

化学グランプリ2021
二次選考 問題冊子
2021年10月17日(日)
13:00～16:00(180分)



一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身につけることを願っています。

試験開始の合図までの間、以下の注意事項を確認してください。

[注意事項]

1. 13 時の開始の合図で始め、16 時の終了の合図で筆記用具を置いてください。
文房具のほか電卓、送付した分子模型を利用できます。
2. 本人確認や問題キットの開封などの手順に従わない場合は失格とします。
3. 問題冊子はこの表紙を含め 11 ページから構成されています。
4. 問題冊子や解答冊子に落丁等の問題があればすぐにお知らせください。
5. 試験は 6 つの問題から構成されており、どの問題から開始してもかまいません。
6. 解答冊子の各ページの参加番号欄と氏名欄に記入してください。記入がない場合は採点しません。
7. 解答用紙のみならず、本問題冊子とその封筒も事務局に返送してください。
8. 遠隔試験です。冊子を破損・汚損しても交換などできませんので注意して取り扱うこと。

主催 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

共催 科学技術振興機構（JST）、高等学校文化連盟全国自然科学専門部、
工学院大学、秋田大学

後援 文部科学省、経済産業省

協賛 TDK 株式会社、株式会社大塚製薬工場

協力 日本発明振興協会



ようこそ二次選考へ！

今年度は例年のような一堂に会しての実験試験ではありませんが、同等の理解力・思考力を必要とする記述問題を用意しました。問題全体をよく見て、解きやすい所から取り組んでください。

1～3は、一次選考で扱った内容に関連して、より理解が深まるような問題にしました。かなり発展的な内容も含まれていますが、これまでの知識や理解を総動員してください。

4～6は思考実験の問題です。今年度は実際に実験することはできませんが、想像力をはたらかせて「頭の中で実験をして」ください。

皆さんの個性あふれる解答に期待しています。

1

金属の性質は、その組成によって大きく影響を受ける。したがって、金属の各種成分の分析は重要である。重量分析法、容量分析法は基本的な分析法であり今日でも広く採用されているとともに、比色法（分光光度法）、原子吸光分光分析法などの機器分析法は、近年大きく進歩している。

今回は、鉄の重量分析の手法について考えてみよう。重量分析では、目的の成分を沈殿に変化させた後に試料物質を完全に溶液から取り分けること、沈殿を組成のはっきりとした純物質として秤量することが大切であり、①溶液の調製、②沈殿の生成、③沈殿の熟成、④沈殿のろ別、⑤沈殿の洗浄、⑥沈殿の乾燥または強熱、⑦得られた生成物の秤量、⑧計算の各過程を通る。

具体的には、試料溶液に塩基を加え、溶解度の小さい $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （注釈1）とする（式1）。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈殿させるために操作Aを行った後に、ろ過する（図1）。ろ紙上に残った沈殿を硝酸アンモニウム水溶液で洗浄した後、強熱することにより Fe_2O_3 として秤量し（式2）、その重量から試料物質の量を求める。



（注釈1）鉄の水酸化物は様々な組成を取るが、便宜上 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と表記している。

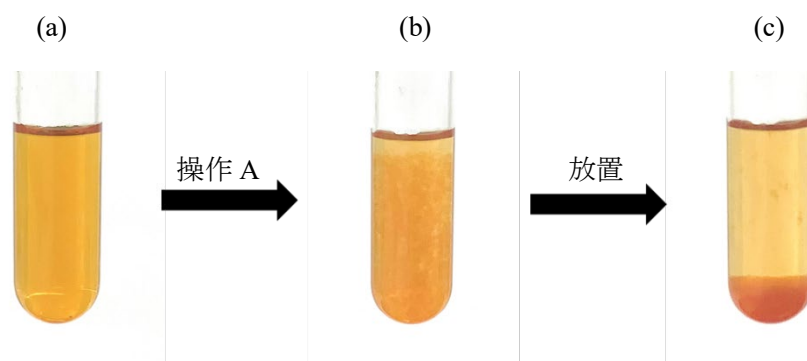


図1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を含む水溶液の様子

問1 生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿は水を多く含むため、沈殿が生成しているかはっきりしない。そこで、操作 A を行った。操作 A はどのような方法が考えられるか、理由とともに答えよ。

問2 ろ過後の沈殿の洗浄液に硝酸アンモニウム水溶液を用いる理由を答えよ。また、ろ過後の沈殿に硝酸アンモニウムが付着したまま強熱をしても実験結果に支障がない理由を答えよ。

2

図の実線 (A—B—C) は、100 °C の水 100 g に最大限溶解することのできる塩化カリウムと塩化ナトリウムの質量を示した溶解度曲線である。同様に、実線 (A'—B'—C') は、0 °C における溶解度曲線である。

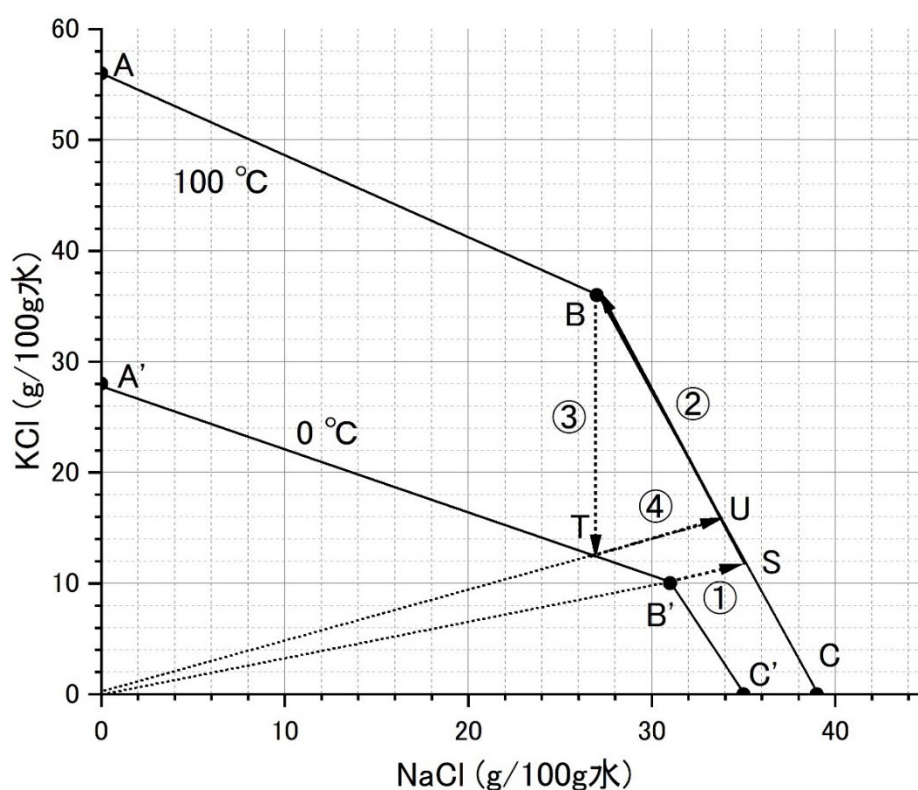


図 塩化ナトリウムと塩化カリウムの混合物の溶解度曲線 (100 °C と 0 °C)。

塩化カリウムは肥料の原料として現代の農業に不可欠である。天然にはカリ岩塩として産出するが、一定量の塩化ナトリウムを含むことが知られている。そこで、溶解度の差を利用して両者を分離することを考えてみよう。

まず、カリ岩塩を熱水（ここでは $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）に飽和させた後、急速に冷却（ここでは $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）することで塩化カリウムの結晶のみを析出させる。その後、上澄みから水を蒸発させると塩化カリウムを析出しつつ、やがて溶液は図の B' の組成になる。この溶液を $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱しながら水分を蒸発させると（過程①）、点 S で塩化ナトリウムが析出し始め、溶液の組成は S から B へと変化していく（過程②）。ここまでに析出した塩化ナトリウムを分離し、残った溶液を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急冷すると（過程③）、塩化カリウムが沈殿して溶液の組成は T になる。塩化カリウムを分離した後の溶液を再び加熱・濃縮することで（過程④）、溶液の組成は U に達し、再び塩化ナトリウムが析出する。

この一連のプロセスは溶解結晶法とよばれる。問題を解きながら、溶解結晶法の原理を考察してみよう。なお本問では、塩化カリウムおよび塩化ナトリウムの溶解度は他の塩の影響を受けないものとする。

問1 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、水 100 g に塩化ナトリウム 31 g と塩化カリウム 10 g が溶解した水溶液がある。この水溶液の組成は図において点 B' と対応する。これを $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱して水を蒸発させると、やがて点 S の組成の水溶液となる（この過程では結晶は析出しない）。さらに、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保ったまま水を蒸発させると、塩化ナトリウムのみが析出し、ついには点 B の組成の水溶液（これを水溶液 B とする）が得られる。点 S から点 B に至る過程で析出した塩化ナトリウムの結晶の質量を有効数字 2 桁で答えなさい。なお解答用紙には、答えに至る過程も記しなさい。

問2 問1で得られた水溶液 B を、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ に急冷したときに析出する塩化カリウムの結晶の質量は最大でいくらか、有効数字 2 桁で答えなさい。この過程で水の蒸発は無視できるものとする。なお解答用紙には、答えに至る過程も記しなさい。

3

一次選考の問題では、次の図の化合物 **1** から化合物 **4** を得る方法を取り上げた。なお、図中の C* は不斉炭素原子を意味している。化合物 **1** に臭素(Br₂)が付加する反応では、二重結合の平面に対し上下方向から臭素が結合する。これをトランス付加という。

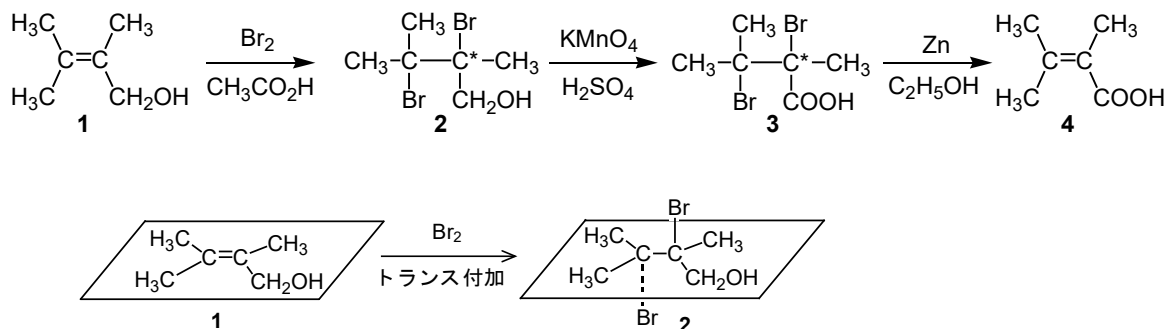
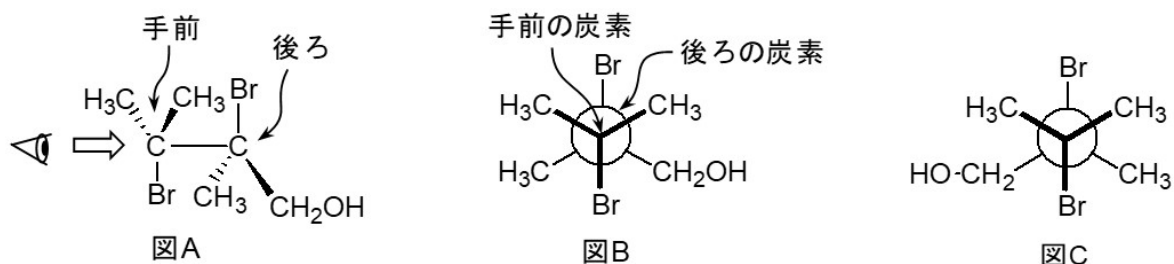
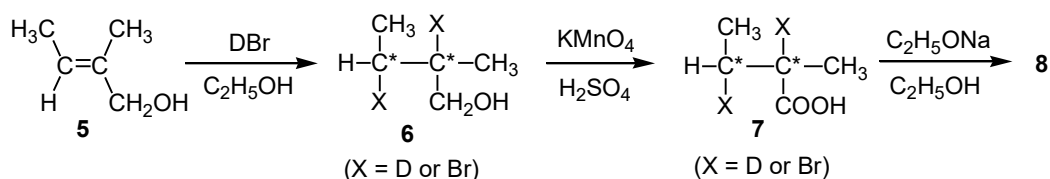


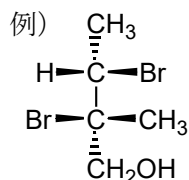
図 A のように化合物 **2** を中心付近の炭素-炭素結合が中心軸となるように眺めると、図 B のような立体配置が見える。これをニューマン投影式といい、この空間配置を立体配座という。化合物 **2** には不斉炭素があるため、図 C のような配座もあり得る。



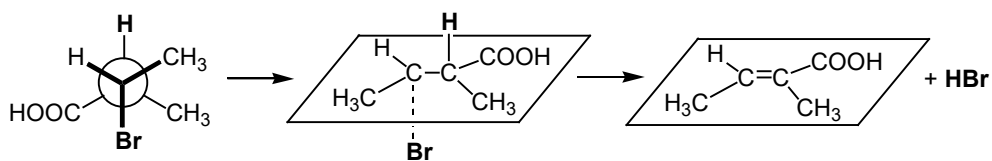
これらを参考にして、次の反応により化合物 **5** から化合物 **8** を得る場合について、後の問いに答えよ。ただし、重水素(D)と水素(H)に反応性の違いは無いものとする。



問1 一般に、二重結合へのハロゲン化水素の付加反応ではマルコフニコフ則という位置選択性が生じる。これは、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しやすいという法則である。化合物**5**に臭化重水素(DBr)がマルコフニコフ則に従って付加し、さらにトランス付加したと仮定した場合、化合物**6**として考えられる立体異性体を全て書け。ただし、立体構造は例に示すように主鎖 $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_2\text{OH}$ を上下に配置するように描き、紙面手前に向いた結合を —— で表し、紙面奥に向いた結合を $\cdots\cdots$ で表すこと。

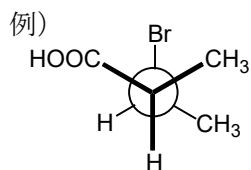


この化合物**6**の主生成物を酸化して化合物**7**を得た後、化合物**7**に塩基($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)を作用させると HBr または DBr が脱離する反応が進行し、化合物**8**が得られる。一般に、この条件における脱離反応では次の図のように脱離する H と Br が 180° 離れた立体配座を取り、脱離とともに平面配座に近づきアルケンが生成することが知られている。なお、このとき Br に隣接するメチル(CH_3)基から水素が脱離することはほとんど無い。



脱離反応機構の例

問2 化合物**7**において、脱離する H (または D) と Br が 180° 離れた配座になった状態のニューマン投影式を全て書け。ただし、例に示すように Br が後方の上側になるよう作図すること。



問3 化合物**8**として生成する可能性のある化合物は2種類ある。その両方の化学構造式を書け。

問4 上記問3においてどちらの化合物の方が生成しやすいか、理由とともに答えよ。

4

食塩水を用いた実験について、以下の問いに答えなさい。

2つのビーカーにそれぞれ濃度が異なる食塩水（A と B）が 100 mL ずつ用意されている。一方は海水の塩分濃度に近い 3% 食塩水で、もう一方は淡色の醤油の塩分濃度に近い 18% 食塩水である。どちらのビーカーに入った方が濃いかは知らされていない。

そこで、どちらの食塩水が濃いかを調べる実験を 5 つ行うことにした。5 つの実験を設計せよ。

その際、解答用紙にあるように、その実験の背景となる【原理】と、実験に必要な【試薬や器具】と、具体的な【操作】を書き、Aの方が濃いと仮定して予想される【結果】を書け。

【原理】では実験の原理を詳細に述べ、必要に応じて図や化学式を示すこと。

【試薬や器具】では実験に必要な試薬（与えられた食塩水も含む）や器具を具体的に記述する（濃度や容積や大きさや個数といったものを明記する）こと。このとき、5 つの実験で合計して使用できる食塩水 A と B の体積はそれぞれビーカー1 個分（100 mL）であるので注意すること。ただし、自ら調製する食塩水はいくら使っても良い。

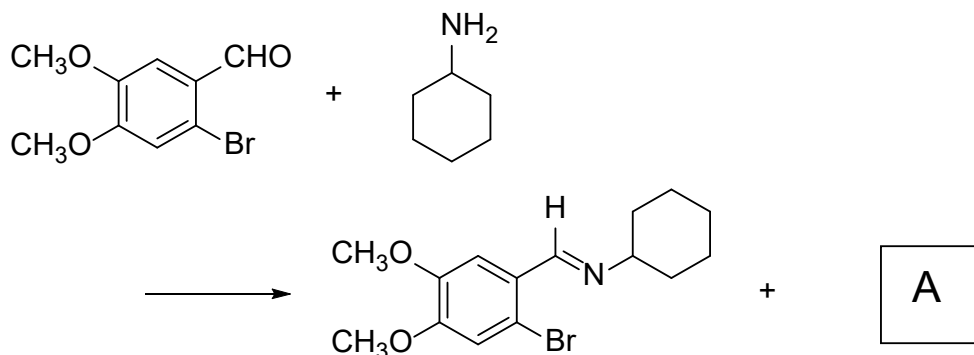
【操作】では実験操作をできる限り具体的にかつ詳細に説明すること。実験がうまく進まない場合の対処法や、安全面で注意すべきことにも触れること。

なお、原理的に可能な方法であれば、非現実的な実験操作が含まれていても構わない。

5

有機化合物の合成実験に関する以下の問いに答えなさい。

6-ブロモ-3,4-ジメトキシベンズアルデヒド シクロヘキシルイミンの合成



【実験方法】

2 L の二口フラスコに冷却管(a, 上の丸印)とディーンスタークトラップ(b, 下の丸印)を取り付け、中にかくはん子を入れた後、マグネチックスターラー（ヒーター付き）にセットする。

40.0 g (0.16 mol) の 6-ブロモ-3,4-ジメトキシベンズアルデヒドと 22.4 mL (0.20 mol) のシクロヘキシルアミン、800 mL のトルエン（沸点 111℃）を入れ、フラスコ内に窒素を充填した後、温度計をセットする。ヒーターによって丸底フラスコを加熱し、この混合物を 16 時間加熱還流する。その後、溶液を室温まで冷却し、溶媒を蒸留装置で取り除く。

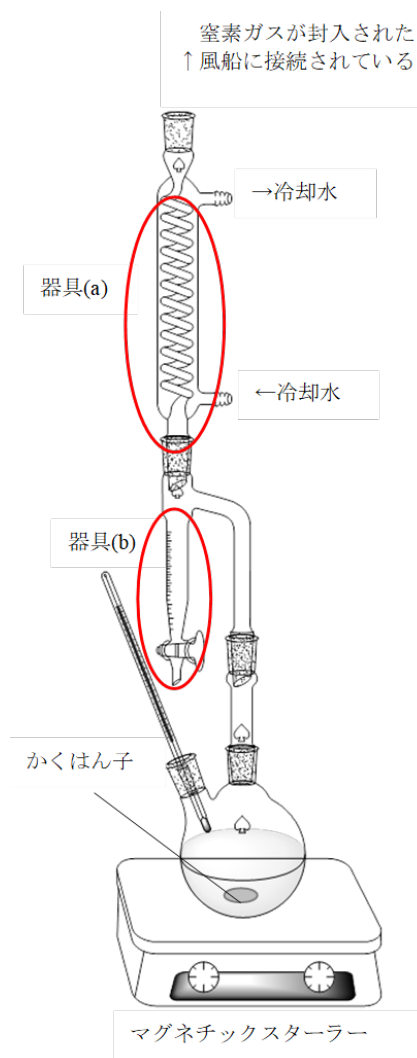
残った固体を、ヘキサンと塩化メチレン CH_2Cl_2 を容積比 3 : 1 で混合した溶媒 1.5 L で再結晶すると、目標とする化合物が 50.0 g の白色結晶として得られる（融点 172 – 172.5℃）。

問 1 この反応で副生する化合物 A の名称を答えなさい。

器具(a)と(b)は、右図に示すように連結して使用する。また、器具(a)は、図に示すように、器具の内部に水を通して利用する（蛇管の外側は常に水が満たされている）。器具(b)のコックは、反応の際には閉じているものとする。なお、この図では、見やすさのために加熱装置などは示していない。

問 2 器具(a)の器具の役割を簡潔に述べなさい。

問 3 この反応は可逆反応であり、器具(b)は、反応を効率的に進めるための重要な役割を持つ。本文を参考に、器具(b)の役割について考察しなさい。



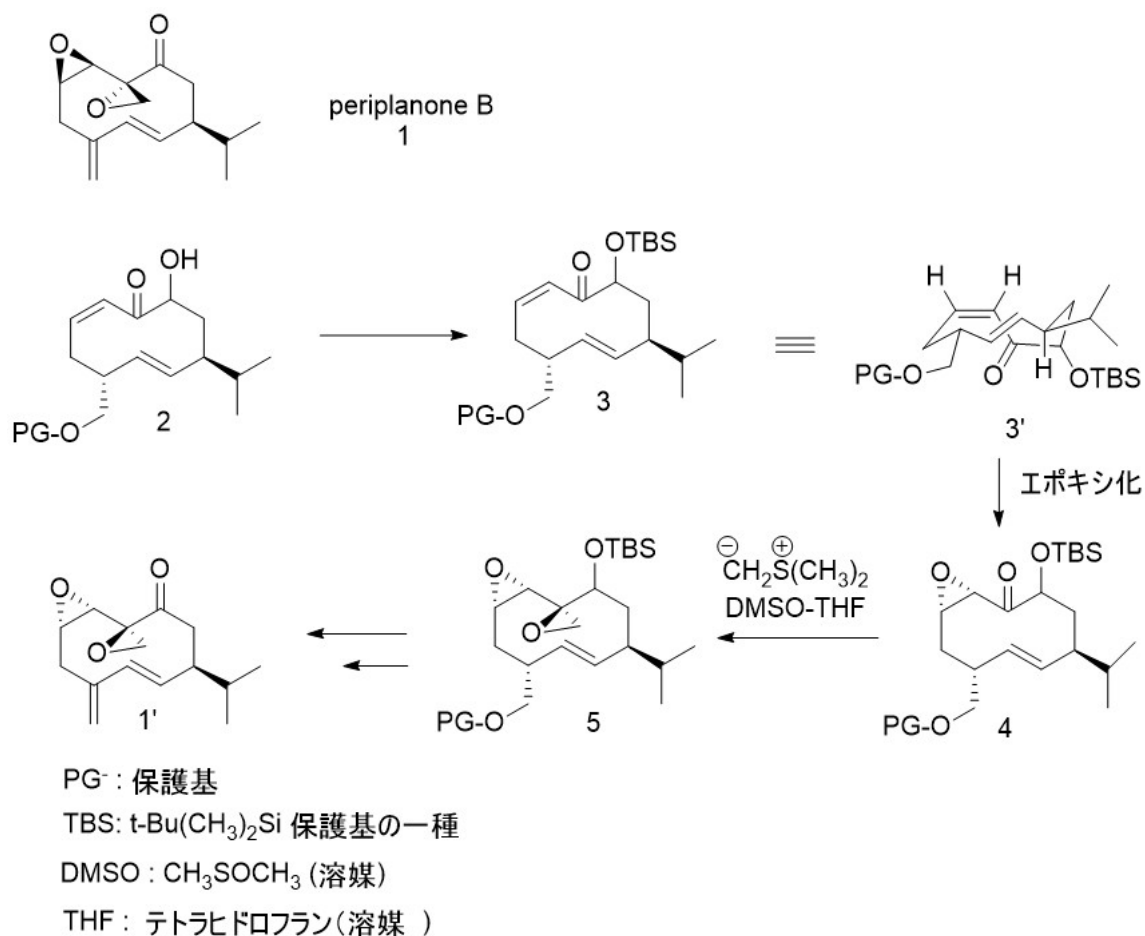
6

有機化合物の構造決定に関する以下の問いに答えなさい。

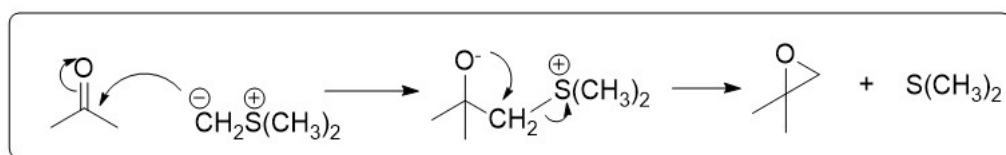
【A】 初秋のある日、日本化学会大学駿河台高等学校理科室の薬品の在庫確認をしていたところ、不明な白い粉が発見された。安全に処分するためには化合物の特定が必要であり困った。そこで元素分析を行ったところ、組成式 $C_7H_7NO_2$ であることが予想された。そこでこの不明な化合物の候補化合物を 5 種類挙げ、これらの化合物が何かを推論・同定するための実験を考えなさい。なお、オルト、メタ、パラの各種異性体を区別（同定）する手法は、存在する可能性を示唆することにより省いてよい。但し、これらの異性体を解答欄の候補化合物に挙げた場合（オルトとパラの 2 種類の異性体を候補化合物とした場合など）には、同定する根拠や手法を記述すること。

【B】 Periplanone B（ペリプラノン B）の合成

昆虫の駆除等には性フェロモンが用いられることが多い。下記の Periplanone B はある種のゴキブリの性フェロモンの一種とされ、W. C. Still (1979) によって報告されたものである。彼らは、先ず、Scheme 1 に示す方法にて合成を行った。化合物 3 をエポキシ化し、更に、トリメチルスルホニウムイリドを用いてカルボニル基をエポキシ化したところ(Scheme 2)、望む立体配置とは反対の相対立体配置の化合物 1' が得られてしまった。この理由として、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へ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。



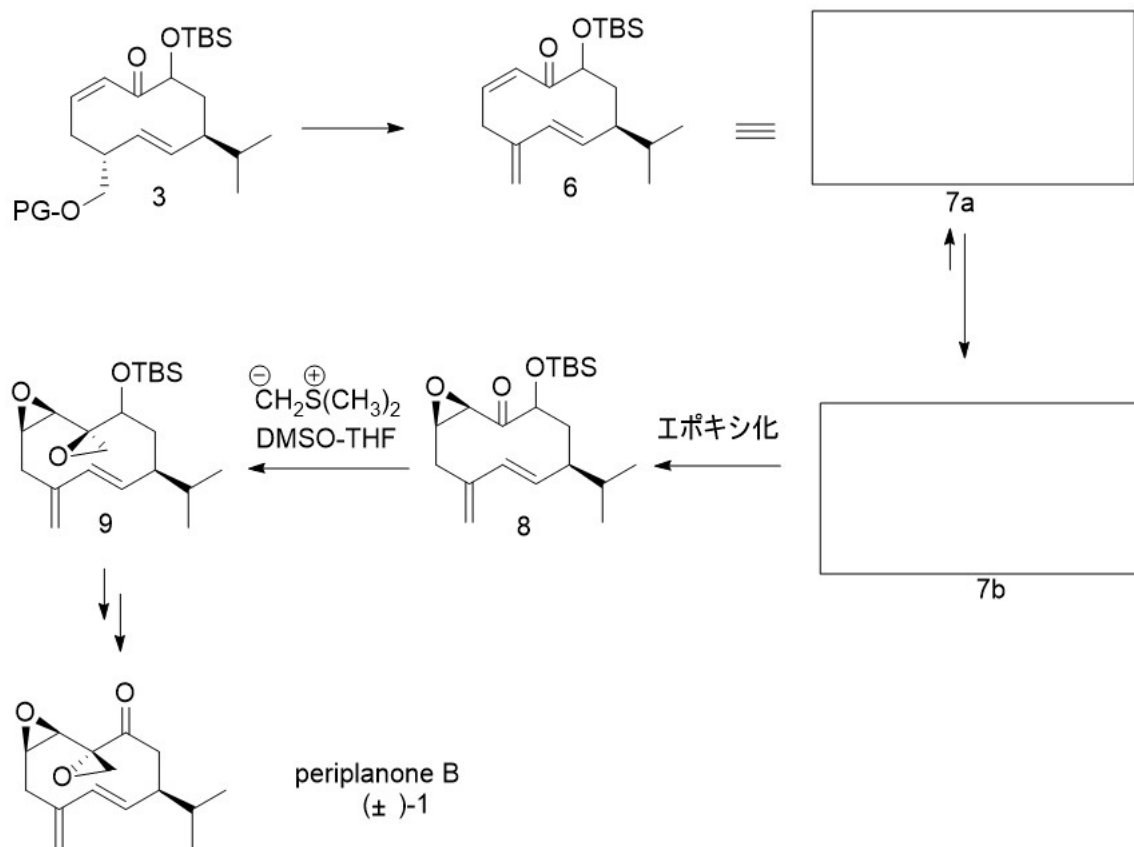
Scheme 1



トリメチルスルホニウムイリドを用いたカルボニル基のエポキシ化反応の反応機構

Scheme 2

そこで、Scheme 3 にて示す改良法を行った。



Scheme 3

問 Scheme 3 において、Scheme 1 にて示すような反対の相対立体配置が得られる遷移状態 **7a** を考えると共に、望む立体配置が得られる遷移状態 **7b** を考え、なぜこの遷移状態が有利なのか理由と共に考えなさい。**7a**、**7b** は Scheme 1 の **3'** のように解答すること。なお、問題冊子表紙にも記したように、同封の分子模型を用いて考えてもよい。