

全国高校化学グランプリ 2011

二次選考問題

2011年8月19日(金)

時間：13:00～17:00(240分)

問題は、この表紙を除いて10頁あります。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出て下さい。

一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身に付けてもらうことを願っています。

実験を安全に行うために

実験室では実験用保護メガネおよび白衣を必ず着用下さい(保護メガネはメガネの上から着用可能)。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

手順および注意

1. 実験とレポート作成は同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(13:00～17:00)になるように各自時間配分を下さい。
2. 13:00の開始の合図で始め、17:00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出すること。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意をして記入しなさい。
6. 問題冊子、レポート冊子の各ページには、参加番号と氏名を記入しなさい。
7. 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には、監督者に申し出なさい。
8. 実験に使用した試薬類、廃液は決して流しに捨てずに、所定の廃液回収容器に廃棄すること。

参加番号	氏名
------	----

主催 「夢・化学-21」委員会、公益社団法人日本化学会

共催 科学技術振興機構、慶應義塾大学理工学部、全国高等学校文化連盟自然科学専門部



インディゴの合成と染色

はじめに

インディゴ(図1左)はタデアイという植物から得られる藍色の染料で、ブルージーンズや浴衣などの染色に用いられており、みなさんには最も身近な色素の一つだと言えるだろう。インディゴと人類の出会いは紀元前数千年にもさかのぼり、古代インドや中国で盛んに生産されていたが、現在の染料は合成されたものが主流である。今回は工業的な製法とは異なる方法としてインドキシル(図1右)からインディゴを合成し、色素の構造と色の変化の関係や染色現象について調べてみよう。また、インディゴの類縁体(類似した化合物)の合成を試し、その反応について調べよう。

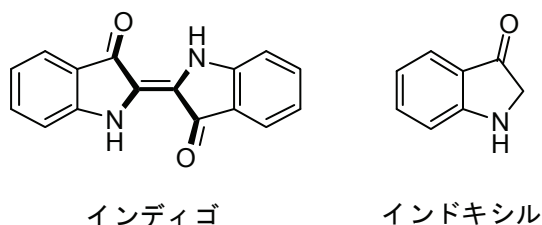


図1

1. 色素の色と構造

インディゴが青い色を示す性質には、図1左の太線で示した分子の中心部分の構造が大きく関係している。この構造はアルファベットのHの形に似ているため、このような色素の構造部位はH型発色団と呼ばれている。発色団とは色素が色を示す性質の基盤となる構造のことを指し、一般には、主に炭素からなる二重結合と一重結合が交互に結合した部分(共役系)を持ち、これがすべて一つの平面に乗っているのが一般的である。この発色団に、電子を供与する置換基(NH₂、OHなど)や電子を求引する置換基(CN、NO₂など)といった補助的な役割を果たす置換基が適当な位置で結合すると、有機色素の色を示す性質が発現する。インディゴの場合の共役系は、ベンゼン環部分やC(=O)–C=C–C(=O)の部分了指し、NH基とC=O基がそれぞれ電子供与性と電子求引性の置換基として働いている。図2に他の共役系の例を示す。

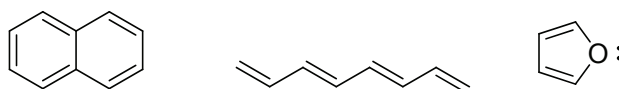


図2

色素が平面の構造をもつのは、炭素の結合様式に関する。炭素原子が他の炭素原子や別の原子と結合を作る際の電子の分布(軌道)によって、結合様式が変わる。この軌道には、 sp 混成軌道、 sp^2 混成軌道および sp^3 混成軌道と呼ばれる三種類の混成軌道がある。共役系を構成するとき炭素は sp^2 混成軌道を形成し、1つの炭素原子は3つの原子と結合する。3つの結合のうち1つは二重結合、2つは単結合である。二重結合を成す2つの炭素原子とそれらに結合する4つの原子は、すべて一つの平面上に存在する(例: エチレン)。一方、炭素原子が sp 混成軌道を形成する場合、2つの原子と結合し、そのうち1つは三重結合、1つは単結合となる。三重結合を成す2つの炭素原子とそれらに結合する2つの原子は、すべて1本の直線上に並ぶ(例: アセチレン)。さらに、炭素原子が sp^3 混成軌道を形成する場合は、ほぼ正四面体の頂点に位置する4つの原子と結合し(いずれも単結合)、その炭素原子は正四面体のほぼ中心に位置する(例: メタン)。 sp^2 混成軌道により共役系を形成している化合物は、 π 電子と呼ばれる電子の働きによって、共役系のない他の有機化合物とは異なる電子伝達能やエネルギー変換能を示すことがある。このような性質を利用して、近年、有機電界発光(EL)素子や有機薄膜太陽電池などの開発が行われている。

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。

2. 染色の原理とインディゴの建て染め

染色は、染料として用いる色素の性質と繊維の性質により染まりやすさや色味に違いが生じるため、相性のよい組み合わせで染色する必要がある。例えば、陰イオンを生じやすい染料は絹などタンパク質状の繊維のアミド部分とイオン結合することにより、分子レベルで繊維に吸着する(酸性染料)。また、電離しづらく、広い共役系を持つ染料は、水素結合や分子間力によって繊維に結合させたり(直接染料)、色素の微粒子を繊維の間に入り込ませたりして(分散染料)染色する。

インディゴの場合、イオンを生じるような部位はなく、分子どうしが凝集しやすいため、水に対して不溶性である。このインディゴをうまく均一に繊維に吸着させるため、古来からの方法として建て染めが行われている。建て染めは、インディゴを還元して水溶性の化合物へと変換して染める方法である。この化合物が繊維に充分浸透した後、空気にさらすと、酸素酸化によりインディゴが生成し、繊維に吸着するので均一に染めることができる。

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。

3. インディゴおよびインディゴ類緑体の合成と染色実験

実験を始める前に試薬・器具をチェックすること。ないものはこの時点で監督者に申し出て補充すること。また、実験操作を確認し理解すること。

- ・原則として、用意された溶液や TLC 板、綿布などは与えられた量の中で実験すること。もし配付の溶液や試薬がなくなった場合は監督者に申し出て、事情を説明すること。蒸留水は、実験室にタンクがある。必要に応じて補充すること。
- ・観察に時間のかかる実験操作を行っている間に、他の実験操作を行ってもよい。時間を効率的に使い、結果のまとめや問への解答、考察への時間を確保して行うこと。
- ・この実験で用いた溶液は全て 500 mL ビーカーに集め、最終的に指定された廃液タンクへ捨てること。
- ・既に用意された溶液からピペットにてはかりとる際は、それぞれ別のピペットを用いること。溶液の希釈や攪拌に用いたピペットを再度用いる際は流水でよく洗ったのち、蒸留水を通し、水気をなるべく切ること（ただしピペットを振り回さないこと）。
- ・本実験ではアルカリ溶液を扱う。溶液が手についた場合は直ちに流水でよく洗うこと。広範囲に渡って試薬が付着した場合は監督者に知らせること。

< 試薬 >

- ・溶液 1：酢酸インドキシルのエタノール溶液(0.02 mol L^{-1}) 10 mL
- ・溶液 2：酢酸 *N*-メチルインドキシルのエタノール溶液(0.04 mol L^{-1}) 10 mL
- ・ 0.4 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL
- ・ 0.4 mol L^{-1} 炭酸ナトリウム水溶液 20 mL
- ・ 0.4 mol L^{-1} 炭酸水素ナトリウム水溶液 20 mL
- ・エタノール 20 mL
- ・蒸留水(洗浄瓶に入っている)
- ・展開溶媒(2:1 メタノール-水, 0.5 mL) (50 mL サンプル瓶に入っている)

< 器具など >

ピペット(1 mL, 0.25 mL 目盛)	10本	キャピラリー管(5 μL)	10本
試験管	1本	サンプル瓶(展開槽)	1個
試験管立て	1個	ビーカー(500 mL, 廃液用)	1個
ピンセット	1個	綿布	6枚
サンプルチューブ(1.5 mL)	15本	ラベルシート	1枚
チューブスタンド	1個		
TLC板	10枚		

実験1 インディゴの合成と染色

タデアイの中にはインディゴそのものではなく、インドキシル(図3中)に糖類が結合したものが含まれている。糖類が離れてインドキシルが生成した時、徐々に酸化されながら二量化(同じ化合物が二分子結合すること)を経てインディゴが生成する。植物からのインディゴ生成と同じ原理を応用して、2001年、実験室レベルの簡便なインディゴ合成法が報告された(田上保博ら)。これは酢酸インドキシル(図3左)をアルカリで処理してインドキシルを生成させることで、天然色素の生成と同じく自然に酸化反応が進行し、不溶性のインディゴが生成されるというものである。

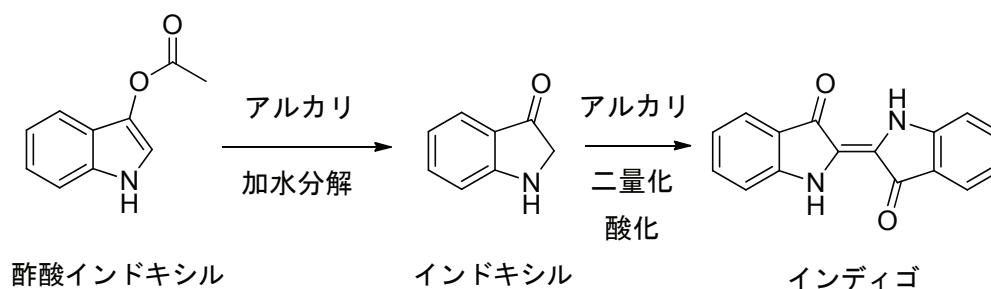


図3

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)。

実験方法

i) 溶液1(酢酸インドキシルのエタノール溶液(0.02 mol L^{-1})) 3 mLを、1 mLピペットを3回用いて試験管にはかり入れる。綿布A、Bを入れて浸し^{※1}、続いて 0.4 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 3 mLをピペットを用いてすばやく試験管にはかり入れる。この時を反応開始0分とする。

※1 綿布は全て液に浸さず、引き上げやすいように試験管の口にかけて下側のみ浸すこと。

ii) すぐに(30秒以内)綿布Aのみ取り出し、まず蒸留水を洗淨瓶からかけて色素とアルカリをある程度流し(廃液用ビーカーの上でかけること)、その後水道水でよく洗う。綿布を試験管立てにかけて綿布の色を観察しなさい。

iii) 反応溶液をときどき振り混ぜながら引き続き観察し、15分後、綿布Bを取り出してii)と同様の操作で染液を洗い、観察しなさい。

iv) 反応開始から30分後、新たな綿布Cを入れ、2分間かく振り混ぜたのち取り出してii)と同様の操作で染液を洗い、観察しなさい。

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。

実験2 薄層クロマトグラフィーによる反応の追跡

クロマトグラフィーでは、各成分の分子の物理化学的な性質（溶解度や吸着性など）の差異をたくみに利用して分離を行う。本実験で用いる薄層クロマトグラフィー（Thin Layer Chromatography: 以後 TLC と略す）では、オクタデシルシリカゲル（固定相）をガラス板の上に 0.1~0.5 mm の厚さで塗布した TLC 板を用い、移動相（展開溶媒）にはメタノール:水 = 2:1 を用いる。図4の例を見てみよう。極性の低い固定相に極性の低い化合物 **a** および極性の高い化合物 **b** を塗布（スポット）する。固定相の下端を移動相に漬けると（図5左）、移動相が固定相にしみ込み、徐々に下から上へ移動する。この時、化合物 **a** は固定相に吸着しやすいため移動しにくいのに対し、化合物 **b** は固定相よりも移動相になじみやすいため、より高い位置まで移動する。同じ化合物は同じ速さで移動するので、**a** と **b** の混合物が塗布されても、それぞれの固有の速さで移動するので化合物毎に分離したスポットとなる。なお、このように TLC 板上を移動させることを、展開させるという。

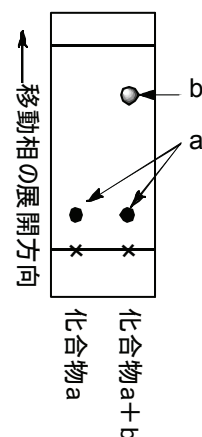


図4

分離された化合物が無色の場合、それを観察する方法として、蛍光塗料を塗った TLC 板を用いて、紫外線を照射して紫外線を吸収している有機化合物を影にして見せる方法や、目的の有機化合物と化学反応を起こして呈色する呈色薬に漬けたり噴霧したりする方法がある。

薄層クロマトグラフィーを利用して、実験1の反応を追跡してみよう。

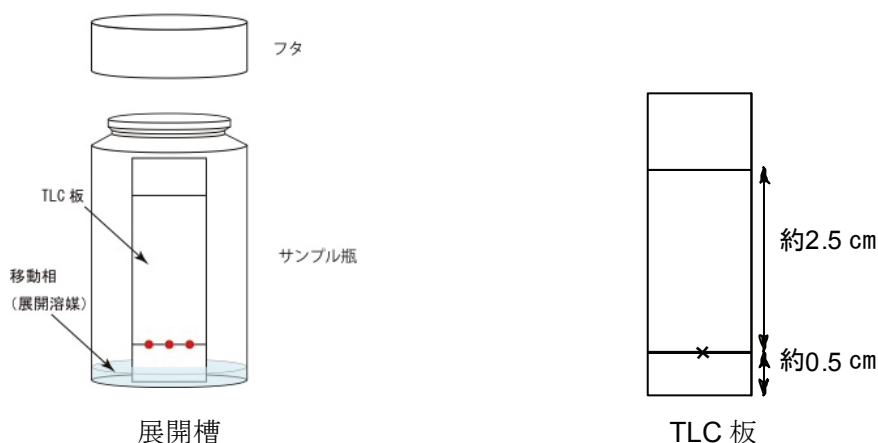


図5

実験方法

1) 薄層クロマトグラフィーの基本操作

i) 溶液 1(酢酸インドキシルのエタノール溶液)をピペットを用いて 0.5 mL はかりとり、1.5 mL チューブに移す。ここへ 0.4 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液を 0.5 mL はかり入れる(実験 1 の反応液を 1/6 の量だけ調製する)。

ii) 展開槽^{※2}の中に展開溶媒 (メタノール:水 = 2:1) が入っていることを確認し、密閉したままにして溶媒蒸気で飽和しておく。(図 5 左)

※2 展開槽として今回はサンプル瓶を使う。フタの開閉の際に液面を揺らさぬように注意すること。

iii) ガラスの毛細管 (キャピラリー) の下端を i) で調製した溶液につけ、毛細管現象を利用して吸い上げる (キャピラリーの目盛 1 つ分程の高さ)。そして、図 5 右に示した TLC 板の×印に軽く押しつけてスポットする。スポットは、下端より約 0.5 cm^{※3}の所に直径 2~3 mm となるように注意して行うこと^{※4}。

※3 図 5 右は原寸大の TLC 板スケッチとなっている。定規がない場合は TLC 板を図に重ねてスポットする位置や展開位置を確認せよ。

※4 ここで色のついた液のスポットの大きさを確かめ、うまくスポットできなかった場合には別の位置にスポットするなどして練習すること。スポットした量が少ないときは、乾かしたのち、スポットの上から重ねて再度スポットしてもよい (乾かさずに行うと、スポットが大きくなってしまいうで注意すること)。

iv) スポットした TLC 板の上端をピンセットで挟んで展開層に入れ、フタをして展開させる。(図 5 左のようにスポットした部分を下にして展開させること。またこのとき、試料スポットが展開溶媒の液面より上部にあることを確認する。)

v) 溶媒が TLC 板にしみ込み、スポット位置から 2.5 cm のところまで昇ったところで(予め展開位置に鉛筆で印をしておくとい)、フタを外して TLC 板を取り出し展開を止める。充分乾燥 (風乾) させる。色のついたスポットの位置を確認しておくこと。

2) 薄層クロマトグラフィーにおける原料(酢酸インドキシル)の検出

1)が薄層クロマトグラフィーの基本的な操作である。次は i) の操作のかわりに溶液 1 のみ(0.5 mL)をチューブにはかりとったものを用いて ii) ~ v) の操作を行いなさい。

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るか考えて試しなさい^{※5}。

※5 TLC 板を溶液に漬ける必要がある場合は、廃液用の 500 mL ビーカーの上で TLC をピンセットで挟み、溶液をピペットでしたたらせて馴染ませる。時間が経つとガラス板からシリカゲルがはがれる場合があるので注意せよ。

得られた TLC 板はレポート冊子の解答欄に貼付し、必要があれば観察事項を書いておくこと。

3) インディゴ合成反応の追跡

vi) i)と同様に、溶液 1 を 0.5 mL はかりとり、チューブに入れる。この時、図 6 のように、原料(溶液 1)を左と中央に予めスポットしておく(同じようにスポットした TLC 板を 3 枚用意しておく)。0.4 mol L⁻¹水酸化ナトリウム水溶液を 0.5 mL はかり入れて加える。この時を反応開始 0 分とし、またこの液を反応液とする。チューブのフタをして振り混ぜ*6、以下の追跡実験を行う。

※6 フタを外す時は溶液が飛び散らないように注意せよ。

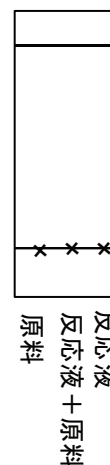


図 6

vii) 反応開始から 30 秒後、15 分後、30 分後の反応液から iii)の手順で溶液をガラス毛细管にて吸い出し、vi)で用意した 3 枚の TLC 板 (30 秒後、15 分後、30 分後の反応液について、それぞれ別の TLC 板を使うこと) の中央と右にスポットする(図 6)。スポットしたらすぐに展開槽に入れ、フタをして展開させる。図 6 のように原料を同じ TLC 板上で共に展開することで、反応液中に原料が含まれているかをわかりやすく観察できる。また、チューブに残った反応溶液の色の変化を観察しておくこと。

viii) v)と同様の操作で展開させたのち取り出して観察し、さらに問 5 で試した方法で原料のスポットを検出して解答欄に貼付しなさい。

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。

実験3 インディゴ類縁体の合成と染色

酢酸 *N*-メチルインドキシルは実験 1、2 で用いた酢酸インドキシルの窒素にメチル基(-CH₃)が置換された化合物であり、これは図 3 と同じくアルカリ加水分解反応を経て *N,N'*-ジメチルインドゴを生成すると考えられる(図 7)。*N,N'*-ジメチルインドゴは図 1 で説明した H 字部分を有しており、インドゴと同じく青色色素である。

まず、酢酸 *N*-メチルインドキシルが実験 1 と同じ方法で青色色素を生成するかを試しなさい。

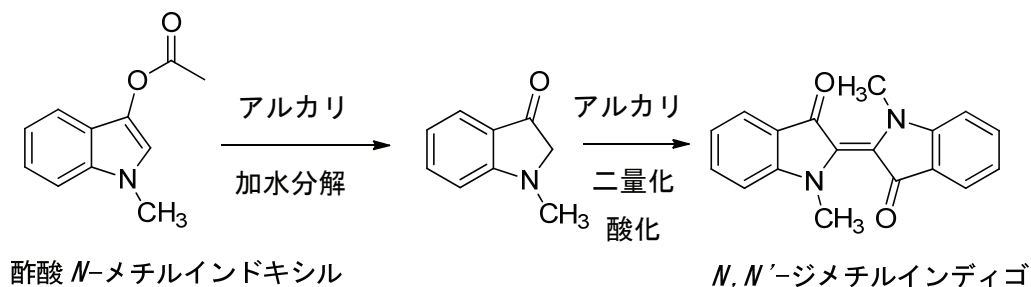


図 7

実験方法

- i) 溶液 2 (酢酸 *N*-メチルインドキシルのエタノール溶液(0.04 mol L⁻¹))をピペットを用いて 0.5 mL はかりとり、1.5 mL チューブに移す。
- ii) 同じチューブにピペットを用いてエタノール 0.5 mL を加えてピペットで溶液を出し入れしてよく混ぜる。こうして実験 1 と同じ濃度の酢酸 *N*-メチルインドキシル溶液(0.02 mol L⁻¹)を調製する。
- iii) 調製した酢酸 *N*-メチルインドキシル溶液からピペットにて 0.5 mL はかりとり、新たな 1.5 mL チューブへ移す。ここへ 0.4 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液を 0.5 mL はかり入れて(この時を反応開始 0 分とする)溶液の変化を観察しなさい。
- iv) 実験 2 と同様に TLC 板を用いて反応を追跡しなさい。

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。

- v) 問 7 の答えを踏まえて、用意された試薬を自由に組み合わせることにより、一番効率よく青色色素が生成する条件を探して綿布を青色に染めなさい。青色色素の確認方法としては、溶液の色と濃さの観察(色見本を活用)の他に、与えられた数の TLC 板を用いて薄層クロマトグラフィーを行ってよい。また、染色効率については与えられた綿布を直接チューブに入れて染色実験を行ってよい。

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。

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。

実験1および3で染色した綿布は乾いた後セロハンテープで解答用紙に貼り付けて提出しなさい。

4. 後片付け

後片付けの指示が出たら、以下の要領で後片付けをしなさい。

- ・使用した溶液を全て 500 mL ビーカーにまとめ、ビーカーから指定の廃液タンクへ廃棄する。
- ・試験管、ビーカー、サンプル瓶は洗剤を用いて洗浄後、まとめて机の上に置いておく。
- ・キャピラリーは指定されたガラス捨てに廃棄する。
- ・溶液の入った 20 mL ポリ瓶、1.5 mL チューブ、ピペットは指定の箱へ廃棄する。
- ・その他指示のないものは机の上に置いておく。