

和歌山県立医科大学

平成 26 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

注意. 原子量が必要なときは, 次の値を用いよ。H = 1.0, O = 16, S = 32, Cu = 64

計算を要する解答については, それを求めるのに最小限必要な計算式を解答欄に記入せよ。

第 1 問 以下の文章を読んで, 次の問い(問 1 ~ 5)に答えよ。

水に物質を溶かしていくとそれ以上溶けなくなる限界がある。この限界に達した溶液を飽和溶液という。飽和溶液における溶質の濃度をその物質の溶解度といい, 溶媒 100 g に溶けている溶質の質量(グラム単位)の数値を用いる。硫酸銅(II) CuSO_4 の水に対する溶解度は, 30 °C で 25, 10 °C で 15 である。30 °C の飽和溶液 150 g を 10 °C に冷却すると, 硫酸銅(II) CuSO_4 は結晶水を含む硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として析出する。^①

硝酸カリウムの水に対する溶解度は温度によって大きく変化し, 20 °C で 32, 60 °C で 110 である。^② 塩化カリウムとショ糖の水に対する溶解度は硝酸カリウムに比べて温度による変化は小さい。 塩化カリウムの溶解度は 20 °C で 34, 60 °C で 46 であり, ショ糖の溶解度は 20 °C で 66, 60 °C で 74 である。

泥水や水酸化鉄(III)のようなコロイド溶液にミョウバン $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ などの電解質を少量加えると, 沈殿が生じる。^③ この現象を凝析という。一方, デンプンやタンパク質を水に溶かしたコロイド溶液に多量の塩化ナトリウムを加えると, 沈殿が生じる。^④ この現象を塩析という。

問 1 下線部①について, 何 g の硫酸銅(II)五水和物が析出するか。

問 2 下線部②について, 別々の容器に入っている 60 °C の塩化カリウム飽和溶液と 60 °C の硝酸カリウム飽和溶液に塩化水素のガスをそれぞれ吹き込んだ。吹き込んだ直後のそれぞれの溶液の状態を書け。また, その状態になる理由も述べよ。

問 3 下線部②について、硝酸カリウム 55 g、ショ糖 30 g および活性炭 1 g からなる混合物 A がある。活性炭は無定形炭素の粉末であり、硝酸カリウムやショ糖とはまったく反応しないものとする。また活性炭の水に対する溶解度は 20 °C および 60 °C で 0 である。混合物 A から純粋な硝酸カリウムをできるだけ多く得たい。どのような操作をすればいいか説明せよ。説明には、次に挙げる器具を含めるものとする。器具は複数個、ろ紙の場合は複数枚使用してもいいものとする。また、ろ過を行っている試料の温度は、操作中変化しないものとし、水の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

[器具]

- ・ピーカー ・ろうと ・ろうと台 ・ろ紙 ・メスシリンダー
- ・水温を一定に調節できる水槽 (20 °C と 60 °C のみに設定できる)

問 4 下線部③について、少量のミョウバン $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ を加えると、なぜ沈殿が生じるのか簡潔に答えよ。

問 5 下線部④について、多量の塩化ナトリウムを加えると、なぜ沈殿が生じるのか簡潔に答えよ。

第2問 以下の文章を読んで、次の問い(問1～5)に答えよ。ただし、図1に示されている構造式は19世紀当時に提案されたものであり、原子価や結合の書き方は現在とは必ずしも同じではない。

遷移元素を含む無機化合物の構造は19世紀末までは詳しくわかっておらず、いくつかの化学反応の結果から類推されていた。例えば、コバルト Co, アンモニア NH_3 , 塩素 Cl からなる一連の無機化合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ について、これらを冷却しながら硝酸銀と反応させたときに生成する塩化銀の沈殿の量が、化合物によってそれぞれ異なることが知られていた。 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ は3個の Cl が硝酸銀と速やかに反応して沈殿を生じたが、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ では2個の Cl のみが硝酸銀と速やかに反応して沈殿を生じた。同様に、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ では1個の Cl のみが硝酸銀と速やかに反応して沈殿を生じた。この結果を説明するために、当初はこれらの無機化合物に対して図1のような鎖状構造が提案されていた。

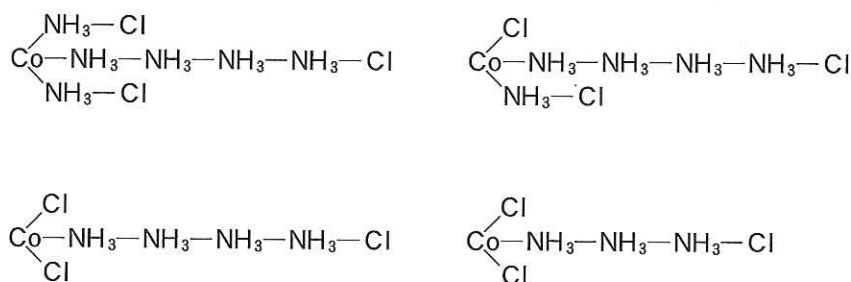


図1 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ の鎖状構造

鎖状構造は、これらの無機化合物に Co と直接結合した Cl と、 NH_3 と結合した Cl の2種類の Cl が存在していることを示している。Co と Cl の結合が強固であり、Co と直接結合していない Cl のみが溶液中で陰イオンとしてふるまうと考えると、一連の化合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ について、硝酸銀との反応で生成する塩化銀の沈殿の量が順に少なくなることが説明できる。一方、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ は冷却時に硝酸銀とは全く反応しなかった。この実験事実は鎖状構造に基づいた考え方では無理なく説明することはできない。

そこで、一連の無機化合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ と硝酸銀との反応を矛盾なく説明するために、これらの無機化合物に対して図2に示すような正八面体構造が提案された。例えば $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ は、6個の NH_3 が Co を中心とする正八面体の各頂点に配置されて $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ という錯イオンを形成し、3個の Cl は錯イオンとは別に Cl^- として存在している。また、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ では、5個の NH_3 と1個の Cl から、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ という錯イオンが形成され、2個の Cl は錯イオンとは別に Cl^- として存在している。正八面体構造においても鎖状構造の場合と同様に Co と Cl の結合は強固であり、Co と直接結合していない Cl のみが溶液中で陰イオンとしてふるまうと考えると、一連の化合物 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$,

$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ について、硝酸銀との反応で生成する沈殿の量が順に少なくなることが説明できる。さらに正八面体構造は、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ が冷却時に硝酸銀と全く反応しないという実験事実も^③無理なく説明することができる。

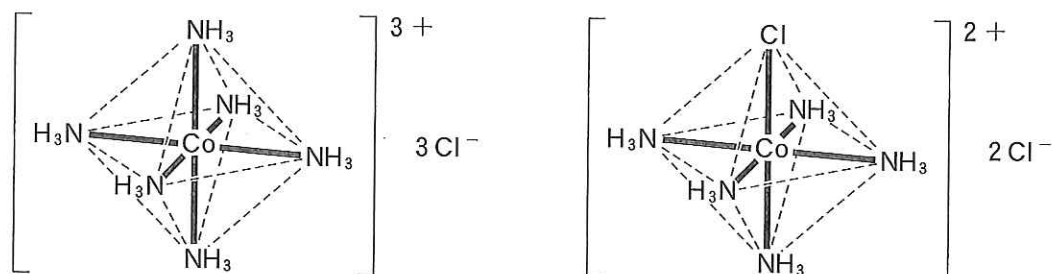


図2 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ および $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ の正八面体構造

また、これらの無機化合物のうち $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ と $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ には、異性体が存在することが知られている。鎖状構造で異性体の存在を説明することは困難であるが、正八面体構造を考えると^④Coの周りにおける NH_3 や Cl の空間的な配置の違いによって、このような異性体が存在することを説明することができる。

以上の実験事実より、現在ではこれらの無機化合物は鎖状構造ではなく、正八面体構造であると考えられている。

問1 下線部①について、冷却時に硝酸銀と $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ との反応で生成する塩化銀の沈殿の量が異なる理由を、これらの物質が鎖状構造であるという観点から説明せよ。

問2 下線部②について、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ が冷却時に硝酸銀と全く反応しないことを、鎖状構造の観点からはうまく説明できない理由を書け。

問3 下線部③について、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ が冷却時に硝酸銀と全く反応しないことを、正八面体構造に基づいて説明せよ。

問4 下線部④について、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ が正八面体構造の錯イオンとそれ以外の Cl^- とからできていると考え、錯イオンにはCoの周りにおける NH_3 や Cl の空間的な配置が異なる2種類の異性体があることが説明できる。図2の書き方にならってこれらの異性体の構造を書け。

問5 下線部④について、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ が正八面体構造であると考え、Coの周りにおける NH_3 や Cl の空間的な配置が異なる2種類の異性体があることが説明できる。図2の書き方にならってこれらの異性体の構造を書け。

第3問 以下の文章を読んで、次の問い(問1～5)に答えよ。解答欄に分子の構造を書く際には、問題文の図3の書き方にならって書くこと。ただし、 — は結合が紙面の手前に向いていることを表し、 $\cdots$ は結合が紙面の奥に向いていることを表す。

プレゴン($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)はハッカのような香りをもつ化合物で、香料の原料として用いられる。プレゴンはシトロネロール($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$)から化学的に合成することができる。シトロネロールは、バラやゼラニウムの精油成分であり、図3に示すように不斉炭素原子と不飽和結合を含む第1級アルコールである。

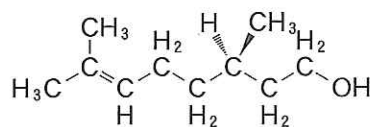


図3 シトロネロール

シトロネロールを適当な条件で穏やかに酸化すると、アルデヒド基をもつシトロネラール($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)が得られる。一方、シトロネロールをやや激しい条件で酸化すると、シトロネラールが溶液中でA($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)になり、さらにAが酸化されてイソプレゴン($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)になる。反応の途中で生じるAは6員環をもつ環状化合物であり、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合と3個の不斉炭素原子をもつ第二級アルコールである。シトロネラールからAへの反応は、アルデヒド基の炭素と $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の炭素の間で6員環の形成と、シトロネラールの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合とは異なる炭素間での $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の形成の二つの段階からなる。Aの酸化によって生成するイソプレゴンは6員環をもつ環状化合物であり、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合とカルボニル基と2個の不斉炭素原子をもっている。イソプレゴンを臭素と反応させると、付加反応によってB($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$)が得られる。Bはカルボニル基と3個の不斉炭素原子をもっている。水酸化ナトリウムをエタノールに溶解させた後、イソプレゴンを加えて加熱するとプレゴンが得られる。この反応では、水酸化ナトリウムの作用によって $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が隣接する $\text{C}-\text{C}$ 単結合の位置に移動して、イソプレゴンがプレゴンに変化する。プレゴンは6員環をもつ化合物であり、カルボニル基と不斉炭素原子を1個もっている。また、図3の立体配置をもつシトロネロールを用いて反応を行うと、ある特定の立体配置をもつプレゴンのみを得ることができる。

問1 Aの構造を書け。ただし、置換基の空間的な配置の違いを表す必要はない。

問2 Bの構造を書き、不斉炭素原子をすべて○で囲め。ただし、置換基の空間的な配置の違いを表す必要はない。

問 3 イソプレゴンをプレゴンに変化させる際に、エタノールを溶媒として用いる理由を簡単に説明せよ。

問 4 水酸化ナトリウムを用いてイソプレゴンをプレゴンに変化させた後に、反応溶液から純粋なプレゴンを取り出すためにはどのような操作を行えばよいか、一連の操作の手順を簡単に説明せよ。ただし、用いたイソプレゴンは完全にプレゴンに変化し、反応後の溶液には残っていないものとする。

問 5 図 3 の立体配置をもつシトロネロールを用いて反応を行ったとき、得られるプレゴンの構造を置換基の空間的な配置が分かるように書け。