

強者の戦略

研伸館化学科, 森 上総です。2014 年度の, 強者の戦略のウェブサイト, 化学の1発目です。とはいえ, もう日差しはすっかり夏のようで「新年度がんばるぞー」というのは雰囲気にいささかそぐわないかもしれません。が, 恥ずかしげもなく, 声高に叫びます。本年度も担当は森と古谷先生の2名体勢ですが, 2人とも面白い問題をお届けできるように尽力しますので, 今年度もよろしくお願い致します!

さて, 毎年同じことを繰り返していても面白くないので, 今年は試みに全問題を「森・古谷コラボレーション」で行い, レボリューションを起こします。具体的には, 森が選んだ問題を古谷先生が解説したり, 逆があったり, 2人で選んだ問題を2人で「ああでもない, こうでもない」と議論しあったりします。そんなことを試していく中で, ヒョんなことから何か面白い化学反応が起こらないかなー, という魂胆です。(けどもしかしたら意に反して活性化エネルギーが大きいかも知れません。笑)

では, 本題に入ります。今回の問題は 2004 年の東京海洋大学の問題です。超分子や, その具体例のらせん状尿素など, 目新しい話題が満載であり, 森が選びました。この問題を古谷先生が来週解説してくださいます。みなさんも, 来週までに一通り目を通しておいってください。高分子化合物の知識が必要となる問題なので, 未習であるなら参考書とニラメッコしながら解くのが良いのではないのでしょうか。

【問題】

次の文を読み, 問1から問8に答えよ。

これまでの化学を共有結合やイオン結合を中心とした分子化学とするならば, 21 世紀は分子の集合体を示す新たな機能に着目した超分子化学の時代といわれる。身近な物質を例にして, 超分子の一端を理解してみよう。

水は, 分子内に電気的な偏りをもつため, 極性分子と呼ばれる。水分子の間に働く力はカルボン酸が環状に2量体を形成するときにも現れ, このときこの2量体の沸点は単量体と同程度の相対モル質量(分子量)をもつアルコールよりも高くなる。この2量体を形成する力は高分子においても重要である。たとえば、タンパク質の立体構造の形成やナイロン繊維の高い引っぱり強度はこの力が関係している。

尿素分子は, 一つのカルボニル基と二つのアミノ基をもつため, 水分子の場合と、同じ理由で、極性分子となる。尿素はもともと分子同士の弱い相互作用をもつ化合物であるが, 尿素水溶液に直鎖状飽和炭化水素のオクタンが共存すると, 図1(a)に示すような, 安定な六角柱状の集合体を作るように分子同士が相互作用することが分かった。この集合体はオクタンを心棒として尿素分子が互いに分子間に働く力によってつながりながら, ラセン状に巻いており, 直径約 0.5nm の空洞になったものが集っている(図1(b))。

尿素はオクタンが存在しなければラセンを巻くことはない。オクタンは C_8 の飽和炭化水素であるから, 疎水的性質を示す。オクタンと尿素の相互作用は, 4 尿素が互いにつながるときと同じ種類の力によるとは考えにくい。また, オクタンはそれぞれの六角柱の中に取り込まれてはいるが, 5 尿素とオクタンの数が簡単な整数比にならないため, この集合体は厳密な化学組成をもたない。

尿素とオクタンの関係に似たようなことは, デンプンとヨウ素にも見られる。水溶液中のデンプンは, ヨウ素分子があるとヨウ素分子を芯にしてラセンを巻いて安定化し, このとき特有の色の変化が生じる。6 この色は, 加熱すると退色し, 冷却すると再び現れる。この現象は, 尿素とオクタンによる結晶が加動により尿素とオクタンに戻る現象と類似している。ヨウ素分子は極性をもたないので, デンプンのラセン中にあるヨウ素分子を安定化させる力は下線部4の力とは異なる。

強者の戦略

ところで、ヨウ素はハロゲンの一つであるが、デンプンはヨウ素以外のハロゲンと下線部6の反応を起こさないで、デンプンが他のハロゲンからヨウ素を認識し、分離できることになる。分子によるこのような選択的分子認識は、図2のクラウンエーテル(ジベンゾ-18-クラウン-6)という化合物にもみられる。クラウンエーテルはベンゼンに溶けるが、クラウンエーテルをベンゼンと共に、ベンゼンに溶けないはずの過マンガン酸カリウム水溶液と混合すると、ベンゼン層に色が着く。これは、クラウンエーテルが、過マンガン酸カリウムから生じた一方のイオンを取り込み、色の原因となるもう一方のイオンと共にベンゼンに溶解するからである。クラウンエーテルの環のサイズを変えればサイズの違うイオンの選択的認識が可能になる。

超分子とは、幾つかの分子同士が弱い相互作用によって安定に集ったもので、選択性に基づく分子認識や捕獲、他の分子の変化を促進する酵素的性質、あるいはある物質を取り込んで保護するなど、もとの分子にみられない新たな機能を有したものといえることができる。尿素やデンプンあるいはクラウンエーテルは、このような意味で最も簡単な超分子となりうる物質の例である。

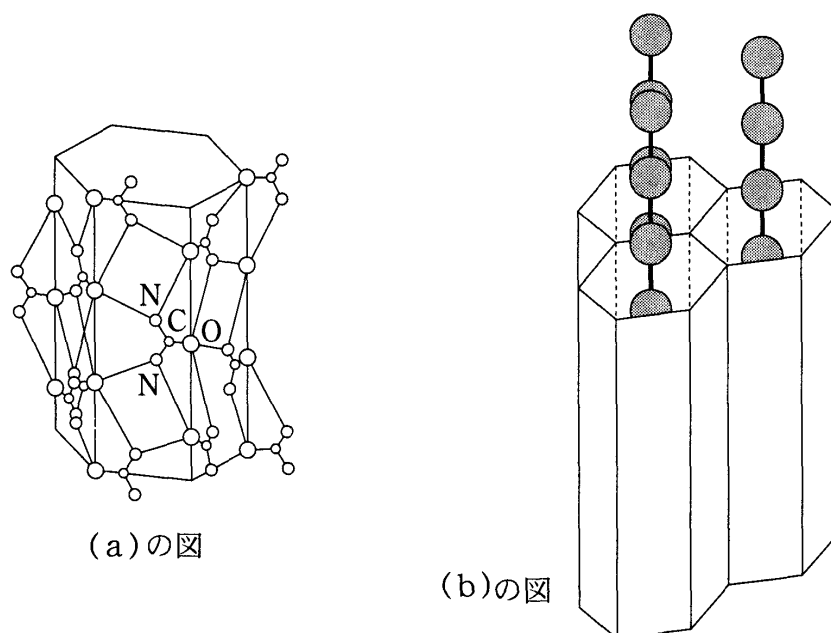


図1 尿素の集合体の構造模式図

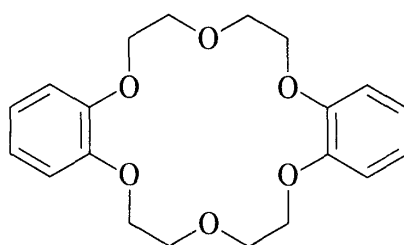


図2 ジベンゾ-18-クラウン-6の構造

強者の戦略

問1 下線部1において、タンパク質が立体構造を形成するとき、共有結合が関係することもある。次の文の「ア」から「ク」に適切な言葉または化学結合を入れよ。

タンパク質が立体構造を形成する結合の一つは、身近には美容・理容におけるパーマにも利用されている。この結合をするアミノ酸は、毛髪や「ア」に多く、毛髪を「イ」剤で処理して、軟化させたのち形を整え、「イ」剤を洗い流して乾燥すると「ウ」されて再びもとの結合が形成される。ここで利用された結合は「エ」であり、この結合をするアミノ酸には「オ」がある。

一方、「エ」結合はゴムにも見られ、ゴムの弾力性改善と化学的安定性を改善することに利用されている。生ゴムを乾留すると、イソプレンが得られる。この重合体のポリイソプレンに「カ」を加えて「キ」処理すると、線状のポリイソプレン分子が網目構造になるのでゴム分子の強度が増し、石油等の有機溶媒にも難溶となり化学的安定性も改善される。生ゴム中の「カ」の割合を高めると、「ク」と呼ばれる硬い物質となる。

問2 下線部2の理由について 25 文字以内で説明せよ。

問3 下線部3について、次の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 下線部3について、尿素分子の構造を示し、解答欄の HCl の例にならって尿素分子中のカルボニル基の分極の様子を併せて示せ。
- (2) 次のアからエの結合を、極性の大きいものから順に並べよ。

ア C—H イ N—H ウ O—H エ H—H

問4 下線部4について、次の(1)から(3)に答えよ。

- (1) 尿素分子間に働く力の具体的な名称を答えよ。
- (2) 問3(2)のアからエのうち、下線部4の尿素分子間に形成される結合と同じ結合を形成できるものを全て答えよ。
- (3) 酢酸が2量体を形成すると性質の変化が生じる。この2量体の構造を示し、この性質の変化を説明せよ。なお、分子間に働く力を破線で示せ。

問5 下線部5に関係する原子説に結びつく化学法則名を答えよ。

問6 下線部6の現象において、尿素とオクタンあるいはデンプンとヨウ素の間に働く力は何か。

問7 下線部7について、クラウンエーテルに取り込まれるイオンは何か。クラウンエーテルの化学構造から判断して、クラウンエーテルに取り込まれたときのそのイオンの位置をイオン式を用いて解答欄に図示せよ。

問8 銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液にアンモニア水を過剰に加えると、深青色のテトラアンミン銅(Ⅱ)イオンが生じる。この原理を使えば、金属イオンの検出と分離ができる。

- (1) このとき銅(Ⅱ)イオンとアンモニアの間に形成される結合名は何か。
- (2) テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを超分子と呼ばない理由を答えよ。