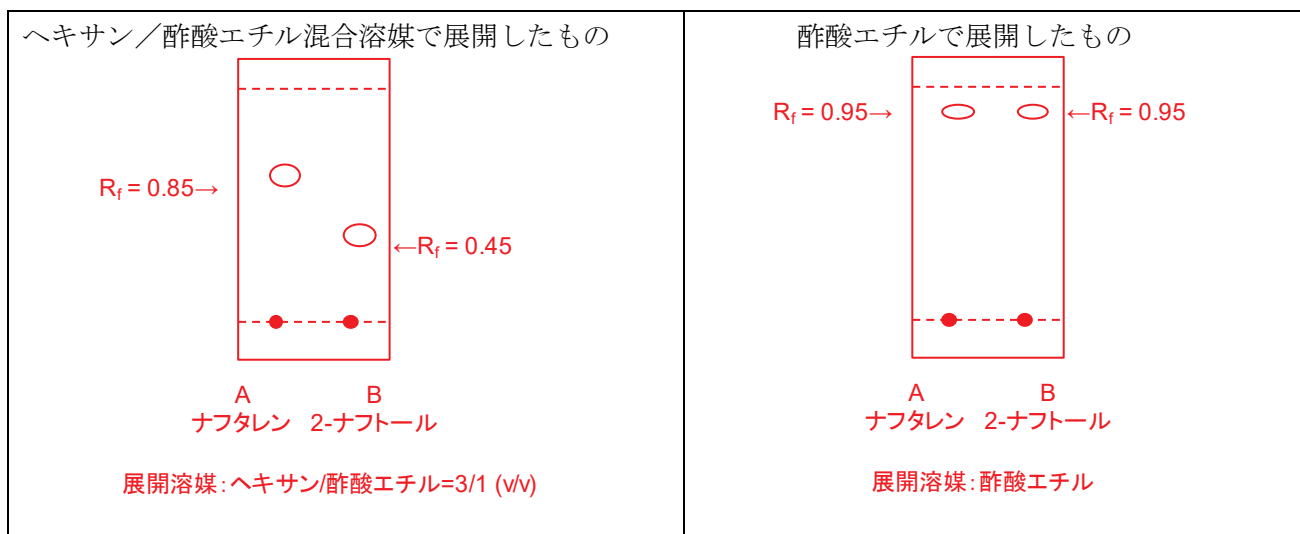
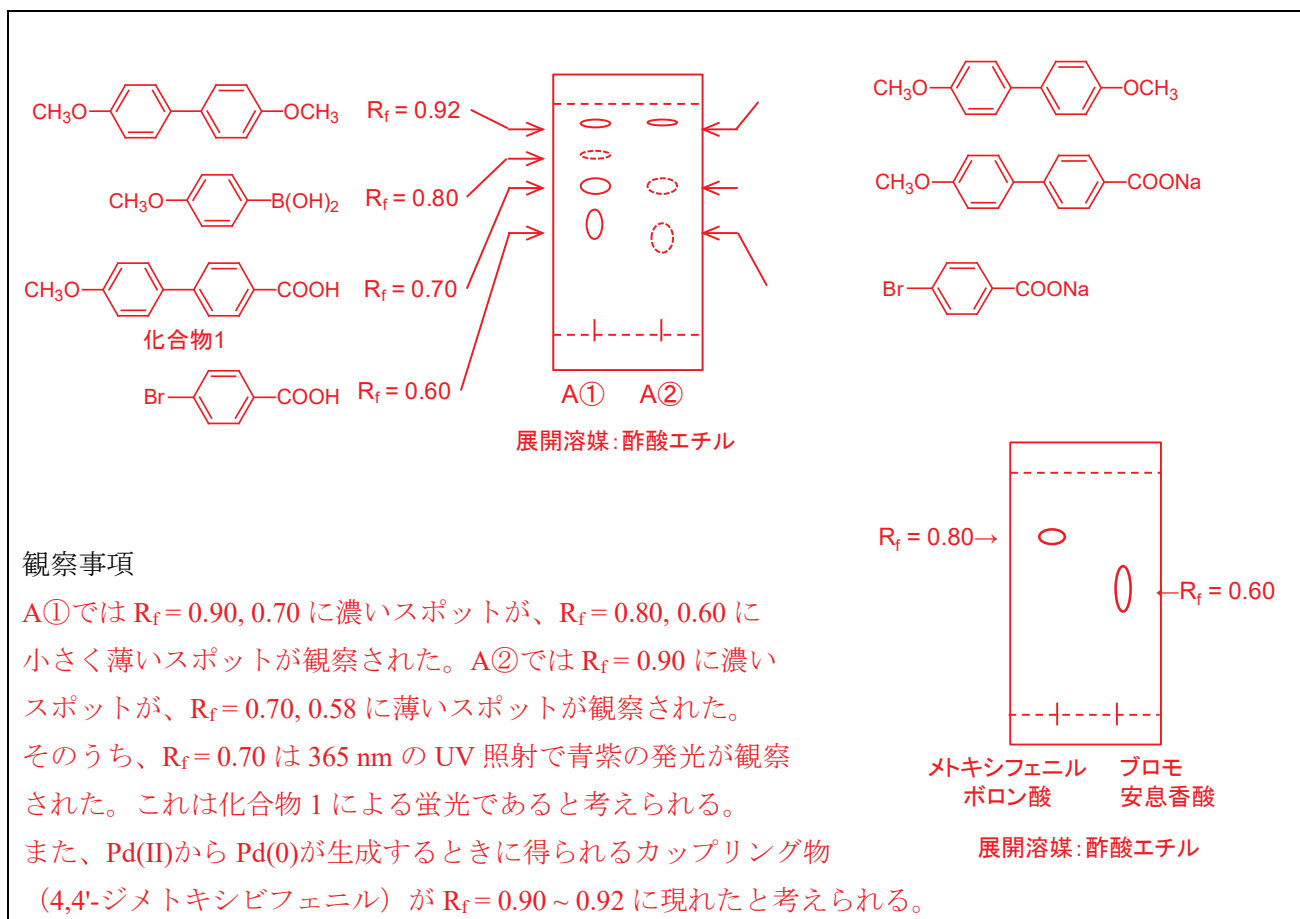


2019年8月19日(月)実施 化学グランプリ2019二次選考 解答例

【実験1】問1.



【実験2】問2.



問3.

CH₃O-C₆H₄-C₆H₅
 CH₃O-C₆H₄-C₆H₄-OCH₃
 CH₃O-C₆H₄-B(OH)₂

B① B②

CH₃O-C₆H₄-C₆H₅
 CH₃O-C₆H₄-C₆H₄-OCH₃
 CH₃O-C₆H₄-B(OH)₂

展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=3/1 (v/v)

観察事項

B①では $R_f = 0.80$ に比較的明瞭なスポットが、
 $R_f = 0.75, 0.05$ に薄い小さなスポットが観察された。
 B②の結果も全く同じであった。また、波長 365 nm
 の UV を照射しても発光は観察されなかった。
 $R_f = 0.80$ が化合物 2 に相当し、 $R_f = 0.75$ が副生成物、
 $R_f = 0.05$ がメトキシフェニルボロン酸に相当すると
 考えられる。
 ブロモベンゼンの R_f 値は 0.85~0.90 に確認された。

$R_f = 0.05$

メトキシフェニル
ボロン酸

Br-C₆H₅

ブロモ
ベンゼン

展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=3/1 (v/v)

← $R_f = 0.85 \sim 0.90$
 ← 揮発性が高いため、「不明」でも可

問4. A①の R_f 値について。

展開溶媒の酢酸エチルは極性溶媒であるため、極性の高い分子も展開されやすい。
 化合物 1 と 4-ブロモ安息香酸はどちらもカルボン酸であり非常に極性の高い分子であるが、疎水性基の小さい4-ブロモ安息香酸の方がシリカと相互作用し吸着しやすいため、最も小さい R_f 値を示した。
 また、4-メトキシフェニルボロン酸と化合物 1 を比較すると、4-メトキシフェニルボロン酸の方が低い極性を持つため、化合物 1 よりも大きい R_f 値を示したと考えられる。

問5. A①と A②の比較。

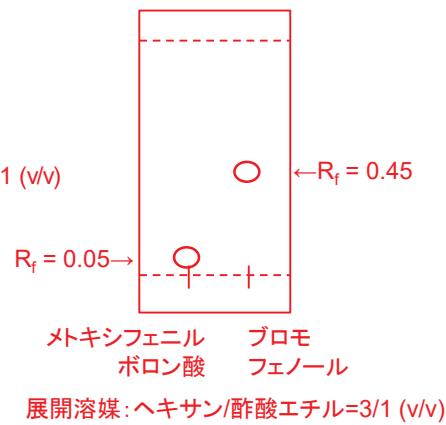
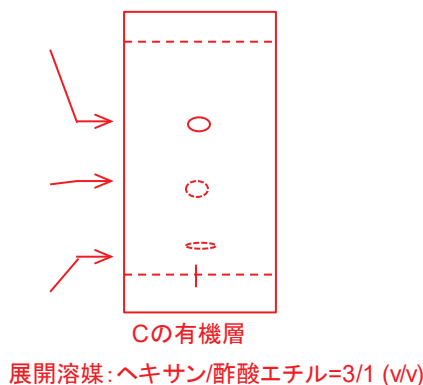
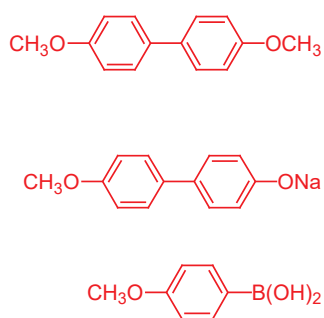
A①は塩酸で処理したため、4-ブロモ安息香酸や化合物 1 がナトリウム塩 COONa からカルボン酸 COOH に変換することで有機層へ移動した。そのため両者のスポットが TLC で現れた。
 A②は強い塩基 NaOH で処理したため、4-ブロモ安息香酸も化合物 1 も水溶性のナトリウム塩となり、4-メトキシフェニルボロン酸とともに水層に移動した。そのため、有機層には原料も生成物もほとんど存在しなかったと考えられる。ただし、わずかに有機層に化合物 1 が抽出されたため、A②にも非常に薄いスポットが現れた。

問6. B①と B②の比較

溶液 B に含まれるブロモベンゼンも生成物 2 もカルボン酸などの官能基を持っていないため、水層の pH に関わらず有機層に移動する。そのため、B①B②ともに両者のスポットが現れたと考えられる。

2019年8月19日(月)実施 化学グランプリ2019二次選考 解答例

【実験3】問7.



観察事項

溶液 C では $R_f = 0.60$ に比較的明瞭なスポットが、
 $R_f = 0.40, 0.05$ に薄い小さなスポットが観察された。
 $R_f = 0.60$ が副生成物に相当し、 $R_f = 0.40$ が化合物 3、
 $R_f = 0.05$ がメトキシフェニルポロン酸に相当すると考えられる。

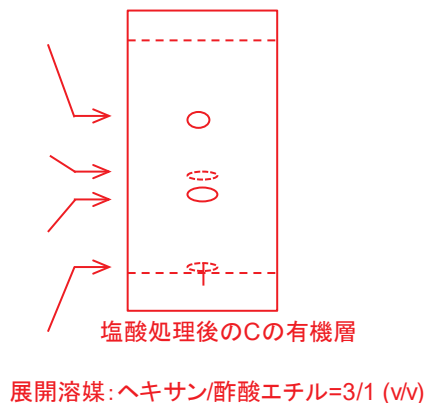
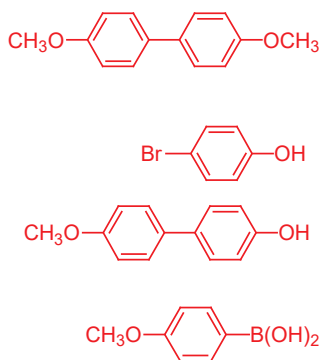
問 8.

化合物 3 やフェノールは NaOH の塩基性によりナトリウム塩となって水層に溶解しているため、C の有機層からは化合物 3 が検出されなかったと考えられる。または、現れたとしても化合物 3 のスポットは非常に薄い、または小さいために目視できなかったと思われる。

問 9.

溶液 C に塩酸を加えることでナトリウムフェノキシドがフェノールになり、有機層へ抽出されやすくなり、化合物 3 のスポットが明瞭に確認されるはずである。具体的には下記の通り。

溶液 C に HCl 水溶液(6.0 mol L^{-1}) 1.0 mL を加え、フタをしてよく振とうする。この溶液の有機層をヘキサン/酢酸エチル(3/1, v/v)混合溶媒で TLC 展開し、UV 照射 (波長 254 nm) で観察されたスポットの R_f 値から化合物 3 が特定できる。



塩酸処理後の C では $R_f = 0.60, 0.40$ に比較的明瞭なスポットが、 $R_f = 0.45, 0.05$ に薄い小さなスポットが観察された。 $R_f = 0.80$ が副生成物に相当し、 $R_f = 0.40$ がブロモフェノール、 $R_f = 0.40$ が化合物 3、 $R_f = 0.05$ がメトキシフェニルポロン酸に相当すると考えられる。

2019年8月19日(月)実施 化学グランプリ2019二次選考 解答例

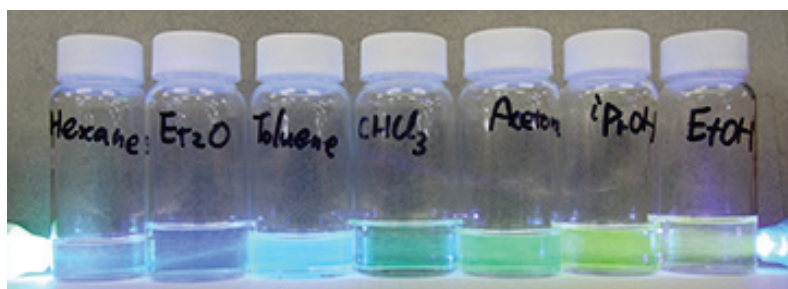
【実験4】問10.

(ア)	蛍光無し。
(イ)	黄色い蛍光。(アセトン水混合溶液なのでミントや緑色に見える場合もある。)
(ウ)	有機層から青い蛍光。水層から淡黄色の蛍光。(水層からの蛍光はかなり薄い)

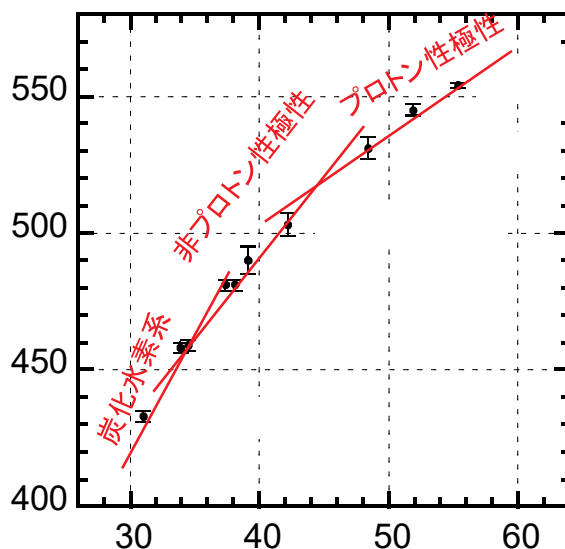
問11. 各種有機溶媒中における蛍光挙動

溶媒	蛍光の色や観察事項	蛍光波長 λ (nm)	$E_T(30)^* \text{kcal mol}^{-1}$
ヘキサン	青紫	433	31.0
トルエン	空色	459	33.9
ジエチルエーテル	青～空色	457	34.5
テトラヒドロフラン	シアン～青緑	480	37.4
酢酸エチル	青緑	481	38.1
クロロホルム	ミント	490	39.1
アセトン	緑	503	42.2
イソプロピルアルコール	黄緑	531	48.4
エタノール	黄	545	51.9
メタノール	やまぶき、ただしかなり薄い	554	55.4

*文献値(*J. Phys. Org. Chem.* **2014**, 27, 512-518. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319-2358.)



問12.



グラフ用紙に軸線、軸ラベル、単位、数値を記載すること。エラーバーは無くても構わない。

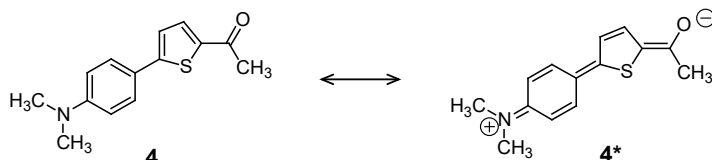
問 13.

グラフから読み取れる事柄の説明

グラフでは $E_T(30)$ 値が大きくなるほど蛍光波長が大きくなる関係が認められた。炭化水素系溶媒と非プロトン性極性溶媒のプロットはほぼ同一直線上の相関 (傾き $6 \text{ nm kcal}^{-1} \text{ mol}$) が認められたが、プロトン性極性溶媒は傾きが低くなる (傾き $3 \text{ nm kcal}^{-1} \text{ mol}$) 傾向が認められた。

溶媒により蛍光発色が異なった理由

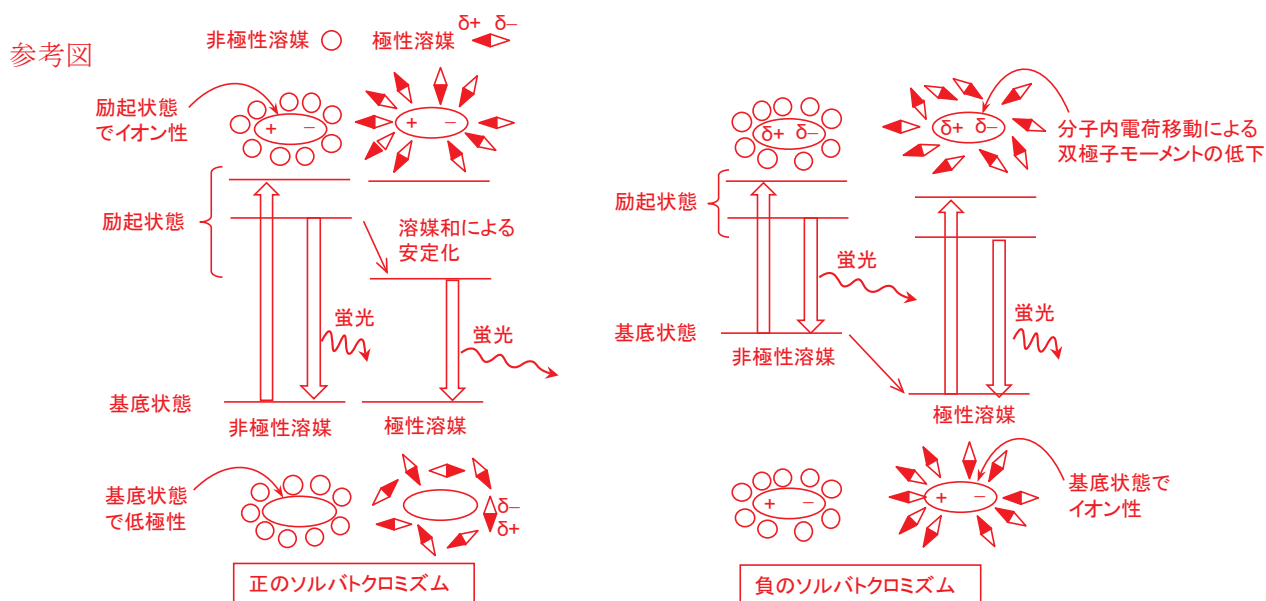
化合物 4 は基底状態では平面性のねじれた非共役系の構造をしているが、励起状態 4^* では共役系が伸展し平面性の高い分子構造となり、分子内電荷移動型の極性構造へと変化している。



4^* のような双性イオンのような分子は、極性溶媒分子と相互作用しやすい。特に水素結合性の高い溶媒分子により溶媒和されることで 4^* は安定化され、励起状態のエネルギー準位が低下する。そのため、基底状態とのエネルギー差が小さくなり、蛍光として放出される光の波長が長くなったと考えられる。

一方、炭化水素系溶媒や非極性溶媒中では 4^* は溶媒和による安定化の効果は得られず、励起状態では比較的高いエネルギー準位にあり、基底状態とのエネルギー差が大きい。そのため、比較的大きなエネルギーを持つ光が放出され、青や紫などの短波長の蛍光が観察されたと考えられる。

溶媒和の効果は極性の大きな溶媒、すなわち $E_T(30)$ 値の大きな溶媒ほど大きく現れるため、蛍光波長と $E_T(30)$ 値が比例関係を示したと考えられる。また特に、アルコール類のような水素結合性の高いプロトン性極性溶媒は他の極性溶媒よりも 4^* 分子と相互作用を示すため、蛍光波長のシフトが大きく (グラフの傾きが低く) 他の溶媒との相関とは異なると考えられる。



参考までに、

化合物 4 は正のソルバトクロミズムを示し、化合物 30 は負のソルバトクロミズムを示す。