

全国高校化学グランプリ 2003 二次選考問題



2003年8月23日(土)
時間：13時～16時(180分)

実験を安全に行うために

実験室では安全メガネおよび白衣を必ず着用すること。用いる試薬には有害なものもあるので、決してなめてみたりしないこと。使用した薬品の廃棄等、実験上の注意事項は、実験監督者の指示に従うこと。火やお湯を使う場合はやけどに注意すること。

注意事項

1. 実験時間は器具の片付けも含めて2時間(13時～15時)以内とし、各自16時までには結果を所定のレポート用紙を用い、レポートにして提出して下さい。持参した電卓および定規も必要なら使用して下さい。二次選考では、問題用紙以外の本などを参考にすることはできません。
2. 開始の合図とともに始めて下さい。
3. 実験中、実験監督者は実験操作、実験室でのマナーを監督しています。監督者の指示に従わない場合は、実験室から退去していただきます。この場合、二次選考の点数は0点となります。
4. 実験は各自で行って下さい。他の人の実験操作を参考にするのはやめましょう。
5. レポートは各自で1部提出します。記述内容、表現方法は各自工夫して書きましょう。
6. レポートの1ページ目には、上部の2本の太い罫線の間には受付番号と名前を書いて下さい。他のページ(表紙を含みます)には受付番号、名前は一切書かないで下さい。
7. レポートが完成したら、配付された表紙を一番上へのせ、指定された場所をホッチキスでとめて下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などは、実験監督者に申し出て下さい。
9. 終了の合図があったらただちにレポートを提出し、実験監督者の指示を待って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催
日本化学会化学教育協議会
夢・化学-21委員会

[実験テーマ]

次の試料が各自に用意されています。これらの試料を用いて実験を行い、問1～問3に答えなさい。

試料： [溶液 A-1]、[溶液 A-2]、[溶液 A-X]、[溶液 A-Y]、[溶液 B] x 10、
TLCの展開溶媒（ヘキサン：酢酸エチル＝5：1）

なお、実験を行うにあたり、次の器具が使用できます。

器具： TLC板（20枚）、ガラスのキャピラリー（30本）、試験管立て、
サンプル瓶（展開槽）、ピンセット、UVランプ（共通）、雑巾、
実験用ティッシュペーパー（2人で1箱）

実験を行う時の注意： UVランプは直接眼で覗かないこと。
実験用の眼鏡を必ず着用すること。

有機合成化学反応を行うとき、反応の進行具合を分析する手法の一つにシリカゲルの薄層クロマトグラフィー（以後、TLCと略す）がある。

【方法】 TLCでは、まず初めに、図1のようにシリカゲルを塗布したガラス板上の原点（図1の×の位置）に分析しようとする溶液（例えば反応溶液）をガラスのキャピラリーを用いてスポットする。溶媒を乾燥後、展開溶媒の入った展開槽（ここではサンプル瓶を使う）中に図2のように浸し（この時、サンプルをスポットした原点が展開溶媒の液面より上になるように注意すること）、展開溶媒が薄層板を上っていき、上端から5%ぐらいの位置まで上ったら、サンプル瓶から取り出し、乾かす。乾いたら、UVランプで照らすと、各々の化合物が、その極性や分子の形・大きさなどに応じて、固有の位置に観察される。

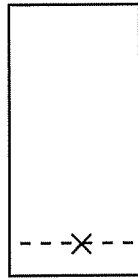


図 1

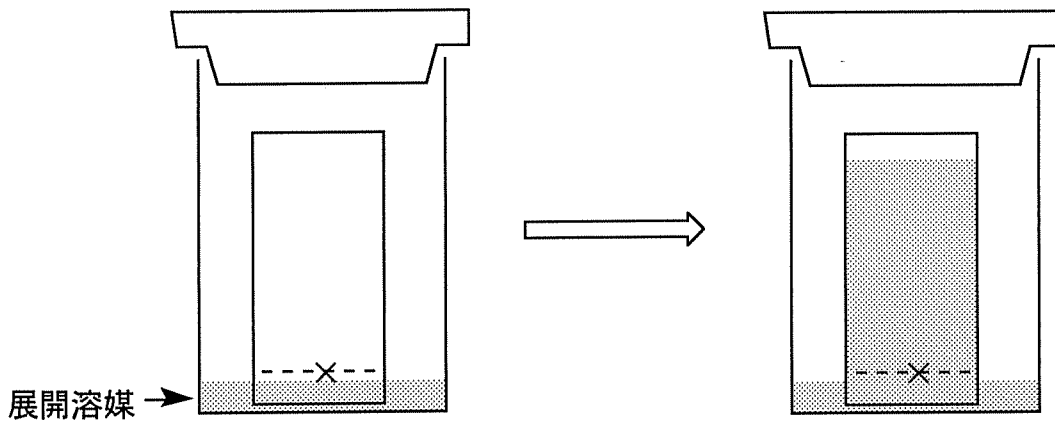


図 2

【原理】TLCの原理は、〔化合物とシリカゲルの相互作用〕と〔化合物と展開溶媒の相互作用〕との相対的な強さの違いに基づいている。例えば、極性の小さい化合物と極性の大きい化合物では、極性の大きい化合物の方がシリカゲルとより強く相互作用する（逆に、極性の小さい化合物は展開溶媒とより強く相互作用する）ため、TLC板上では、極性の大きい化合物はより低い位置に、極性の小さい化合物はより高い位置に現れる（図3）。

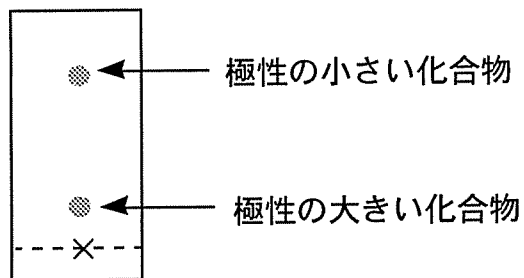
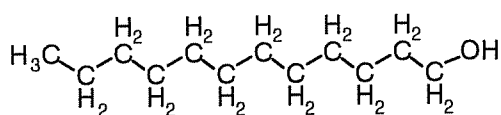
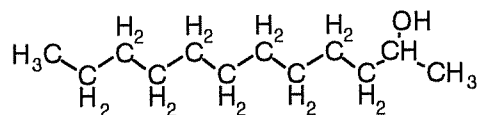


図 3

【エステル化反応】ここでは、1-ドデカノールおよび2-ドデカノールをアルコール成分とし、安息香酸エステル（ベンゾイルエステル）を合成する。

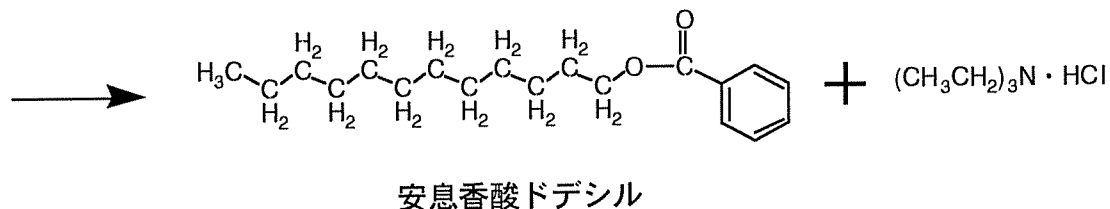
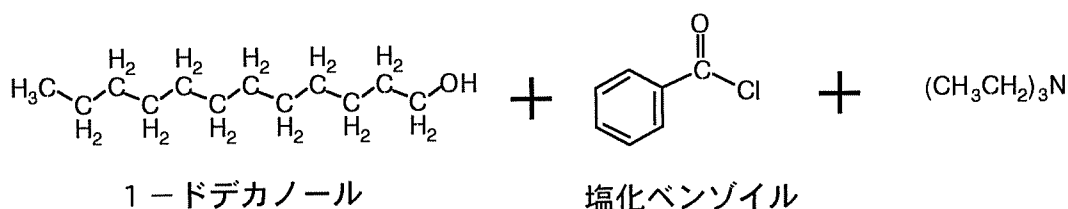


1-ドデカノール



2-ドデカノール

上記2種類のドデカノールを、酢酸エチル（反応溶媒）に溶解し、トリエチルアミン（ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ ）の存在下、塩化ベンゾイル（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ）と反応させると、トリエチルアミンの塩酸塩（ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ）が沈殿し、エステルが生成する。例えば、



【実験】

[溶液 A-1]、[溶液 A-2]、[溶液 B] は、以下に示すような溶液である。

[溶液 A-1] 1-ドデカノール 1 mmol (0.18 g) とトリエチルアミン 1.1 mmol (0.11 g) を酢酸エチル（溶媒）に溶解して 2 ml とした溶液。

[溶液 A-2] 2-ドデカノール 1 mmol (0.18 g) とトリエチルアミン 1.1 mmol (0.11 g) を酢酸エチル（溶媒）に溶解して 2 ml とした溶液。

[溶液 B] 塩化ベンゾイル 1 mmol (0.14 g) を酢酸エチルに溶解して 0.5 ml とした溶液。

[溶液 B] を TLC 板上の原点にスポットし、展開溶媒で展開すると、UV ランプを用いて、図 4 のように、2 つのスポットが観察される。上のスポットが塩化ベンゾイルのスポットで、下のスポットは塩化ベンゾイルから生成した無水安息香酸（試薬中の不純物）である。（各自で試してみても構わない。）

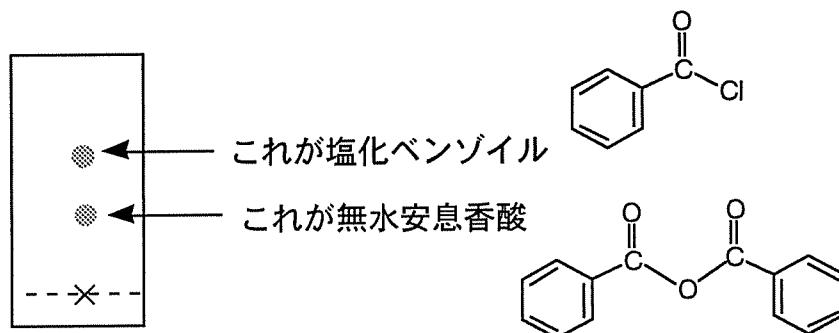


図 4

(注意： 今回行うエステル化反応には無水安息香酸はほとんど関与しない。)

問 1. 2 本の試験管で、それぞれ [溶液 A-1] と [溶液 B] を混合、[溶液 A-2] と [溶液 B] を混合して、室温で約 10 分間反応させ、TLC で観察せよ。反応直後の TLC は図 5 のようになる。但し、1-ドデカノールと 2-ドデカノールは UV (紫外線) を吸収しないので、UV ランプでは見えない。

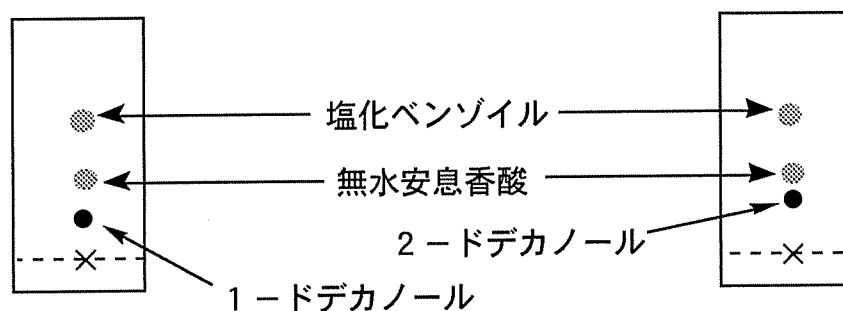


図 5

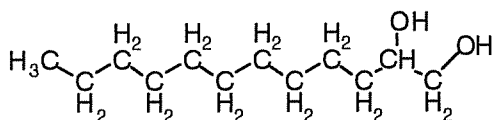
原料（塩化ベンゾイルとその不純物である無水安息香酸）のスポット以外に UV ランプで観察できるスポット（即ち生成物のスポット）が先に現れるのは、1-ドデカノールか或いは 2-ドデカノールか？この実験のデータからレポートせよ。

ヒント： アルコールがエステル化されると（分子の極性が小さくなって）TLC 上では、元のアルコールよりも上に観察される。しかも、生成物はベンゾイルエステルであるから、UV（紫外線）吸収があり、UV ランプで照らすと検知することができる。

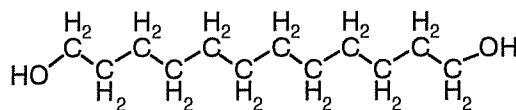
また、UV ランプ照射下の TLC 板で観察されるスポットに鉛筆でしるしを付けておくと、後にレポートに描くときに便利である。

問2. 問1で一方のアルコールの反応がもう一方のアルコールの反応よりも速い理由を考察せよ。

問3. [溶液 A-X] と [溶液 A-Y] は、どちらかが 1,2-ドデカンジオール 1 mmol (0.20 g) とトリエチルアミン 2.2 mmol (0.22 g) を酢酸エチルに溶解して 4 ml とした溶液であり、もう一方が 1,12-ドデカンジオール 1 mmol (0.20 g) とトリエチルアミン 2.2 mmol (0.22 g) を酢酸エチルに溶解して 4 ml とした溶液である。



1,2-ドデカンジオール



1,12-ドデカンジオール

[溶液 A-X] と [溶液 A-Y] をそれぞれ [溶液 B] (適当と思われる本数を用いる) と室温で反応させ、その経過を TLC で観察することにより、[溶液 A-X] と [溶液 A-Y] のどちらが 1,2-ドデカンジオールを含み、どちらが 1,12-ドデカンジオールを含んでいるのかを決定せよ。観察した TLC の図を描き、決定理由も記せ。

全国高校化学グランプリ2003二次選考資料

2003年8月23日

シリカゲルクロマトグラフィーの原理と使い方

全国高校化学グランプリ2003委員会

薄層クロマトグラフィー [Thin Layer Chromatography, TLC]

薄層クロマトグラフィーとは、ガラス、プラスチック、アルミニウムの板上に、シリカゲルやアルミナ、セルロースなどの吸着剤を薄膜状に固定した薄層プレートを用いるクロマトグラフィーである。通常、TLCと呼ばれる。今回は、シリカゲルを吸着剤とした薄層プレートを使用する。

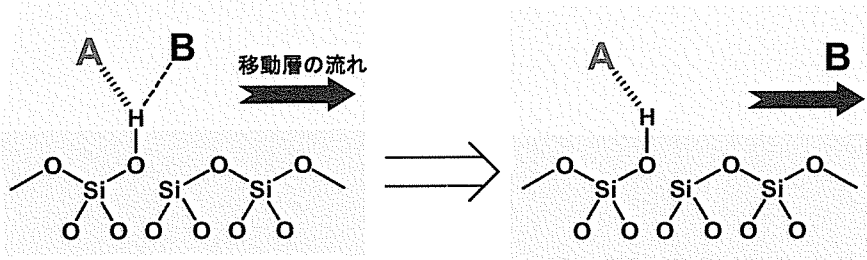
薄層プレート的一端を溶媒に浸すと、シリカゲル微粒子の間隙を毛細管現象により溶媒が移動する。薄層プレート上に試料物質が存在すると、溶媒の移動にともない試料も移動する(これを展開するという)。このとき、試料の固定層のシリカゲルへの吸着の強さと移動層の溶媒への溶解性の違いにより、試料の移動する様子(距離)が異なる。この違いを利用することにより、有機化合物の分離、同定(物質が何であるかを決定すること)を行う。

この分析法は、吸着クロマトグラフィーの一種であり、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどと原理は同じである。薄層クロマトグラフィーは、他の吸着クロマトグラフィーに比べて、操作に必要な時間が短く簡便であるという利点がある。したがって、有機合成反応の進行状況の追跡や化合物の純度を調べるためによく利用される。

シリカゲルクロマトグラフィーによる有機化合物の分離

- A : 吸着相互作用の強い(極性の高い)分子
 B : 吸着相互作用の弱い(極性の低い)分子

移動層(展開溶媒)



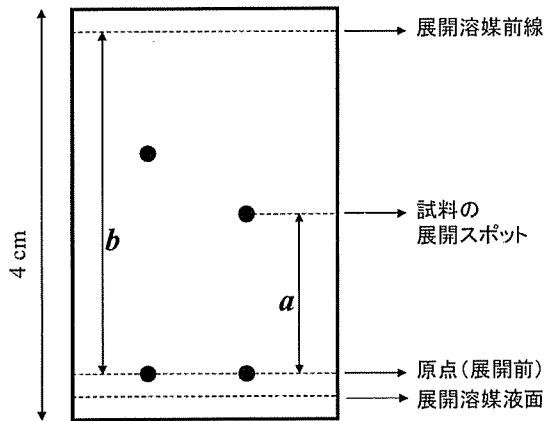
固定層(シリカゲル)

低い ← 化合物の極性 → 高い

炭化水素 < ハロゲン化物 < エステル < アルコール < カルボン酸

TLC

2 cm



溶媒の展開距離に対する
 移動率 $R_f = a/b$ を記録する。

スポットの形状

● ● ● OK

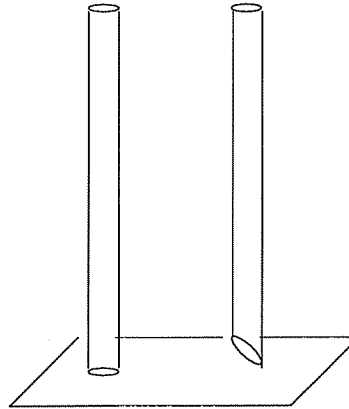
● ●
 試料の量を少なくする。
 試料を付けた後、そ
 の溶媒を十分蒸発さ
 せる。

薄層シリカゲルには、蛍光剤が含まれている。紫外線が当たると明るく蛍光を発する。
 ベンゼン環を含む化合物の試料部分では、紫外線が吸収され蛍光が発せず、紫色の
 陰として観察される。

**紫外線(UV)ランプの
使用上の注意**

1. 直接紫外線を見ない.
2. なるべく手にも当てない.
3. 使用後, ランプの電源を切る.

キャピラリー(ガラス細管)のコツ



適 不適



ガラスカッターを
用いて, 切り口を
新たに作る.