

化学グランプリ 2021 二次選考解答例

2021年11月11日

2021年10月17日に実施された化学グランプリ 2021 二次選考の解答例(もしくは解説)を開示します。

1

問1 水酸化鉄(III)は疎水コロイドである。コロイド溶液に少量の電解質溶液を加えると、電解質から生じるイオンの影響で、コロイド粒子が互いに引き合うようになる。その結果、コロイド粒子は集合し、大きな粒子となって沈殿する。この現象を凝析という。このときに用いる電解質は、重量分析に影響を与えないものを用いる必要がある。

問2 水酸化鉄(III)のゲル状沈殿は、表面積が非常に大きいため、不純物をよく吸着する。母液、共沈した不純物、とくに表面に吸着した不純物を取り除くために洗浄を行う。しかし、沈殿を水で洗浄すると、層間の溶媒分子(水)の量が増え、対イオン層の引きつけが弱くなり、沈殿がコロイド状態に戻る。この問題は、洗浄液に電解質を加えることで防ぐことができる。なお、電解質は、乾燥や強熱の温度で揮発するものでなければならないし、また沈殿を溶解するものもよくない。硝酸アンモニウム水溶液は、高温で沈殿を強熱乾燥すると、アンモニア、硝酸、窒素や窒素酸化物に分解され、揮発するため、重量分析の結果に影響しない。

2

解法の一例を紹介する。グラフの読み取りによって、解答の数値に幅があっても許容した。

問1 点B'から点Sまでに水がx(g)蒸発したとする。このとき、溶質の質量は変化しない。

続いて、点Sから点Bに至るまでに、水がy(g)蒸発したとする。この過程では、塩化ナトリウムは析出するが、塩化カリウムは常に10g溶解している。

点Bでは、100℃において、水100gに塩化ナトリウム27gと塩化カリウム36gが溶解できるので、塩化カリウムに注目して、

$$100 : 36 = (100-x-y) : 10$$

これを解くと、溶液中の水の質量(100-x-y)が次のように求まる。

$$100-x-y = 250/9 = 27.78 \quad \text{より、水の質量は } 27.78 \text{ g となる。}$$

このときに溶解している塩化ナトリウムの質量z(g)を求める。比例式より

$$100 : 27 = (100-x-y) : z \quad \text{解いて } z = 7.50$$

したがって、析出した塩化ナトリウムは $31 - 7.50 = 23.5$ 24 g 析出した (答)

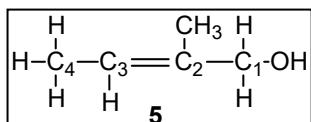
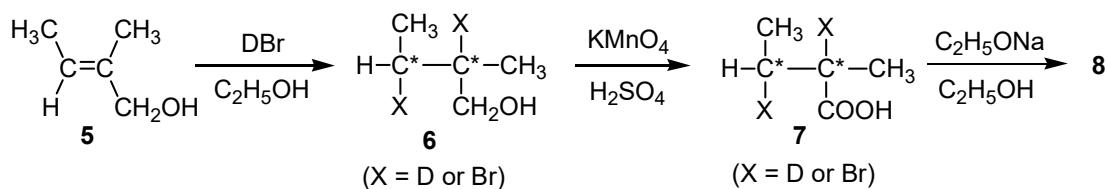
問2 点Tでは、0℃において、水100gに塩化ナトリウム27gと塩化カリウム12.5gが溶解できる。水溶液に溶解している塩化カリウムをw(g)とすると、

$$100 : 12.5 = (100-x-y) : w \quad \text{解いて } w = 3.47$$

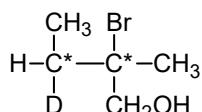
したがって、析出した塩化カリウムの質量は $10 - 3.47 = 6.5$ より、 6.5 g 析出した (答)

3

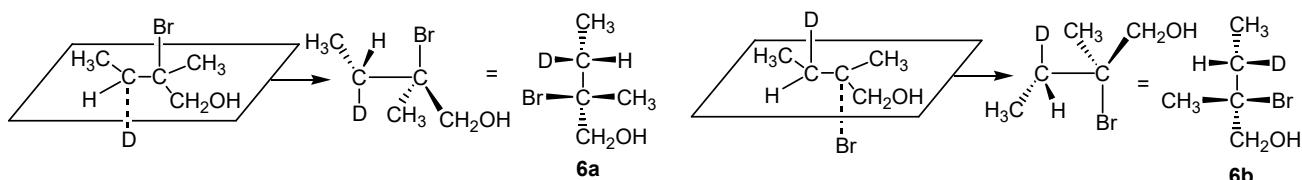
化合物 **5** から化合物 **8** が生成する過程に関する出題である。ただし、同位体効果（水素と重水素による反応性の違い）は無いものとする。また、解説の都合上、化合物 **5** の炭素は OH 基側から順に C₁、C₂、C₃、C₄ と番号を付すこととする（下図参照）。



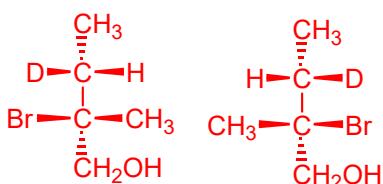
問 1 マルコフニコフ則に従えば、二重結合を形成する 2 つの炭素のうち、アルキル基がより多く結合している炭素にハロゲンが付加する。C₂ と C₃ を比較すると、C₂ は 2 つのアルキル基(CH₃ と CH₂-)が結合しているが、C₃ に結合しているアルキル基は CH₃ のみである。したがって、化合物 **5** に臭化重水素(DBr)が付加するときは、C₂ に Br が結合し C₃ に D が結合することから化合物 **6** は、



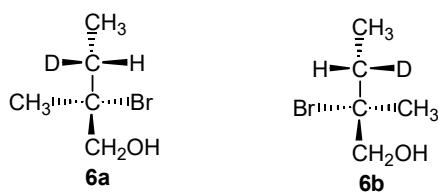
となることが予想される。さらに、DBr がトランス付加すると仮定した場合、D と Br が反対の方向から結合するので、化合物 **6** として考えられる立体異性体は以下の 2 通り(**6a**, **6b**)である。



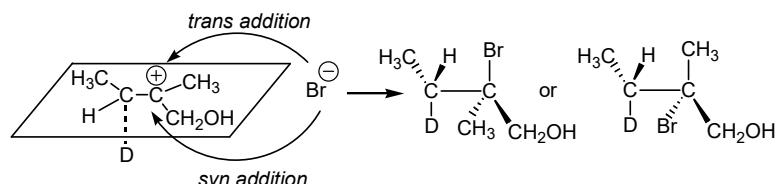
解答例



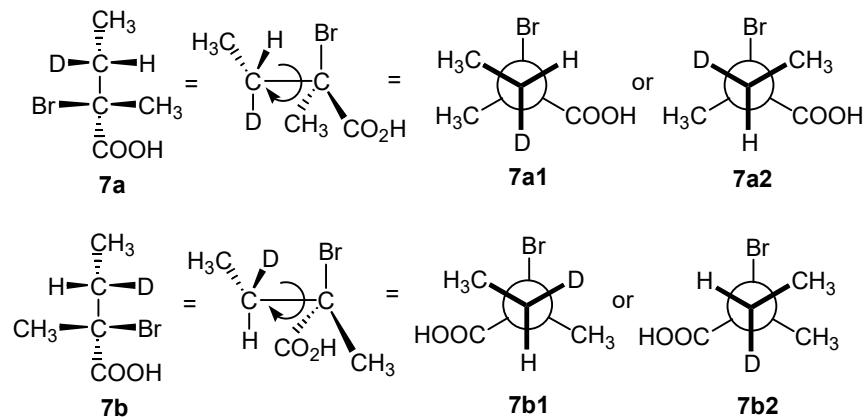
なお、主鎖 CH₃-C-C-CH₂OH を上下に配置して描くという指定の範囲であれば、**6a** と **6b** を次のように表しても良い。



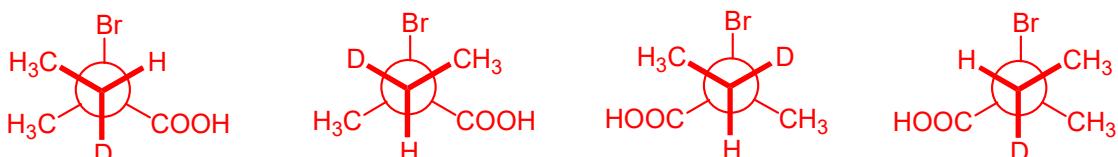
なお一般的に、ハロゲン化水素の付加反応は、マルコフニコフ則に従って水素が付加した後に次図のようなカルボカチオン中間体が生成し、ハロゲンが付加する。このとき、ハロゲンは必ずしもトランス付加するとは限らない。二重結合の平面に対し同じ方向から付加することをシン付加という。問 1 では DBr がトランス付加することを仮定したが、実際にはシン付加も起こりえる。



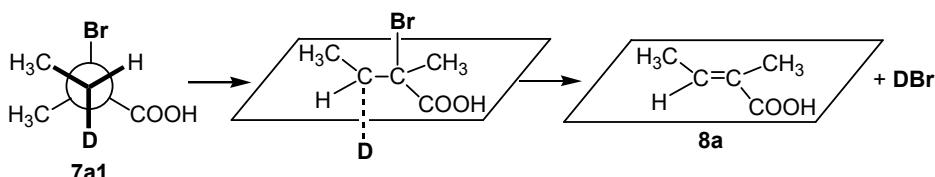
問2 化合物 **6a** が **7a** に、化合物 **6b** が **7b** にそれぞれ変換されると仮定すれば、化合物 **7** は下図のような立体構造が考えられる。ここで、C₂-C₃結合を自由回転させることで C₂上の Br と C₃上の H または D が 180°離れた配置となるのは、下図の **7a1**、**7a2**、**7b1**、**7b2** の4通りの立体配座が候補として挙げられる。また、問題文で指定されているように Br が後方の上側になるようニューマン投影式を作図すると、以下のようになる。



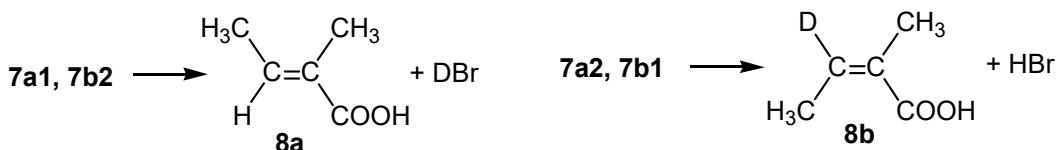
解答例



問3 例えば、化合物 **7a1** における脱離反応では、180°離れた位置にある D と Br が脱離するとともに平面配座に近づきアルケン **8a** が生成する。



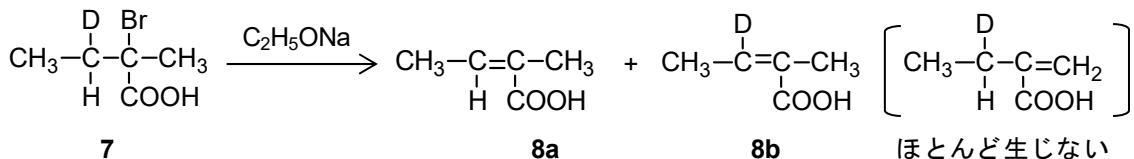
同様に化合物 **7a2**、**7b1**、**7b2** から HBr または DBr が脱離する反応を考えると、次のように **7a2** と **7b1** からは **8b** が、**7b2** からは **8a** がそれぞれ生成することが分かる。従って、**8a** と **8b** の2種類のアルケンが化合物 **8** の候補として考えられる。



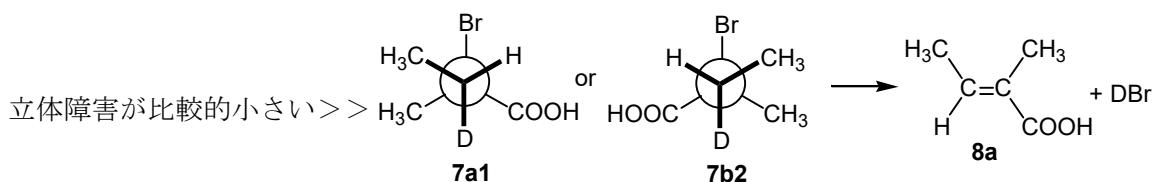
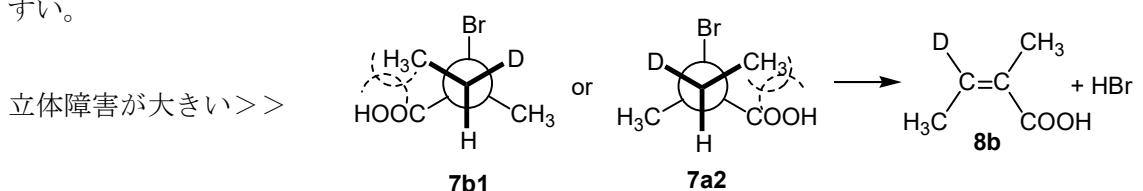
解答例



なお、化合物 **7**における脱離反応では、C₃上のH（またはD）ではなく、Brに隣接したCH₃（C₂に結合したCH₃）のHが脱離する可能性も考えられる。しかし、C₂H₅ONaを塩基として作用させた場合、アルキル置換基の多い炭素上の水素が脱離しやすいことが知られており、これはZaitsev則と呼ばれている。そのため、C₃上のH（またはD）が優先的に脱離し、**8a**や**8b**のようなアルケンが生成する。



問4 C₂上のBrとC₃上のHまたはDが180°離れた配置となる立体配座の中で、**7a2**と**7b1**はC₁のカルボキシ基とC₄のCH₃は同じ側にあるため立体的に接近しており、立体障害が大きい。それに比べると、**7a1**や**7b2**の立体配座の方が立体障害は小さいため、安定であるといえる。そのため、**8b**よりも**8a**が生成しやすい。



主生成物の化学構造式	理由		
		←立体障害が比較的大きい	立体障害が比較的小さい→
化合物 7 は問2で解答したように、左図のようなCOOH基とCH ₃ 基が同じ側にある配座と、右図のような2つのCH ₃ 基が同じ側にある配座が存在する。両者を比較すると、右図よりも左図の方が立体障害は大きい。そのため、化合物 7 はCOOH基とCH ₃ 基が離れた配座をとりやすく、この配座からDBrが脱離した化合物が主生成物になると考えられる。			

講評 :

今回は参加者全員に分子模型キットが配付されていたため、問1、問2を解答する際に上手く活用した方が多かったと思われる。一部の答案で、マルコフニコフ則やトランス付加（アンチ付加ともいう）の意味が理解できなかったと思われる解答も散見されたが、比較的正答率は高かった。問4はカルボキシ基とメチル基との立体障害に気づくかどうかがポイントである。分子模型を作成しみて思考を巡らせることも有機化学を学ぶ上で重要である。

4

解答（題材）例：

【原理】や【試薬】、【操作】などについての詳細は示さないが、食塩水の濃度の判定に利用できる化学的な現象としては、以下のようなことが挙げられる。

・同じ体積の溶液を正確に量り取って水分を蒸発させる。

・電気の流れやすさを比較する。

・一方の水溶液をもう一方の水溶液に滴下する。

（濃い溶液と薄い溶液を別につくって同様の実験を行い、どのようになるかのデータを事前に取る。）

・硝酸銀水溶液を両方に滴下して沈殿の量を比較する。

・屈折率を比較する。

（濃い溶液と薄い溶液を別につくって同様の実験を行い、どのようになるかのデータを事前に取る。）

・各水溶液の密度の中間の値の密度の物質を入れて、浮くか沈むかを比較する。

・食塩を加えていき、飽和になるまでに加えた食塩の量を比較する。

・同じ体積の溶液の重量を比較する。

・凝固点降下度を測定する。

・沸点上昇度を測定する。

・蒸気圧降下度の差を比較する。

・浸透圧の差を比較する。

・モール法で溶存する塩化物イオンの量を比較する。

・電気分解して、生成する塩素もしくは水酸化ナトリウムの量を比較する。

・陽イオン交換樹脂を通し、生成した塩酸の量（pH）を比較する。

採点のポイント

【原理】、【試薬や器具】、【操作】、【結果】に至る全体の流れが首尾一貫しているか、が大切である。各項目では、以下に述べる事項が記載できているかが重要である。

・【原理】が正しく記載できているか（ありえない現象を記載していないか）

・【原理】に対応した【試薬や器具】が挙げられているか（使用すべき器具に不足がないか、使用する溶液の体積や器具の数が適切か）

・【操作】が具体的に記述できているか（使用する器具やその数に応じて必要な洗浄操作などを記載しているか）

・【結果】が【原理】や【操作】に対応して適切に記述できているか

講評：

限られた時間内で、【原理】～【結果】に至る一連の実験操作を5つ挙げることは簡単ではないのかと予想していたが、多くの参加者が5つの実験操作を挙げることができていた。中には非常に詳細かつ配慮の行き届いた内容を記載している答案もあり、能力の高さがうかがわれた。結果として、大問4の得点は全体的にあまり差がつかない結果となったように思われる。

実験を設計する問い合わせるので、使用する溶液の量などは重要である。しかしながら、「5つの実験で合計して使用できる食塩水A,Bの体積がそれぞれ100mLである」ことを見落としている参加者も少なからずいたようである。また、使用する器具が少ない場合に、必要な洗浄の操作（ホールピペットの共洗いなど）を記述できていない例もみられた。アイデアとしては面白いが、あまり化学的とはいえない原理に基づく実験や、明らかに危険であると判断される実験については、相応の採点を行った。実験上の注意点などについて記載している場合は、その都度加点した。

5

大問5では、有機反応で一般的な加熱還流という操作の内容（溶液を加熱し気化した溶媒を冷却して系内に戻す操作）を考えてもらうこと、および、反応溶媒と反応で副生する水を分離する必要がある脱水反応の場合に用いられるディーンスタークトラップの役割について想像し考えてもらうこと、を狙いに作問した。

問1 水

問2 (例) 沸騰したトルエンと副生する水の蒸気を冷却し液化する。

問3 以下の二点が記述されているかどうかを評価した。

① 可逆反応における水の除去の意味

② 液化した水とトルエンがトラップ内で二層分離する。上層はトルエンのため水は系内に戻らず、かつ下部のコックから除去できる。

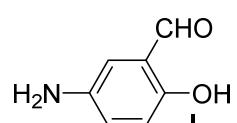
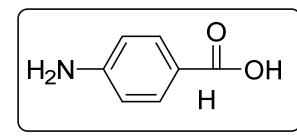
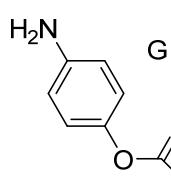
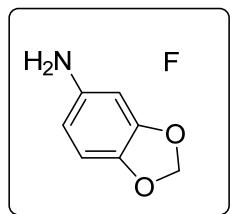
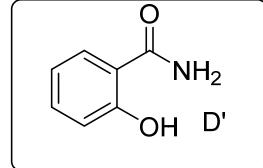
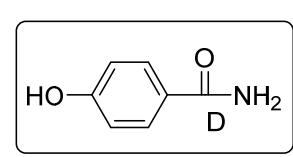
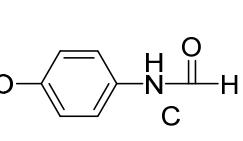
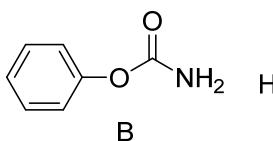
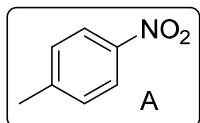
この可逆反応では、副生する水を除去することが、目的物質であるイミンを効率的に得るために必要である。加熱により反応が進むと、副生する水はトルエンと共に沸する。共沸したトルエンと水の蒸気が器具(a)に届くと、どちらも液体になり器具(b)に流れ落ちる。その時、比重が軽いトルエンが上層に、水が下層に分離する。器具(b)内にたまる液量が増加してあふれても、反応容器に戻る液体は上層部のトルエンのみである。一方、下層部の水の量が増えた場合は、下部のコックから除去できる。このように、器具(b)によって、反応で副生する水を除去することができるので、反応が効率的に進む。

6

【A】

固体と言うことで、化合物の不飽和度から考えて、芳香環としてベンゼン環かピリジン環が予想される。一方、鎖状脂肪族も考えられなくはないが、アミノ酸的なものでなければ、7炭素では液体であると共に、これだけ不飽和度が高いと安定に存在し得ない。しかしその辺に関しては、まだ生徒には感覚的に持てないところもあると思われる所以採点においては考慮した。ただ、存在し得ない化合物は採点の対象外とさせていただいた。その中で、問題文に「推定」とあるように、芳香環が存在すれば、2種か3種の官能基の存在が確認できれば、置換位置はわからずとも、どのような化合物かは、確認試験等を用いて基本骨格構造が「推定」（場合によっては「同定」）できるので、自分で考えて取捨選択してほしかった。ただ、5種を予め確定し、その分別を行う（「同定」する）解答がほとんどであったので、それも可とした。

その上で、解答の極一例として、下記のような化合物が考えられる。先ず分類として有機溶媒、酸性水溶液、アルカリ性水溶液に対する溶解度を基に考えて欲しい。



※ 四角で囲った化合物は国立開発法人産業技術研究所の https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=jp のホームページにて、その分光学データを無償で提供している化合物である。

基本的に、芳香環を有する化合物は熱水ならば丸も角、通常の水にはかなり溶けにくいことは認識して欲しい。また、官能基によっては有機溶媒に対しても逆に溶けにくいことも認識して欲しい。従って、有機相一水相の溶解度を利用して分別しようとしても、難しい化合物も存在する。

また、化合物 A は純粋ならば、淡い黄色みを帯びた結晶である（因みに、*o* 体と *m* 体は液体である）が、解答として認めた。また、F も強い酸性溶液中ではアセタール部位は加水分解してしまうし、化合物 I も同じ分子同士で反応してしまうが、これも解答として認めた。

まず推定・同定する方法として、鋭敏なフェノール性 OH と配位する Fe^{3+} 、銀鏡反応、芳香族アミノ基のジアゾカップリングなどが考えられる。またヨードホルム反応もメチルケトンに対しては有効であろう。

例として、Aにおいては有機溶媒にしか溶けない上、 $\text{Fe}^{3+} \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ diazo の確認試験では反応を示さないが、 KMnO_4 を用いて反応させた後、酸性にすると固体が生成することによりカルボン酸となる官能基 (CH_3) の存在が示唆される。また $\text{Sn} + \text{HClaq.}$ で還元後、ジアゾカップリングにより呈色することにより NO_2 の存在が推定され、A の化合物が示唆される。

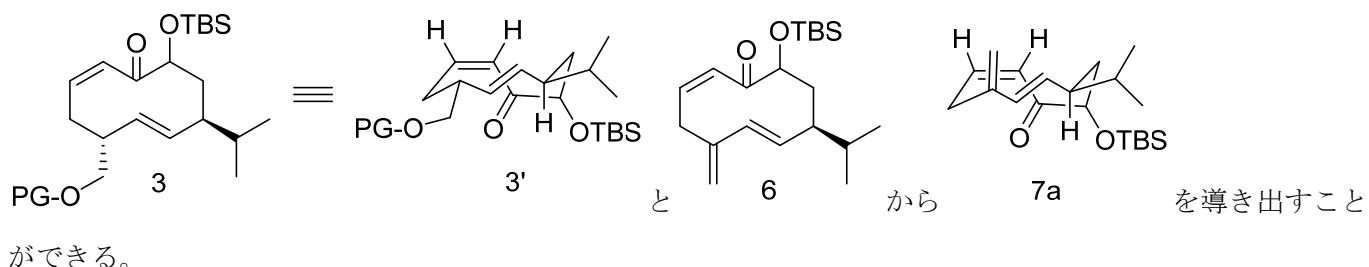
また、B は、アルカリ性加水分解により気体のアンモニア生成を確認し、酸性にすることにより CO_2 の発生を確認する。さらには、 Fe^{3+} にて呈色することにより B のような化合物が示唆される。

なお、解答で気になった点があった。それは化合物 H の様なカルボン酸に対する試験であるが、「 NaHCO_3 水溶液に H を加えると、泡 (CO_2) を発生しながら溶ける」のであればよいが、「H の様な（アミノ基を持つ）化合物を酸性にして溶かした溶液に NaHCO_3 水溶液を加え泡の発生によりカルボン酸を確認」との答えが散見された。この泡は、カルボン酸との反応ではなく、H を溶かすために用いた酸性水溶液と反応したのである。仮想実験の問題であっても、この辺は注意してもらいたい。

その他に、教科書に書かれている反応や、創意工夫をして化合物を推定して欲しい。

【B】

Periplanone B の合成において、問題文の Scheme より



その上で、望む立体の反対の相対立体配置の化合物が得られてしまった理由として、一段階目のエポキシ化における遷移状態として 3'の立体配座を取り、10員環の向こう側（紙面の裏側）から二重結合へのエポキシ化試剤、並びにカルボニル基ヘトリメチルスルホニウムイリドが反応したためと考えられる。

望む立体の化合物を得るためにには、環構造の向こう側の α,β -不飽和カルボニル基を 180° ひっくり返す必要

がある。その際、7a から想像できるように外に張り出した二重結合 (exo メチレン) が環構造の上方向(axial 方向)に位置するためにこの立体配座が不安定になる。そこで環構造と同じ平面的な位置関係 (equatorial 方向) になった方が安定であり、この時 α,β -不飽和カルボニル基が 180° ひっくり返ったと考えると 7b として、左記のような立体構造が考えられる。