



# 化学グランプリ 2016

## 一次選考問題

2016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、かばんの中にしまってください。
3. 問題本文は33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. 表紙をめくると解答上の注意があります。開始の合図後によく読んで下さい。
6. 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。
7. マーク欄はQ1からQ131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。
8. 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。
9. 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。
10. 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。
11. 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



本問題の無断複製・転載を禁じます

**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こと。

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

原子量：

H: 1.00、Li: 6.94、Be: 9.01、B: 10.8、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、F: 19.0、Ne: 20.2、Na: 23.0、Al: 27.0、  
Si: 28.1、P: 31.0、Cl: 35.5、Ca: 40.1、Ti: 47.9、Cr: 52.0、Fe: 55.8、Co: 58.9、Ni: 58.7、Cu: 63.5、  
Zn: 65.4、Br: 79.9、Pd: 106.4、I: 126.9、Ba: 137.3

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

プランク定数 ( $h$ ) :  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

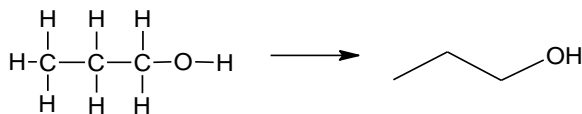
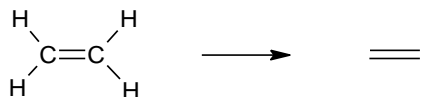
真空中の光の速度 ( $c$ ) :  $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

円周率 ( $\pi$ ) : 3.14

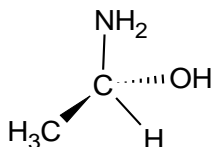
$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ,  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

### 構造式の表記について

この問題では、とくに有機分子構造の表記に、炭素原子や水素原子を C や H と書かない骨格構造式を用いることがある。とくに追加の説明がない限り、結合を表す直線の端や角には炭素原子があり、炭素-水素結合も省略される。炭素、水素以外の原子は表記する。例を以下に示す。ただし、構造を明確にするため、炭素や水素を表記することもある。



また、分子の構造を立体的に表すときには、以下に示すように、結合を表す  $\blacktriangleleft$  は結合が紙面から手前方向を、 $\cdots$  は紙面の奥方向を向いていることを示している。なおこの例では、 $\text{NH}_2\text{—C—H}$  は紙面上にある。



### 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下さい。

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下さい。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア **Q1** 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 **Q2** . **Q3** × 10 **Q4** **Q5** である。

問イ **Q2** ~ **Q5** 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

以下の方眼紙は自由に使ってよい。



1

次の文章を読み、以下の問（問ア～コ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄：Q1～Q29

物質がどのような化学結合によってできているかを知ることによって、物質の性質が見えてくる。化学結合は、Q1結合、Q2結合、Q3結合の3種類に大きく分類することができる。

Q1結合は、結合を構成する原子の価電子がすべての原子によって共有されることによって生じる結合である。この共有される電子は、一般的にa自由電子と呼ばれる。また、Q1原子の第一イオン化エネルギーは、比較的Q4ため、電子を失い陽イオンになりやすい。ほとんどの場合、最外殻電子を収容する電子殻が変わり、bQ1結合半径の大きさは、孤立原子の半径に比べてかなり小さくなる。

Q2結合の考え方は、アメリカの化学者ルイス（G. N. Lewis）が1916年に提案したもので、「化学結合は二つの原子が2個の価電子を共有することであり、安定な化合物ではすべての原子が希ガスの電子配置をとる。」というものである。すなわち、安定な化合物では、第1周期の原子は2個の最外殻電子をもち、第2周期の原子は8個の最外殻電子をもつ。これらの規則は、第2周期までの安定な化合物については、ほとんど例外なく成立する。このような考え方をもとに、各原子がどのようにつながって物質を構成しているかを表したものを「cルイス構造」という。ルイス構造は、電子式と呼ばれることもあり、最外殻電子を点で表したものである。電子対は対となった2個の点として記載するが、結合となる電子対は線で表すこともある。

Q3結合は、一方から他方の原子へ電子を移動させることで、Q3と呼ばれる2種の荷電粒子ができ、荷電粒子間に引力がはたらくことによって形成される。

Q5の結合はQ1結合、Q6の結合はQ2結合、Q7の結合はQ3結合といわれるが、これは一般論であり、例外もある。また、この3種類の結合様式には明確な境界があるわけではない。ほぼ純粋な結合様式とみなせる場合もあるが、多くの場合は、aこの3種類の結合様式が混ざったものである。したがって、物質の化学結合を論ずる場合は、「Q1結合性○%」、「Q2結合性□%」、「Q3結合性△%」と表記した方がより正確である。それぞれの結合様式は、材料の機械的な性質や電気的な性質において重要な意味をもっている。

問ア 文中のQ1～Q7に当てはまる最も適切な語句を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ①共有      ②金属      ③イオン      ④水素      ⑤金属原子間      ⑥非金属原子間  
⑦金属原子と非金属原子間      ⑧大きい      ⑨小さい

問イ 下線部a「自由電子」に関する次のI～Vの文のうち、適切な記述が三つある。その組合せを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。ただし、特に記載がない限り、自由電子が密接に関与する化学結合からなる固体が、常温常圧下にあるものとする。Q8

- I この電子は特定の原子付近に局在することなく、多数の原子との結合にかかわる。  
II この電子は、多くの場合室温付近では特定の原子付近に局在しているが、加熱すると不特定の原子の間を移動するようになる。

- III この電子は、外部からのエネルギーを吸収して、固体から放出される。
- IV この電子は原子核中の陽子と反応し、陽子は中性子に変換される。しかし、固体全体での電荷の釣り合いを保つため、この逆反応が別の場所にある原子核で起きている。このような平衡状態にあるため、固体全体としては変化が見られない。
- V この電子は、固体の熱伝導性を決定づけるほどの大きな役割を持つ。

- ① I, II, III      ② I, II, IV      ③ I, II, V      ④ I, III, IV      ⑤ I, III, V  
 ⑥ I, IV, V      ⑦ II, III, IV      ⑧ II, III, V      ⑨ III, IV, V

問ウ 次の文は、下線部 b 「**Q1** 結合半径の大きさは、孤立原子の半径に比べてかなり小さくなる。」について、チタン単体を用いて実際に検討したものである。文中の **Q9** ~ **Q18** にあてはまる数値を答えなさい。また、**Q19** については、適切な数値を選択肢の中から一つ選びなさい。

チタン単体を球状の原子が並んだ固体として扱ったとき、**図 1** のような配列となり、球と球の間には、必ず隙間が生じる。単位格子の体積に占める原子（球）の割合を表したものを充填率という。なお、**図 2** に示すように、原子（球）の半径を  $r$  とする。

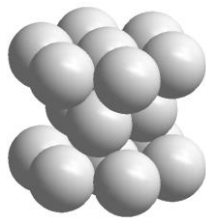


図 1 チタン単体の結晶モデル（六方最密構造）

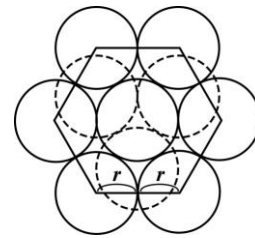


図 2 上から図 1 を見たとき

チタンの充填率を以下の手順で求めてみよう。

**図 1** のように隣り合う球と球は接しているが、奥の方が見えず球の詰まり方がわかりにくいので、球の大きさを小さくし、それぞれの位置関係がわかるように表した**図 3** で考えてみる。

最初に、六角柱の体積を求める。六角柱の体積は、底面である正六角形の面積と高さとの積で求めることができる。

六角柱の底面積は、一辺が  $2r$  の正三角形 6 個分であるから、**Q9**  $\sqrt{\text{Q10}}$   $r^2$  となる。

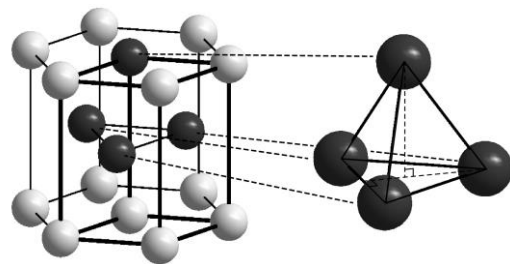


図 3 チタン単体の結晶モデル  
太線で結んだ四角柱が単位格子

六方最密構造は、**図 4** のように、1 層目である A 層のくぼみに B 層の粒子が位置し、ABAB と AB 層が連続的に積み重なった構造である。**図 3** における色の濃い球に注目すると、色の濃い球四つの中心を結ぶと正四面体になることがわかる。この正四面体の高さの

2倍が六角柱の高さにあたるため、六角柱の高さは

$$\text{Q11} \quad \sqrt{\frac{\text{Q12}}{3}} r \text{ となる。}$$

また、六角柱には、球が **Q13** 個あり、単位格子は、六角柱の  $\frac{1}{3}$  になり、充填率は以下の式で表すことができる。

$$\text{充填率} = \left( \frac{\sqrt{\frac{\text{Q14}}{\text{Q15}}}}{\text{Q15}} \right) \pi \times 100 (\%)$$

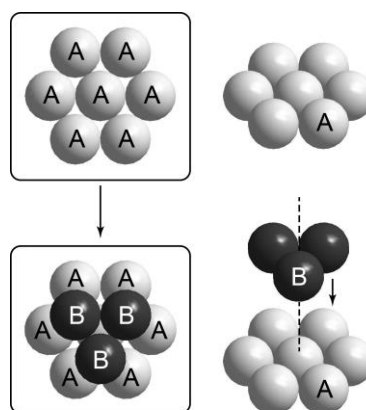


図4 六方最密構造

この配列をしているチタン原子の半径が、その孤立原子半径である  $2.00 \times 10^{-10} \text{ m}$  と同じであるとして密度を計算すると、チタンの密度は **Q16**、**Q17**、**Q18**  $\times 10^6 \text{ g m}^{-3}$  となる。しかし、実際のチタン金属の密度は  $4.54 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$  であり、配列が変わらないことを前提にチタンの **Q19** 結合半径を計算すると **Q19**  $\times 10^{-10} \text{ m}$  となる。

- Q19** ① 0.86 ② 1.06 ③ 1.26 ④ 1.46 ⑤ 1.66 ⑥ 1.86 ⑦ 2.06 ⑧ 2.26

問工 次の文は、下線部c「ルイス構造」の書き方のルールと例である。このルールにしたがっ

<ルイス構造の書き方のルールと記載例>

I 価電子の総数を求める。

**記載例**  $\text{F}_2$  のルイス構造

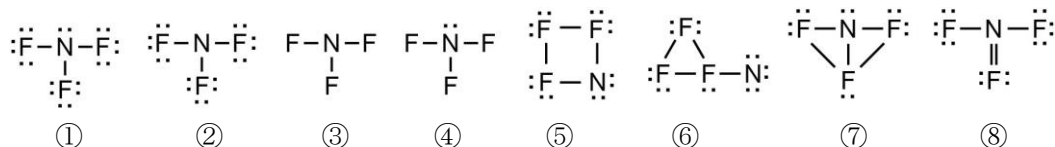
II 原子を配置し、結合する原子間を記載例のように線(価標)で結ぶ。



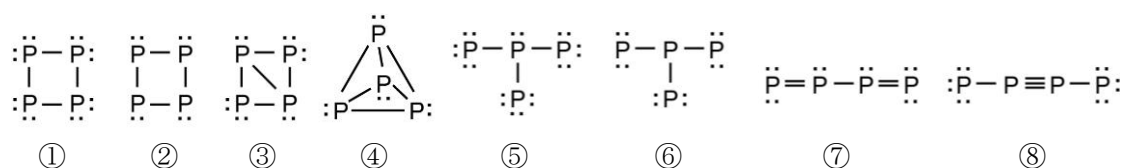
III 結合に使われない残りの最外殻電子を「 $\cdot$ 」で表す。

て、以下の問い((あ)および(い))に答えなさい。

(あ) 三フッ化窒素のルイス構造を以下の①~⑧の中から一つ選びなさい。 **Q20**



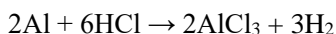
(い) 白リン(黄リン)のルイス構造を以下の①~⑧の中から一つ選びなさい。 **Q21**



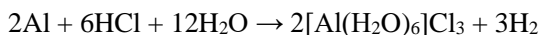
問才 塩化アルミニウムに関する次の文章を読み、**Q22**～**Q24**にあてはまる語句または数として最も適切なものを、それぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

固体の塩化アルミニウムを加熱すると約 180 °C で直接気体に変化する。この変化を **Q22** という。気体の塩化アルミニウムは分子状態で存在するが、この分子の分子式は  $\text{AlCl}_3$  ではない。 $\text{AlCl}_3$  分子ではアルミニウム原子を取り囲む最外殻電子の数が **Q23** 個となり不安定である。実際には、最外殻電子が 8 個となるような条件（オクテット則）を満たすように、 $\text{AlCl}_3$  分子中の塩素原子の非共有電子対を、別の  $\text{AlCl}_3$  分子中のアルミニウム原子が受け取ることで、 $\text{AlCl}_3$  分子が 2 分子結びついた状態で存在し、分子式は  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  で表される。また液体の塩化アルミニウムも  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  分子として存在している。

なお、次の式のように、アルミニウムは塩酸と反応して水素を発生しながら溶けると紹介されていることが多い。



この反応式では、塩化アルミニウムが生成していることになるが、実際には次の式のように表した方が正確である。



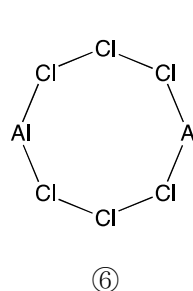
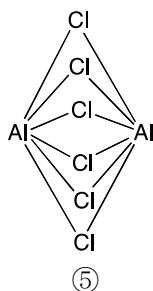
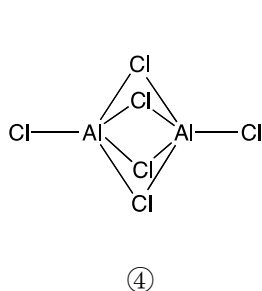
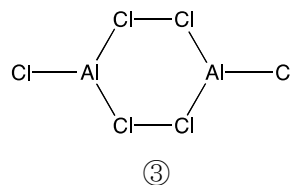
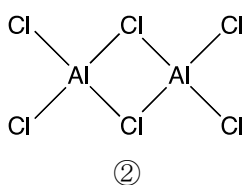
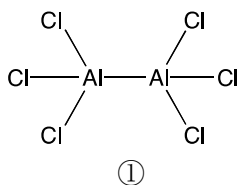
このとき、**Q24**。また、この水溶液から水を蒸発させて得られる固体の  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  は、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  とも表記され、「塩化アルミニウム六水和物」と呼ばれることもある。

**Q22** ① 蒸発 ② 凝縮 ③ 融解 ④ 凝固 ⑤ 昇華 ⑥ 沸騰

**Q23** ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

**Q24** ① アルミニウム原子と塩素原子は共有結合している。  
 ② アルミニウム原子と塩素原子は直接結合していない。  
 ③ アルミニウム原子と水分子は水素結合している。

問力  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  分子の構造として最も適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。なお、結合に使われない価電子は省略してある。**Q25**



問キ 固体、液体、気体の塩化アルミニウムの電気伝導性の有無の組合せとして最も適切なものを以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q26**

	固体	液体	気体
①	ある	ある	ある
②	ある	ある	ない
③	ある	ない	ある
④	ある	ない	ない
⑤	ない	ある	ある
⑥	ない	ある	ない
⑦	ない	ない	ある
⑧	ない	ない	ない

問ク 化学結合を考えると、電気陰性度という指標がよく用いられる。さまざまな研究者が提案しているが、ポーリング (L. Pauling) が作成した電気陰性度表がもっとも有名である。次の I～V の文のうち、ポーリングの提案した電気陰性度について適切に説明していると考えられる文が二つある。その組合せを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q27**

- I 陰イオンになりやすい元素は、孤立原子から電子を放出するために必要なエネルギーが小さい。
- II 化学結合が形成されているとき、陽性元素は原子に含まれていた電子を押し出し、陰性元素は原子に含まれていた電子を引き寄せる傾向が強い。
- III 示されている電気陰性度のすべては正数である。
- IV 1族元素から17族元素を左から右に並べた、周期表から18族元素を取り除いた表では、電気陰性度は例外なく右上の元素ほど大きく、左下の元素ほど小さくなる。
- V 電気陰性度は化学反応性を元に作成されているので、希ガス元素の電気陰性度は求まらない。

- ① I, II      ② I, III      ③ I, IV      ④ I, V      ⑤ II, III  
 ⑥ II, IV      ⑦ II, V      ⑧ III, IV      ⑨ III, V

問ケ ポーリングの電気陰性度の値は、H 2.2、C 2.6、N 3.0、O 3.4、F 4.0、S 2.6、Cl 3.2 である。電気陰性度の差が大きいほど、その元素の組合せで形成される共有結合では電子対が偏る傾向がある。6種類の二原子分子 (HF、SO、CO、NO、HCl、ClO) について、その電子対の偏りが大きい順を予想した以下の組合せのうち、最も適当なものを①～⑥より一つ選びなさい。 **Q28**

- ① HF > SO = CO > NO > HCl > ClO      ② SO = CO > ClO > NO > HCl > HF  
 ③ NO > SO = CO > HCl > ClO > HF      ④ ClO > HF > CO > HCl > NO > SO  
 ⑤ HF > HCl > SO = CO > NO > ClO      ⑥ HCl > NO > SO = CO > HF > ClO



問コ 下線部 d で述べているように、化学結合の多くは、3 種類の結合様式が混ざったものとして考えることができる。図 5 は、第 2 周期の元素からなる物質について、物質を形成する元素の電気陰性度 (electronegativity; EN) の差 ( $\Delta EN$ ) および平均値 ( $\overline{EN}$ ) を指標にプロットしたものである。各物質は図 5 のようにいくつかの互いに相似な三角形の頂点に位置することがわかる。この図は、その物質を形成する結合に 3 種類の結合様式がどの程度寄与しているかの指標と考えることができる。図中の最も大きい三角形の頂点は、それぞれ 3 種類の結合様式のいずれかのみでの結合に相当する。図 5 をもとにしたとき、次の I ~ V の文のうち、正しいと考えられる記述が三つある。その組合せとして最も適切なものを以下の①~⑨の中から一つ選びなさい。 **Q29**

- I 一酸化窒素と一酸化炭素では、共有結合性が高いのは、一酸化炭素である。
- II 第 2 周期元素の酸化物は、イオン結合性が高く一般的にイオン結合性物質に分類される。
- III ホウ素の単体は、イオン結合性が低い物質であると判断できるが、共有結合性が高い物質であると判断することは難しい。
- IV 第 2 周期元素のすべての単体は、イオン結合性がほとんどない。
- V 第 2 周期の元素からなる物質で最もイオン結合性の高い物質は、フッ化リチウムである。

- ① I, II, III      ② I, II, IV      ③ I, II, V      ④ I, III, IV      ⑤ I, III, V
- ⑥ I, IV, V      ⑦ II, III, IV      ⑧ II, III, V      ⑨ III, IV, V

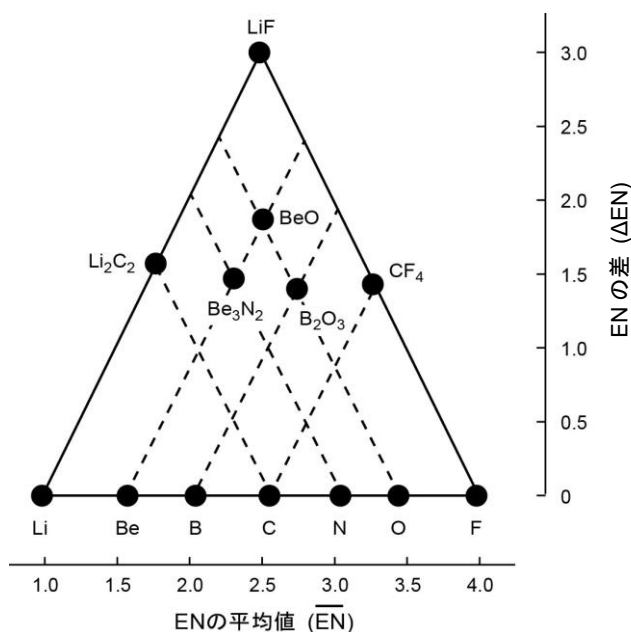


図 5 第 2 周期元素の単体および 2 種類の原子からなる化合物の化学結合性

## 2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ケ）に答えなさい。

解答欄： **Q30** ～ **Q66**

生物が行う消化や代謝、生体物質の合成などの生命活動は本質的に化学反応であり、しかも多くの場合常温かつ常圧の条件で進行する。例えばマメ科の植物に共生する根粒菌は大気中の窒素から常温かつ常圧条件下でアンモニアを合成する。これに対して人工的なアンモニア合成法はハーバー・ボッシュ法が一般的であるが、効率的に合成するために窒素と水素を高温かつ高圧条件（500℃、 $3 \times 10^7$  Pa）にしなければならず、このような環境を作り出すために大量のエネルギーが必要となる。

生体内での化学反応では、『酵素』と『酵素反応』が鍵となる。酵素は触媒の一種であり、酵素が関与する化学反応がなければ生物は生命活動を維持することができない。

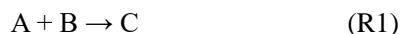
**問ア** ヒトの唾液には『アミラーゼ』、胃液には『ペプシン』と呼ばれる『消化酵素』が含まれており、それぞれ食品中のある栄養素を分解し、小腸で吸収されやすくするために働いている。以下の選択肢の中から『アミラーゼ』、『ペプシン』が作用する栄養素をそれぞれ一つ選びなさい。

**Q30** : アミラーゼ   **Q31** : ペプシン

①炭水化物   ②脂質（脂肪）   ③タンパク質   ④無機質（ミネラル）   ⑤ビタミン

酵素反応には触媒のない場合と比較して反応速度を数万倍から数兆倍にも速く進行させる特徴がある。このような桁違いの反応速度で進行する理由を理解するためには実際に酵素反応に関する反応速度論的な研究が必要となる。まず始めに反応速度論の基本について見ていこう。

以下のような化学反応の速度について考えてみよう。



『反応速度』とは、単位時間あたりに化学反応によって変化した物質の質量または物質量、濃度などを表した量である。反応(R1)の反応速度を $V$ とする。一般に反応速度 $V$ は反応する物質AとBの濃度に依存する。比較的単純な反応では、以下の式で表されることが多い。

$$V = k[A][B] \quad (1)$$

式内の四角カッコ [ ] はその物質の濃度を表している。 $k$ は温度や圧力に依存する比例定数であり、反応(R1)の『反応速度定数』と呼ばれる。酵素反応はいくつもの化学反応が組み合わさった複雑な反応系であるが、以下で検討するように、個別に見ていったひとつひとつの反応については式(1)のような簡単な関係が成り立つものと考え、観察される反応の様子がよく理解できる。

ここでそれぞれの物質の変化について考えてみよう。物質AとBは反応(R1)の反応物質であり、式(1)で表される反応速度に従って濃度は減少する。つまり式(1)で表される反応速度 $V$ は、物質AとBの『消失速度』と捉えることができる。一方、物質Cは生成物質であり、濃度は増加する。したがって式(1)で表される反応速度 $V$ は、物質Cの『生成速度』として捉えることもできる。

問イ 以下のような反応 (R2) を考える。



反応速度定数を  $k$  としたとき、以下の選択肢の中から反応 (R2) の反応速度  $v$  を示した以下の式 (2) の空欄に適切な記号を以下の①～⑧の中からそれぞれ選びなさい。

$$v = \boxed{\text{Q32}} \times \boxed{\text{Q33}} \quad (2)$$

- ①  $k$     ②  $\frac{1}{k}$     ③  $[X]$     ④  $[Y]$     ⑤  $[Z]$     ⑥  $[X][Y]$     ⑦  $[Y][Z]$     ⑧  $[Z][X]$

次のような可逆反応について考えてみよう。



反応 (R3a) と (R3b) は同時におこっており、それぞれの反応速度を  $V_{3a}$ 、 $V_{3b}$  とし、反応速度定数を  $k_{3a}$ 、 $k_{3b}$  とすると、それぞれの反応速度式は以下のように表すことができる。

$$V_{3a} = \boxed{\text{Q34}} \quad (3a)$$

$$V_{3b} = \boxed{\text{Q35}} \quad (3b)$$

反応速度  $V_{3a}$  と  $V_{3b}$  は物質 C に対してそれぞれ  $\boxed{\text{Q36}}$  と  $\boxed{\text{Q37}}$  を表している。反応 (R3a) と (R3b) は同時におこっているため、例えば物質 C の濃度変化の速度 (単位時間当りの濃度変化) は、生成速度と消失速度の双方を考える必要がある。

一般に物質の生成と消失反応が同時進行する反応では、反応に関与する物質 X の単位時間当たりの正味の濃度変化  $v_X$  は、以下の関係式で表される。このとき、濃度増加を正方向に取っていることに注意してほしい。

$$(\text{X の濃度変化速度}) = (\text{X の生成速度}) - (\text{X の消失速度})$$

すなわち、反応 (R3a) と (R3b) を例にすると、物質 C の濃度変化速度  $v_C$  には以下の式が成り立つ。

$$v_C = \boxed{\text{Q38}} - \boxed{\text{Q39}} \quad (3)$$

ここで反応 (R3a) と (R3b) が平衡状態である場合を考えてみよう。



反応が平衡状態であるとき、反応式中のすべての物質の濃度は時間変化せずに一定の値となる。すなわち平衡状態にあるときはどの物質の濃度変化の速度もゼロになる。したがって反応 (R3a) と (R3b) が平衡状態である場合、式 (3) は以下のように書き表すことができる。

$$v_C = \boxed{\text{Q38}} - \boxed{\text{Q39}} = 0 \quad (3')$$

式 (3') は平衡状態にあるとき、物質 C の生成速度と消失速度が釣り合っていることを表している。

**問ウ** 上の文章の空欄 **Q34** ~ **Q39** に当てはまる記号または語句を以下の①~⑧の中からそれぞれ選びなさい。ただし、同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ①  $k_{3a}[A][B]$     ②  $k_{3b}[A][B]$     ③  $k_{3a}[C]$     ④  $k_{3b}[C]$   
 ⑤ 生成速度    ⑥ 消失速度    ⑦ 正反応    ⑧ 逆反応

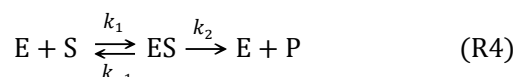
ここまで述べた反応速度論の基礎を踏まえ、ここからは酵素 E と基質 S との反応により、生成物 P が得られる酵素反応 (R4') について速度論を用いて考えてみよう。



実際の酵素反応の機構は (R4') のように単純ではなく、いくつかの段階が組み合わさっていることがわかっている。よく研究されている機構に、ミカエリス (L. Michaelis)、メンテン (M. L. Menten) らによって提案された次の一連の反応機構がある。



反応式の ES は酵素と基質が結合した『複合体』と呼ばれる反応中間体である。ここで反応 (R4a)、(R-4a)、(R4b) の反応速度定数をそれぞれ  $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$  とする。まとめると以下の式で表すことができる。



ここで各物質の反応時間に対する濃度変化を考えてみよう。基質 S の濃度は反応時間に対して単調減少し、同様に生成物 P の濃度は反応時間に対して単調増加する。複合体 ES については、反応の初期段階では反応 (R4a) が進行するため濃度は増加する。しかしある程度反応時間が経過すると、反応 (R4a) による複合体 ES の生成速度と反応 (R-4a) および (R4b) による複合体 ES の消失速度が釣り合うようになり、複合体 ES 濃度は反応時間に対してある一定の値に保たれる。これはちょうど反応 (R3) と (R-3) が平衡状態である場合とよく似た状況になるが、反応は全体としてある方向に進行している点に注意してほしい。このような形である物質の生成速度と消失速度が釣り合った状態を『定常状態』と呼び、酵素反応では基質の存在量を十分に確保することで複合体 ES が定常状態になっているものとして議論する。

複合体 ES の濃度変化に対する反応速度式を組み立ててみよう。複合体 ES の濃度変化の速度を  $v_{ES}$ 、生成物 P の生成速度 (すなわち P の濃度変化の速度) を  $v_p$  とすると、次のような関係があることがわかる。

$$v_{ES} = \boxed{\text{Q40}} \times \boxed{\text{Q41}} - \boxed{\text{Q42}} \times \boxed{\text{Q43}} \quad (4)$$

$$v_P = \boxed{\text{Q44}} \times \boxed{\text{Q45}} \quad (5)$$

**問工** 以下の選択肢の中から式 (4)、(5) の空欄  $\boxed{\text{Q40}} \sim \boxed{\text{Q45}}$  に入る適当な記号をそれぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じ選択肢を複数回選択してもよい。

$\boxed{\text{Q40}}$   $\boxed{\text{Q42}}$   $\boxed{\text{Q44}}$

①  $k_1$    ②  $k_{-1}$    ③  $k_2$    ④  $(k_1 + k_{-1})$    ⑤  $(k_{-1} + k_2)$    ⑥  $(k_2 + k_1)$

$\boxed{\text{Q41}}$   $\boxed{\text{Q43}}$   $\boxed{\text{Q45}}$

① [E]   ② [S]   ③ [P]   ④ [ES]   ⑤ [E][S]   ⑥ [E][P]   ⑦ [S][P]   ⑧ 1   ⑨ 2

ここで酵素は単独の酵素 E の状態と複合体 ES の状態で存在することに注意してほしい。これらの濃度の合計値は常に一定で、反応前の酵素濃度と同じである。反応前の酵素濃度を  $[E]_0$  (これを酵素の全濃度と呼ぶ) とすると以下の式が成り立つ。

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

式 (4) について、先ほどの『定常状態』の考え方を利用すると [ES] は反応中一定の濃度が保たれていることから、以下の式が得られる。

$$[E] = \frac{\boxed{\text{Q46}} \times \boxed{\text{Q47}}}{\boxed{\text{Q48}} \times \boxed{\text{Q49}}} \quad (7)$$

式 (7) を式 (6) に代入すると、複合体 ES の濃度に関する以下の式が得られる。

$$[ES] = \frac{\boxed{\text{Q50}}}{1 + \frac{\boxed{\text{Q46}}}{\boxed{\text{Q48}} \times \boxed{\text{Q49}}}} \quad (8)$$

式 (8) を式 (5) に代入すると以下の式 (9) が得られる。

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

ここで

$$K_M = \frac{\boxed{\text{Q46}}}{\boxed{\text{Q48}}} \quad (10)$$

$$V_{\max} = \boxed{\text{Q51}} \times \boxed{\text{Q50}} \quad (11)$$

である。式 (9) は酵素反応による生成物 P の生成速度が基質 S の濃度の関数で表されており、ミカエリス・メンテンの式と呼ばれている。 $K_M$  は定数であり、『ミカエリス定数』と呼ばれる。式 (10) からわかるように、 $K_M$  はその酵素の触媒特性を表す重要な指標である。また  $V_{\max}$  は酵素濃度

を変えずに基質濃度を十分に高くしたときに到達しうる生成物 P の『最大生成速度』を表す。

**問オ** 以下の選択肢の中から式 (7)、(8)、(10)、(11) の空欄に入る適当な記号をそれぞれの選択肢の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じ選択肢を複数回選択してもよい。

**Q46**   **Q48**   **Q51**

①  $k_1$    ②  $k_{-1}$    ③  $k_2$    ④  $(k_1 + k_{-1})$    ⑤  $(k_{-1} + k_2)$    ⑥  $(k_2 + k_1)$

**Q47**   **Q49**   **Q50**

① [E]   ② [S]   ③ [P]   ④ [E]<sub>0</sub>   ⑤ [ES]   ⑥ [E][S]   ⑦ [E][P]   ⑧ [S][P]   ⑨ 1   ⑩ 2

ミカエリス・メンテンの式を使うと、定常状態が成り立つ条件で基質濃度 [S] と生成物 P の生成速度  $v_p$  を測定することにより、ミカエリス定数  $K_M$  や最大速度  $V_{max}$  を得ることができる。なお、この実験を行うときは酵素に対して基質の絶対的な存在量を十分に多くしておき、反応に伴う [S] の減少は無視できるようにしておくことが多い。横軸に基質濃度 [S] をとり、縦軸に P の生成速度  $v_p$  をとったグラフは図 1(A) のようになる。現代ではコンピューター技術の発達により、実験データから速やかにこれら二つの定数を得ることができる。しかしミカエリス・メンテンの式が得られた当時は、一次関数のような単純な式でなければ実験結果を理論式に当てはめて解析することは困難であった。そこで式(9)を一次関数に置き換える工夫がいくつか提案されている。もっとも簡単な変換方法は式(9)の両辺の逆数をとる方法であり、以下のようにあらわされる。

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

式(9')から横軸に基質濃度の逆数  $\frac{1}{[S]}$  をとり、縦軸に生成物の生成速度の逆数  $\frac{1}{v_p}$  をとったグラフは一次関数であり図 1(B) のようになる。式(9')により二つの定数を単純な計算により得ることが可能となる。このグラフはラインウィーバー・バークプロットと呼ばれる。ラインウィーバー・バークプロットの傾きと切片を正確に決定するためには、観測した各点の測定精度の他に基質濃度の最大値と最小値の差を大きくとる必要がある。

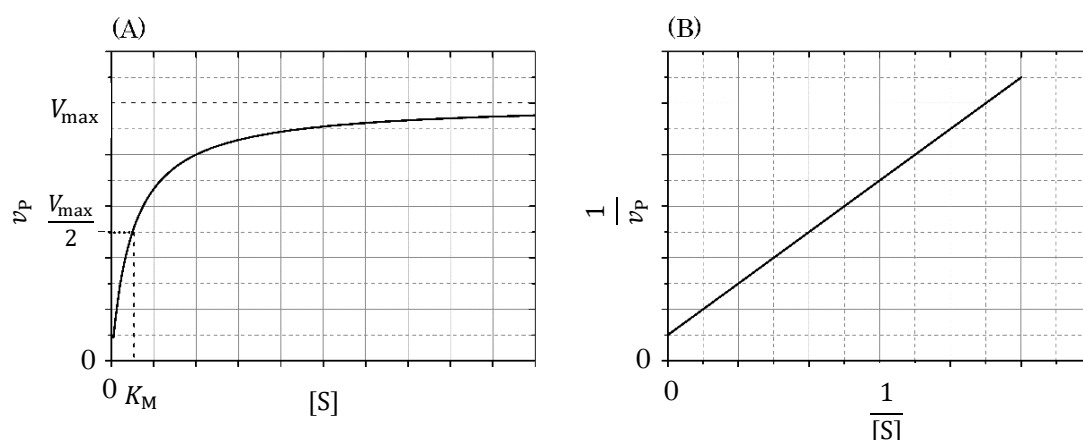
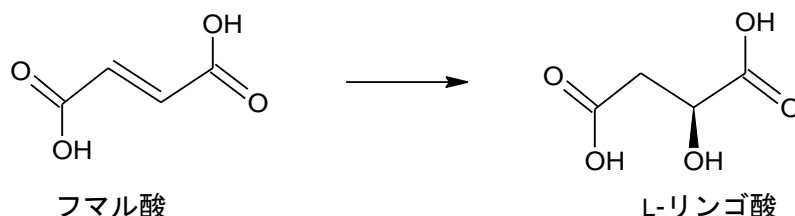


図 1. (A) 生成物の生成速度の基質濃度依存性のグラフ(ミカエリス・メンテンの式)  
(B) 生成速度の逆数と基質濃度の逆数との関係(ラインウィーバー・バークプロット)

**問力** フマラーゼはフマル酸を L-リンゴ酸に変換する酵素として知られている。以下の表は、ある濃度のフマラーゼによるフマル酸の L-リンゴ酸への変換反応における、フマル酸濃度に対する L-リンゴ酸の生成速度をある温度で測定した結果である。実験結果を基にこの酵素反応のミカエリス定数  $K_M$  と最大生成速度  $V_{max}$  を求めなさい。

ミカエリス定数  $K_M$  : Q52 . Q53 mmol L<sup>-1</sup>

最大生成速度  $V_{max}$  : Q54 . Q55 mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>



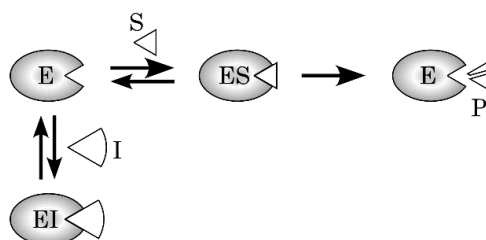
フマル酸濃度 / mmol L <sup>-1</sup>	0.10	0.20	0.40	0.80	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
L-リンゴ酸の生成速度 / mmol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0.24	0.45	0.83	1.4	1.7	2.5	3.3	4.0	4.2

酵素反応では反応速度を低下させる、あるいは酵素の活性を無くす(失活させる)効果をもつ物質が存在する。このような物質を『阻害剤』と呼ぶ。阻害剤の分子構造や酵素との反応速度を調べることで酵素反応の反応機構や酵素の構造を知る手がかりになる。阻害剤がどのように酵素に作用するかについては多くの形態が知られている。

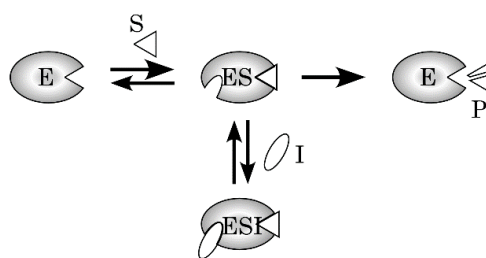
図 2 はよく知られた酵素と阻害剤との反応機構の概略図である。図中の (A) は基質 S と阻害剤 I が酵素 E に対して競争的に反応するため、生成物 P の生成速度が遅くなる。(A) の反応機構は『競争阻害』と呼ばれている。(B) は複合体 ES と阻害剤が反応し、新たに複合体 ESI を生成することで生成物 P の生成を阻害する。(B) の反応機構は『不競争阻害』と呼ばれている。(C) は阻害剤 I が酵素 E と複合体 ES どちらも反応することで酵素の活性を低下させることになり、生成物 P の生成速度を遅くする。(C) の反応機構は『混合阻害』と呼ばれている。

これら三種類の阻害反応に対するミカエリス・メンテンの式は先ほどと同様に定常状態を利用して得られており、以下のように表される。

(A)競争阻害



(B)不競争阻害



(C)混合阻害

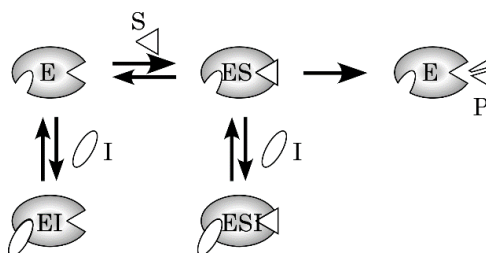


図 2 阻害反応機構の概略

・競争阻害

$$v_p = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]} \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}}\right)} \quad (14)$$

・不競争阻害

$$v_p = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]} + \frac{[I]}{K_{I2}}} \quad (15)$$

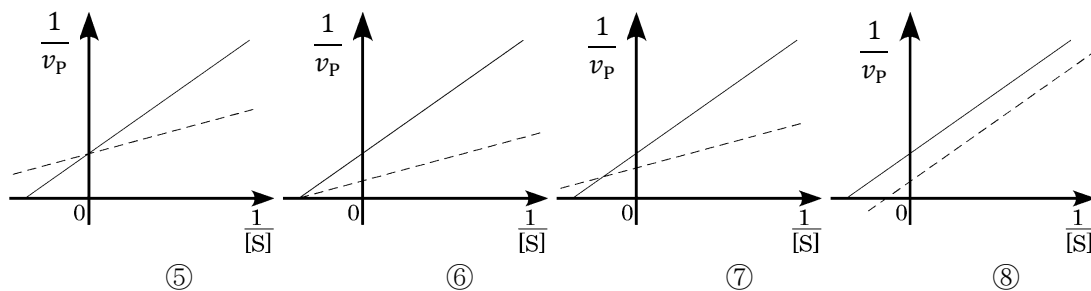
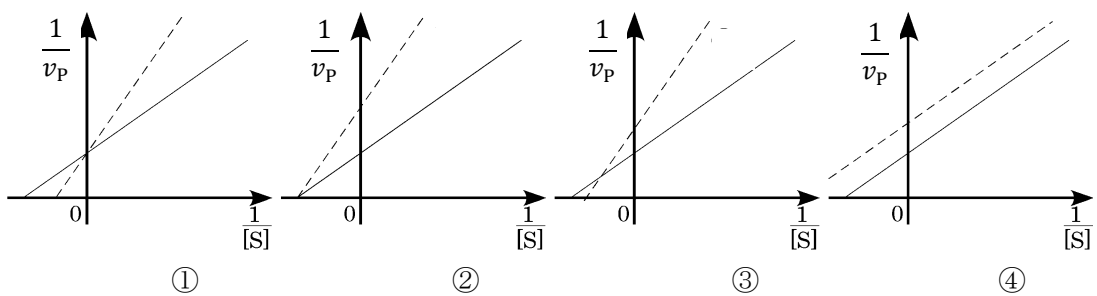
・混合阻害

$$v_p = \frac{V_{\max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_{I2}}\right) + \left(1 + \frac{[I]}{K_{I1}}\right) \frac{K_M}{[S]}} \quad (16)$$

ここで  $K_{I1}$  は競争阻害における酵素 E と阻害剤 I との平衡定数、 $K_{I2}$  は不競争阻害反応における複合体 ES と阻害剤 I との平衡反応に関する平衡定数である。混合阻害では二つの平衡定数が同じ値になる場合もある。

**問キ** 以下の選択肢で示すラインウィーバー・バークプロットは、実線で示した酵素反応のみのプロットが阻害剤を添加することにより点線のように変化したことを示している。以下の選択肢の中から各阻害反応機構に該当するグラフの変化を選びなさい。ただし、混合阻害について平衡定数  $K_{I1}$  と  $K_{I2}$  は等しくないものとする。

競争阻害： **Q56**      不競争阻害： **Q57**      混合阻害： **Q58**



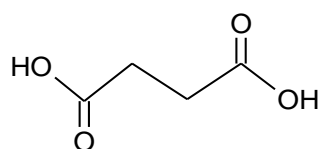


問ク 次の文章は酵素の阻害反応の例を示している。それぞれどのような阻害反応の形態であるか次の①～④の中から選びなさい。ただし、同じ選択肢を複数回選択してもよい。 **Q59**～**Q61**

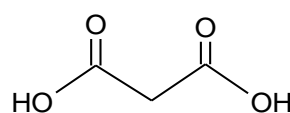
① 競争阻害    ② 不競争阻害    ③ 混合阻害    ④ いずれにも該当しない

**Q59** : 『カタラーゼ』は肝臓に多く存在する酵素であり、過酸化水素を水と酸素に分解する働きをもつ。カタラーゼの活性部位には鉄イオンが存在し、酵素反応の反応場（これを『活性部位』という）として働く。ここにシアン化物を添加すると、シアン化物は鉄イオンと反応して錯体を形成する。この反応は平衡反応であるが、錯体形成により過酸化水素の分解反応は阻害される。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。

**Q60** : ミトコンドリアには『コハク酸デヒドロゲナーゼ』と呼ばれる酵素が存在し、コハク酸をフマル酸に変換する働きがある。この変換反応は生体内のエネルギー産生で重要な『クエン酸回路』と呼ばれる反応経路の一部である。コハク酸と分子構造の良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。そのためマロン酸はコハク酸デヒドロゲナーゼの阻害剤として作用する。



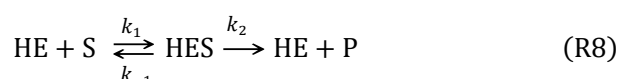
コハク酸



マロン酸

**Q61** : アスピリン（アセチルサリチル酸）は鎮痛、解熱剤として利用されているが、これも阻害反応の一例である。生体内には『シクロオキシゲナーゼ』と呼ばれる酵素が存在し、この酵素の一種である COX-2 は炎症や疼痛、発熱に関与する物質であるプロスタグランジンの合成に関与する。アスピリンは COX-2 の活性部位と反応して酵素を失活させる働きがある。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は合成されず、結果として鎮痛、解熱効果が発揮される。

酵素反応には最適温度および最適 pH が存在することが知られている。なぜそのような最適な環境条件が生じるのであろうか。ここでは酵素反応の最適 pH について見てみよう。実際の酵素反応では酵素、基質、複合体など様々な物質が独立または複合的に pH の影響を受ける。ここでは単純に酵素のみが pH の影響を受けるものとして、最適な pH が生じる理由をミカエリス・メンテンの式から考えてみる。水素イオン  $H^+$  と酵素 E、基質 S に関する以下のような酵素反応を考える。





この反応では酵素 HE のみが酵素活性を持ち基質 S から生成物 P を生成する。反応 (R7) と (R9) は平衡状態にあるとみなして、平衡定数を以下のように定義する。

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

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

これまでと同様に定常状態を仮定すると、このような形で水素イオンが作用する酵素反応におけるミカエリス・メンテンの式(17) が得られる。

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

ここで  $K'_M$  はある pH で観測される見かけのミカエリス定数であり、pH によって変化する。実際に触媒反応をおこす HE だけについて考えれば、反応速度は式 (9) に従うはずであり、この反応の活性種 HE の真のミカエリス定数  $K_M$  と式 (17) の  $K'_M$  の間には以下の関係が成り立つ。

$$K'_M = \left( \boxed{\text{Q62}} + \frac{\boxed{\text{Q63}}}{\boxed{\text{Q64}}} + \frac{\boxed{\text{Q65}}}{\boxed{\text{Q66}}} \right) K_M \quad (18)$$

**問ヶ** 以下の選択肢の中から式 (18) の空欄  $\boxed{\text{Q62}}$  ~  $\boxed{\text{Q66}}$  に入る適当な文字または数字を以下から選び、記号で答えなさい。なお、同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ①  $K_5$     ②  $K_6$     ③  $[\text{E}]_0$     ④  $[\text{E}]$     ⑤  $[\text{ES}]$     ⑥  $[\text{S}]$     ⑦  $[\text{H}^+]$     ⑧ 1    ⑨ 2



### 3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。

解答欄： Q67 ～ Q104

高等学校の教科書に掲載されている電子配置は、古典的なボーア（N. Bohr）の理論に基づいた原子構造をもとにしており、元素の周期性や化学式の成り立ちなどを、わかりやすく説明することができる。電子は電子殻とよばれる、原子核を取り巻く軌道に存在する。電子殻とは、いわゆる電子の収容場所のことで、原子核から近い順に K 殻、L 殻、M 殻、N 殻…と呼ばれる。K 殻に収容できる電子の数は最大 2 個、L 殻では 8 個、M 殻では Q67 個、N 殻では Q68 個である。電子殻にどのように電子が入っているかを示すのが電子配置である。

問ア Q67、Q68 にあてはまる数値を、以下の①～⑨の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ① 4      ② 8      ③ 12      ④ 16      ⑤ 18      ⑥ 24      ⑦ 28      ⑧ 32      ⑨ 36

一方、このような考えでは説明できない現象が数多く見出されるようになった結果、20 世紀初頭から量子力学が急速に発展した。量子論によると、電子は原子核の周りを単純に回転しているのではなく、その動きうる場所は、電子が空間の特定の位置に存在する確率の分布で表現される原子軌道（オービタル）にしたがっている。この原子軌道の組み合わせにより電子殻が形成される。オービタルは、その形状によって s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道…と区別される。K 殻は s 軌道 1 つからなり、L 殻は s 軌道 1 つと p 軌道三つ（x 軸方向に伸びた  $p_x$  軌道、y 軸方向に伸びた  $p_y$  軌道、z 軸方向に伸びた  $p_z$  軌道）から、M 殻は s 軌道一つと p 軌道三つと d 軌道五つ（ $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道）からなる。図 1、図 2 は s 軌道と p 軌道に収容されている電子の存在確率が高い領域を表したものである（色の違いは電子の存在確率とは関係なく、ここでは考えなくてよい）。例えば  $p_x$  軌道に収容された電子は、x 軸方向に偏って存在していることがわかる。

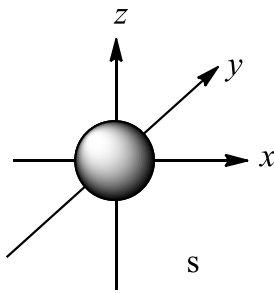


図 1 s 軌道

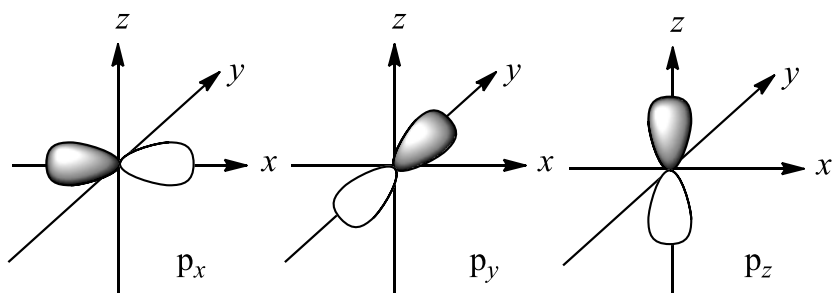


図 2 三つの p 軌道（ $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  軌道）

では、実際に電子が軌道（オービタル）に収容される様子を見ていこう。電子は、エネルギーの低い軌道から入っていく。その順番を表したものが図 3 である。K 殻をつくる 1s 軌道に 2 個の電子が入って閉殻になったのが原子番号 2 の  ${}^2\text{He}$  である。続いて、L 殻をつくる 2s、2p 軌道の順に電子が入っていく。 ${}^7\text{N}$  の場合 2p 軌道に 3 個の電子が入るが、電子が 1 個ずつ別の軌道に入り、各軌道には最大でも「矢印で表された自転の向き（スピン量子数と呼ぶ）が互いに異なる 2 個の

電子」しか収容することができない。これをパウリ (W.E. Pauli) の排他律という。 ${}_7\text{N}$  では、はじめにエネルギーが最も低い K 殻の 1s 軌道に「スピン量子数が異なる 2 個の電子 (対)」が収容されてから L 殻の 2s 軌道に「スピン量子数が異なる 2 個の電子」が収容される。続いて、L 殻の  $2p_x$  軌道、 $2p_y$  軌道、 $2p_z$  軌道に各 1 個の電子が入る。このように、同じエネルギーの軌道が複数ある場合には、電子間反発をさけるために電子は同じ軌道内で対を作らず、なるべく異なる軌道に入る。これをフント (F.H. Hund) の規則という。 ${}_8\text{O}$ 、 ${}_9\text{F}$ 、 ${}_{10}\text{Ne}$  と進むにつれてさらに電子が 1 個ずつ入り、閉殻になる (図 4)。

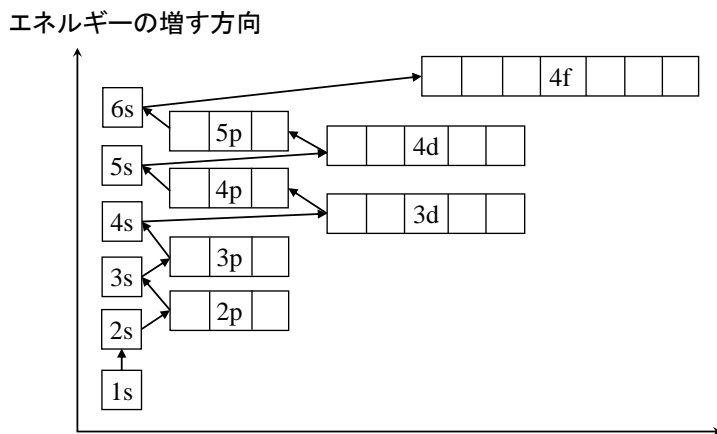
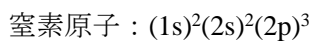


図 3 電子の入る軌道の順番

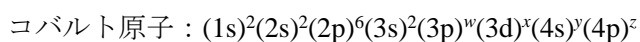
原子	電子配置					
	1s	2s		2p		
H	↑					
He	↑↓					
Li	↑↓	↑				
Be	↑↓	↑↓				
B	↑↓	↑↓	↑			
C	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

図 4 原子の電子配置

問イ 窒素 ( ${}_7\text{N}$ ) 原子の電子配置は、図 4 を参考にして次のように表すことができる。



これと同様に、コバルト ( ${}_{27}\text{Co}$ ) 原子の電子配置を表したい。 $w \sim z$  に当てはまる数字をそれぞれ答えなさい。なお、本問では、電子が入っていない場合は 0 を解答すること。



$w$  : **Q69**、 $x$  : **Q70**、 $y$  : **Q71**、 $z$  : **Q72**

次に、原子が電子を失って陽イオンができる場合について考えてみよう。陽イオンができる場合には、一般的にはエネルギーの高い軌道から順に電子が失われる。ただし、亜鉛 ( ${}_{30}\text{Zn}$ ) や鉄 ( ${}_{26}\text{Fe}$ ) などの第 4 周期の金属イオンでは、3d 軌道とエネルギー的に近い 4s 軌道から電子が失われる。

問ウ 以下の各イオンの電子配置を下記のように表すとき、 $w\sim z$ に当てはまる数字をそれぞれ答えなさい。なお、本問では、電子が入っていない場合は0を解答すること。

コバルト(III)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^x(4s)^y(4p)^z$

$w$ ： Q73、 $x$ ： Q74、 $y$ ： Q75、 $z$ ： Q76

亜鉛(II)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^{10}(4s)^y(4p)^z$

$w$ ： Q77、 $y$ ： Q78、 $z$ ： Q79

鉄(III)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^x(4s)^y(4p)^z$

$w$ ： Q80、 $x$ ： Q81、 $y$ ： Q82、 $z$ ： Q83

ところで、金属イオンに対して、アンモニアなどの配位子が配位することで、様々な錯イオンが得られる。金属イオンが錯イオンを形成すると、色が変化するだけでなく、他の物理的な性質も変化することが知られている。しかし古典的な化学結合の考え方では、その理由を満足に説明することができなかった。

様々な研究の結果、同じ金属のイオンでもどのような配位子が結合するかによって、(主に) 3d 軌道の電子配置が変化することがわかってきた。ここでは、ヘキサアンミンコバルト(III)イオン  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (図 5) のような六配位八面体型錯体を例に、オービタルの概念に基づいた結晶場理論について学び、金属化合物の色の違いについて考えてみよう。

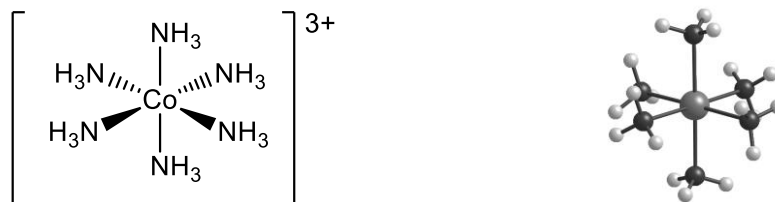


図 5 ヘキサアンミンコバルト(III)イオンの(左)構造式と(右)立体図

問エ 金属イオンの配位子としてふさわしくない分子またはイオンを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q84

- ①  $\text{H}_2\text{O}$     ②  $\text{CN}^-$     ③  $\text{CO}$     ④  $\text{OH}^-$     ⑤  $\text{NH}_4^+$

問オ アンミン錯体が無色である金属イオンを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q85

- ①  $\text{Cu}^{2+}$     ②  $\text{Zn}^{2+}$     ③  $\text{Co}^{3+}$     ④  $\text{Ni}^{2+}$     ⑤  $\text{Cr}^{3+}$

d 軌道は図 6 に示す五つからなり、広がり座標軸と  $45^\circ$  の角度をなす  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道と、広がり座標軸方向に分布する 2 つの  $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  軌道がある。錯イオンを形成するとき電子が d 軌道にどのように収容されるかは、配位子によって異なり、それが結晶や水溶液の色の違いをもたらしている。

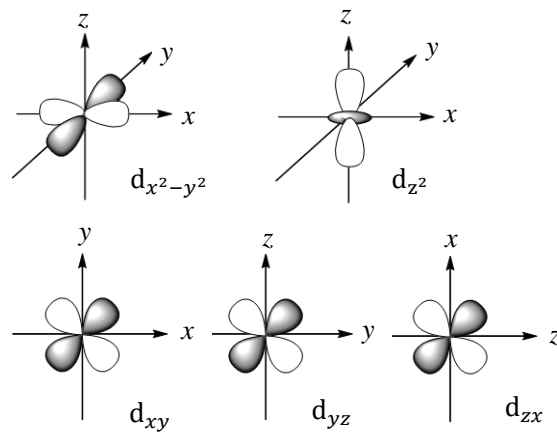


図6 五つのd軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道)

さて、図6のように、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 座標軸の原点にある同じエネルギーの五つのd軌道をもつ自由な金属イオンに対して、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の各座標軸上に原点から等距離だけ離れて存在する6個の酸化物イオン  $O^{2-}$  のような配位子が徐々に近づくと考える。すると、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 軌道に収容されている電子は、酸化物イオンの非共有電子対から静電的な反発を受けるので不安定化されて、これらのd軌道のエネルギーが高くなる。一方 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ 軌道は、静電的な反発を弱く受けるため相対的に弱く不安定化される。

このように六配位八面体型錯体を形成すると、もともと同じエネルギーをもっていた五つのd軌道が、一様に不安定化されたのち、エネルギーの低い三つとエネルギーの高い二つに分裂する(図7)。両者のエネルギー差を $\Delta$ とすると、三つの軌道は五つのd軌道の平均エネルギー(図7の点線)より $0.4\Delta$ だけ安定であり、二つの軌道は平均エネルギーより $0.6\Delta$ だけ不安定となる。

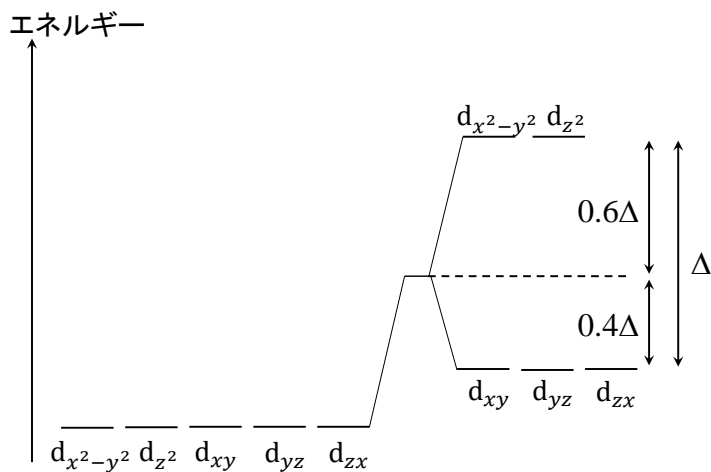


図7 六配位八面体型錯体のd軌道の分裂

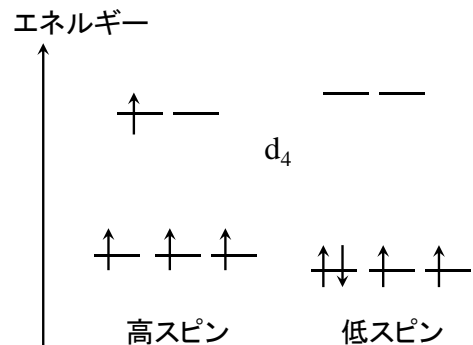


図8 電子4個の場合の入り方

このようなエネルギーの分裂によって個々の電子が受ける安定化エネルギーの総和を結晶場安定化エネルギー (Crystal Field Stabilization Energy; CFSE) という。以降では、安定化される (エネルギーが低い) 方向に正の符号をとって CFSE を表す。エネルギーの低い d 軌道に 3 個の電子が入っている場合の CFSE は **Q86**  $\Delta$  である。同様に、前述のヘキサアンミンコバルト(III)イオン  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  では、エネルギーの低い d 軌道のみに入るので、CFSE は **Q87**  $\Delta$  となる。

ところで、d 軌道に 4 個の電子が入っている場合、**図 8** のように、同じ軌道に対にならないでいる不対電子が 4 個となる高スピン型、不対電子が 2 個となる低スピン型の 2 種類が考えられる。高スピン型の CFSE は **Q88**  $\Delta$  で、低スピン型の CFSE は **Q89**  $\Delta$  である。どちらの電子配置をとるかは、配位子によって異なることがわかっており、これが同じ金属イオンからなる錯イオンでも色や磁気的な性質に違いをもたらしている。

問力 **Q86** ~ **Q89** にあてはまる数値を、以下の①~⑧の中から選び、それぞれ答えなさい。同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① 0    ② 0.4    ③ 0.6    ④ 0.8    ⑤ 1.2    ⑥ 1.6    ⑦ 1.8    ⑧ 2.4

さて、宝石や無機顔料など、遷移金属イオンが含まれる金属酸化物は、独特の色彩をもつことが知られている。例えば、赤色のルビーや緑色のエメラルドは、それぞれ無色透明の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$  の中に、少量のクロム(III)イオンを六配位八面体型構造の  $\text{CrO}_6^{9-}$  の形で含むことにより色彩を有する。このような色の原因について結晶場理論で扱おう。

$^{24}\text{Cr}$  のイオンであるクロム(III) では 3d 軌道に **Q90** 個の電子を有する。酸化物イオン  $\text{O}^{2-}$  などが八面体型で配位したクロム(III)イオンを含む錯イオンの **Q90** 個の d 電子は、エネルギーの低い軌道から順に収容されるため、 $\text{CrO}_6^{9-}$  では  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道に合計 **Q91** 個、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  軌道に合計 **Q92** 個の電子が収容される。

問キ **Q90** ~ **Q92** にあてはまる数値を答えなさい。

光を吸収したルビーの  $\text{CrO}_6^{9-}$  では、エネルギーが低い  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道から  $\Delta$  だけ高い  $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  軌道へと電子が励起して、異なる電子状態をとる (これを遷移するという)。1 個の金属イオンが光を吸収するとき、プランク定数を  $h$ 、光速を  $c$  とすると、その吸収波長  $\lambda$  (振動数  $\nu$ ) と電子遷移のエネルギー  $E$  は、次の式で関係づけられる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

太陽光など自然光は、可視領域で波長の短い紫色 (約 400 nm) から波長の長い赤色 (約 700 nm) までの幅広い波長範囲の光を含み、吸収されない光 (これを補色という) が、人間の眼に感じられる色彩となる。



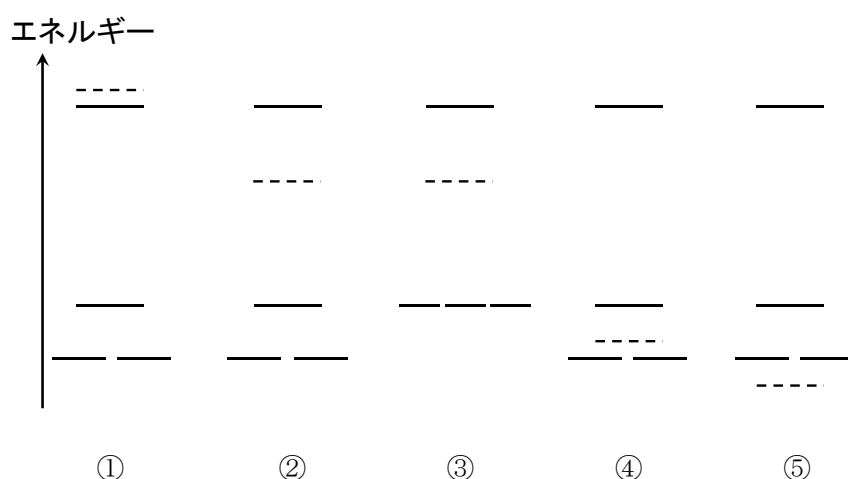
問ク ルビーは波長 550 nm の光を吸収するため、赤色に見える。d 軌道のエネルギー準位の分裂の大きさ  $\Delta$  として最も適切な値 (単位 J) を、以下の①～⑤の中から選びなさい。 **Q93**

- ①  $1.2 \times 10^{-19}$     ②  $2.4 \times 10^{-19}$     ③  $3.6 \times 10^{-19}$     ④  $4.8 \times 10^{-19}$     ⑤  $6.0 \times 10^{-19}$

結晶場分裂の様式は錯体 (錯イオン) の構造に応じて変化する。ここでは、平面四配位型構造をとる典型例のパラジウム(II)化合物を挙げる。原点のパラジウム(II)イオンに対して、x、y 座標軸上で非共有電子対をもつ配位子が接近してくるとみなすことができる。この場合に結晶場理論を適用すると、静電的な理由でエネルギーが最も高くなるのは、配位子の方向の  $d_{x^2-y^2}$  軌道となる。平面四配位型構造では、六配位八面体型構造から z 座標軸上のイオンを無限遠まで遠ざけて、z 座標軸方向を向く d 軌道のエネルギーが安定化されると考える。このとき  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道でも、z 座標軸側を向いている d 軌道は同様に安定化されると考えることができる。このようにすれば、平面四配位型での d 軌道の分裂を定性的に推測できる。 $^{28}\text{Ni}$  と同族の  $^{46}\text{Pd}$  原子の d 軌道は 10 個の電子で満たされているが、パラジウム(II)では d 軌道に **Q94** 個の電子をもつ。エネルギーの低い軌道から順に電子を入れる際、電子スピンを逆にすれば、同じ軌道に 2 個の電子を入れられるので、**Q95** つの d 軌道に 2 個の電子が対で入ることになる。しかし、平面四配位型錯体の d 軌道の分裂様式を厳密に定量的に扱うには、さらに詳しい理論が必要となる。

問ケ **Q94**、**Q95** にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

問コ 平面四配位型錯体の d 軌道の分裂様式として、適切でないものを以下の①～⑤の中から二つ選びなさい。ただし点線は  $d_{z^2}$  軌道のエネルギーを示し、他の d 軌道については、それらの名称は省略してエネルギーを実線で示してある。 **Q96** **Q97**



さて、歴史的な無機顔料であるエジプト青 ( $\text{CaCuSi}_2\text{O}_{10}$  **Q98**) やハン青 ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_{10}$  **Q99**) やハン紫 ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_{10}$  **Q100**) は、d 軌道に **Q101** 個の電子を有する銅(II)イオン ( $^{29}\text{Cu}^{2+}$ ) を含む化合物で、いずれも平面四配位型  $\text{CuO}_4^{4-}$  イオンを含むケイ酸塩である。ここで、最もエネルギーが高い d 軌道には電子が **Q102** 個入っている。

問サ **Q98**～**Q102**にあてはまる数値を答えなさい。

上記無機顔料の色の違いを考察しよう。ハン青とハン紫の色は異なる。ケイ酸塩を主要な骨格とする両者の全体の結晶構造は異なるが、いずれも色彩の原因となる平面型  $\text{CuO}_4^{6-}$  イオンを含む部分は共通している。ハン青とハン紫の平面型  $\text{CuO}_4^{6-}$  イオンの  $\text{Cu-O}$  結合距離  $R$  はそれぞれ  $0.1921 \text{ nm}$  と  $0.1945 \text{ nm}$  である。 $R$  が小さいハン青の静電反発が **ア** く、 $\Delta$  がより **イ** くなるため、 $d_{z^2}$  や  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道から  $d_{x^2-y^2}$  軌道へ電子が遷移する（以下これを  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  などと表す）ためには、波長のより **ウ** い光を吸収する必要がある。これが両者の色の違いとなっている。

色の違いは主に  $d$  軌道の分裂様式や軌道間のエネルギー差による。一般に六配位八面体型構造の場合には、 $\Delta$  と金属イオンと酸化物イオンの結合距離を  $R$  の間には、 $K$  を比例定数として、

$$\Delta = \frac{K}{R^5}$$

の関係があることが知られている。平面型  $\text{CuO}_4^{6-}$  でも  $\Delta$  と  $R$  の関係は基本的に同様に扱える。

一方、エジプト青とハン青はほぼ同じ色を示す。両者の結晶構造は同じ形であり、ともに平面型  $\text{CuO}_4^{6-}$  イオンを含む。カルシウムイオン  $\text{Ca}^{2+}$  よりバリウムイオン  $\text{Ba}^{2+}$  のイオン半径が **Q104** いという違いはあるが、両者の  $\text{Cu-O}$  結合距離  $R$  は同程度である。

問シ 空欄 **ア**～**ウ**にあてはまる最も適切なものの組み合わせを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q103**

- |   |   |
|---|---|
| ① <b>ア</b> ：大き <b>イ</b> ：大き <b>ウ</b> ：長 | ② <b>ア</b> ：大き <b>イ</b> ：小さ <b>ウ</b> ：長 |
| ③ <b>ア</b> ：大き <b>イ</b> ：大き <b>ウ</b> ：短 | ④ <b>ア</b> ：大き <b>イ</b> ：小さ <b>ウ</b> ：短 |
| ⑤ <b>ア</b> ：小さ <b>イ</b> ：大き <b>ウ</b> ：長 | ⑥ <b>ア</b> ：小さ <b>イ</b> ：小さ <b>ウ</b> ：長 |
| ⑦ <b>ア</b> ：小さ <b>イ</b> ：大き <b>ウ</b> ：短 | ⑧ <b>ア</b> ：小さ <b>イ</b> ：小さ <b>ウ</b> ：短 |

問ス **Q104**にあてはまる最も適切なものを、以下の①～②の中から一つ選びなさい。

- ①大き            ②小さ

このような電子配置が同じでも無機顔料にわずかな色調の違いが生じることがある。 $\text{CuO}_4^{6-}$  イオンの  $\text{Cu-O}$  結合距離や結晶構造だけでなく、結晶中における  $\text{CuO}_4^{6-}$  イオン周囲の電場効果に起因することが、最近の化学によって説明できるようになり、人間の目で見るとわずかな色調の変化を、化学の目で解明することができるようになった。無機化合物の化学の進展は、新しい材料作りに有効であるほか、文化財の修復やどこで作成されたかの推定など考古学の分野での活用も期待されている。



## 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： Q105 ～ Q131

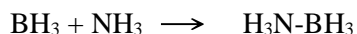
酸や塩基というと、その反応を含めて無機化学を思い浮かべる人が多いかもしれない。例えば強酸の塩化水素と強塩基の水酸化ナトリウムは典型的な無機化合物である。一方で有機化合物に分類される物質でも、酸性や塩基性を示すものは数多く知られており、しばしば、有機酸、有機塩基と呼ばれることもある。さらに有機化合物が関わる反応においても、酸-塩基反応とみなすことができるものは多い。この問題では有機化学における酸や塩基について考えてみよう。

最初に酸-塩基の概念を確立したのは、アレニウス (S. A. Arrhenius) である。彼は水溶液中において水素イオン ( $\text{H}^+$ 、プロトン。ただし水溶液中なので実際にはオキソニウムイオン、 $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を放出する物質を酸、そして水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) を放出するものを塩基と定義した。例えば塩化水素と水酸化ナトリウムをそれぞれ水に溶かすと電離によって、



となり、それぞれ  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が生じる。アレニウスの定義は水溶液中の反応に限られ、有機溶媒中のような非水系に適用することはできない。一方、塩化水素とアンモニアはベンゼン中で反応し、塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) が析出する。これもあきらかに酸-塩基の反応のように思われる。そこでブレンステッド (J. N. Brønsted) とローリー (T. M. Lowry) は、アレニウスの定義を拡張し、酸とは  $\text{H}^+$  供与できるもの、塩基とは  $\text{H}^+$  を受容できるものとした。ベンゼン中の塩化水素とアンモニアの反応においては、塩化水素が  $\text{H}^+$  を放出し、アンモニアは  $\text{H}^+$  を受け入れている。この定義の適用範囲は広く、液相のみならず気相や固相の反応までもカバーすることができる。ブレンステッドとローリーの定義では、 $\text{H}^+$  が主役であったが、さらに  $\text{H}^+$  が関わらない反応にまで拡張したのは、ルイス (G. N. Lewis) である。彼は塩基を電子対供与体、酸を電子対受容体と定義した。ルイスの酸の概念はブレンステッドとローリーのそれを包含しているが、特にブレンステッドとローリーの定義の範囲を超えたものは、ルイス酸・ルイス塩基と呼ばれる。例えば  $\text{BH}_3$  や  $\text{BF}_3$  は典型的なルイス酸である。陽イオンを生じることがなく電氣的にみて中性なこれらの化合物が酸であることに違和感を覚えるかもしれない。そこで、 $\text{BH}_3$  を例にルイス酸について考えてみよう。

$\text{BH}_3$  はアンモニアと結合して安定な付加物 (ルイスペア) を与えるが、これはルイスの定義では、酸-塩基反応になる。

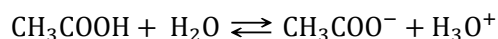


付加物 (ルイスペア)

ホウ素原子の最外殻の L 殻には 3 個の電子があり、これを三つの水素原子と共有することで分子が形成される。ホウ素原子の最外電子殻は最大で 8 個の電子を収容することができるため、更に 1 組の電子対を受け入れられる。ここにアンモニアの窒素原子の非共有電子対を受け入れることで、ホウ素原子の電子配置は希ガスのネオンと同じになり、より安定な状態になると考えられる。

なお、前述の塩化水素とアンモニアの反応をルイスの定義で解釈すると、 $H^+$  自身が酸ということになる。

酸-塩基の反応を考えると、しばしばそれぞれの強さが問題となる。それらの強さのひとつの尺度としては電離度をあげることができる。酸や塩基などの電解質を水に溶解すると、電離してイオンを生じる。このとき塩化水素のような強酸は、ほぼ完全に電離する。一方、酢酸のような弱酸には次のような平衡が存在する。



この平衡反応の平衡定数を  $K$  とすると、希薄水溶液では、 $K[H_2O]$  を  $K_a$  (酸の電離定数と呼ぶ) とし、 $[H_3O^+]$  を  $[H^+]$  と書き改めて、化学平衡の法則より以下の式が成り立つ。

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$K_a$  は、温度が一定ならば一定の値とみなせる。

弱酸の場合、電解質の電離定数の数値は非常に小さい。例えば酢酸では  $K_a = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  となり  $10^{-5}$  という因数がつく。また物質によって電離定数の値は何桁も異なる。そこで非常に広い範囲にわたる電離定数をそのまま記述するのではなく、その常用対数を用いて、

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

と表すと便利である。酢酸について計算すると、

$$pK_a = 4.8$$

となる。また定義から明らかなように、 $pK_a$  の値が小さいほど酸性が強いことになる。表 1 にいくつかのカルボン酸の  $pK_a$  値を示した。酢酸と比べると、クロロ酢酸とフルオロ酢酸は酸性が強いことがわかる。これは水素に比べて塩素やフッ素原子が電子を強く引きつける性質があるので、カルボキシアニオン ( $-COO^-$ ) の負電荷を分散させる働きがあり、結果として陰イオンの安定性が増すことになり電離がおきやすくなったと考えることができる。その効果は大きく、クロロ酢酸とフルオロ酢酸は、フッ化水素 ( $HF$ ,  $pK_a = 3.2$ ) よりも酸性が強い。ニトロ基 ( $-NO_2$ ) やシアノ基 ( $-CN$ )、アセチル基 ( $CH_3CO-$ )、水酸基 ( $-OH$ ) のついた誘導体も、酢酸に比べ酸性が強くなっていることから、これらの官能基も同様に電子を引きつける性質を持っている。このような官能基は電子求引性置換基と呼ばれる。一方、プロピオン酸 ( $CH_3CH_2COOH$ ) の  $pK_a$  は酢酸に比べてわずかに大きい。ここでは先の電子求引性置換基の場合と逆の作用が働いていると思われる。す

表 1 様々なカルボン酸の  $pK_a$

カルボン酸	$pK_a$	カルボン酸	$pK_a$	カルボン酸	$pK_a$
$CH_3COOH$	4.8	$NCCH_2COOH$	2.4	$CH_3COCH_2COOH$	3.6
$ClCH_2COOH$	2.9	$O_2NCH_2COOH$	1.7	$ICH_2COOH$	3.1
$FCH_2COOH$	2.7	$CH_3CH_2COOH$	4.9	$HOCH_2COOH$	3.1

なわち、水素がメチル基に置き換わることで、電子が供与され、陰イオンが不安定化するため電離がおきにくくなっていると考えられる。電子を供与できる性質を持っている官能基は電子供与性置換基と呼ばれる。メチル基のようなアルキル基は代表的な電子供与性置換基である。

**問ア** ここまでの説明と表 1 のデータをふまえて、以下の①～④の中から正しいものを一つ選びなさい。 **Q105**

- ① ギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) は酢酸より強い酸である。
- ②  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  は酢酸より強い酸である。
- ③  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$  は酢酸より弱い酸である。
- ④  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$  は  $\text{FCH}_2\text{COOH}$  より強い酸である。

これまでの議論から、カルボン酸の強さは、その構造中に存在する置換基の電子的影響に大きく左右されることが理解できたと思う。次に、有機化合物が関わる酸-塩基反応において、置換基が反応性や選択性にどのような影響を与えるか見てみよう。

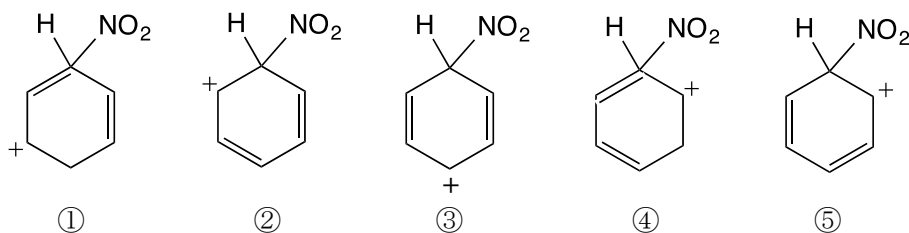
ルイスの定義によれば非常に広範囲な反応を酸-塩基反応とみなすことができるが、次に示すベンゼンの置換反応もその一例である。ベンゼンは求電子剤と呼ばれる電子を受け取りやすい試剤と反応すると、水素との置換が比較的容易におこる。この反応は求電子置換反応と呼ばれる。例えば、ベンゼンのニトロ化反応を考えてみよう。濃硝酸と濃硫酸を混合すると、ニトロニウムイオンと呼ばれる陽イオン ( $\text{NO}_2^+$ ) が系中で発生し、これが求電子剤として働く。ニトロニウムイオンはベンゼン環の  $\pi$  電子から電子対を受け取り、炭素-窒素結合が形成され中間体の **a** 炭素陽イオン I が生じる。続いて **I** から  $\text{H}^+$  が放出されニトロベンゼンが生成する。すなわち、この反応では求電子剤 (ニトロニウムイオン) がルイス酸で、ベンゼンがルイス塩基ということになる。

**問イ** 以下の文①～⑧はベンゼンの性質を表している。正しくないものを二つ選びなさい。

**Q106** **Q107**

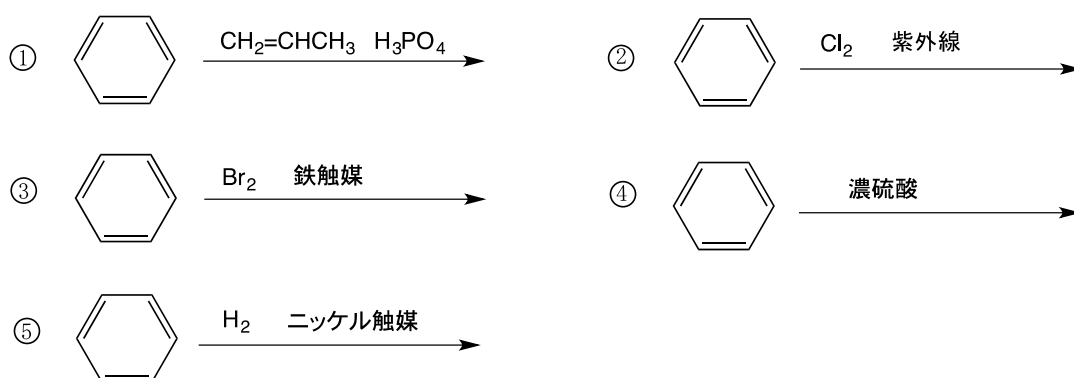
- ① 発がん性が高く有毒である。
- ② 塩化ナトリウムが溶けにくい。
- ③ 空気中では不完全燃焼して多量のススを発生する。
- ④ 6 個の  $\pi$  電子が非局在化している。
- ⑤ すべての炭素原子と水素原子が同一平面上にある。
- ⑥ 鎖式飽和脂肪族炭化水素に比べて水素の含有率が高い。
- ⑦ すべての炭素—炭素結合は同じ長さである。
- ⑧ 融点はトルエンよりも低い。

問ウ 下線部 a に関して、次の①～⑤の中から炭素陽イオン I の構造式をあらわしていないものを二つ選びなさい。 Q108 Q109



問エ 次の①～⑤の反応で求電子剤が発生していると思われるものを三つ選びなさい。

Q110 Q111 Q112



ベンゼンでは、どの水素原子 1 個を求電子剤によって置換反応しても生成物は 1 種類（一置換体）である。この置換基を  $-G$  と表すと、一置換体  $C_6H_5-G$  に求電子剤による置換反応をさらに行う場合、すでに存在している置換基  $-G$  はベンゼン環に対して以下の二つの効果を示す。

- 1) 置換基  $-G$  はベンゼン環の反応性に影響を及ぼし、あるものはベンゼンよりも反応速度を速め（反応性を上げる）、逆にあるものはこれを遅くする（反応性を下げる）。
  - 反応性を上げる置換基・・・ $-NH_2$ 、 $-CH_3$ 、 $-OH$ 、 $-OCH_3$  など
  - 反応性を下げる置換基・・・ $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$  など
- 2) 置換基  $-G$  は次に入る置換基の位置を決定する。これを置換基  $-G$  の配向性と呼ぶ。

前述したように、求電子剤をルイス酸、ベンゼンをルイス塩基と見なすとベンゼン環が電子対を与えやすいとき、すなわちベンゼン環の電子密度が大きくなると反応性が高くなり、逆にこれが小さくなると反応性は低下すると考えられる。フッ素や塩素は水素に比べて電気陰性度が大きいので、反応性を下げる置換基として働くことは理解できる。一方、酸素は電気陰性度が比較的大きいにも関わらずこれを介して結合している置換基が反応性を上げる方に分類されている。すなわち、電気陰性度によってすべてが説明できるわけではない。酸素の場合は、酸素原子の非共有電子対がベンゼン環に流れ込むことで電子が豊富になると考える。アミノ基 ( $-NH_2$ ) も同様である。アンモニアが塩基として働くことからわかるように窒素原子は非共有電子対を供与する能力が高いので反応性を上げる度合いが大きい。一方、ニトロ基 ( $-NO_2$ ) が真逆の性質を示すの

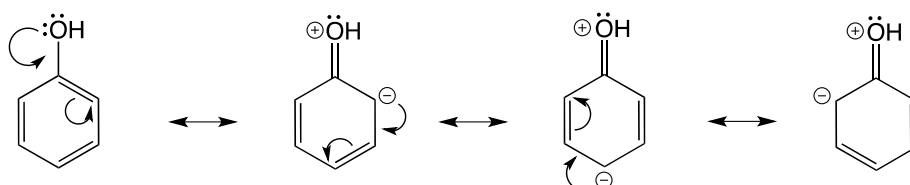
は窒素原子に電気陰性度の大きな酸素原子が二つ結合しているため、電子求引性の方が顕著となり、反応性を下げていると理解できる。

**問才** 以下の①～⑥の置換基で反応性を下げるものを四つ選びなさい。

**Q113** **Q114** **Q115** **Q116**

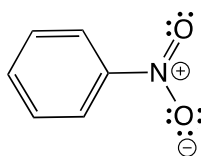
①  $-\text{NH}_3^+$  ②  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ③  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ④  $-\text{SO}_3\text{H}$  ⑤  $-\text{CF}_3$  ⑥  $-\text{CN}$

続いて置換基 **-G** の配向性について、フェノールと求電子剤の反応を例に考えてみる。



フェノールの酸素原子の非共有電子対は、上の式のようにベンゼン環のπ電子系とつながって非局在化でき、これが系の安定化に重要な役割を果たしている。これを共鳴安定化と呼ぶ。ニトロニウムイオンがフェノールと反応して置換がおこる場合、ヒドロキシ基の **Q117** 位および **Q118** 位に置換がおこるときは、**問ウ** で考えたような反応中間体中の正電荷を打ち消す共鳴構造が可能で、これは中間体の安定化に大きく寄与する。一方、**Q119** 位の置換では、このような効果は期待できない。実際、この反応は **Q117** 位および **Q118** 位で優先的に起こる。**Q117** 位および **Q118** 位がすべてニトロ化された生成物は **Q120** と呼ばれ、爆薬の原料として使用されていた。さらにフェノールを水酸化ナトリウムで処理して得られるナトリウムフェノキシドは、負電荷をベンゼン環に供給しやすくなるためフェノールよりも反応性が高くなり、求電子剤としては活性が低い二酸化炭素と **Q117** 位で反応する。この生成物を希硫酸で処理したものは **Q121** と呼ばれ、消炎鎮痛剤の原料として利用される。

次にニトロ基により反応性が低下することについて考えてみる。



共鳴構造式を検討すると、**Q117** 位および **Q118** 位に正電荷が生じる共鳴構造が可能であり、ここへの置換がおきにくいことがわかる。すなわち、**Q119** 位での反応が優先的に起こる。

続いて置換基の及ぼす反応性と配向性の関係について考えてみる。これまでの議論から、反応性を上げる置換基は **Q117** - **Q118** 配向性で、反応性を下げる置換基は **Q119** 配向性を示すことが予想される。この傾向はおおむねあっているのだが例外もある。それはフッ素と塩素である。これらは反応性を下げる置換基として働くが、一方でベンゼン環に結合したこれら原子の周りには **Q122** 組の非共有電子対があり、これが流れ込むことによって、**Q117** 位および **Q118** 位への求電子剤の攻撃がおきやすくなっている。



**問カ** 空欄 **Q117** ~ **Q119** に当てはまる語句を、以下の①~③の中からそれぞれ選びなさい。  
ただし、同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① オルト    ② メタ    ③ パラ

**問キ** 空欄 **Q120**、**Q121** に当てはまる化合物名を、以下の①~④の中からそれぞれ選びなさい。

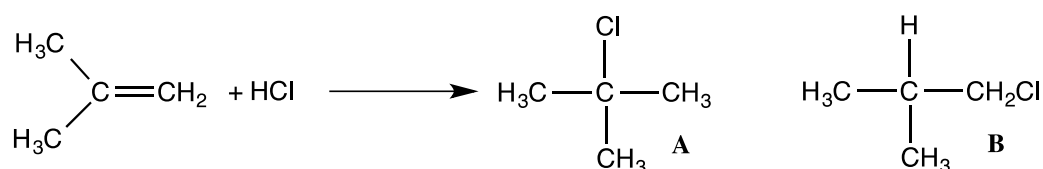
- ① サリチル酸    ② フタル酸    ③ ピクリン酸    ④ 安息香酸

**問ク** 空欄 **Q122** に当てはまるもっとも適切な数値を答えなさい。

ベンゼンと同じようにアルケンも塩基とみなすことができる。電子対の授受という観点から、ハロゲン化水素 (HX) の付加反応は、酸-塩基反応といえる。ベンゼンの置換反応では、置換基が生成物の選択性に影響を与えることを論じた。同じようなことがアルケンの反応においても起こる。次にこの付加反応における生成物の選択性について、置換基の電子的影響を考えてみよう。

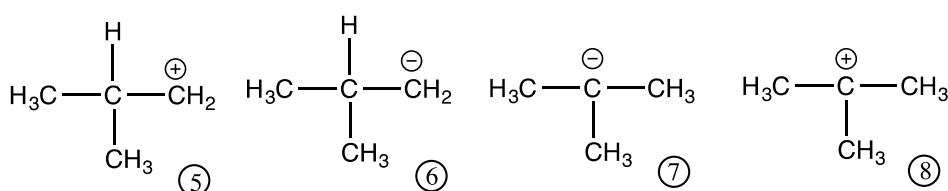
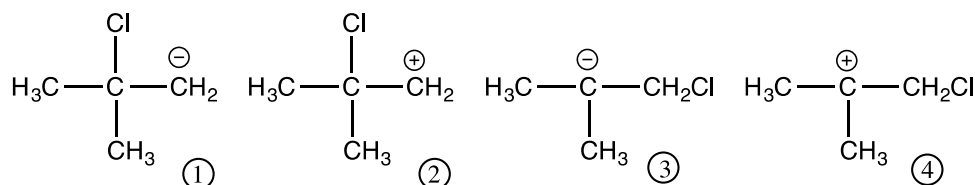
2-メチルプロペンと塩化水素の反応では、2種類の生成物が期待できるが、実際に得られるのは **A** のみである。このような位置選択性は他の非対称アルケンでも観察され、最初に報告した化学者にちなんで、マルコフニコフ (V. V. Markovnikov) 則と呼ばれる。このような位置選択性が現れる理由は、アルキル基の電子的影響を考え、より安定な中間体を経由して反応が進行すると考えれば理解できる。

**問ケ** 次の反応の生成物として **A** と **B** を与える中間体として適切なものを①~⑧からそれぞれ選びなさい。

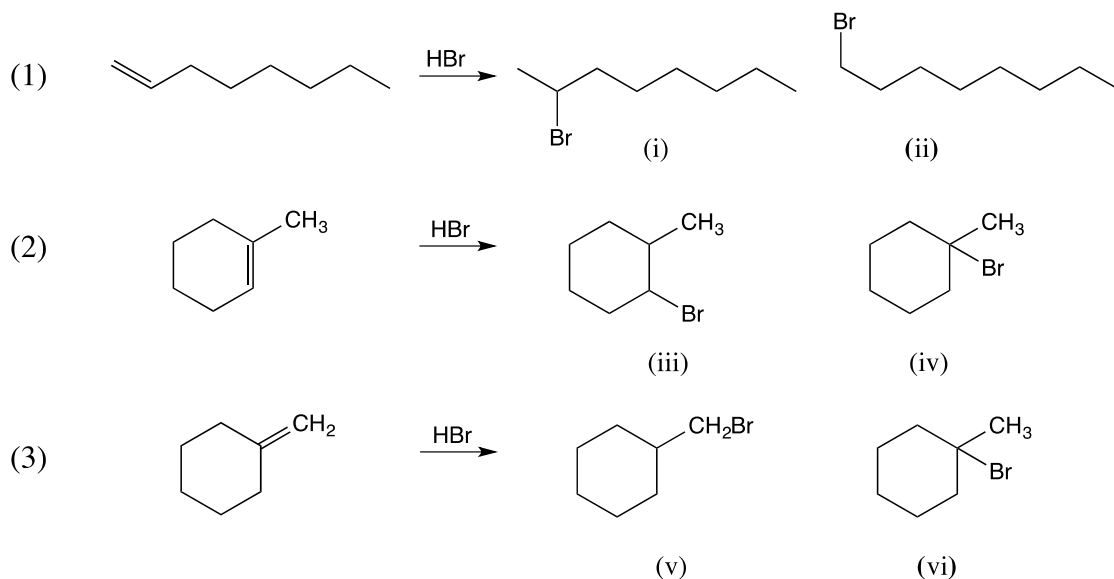


**A** : **Q123**

**B** : **Q124**



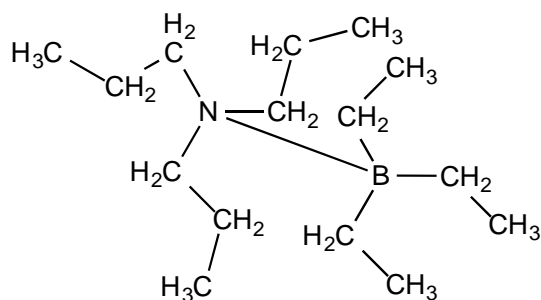
問コ 同じような選択性は、HBr の付加反応でも見られる。以下の(1)~(3)の反応の主生成物の組み合わせとして最適なものを、①~⑧の中から選びなさい。 **Q125**



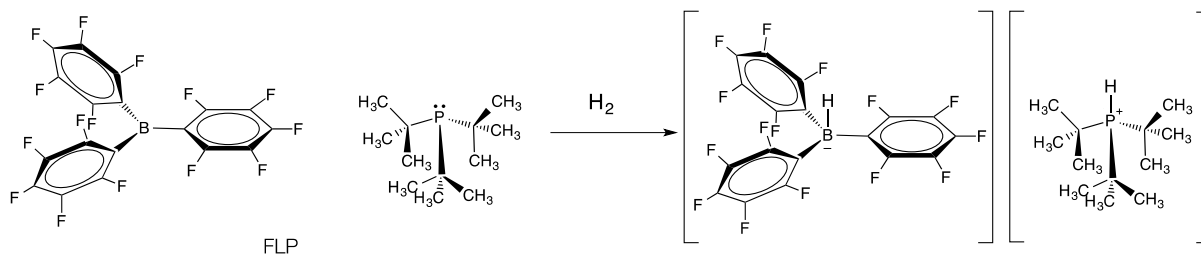
- ① (i), (iii), (v)      ② (i), (iii), (vi)      ③ (i), (iv), (v)      ④ (i), (iv), (vi)  
 ⑤ (ii), (iii), (v)      ⑥ (ii), (iii), (vi)      ⑦ (ii), (iv), (v)      ⑧ (ii), (iv), (vi)

塩化水素を水酸化ナトリウムで中和すれば、中性の塩化ナトリウムと水が生成することから推察されるように、酸と塩基の反応は、反応活性が乏しい安定な物質を与える印象がある。ところがルイス酸と塩基の組み合わせでは、反応する前よりもはるかに活性の高い物質が生成する場合がある。最後にそのような例について勉強しよう。

先に示したルイスペアのアンモニアボラン ( $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ ) は、常温常圧で安定な固体であり水素含有率が高いことから燃料電池車の水素の保存媒体としての利用が研究されている。ところでアンモニアボランの水素をアルキル基で置き換えると、ルイスペアの安定度は変わってくる。例えば、トリプロピルアミンとトリエチルボランのルイスペアでは、それぞれのアルキル基がかなりの空間的な体積を占めることから立体的な反発が生じ(下図)、安定性が低下する。この現象は“前面ひずみ”と呼ばれている。



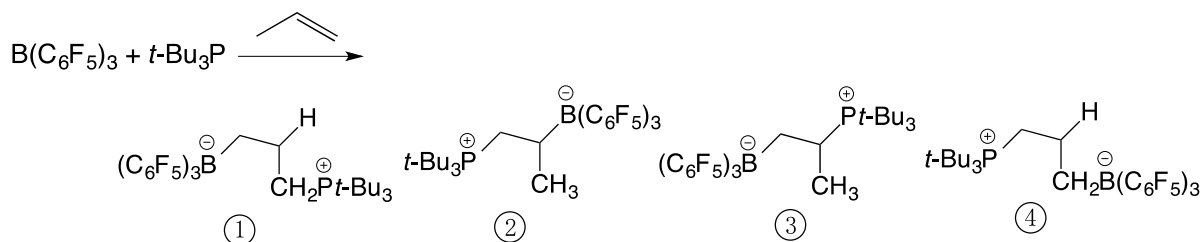
最も極端な例は、ステファン (D. W. Stephan) によって開発された  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  と  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$  の組み合わせである。



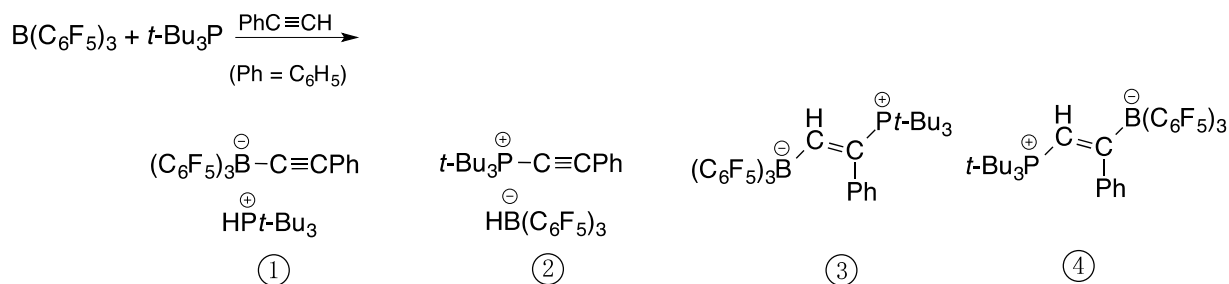
リンは周期表では、窒素のすぐ下にあり窒素と同じく供与できる電子対が1組あるのでルイス塩基として働く。また $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ -基は、電子供与性置換基なので塩基性は強い。一方、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ のペンタフルオロフェニル基は、強い電子求引性置換基であり、酸性を強める。そこでこれらがルイスペアを作ろうとする傾向は非常に大きい。しかし、 $(\text{C}_6\text{F}_5)$ -基と $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ -基の立体的な反発が非常に大きいためアンモニアボランのような付加物を作ることはできない。そこで“本当はくっつきたいのにくっつけない”ということから、“欲求不満なルイスペア”(Frustrated Lewis pair, FLP)と呼ばれる。FLPは大変高活性で、本来は中性で安定な水素分子を活性化して、酸( $\text{H}^+$ )と塩基( $\text{H}^-$ )に分解し、 $\text{H}^+$ は塩基のリンと、そして $\text{H}^-$ は酸のホウ素と結合したイオンペアを与える。このイオンペアは安定で、 $100^\circ\text{C}$ に加熱しても水素を放出することはない。

**問サ** FLPは他にも様々な物質と反応する。次の反応で主生成物と予想されるものを選択肢から一つ選びなさい。なお、以下の構造式中の *t*-Bu は $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$ -基を表す。

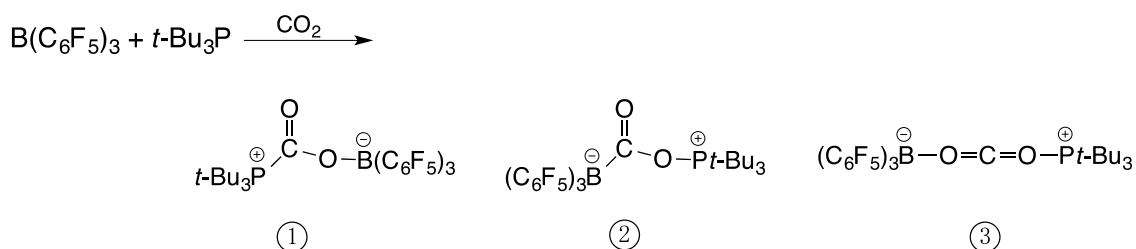
**Q126** : 付加反応がおきる場合。

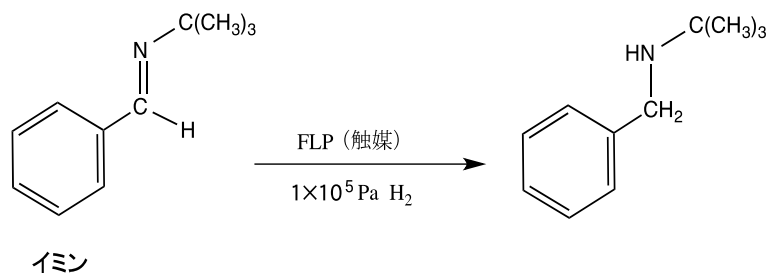


**Q127** : C-H 結合が活性化されて切断される場合。



**Q128** : 付加反応がおきる場合。

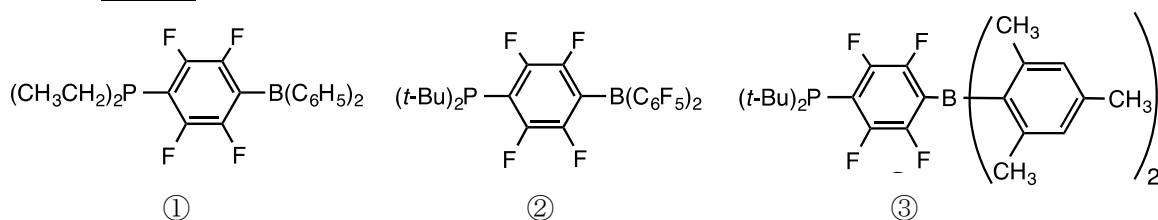




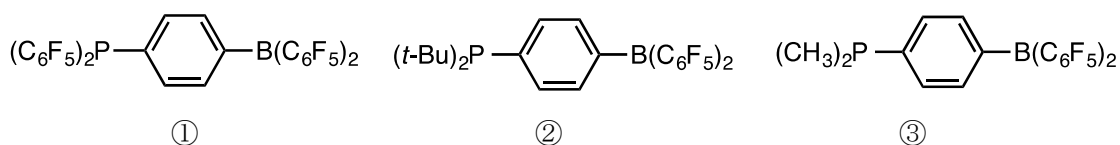
ステファンは、さらに同一分子内に、c.ルイス酸の部位と塩基部位を併せ持つ FLP を設計した。この FLP は、イミンの水素化触媒として働くことが見いだされた。イミンの触媒的な水素還元反応は、これまで白金などの遷移金属を利用して行われてきた。この新規な FLP を利用する手法は、いわばメタルフリーな触媒反応として注目を集め、現在活発に研究されている。

**問シ** 下線部 c に関して、以下の (A) ~ (C) のグループ中で、このような FLP になることが最も強く予想される化合物を、それぞれ一つ選びなさい。ただし、いずれも FLP を形成しないと考えられる場合は⓪をマークしなさい。

(A) : **Q129**



(B) : **Q130**



(C) : **Q131**

