 $d-d$ 遷移エネルギー(結果的に目に見える補色)が変化する。その要因として、(1)結晶場の種類による結晶場の強さ、(2)同じ配位子でも配位結合の長さ、(3)そして(これは最近研究されている話題であるが)同様の配位構造でも周囲の電場の効果をこの後で扱うことになる。

赤紫色を示す、電子間反発のない(d^1 電子配置)六配位八面体型(群論を用いると O_h 対称) $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の場合を考える。エネルギー的に低い t_{2g} 軌道(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道)と高い e_g 軌道($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道)は、 Δ の大きさで結晶場分裂している。 $\Delta = h\nu$ より波数 $\nu = \Delta/h$ (h はプランク定数)のエネルギーの光を吸収すると、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道に電子が励起されて $d-d$ 遷移がおこる。つまり $(t_{2g})^1(e_g)^0 \rightarrow (t_{2g})^0(e_g)^1$ となり、 d 電子配置が光の吸収前後で変化する。

ここで、結晶場分裂の大きさ(Δ)は、同じ金属イオンでも、配位子の種類によって異なるとしている。例えば $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ よりも $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ のほうが高波数(短波長)の光を吸収する。これは紫外-可視電子スペクトルの吸収極大波長のシフトで確認される。つまり水配位子よりもエチレンジアミン配位子(en)のほうが、結晶場分裂させる能力が大きいことになる。

d 軌道のエネルギーに分裂のおこる大きさの順に配位子を並べたものを、分光化学系列(spectrochemical series)といい、大阪大学の榎田龍太郎が提唱した。系列中、上位の配位子であるほど、「強い」配位子場をつくと表現する。上位の配位子は空の π 軌道を持ち、配位子場(結晶場)分裂 Δ が大きく、結果として低スピン型の錯体を作りやすいという傾向がある。

$\text{CO} \cong \text{CN}^- > \text{CH}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_2\text{OH} > \text{en} > \text{NH}_3 \cong \text{ピリジン} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{NCS}^- > \text{H}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{ONO}^- \cong \text{OSO}_3^{2-} \cong \text{OH}^- \cong \text{CO}_3^{2-} \cong \text{RCO}_2^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (太字は配位原子を表す)

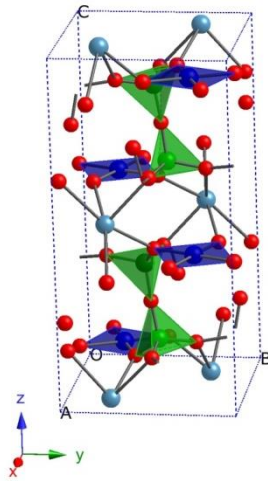
問サ

鮮やかな色彩を示す金属錯体は、顔料や塗料としても知られてきた。銅酸化物を含む無機顔料、エジプト青($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)やハン青($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)やハン紫($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)の微妙な色調の違いを考察する(参考文献 *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 111)。

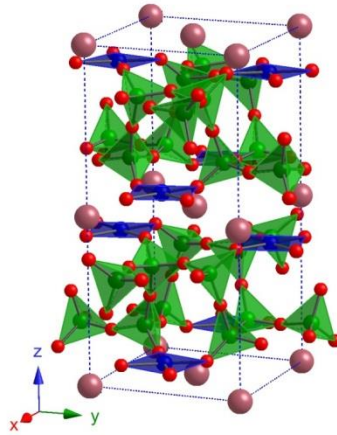
Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Si^{4+} 、 O^{2-} とすれば、電荷が釣り合う問題のイオンの数はエジプト青とハン青(空間群 $P4/ncc$)では、10個、ハン紫(空間群 $P4_1/acd$)では10個となる。

$$2 + 2 + 4 \times n - 4 \times 10 = 0 \therefore n = 4$$

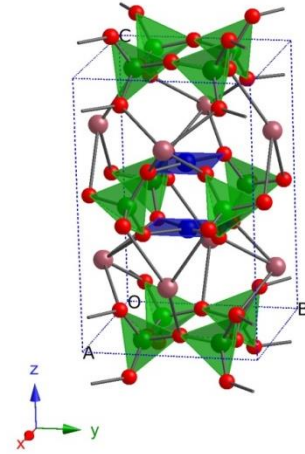
$$2 + 2 + 4 \times 2 - 4 \times n = 0 \therefore n = 6$$



Egyptian blue (CaCuSi₄O₁₀)

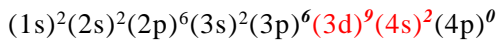


Han blue (BaCuSi₄O₁₀)

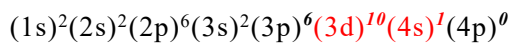


Han purple (BaCuSi₂O₆)

原子番号 29 の銅原子の電子配置は、順番通りの

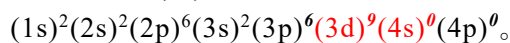


ではなくて、

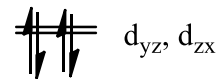
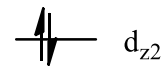
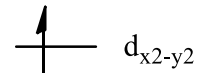


となる。これは全部満たされた軌道（つまり(3d)¹⁰）が特に安定であるために、例外的な電子配置をとるとされ、注意が必要である。これからエネルギーの高い 4s 軌道から 1 個を、次にエネルギーの高い 3d 軌道から 1 個の電子を取り去ればよい。

したがって、銅(II)イオンの電子配置は、



平面四配位型錯体の配位子場分裂は右図のように考えると、d_{z²} 軌道の準位にかかわらず、最もエネルギーが不安定化される d_{x²-y²} 軌道には電子が 1 個入る。



問シ

同じ配位子でも配位結合が長くなるほど配位子場分裂エネルギー Δ が小さくなる。これは配位結合距離が長いほど静電反発が弱くなるため、d 軌道エネルギーが不安定化される分が小さくなるからと、定性的には説明される。定量的にはおよそ配位結合距離の 5 乗に反比例するとされている。 Δ が小さくなれば、d-d 遷移で吸収される光のエネルギー（振動数に比例）も小さくなる（対応する波長は長くなる）。

問ス

第 4 周期の Ca²⁺ (99 pm) よりも、第 6 周期の Ba²⁺ (135 pm) のイオン半径は大きい。

エジプト青とハン青に含まれる平面型 CuO₄⁶⁻イオンの Cu-O 結合距離 R はそれぞれ 0.1928 nm、0.1921 nm であり、ハン青とハン紫のような明確な差はない。色調の違いを説明するには、平面型をとる CuO₄⁶⁻イオンの Cu-O 結合距離 R だけでは十分ではない。このように、エジプト青とハン青の色調の違いがあるが、同じ配位原子の平面四配位型 CuO₄⁶⁻イオン発色団であり、Cu-O 結合距離に大差ない結晶構造なので、他の要因として周囲の電場の効果を考える。八面体型から平面四配位型の配位子場分裂を推測する際に、z 座標軸方向の配位子を遠ざけて無くなったとした。した

がって、 x 、 y 軸上のように配位子による直接の静電的影響を受けない状態にある。しかし、これまで考えてきたように d_{z^2} 軌道のエネルギー ($d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギー) は、負電荷が z 座標軸方向から近づいてくるならば、直接配位結合していなくても反発により不安定化される方向で、電荷の反発の間接的に影響を受けうることが類推される。このように、結晶構造が明らかになり、各遷移エネルギーを詳細に議論できるようになると、昔から論議されていた微妙な色調の理由が説明できるようになった。

結晶中では、平面四配位型 CuO_4^{6-} イオンの z 座標軸方向は配位子がなく空いている。したがって、 d_{z^2} 軌道のエネルギーは結合を介した直接の影響を受けない。しかし、 CuO_4^{6-} イオンの周りを取り囲むケイ酸塩は陰イオンで、結晶中に存在する CuO_4^{6-} イオンの向きや近くの酸化物イオンとの距離による違いがある。このような結晶中の負電荷の場合によっても、 d_{z^2} 軌道のエネルギーは、結合はないが間接的に影響を受けるため、色調の違いがみられることが、最近の研究で明らかになった。なお、報告によると、エジプト青での $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、(同じエネルギーの軌道) d_{zx} 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.58、2.00、2.30 eV ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) であり、ハン青での $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 d_{yz} 、 $d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.60、1.96、2.33 eV と測定された。なお、 CaCuO_2 に含まれる平面型 CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離 R は 0.1929 nm であり、 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 d_{yz} 、 $d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.64、1.95、2.65 eV である。

4

<<解答例>>

問ア Q105 ①

問イ Q106、Q107 ⑥、⑧ (完答、順不同)

問ウ Q108、Q109 ①、④ (順不同)

問エ Q110、Q111、Q112 ①、③、④ (順不同)

問オ Q113、Q114、Q115、Q116 ①、④、⑤、⑥ (順不同)

問カ Q117 ①、Q118 ③、Q119 ②

問キ Q120 ③、Q121 ①

問ク Q122 ③

問ケ Q123 ⑧、Q124 ⑤

問コ Q125 ④

問サ Q126 ③、Q127 ①、Q128 ①

問シ Q129 ②、Q130 ②、Q131 ①

<<解説>>

酸—塩基反応ほど我々の日常生活に関わりが深い化学反応はないかもしれない。

例えば、食堂で焼き魚を注文すると、たいてい一片のレモン（もしくは、すだちなどの柑橘類）がついてくる。これには魚の臭みの成分であるアミンを、柑橘類に含まれるクエン酸などの酸によって中和する効果がある。身の回りでおこる多くの現象が、実は酸-塩基反応で解釈することができる。高校の教科書では、アレニウスの定義から始まりブレンステッドとローリーの定義までがでてくる。しかし、多様な有機化学反応にまで酸-塩基反応の考えを拡張しようとする、ルイスの概念が必要になってくる。これらの定義は、それぞれ矛盾しあうことはなく、どれが正しいとか間違っているというわけではない。ある現象を理解するためにどれが最も適しているかが、問題なのである。これらの知識がきちんと身に付けば、一見まったく違うように見える反応を、似たものとして解釈することができるようになる。有機に限らず多くの化学反応を理解する上で役に立つだろう。続いて各問題についての解説に移ろう。

問ア

ある有機化学の反応において、二種類以上の異性体の生成が期待される場合、それらの生成比は、かならずしも統計学的割合になるとは限らず、特定の生成物が多く得られることがある。高校の教科書ではこのような例として“芳香族置換反応の配向性”と“マルコフニコフ則”が取り上げられている。ところでこの“偏り”の原因は、多くの場合、置換基の電子的影響と立体的な影響に帰着できる。有機化学の問題の前半では、電子的影響について、カルボン酸の酸性の強さから説明した。電子求引性置換基は、構成元素の電気陰性度を考えるとある程度の予測ができる。アルキル基は電子供与性置換基なので、ギ酸は酢酸よりも強い。なお、アルキル基がなぜ電子を与えることができるかという問題は、実は難しい。大学の教科書でもきちんと説明しているものは、あまり多くはない。かつては“超共役”という概念を用いる説明が多く見られたが、これはよい説明ではないとする考えが近年では主流である。

問イ

ベンゼンの性質を取り扱った。 C_6H_6 より炭素と水素の原子数比は、 $C:H=1:1$ である。鎖式飽和脂肪族炭化水素では、例えばエタン C_2H_6 では $C:H=1:3$ である。

トルエンとベンゼンの融点はそれぞれ $-95^\circ C$ と $5.5^\circ C$ である。ベンゼンの融点が非常に高いのは、分子の対称性が高く、結晶中においてパッキング（分子の詰まり方）がよいためである。

問ウ

炭素は最大で四つの結合までしかできない。5本の結合手をもつ状態はありえない。

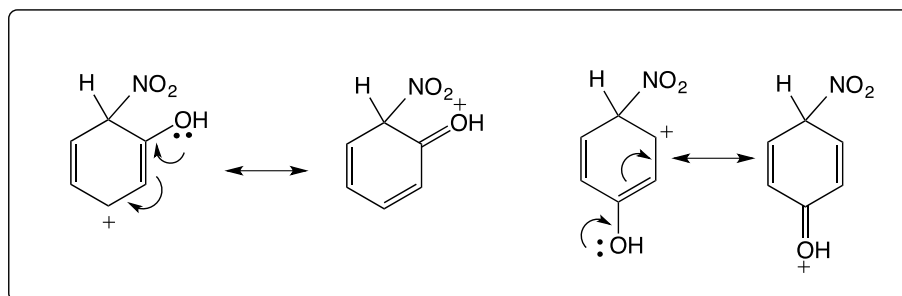
問エ

①ではアルキル陽イオンが発生する。③では鉄触媒により臭素陽イオン (Br^+) が発生、④では HSO_3^+ が求電子剤として発生する。これらはいずれも求電子剤である。一方、②では、1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンが、⑤ではシクロヘキサンが生成する。いずれも電子剤は発生せず、置換反応ではなく付加反応がおこっている。

問オ

①アミノ基 $-NH_2$ は電子供与性であるが、 $-NH_3^+$ になると供与できる電子対がなく、しかも陽イオンであるのでむしろ電子を引きつけてしまう。④ $-SO_3H$ が電子求引性置換基として働くのはニトロ基と同じ理由。⑤電気陰性度の大きなフッ素が三つも結合している。⑥ $-CN$ 基は問アで述べたように電子求引性置換基。

問カ



上図は反応がおこる途中の中間体の様子を示しているが、それぞれヒドロキシ基のオルト位とパラ位がニトロニウムイオンに攻撃された場合に生じる正電荷が、酸素の非共有電子対によって打ち消されることが理解できるだろう。このため、これらの中間体は比較的安定であり、このような経路を通っての反応はおこりやすい。

問ク

1 問エを参照。

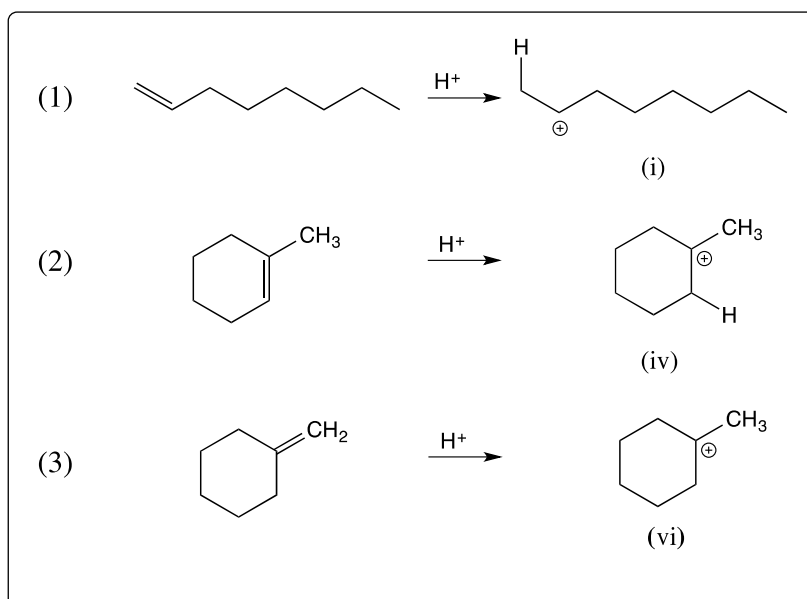
問ケ

プロトン (H⁺) がルイス酸であり、この攻撃が最初におこる。陽イオンが生成することになるが、メチル基は電子供与性置換基なので、これが3つ結合した陽イオンが最も安定で、できやすい。

問コ

それぞれ最初に生成する陽イオンを以下の図に示した。

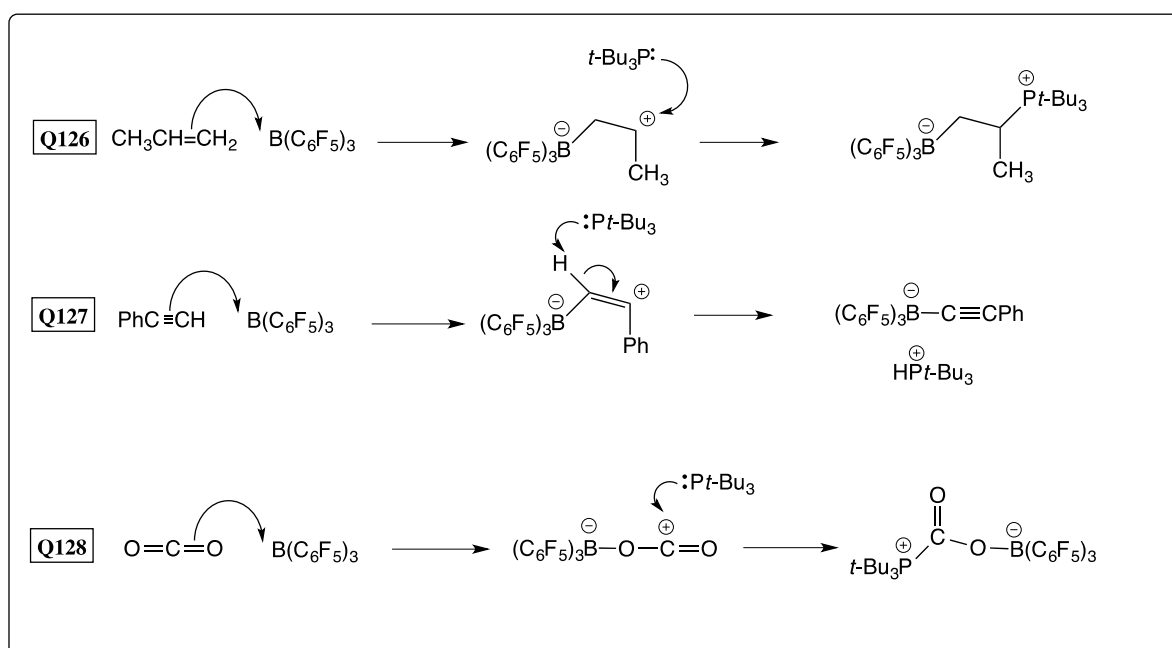
より級数の大きな炭素上に正電荷が載った中間体ができやすい。この電荷が隣接するアルキル基の電子供与性によって緩和されるため、このような中間体は比較的安定だからである。



酸-塩基の関わる反応の歴史はとても古い、最近の最もホットな話題は、欲求不満なルイスペア (FLP) であろう。立体的に^{かさだか}高い置換基をもつルイス酸とルイス塩基がペアを作らない現象はたびたび報告されていたが、2006年にステファンがこのようなペアに水素分子を活性化させる能力があることを発見して以来、活発に研究されるようになった。水素分子の H—H 結合エネルギーは 436 kJ mol^{-1} で C—H (分子にもよるが 413 kJ mol^{-1} 程度) や C—C 結合 (ダイヤモンドで 357 kJ mol^{-1}) よりも大きく、水素は安定な分子であることがわかる。通常、水素分子を活性化させるには白金などの遷移金属を利用した触媒が用いられるが、FLP はメタルフリーな触媒として注目を集め、イミンやオレフィンの水素添加反応への応用が検討されている。

問サ

FLP は水素のみならずオレフィン、アルキン、二酸化炭素などの分子も活性化し、付加物を作ることが報告されている。反応機構を以下に示した。



ルイス酸が電子対を受け取り反応が開始する。生じた陽イオンをルイス塩基が攻撃するのだが、正電荷中心に付加する場合と隣接プロトンを引き抜く場合がある。ヒントをもとに、置換基の立体的そして電子的な影響を考慮して、正解にたどり着いて欲しい。

問シ

ルイスペアを作る酸-塩基の組み合わせにおいて、FLP となるためには酸、塩基に以下のような特徴が要求される。酸、塩基ともに置換基は、嵩高い方がよい。これに加えて、塩基の置換基については、電子供与性が高く、酸の置換基では、電子求引性が強いということが基準となる。 $t\text{-Bu}$ 基やメシチル基 (2,4,6-トリメチルフェニル基) はとても嵩高い。また C_6F_5 基は電気陰性度が大きいフッ素原子を多数有していることから、強力な電子求引性をもつ。