

全国高校化学グランプリ 2011

二次選考問題 解答例と解説

主催

「夢・化学 - 21」委員会

公益社団法人日本化学会

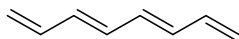
<<解答例と解説>>

化学とは温故知新の学問であり、どんなに昔の知見も時代の中で反芻されながら、再び脚光を浴びる可能性を秘めている。ある時代には突破できない技術的な難関があって廃れた分野も、技術のブレイクスルーによって見直され、新しいステージで全く異なった性質が利用されたりするのである。今回の主題である染料の合成、しかもインディゴの合成は歴史が長く、皆さんの中には既に藍染めの体験をした方もいるかもしれない。今回は古くからあるインディゴの新しい合成法をとりあげ、多段階反応の素反応(加水分解、酸化、二量化)へ掘り下げて考察する問題とした。特にジメチルインディゴを今回の方法で合成している例はなく、みなさんはまさに世界で初めての反応に直面し、試行錯誤したはずである。染料の合成と染色という目に見える変化の楽しさと共に、ひとつの反応を詳しく追及する面白さを体験してもらえたらどうか。

2010年は鈴木章先生、根岸英一先生のノーベル化学賞受賞に日本中が湧いた。彼らの開発したクロスカップリングは芳香族および複素環化合物の炭素-炭素結合を狙った位置で形成する夢のような反応である。但し、これがどれくらい「夢のよう」であるかは、ぜひ今回のような反応を知ってから実感してほしい。今回の二量化のように、化合物の構造によっては、レアメタルに頼らなくても、特段のトリックがなくとも炭素-炭素結合形成反応は進行する。クロスカップリングは格段のお膳立てによって、人間が望む位置で化合物と化合物を結合させることができる、その点で魔法なのだ。化学者は化合物の構造を知り、性質を知ることによって魔法のように反応を操る。構造を見て性質(色の仕組み)を理解する今回の実験が、化学の魅力を知る足掛かりになれば幸いである。

問1 色素は、発色にかかわる共役系が全て平面である場合が多い。図2に示した3つの分子のうち、平面ではない構造をとりうるものを選び、その理由を述べなさい。

<解答例>

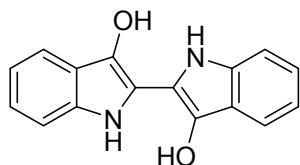


環構造である他の二つと異なり、必ずしも共役系が全て平面上にある必要がなく、ねじれた構造をとることができるため。

<解説>左の構造(ナフタレン)や右の構造(フラン)はいずれも環構造であり、ねじれた構造をとることができず、平面構造となる。中央の構造(オクタテトラエン)は他の二つと同様に共役系であるが、単結合周りに回転することができるため、共役した平面から歪むことができる。実際、長い共役系を持つ直鎖型分子は平面に乗らず、少しねじれた状態が最安定といわれている。

問2 インディゴをアルカリ水溶液中で還元すると水溶性の化合物(分子式 $C_{16}H_{12}N_2O_2$)が生成した。この化合物の分子構造式を描き、インディゴの青色からどのように変化するかを理由とともに、述べなさい。また、なぜ水溶性になるのか説明しなさい。

<解答例>



インディゴの共役系は一つの平面上にあったが、還元によって中央の結合の周りに回転できるようになり、H字型発色団部分も変化するため、元の青色ではなくなる。実験で扱う酢酸インドキシルと発色団が似ているため、酢酸インドキシルの溶液と同様、無色に近いと予想できる。

上の構造では元のインディゴから変化して水酸基が二つ生じているので、親水性になる。

<解説>還元した化合物をロイコ体という。還元されると二つのインドール骨格(上図の六員環と五員環一つずつからなる構造)をつなぐ結合が単結合になり、二つの環が一つの平面に乗らなくなる。結果として青色を示す原因であるH字型発色団が崩れ、無色となる。

ロイコ体になると水酸基が生じるが、これはフェノールと同様に解離しやすいため、アルカリ性溶液中ではナトリウム塩となり水に溶けるようになる。インディゴ自体は発色団どうしの強い相互作用(sp^2 混成軌道が形成された結果生じる π 電子どうしが引き合う作用)により凝集してしまうが、発色団が崩れることでこの強い相互作用が弱くなることも溶解性がよくなる要因である。

問3 実験に先立ち、実験1の内容を読んでフローチャートを作成し、解答用紙に記入しなさい（フローチャートの例は解答欄参照のこと）。

<解答例>：省略。

<解説>どの実験も予め流れを把握し、手際よく行うこと。フローチャートを各自作成すると順序の把握に役立つ。

問4 上記の綿布 A~C を色見本と照らし合わせて色の濃さを5段階で表しなさい。最も濃い青色に染まった綿布について、何故そのような結果が得られたか他の綿布と比較し理由を述べなさい。

<解答例>

綿布 A：色見本青 2~3

綿布 B：色見本青 3~4

綿布 C：色見本青 1~2

綿布 A を染める時は溶液がまだ青くなっておらず、インディゴが生成して吸着する前に、その原料の多くが洗い流されてしまう。B の時には溶液が次第に青色になり、インディゴがよく布に吸着した。C を入れる頃にはインディゴが沈殿し、布に吸着しなかった。

<解説>反応開始 30 秒で A を入れ、すぐに洗い流すと最後の酸化によって青色になる前に水溶性のロイコ体や反応中間体を水に流してしまう。それでも溶液から布を出した時にみるみる青くなる様子を見た人もいるかもしれない。反応開始 15 分後までには反応溶液中でロイコ体が多く生成し、インディゴへの酸化も起きている。綿布にも浸透して最もよく染まる。30 分後に改めて布を入れる頃にはインディゴは沈殿になっており、布にうまく吸着せず粉が付着したような染め上がりになる。インディゴの建て染めは正に布 B のように水溶性のロイコ体を布に浸透させ、そのまま酸素酸化させることで不溶性のインディゴを均一に布に吸着させる方法である。

問5 無色の酢酸インドキシルが TLC 上のどこまで移動したかを示したい。どうしたら見ることができか考えて試しなさい。

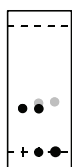
<解答例>酢酸インドキシルは水酸化ナトリウム水溶液で処理することによって青いインディゴを生成する。よって TLC 上の酢酸インドキシルは、TLC 板に水酸化ナトリウム水溶液をかけることによって発色させることができた。

問6 実験1では反応開始後 30 秒、15 分、30 分後のどこでインディゴ合成の最初の工程である加水分解反応が終了しているか？TLC の結果から考察しなさい。また、実験1と比べて反応液の色の変化が同様に起こったかを記録しなさい

<解答例>



30 秒後



15 分後



30 分後

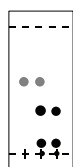
左側で見られるスポットが、原料のものである。これと同じ高さのスポットは、中央では見られるが、右側では、30 秒後、15 分後、30 分後のいずれにおいても見られなかった。つまり、加水分解反応は反応開始 30 秒後には終了していたことがわかる。

反応液の変化: 実験 1 では反応開始 5 分後には濃青色になっていたが、実験 2 ではまだ赤紫色であった。15 分後にはどちらも濃青色になっていた。

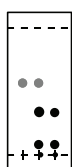
<解説> TLC を展開させたのち、問 5 で試したように水酸化ナトリウムをかけて原料のスポットを検出しよう。原料、原料+反応液、反応液の 3 スポットを並べて TLC 上で展開すると、開始 30 秒後に原料がすでにないことがわかる。原料と近い位置に別のスポットが見えることがあるが(解答例参照)、これは原料と同じく水酸化ナトリウム水溶液をかけることで青く発色するためインドキシルやロイコ体のような反応中間体であると言える。この中間体も反応開始 30 分後にはほとんど見えなくなり、インディゴの沈殿がスポットした位置にたまって見える。この実験ではチューブのフタをして振り混ぜるという指示のみであるが、常に空気中の酸素と触れている実験 1 とは異なり、振り混ぜた後にフタを外すか、フタをしたままにしておくかによって、インディゴ生成反応の速さが異なる。ここでもし反応が明らかに遅くなることに気づき、酸素とよく触れあう必要性を感じたら、実験 3 でよい結果が得られるヒントを得ることができるだろう。

問 7 反応溶液の色の変化と TLC の結果から、酢酸インドキシルと酢酸 *N*-メチルインドキシルを原料に用いた反応の速さや生成物の種類を比べなさい。また、原料から色素生成までには加水分解反応、二量化反応、酸化反応の 3 段階を通る。それぞれの段階にはどのような反応条件が影響するか予想して答えなさい。

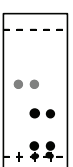
<解答例>



30 秒後



15 分後



30 分後

反応開始直後に反応液が黄緑色に変化してからは、あまり変化が見られなかった。TLC の経過観察を見ると、反応開始 30 秒後までに原料は消失し、黄色のスポットと青色のスポットが生成することがわかる。このことから、加水分解反応は酢酸インドキシルを用いた場合と同じくすぐに終了するが、ジメチ

ルインディゴ(青色)の他に黄色の副生成物が得られることがわかった。

加水分解反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、攪拌速度、温度。

二量化反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、酸素濃度または酸素の反応溶液への溶解速度、攪拌速度、温度。

酸化反応：塩基(アルカリ)の強さと濃度(または pH)、原料の濃度、酸素濃度または酸素の反応溶液への溶解速度、攪拌速度、温度。

<解説> 青いジメチルインディゴが生成すると予想して水酸化ナトリウム水溶液を加えてみてがっかりした人も多いことだろう。酢酸インドキシルとよく似た構造にもかかわらず、酢酸 *N*-メチルインドキシルの場合は望む青色色素は少ししか生成せず、黄色の化合物の生成が優先する。黄色の生成物は反応経過を観察してもジメチルインディゴに変化するわけではないので、反応中間体ではない。なお、反応溶液も黄緑色程度にしか色が変化しないため、水酸化ナトリウム水溶液をかけることによって原料を TLC 上で検出するのも、やや難しいかもしれない。

各段階に影響する反応条件としては様々なものが考えられるが、とくに加水分解反応では、塩基の強さと濃度が重要である。二量化反応では、反応する物質の濃度がより大きく影響する。また、二量化反応も酸化を伴うことに注意が必要である(一つの C-C 結合が形成される際に、酸素 1/2 分子が消費され、水 1 分子が生成する)。二量化により生成したロイコ体の酸化反応にももちろん、酸素が必要である。酸素は空気から供給されるため、実験操作としては、攪拌などを行う必要がある。

問 8 どのような条件で反応を行ったのか、実際に試した反応条件とその結果をまとめなさい。

<解答例> i) 加水分解の条件を変える：0.4 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液の代わりに炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを用いる。

炭酸ナトリウム：水酸化ナトリウムを用いた時よりも青みの強い緑色になった。

炭酸水素ナトリウム：反応溶液の色はほとんど変化しなかった。

ii) i で結果の良かった 0.4 mol L⁻¹ 炭酸ナトリウム水溶液を用い、原料の濃度を変える。

0.04 mol L⁻¹ 酢酸 *N*-メチルインドキシルをそのまま用いる：より青みの強い緑色になった。

0.01 mol L⁻¹ 酢酸 *N*-メチルインドキシルを調製して用いる：ほとんど黄色になった。

iii) i, ii で結果の良かった 0.04 mol L⁻¹ 酢酸 *N*-メチルインドキシルと 0.4 mol L⁻¹ 炭酸ナトリウム水溶液を用い、攪拌(振り混ぜ)の効果を見た。

炭酸ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜずに観察する：酸素に触れている部分のみ濃緑色に変化した。

炭酸ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜる：全体が濃緑色になった。

問 9 反応条件の検討結果から、最も良い反応条件のチューブに綿布を入れて染色し、実験 1 の結果と比べなさい。最もよい反応条件を明記し、なぜ青色色素の生成に良い影響を及ぼしたのか考察しなさい。

<解答例> 実験 1 と比べると、黄色化合物の生成を完全には抑えられないために色見本において青緑 2 ~ 3 の着色であった。但し、黄色化合物は水溶性が高いので水でほとんど洗い流すことができた。

0.04 mol L⁻¹酢酸 *N*-メチルインドキシルと 0.4 mol L⁻¹炭酸ナトリウム水溶液を用いてよく振り混ぜて反応させる条件が最も良い。塩基を弱くすることで加水分解が遅くなり、基質濃度を上げることで主に二量化が促進され、攪拌することで主に二量化反応と酸化反応が促進されたものと考えられる。その結果、黄色の副生成物が減り、目的とするジメチルインディゴ（青色色素）が増えていることから、加水分解により生成した物質が二量化・酸化するまでに何らかの反応をすることで黄色の副生成物が生じるのを、加水分解の減速と二量化・酸化の加速により抑制することができ、青色色素が多く生成したと考えられる。

皆さんはジメチルインディゴを生成させる最もよい条件に出会えただろうか。今回の実験は定性的な実験であり、色の染まり具合、TLC の変化いずれも精度よく測ることは難しく、化学実験としては曖昧に思えたかもしれない。しかし、有機合成反応ではこのような実験の観察が基盤にあり、観察事項から反応の性質や傾向を汲み取って、より効率的な反応を開発していくのである。これらの観察の先に、現代の技術を駆使した反応のモニタリング(液体クロマトグラフィーによる経過観察など)や生成物の解析(核磁気共鳴、質量分析、X 線結晶構造解析による分子構造の決定)があり、これらの裏付けの上で反応の開発、反応の工業的利用へつながっていくのだ。今回の実験のような簡単な器具と設備でも反応を深く考察することはできる。考察した上で生み出される新しい発想で、化学の世界をもっと知り、これからも楽しんでいただきたい。