

3版化学の新研究 正誤表 4刷用

【注】「電子（を）吸引（性・力）」→「電子（を）求引（性・力）」は、どちらの表記も存在しますが後者がより適切と判断して修正しました。数が多いので正誤表には入れていません。

ページ	問題番号など	訂正行	訂正前（誤）	訂正後（正）
9	第1章 扉 ラボアジエ	4行目	熱素	燃素
235	2	図	〈シュウ酸ジフェニルの構造式〉	〈ベンゼン環には含まれている部分のC=Oを2つにする〉
247	[Science Box]	左段下から12行目	[log_e[A]	log_e[A]
341	[Science Box]	---	〈複数個所の修正〉	〈図版リスト：2に差し替え〉
496	4 詳説17	9行目	合いやすので	合いやすいので
508	2 詳説7	反応式の3行目	3OH	3OH⁻
730	[Science Box]	5行目	ジアミノアゾベンゼン	ジアゾアミノベンゼン

<>/>で囲まれた部分は以下のような文字です

下線 <u>□</u>

イタリック <i>□</i>

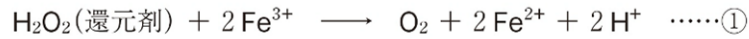
太字 □

上付き [□]

下付き _□

お使いの刷数によっては、修正済みのものも含まれています。(正誤表をご覧ください。)

詳説 14 H₂O₂ の分解反応における Fe³⁺ の触媒作用は次式で表される。



このように、Fe³⁺ と Fe²⁺ との間の酸化還元反応の繰り返しによって、H₂O₂ の分解反応が促進されると考えられる。

一方、微量で触媒作用を著しく減少させる物質を**触媒毒**といい、NH₃ 合成で使用する鉄触媒に対する硫黄 S や一酸化炭素 CO, HNO₃ 合成で使用する白金触媒に対する硫黄 S, リン P, ヒ素 As などがある例である。

一般に、15 族や 16 族の単体や化合物のうち、非共有電子対をもつものは触媒毒となりうる。また、ときには、反応の生成物が触媒作用を示すことがある。これを**自触媒作用**という。酸性条件における過マンガン酸イオンによる酸化作用は、その生成物であるマンガン(II)イオンによって著しく促進される(p. 553)。これは、Mn²⁺ による自触媒作用の例である。

1 : p.255 詳説14

電気的中性の条件式では、次式が成り立つ。

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

ただし、[Na⁺] ≫ [H⁺] と考慮すると、

$$0.10 = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \cdots\cdots\text{③}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

これらを③、④式へ代入すると、

$$0.10 = [\text{HCO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) \quad \cdots\cdots\text{④}$$

$$0.10 = [\text{HCO}_3^-] \left(1 + \frac{2K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \quad \cdots\cdots\text{⑤}$$

④=⑤より、

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = 1 + \frac{2K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{K_2 + K_w}{[\text{H}^+]} \quad [\text{H}^+]^2 = K_1 K_2 + K_1 K_w$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] &= \sqrt{K_1 K_2 + K_1 K_w} \\ &= \sqrt{10^{-16.6} + 10^{-20.3}} \\ &\approx \sqrt{10^{-16.6}} = 10^{-8.3} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

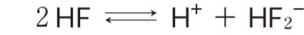
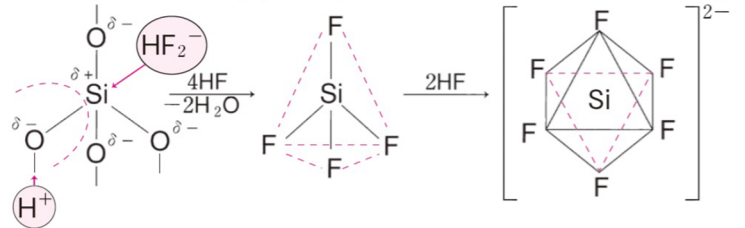
、[OH⁻] と考慮すると、



前年

2 : p.341 [Science Box] 右段

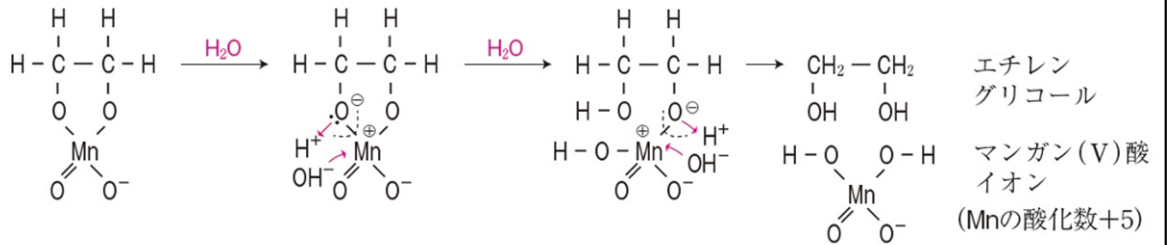
補足 ⑫ SiO₂はフッ化水素酸 HF には溶けるが、フッ化ナトリウム NaF やフッ化アンモニウム NH₄F 水溶液には溶けないことから、SiO₂を攻撃する主役はフッ化物イオン F⁻ではなく、次式で生成する二フッ化水素イオン HF₂⁻(HF と F⁻が水素結合で会合したイオン)と考えられている。



Si と O の電気陰性度は 1.9 と 3.4 であるから、Si-O 結合はかなり強い極性をもつ。上図左のように、中心の Si^{δ+} を HF₂⁻ が攻撃して、新たに Si-F 結合ができると、HF₂⁻ 中の水素結合が切れて HF が脱離する。一方、背後にある Si-O 結合の O^{δ-} には H⁺ が結合して OH となり、点線部分で Si-O 結合が切れる。この反応の繰り返しによって SiF₄ を生成する。水溶液中ではさらに 2 分子の HF が配位結合して、水溶性のヘキサフルオロケイ酸イオン [SiF₆]²⁻ という錯イオンとなる。これをふつうヘキサフルオロケイ酸 H₂SiF₆(強酸) として表す。なお、フッ化水素酸はガラスを溶かすため、ポリエチレン容器に保存しなければならない。

3 : p.433 補足22

補足 ⑬ この酸化反応は、下図のような環状中間体を経て進行するので、シス付加となる。

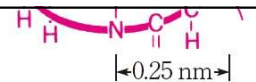


($3 \text{H}_2\text{MnO}_4^- \longrightarrow 2 \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^-$ の自己酸化還元反応(不均化反応)で生じた MnO_2 は、再びエチレンを酸化するのに使われる。)

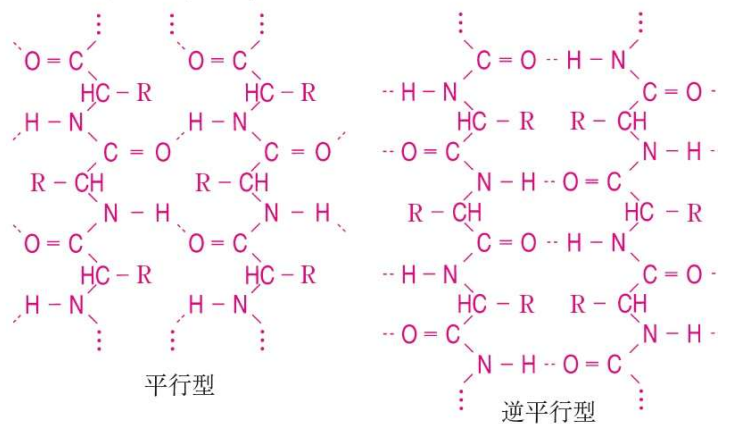
また、塩基性では、KMnO₄ の酸化力はそれほど強くないので、アルケンの C=C 結合のうち、弱いほうの π 結合だけが切断されて中間体が生成されるが、酸性条件にすると KMnO₄ の酸化力が強くなり、強いほうの σ 結合も切断されてしまう (p. 597)。

4 : p.596 補足14

詳説 ⑧ β-シート構造には、平行型 (ケラチンを引き伸ばした構造) と逆平行型 (絹のフィブロイン) がある。一般に、平行型より逆平行型の方が水素結合は強く働くが、逆平行型では、側鎖 R- が向かい合っている

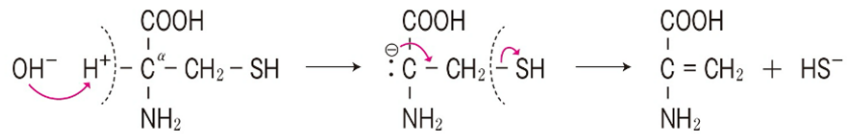


ので、R- が大きくなると水素結合が形成されにくくなる。フィブロインの場合、R- が小さいもの (Gly や Ala など) が多く逆平行型が安定となる (p. 838)。R- が大きいものが多くなると、β-シート構造より α-ヘリックス構造の方が安定となる。

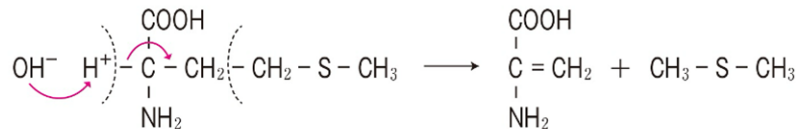


5 : p.807 詳説8

詳説 ⑳ システインに濃 NaOH 水溶液を加えて加熱すると、塩基の OH⁻ がシステインのカルボニル基に隣接する α 位の H を H⁺ として引き抜いた後、電子の移動が起こると、デヒドロアラニン（アラニンから脱水素された非天然型アミノ酸）と硫化水素イオン HS⁻ を生じる。HS⁻ は直ちに中和されて S²⁻ となり、Pb²⁺ と反応し PbS の黒色沈殿を生じる。



メチオニンの場合、システインと同様の反応が起こると、デヒドロアラニンと硫化ジメチル (CH₃)₂S を生じる。ただし、硫化ジメチルから S²⁻ を脱離させるためには、NaOH 水溶液との加熱では困難であり、より高温となる NaOH 融解液との反応が必要となる。



一般に、インドール環中では、ベンゼン環よりもピロール環の反応性が高い。これは、六員環に6個のπ電子が存在するベンゼン環よりも、五員環に6個のπ電子が存在するピロール環の方が電子密度が高いからである。また、ピロール環の反応性は3位>2位>1位である。

トリプトファンの場合、ピロール環の3位にアミノ酸の基本骨格が結合しているので、濃硝酸との反応でニトロ化されるのは、2位である。また、濃硝酸との反応では、電子密度の大きなピロール環自体が酸化される副反応がおこる可能性が高い。

実際、タンパク質中のトリプトファンは、チロシンに比べて $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{6}$ 程度と少ないことから、タンパク質水溶液のキサントプロテイン反応は、主にチロシンによっておこっていると考えられる。

(3) フェニルアラニンのキサントプロテイン反応

フェニルアラニンは、濃硝酸に対してはキサントプロテイン反応は陰性であったが、混酸に溶かして加熱すると淡黄色を示し、塩基性になると黄褐色沈殿に変化した。これより、フェニルアラニンのキサントプロテイン反応は混酸に対しては陽性であるといえる。

6 : p.814 詳説20

7 : p.817 [Science Box]

8 : p.818 [Science Box]

(1) 含硫アミノ酸の硫化鉛(II)反応

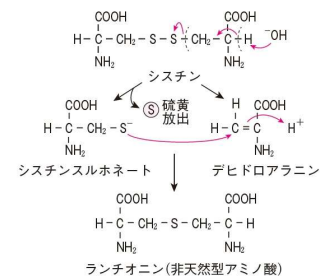
- 【実験】① システイン, シスチン, メチオニン 0.05 g を試験管に取り, 2 mol/L NaOH 水溶液 2 mL を加え, 2 分間加熱する。
 ② ①の各水溶液に, 0.1 mol/L 酢酸鉛(II) (CH₃COO)₂Pb 水溶液 1 mL を加える。
 ③ ②の各水溶液を, さらに加熱する。

【結果】実験②と③より, 最も硫化鉛(II)反応がおりやすいのはシスチンであり, 次いでシステインが反応しやすく, しかし, メチオニンはいずれの場合でも反応しなかった。

	システイン	シスチン	メチオニン
実験①	無色溶液	黄色溶液	無色溶液
実験②	無色溶液	黒色沈殿	無色溶液
実験③	黒色沈殿	黒色沈殿	無色溶液

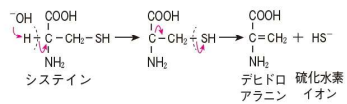
(2) シスチンの硫化鉛(II)反応

シスチンの場合, NaOH 水溶液と加熱すると, OH⁻ の求核攻撃により α 位の H から H⁺ が引き抜かれ, その隣の β 位の C-S 結合が切断され, シスチンジスルホネートとデヒドロアラニンが生成する。このうち, シスチンジスルホネートの S-S 結合は, 強塩基性で加熱すると, S 原子を放出する反応(硫黄放出反応)が起こってシスチンジスルホネートとなり, 直ちにデヒドロアラニンと結合して, ランチオニン(シスチンから S 原子が 1 個抜けた非天然型アミノ酸)を生成すると考えられている。



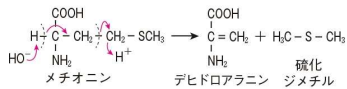
(3) システインの硫化鉛(II)反応

システインを NaOH 水溶液に加えて加熱すると, 塩基である OH⁻ がカルボニル基に隣接する α 位の C 原子に結合した H 原子から H⁺ を引き抜く。この反応が起こるのは, カルボニル基の電子求引性により α 位の H 原子が少し酸の性質をもつからである。H⁺ の引き抜き後, 電子の移動が起こり, デヒドロアラニンと硫化水素イオン HS⁻ が生成する。HS⁻ は OH⁻ で中和されて S²⁻ が生じ, Pb²⁺ と反応して PbS を生成する。



(4) メチオニンの硫化鉛(II)反応

メチオニンを NaOH 水溶液に加えて加熱すると, システインと同様に, 塩基である OH⁻ がカルボニル基に隣接する α 位から H⁺ を引き抜き, 電子の移動を経て, デヒドロアラニンと硫化ジメチルを生じる。



メチオニンの場合, NaOH 水溶液を加熱しても生成した硫化ジメチルからの硫黄 S の脱離は起こらず, PbS も生成しない。一方, NaOH の融解状態(融点 318℃)では, 高温で反応が進行するため, 硫化ジメチルからでも硫黄 S の脱離が起こり, PbS が生成したと考えられる。

一般的に, 硫化鉛(II)反応は含硫アミノ酸よりもタンパク質の方が進行しやすい。これは, タンパク質中の S 原子のほとんどはシステインのようなチオール基 -SH ではなく, シスチンのようなジスルフィド結合 -S-S- で存在するからと考えられる。

9 : p.844 1~4行目

アクリロニトリル CH₂=CHCN を付加重合して得られるポリアクリロニトリルは染色性が良くない。そこで, アクリロニトリルと少量のアクリル酸メチル CH₂=CHCOOCH₃ や酢酸ビニル CH₂=CHOCOCH₃ などとの共重合体 (p. 740) として使用されることが多い。一般に, ポリアクリロニトリルの含有率(質量%)が 85%以上の合成繊維を**アクリル繊維**, 35~85%未満のものを**モダクリル繊維**という¹⁵⁾。