

強者の戦略

研伸館・化学科の古谷勇馬です。先週の森上総先生からの問題はいかがだったでしょうか。それでは、解答および解説です。

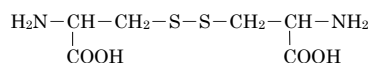
【解答および解説】

問1

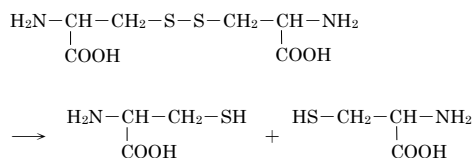
ア 爪 イ 還元 ウ 酸化
エ ジスルフィド結合 オ システイン
カ 硫黄 キ 加熱 ク エポナイト

最初からかなり難しい問題で、受験生を怯ませるには最適の問題ではないでしょうか。知識問題なので知らないと手も足も出ない問題で、アはなかなか答えられないのではないかと思います。しかし、問題が解けなくても、冷静に後の問題を解いていくということも実力の一つですよ。実際、後の問題はそこまで難しくはないですから。

毛髪や爪はケラチンというタンパク質から構成されており、このケラチンにはシスチンが豊富に含まれています。シスチンは2分子のシステインからなるアミノ酸で、次のような構造をしています。



毛髪を還元剤で処理すると、シスチンのジスルフィド結合が還元され、チオール基になります(チオール基は知識として特に覚えておく必要はありません)。



硫黄原子の酸化数が減少し(-1 → -2)、還元されていることが分かるでしょう。

これにより毛髪は軟化し、自由に形を整えやすくなります。

チオール基は還元性が強く、酸化剤により再び

ジスルフィド結合が形成されます。還元処理した毛髪を好きな形に整えて、酸化剤を処理することでその形が維持できます。これがパーマの原理です。

なお、チオール基をもつ化合物は体内でも還元剤としてはたらき、活性酸素の除去に寄与していることが知られています。京大でも出題されたグルタチオンはその一つですね。

ジスルフィド結合はゴムにも見られます。天然ゴムはイソプレンが付加重合したポリイソプレンからなりますが、ポリイソプレン鎖の間にはファンデルワールス力しかはたらいていないので、弾性が弱く、ゴムとしては使いものになりません。そこで、硫黄を加えて加熱処理(加硫)すると、ポリイソプレン鎖の間に硫黄の架橋構造(ジスルフィド結合)が形成され、物理的強度や弾性が増します。加硫による物理的強度や弾性の向上については説明できるようにしておきましょう。

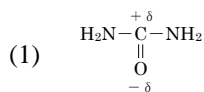
多量の硫黄で加硫を行うと、弾性が失われ、エポナイトという樹脂状の物質になります。

問2 共有結合間に生じる極性が打ち消されないから。

「極性が生じる」だけですと、字数が若干足りませんし、無極性分子である二酸化炭素の炭素原子と酸素原子の共有結合に極性があることを考えると、不十分なのではと思います。二酸化炭素は直線形なので、共有結合の極性が打ち消し合うのでしたね。水分子は折れ線形なので、共有結合の極性は互いに打ち消し合いません。尿素も構造を考えると、明らかに極性は打ち消し合いませんよ。

強者の戦略

問3



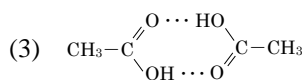
(2) ウ>イ>ア>エ

これは簡単でしょう。電気陰性度の差が大きいほど、極性が大きくなります。

問4

(1) 水素結合

(2) イ、ウ



親水性が失われ、疎水性をもつようになる。

水素結合に関する総合的な知識が問われています。なお、本文では尿素とオクタンについて述べられていますが、オクタンは無極性分子ですし、水素原子と結合しているのは炭素原子ですから、本文にある通り、オクタンと尿素が水素結合をすることは考えられないでしょう。

ちなみに、尿素と有機化合物の複合体の形成は選択的に起こります。すなわち、鎖状で、かつ分枝が少ない有機化合物と複合体を形成しやすいのです。尿素分子が水素結合により螺旋状に連なり、六角柱状の構造をとります。この柱の内部は空洞になっていて、直鎖炭化水素の分子が入れるだけの広さになっているので、直鎖炭化水素が選択的にこの中に取り込まれるのです。この性質は身近にはほとんど応用されていませんが、例えば、空気中のエアロゾル中に含まれるアルカンを、尿素と複合体を形成することで精製し、アルカンの水素の同位体比を解析するなど、研究分野では利用されているようです。

問5 定比例の法則

倍数比例の法則と混同しないようにしましょう。倍数比例の法則は例えば一酸化炭素と二酸化炭素など2種類の元素からなる複数の化合物において、一定質量の一方の元素に結びついている他方の元素の質量比が一定になるという法則で、定比例の法則は、単一の化合物における元素の組成比が一定であるという法則です。尿素とオクタンの複合体という、単一の化合物における元素の組成比について述べられているので、ここは定比例の法則が正解です。

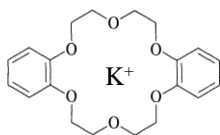
問6 ファンデルワールス力

オクタン、ヨウ素がそれぞれ無極性分子であり、極性による引力は生じないことが分かるので、ファンデルワールス力が正解となります。

ところで、問題文にもあるように、デンプンのらせん構造にヨウ素分子が入り込むことにより、色を呈します。これがヨウ素デンプン反応です。ちなみに、デンプンには直鎖状の螺旋構造をもつアミロースと、分枝状の螺旋構造をもつアミロペクチンに分かれますが、アミロースはヨウ素デンプン反応により青色を呈するのに対し、アミロペクチンは赤紫色を呈します。アミロペクチンは分枝している部分においては、螺旋構造を形成しないため、螺旋構造はアミロースよりも短くなります。そのため、螺旋構造に取り込まれるヨウ素分子の数はアミロペクチンではアミロースよりも少なくなり、これがアミロースとアミロペクチンでヨウ素デンプン反応の色が異なる原因となります。

強者の戦略

問7 下図



「色の原因となるもう一つのイオン」が過マンガン酸イオンなので、クラウンエーテルに取り込まれるのはカリウムイオンであることが分かりますし、イオンの大きさを考えても、小さいカリウムイオンの方がクラウンエーテルに取り込まれることは推察できるかと思います。クラウンエーテル中の酸素原子には非共有電子対があるため、環内には陽イオンが取り込まれる、という考え方ができれば素敵ですね。

クラウンエーテルは 1967 年、Du Pont 社の Charles Pedersen によって発見されました。しかし、彼は初めからクラウンエーテルを合成しようとしていたわけではありませんでした。たまたまできた副産物を調べることにより、クラウンエーテルの発見につながったのです（研究の世界で、本来の目的とは異なる結果や、実験の失敗から大発見に繋がるということは結構よくあります。これから研究に関わる皆様にはこのことを頭の片隅においていただきたいと思います）。彼はこの発見で後にノーベル化学賞を受賞しています。ちなみに、博士号を取得していないノーベル化学賞受賞者は彼が世界で初めてです（ちなみに 2 番目は島津製作所の田中耕一さんです）。

クラウンエーテルには様々な種類があり、それぞれ穴の大きさが違うために選択的に取り込むイオンが異なります。さらに、様々な化学修飾により、選択性を変えたり、光刺激をスイッチとして取り込むか否かを調節したりすることも可能になっています。

問題文にもあるように、クラウンエーテルによりイオンを有機溶媒に溶解させることができるの

で、クラウンエーテルは有機化合物の合成に応用されています。その他に、イオンの分離などにも用いられています。

問8

- (1) 配位結合
- (2) テトラアンミン銅(II)イオンはアンモニアや銅(II)イオンにはないような新しい機能を有していないから。

問題文の最後に述べられている超分子の定義を読みとることがポイントです。「分子ではない銅(II)イオンを含むから」とするのはクラウンエーテルが超分子とされていることを考えると適切ではないと思われます。

この問題を初めて見たとき、知識偏重の問題で、入試としてはどうなのかなと思いましたが、文章が非常に面白く、知的好奇心を強く刺激させられました。入試問題の文章は知識がコンパクトに整理されているものや、「論理的にこういう結論が導かれるのか！」あるいは「こういう化学現象があったのか！」と、読み物として面白いものが多いです。強者たるもの、問題を解くだけでなく、問題を楽しむ姿勢も忘れないで欲しいものです。

もうすぐ夏です。皆さんはどのような夏休みを過ごしますか？やらねばならないことはちゃんとやり、やりたいこともちゃんとやる。悔いのない夏休みにしていただきたいと思います。そのためには夏休みに入る前に、何をやるべきかを残らず洗い出して計画を立てることが必要ですよ！

【参考文献】

尿素付加化合物生成による直鎖炭化水素の分離
北海道大学工学部研究報告(40)125-137.

<http://www.org-chem.org/yuuki/crown/crown.html>

<http://www.chem-station.com/yukitopics/crown.htm>