

まえがき

こんにちは。化学の散歩路へようこそ。化学研究部部長の斎藤と申します。今回の 79 回文化祭「weave」では、コロナ禍による影響はほぼ完全になくなり、部員たちも部誌や化学マジックに全力を注いでいます。そして今回の部誌でもその成果はいかんとなく発揮されています。

化学研究部では実験室に NMR や分光計、ドラフトなどを備え、より整った研究環境を目指しています。部員はこれらを有意義に利用して、それぞれが興味を持った分野の実験・研究を積極的に行っています。また、競技化学の分野でも毎年国際化学オリンピックを目指して、多くの部員が勉強に励んでいます。定期的の下級生へ講義を行うことで技術やノウハウ、知識などは脈々と受け継がれています。

さて、この部誌は「散歩道」と題する通り、日頃化学について勉強、研究を行っている部員が、ふと興味が湧いた事柄に立ち寄り、学んだことが書かれています。その興味、関心の対象は部員によって様々であり、手にとっていただいた皆様が惹かれる化学の分野もきっとあるはずです。化学をほとんど知らない方でも楽しめる内容になっている記事も多く、楽しんで読んでいただけたと思います。記事を通して部員の伝えたい化学の面白さが皆様に伝われば幸いです。それでは「化学の散歩道 48」をお楽しみください。

高校 3 年 斎藤 健太

目次

まえがき	1
1. 蓄電池について	3
高1 大谷 直輝	
2. pH 指示薬に使われている色素	6
高1 熊谷 太雅	
3. カフェインの分離・定性分析	11
高1 林 文哉	
4. 石炭液化法の歴史	19
高1 佐伯 朋弥	
5. 入浴剤って何の色	23
高1 増田 陽友	
6. “世界最小の立方体”について	29
高2 亀山 凜誠	
7. ビタミン C 含有量を調べる～酸化還元～	38
高2 鈴木 友耀	
8. ヒ素の歴史と利用法	40
高2 瀧内 亮	
9. 「反応するって何だろう」を多角的に考える	44
高3 中尾 仁	
10. Hückel 法で分子軌道を求めてみよう	56
高3 斎藤 健太	
あとがき	71

蓄電池について

高1 大谷 直輝

1 はじめに

近年太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーの導入が推進されており、それに伴って蓄電池のニーズが高まっています。再生可能エネルギーは天候や時間帯によって発電量が変化するので従来の発電方法に比べて不安定な電源です。この課題を解決するために蓄電池との連携が必要といえるでしょう。また、再生可能エネルギーだけでなく震災時に電力供給が止まった際にも蓄電池は非常に有用でしょう。そんなわけで今回は蓄電池について書いていこうと思います。

2 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池とは電極にリチウムを含んだ化合物を使い、リチウムイオンの移動によって放電、充電する電池のことです。スマートフォンやEV（電気自動車）などに使われており、開発者の吉野彰さんは2019年にノーベル化学賞を受賞しました。

ではリチウムイオン電池はどういう仕組みなのでしょう。これは充電時と放電時で全く逆になります。充電時には正極からリチウムイオンが放出され電解液の中を通り負極材料と反応します。リチウムイオンは1価のカチオンであるためこの時正極はマイナスに帯電し負極はプラスに帯電します。これを補うように正極から電子が1個放出され（酸化反応）外部回路を通じて負極に届き還元反応が起こります。これにより負極から正極へと電流が流れます。放電時にはこれとは全く逆の反応になり、負極から正極へリチウムイオンと電子が移動し正極から負極へと電流が流れます。このとき正極では還元反応が、負極では酸化反応が起きています。では一例として正極にコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、負極に黒鉛(C)を使用した際の化学反応式を考えてみましょう(コバルト酸リチウムを使用すると電池の容量が大きくなりますが反応が進みすぎると制御が効かなくなることがあり現在ではニッケルやマンガン酸化物も使われています。)

充電時 正極： $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} + x\text{e}^-$

負極： $\text{C}_6 + x\text{Li} + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

電池全体： $\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6$ ($0 < x < 1$)

コバルトの酸化数に注目すると化学式の左辺では3価であるのに対し右辺では $x=1$ の場合4価となっており、酸化されていることがわかります。負極では炭素が還元されています。 x が $0 < x < 1$ の範囲になるのは、取り込むことができるLiの数がある範囲に限られるからです。コバルト酸リチウムは CoO_2 が連なった層の間にリチウムが入るという結晶構造でありコバルト1つにつきリチウムは1つしか入れません。また黒鉛(グラファイト)では炭素原子の六角形の層が連なっていますがこの炭素6個につきリチウム1個が入ることができます。このようにリチウムが入ることができる量が電池の容量を決めるのです。放電時は 正極： $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

負極： $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_6 + x\text{Li} + x\text{e}^-$

電池全体： $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$ ($0 < x < 1$)

という化学式になります。

3 鉛蓄電池

鉛蓄電池は正極に酸化鉛(IV) PbO_2 、負極に鉛 Pb 、電解液に希硫酸 H_2SO_4 を使用した電池で、1859 年にフランスのガストン・プランテにより発明されました。現在では一般的な自動車のバッテリーなどに使われています。仕組みを見ていきましょう。

負極では鉛が溶け出し $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ という反応が起きます。電子は正極へと移動し Pb^{2+} は希硫酸水溶液中の硫酸イオン SO_4^{2-} と反応し PbSO_4 となります。正極では負極から流れてきた電子二つと PbO_2 中の Pb^{4+} が反応し Pb^{2+} が生成し、硫酸イオンと反応することで負極と同様、酸化鉛ができます。まとめると

負極： $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

正極： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

全体： $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

という反応式で表すことができます。ところで、この反応の始まりは負極が解け始めることですがそれはなぜでしょうか。これには理由があります。負極が溶けるなら 2 価の鉛イオンが、正極が溶けるなら 4 価の鉛イオンができることになりますが実は前者の方が後者と比べて安定なので負極の方が溶けやすいということになるのです。

4 ウラン蓄電池

日本原子力研究開発機構(JAEA)が 2025 年 3 月 13 日にウランを利用した「ウラン蓄電池」を開発したと発表しました。ウランは酸化数を 3 価から 6 価まで幅広くとることができるため電池への活用が有望視されていました。また、ウランは原発の燃料として使われていますが燃料製造の過程で多くの劣化ウランが発生しますが劣化ウランは現在日本では特に使い道もなく、16000 トンあると言われています。ウラン蓄電池により劣化ウランを有効活用できるかもしれません。今後の研究に期待です。それでは仕組みを説明していきましょう。まず負極にウラン、正極に鉄、電解液は有機溶媒とイオン液体の混合物が使われています。電解液中ではウランと鉄はどちらも陽イオンの状態で存在しています。充電時には正極で $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ 、負極では $\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$ という反応が起き、放電時にはその逆となります。実験では充電と放電を交互に 10 回繰り返しても蓄電池の性能はほとんど変わらず、析出物もなかったことから、ウラン蓄電池は安定して充電と放電を繰り返せると可能性が示されました。

5 まとめ

今回はリチウムイオン電池、鉛蓄電池、ウラン蓄電池について書きましたが蓄電池にはほかにも NAS 蓄電池(液体のナトリウムと硫黄をそれぞれ負極、正極に採用し、電解質は固体のセラミック材料であるベータアルミナを使用。日本ガイシのみが開発、生産)という特徴的なものやニッ

ケル水素電池(リチウムイオン電池の登場まで使われていた。安全性は高いが寿命は短い。)などがあり奥が深いです。今後の研究に期待です。

6 参考文献

JAEA『世界初！ ウランを用いた蓄電池を開発

―劣化ウランの資源化で再生可能エネルギーとの相乗効果を最大限に発揮

』 <https://www.jaea.go.jp/02/press2024/p25031301/>

Techs blog『リチウムイオン電池の充電・放電反応』

<https://techs-blog.com/lib/redox/>

化学のグルメ『鉛蓄電池（仕組み・反応式・充電・計算問題の解き方など）』

<https://kimika.net/rr1namaritikudenchi.html>

pH 指示薬に使われている色素

高1 熊谷 太雅

1 はじめに

読まれているほとんどの方が、学校などで水溶液が酸性か中性か塩基性かを判断するためにリトマス紙や BTB 溶液を使ったことがあると思います。では、なぜリトマス紙や BTB 溶液は酸性下や塩基性下のとき色を変えるのでしょうか。

2 リトマス紙

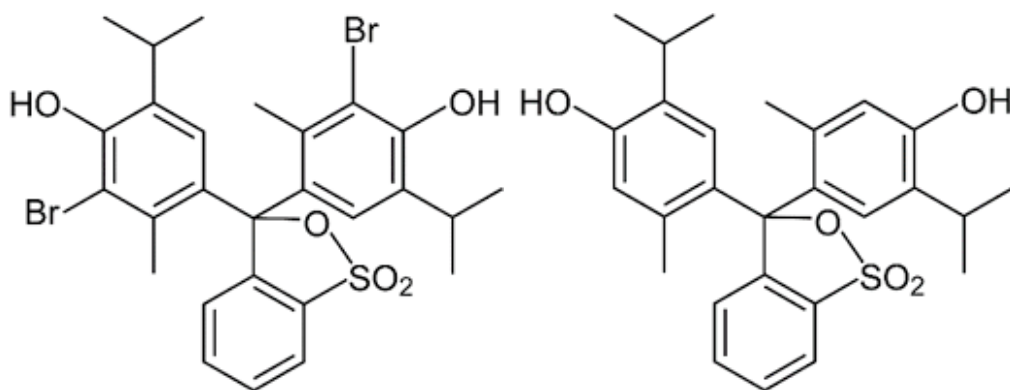
リトマス紙は、リトマスゴケというコケから抽出したリトマスという物質を紙に染み込ませたものです。リトマスは複数の種類の色素の混合物で、その中のアゾリトミンという色素がリトマス試験紙の色の変化をもたらしています。

酸性の水溶液にリトマス紙を触れさせたとき、酸性の水溶液は相手のアゾリトミンに H^+ を与え、アゾリトミンは H^+ を受け取ることで、アゾリトミン中の N が H^+ を受け取る反応が進み、赤い構造の比率が増加します。また、塩基性の水溶液にリトマス紙を触れさせたとき、塩基性の水溶液は相手のアゾリトミンから H^+ を受け取り、アゾリトミンは H^+ を与えることで、アゾリトミン中の $-\text{OH}$ が H^+ を与え、青い構造の比率が増加します。厳密には、アゾリトミンは酸性に反応すると青い光を吸収するため青と補色の関係の赤に見え、塩基性に反応すると赤い光を吸収するため赤と補色の関係の青に見えています。

また、アゾリトミンは通常、暗赤色という色をしています。一般的に使われているリトマス紙は赤と青の2色です。それは、あらかじめごく弱い塩基性（アンモニア）や酸性（塩酸）で青や赤に変化させておくことで、より強い酸性と反応すると青が赤に、塩基性と反応すると赤が青に変化するようにして、色の変化を分かりやすくしているのです。

3 BTB 溶液（プロモチモールブルー）と TB 溶液（チモールブルー）

リトマス紙が酸性下、塩基性下で色が変わる理由が分かったので、次に BTB 溶液、TB 溶液の色が変わる仕組みを説明します。



左：ブロモチモールブルー（BTB）、右：チモールブルー（TB）（引用:弘前大学情報基盤センター）

まず、上のブロモチモールブルー（BTB）とチモールブルー（TB）の構造を見てください。これらの分子には、ベンゼン環における炭素原子間の二重結合やその他の構成原子間の二重結合が多いことが分かります。単結合をはさんで存在する二重結合中の π 電子（分子内の電子軌道の向きが側面どうしの共有結合である π 結合をつくる電子）は相互作用し、共役二重結合系（2つ以上の二重結合が1つの単結合を挟んで構成されている結合系）を形成しています。酸塩基指示薬のように多数の二重結合と単結合の繰り返しからなる共役二重結合系では、分子の最も安定な電子状態である基底状態とその次に安定なエネルギーをもつ最低励起状態とのエネルギー差（ ΔE ）が可視光のエネルギー範囲内となります。

補足：基底状態、励起状態とは

安定で低いエネルギー状態（基底状態）にあった分子は、一時的に不安定で高いエネルギー状態（励起状態）に移動します。その後、エネルギーを放出して安定な基底状態に戻ります。このとき、エネルギーを光として放出する現象のことを発光といいます。

このため、指示薬を含む水溶液に光をあてると、可視光領域の特定の色（ ΔE に相当するエネルギー）の光が分子に吸収され、吸収されなかった色の光が我々の目に届くことになります。また、酸型と塩基型とでは分子構造の違いにより、異なった共役二重結合系が形成されます。このため、 ΔE に違いが生じ、酸型と塩基型の指示薬は可視光領域の異なった色の光を吸収することになります。このようにして、

酸型と塩基型の指示薬を異なった色を呈する分子として認識しています。



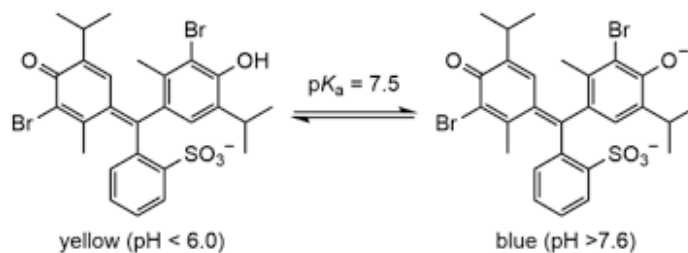
チモールブルー（TB）溶液



ブロモチモールブルー（BTB）溶液

TB 溶液:赤、黄、青色、BTB 溶液:黄、緑、青色（引用:弘前大学情報基盤センター）

上のように、BTB と TB が呈する色には違いがあるように見えますが、これらの違いは臭素 Br の有無だけです。先ほどのような分子骨格が同じ BTB と TB に対しては、BTB は黄色、TB は赤色を呈すると紹介されることもあります。しかし、これらと異なるさまざまな構造の BTB や TB が黄色や赤色を呈すると紹介されることもあり、最近まで色と分子構造との関係ははっきりとしない状況でした。そして、弘前大学の島田 透 准教授たちのグループは分子が呈する色を定量的に評価できる可視吸収分光法と、量子化学計算とを用い、BTB と TB の色と分子構造との関係の解明に取り組みました。



上が明らかにした BTB と TB の色と分子構造との関係です。BTB 溶液は中性で緑色となりますが、緑色を呈する BTB 分子は存在していないことが分かりました。黄色と青色を呈する分子の混合により緑色に見えています。また、黄色を呈する分子の主骨格は、BTB と TB とで一致しています。青色を呈する分子も同様です。これらのことから、赤色を呈する TB と同じ主骨格をもつ BTB の存在が予想されます。実際、BTB 溶液を強酸性にすると、溶液は赤色を呈します。BTB と TB の分子構造として目にすることも多い先ほどの構造は、中心炭素原子のところで色素の発色に重要な共役二重結合系が分断されてしまっています。このため、無色であることが予想されます。また、量子化学に基づいた励起状態計算でも、可視光領域の吸収はみられませんでした。さらには、構造最適化計算では、先ほどの構造の TB 分子は水中でスルトン環（環状スルホン酸エステル）が開環し、双性イオン（上の TB の赤色構造）となって安定化していることが示されました。

このように、BTB と TB が呈する色は、臭素の存在によらず、分子の主骨格の構造により決定されています。臭素は色自体には影響を与えていないものの、指示薬が色変化する pH に影響を与え、変色域を低い pH 側に移動させています。これは、臭素の電子吸引性によるものと考えられています。

4 まとめ

リトマス紙や TB 溶液、BTB 溶液は酸性下、塩基性下で分子構造が変化することによって、異なった色の光を吸収しています。その結果、酸性下、塩基性下で異なる色を呈する分子として認識しています。また、他の pH 指示薬などでも同じように酸性下、塩基性下の分子構造の変化により pH 指示薬としての役割を果たしています。

5 引用・参考文献

Wikipedia「リトマス試験紙」

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AA%E3%83%88%E3%83%9E%E3%82%B9%E8%A9%A6%E9%A8%93%E7%B4%99> (2025/3/18 閲覧)

子供の科学の Web サイト「リトマス試験紙はどうして色が変わるのですか？」

<https://www.kodomonokagaku.com/read/hatena/5358/> (2025/3/18 閲覧)

化学と教育「酸塩基指示薬の色と分子構造」

https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/68/10/68_426/_pdf (2025/3/18 閲覧)

弘前大学情報基盤センター「酸塩基指示薬の色と分子構造との関係の混乱に終止符」

<https://www.hirosaki-u.ac.jp/wordpress2014/wp-content/uploads/2019/09/PressReleaseFinal.pdf> (2025/3/18 閲覧)

カフェインの分離・定性分析

高1 林 文哉

こんにちは、80 回生の林です。みなさんはカフェインにどのようなイメージをお持ちですか？ そこで、カフェインの性質について考えるために精製と定性分析について説明します。

1 カフェインの概要・作用

カフェインは $C_8H_{10}N_4O_2$ と表記することができる窒素を含むアルカロイド（植物塩基）です。プリン塩基（ $C_5H_4N_4$ ）をもつ芳香族化合物（ある C 原子からの接続が二重結合で結ばれる C と単結合で結ばれる C と H である C 原子が 6 つ集まって輪になったもの）であり、体内や植物の中に含まれるキサンチンの誘導体です。誘導体とは元の元素から官能基の導入や酸化、還元、一部の分子の入れ替えのみを行いもとの元素と性質が大幅に変わらないもののことです。カフェインはキサンチンの 1,3,7 番の窒素についている水素（図 2 の青丸のうち右下以外）をメチル基に変換したもののなので、1,3,7-トリメチルキサンチンと呼ぶことができます。キサンチンは極性溶媒に溶けやすいプリン体（ $C_5H_4N_4$ ）の一種であり、リミジン環（ $C_4H_4N_2$ ）と 5 つの元素が環状になったイミダゾール環（ $C_3H_4N_2$ ）がついているものです。キサンチンの誘導体としてはテオフィリンやテオブロミンといったものがあり、テオフィリンはカフェインから酸素が結合していない側の窒素につながるメチル基（図 1 中でいう右上の黒色に灰色が 3 つつながったもの）が外れたもので、テオブロミンはカフェインから酸素が結合している窒素につながるメチル基 1 つ（図 1 でいう左下もしくは左上のメチル基）が外れたものです。そのため、カフェインと他二つの誘導体には似たような作用が働くが強さは異なります。結晶は純度 98.5%以上の無水カフェインと一水和物に分けられます。いずれも白色でにおいはなくカフェインのイメージ通り味は苦いです。極性が大きい水やエタノールには溶けにくく、有機化合物に対して溶媒となるエーテルには溶けやすいです。

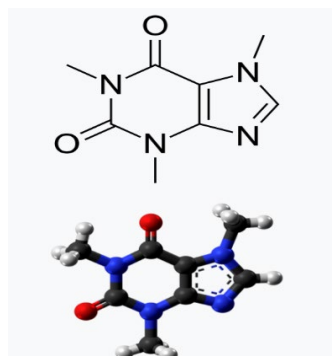


図1（カフェイン）

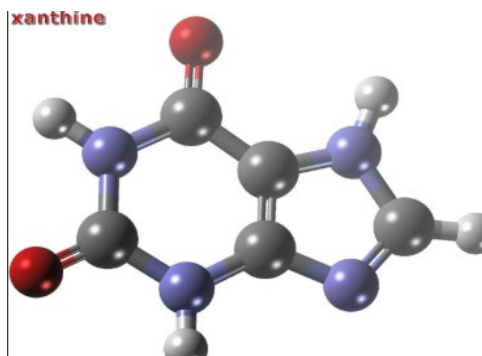


図2（キサンチン）

黒は炭素原子、赤は酸素原子、青は窒素原子、灰色は水素原子
2重結合と単結合は区別されている。

カフェインは様々な物質に含まれています。例えば、一リットル当たりのカフェインの含有量はコーヒーでは 300-2300mg であり、紅茶や緑茶には 100-500mg ほど、エナジードリンクには 500-1500mg です。成人の場合一日 400mg 以上のカフェインを摂取するのは健康に悪いため、コーヒーや紅茶の飲みすぎに注意する必要があります。また、カカオ豆にも含まれています。次は、カフェインが身体に働く影響について解説していきます。

カフェインの良い影響は中枢神経系を興奮状態にすることによる覚醒作用（眠気がなくなる）や弱い強心作用や皮下脂肪燃焼作用や体重減少などがあります。さらに、偏頭痛などを抑える薬としても効果的です。覚醒作用について詳しく説明します。人々が眠気を感じるということは疲労によって蓄積するアデノシンという物質がアデノシン A2a 受容体に結合することにより、覚醒作用をもつヒスタミンという神経伝達物質の生成が阻害されると置き換えられますが、カフェインを摂取することで、カフェインに含まれるプリン骨格がアデノシン A2a 受容体と反応してヒスタミンの生成を行うことで覚醒作用が働き、眠気がなくなるというわけです。

カフェインの悪い影響は覚醒作用による睡眠阻害と血液上昇と中毒による症状の2つに分けられます。睡眠は接種後カフェインの半減期である 6-9 時間までは質が低下します。血液上昇はカフェインが交感神経を刺激することによって生じます。30分で心拍数がピークに達し、45分で血圧がピークに達します。一日当たり 400mg を超えると高血圧になり、心臓病になる可能性があるので、一日 4 杯以上のコーヒーまたは 10 杯以上の紅茶は推奨されていません。また作用は 3-4 時間ほど持続します。

また、カフェインを頭痛を抑えるために使用し続けると、血管収縮作用により、頭痛が抑えられるが、収縮がなくなると、反動で頭痛が生じ、常用の結果カフェインの作用が働くのが「日常」と逆転し、カフェインの作用が働かない状態「非日常」のときに頭痛が発生します。この状態を依存といいます。なお、カフェインの作用は接種のたびに減少し、過度なコーヒー飲用者には作用への耐性が発生しています。そのため、アデノシンの生成に敏感になり、禁断症状が強くなります。依存症状は頭痛や疲労感や過眠、上半身や関節の痛みなどの身体的影響に加え、精神的影響もあります。これはすべて「日常」と「非日常」の逆転によって発生し、接種をやめてから 12-24 時間後に発生し、ピークは 48 時間後で 9 日間ほどでおさまります。



図 3:カフェインの覚醒作用

(question1) カフェイン中毒について

H さん「カフェイン中毒って怖いねー」

R さん「コーヒーは 1 日 4 杯以上飲むと危ないらしいよ」

H さん「どんなことを気を付けたらいいの？」

R さん「一気に摂取しないことと耐性を意識することと量を気をつけることかな」

なぜ一気に摂取すると危ないのでしょうか？

2 カフェインの抽出

ここからは、緑茶を用いて様々な分離精製を行いカフェインを抽出します。抽出したカフェインを特有の反応で同定（性質を調査）します。

緑茶にはカテキン（渋み成分）、カフェイン（苦み成分）、テアニン（うまみ成分）（→図4）などがふくまれています。授業で扱うろ過や昇華法や再結晶、薄層クロマトグラフィーといった基本的な生成方法でカテキンやカフェインを単離することが容易にできます。また、カフェインの抽出には二酸化炭素を用いても行うことができます。

〈実験1〉

準備：ビーカー（50,100ml×2）、駒込ピペット、ガラス棒、漏斗、分液漏斗、漏斗台、ろ紙、ナスフラスコ、シャーレ、エバポレーター、ホットプレート、万能 pH 試験紙

試薬：緑茶パック、6mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、クロロホルム、無水硫酸マグネシウム、エタノール

この実験ではカフェインを分離精製します。まず、ビーカーに純水 50ml と緑茶パックを入れて 10 分間沸騰させます。その後、緑茶パックを取り出して冷却後、ろ過し、6mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 3ml を加えて pH を 12 程度（塩基性）にする。溶液の一部はガラス毛细管でバイアル瓶に取っておきます。これは実験3で必要となります。

残りの溶液を分液漏斗に入れ、クロロホルム 50ml で抽出を二回行います。二回行う理由は、一回目に溶け残ったカフェインを溶かすことで抽出効率を高めるためです。クロロホルム層は三角フラスコに置きます。クロロホルム層に無水硫酸マグネシウム 3g を加えて脱水します。無水硫酸マグネシウムをろ過で除去し、ろ液をナスフラスコに回収します。ナスフラスコの重量をはかり量り、 w_1 とします。

次にロータリーエバポレーターでクロロホルムを留去しナスフラスコの重量を w_2 とします。このとき、 $w_2 - w_1$ が 30mg より大きければのちの操作を行うことができます。

ナスフラスコにエタノール 10ml を加えて加温して内容物を完全に溶かした後、ビーカーに移します。ビーカー内のエタノールをホットプレートで溶液が 5ml 程度になるまで蒸発させ、氷冷して再結晶し吸引ろ過を行います。吸引ろ過は通常のろ過に比べろ過速度が大変速いです。結晶をシャーレに広げ、ホットプレートに置き 200℃程度にし、昇華によってカフェインの結晶を得ます。

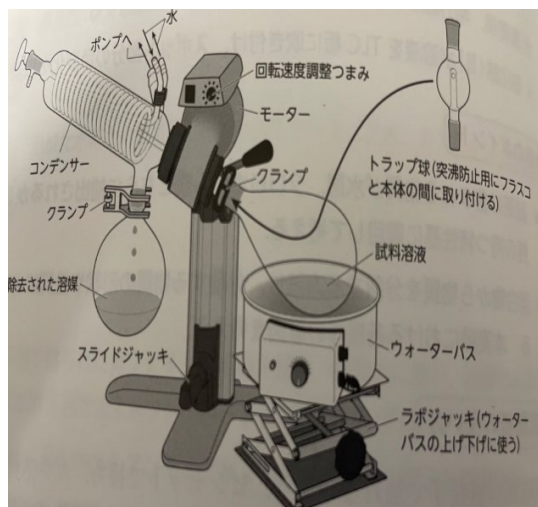


図 4: ロータリーエバポレーター

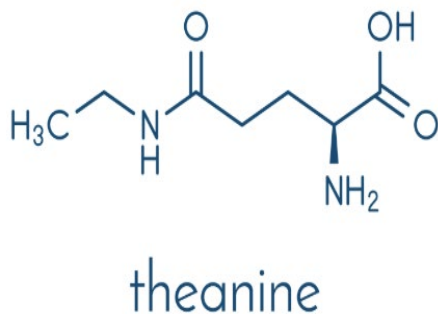


図 5: テアニン

ロータリーエバポレーターはポンプで減圧しながら溶媒を留去することができる装置です。試料溶液をフラスコに入れて回転させることで溶媒が攪拌（かくはん：液体をかき混ぜること）されるだけでなく、表面積も増えるので、効率的に溶媒を除去することができます。試料溶液は適当な温度に加熱し、蒸発した溶媒をコンデenserで凝縮して回収します。

〈実験 2〉準備：蒸発皿 2 つ、ホットプレート、駒込ピペット 3 つ、スパチュラ
試薬：過酸化水素水、濃塩酸、0.1mol/L アンモニア水、カフェイン（白色の固形物）

この実験ではムレキンド反応を用いてカフェインの同定を行います。まず、実験 1 において得られたカフェインを蒸発皿に取り、過酸化水素水 5 滴、濃塩酸 2 滴を加えホットプレート上（150℃）で加熱します。つぎに、0.1mol/L アンモニア水 2 滴を加えて色の変化を観察します。また市販のカフェインについても同様の操作を行い比較します。

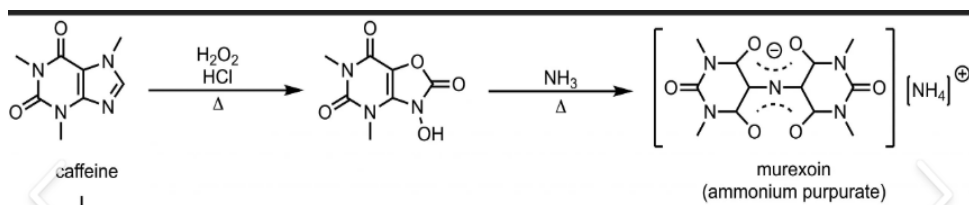


図 6：カフェインのムレキシド反応

(question2) ムレキシド反応とその結果についての会話です。

H さん「ムレキシド反応はカフェインの同定方法の 1 つで簡単だね」

R さん「カフェインは酸化反応が進み、まず過酸化水素水と塩酸を加えることで黄赤色のアマリン酸が生成されるよね」

H さん「その後アンモニアを加えると紫紅色のムレキシソインに変形するよね」

R さん「カフェインのほかにもテオフィリンやテオブロミンでもみられるらしいね」

以下の会話をもとにムレキシド反応は何の物質特有の呈色反応と推測できるでしょうか？

〈実験 3〉 準備：展開層・薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレート (TLC 板)、バイアル瓶、ガラス毛细管、ピンセット、スパチュラ、鉛筆、紫外線ランプ
 試薬：市販カフェイン、展開液 (クロロホルム：エタノール=9:1)、アセトン、1%塩化鉄 (III) 水溶液

この実験では薄層クロマトグラフィーを用いてカフェインの同定を行います。薄層クロマトグラフィーは吸着剤を用いて混合物中の化合物を溶媒との親和性に基づいて分離する方法です。

まず、TLC 板にお茶原液とごく微量の実験 1 のカフェイン、市販のカフェインをバイアル瓶に入れ、少量のアセトンに溶かして付着させます。

次に、試料溶媒を十分に風乾してから TLC 板を展開層に入れ、ふたをします。

TLC 板の上端からおよそ 1cm のところまで展開液が上がったら取り出し、展開液先端を鉛筆で記録します。風乾後、現れたスポットを記録します。塩化鉄水溶液を TLC 板に吹き付け、スポット部分の色変化を観察します。

TLC の結果観察方法は UV 光や硫酸や自然光での観察です。お茶を使った場合、UV 光ではタンニンなどはカフェインと異なる Rf 値（カフェインは Rf 値が 0.4-0.6）をもつため、「黒っぽい影」が特徴なスポットが複数現れます。硫酸処理を行うと、カフェインは灰色のスポットが現れ、クロロフィル（色素）は緑色のスポット、タンニンは褐色や赤褐色のスポットで現れます。自然光で観察するとお茶に含まれる色素がスポットされ、薄緑色や黄色が見えます。塩化銀を吹き付けることでタンニンによって塩化銀 AgCl が金属銀 Ag に変化し、灰色－黒色のスポットが現れます。最後に主要物質の抽出層について説明します。

カフェインはアルカロイドで水にもクロロホルム（CHCl₃）にも溶けますが、溶解度の関係上多くはクロロホルム層に溶けます。タンニン（お茶に豊富なカテキン）はヒドロキシ基を多く含むため極性が非常に高く、ほぼ水層に抽出されます。クロロフィルは疎水性の色素で極性が低く、有機溶媒に溶けやすいため、クロロホルム層に抽出されます。

〈総合結果〉

この実験 1-3 によってカフェインを取り出すことができ、カフェインがプリン塩基を含む有機化合物であり、白色の結晶を持つということがわかります。

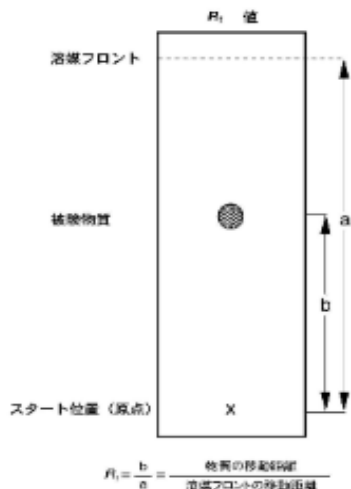


図 7: 薄層クロマトグラフィーの Rf 値について

〈答え〉

Q1:30-45 分後に一気に心拍数や血圧が上昇し、カフェインの作用によって脱水症状を引き起こすから。

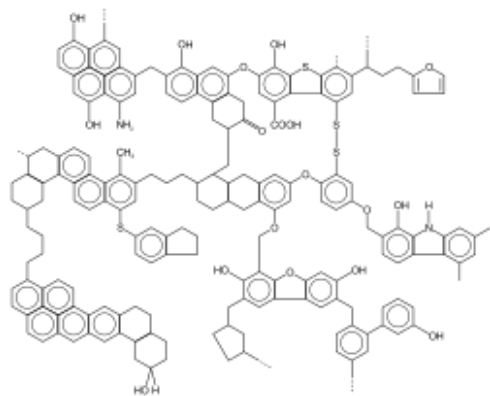
Q2:カフェインに含まれるプリン塩基 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$) が反応する。

石炭液化法の歴史

高1 佐伯 朋弥

1 はじめに

タイトルの石炭液化法について語る前に、まずは石炭の成分構成について説明します。太古の樹木の化石である石炭は、70 質量%以上が炭素で構成され、芳香族環が酸素や硫黄などでの架橋構造によって連なった高分子構造をとっています。



石炭の構造例。Wikipedia より。

2 そもそも石炭液化とは？

石炭から液体燃料を製造することです。石炭は世界にありふれた燃料ですが、固体であるという欠点があります。そして、固体燃料は液体燃料に比べ輸送効率・熱効率などあらゆる面で大きく劣ります。これは、どうにかして液体燃料に変換したいですね。液化に必要なのは石炭の高分子構造を分解し、水素化すること。その方法は大きく分けて二種類あります。

- ・直接液化法
- ・間接液化法

字の通りです。直接液化法は細かい差異はあれど、概ね石炭をガスを経ずに液体燃料にするもので、間接液化法は石炭を一度一酸化炭素に変換したうえで、触媒のもと水素と反応させます。直接液化法はより詳しく見ると三種類あります。

- ・低温乾留法

- ・溶剤液化法
- ・水素添加分解法

間接液化法もさらに二種類に分けられます。

- ・フィッシャー・トロプシュ法（以下 FT 法）
- ・メタノール合成法（モービル法）

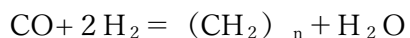
詳細は後程解説します。

3 石炭液化法の歴史

石炭を液化しよう、という試みは 1900 年代初頭からあったようです。けれども、工業的に成功したのは 1913 年にフリードリヒ・ベルギウスが開発したベルギウス法でした。前述の水素添加分解法にあたり、450 度、300~500 気圧の過酷な条件を維持して石炭と水素を反応させます。そのため技術的課題が大きいのです。

1923 年にメタノール合成法が開発されました。一酸化炭素と水素からメタノールを得るものです。しかしメタノールは金属腐食性、毒性が強く熱カロリーも低いので燃料には向かず、ガソリンに変換する研究が行われます。1975 年（飛んだな）に効率的なゼオライト触媒が開発され、変換が可能になりました。モービル法と呼ばれます。高オクタンガソリンを安定して得られますが、二段階必要なのが欠点です。

次いで 1926 年に F・フィッシャーと H・トロプシュによって開発されたのが FT 法です。反応式は、



です。n は 1~100 まで様々であり、生成物を分留・精製する工程が必要になりますが、触媒の改良に伴い解決されつつあります。また、石炭以外にも天然ガスが使えるなど、応用性があります。FT 法は技術的にはハードルは高くないものの、一度ガスを経由するため熱効率が悪いです。

低温乾留法（発明時期を明記した資料を発見できず、一応戦前）は石炭を 400~600 度で乾留して得られたタール分（おおむね芳香族炭化水素）に水素を添加して航空ガソリン代替物を得るものです。得られるタール分は原料炭の 10% であり経済性が低いですが、技術的には安定しています。

これらは、石炭は自給できるが石油はできないドイツ、日本で盛んに研究され

ました。手法は石炭の産地に合わせ、主に低温乾留法、ベルギウス法、FT 法が用いられたようです。ドイツではなかなかの成功をおさめたようで、一時期は国内石油の半分以上が石炭液化によって造られました。日本では研究の着手がおそく、また資源不足によってプラントが十分に建設できず、貴重な鉄鋼を浪費した挙句成果を出せずに終わりました。一説には現在の 1 兆円が投じられたとか。戦艦大和と同額です。

ちなみに、日本はドイツから石炭液化法を学んだのですが、そのやり方がまずかったために失敗し、太平洋戦争の原因となったといわれています。というのも当時ドイツではベルギウス法が主流であり、ならば日本も習おうもベルギウス法をメインに据えて研究・工業化し失敗したのですが、、実はドイツはベルギウス法に失敗しており、低温乾留法がメインだったという説があります。日本がもし開戦前に一定以上の石油を自給できていたならば。戦後の混乱で詳しいことはわかりませんが、本当だったらすごいことです。

石炭液化とは少し方向が違いますが、戦争末期の日本では松根油なるものがありました。マツの根を乾留して得られたテルペノイド類など石油類似物質を航空ガソリンに転用するのです。当然まともに飛べませんが、燃料事情が逼迫していたので起死回生の策として推進されました。

このように戦前戦中に軍事的な背景から研究された石炭液化は、戦後に意味を失います。普通に石油を使えばいいですからね。中東での大油田発見もそれを後押ししました。いちおう合衆国は 1950 年代にドイツから技術者を招聘してベルギウス法プラントを建設したようですが、コスト、品質や石油会社との政治的問題もあってプラントは破棄されました。

下火になった石炭液化。しかし、エネルギー危機の際に再度評価され、研究が加速します。1965 年に H-Coal 法という極めて効率のいいベルギウス法の改良型ができ、1970 年ごろに SRC- I、SRC- II、EDS、CSF 法などの溶剤液化法が開発されます。これはベルギウス法における欠点、高価な水素（価格の 3 割を占める）を大量に使用することの改善が目的で開発されました。砕いた石炭をテトラリンなど水素供与性溶剤で溶かしたうえで水素と反応させることで、必要水素量が削減できます。さらに COED COGAS 法、Flash Pyrolysis 法という多段・急速加熱することでタール分を倍加する低温乾留法の工夫もあり、2025 年現在、石炭液化法は技術としてほぼ確立されています。しかし、↓

4 石炭液化法の今と未来

石炭の液化はやはりコスト、品質が最大の課題です。最新の手法では原料重量比で 50%以上を液化可能ですが、どうあがいても天然石油に勝てません。研究にも膨大なコストと人員が必要です。けれど、石油が枯渇したのち、そして今後のカーボンニュートラル社会を実現するうえで石炭液化は重要です。石炭液化自体はカーボンニュートラルではないものの、二酸化炭素と水素からメタンを経て一酸化炭素を造り、FT 法を用いる方法が現在研究されています。今後に期待です。

5 あとがき

石炭液化の詳細な原理とかを書きたかったのですが、調べてもわからん！そして現在石炭液化がどれほど使われているか、でてこない！大体の資料が 80 年代のもの！というわけでかなりぼかした部分はありますが、調べていて楽しかったです。

6 参考文献

- ・「TWO STAGE LIQUEFACTION OF COAL」（合衆国特許第 4298451 号）
- ・海軍の技術選択の失敗—航空機用ガソリンと石炭液化
(https://api.lib.kyushu-u.ac.jp/opac_download_md/16167/tij_p27.pdf)
- ・「石炭の液化」生産技術振興協会

入浴剤って何の色

高1 増田 陽友

1 はじめに

皆さんはお風呂に入る時入浴剤を使いますか？僕はよく入浴剤を使うのですが、浴槽にためたお湯に溶かすことで、特別感が出ます。入浴剤にはたくさん種類があり、色も様々です。入浴剤は何によって色が作られているか気になったので今回は入浴剤に含まれている色素について見ていきたいと思います。

2 入浴剤に入っているもの

まず、入浴剤にはもちろん色素以外にもいろんなものが入っています。それらを大まかに分けると、無機塩類、生薬類、酵素類、有機酸類、保湿剤です。これらは入浴時の温熱効果や清浄効果を高めたり、炭酸ガスを発生させたりします。

そして、入浴剤に含まれる色素で代表的なものには、

A リボフラビン(ビタミンB2)

B カロテン

C クロロフィル

D 黄色4号

E 黄色202号(1)(フルオレセインナトリウム)

F 青色1号

G 緑色201号

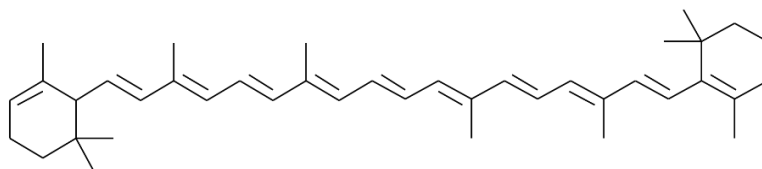
があります。これらの色素について詳しく取り上げようと思います。

(A)リボフラビン

リボフラビンはビタミンB2、ラクトフラビンとも呼ばれ、黄色～橙黄色で分子式は $C_{17}H_{20}N_4O_6$ で表されます。着色料として使用される他に栄養強化剤としても使われます。

(B)カロテン

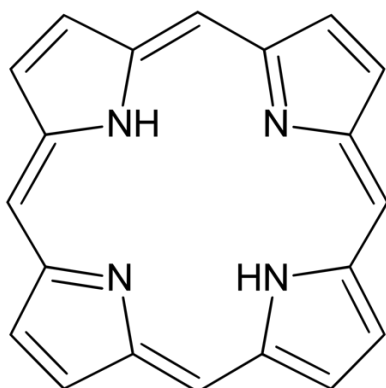
また、カロテンには炭素と水素のみが含まれており主に二つの異性体 α -カロテンと β -カロテンがあります。 β -カロテンの方が α -カロテンより一般的です。以下はそれらの構造式です。

[illegible]

β -カロテン

植物の葉緑素としても知られているクロロフィルは水に不溶、アルコールに可溶、油脂に易溶な緑色色素で、着色料として認められている天然色素としては、単独で緑色を呈する唯一の色素です。

24



ポルフィリン環（テトラピロール環の一つ）

(D)黄色 4 号

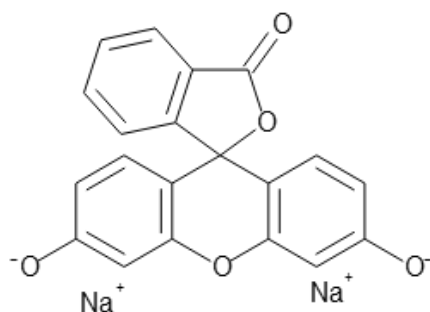
黄色 4 号はタートラジンとも呼ばれる黄色に着色することのできるアゾ系のタール色素です。常温では黄赤色の粉末で多様な食品に使用されています。分子式は $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ で表されます。

(E)黄色 2 0 2 号(1)

入浴剤などで粉の色はオレンジ色なのに実際とかがしてみると緑色になったとしたら、この黄色 2 0 2 号(1)が入っているかもしれません。

黄色 2 0 2 号(1)はウラニン、フルオレセインナトリウムとも呼ばれ、鮮やかな黄色から緑色に発光する、主に蛍光物質として使用される染料の一種です。

以下の構造式にある通り、黄色 2 0 2 号(1)は有機化合物で、その構造は主に環状の芳香族構造を持っています。中心には、酸素を含む五員環と六員環が結びついた複雑な構造があり、これがその蛍光特性を生み出す基盤となっています。これらの環は、それぞれ炭素と酸素の原子で構成され、共鳴構造を持ちながら電子を自由に移動させることができ、光を吸収し再放出することを可能にします。



そしてこの色素は安定性が高く、長期間保存することができ、さらにナトリウムイオンと結びついているので水にも溶けます。これらの特性から蛍光試薬や蛍光染料として入浴剤だけでなく医療や科学研究において広く使用されています。

(F)青色 1 号

青色 1 号は正式名称がブリリアントブルーFCF で、常温では金属光沢のある赤紫色の粒状の固体で、無臭です。

分子式は $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ で表されます。

(G)緑色 2 0 1 号

この色素はアリザリンシアニンググリーン F と呼ばれる青緑色の色素です。分子式は $C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$ で表されます。

化粧品などによく用いられます。

3 温泉の色は何の色？

ここまで入浴剤に含まれる色素について取り上げてきましたが、実際の温泉にも色がついているものがあるので見ていきたいと思います。

(1)乳白色

中性から酸性の硫黄泉に多く、地上に湧き出した時は無色透明のものも多いです。硫黄泉に含まれる硫化水素が酸素に触れて酸化することで硫黄酸化物となり乳白色になります。

また、泥や粘土質が含まれている場合でも乳白色から灰白色が見られます。

(2)青色

澄んだ青色や薄い水色のものは、メタ珪酸（シリカ）の含有量が多い高温の温泉で見ることができ、光の反射等で色あいが変化します。青白色で濁りがあるものは硫黄化合物と光の反射等に起因すると考えられています。

(3)赤色

鉄分を含んだ温泉が空気に触れると酸化がはじまり、水酸化第二鉄に変化して赤褐色の沈殿物が生じます。湧出時は無色透明に近く、時間が経過すると赤色や赤褐色に変色します。微弱酸性から中性、アルカリ性の温泉ではこの現象が見られることが多く、酸性が強いと鉄の沈殿は起こらないです。

(4)緑色

酸性鉄泉は旧泉質名を「酸性緑ばん泉」といい、透明度のある淡い緑色をしているようです。また、中性からアルカリ性の硫黄泉で硫化水素を含むものは黄緑色になる場合があります。

(5)褐色

黒色、黒褐色、茶褐色の温泉は、フミン酸やフルボ酸などの腐植質が含まれ、この濃度が濃いとより黒く、薄いと褐色や薄茶色に見えます。腐植質とは古い時代のシダ植物や海藻類が地中で分解されてできた有機化合物です。湧出時に黒色の泥を含む温泉は薄墨色に見えます。マンガンが含まれている場合も黒色の沈殿物が発生して黒い濁りを生じる場合があります。また、ヨウ素が含まれているとヨウ素イオンが酸化して薄茶色に見えます。

4 おわりに

このように様々な色の素を見てきましたが、これらはこの世界にある色素のほんの一部でしかなく、まだまだたくさんの色素が存在しています。この記事を読んで、あの色の原因は何だろうか、これが入っていたらこの色かな、と少し考えてみてくださると嬉しいです。ここまで読んでくださりありがとうございました。

5 参考文献

- ・ 日本浴用剤工業会“入浴剤の成分と種類”
(<https://www.jbia.org/index.html>)
- ・ 神戸化成株式会社“色素各論”
(https://kobeche.co.jp/technology_post/色素各論%E3%80%80リボフラビン/)
- ・ Metoree“フルオレセインナトリウム”
(<https://metoree.com/categories/6454/>)
- ・ 富士フイルム和光純薬株式会社“ブリリアントブルー”
(<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0102-1284.html>)
- ・ 日本温泉協会“温泉の色” (<https://www.spa.or.jp/onsen/3977/>)

“世界最小の立方体”について

高2 亀山 凜誠

1 はじめに

灘校化学研究部誌を手にとって下さりありがとうございます。

突然ですが皆さん、“世界最小の立方体”って何だと思いますか？偉大なる Google 先生に聞いてみると、一辺 5mm のルービックキューブが出てきたりしますね。

では、もう少しミクロな話をしましょう。例えば結晶なんかを考えると、食塩の結晶は立方体の形をしている。これこそが世界最小の立方体…かということそうでもないんですね。現状考えられている中で最も小さい立方体、それが『キューバン』という化合物です。

私の記事では、このキューバンについて、語れるだけ語っていきたいと思います。良ければ私の駄弁りにお付き合い下されば幸いです。

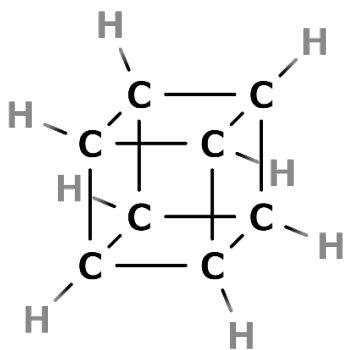
2 キューバンってどんな化合物？

さて、前置きが長くなりましたが、早速キューバンについて説明していきましょう。この化合物が最小の立方体と呼ばれる所以は、ずばり“1 分子で立方体を成している”という点です(下図参照)。炭素原子が立方体の 8 つの頂点に存在し、炭素同士の結合が立方体の辺となっています。ここまで読んでくださった方の中には

「本当にこんな化合物実際にあるの？」
と思った方もいると思います。

実際、およそ 1950 年代から、1964 年、実際に初めて合成されて分析されるまで、この化合物は本当に存在するのか、という疑惑がかなりあったようです。

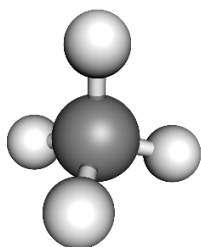
では、なぜそのように存在が疑われたのか、またどうやって合成にこぎつけたのかといったことについて次以降の章で説明していきます。



キューバン(cubane)

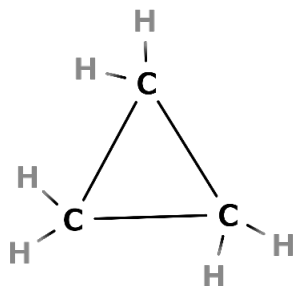
3 キュバンの性質

この章では、主になぜキュバンの存在が疑われたかについて説明していきます。さて、皆さんは、炭素がいわゆる”4本の結合手”で結合するとき、それぞれの



の結合が成す角度が何度だと最も安定か知っているでしょうか。これは、C-H 結合の共有電子対がクーロン力と呼ばれる力によって、互いに反発しあうため、それぞれが正四面体状に広がり(左図参照)、間の角度は 109.5° となります。これが炭素にとって最も無理のない、理想的な角度であるわけです。

ではここで、キュバンの結合角を見てみましょう。立方体を成しているので、C-C 結合の間の角度は 90° になります。 109.5° よりもだいぶ小さいです。こうなると何が起きるかという、分子の中で、大きいひずみが出来てしまうわけです。このひずみの大きさを数値的に評価する”ひずみエネルギー”というものがあるのです



が、キュバンの場合、これが 161.5KJ/mol … なんだかピンときませんか。比較対象を出してみましょう。

左の図のシクロプロパンという、いかにもひずみが大きそうなこの分子。この分子のひずみエネルギーでさえも 115.5KJ/mol とされています。こうやって見ると、いかにキュバンが無理やり立方体の構造を保っているかが見て取れますね。

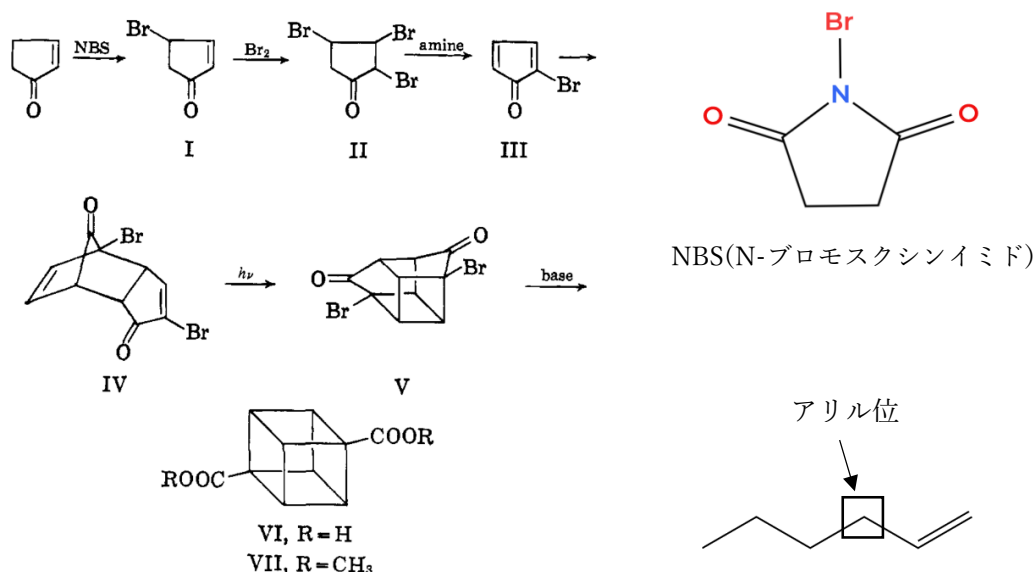
ですが、1964年にシカゴ大学のフィリップ・イートン氏らのグループが実際に合成・単離に成功し、予想とは裏腹に、比較的安定で、結晶を成す化合物であるということが発見されました。

具体的に言うと、常圧下で少し熱を与えると昇華し、密封下だと 133.5°C の融点を示し、立方体構造は 220°C 以上で分解が起こるということが分かったそうです(次ページ表参照)。

molecular formula:	C ₈ H ₈	
shape: ⁵	O _h point group; cubic symmetry; rhombic crystals	(←論文[1]より引用)
melting point: ²³	133.5 °C (phase transition 124.5 °C)	
boiling point: ²³	161.6 °C	
decomposition: ¹⁷	>220 °C	
density: ¹⁰	1.29 g/cm ³	
vapor pressure: ⁹	177 Pa at 25 °C (1.3 mmHg)	
heat of formation (ΔH _f): ^{13,14}	144 kcal/mol	
enthalpy of sublimation (Δ _{sub} H°): ²⁴⁻²⁶	19 kcal/mol	
strain energy (SE): ^{13,14}	161.5 kcal/mol	
toxicity: ¹⁰	none	

4 キュバンの合成経路

ここからはイートン氏が実際に合成した際の経路と用いられた反応の軽い紹介・解説をしていきます。反応機構などはここで説明するには向かないので、もっと詳細に知りたい方は太字部分¹⁾をネットで調べてみて下さい。



(↑論文[2]より引用)

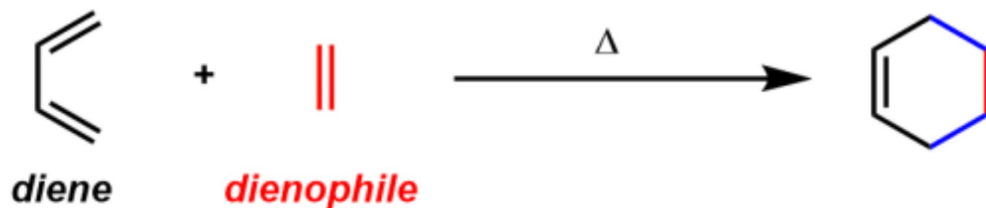
左上の図の I への反応は **Wohl-Ziegler 臭素化** と呼ばれる反応で、右上の NBS を用いて反応を起こします。この反応は、C=C 結合の隣の炭素(アリル位の炭素)

を臭素化します。

続いて I から II へは、二重結合へのハロゲン付加が起きています。

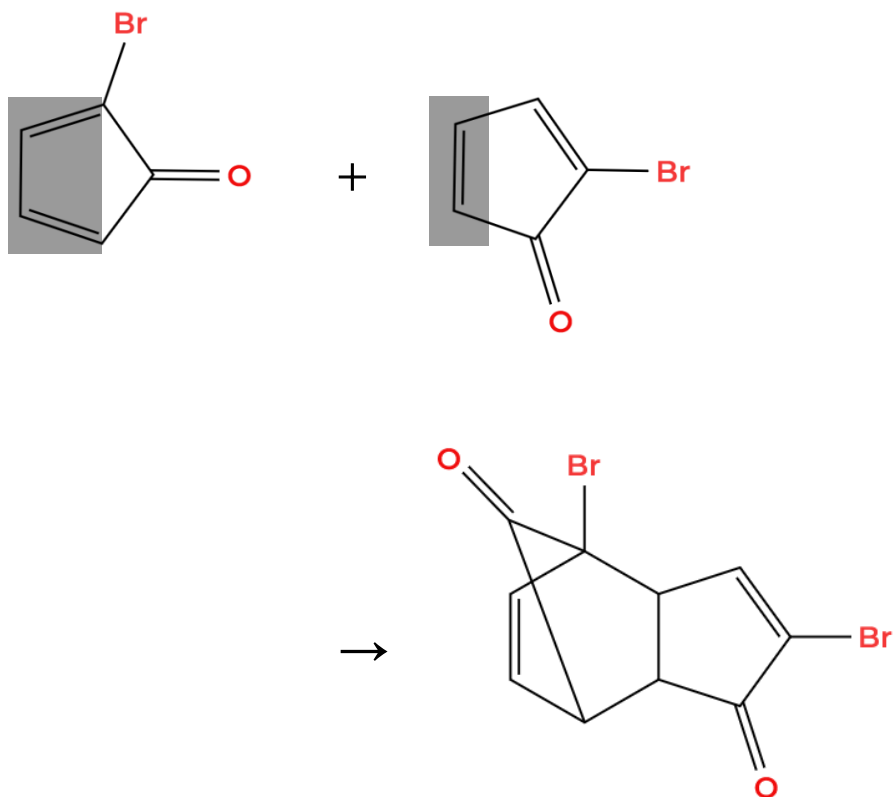
そして臭素が脱離することでIIIのブロモシクロペンタジエノンとなります。

IIIからIVでは、ブロモシクロペンタジエノンが二量化を起こすのですが、この反応は **Diels-Alder 反応** というもので説明ができます。この反応は下の図のように反応を起こします。



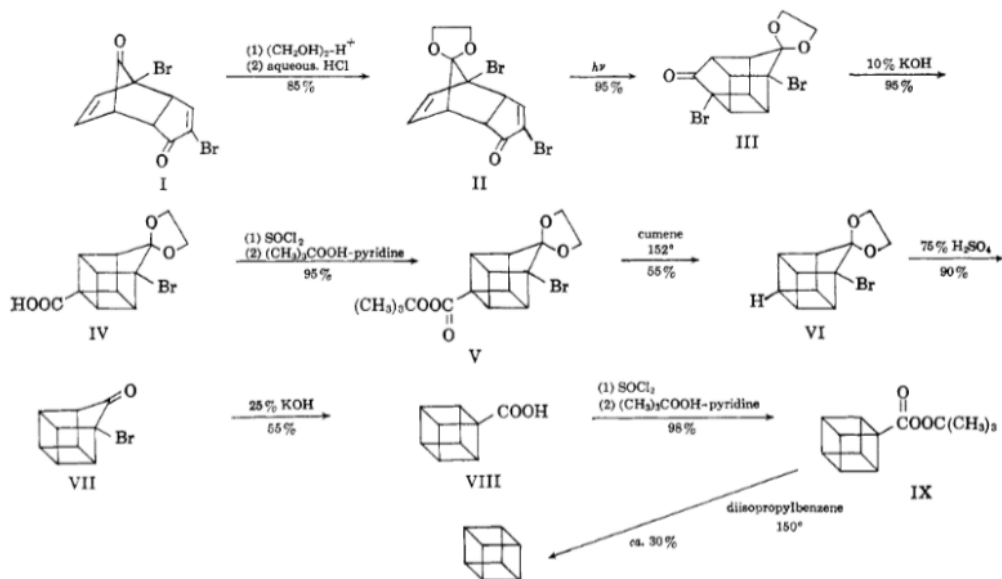
(↑[3]より引用)

では、これをブロモシクロペンタジエノンに置き換えてみましょう。



前ページの二量体と、図の立体的に描かれたものを見比べていただくと、同じものであることが分かるかと思います。

では、ここからはより詳細な下の図を用いて説明します。

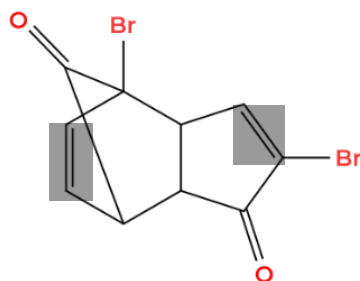
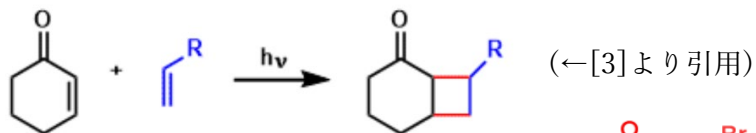


(↑論文[4]より引用)

上図の I - II では、**カルボニルの保護**を行っています。この場合、III-IVの環縮小反応から保護するのが目的です。

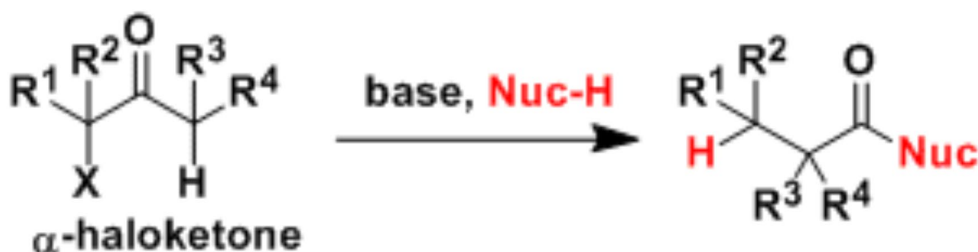
次の II - III では**[2+2]光環化反応**を起こしています。これは下のように反応を起こします。

二量体において反応する部分を以下に示しました。



この反応によって、Ⅲの手前と底面の4員環が完成しました。残りは、左側面と奥、そして上面と右側面にまたがる5員環を縮小させれば立方体の骨格が完成します。

ではここからキューバン合成において鍵となる反応、Favorskii 転位について話します。



(↑[3]より引用)

この反応は、上の図の通り、C=O 二重結合の炭素の隣の二つの炭素(ケトンの α 、 α' 位)を、結合させることができます。この X はハロゲンを示していますが、この反応を起こして5員環を4員環にさせるために序盤の臭素の付加が必要だったわけですね。

前ページのⅢ-Ⅳにおいてこの反応を起こすことによって、左側面と奥の4員環を作ることに成功しました。しかし、Favorskii 転位によって、必要ない-COOH 基が出てきてしまいました。

ここで、塩化チオニル(SOCl_2)を用いて-COOCl とした後に、t-ブチルヒドロペルオキシドとピリジンを反応させて $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(=\text{O})$ -とします。

そして、Ⅴ-Ⅵでクメンを加えて 150°C 近くまで加熱することで $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(=\text{O})$ -を脱離させます。

そしてⅠ-Ⅱで行った保護を外し、Ⅲ-Ⅵの工程を右側面と上面の5員環についても同様に行うことで、キューバンが出来上がります。

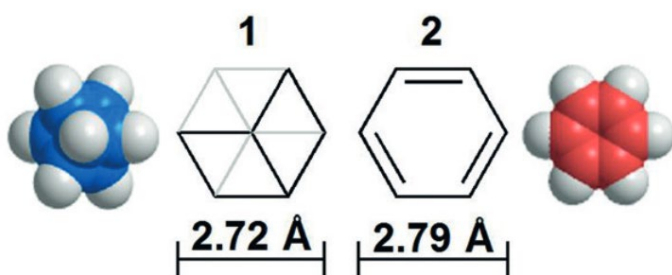
ということで合成経路の解説が終わったわけですが…長くないですか？非常に美しい合成経路ではあるんですが、ここまで長いとなると、キューバン自体の収率が不安になりますね。

というわけでここまで読んでくださってありがとうございます(読んでくれる人いるのかな…)。ここまで読んでくださった人は、もしかしたらこう思っている

かもしれません。「キューバンって、出来たところで何に使うの？」って。実際、少しは遊び心で作られた化合物ですが、イートン氏はキューバンが持つとある性質から実用できるのではないかと推測していたようです。これについて、次章で話していきます。

5 キューバンの用途

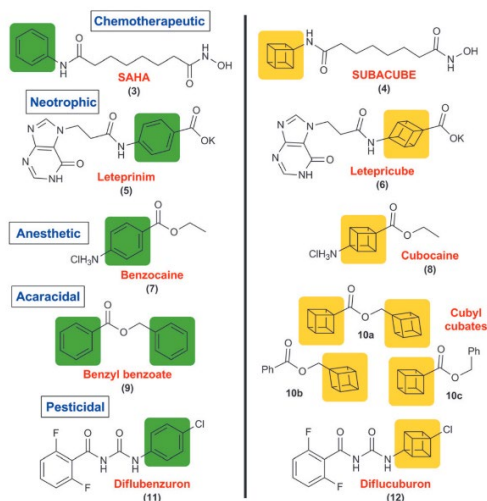
キューバンのとある性質、それはズバリ”ベンゼン環と生物学的等価体である”ということです。下の図をご覧ください。



(←論文[5]より引用)

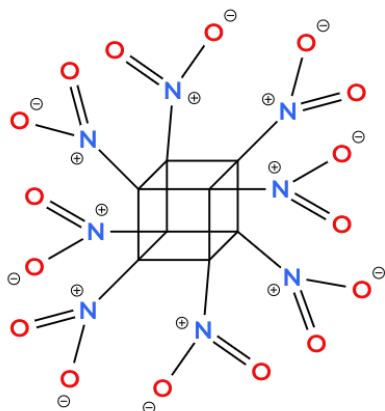
皆さんも立方体を斜めから見た経験、ありますよね。その時、どんな形でした？そう、六角形でしたよね。こういったことから、医薬品のベンゼン環をキューバンに変えると、オリジナルの医薬品の効果をそのままに、新たな効果を得られるのではないかと推測したわけです。実際に調べてみると、キューバンの立体骨格に

より溶解度が向上したり、代謝耐性を獲得したりすることで、オリジナル以上の薬理効果を発揮するそうです。



(←論文[5]より引用)

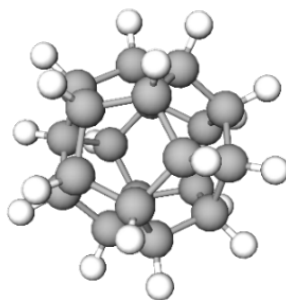
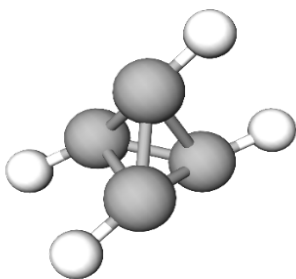
また、2章でキューバンはひずみが非常に大きいという話をしました。では、このキューバンの炭素8つに、爆発性が強いニトロ基を付けたらどうなるのでしょうか…。ということで、これも実際合成が成されたようです。そしてこの物質の名前を、オクタニトロキューバンといいます。下図のような感じです。



そして、この物質は、世界で最も強い爆発力を持つ爆薬とされています。“世界で最も～”という称号を2つも持っているキューバンとその化合物、なんだかすごくいいですね。

また、今回は立方体骨格であるキューバンを紹介しましたが、正四面体分子のテトラヘドラン(置換基がないと分解してしまいますが)や正十二面体分子のドデカヘドランなども存在します。是非とも調べてみて下さい。

ここまで読んで下さり、ありがとうございました。他の部員の記事も面白いものばかりですので、是非ご覧になってみてください。



6 引用文献

- [1] (a) "Cubane: 50 Years Later" Biegasiewicz, K. F.; Griffiths, J. R.; Savage, G. P.; Tsanaktsidis, J.; Priefer, R. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6719. DOI: [10.1021/cr500523x](https://doi.org/10.1021/cr500523x) (b) "Cubanes: Starting Materials for the Chemistry of the 1990s and the New Century" Eaton, P. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421. DOI: [10.1002/anie.199214211](https://doi.org/10.1002/anie.199214211)
- [2] "The Cubane System" Eaton, P. E.; Cole, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962. DOI: [10.1021/ja01059a072](https://doi.org/10.1021/ja01059a072)
- [3] Chem-Station <https://www.chem-station.com/>
- [4] "Cubane" Eaton, P. E.; Cole, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157. DOI: [10.1021/ja01069a041](https://doi.org/10.1021/ja01069a041)
- [5] "Validating Eaton's Hypothesis: Cubane as a Benzene Bioisostere" Williams, C. M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: [10.1002/ange.201510675](https://doi.org/10.1002/ange.201510675)

7 参考文献

ウォーレン有機化学 上巻・下巻

使用サイト

MolView <https://app.molview.com/> <https://molview.org/>

ビタミン C 含有量を調べる～酸化還元～

高2 鈴木 友耀

1 はじめに

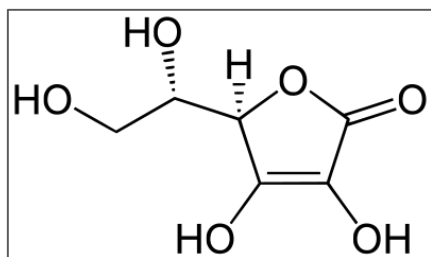
アスコルビン酸 (ascorbic acid) は、広くビタミン C として知られる水溶性ビタミンであり、生体内で抗酸化作用や酵素の補因子として機能する重要な分子である。ヒトを含む一部の動物はアスコルビン酸を体内で合成できず、食事からの摂取が必要である。

2 化学的性質

アスコルビン酸 ($C_6H_8O_6$) はエンジオール構造*を持ち、還元性に優れる。

IUPAC 名

(R)-3,4-ジヒドロキシ-5-((S)-1,2-ジヒドロキシエチル) フラン-2(5H)-オン
構造式



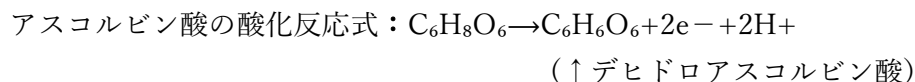
2.1 酸化還元特性

アスコルビン酸は強力な還元剤であり、活性酸素種 (ROS) を消去することができる。酸化されるとデヒドロアスコルビン酸 (DHA) となるが、これは細胞内で還元され再利用される。

本総説では、酸化還元反応で食品中のビタミン C(アスコルビン酸)含有量を調べていく

*エンジオール構造：分子内にヒドロキシル基 (-OH) がアルケン (二重結合) に結合している構造

反応式は以下の通り



ヨウ素の反応式： $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

酸化還元反応式： $C_6H_8O_6 + I_2 \rightarrow C_6H_6O_6 + 2I^- + 2H^+$

実験手順

① ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液の調製

ヨウ素 0.254g とヨウ化カリウム 0.4g をはかり取り、純水を少量加えて溶解させる。メスフラスコに移し、全量を 100ml とする。

② チオ硫酸ナトリウム液の調製

チオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$) 0.124g をはかり取り、純粋を少量加えて溶解させる。メスフラスコに移し、全量を 100ml とする。

③ ①の溶液の濃度決定

②の溶液 10ml をホールピペットではかり取り、コニカルビーカーに移す。

指示役として 1%デンプン水溶液 5ml を加える。

ビュレットに入れた①の溶液を滴下し、①の溶液の濃度を決定。

④ ビタミン C 濃度測定

被測定試料 10ml をホールピペットではかり取り、指示役としてデンプン水溶液 5ml を加える。

ビュレットに入れた①の溶液を滴下し、青紫色が現れたら滴定終了。ヨウ素のモル濃度を計算する。

結果

試料	表示量 (mg/100ml)	測定量 (mg/100ml)
CC レモン	160	232
キレートレモン	894	1524
レモン (1 個)	20mg/1 個	22 mg/1 個

結果から飲料では表示量よりも多くのビタミン C が検出されたが、これについてはビタミン C 以外に還元剤となる物質が含まれているか、表示よりも多くのビタミン C が入れられている可能性がある。

ヒ素の歴史と利用法

高2 瀧内 亮

1 はじめに

ヒ素は原子番号 33 番の、リンによく似た性質を持つ柔らかい金属元素です。口や気管から体内に取り込むことで嘔吐や意識障害などの中毒症状を引き起こし、長期的に遺伝子にダメージを与え微量でも人体には有毒ですが、殺虫剤などだけではなく様々な用途で使われています。この記事では、様々なヒ素化合物の製法やその歴史的な用途について書いていきます。

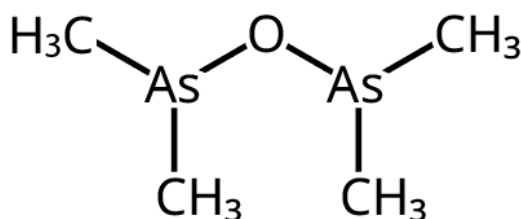
2 無機ヒ素化合物について

ヒ素化合物には、ヒ素が炭素と結合している有機ヒ素化合物と、そうでない無機ヒ素化合物の 2 種類に大きく分けられます。無機ヒ素化合物の特筆すべき特性はやはりその毒性で、人類史を通じてローマ皇帝からナポレオン(諸説あり)まで様々な人物の暗殺に使われてきました。近代まではヒ素中毒を検知する方法がなく”最強の毒物”として猛威を振るっていたものの、現代では毛髪中のヒ素からの検知法やマーシュ法などが確立され、表立って使われることはなくなりました。しかし、殺鼠剤などにも使われる為入手が比較的容易で現代の日本でも和歌山毒物カレー事件などで残念ながら使われてしまっています。ヒ素を含む毒物の一例として三酸化二ヒ素(As_2O_3)は、中国では”砒霜”と呼ばれ漢方薬に使われる一方、16 世紀ヨーロッパでは毒殺に使用されてフランスでは”相続の粉薬”(遺産相続を待ち切れなくなった子が親をヒ素で殺すため)と呼ばれ、現代では殺鼠剤や木材への防腐剤として使われています。

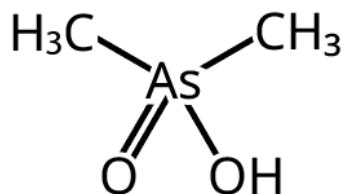
またヒ素はその毒性にも関わらず花緑青ことパリスグリーン(科学的には酢酸銅と亜ヒ酸銅(II)の複塩)という名前の緑の染料として使われた結果、モネやゴッホなどの数々の印象派画家たちをヒ素中毒に陥れ、またその染料を使ったドレスを着たたくさんのヴィクトリア時代の婦人たちの命を奪いました。他のマイナーな使用例として、ヒ化ガリウムは単にヒ素の 15 族金属であるという性質を生かして III-V 族半導体として利用されていますが、これにも強い毒性がある為厳重に管理された環境で製造されます。

3 有機ヒ素化合物について

現代において有機ヒ素化合物は非常にニッチな研究分野ですが、実は歴史が深く初めて合成された有機金属化合物は有機ヒ素化合物であるカコジルです。コバルト鉱石に含まれる三酸化二ヒ素と酢酸カリウムを共に蒸留することによって酸化カコジルが合成され、例の如く強い毒性を持ちます。これをさらに酸化することによってベトナム戦争の際に使われた枯葉剤ことカコジル酸が得られます。

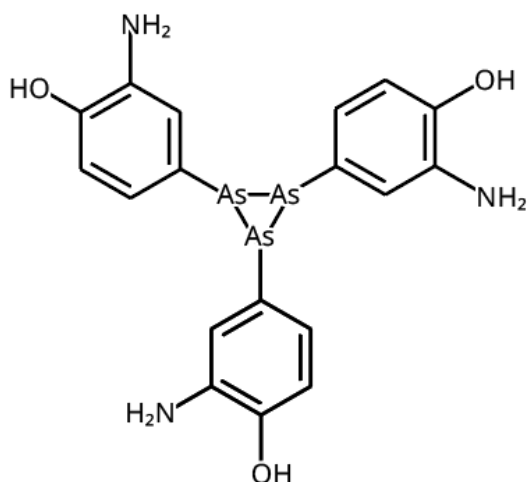


酸化カコジル

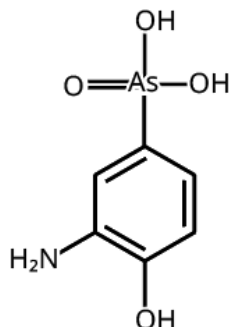


カコジル酸

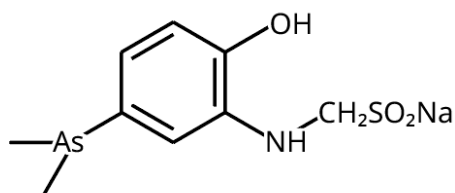
また、秦佐八郎とパウル・エールリヒによって 20 世紀初頭に発見された世界最初の人工化学療法剤のサルバルサンも、実は有機ヒ素化合物です。サルバルサンはペニシリンをはじめとした抗生物質が発見されるまで使われた梅毒治療薬で、梅毒菌こと梅毒トレポネーマに対して強い毒性を持ちますが、ヒ素化合物な為人間に対しても少なくない副作用があります。サルバルサンが合成された経緯とし



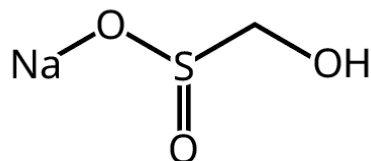
サルバルサン (三員環)



3-アミノ-4-ヒドロキシフェニルヒ素



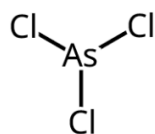
ネオサルバルサン（一部抜粋）



ロンガリット

て当時アニリンをジアゾ化して合成される様々なアゾ色素による染料工業がドイツで盛んだったことがありました。そこでエールリヒはヒ素を含むアトキシル ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$) の細菌に対する有効性に目を付け、これに手を加えて様々な化合物を合成し梅毒に対する治療薬の開発を試み、その 606 番目の化合物が梅毒に一番有効であったので、“サルバルサン”(“salvator”救世主 + “arsenine”ヒ素) として商標登録されました。現代ではサルバルサンはフェノールを出発点とし 3-アミノ-4-ヒドロキシフェニルヒ素を合成し、これを還元することによって生成されます。当初は単位サルバルサンが二個結合し $\text{As}=\text{As}$ 二重結合を形成していると考えられていましたが、近年本当は 3 員環と 5 員環の混合物で、生体内で単量体に酸化分解されていることが分かりました。サルバルサンは梅毒に対する治療薬としては画期的だったものの、副作用が強く一度に大量の注射を必要とした為、後にサルバルサンのホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム（ロンガリット）誘導体であるネオサルバルサンにとってかわられました。

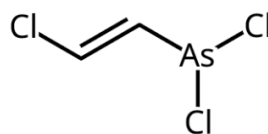
サルバルサンは珍しい一価のヒ素の有機化合物でしたが、有機化学での活用の幅が広いのは三価や五価の有機ヒ素化合物です。五価の有機ヒ素化合物で代表的なものは先程紹介したカコジル酸があり、カコジル酸の安定な塩であるカコジル酸ナトリウムは顕微鏡を使う際資料を固定する際の緩衝液として利用されます。他には第一次世界大戦時に毒ガス兵器として用いられたルイサイトなどがあり、基本的には非常に強い毒性を持ちます。



三塩化ヒ素



アセチレン



ルイサイト

三価の有機ヒ素化合物は基本的に三塩化ヒ素をアルキル化することによって生成されます。代表的なものとしてカコジル酸を還元することにより合成され様々な有機ヒ素化合物合成においての中間体となるジメチルアルシン(III)や、アルソールなどの様々なヘテロ環などがあります。また、これらの内トリメチルアルシンやトリフェニルアルシンなどは同じ 15 族配位子であるトリメチルホスフィンなどとよく似た性質を持つ配位子となります。

4 おわりに

ここまで様々なヒ素化合物について話してきましたが、ヒ素はその毒性の強さから研究テーマとして扱われることが少なく、ヒ素自体を活用して何か新しいものを作り出すような研究はそこまで進んでいません。多くのヒ素化合物は体内で代謝されメチルヒ酸やジメチルヒ酸の形をとり、活性酸素を発生させ DNA 損傷を引き起こすので、毒物として歴史を通じて研究されてきました。またヒ素は土壌からほとんど流れ出ないため、鉱山開発などにより一度土地がヒ素に汚染されてしまうとなかなか元には戻りません。ですが最近、地盤に含まれるヒ素を葉に濃縮し保存することが出来る植物であるモエジマシダを使った土壌の浄化法(専門用語ではファイトレメディエーションという)などに対する研究が進んでおり、いつか汚染された地域からヒ素を安全なレベルにまで除去する方法も確立されるでしょう。今回はそんなヒ素の歴史について書きましたが、面白いと思っていただけたら幸いです。読んで頂きありがとうございました。

「反応するって何だろう」を多角的に考える

高3 中尾 仁

1 はじめに

こんにちは、高三の中尾です。さて皆さんは「化学」と聞いて何を思い浮かべますか。色が変わる反応や熱を放出・吸収する反応でしょうか、それとも蒸発・凝固などの状態変化でしょうか。パツと思いつきやすいこれらにはいずれも化学反応が関わっており、「化学」と「反応」には密接なつながりが存在していることは皆さんもご存じの通りだと思います。

では化学において「反応する」とは実際どういうことなのでしょう。これを正確に把握している人はかなり少ないと思います。そこで本記事では「化学反応」の基礎となる部分を物理化学(2~4章)と量子化学(5章)の観点から、多角的に掘り下げていこうと思います。

2 熱力学の観点から

熱力学とはざっくり言うと、とある系内で起こった熱の運搬や仕事の授受を捉える学問です。特に物理化学における熱力学は、化学反応について考えることのできる強力なツールとして活躍しています。

2.1 内部エネルギーと仕事の定義

本節と次節で熱力学における非常に重要な概念をいくつか導入します。

・内部エネルギー U の定義

内部エネルギー(U で表す)とは言葉の通り、系全体がもつエネルギーの総和を表しています。系のもつエネルギーには、原子核・電子の運動エネルギーやファンデルワールス力などといった分子同士が引き合う力によって生じるエネルギー、各原子のもつポテンシャルエネルギーなどなど多様なエネルギーが含まれています。ただこれら全てを正確に測定することはほぼ不可能です。ですから一般的には U 自体ではなく、内部エネルギーの変化量 ΔU が熱及び仕事の出入りを表すパラメータとして扱われます(Δ は変化量を表す記号です)。

・仕事 w の定義

仕事(w で表す)とはある系が外界、つまり系の外部に対して動きを与えるもしくは外界によって系に動きが与えられる際に移動するエネルギーを指しています。簡単な例で考えると、人が机という系に対して押すという行為をしたとき、机は人という外界から受け取ったエネルギーによって動いています。このとき人は机に対して仕事をしたといえます。

また仕事 w は力の大きさを F 、移動距離を x としたとき「 $w = Fx$ 」と定義できます。この定義から一定圧力下(※注)における系内の気体が受ける仕事 w は $w = Fx = (F/S) \times Sx = p \times (-\Delta V) = -p \Delta V$ だと分かります。

(ただし S は気体の断面積、 $p = F/S$ は圧力、 $V = Sx$ は体積を表す)

※注：反応が起こるのは一般的に大気圧下といった一定圧力下であるので、本記事では簡単のため一定圧力下で起こる反応に絞って考察していくことにします。ただ他の条件下、例えば一定体積下においても似たような議論が出来ます。

・熱力学第一法則

化学反応の起きない系に対して外界からエネルギーを与えるには、仕事を与えるもしくは熱を与える以外の方法が存在しません。外部からのエネルギーはすべて系の内部エネルギー変化にあてられるため、系がされた仕事を w 、系が受け取った熱を q とすると、「 $\Delta U = q + w$ 」・・・① といえます。この①式のことを熱力学第一法則といいます。この法則をあえて数式的でない言い方にすると、「孤立している系では $\Delta U = 0$ 」となります。

2.2 エンタルピー・エントロピー・ギブズエネルギーの定義

・エンタルピー H の定義

エンタルピー(H で表す)は「 $H = U + pV$ 」という式にて定義されます。 ΔH は一定圧力下にて、 U の定義と $w = -p \Delta V$ より

$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = q + w + p \Delta V = q$ つまり「 $\Delta H = q$ 」だと分かります。

これは系が、例えば系内で化学反応が起きたり体積が変化したりするものであっても熱量 q の変化量は ΔH で記述することが出来るのです。ここが内部エネルギーとは大きく異なる点です。

・エントロピー S の定義

基本的に熱力学的な反応の進行方向は ΔH の符号によって決まります。例えば「 $A \rightleftharpoons B$ 」という反応にて ΔH が負だと $A \rightarrow B$ が、 ΔH が正だと $B \rightarrow A$ が進行しま

す。ただ世の中には水にインクを垂らすと勝手に拡散するといったようなエンタルピーだけでは理解できない反応もあります。そこで登場するのがエントロピーです。エントロピー(Sで表す)は簡単に言うと系の乱雑さを表す物質質量です。ここで系内のSの変化量と外界のSの変化量の和 ΔS_{total} が正となると、反応は進行します。またエントロピーには二種類の定義が存在し、「 $S=k \times \ln W$ 」(kはボルツマン定数、Wはエネルギーの取りうる状態数を指す)と「 $\Delta S=q/T$ 」(Tは温度、qは可逆的な熱量)です。ここでは ΔS を扱うため、後者を用います。

・ギブズエネルギーGの定義

ギブズエネルギー(Gで表す)は「 $G=H-TS$ 」で定義されています。一定圧力下にて外界のエントロピー変化は先の定義から、 $\Delta S_{\text{sur}}=-q/T=-\Delta H/T$ と言えるので(qは系が受け取った熱量を指すため、符号が反転している)、 ΔG を考えると

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \Leftrightarrow \quad -\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S = \Delta S_{\text{sur}} + \Delta S = \Delta S_{\text{total}} \quad \cdots \textcircled{2}$$

つまり ΔG は ΔS_{total} に比例しており、反応がどちらに進むかの指標となる物質質量だと言えます。一般に ΔG が負だと反応が進行します。

2.3 化学反応に対する熱力学的な観点

ここまでかなり多くの概念を導入してきたためかなり複雑になっていますが、結論としては非常に簡単なものが得られます。前節でも述べた通り、熱力学的な観点での「反応するか否か」ということは ΔG の符号によって判別できます。

そして②式の $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ より、「 ΔH が負かつ ΔS が正」つまり「発熱反応でありかつ反応することで系の乱雑さが増加する」ときは、(熱力学的には)無条件で反応が進行するといえます。また水の蒸発のように、 ΔH 的に不利つまり吸熱反応であっても、 $T \Delta S$ の項の影響が大きくなると ΔG が負になり反応が進行します。ちょうど $\Delta G=0$ となる温度が水の沸点というわけですね。

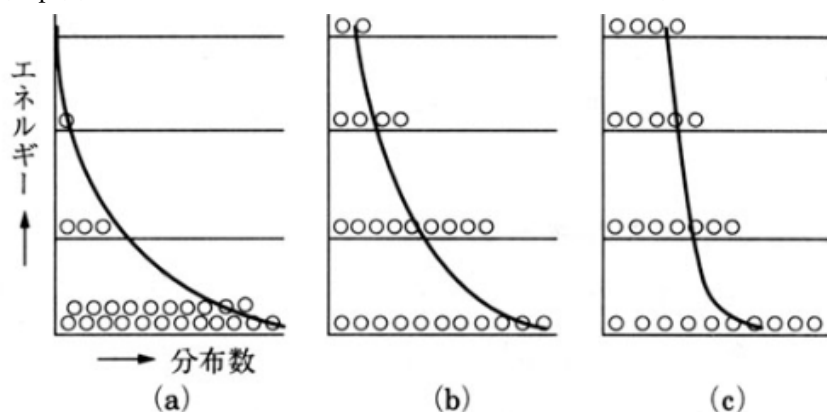
3 統計熱力学の観点から

統計熱力学は系内の個々の粒子が持つエネルギーなどといったミクロの視点を用いてマクロな反応の様子を考察していく、いわば橋掛けのような理論です。

3.1 ボルツマン分布

個々の粒子が取りうるエネルギーの値は離散的、つまり不連続です(証明は省略しますが、気になる方は「ボーアの量子条件」などで調べると分かります)。そしてこれら個々の粒子が取りうるエネルギーの値をエネルギー準位といいます。ここであるエネルギー準位 E_1 を占めている粒子数を N_1 、エネルギー準位 E_2 を占めている粒子数を N_2 、 k をボルツマン定数、 T を温度とすると、 N_2/N_1 は $N_2/N_1 = \exp\{-(E_2 - E_1)/kT\} = \exp\{-(\Delta E)/kT\} \cdots \textcircled{1}$ で表すことができます。

($\exp(x)$ は e^x のことを表しており、 e は自然対数の底)



(図1; ボルツマン分布 / a→c にかけて T が大きくなっている)

①式のことをボルツマンの法則と呼び、その法則によってより高いエネルギー準位は占有しにくいなどといった感覚的に理解できる現象も説明することができます。またパラメータに注目すると、 T 以外はすべて定数だと言えるので、相対的なエネルギー準位の占有数は T のみに依存するといえます(前ページ図参照)。

さらに①式をもとに考えると、 N 個の粒子が全体で E のエネルギーを持っている時、確率的に個々の粒子がどのような準位の占有の仕方をするのかを考えることも可能になります。このとき最も取られやすい粒子の分布(最確分布)のことをボルツマン分布といいます。

3.2 活性化エネルギーとアレニウス式

反応が進行するためには、前章で述べた通り ΔG が負であることも大切ですが、それとは別に反応の活性化エネルギーというものを超えなければなりません。活性

化エネルギーを考える例として水素と酸素の反応を考えましょう。水素と酸素はただ混合するだけでは何も反応しませんが、火をつけた瞬間に反応が進行します。これは火によって系が部分的に活性化エネルギーを超え、反応が進むと反応の ΔH が負なので他も連鎖的に反応することを表しています。

活性化エネルギーを超えた粒子が反応するという事実と、先の①式より N は $\exp(-E/kT)$ に比例しているということから、反応することのできる粒子の割合 P は下から i 番目の準位より上のエネルギー準位にある粒子が反応可能とすると

$$P = N_i \text{ 以上} / N \doteq N_i / N = \exp(-E_a/RT) \cdots \textcircled{2} \quad \text{であるといえます。}$$

(ただし E_a はモル活性化エネルギー、 $R(=kN_A)$ は気体定数、 N_A はアボガドロ定数)

反応速度は P に依存し、 E_a は反応ごとに決まった値なので、②の結果より反応速度も T に依存していることが確認できます。また次章で登場する反応速度定数 k というものは、②式より $k = A \times \exp(-E_a/RT) \cdots \textcircled{2}'$ と表すことが出来ます。

(ただし A は頻度因子(定数)であり、遷移状態での反応の進行可能性を示したもの) この k を求めることのできる式②'のことをアレニウス式といいます。

4 反応速度論の観点から

前章でも少し触れましたが、化学反応というものは熱力学的作用と速度論的作用の両方を受けています。ここまでは主に熱力学的な話をしてきたので、本章では反応速度に絞って化学反応を捉えていこうと思います。

4-1：反応速度と反応速度定数の導入

反応速度は注目するある化学種の濃度の変化の速さと定義されており、反応速度は常に正で表記することになっています。よって「 $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C$ 」(α, β, γ はすべて量論数)で表される反応において、反応速度 v は符号に注意すると

$$v = -(1/\alpha) \times (d[A]/dt) = -(1/\beta) \times (d[B]/dt) = (1/\gamma) \times (d[C]/dt) \quad \text{といえます。}$$

(ただし $[X]$ は X のモル濃度、 $d[X]/dt$ は $[X]$ の時間当たりの変化率を表す)

また v は反応速度式というものからも求めることが出来ます。反応速度式とは、ある反応に対しての反応速度 v を反応物の濃度の関数で記述したものであり、この式は実験的にしか得ることができません。例えば「 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 」という気体の反応を考えると実験的に $v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ とわかりますが、これは反応

式の量論数とは一致しません。またこの式に出てくる k は前章で紹介した反応速度定数といわれるものです。 k はアレニウス式でも求められますが、本章 3 節の方法からでも近似的に求めることが可能です。

4.2 積分型速度式

積分型速度式とは、積分を利用することで濃度の時間依存性を調べるものです。ここでは一般的な 2 つの積分型速度式について考えていきます。

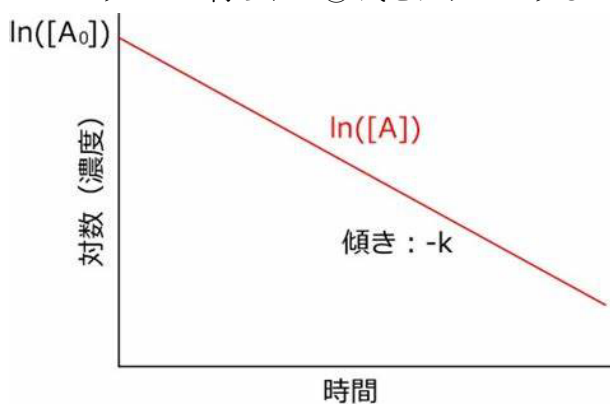
・一次反応(「 $A \rightarrow B$ 」の反応速度式が $v = k[A]$)のとき

$$v = -(d[A]/dt) = k[A] \quad \text{であるため、これを变形して} \quad d[A]/[A] = -kdt \cdots \textcircled{1}$$

A の初期濃度を $[A]_0$ 、 t 秒後の濃度を $[A]_t$ として①式を両辺積分すると、

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{整理して、} \quad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \cdots \textcircled{1}'$$

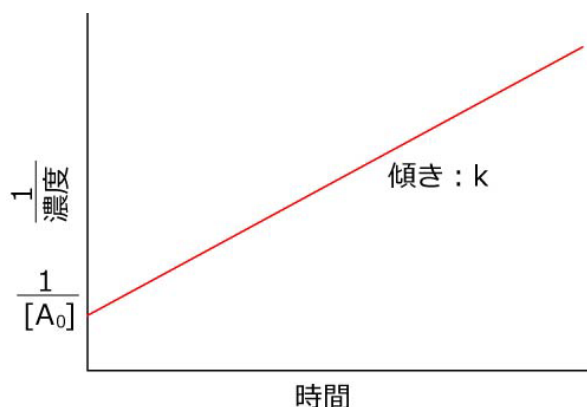
このようにして得られた①'式をグラフにすると下図のようになります。



(図 2：一次反応のグラフ)

・二次反応(「 $A \rightarrow B$ 」の反応速度式が $v = k[A]^2$)のとき

先ほどと同様の手順で積分していきます。 $v = -(d[A]/dt) = k[A]^2$ を変形して $-(d[A]/[A]^2) = kdt \cdots \textcircled{2}$ ②式を両辺積分すると、 $(1/[A]_t) - (1/[A]_0) = kt$ 整理して、 $(1/[A]_t) = kt + (1/[A]_0) \cdots \textcircled{2}'$ このように得られた②'式をグラフにすると下図のようになります。



(図 3：二次反応のグラフ)

・半減期について

また一次反応・二次反応ともに $[A]_t = [A]_0/2 \cdots \textcircled{3}$ となるとき t のことを半減期と呼びます。そして一般に一次反応の半減期 $t_{1/2}$ は $t_{1/2} = (\ln 2)/k$ 、二次反応の半減期 $t_{1/2}$ は $t_{1/2} = 1/(k \times [A]_0)$ で表すことができます(気になる方は各自計算してみてください。③式を①'式と②'式に代入するだけです。)

4.3 素反応と有名な近似法

反応速度式は実験によってのみ確定することが出来るというのは先ほど述べた通りです。ただし反応というものは一段階で完結するものではなく、いくつかの基礎的な反応を組み合わせたものと考えることができ、その基礎反応のことを素反応といいます。

例として「 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 」という気体の反応を考えましょう。基本的に気体同士が3分子衝突して反応するということは確率的にほぼないので、一般には

「 $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ 」「 $\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$ 」「 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 」という三つの素反応が合わさったものが反応機構として提唱されています。素反応の反応速度は基質の濃度に依存していると考えられるため、上記の三式の反応速度はそれぞれ

$v_1 = k_1[\text{NO}]^2$ 、 $v_2 = k_1'[\text{N}_2\text{O}_2]$ 、 $v_3 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \cdots \textcircled{4}$ で表されます。

このとき全体の速度式を考えるのに様々な近似方法が存在しますが、今回はその内のひとつである定常状態近似を紹介します。

定常状態近似では、「反応している間は反応中間体(今回でいう N_2O_2)の濃度が

一定」と仮定して考えます。この条件を満たす速度式は④式より

$$d[\text{N}_2\text{O}_2]/dt = v_1 - v_2 - v_3 = k_1[\text{NO}]^2 - k_1'[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$$

この式を整理すると、 $[\text{N}_2\text{O}_2] = (k_1[\text{NO}]^2)/(k_1' + k_2[\text{O}_2]) \cdots \textcircled{5}$

よって NO_2 の生成速度 v は v_3 の二倍であることに注意して、⑤を代入すると

$$v = 2 v_3 = (2k_1k_2[\text{NO}]^2[\text{O}_2])/(k_1' + k_2[\text{O}_2]) \cdots \textcircled{6} \quad \text{といえます。}$$

また素反応はそれぞれにおいて反応速度の速い遅いが存在しているため、一連の素反応の内最も遅い素反応が反応全体の反応速度を制御していると考えられます。その反応全体を制御している段階のことを律速段階といいます。今回の例において考えると、もし $k_1' \ll k_2[\text{O}_2]$ であった場合、⑥式は

$v \doteq (2k_1k_2[\text{NO}]^2[\text{O}_2])/(k_2[\text{O}_2]) = 2k_1[\text{NO}]^2 = 2 v_1$ と近似できるため律速段階は N_2O_2 の生成段階であることが分かります。このように適切な近似を用いると、ある程度の正確性を保ちつつスッキリとした結論を得ることが出来るため非常に有用です。

5 量子論の観点から

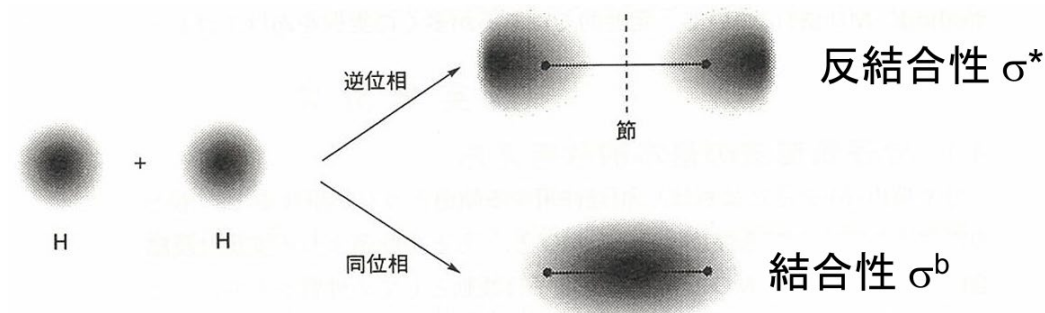
2～4 章にかけて、「反応する」とはどういうことなのかという問に対して熱力学的・速度論的な考えに基づいて説明をしてきました。ただ本章では化学反応をもう少しフレキシブルなものとして捉えなおすため、(計算部分を除いた)簡単な量子化学的思考を導入していこうと思います。やや概念的な話が多くなるので分かりにくいかもしれませんが、あまり細部を気にしすぎず、全体をふんわりとイメージするようにしてみてください。

5.1 分子軌道法(MO 法)

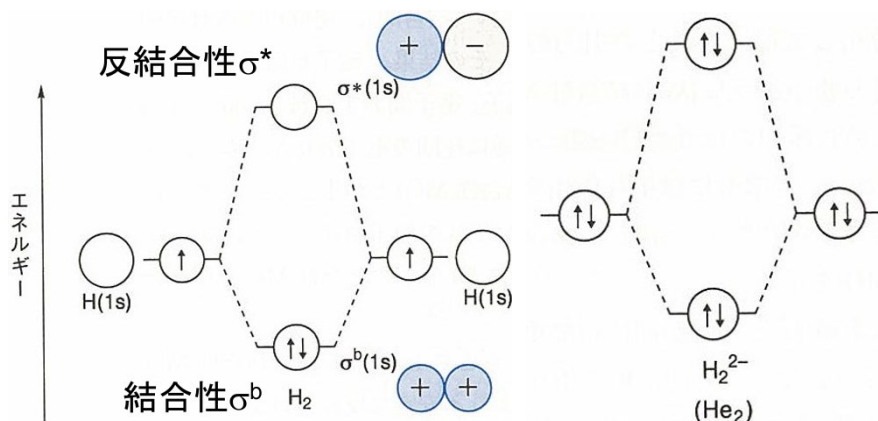
反応の起点となっているものは常に電子です。電子の有無・疎密によってその分子の反応性は大きく変わり、また原子核が電子を引き寄せる強さによっても反応性は変化します。化学反応を語る上で、電子は切っても切れない関係にあると言えるでしょう。そこで本節では分子軌道法(MO 法)という電子の軌道に注目することで化学反応を捉える考え方について見ていきます。

電子がある点において見いだされる確率は、シュレーディンガー方程式というも

のを解くことで得られる波動関数 ψ の二乗、つまり ψ^2 という確率密度に比例すると解釈されています(ボルの解釈)。この解釈によって、原子の周りには軌道(電子雲)という三次元の波動関数で表すことのできる電子の存在確率の集合を考えることが出来ます。これら個々の軌道は波と同様に重なることで波を強めたり弱めたりする、つまり電子の存在確率を高めたり低めたりします。このときもともと重なった軌道が二つであった場合、重なった波動関数も同位相で重なったものと逆位相で重なったものの二つが得られます。例として H 原子二つの重ね合わせを考えたのが下図です(結合性=同位相、反結合性=逆位相の重なり)。



(図 4 : H 原子二つの軌道を重ね合わせたときのイメージ図)



(図 5 左 : 等核二原子分子 H_2 のエネルギー図 / 図 5 右 : He_2 のエネルギー図)

このとき、多くの場合は結合性軌道と反結合性軌道(時には非結合性軌道にも)に軌道が分裂します。エネルギー的に結合性軌道は元の結合より安定、非結合性軌道は同じ、反結合性軌道は不安定です。各軌道には電子が 2 個までしか存在できない(パウリの排他原理)ので、図 5 右からも分かるように He などといった貴ガスは総

合的に見て結合することによって安定化されるエネルギーはありません。ただ H のように互いの原子が 1 つずつ電子を持っている場合、二つの電子は共に結合性軌道に入るため結合すると安定化する、つまり結合しやすいといえます。

5.2 フロンティア軌道理論とその例

先ほど述べた通り分子軌道を作った際、分子軌道の中でも電子に占有されている軌道と占有されていない軌道があります。このとき電子に占有された軌道の内最も高エネルギーの軌道のことを HOMO、電子に占有されてない軌道の内最も低エネルギーの軌道のことを LUMO といいます。先の図 5 左にて例示した H_2 分子では、結合性 σ 結合が HOMO、反結合性 σ^* 結合が LUMO だと分かりますね。

当然ではありますが、エネルギー的に分子中の電子の内最も反応のしやすいものは HOMO に入っている電子であり、分子中の空軌道の内最も占有されやすいものは LUMO の電子であるといえます。この考え方に基づいて「分子の反応において HOMO と LUMO の相互作用のみ考えれば、それが分子の反応自体に近似できる」としたのがフロンティア軌道理論です。フロンティア軌道理論は古典的な解釈では説明が難しかった反応をいとも簡単に説明することが出来ます。その数ある例の一つにディールスアルダー反応というものがあります。かなり難解な反応ですから、本章の余談として載せておきますので興味がある方はそちらもご覧ください。

<余談：ディールスアルダー反応について>

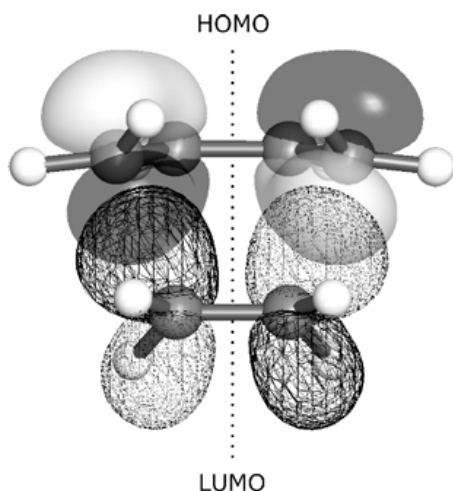
ディールスアルダー反応は共役ジエンとジエノフィル(ジエンと反応するもの/主に二重結合・三重結合部を指すことが多い)が反応するペリ環状反応の一種です。最も簡単な例として以下の反応が挙げられます。



(図 6：「フロンティア軌道理論と化学反応—電荷から軌道へ—」より引用)

古典的な反応の捉え方からすると、ディールスアルダー反応は非常に理解しにくいものです。二重結合同士が(触媒無しで)環形成の反応をすることは普通ありえませ

ん。しかしこの反応の HOMO-LUMO とその相互作用を考えると、途端に反応性についての説明がつきます(図参照)。



(図7：図6と同出典)

上図は上部が共役ジエン(今回はブタジエン)の HOMO、下部がジエノフィル(今回はエチレン)の LUMO を表しています。やや見にくいかもしれませんが、図から共役ジエンの HOMO とジエノフィルの LUMO が両サイド共に同位相で重なっており、ここで結合性軌道が形成されるため反応が進行するのだと分かります。

6 さいごに

ここまで「反応するって何だろう」についてかなり多角的に考えてきました。熱力学・統計熱力学的解釈から反応速度論的解釈、そして量子論的解釈と見てきた中で難解な部分も多かったと思いますが、どれも非常に興味深いものばかりだったかと思えます。本記事をきっかけとして化学反応について考えたり、化学に興味を持ったりしていただけると嬉しい限りです。拙い箇所も多数あったかと思えますが、最後まで読んでいただき本当にありがとうございました。

7 参考文献

Peter Atkins/Julio de Paula 著 「アトキンス物理化学要論第 7 版」

稲垣都士/池田博隆著 「フロンティア軌道理論と化学反応—電荷から軌道へ—」

(リンク：https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/67/1/67_28/_pdf)

<引用した画像>

<https://info.ouj.ac.jp/~hamada/Quantumch/subject/cq/chap7/figure/cq987f03.html>

・・・ボルツマン分布の画像(図 1)

<http://www.fbs.osaka-u.ac.jp/labs/ishijima/Chemical%20reactin-09.html>

・・・一次反応のグラフ画像(図 2)

<https://www.fbs.osaka-u.ac.jp/labs/ishijima/Chemical%20reactin-03.html>

・・・二次反応のグラフ画像(図 3)

<https://functfilm.es.hokudai.ac.jp/wp-content/uploads/2017/02/Chemistry7-1.pdf>

・・・MO 法の画像(図 4、図 5)

Hückel 法で分子軌道を求めてみよう

高 3 斎藤健太

1 はじめに

こんにちは。78 回生（高 3）の斎藤健太です。今回は数式がたくさん出てくるので読むのが大変かもしれませんが、お時間があれば見て頂けると幸いです。ある程度物理や化学の数式に触れたことがある人を対象にしています。

皆さんは原子軌道を知っていると思います。s 軌道や p 軌道とかその辺です。原子が持っている電子が入っているものですね。では分子はどうでしょうか。化学といえば多彩な分子が魅力です。分子になると原子軌道のみの説明では説明しきれない部分が出てきます。ではどうすればよいのでしょうか？

2 Hückel 法とは

ここで登場するのが Hückel 法と呼ばれる手法です。この手法はドイツの Erich Hückel により開発された”分子の軌道”を求めるために考え出されたものです。量子化学の初期のころに考え出されたもので、様々な欠点もあり現在ではあまり使われていませんが非常に単純な考え方であり、かつそこそこ正確に分子軌道を求めることができるので非常に価値があります。今回はこれがどういう手法で、どうやって導き出され、そしてどうやって使うのかを実際に紹介していこうと思います。

3 Schrödinger 方程式

まずこれらの話をするためには量子力学の分野の話をする必要があります。Schrödinger 方程式とは現在の量子力学の根本となる方程式で、簡単にいえば物質を波とみなしたときに、その物質の波を記述している関数について成り立っている方程式で、

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

で記述されます。Ψ は波を記述する関数を表し、E はその波のエネルギー準位、 $\hat{H}$ はハミルトニアンと言われる、後ろについている関数になんらかの動作を行う”演算子”と呼ばれるものです。しかしこのように言われても何を言っているか分からないと思うのでまずはこの Schrödinger

方程式の導出、意味の説明をしていきます。

3.1 波動性と粒子性

まず「物質を波とみなしたとき」という文言から見ていきます。「光電効果」という現象を知っていますか？これは物質に光をぶつけたときに電子を放出する現象です。しかし、光がある一定以上の振動数を持たなければこの光電効果は起きません。しかし、ヤングの実験などから導き出される光の波動性から見れば、光の強度は波の振幅の二乗に比例するため低い振動数の光でも振動数を上げれば光電効果は起きるはずです。この矛盾を解消したのがアインシュタインです。彼は「光は波としても粒子としてもふるまう」と説明したことでこの問題を解決しました。具体的には、導出は省略しますが、相対性理論を使用すると、 p を光（光子）の運動量、 h をプランク定数、 λ を光の波長とすると、

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (3.1)$$

という関係式が得られます。この式は運動量といういわゆる「粒子的」な値と波長という「波動的」な値を結びつけています。波長は波の速度を振動数で割った値であり、光速は一定であるから波長は振動数に反比例する定数であるため先程の光電効果も運動量が足りなかったから電子が放出されなかったと分かります。

その後電子にも同様の性質が確認され、ド・ブロイという人はこれら電子や光以外にも、全ての物質が粒子性と波動性を持つと考えました。この考え方が**ド・ブロイの物質波**というものです。ド・ブロイの考えに基づいて、その物質波波長を光子と同じ式で求めることができます。つまり物質波の波長を λ とすると運動量 p を持つ粒子は

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.2)$$

で表されるド・ブロイ波長を持ちます。

3.2 波動方程式

ここで一旦物質波ではなく普通の波について考えましょう。古典力学における運動方程式 $F = ma$ のように、波動にもそれを満たしながら運動するという波動方程式が存在します。今回の本質的な部分でないため導出は割愛しますが、一次元に波についてその波動方程式は、 u をその波の変位（どれだけ直線の状態からずれているか）、 v を波の速度とすると、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \quad (3.3)$$

で与えられる。この波動方程式には適切な条件を付け加えることでこの波動方程式を解く、つまりその条件と波動方程式の両方を満たす波を $u(x,t)$ という x と t の関数の形で求めることができます。導出の過程は省きますが、その波の両端が固定されている、つまり $x = 0$ と $x = l$ に

において変位 u が 0 であるという条件を導入すると、その波動方程式の解は、その波の振幅を a_n 、 n を整数、 ω_n と ϕ_n を適当な定数として

$$u(x, t) = a_n \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (3.4)$$

と表すことができます。しかしこの形では少し複雑なので、議論を簡単にするために波の振幅 a_n を 1 とし、初期位相の条件である ϕ_n を 0 とし、式 (3.4) のうち位置に関する部分である $\sin(\frac{n\pi x}{l})$ を $\psi(x)$ とおくと、式 (3.4) は

$$u(x, t) = \psi(x) \cos \omega t \quad (3.5)$$

のように表されます。これもれっきとした式 (3.3) の波動方程式の解であるので、式 (3.5) を式 (3.3) に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \cos \omega t &= -\frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t \\ \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \cos \omega t + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t &= 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

となります。 $\cos \omega t$ は 0 でない場合もあるため、式 (3.6) が成り立つためには $\cos \omega t$ の係数の和が 0 である必要があります。つまり、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (3.7)$$

でなければなりません。この式には時間である t に依存する値が一つも出てこず、波の位置を表す関数である $\psi(x)$ についての条件式になっているため、これを**時間に依存しない波動方程式**と呼びます。

3.3 Schrödinger 方程式

式 (3.7) から Schrödinger 方程式を導いていきましょう。まず波の性質から、波の波長を λ 、振動数を ν として

$$v = \lambda \nu \quad (3.8)$$

となります。また角振動数 ω は

$$\omega = 2\pi \nu \quad (3.9)$$

であるから、式 (3.8) と (3.9) を式 (3.7) の左辺第二項定数部分に代入して、

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{\lambda^2 \nu^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad (3.10)$$

となります。ここで、物質の波動性に関する値 λ を、式 (3.2) のド・ブロイの式を利用して粒子性に関する値 p に置き換えると、

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \quad (3.11)$$

となり、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ となる記号 $\hbar$ を導入すると、

$$\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (3.12)$$

と書けます。式 (3.10) と (3.11) と (3.12) を式 (3.7) に代入すると

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (3.13)$$

が得られます。

ところで、粒子の全エネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で表すことができ、運動エネルギーは $p = mv$ より、

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (3.14)$$

となります。よってポテンシャルエネルギーは x の関数より、 $U(x)$ とおくと

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (3.15)$$

と書けます。よってここから p^2 をエネルギーとポテンシャルエネルギーを使って書くことができ、

$$p^2 = 2m\{E - U(x)\} \quad (3.16)$$

となります。これを式 (3.13) に代入すると

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\{E - U(x)\}\psi(x) = 0 \quad (3.17)$$

となり、 E の項を右辺に移項して整理すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.18)$$

が得られます。この式を Schrödinger 方程式、厳密には**時間に依存しない定常状態の Schrödinger 方程式**と呼びます。この式は波動についての波動方程式に粒子性と波動性を結び付けるド・ブロイの式を導入することで得られた方程式であり、量子力学の基礎となっています。この式を $\psi(x)$ でくくると、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right\}\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.19)$$

となり、この式のカッコ内の部分は $\psi(x)$ に左から操作を行っている形になっています。こういったものを演算子と呼び、この演算子を特にハミルトニアンといいます。ハミルトニアンを表すには通常 $\hat{H}$ という記号を用います。この記号を用いると式 (3.19) を

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.20)$$

と簡単に書くことができます。これは3節の冒頭で出てきた式と同じ形です。

ある $\hat{H}$ に対して、式 (3.20) を満たす E と $\psi(x)$ を求めることをこの Schrödinger 方程式を解く、といいます。次の節からは、様々な条件を使用して Schrödinger 方程式を解いていくことで分子の波動関数 $\psi(x)$ を求めていきましょう。

3.4 $\psi(x)$ の意味

では Schrödinger 方程式が物質の粒子性と波動性を結び付ける方程式なのがわかりましたが、これを解いたら出てくる E と $\psi(x)$ は何を意味しているのでしょうか。 E の方の意味は簡単で、ある粒子が Schrödinger 方程式を満たしているとき、それを解いたら出てくる E はその粒子が波動関数 $\psi(x)$ を取る時の全エネルギーを表しています。 $\psi(x)$ の意味は少し複雑です。ボルンという人は”波動関数の2乗がその粒子が $x \sim x + dx$ に存在している確率だと考えました。 $\psi(x)$ は複素関数の形で得られるため、ここで言う”2乗”というのは絶対値の2乗、つまり $\psi(x)$ の複素共役 $\psi(x)^*$ を $\psi(x)$ に掛けた値のことです。光を例にとっても考えると光の粒子が $x \sim x + dx$ に存在する確率は、光子を十分な量用意したときの光子の量に比例することが直感的に分かります。そして光の強度は光子の量に比例するものだから、光の強度と粒子の存在確率は比例します。ここで、光の強度は通常の波の強度が波の振幅の2乗に比例するように、その粒子の波動性を表している波動関数の2乗に比例します。よって、波動関数の2乗が $x \sim x + dx$ における粒子の存在確率に比例することが分かります。しかし、波動関数の2乗がそのまま粒子の存在確率になれば便利であり、これは波動関数の定数項を調整することで容易に実現可能であるため、普通は

$$\int \psi(x)^* \psi(x) dx = 1 \quad (3.21)$$

となるように調整します。

4 永年方程式

この節では、Schrödinger 方程式を使って導かれ、分子の軌道を考えるときにおいて非常に重要な式である（名前もカッコいい）**永年方程式**を導出します。

4.1 分子軌道法

その前にまずは冒頭からずっと出てきている”分子の軌道”の意味を明確にしておく必要があります。今回考えるのは分子軌道法と呼ばれる方法で、これは電子は原子と原子の結合として存在する訳ではなく、他の複数の原子核や電子の影響を受け、分子全体を一つの軌道とみなして動き回るという考え方です。この方法は電子を原子と原子の結合としてみなすやり方よりも現実に近いモデルであり、芳香族性といった現象も計算によって求めることができるという点で原子価結合法よりも優れています。この分子軌道を求めるためにはこの分子上にある電子それぞれ

れについて Schrödinger 方程式を解けばよい... のですが、厳密に Schrödinger 方程式を解こうとすると三体問題どころの話ではなく、解を解析的に求めることができません。よって”分子軌道はそれぞれの原子軌道を線形結合したものである。”という近似を導入します。これを LCAO 近似と呼びます。(大胆に思えるかもしれないが割と正確です。) 式として立てると下のようになります。分子軌道を ψ^{MO} とし、既知の原子軌道を χ_i^{AO} として、 c_i を各々の原子軌道それぞれの係数とすると、

$$\psi^{MO} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i^{AO} \quad (4.1)$$

として書けます。

4.2 変分法

次に変分原理と変分法というものも紹介しておきます。これも解析的に解が求められない Schrödinger 方程式を解くのに必要なものです。まず式 (3.20) を解いた結果である E_0 と ψ_0 において、

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (4.2)$$

が成立します。よって、この両辺に ψ_0 の複素共役である ψ_0^* を左から掛けると、

$$\psi_0^* \hat{H}\psi_0 = \psi_0^* E_0\psi_0 = E_0\psi_0^* \psi_0 \quad (4.3)$$

となります。これを全範囲で積分すると、

$$\int \psi_0^* \hat{H}\psi_0 d\tau = E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau \quad (4.4)$$

となり、

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H}\psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (4.5)$$

が得られます。

ここで、適当な波動関数 ϕ を使って E を同様に求めると、

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H}\phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (4.6)$$

となりますが、ここで $E \geq E_0$ です。これを変分原理といいます。今回はこの変分原理の証明は省きます。(というか私もよく分かっていません。おそらくは今求めているのが基底状態の波動関数であるため、正確な波動関数ではエネルギーが最小化される、ということから導かれるのだと思います。)

この変分原理から、Schrödinger 方程式が複雑すぎて解析的に解が求められない時に、近似関数を式 (4.6) に代入し、 E が最小化されるような近似関数を求めれば、Schrödinger 方程式の厳密な波動関数に近づいていくということが推測されます。このように適当な関数(試行関数とい

う) を式 (4.6) に代入して E が最小となる近似関数を探し Schrödinger 方程式を近似的に解くやり方を**変分法**といいます。

4.3 永年方程式

それでは実際に式 (4.1) の分子軌道を式 (4.6) に代入し、 E が最小となる c_i の値を求めていきましょう。式 (4.1) を式 (4.6) に代入すると、

$$E = \frac{\int \left(\sum_{i=1}^n c_i \chi_i \right)^* \hat{H} \left(\sum_{i=1}^n c_i \chi_i \right) d\tau}{\int \left(\sum_{i=1}^n c_i \chi_i \right)^* \left(\sum_{i=1}^n c_i \chi_i \right) d\tau} \quad (4.7)$$

となる。簡略化のために

$$H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau \quad S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (4.8)$$

とおくと、式 (4.7) は

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4.9)$$

となります。これを変形して、

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} = E \left(\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} \right) = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E S_{ij} \quad (4.10)$$

よって

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (4.11)$$

となります。 c_i を動かして E の最小値を求めるため、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.12)$$

である必要があります。ここで式 (4.11) を c_i^* で微分すると、

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E S_{ij}) + \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left(-S_{ij} \frac{\partial E}{\partial c_i^*} \right) = 0 \quad (4.13)$$

となりますが、式 (4.12) を満たす必要があるため、式 (4.13) に代入すると、

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (4.14)$$

となり、これを満たす必要があります。 これを書き下すと

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \cdots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n = 0 \quad (4.15)$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + \cdots + (H_{2n} - ES_{2n})c_n = 0 \quad (4.16)$$

⋮

$$(H_{n1} - ES_{n1})c_1 + (H_{n2} - ES_{n2})c_2 + \cdots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n = 0 \quad (4.17)$$

となります。これが c_i が全て 0 という自明な解以外の解を持つためには、次の行列式を満たす必要があります。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.18)$$

これを**永年方程式**といいます。

5 Hückel 法

分子軌道を予測するためには先の節で導いた永年方程式を解いて E を求め、その E の値を使って c_i を求める必要があります。しかし、式 (4.18) の形のままでは H_{ij} や S_{ij} といった定数が多く、その解を簡単な計算で得るのは困難です。そのため次のような近似を用います。まずは H_{ij} や S_{ij} の大まかな意味から見ていきましょう。 H_{ij} はざっくり言うと i 個目の原子の軌道と j 個目の原子の軌道が互いにどれくらい影響を及ぼしあい、その結果どれくらいエネルギーが変化するかという値を示します。この値は異なる原子同士の場合**共鳴積分**、自分と自分の場合、つまり H_{ii} のことを**クーロン積分**と呼びます。 S_{ij} は単純で、 i 個目の原子の軌道と j 個目の原子の軌道がどれくらい空間的に重なっているかを示します。この値は**重なり積分**といいます。これを踏まえて以下の近似を導入します。

- クーロン積分の値は同じ原子同士では等しく、これを α とする。
- 共鳴積分の値は結合を持つ原子同士の場合は全て等しく、これを β とし、互いに結合を持たない原子同士の場合は 0 とする。
- 重なり積分の値は異なる原子間では 0、同じ原子同士では 1 とする。

式にすると以下の通りです。ここで、 $|i - j|$ は分子を原子を頂点とし結合を辺とするグラフと考えた場合における i 個目の原子と j 個目の原子の距離とします。

$$H_{ii} = \alpha \quad (5.1)$$

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & (|i - j| = 1) \\ 0 & (|i - j| > 1) \end{cases} \quad (5.2)$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (5.3)$$

これを Hückel 近似といいます。一見大胆な近似で、こんなもので本当に分子軌道が求められるのかと思うでしょうが実際の実験結果にもそぐうそこそ正確な軌道を導くことができます。このように Hückel 近似を利用して分子軌道を求める方法を Hückel 法と呼びます。

5.1 エチレン

今までの節で、どのようにして分子軌道を求めるかを数式で説明してきました。しかし Hückel 近似は結合の有無で値を区別するため、実際に適当な分子の分子軌道を Hückel 法を使って求めようと思います。まずは最も簡単な π 共役系分子であるエチレンの分子軌道を求めます。今回結合は 1 個目の原子と 2 個目の原子の間に存在するため、Hückel 近似を適用すると、

$$H_{11} = \alpha \quad H_{12} = \beta \quad H_{21} = \beta \quad H_{22} = \alpha \quad (5.4)$$

$$S_{11} = 1 \quad S_{12} = 0 \quad S_{21} = 0 \quad S_{22} = 0 \quad (5.5)$$

となります。これを永年方程式 (4.18) に代入すると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.6)$$

となります。よってこの行列式を解くと、

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2 \quad (5.7)$$

$$E = \alpha \pm \beta \quad (5.8)$$

が得られます。ここで、エチレンの分子軌道は

$$\Psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 \quad (5.9)$$

と表されるので、式 (4.14) と同様の方程式

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (5.10)$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0 \quad (5.11)$$

が成り立ちます。よって、式 (5.4),(5.5),(5.8) を代入することで、

$$\begin{cases} c_1 = c_2 & (E = \alpha + \beta) \\ c_1 = -c_2 & (E = \alpha - \beta) \end{cases} \quad (5.12)$$

が得られます。規格化条件を導入すると、 $\int |\Psi^2| d\tau = 1$ であるから、エチレンの波動関数は

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 + c_2) \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1 - c_2) \end{cases} \quad (5.13)$$

と求まります。共鳴積分 β は結合生成による安定化エネルギーとみなせるため負の値をとるから、 Ψ_1 は結合性軌道、 Ψ_2 は反結合性軌道となります。

5.2 ベンゼン

では次に芳香族の代表分子であるベンゼンの分子軌道のエネルギーを求めてみましょう。ここで、永年方程式のさらなる簡略化のために

$$x \equiv \frac{\alpha - E}{\beta} \quad (5.14)$$

として x を定義します。すると、永年方程式の右辺は 0 であるから行列式の全要素を $\frac{1}{\beta}$ 倍してもよいです。このようにすると、結合が存在している原子同士の行列式の要素は 1、同じ原子同士の行列式の要素は x 、それ以外の要素は 0 となります。よって、Hückel 近似のもとでベンゼンの永年方程式を求めると以下ようになります。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.15)$$

これを解くと、

$$x = -2, -1(\text{重解}), 1(\text{重解}), 2 \quad (5.16)$$

となります。x の値は式 (5.14) から考えると、 x の値が低いほどその軌道のエネルギーは低くなります。より詳しく言うと、その軌道のエネルギーは原子軌道の状態より $|\beta|x$ ぶんエネルギーが高いです。また重解を持つということは縮退している軌道があるということです。ベンゼンの π 電子の数は 6 つであるため、電子は $x = -2$ の軌道と二つの $x = -1$ の軌道に入ります。つまり総合的な安定化エネルギーは -8β となり、これはエチレン 3 分子ぶんの安定化エネルギーである -6β よりも -2β 大きいです。つまり π 電子が 6 つのときは、エチレン 3 分子の状態にいるよりもベンゼンになった方が安定です。

ここから地道に式 (4.15) のような連立方程式を解いていくと（それぞれの解について 6 元 1

次方程式になります。) エネルギーが低い順に Ψ_1 から Ψ_6 としたとき、

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6) \quad (5.17)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6) \quad (5.18)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6) \quad (5.19)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2}(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6) \quad (5.20)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6) \quad (5.21)$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6) \quad (5.22)$$

が得られます。これらは図のような軌道たちに対応しています。

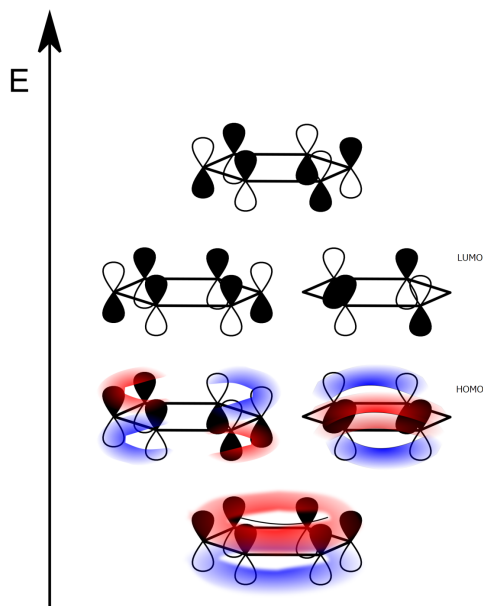


図1 ベンゼンの分子軌道

5.3 番外編：Hückel 則

Hückel 法という名前に関連しているものに Hückel 則というものがあります。これは平面環状 π 共役系分子について、その π 電子の数が $(4n+2)$ 個 (n は整数) であればその分子は芳香族性を示すというものです。まずベンゼンには環状構造全体に非局在化している π 電子が 6 つあり、シクロドデカヘキサエンには π 電子が 12 個あります。Hückel 則はこの π 電子の数に着目しています。つまり π 電子 6 個のベンゼンは芳香族、8 個のシクロオクタテトラエンは反芳香族、10 個のシクロデカペンタエンは芳香族... と言いたいところですが、シクロオクタテトラエンはその環のひずみによって平面環状になることができず、Hückel 則の適用ができません。次のシクロデカペンタエンは平面環状になろうとすると内側の二つの水素の反発が大きく同じく平面環状になることができません。12 個のシクロドデカヘキサエンは平面環状なので Hückel 則が適用でき、芳香族ではないと分かります。そして 14 個のシクロテトラデカヘプタエンが、環が一つの分子でようやくベンゼンの次に小さい芳香族となります。

この Hückel 則ですが、平面環状の π 共役系であれば、複環化合物でも適用することができ、Hückel 則の導出過程を使ってナフタレンやアズレンといった複環分子の各軌道のエネルギー準位を予測することもできるので「フロンティア軌道論」と言われる、電子が入っている軌道の中で最もエネルギー準位が高いものと電子が入っていない軌道の中で最もエネルギー準位が低いものを考えることで反応性や反応する位置を予測する現代有機化学の考察においてきわめて強力な理論にも結び付きます。

5.4 番外編：アズレン

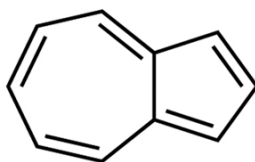


図 2 アズレン

では実際に Hückel 法を用いて先程例に出したアズレンのフロンティア軌道を求めてみましょう。アズレンはナフタレンの構造異性体であり、ナフタレンが 6 員環と 6 員環で複環を成しているのに対してアズレンは 5 員環と 7 員環で複環になっています。 π 電子は 10 個あるので Hückel

則に従うと芳香族となります。永年方程式は以下のようになります。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5.23)$$

圧巻ですね。流石にこれを地道に展開して x を求める、というのは無理があるので計算ソフトの力を借ります。今回は Excel のソルバーに求めてもらいます。ソルバーとは Excel の拡張機能であり、いくつかの変数セルを選択した後目的のセルと値を指定しておけば、変数をいい感じに変化させて目的の値に最も近くなるような変数の最適解のうちの一つを提示してくれます。今回は変数として x を指定し、行列式の計算結果が 0 となるような最適解を求めます。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	係数	2乗	積	絶対値	2.09528
1	0.4	1	0	0	0	0	0	0	0	1	-0.06321	0.003995	2.33E-07	2.33E-07	0.737204
2	1	0.4	1	0	0	0	0	0	0	0	0.315745	0.099695	2.02E-07	2.02E-07	0.400393
3	0	1	0.4	1	0	0	0	0	0	0	-0.06321	0.003996	-5.3E-07	5.33E-07	-0.47726
4	0	0	1	0.4	1	0	0	0	0	1	-0.29044	0.084353	-1.4E-06	1.38E-06	-0.88697
5	0	0	0	1	0.4	1	0	0	0	0	0.469936	0.220839	1.44E-07	1.44E-07	-1.3557
6	0	0	0	0	1	0.4	1	0	0	0	0.102277	0.010461	-1.4E-06	1.41E-06	-1.65157
7	0	0	0	0	0	1	0.4	1	0	0	-0.51089	0.261007	-1.1E-06	1.09E-06	-2.3103
8	0	0	0	0	0	0	1	0.4	1	0	0.102278	0.010461	-4.1E-07	4.13E-07	1.5792
9	0	0	0	0	0	0	0	1	0.4	1	0.469936	0.22084	8.92E-07	8.92E-07	1.869215
10	1	0	0	1	0	0	0	0	1	0.4	-0.29044	0.084353	2.29E-06	2.29E-06	
											K0	1	K0	8.59E-06	

図 3 ソルバーでがんばる

図のように表に永年方程式を記入して、 x の値が変化するようにし、行列式の計算結果を表示するセルを用意しておけばソルバーが適当に解となる x を拾ってきてくれます（1 個しか拾ってこないで x の範囲の制約をその都度指定する必要がありますが...）。そうして x を求めると次の値になります。

$$x = -2.3103, -1.6156, -1.3557, -0.8870, -0.4773, 0.4004, 0.7372, 1.5792, 1.8692, 2.0953 \quad (5.24)$$

炭素原子は 10 あるので 10 軌道ぶんの x が求められました。一つも縮退していないですね。今回はフロンティア軌道がどんな形か知りたいので電子が入っている中で最もエネルギーが高い軌道と電子が入っていない中で最もエネルギーが低い軌道を考えます。10 電子あるのでエネルギーが低い順に 5 つ目の軌道まで電子で満たされます。そのためフロンティア軌道である HOMO と LUMO はそれぞれ $x = -0.4773$ と $x = 0.4004$ となります。分子軌道の係数 c_i も同様にソルバーで求めます。式 (4.15) のような方程式群は行列とベクトルの積として考えること

ができるため、積であるベクトルの要素が全て 0 になるように係数を調整するようソルバーに命令します。

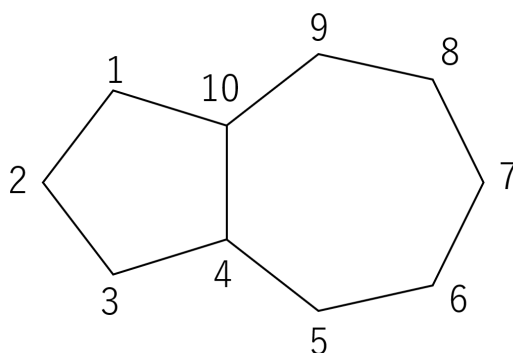


図 4 アズレンの炭素番号

図のようにアズレンの各炭素原子に番号を振ると、分子軌道は以下のような式で書くことができます。

$$\begin{aligned} \Psi_{HOMO} = & -0.5428\chi_1 + 0.5428\chi_3 + 0.2591\chi_4 - 0.1601\chi_5 \\ & - 0.3355\chi_6 + 0.3355\chi_8 + 0.1601\chi_9 - 0.2591\chi_{10} \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{LUMO} = & -0.0632\chi_1 + 0.3157\chi_2 - 0.0632\chi_3 - 0.2904\chi_4 + 0.4699\chi_5 \\ & + 0.1023\chi_6 - 0.5109\chi_7 + 0.1023\chi_8 + 0.4699\chi_9 - 0.2904\chi_{10} \end{aligned} \quad (5.26)$$

これを図に表すとこのようになります。

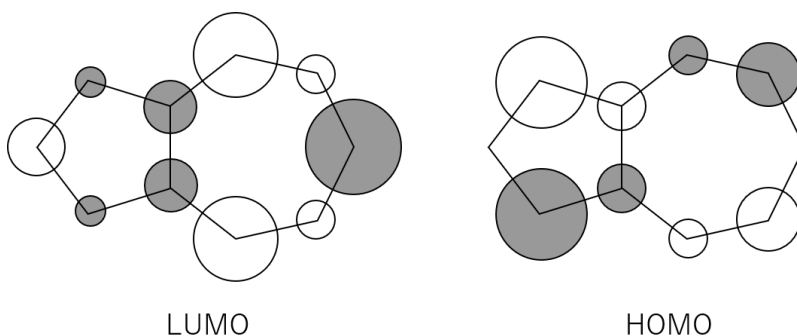


図 5 求めたアズレンのフロンティア軌道

この分子軌道を見ると、HOMO である分子軌道は五員環側の原子の寄与が大きく、LUMO である分子軌道は七員環側の原子の寄与が大きいことが分かります。HOMO は相手に電子を渡

せる軌道なので求電子攻撃を受けるときに使われる軌道です。そして LUMO は逆に電子を受け取ることのできる軌道なので求核攻撃を受けるときに使われます。そのためアズレンは五員環側で求電子攻撃、七員環側で求核攻撃を受けやすいと予測できます。そして実際にアズレンはこのような性質を持っており、今回は Hückel 法で正確に分子軌道を予測できたといえるでしょう。

6 おわりに

今回は Hückel 法という分子軌道を求める手法を導出し、実際に幾つかの分子で分子軌道を求めてみました。このように Hückel 法はそこそこ正確に分子軌道を予測することができるのですが、やはり大きな分子になると大胆な近似による誤差が生じ始めます。そのためコンピューターによる計算の性能が大きく上がった現在では近似をより現実に近いモデルに変えた Hückel 法の改良版となる方法が主に使われています。それでも Hückel 法は単純で分かりやすい手法であるため、今回の部誌のように簡単にアズレンやベンゼンの分子軌道を求めることができとても面白いです。拙い文章で、間違い等あったかもしれませんがここまでお読みいただきありがとうございました！

7 参考文献

真船文隆. 量子化学—基礎からのアプローチ. 化学同人, 2008

berg.” ヒュッケル法(前編) 手計算で分子軌道を求めてみた ”. Chem-Station. 2021. <https://www.chem-station.com/blog/2021/02/huckel1.html>, (2025/3/28 最終閲覧)

berg.” ヒュッケル法 (後編) Excel でフラレンの電子構造を予測してみた ! ”. Chem-Station. 2021. <https://www.chem-station.com/chemglossary/orgchem/2021/02/huckel2.html>, (2025/3/28 最終閲覧)

8 画像出典

図 1: berg.” ヒュッケル法(前編) 手計算で分子軌道を求めてみた ”. Chem-Station. 2021. <https://www.chem-station.com/blog/2021/02/huckel1.html>, (2025/3/28 最終閲覧)

図 2: TCI.” アズレン ”. 東京化成工業株式会社. <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/c/03797#>, (2025/3/28 最終閲覧)

あとがき

化学の散歩道 48 を最後までお読みいただきありがとうございました。皆様の興味を惹く記事はありましたか？世の中では実感できないミクロの世界から日常スケールの身近な現象まで化学にあふれています。化学研究部では部員たちが非常に多様な分野に興味を持ちそれぞれの部員が自分の知りたいことを探求しています。そのため部員の勉強や実験の内容も十人十色です。しかし部員たちが皆化学に情熱を持って取り組んでいることは確かです。この部誌はそんな部員たちの情熱の結晶です。部員たちも締め切りに追われながらも楽しんで記事を書いています。この部誌からそんな化学の楽しさを少しでも感じていただければ幸いです。それでは引き続き第 79 回文化祭「weave」をお楽しみください！

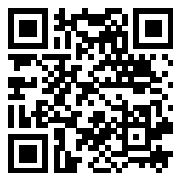
高校 3 年 斎藤 健太

化学の散歩道 48

発行日	2025 年 5 月 2 日
発行・編集責任者	斎藤 健太
監修・製本	灘校化学研究部

落丁・乱丁はお取替えいたします。

部誌・化研クイズのデータは公式 HP にも公開しています。



化学研究部公式ウェブサイト
<https://kaken-sec-room.jimdofree.com>