

化学グランプリ2019

二次選考 問題冊子

2019年8月19日(月)13:00~17:00(240分)



問題冊子は、この表紙および草稿・実験メモ用ページを含めて21ページから構成されています。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。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に基づく鋭い観察力が必要です。今回の二次選考において優れた洞察力を大いに発揮してもらうことを願っています。

解答上の注意事項

1. はじめに実験の注意事項の説明を聞き、配布物の確認を行った後、実験に取りかかること。
2. 17:00に終了の合図をするので、それまでに実験とレポート(解答)を終えること。レポート冊子を提出した後、30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. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入し、解答はすべてレポート冊子に鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
5. 実験とレポート作成は平行して進めても構わない。制限時間内に完了できるように時間を配分すること。
6. 実験は【実験1】～【実験4】まであり、初めに【実験1】を行うこと。その後の実験は取り組む順序を問わない。
7. 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して記入すること。
8. 問題冊子は各自持ち帰ること。レポート冊子、試薬や器具類は持ち帰ってはならない。
9. 途中で気分が悪くなった場合や、水分を補給したい場合、トイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出ること。

参加番号

氏名

主催 「夢・化学 - 21」委員会、日本化学会
共催 科学技術振興機構(JST)、工学院大学、高等学校文化連盟全国自然科学専門部
後援 文部科学省、経済産業省
協賛 TDK株式会社、株式会社大塚製薬工場
協力 日本発明振興協会



1. 実験における注意事項と配布物の確認

1-1. 個人配布物（試薬類）（実験台上に並べられているもの）

試薬類	内容量	容器	数量	用途
展開槽1（ヘキサン／酢酸エチル混合溶液用）		50 mLバイアル瓶	1	全実験
展開槽2（酢酸エチル用）		50 mLバイアル瓶	1	全実験
シリカゲルTLCプレート	20枚	50 mLバイアル瓶	1	全実験
洗浄用アセトン	30 mL	50 mLバイアル瓶	1	全実験
キャピラリー（瓶に立てておく） 破損により追加する場合は減点されるので注意。	2本	30 mLバイアル瓶	1	実験1,2,3
ヘキサン／酢酸エチル = 3/1 (v/v)混合溶液	25 mL	30 mLバイアル瓶	1	全実験
ヘキサン	20 mL	30 mLバイアル瓶	1	実験4
酢酸エチル	25 mL	30 mLバイアル瓶	1	全て
H ₂ O(純水)	20 mL	30 mLバイアル瓶	1	実験2,3
HCl水溶液(6.0 M)	10 mL	30 mLバイアル瓶	1	実験2,3
NaOH水溶液(6.0 M) 【取扱注意】	10 mL	30 mLバイアル瓶	1	実験2
炭酸ナトリウム水溶液(0.040 M) 【取扱注意】	20 mL	30 mLバイアル瓶	1	実験2, 3, 4
ナフタレン／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験1
2-ナフトール／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験1
パラジウム触媒Pd(OAc) ₂ ／アセトン溶液(1 mg mL ⁻¹)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験2, 3, 4
4-メトキシフェニルボロン酸／アセトン溶液(0.040 M)	8 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験2, 3
4-ブロモ安息香酸／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験2
ブロモベンゼン／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験2
4-ブロモフェノール／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験3
ジメチルアミノフェニルボロン酸／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
2-アセチル-5-ブロモチオフェン／アセトン溶液(0.040 M)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E① ヘキサン	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E② トルエン	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E③ Et ₂ O (ジエチルエーテル)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E④ THF (テトラヒドロフラン)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑤ AcOEt (酢酸エチル)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑥ CHCl ₃ (クロロホルム)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑦ アセトン	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑧ iPrOH (イソプロピルアルコール)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑨ EtOH (エタノール)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4
E⑩ MeOH (メタノール)	5 mL	10 mLバイアル瓶	1	実験4

* Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹。

* 【取扱注意】 強アルカリなので目に入らないよう注意すること

1-2. 個人配布物（器具類）（トレイに収納）

器具類	数量	容器	用途
30 mLバイアル瓶	6個		実験2, 3, 4
スポイト（1.0 mL用） 同種の溶液を測り取る場合は同じスポイトを使うこと。	20本		実験2, 3, 4
ピンセット(SUS製 150 mm)	1本		全実験
色見本帳	1枚		実験4
テープ	1個		実験1, 2, 3
キムワイブ	1箱		全実験
キムタオル	1枚		後片付け
油性サインペン 容器に印をつけるなど、必要に応じて自由に使用して良い	1本		必要に応じて
ラベルシール(8シール) 容器にラベル貼付するなど、自由に使用して良い。	1枚		必要に応じて
LEDペンライト	1本		実験4
ニトリル手袋(Mサイズ：LやSサイズ希望者は申し出る)	1組		全実験
メモ用紙(A4)	2枚		必要に応じて
定規（持参した定規を使用しても構わない）	1本		全実験
電卓	1台		R_f の計算
ビーカー（廃液回収用）	1個		後片付け
プラスチックトレイ	1個		全実験

*鉛筆は各自が持参したものをを用いること。

1-3. 共通器具類（共通実験台）

器具類	数量
紫外線（UV）ランプ	1台
廃棄TLC回収用ビーカー	1個

1-4. 共通器具類（教卓）

器具類	数量
鉛筆	予備
鉛筆削り	予備
セロテープ	予備
キムワイブ	予備
各種バイアル瓶	予備

1-5. 実験に関する注意事項

- (1) **実験室内では「保護めがね」と「白衣」、「手袋」を常時着用すること。**レポート作成時は手袋のみ外しても構わない。
- (2) 水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム水溶液は強アルカリなので目に入らないよう十分気をつけること。
- (3) 薬品をこぼしてしまった場合は直ちに監督者に知らせ、キムワイプ等で拭き取ること。
- (4) 今回の実験ではアセトンや酢酸エチルなど数多くの有機溶媒を用いる。これらを電卓や定規などプラスチック製品の上にこぼすと、溶けて変形することがあるので十分気をつけること。
- (4) **ガラス管やガラス器具を破損した場合は直ちに監督者に知らせること。**
- (5) 多数のガラス瓶やスポイトを使用するので、適宜目印をつけ、整理整頓を心がけること
- (6) 実験に必要な数量の試薬と器具を配布しているが、実験中追加を希望する場合は試験監督者に申し出ること。
- (7) 試薬類やシリカゲルTLCプレートなどが不足して追加を請求しても減点の対象とはしない。
- (8) 誤って試薬類をこぼし、補充を依頼する場合も減点の対象にはならない。
- (9) **キャピラリーを破損した場合は試験監督者に知らせ、その後の処置は指示に従うこと。**そのまま短くなったまま使用する場合もあれば、取り替える場合もある。ただし、キャピラリーを2本以上破損して追加する場合は減点されるので注意すること。
- (10) 破損したキャピラリーの破片が皮膚に刺さると大変危険である。どんなに小さな破片でも全て回収し、専用の回収箱に廃棄すること。具体的には試験監督者が指示するので申し出ること。
- (11) 状況に応じて、**自分の創意工夫で新たな実験を試行しても、実験2～4をやり直してみても良い。**ただしそのような場合、バイアル瓶が不足する可能性があるので**バイアル瓶の再利用を考える**。例えば、すでに実験済みのバイアル瓶を選び、内容物を廃液用ビーカーに入れ、洗浄用アセトンをスポイトで加え、数回すすいで廃液用ビーカーに入れる（「7. 後片付け」を参照）。このような既存のバイアル瓶を洗浄して再利用すること。なお、いずれの実験もアセトンで濡れたまま再利用しても支障はないはずである。
- (12) 実験は【実験1】～【実験4】までであり、**初めに【実験1】を行う**こと。その後の実験は取り組む順序を問わない。
- (13) 「パラジウム触媒Pd(OAc)₂アセトン溶液」と「ジメチルアミノフェニルボロン酸／アセトン溶液」は沈殿が生じているので、**よく振ってから使用すること。**

1-6. その他

表1. 各種溶媒・化合物の物性一覧

溶媒名・物質名	分子量 g mol ⁻¹	沸点 °C	密度 g mL ⁻¹	比誘電率 ε _r
ヘキサン	86.2	69	0.66	1.84
トルエン	92.1	111	0.86	2.38
ジエチルエーテル	74.1	34	0.71	4.20
テトラヒドロフラン	72.1	66	0.89	7.58
酢酸エチル	88.1	77	0.89	6.02
クロロホルム	119.4	61	1.48	4.81
アセトン	58.1	56	0.78	20.6
イソプロピルアルコール	60.1	82	0.78	19.9
エタノール	46.1	78	0.78	24.6
メタノール	32.0	65	0.79	32.7
H ₂ O(純水)	18.0	100	1.00	78.3
4-ブromo安息香酸	201.0	mp = 252	1.89	
ブromoベンゼン	157.0	156	1.49	
4-ブromoフェノール	173.0	235	1.84	
2-アセチル-5-ブromoチオフェン	205.1	mp = 94	1.65	
4-メトキシフェニルボロン酸	152.0	mp = 204		
ジメチルアミノフェニルボロン酸	247.1			

mp=融点

比誘電率ε_rは物質の誘電率(ε)と真空の誘電率(ε₀ = 8.85 × 10⁻¹² F m⁻¹)との比率ε_r = ε/ ε₀から求められる値。

原子量

必要があれば以下の数値を用いること。

元素	H	B	C	N	O	Na	Mg	P	S	Cl	Pd
原子量	1.0	10.8	12.0	14.0	16.0	23.0	24.3	31.0	32.1	35.5	106.4

2. 【実験1】薄層クロマトグラフィー (TLC)

必ず最初にこの実験を行うこと

薄層クロマトグラフィー (thin-layer chromatography, TLC) とは、シリカゲル(SiO_2)などからなる薄い層の膜を使って様々な物質を分離、精製する手法である。今回の実験では、シリカゲル微粉末をアルミ板の表面に均一に塗布したプレートを使って、有機化合物の分離と同定を行う。プレート上に試料となる化合物を吸着させ、プレート端を溶媒に浸すと、毛細管現象によって溶媒がシリカゲル層を移動するとともにプレート上の化合物も移動する。ここで、化合物はシリカゲルに吸着と脱離を繰り返しながら移動するため、化合物の性質によって移動速度は異なる。一定条件下において化合物の移動距離は固有の値となるため、既知の化合物の移動距離と比べることで、化合物を同定することができる。

今回の二次選考ではTLCを多用するため、事前に練習を行う。以下の手順に従って、2種類の試料 (ナフタレンおよび2-ナフトール) のTLCを試みる。TLCではキャピラリーという細いガラス管を用いる。この取り扱いについて注意点を以下に示す。

- ① キャピラリーには白帯と黒線がついている。白帯がある方が上であり、通常は下側を溶液に浸して使用する。ただし、上下どちらを使用しても良い。

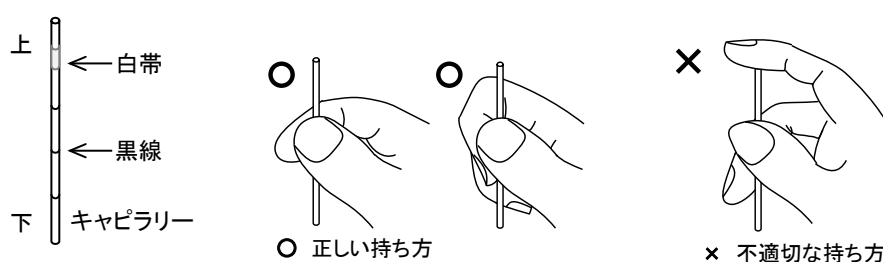


図1. TLCで用いるキャピラリーとその持ち方の例

- ② キャピラリーは二本の指で挟んで持つ。管の上端を塞ぐような持ち方をしないこと。
- ③ 水または水溶液に浸さないこと。誤って水溶液に浸した場合、そのキャピラリーは以後使用しないこと。キャピラリーは各自二本ずつ配付されている。誤って両方とも水溶液に浸した場合は新しいキャピラリーを配付するが、減点対象となる。
- ④ 破損した場合は試験監督者に知らせ、その後の処置は指示に従うこと。そのまま短くなったまま使用する場合もあれば、取り替える場合もある。キャピラリーは各自二本ずつ配付されているが、両方とも破損した場合は減点対象となる。
- ⑤ 破損したキャピラリーの破片が皮膚に刺さると大変危険である。どんなに小さな破片でも全て回収し、専用の回収箱に廃棄すること。具体的には試験監督者が指示するので申し出ること。

以下の手順(1)~(8)に従ってキャピラリーを用いたTLCプレートへのスポットの練習すること。

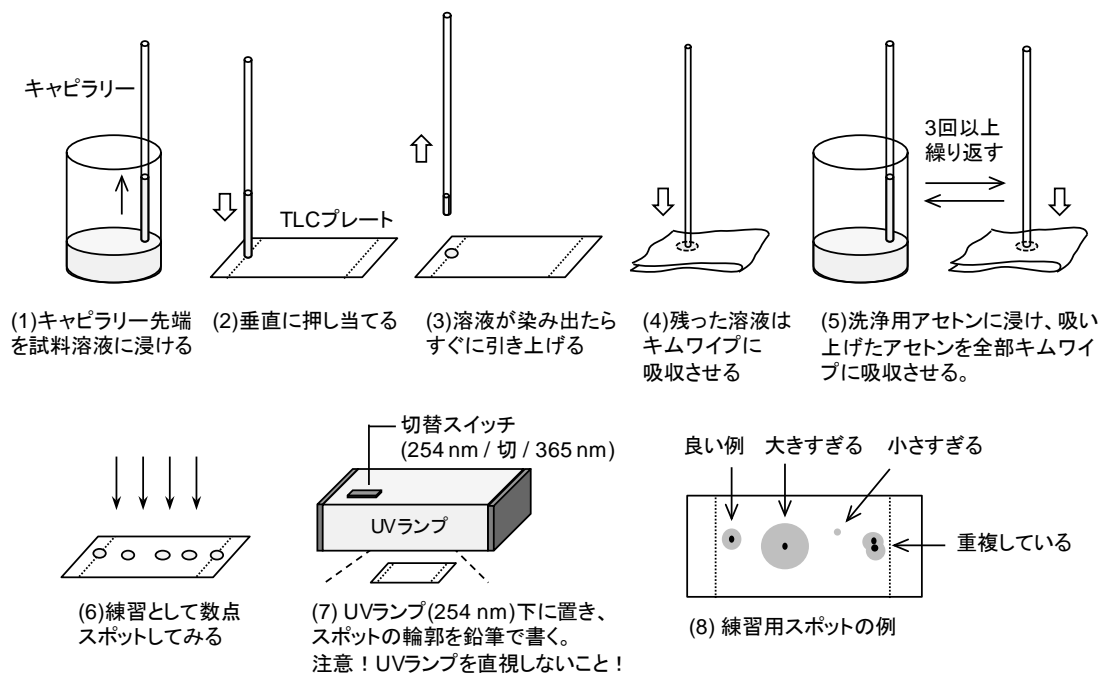


図2. TLCプレートへのスポットの練習と確認方法 (図中の番号は手順1~8に対応)

- (1) ピンセットを用いてTLCプレートを1枚取り出し、おもて面（シリカゲルが塗布されている白い面）を上にして机におく。TLCプレートは素手で触れず、おもて面は汚れが付着しないよう注意すること。ナフタレン／アセトン溶液に、キャピラリーの先端をゆっくり浸け、毛細管現象を利用して管内に溶液を吸い上げる。
- (2) プレートにキャピラリーの先を垂直に押し付け、溶液のスポット（直径2 mm程度）をつける。できるだけ正確に垂直に押しつけることを心がける。
- (3) 溶液が染み出たらキャピラリーをすぐに引き上げる
- (4) キャピラリーをキムワイブに押し付け、管内に残った溶液を出す。
- (5) 洗浄用アセトンをキャピラリーに吸い込ませ、キムワイブに押し付けることでアセトンを流し出す。これを3回以上繰り返すことでキャピラリー管内部を洗浄する。
- (6) 上記(1)~(4)（または(1)~(5)）を繰り返すことで1枚のTLCプレートに複数点スポットしてみる。
- (7) 共通実験台にあるUVライトで254 nmの波長の紫外線をTLCプレートに照射し、スポットの輪郭を鉛筆でなぞる。ただし、力を入れて鉛筆をあてるとプレートに塗布されたシリカゲルが削れるので、なるべく力を入れないようにして印をつけること。なお、**紫外線ランプをのぞき込んだり、直視したりしない**こと。
- (8) スポット径が大きすぎたり小さすぎたりないよう、適切な大きさ（直径2 mm程度）でスポットできるまで練習する。

次に、以下の手順(9)~(16)に従ってナフタレンおよび2-ナフトールのTLCを行う。

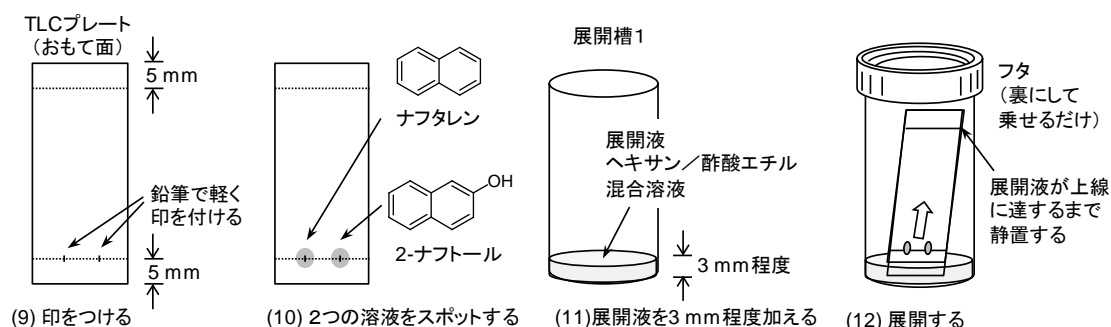


図3. ナフタレンおよび2-ナフトールのTLC展開の練習 (図中の番号は手順9~12に対応)

- (9) 新しいTLCプレートのおもて面の線上に2か所、鉛筆で線の印をつける。
- (10) 印の位置にナフタレン/アセトン溶液と2-ナフトール/アセトン溶液をスポットする。キャピラリーは必ずアセトンで洗浄しておく。
- (11) ヘキサン/酢酸エチル = 3/1 (v/v)の混合溶液をスポイトでとり、展開槽1の下から約3 mmの高さまで入れ、ふたをしておく。これを展開液とする。
- (12) TLCプレート上のスポットが乾いていることを確認し、プレートの上部をピンセットで持ち、展開液が入った展開槽に静かに入れる。展開液面がスポット位置よりも高くないよう気をつける。ふたの開け閉めにより展開液が揺れないよう、ねじ口ふたは裏返して乗せるだけにする。溶媒が上部の線に達した時点で展開を終了する。展開中は液面を揺らさないよう、実験台上の邪魔にならないところに静置させること。
- (13) ピンセットを使用してプレートを取り出し、ねじ口容器のふたをする。
- (14) 共通実験台のUVランプ下でスポットを確認し、輪郭を鉛筆で囲む。
- (15) 実験台に戻り、スポットの重心(目測でよい)を決定する。原点位置から重心までの距離および原点から展開液が達した距離の値を、それぞれ定規を用いて計測する。有効数字は2桁とする。 R_f 値($0.00 < R_f < 1.00$)は図4に示したように試料の移動距離と溶媒の移動距離から求められる。例えば、ナフタレンの場合、 $R_f = a/c$ であり、2-ナフトールの値は $R_f = b/c$ となる。これによりナフタレンと2-ナフトールの R_f 値を求める。
- (16) 展開液として酢酸エチルを用いてナフタレンと2-ナフトールのTLCを行い(展開槽2を使うこと)、 R_f 値を求める。

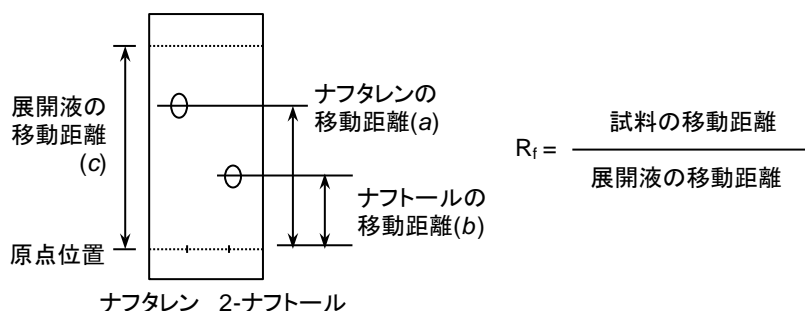


図4. 展開したTLCプレートにおいて原点位置と移動距離から R_f 値を読み取る方法

問1. ヘキサン/酢酸エチル混合溶液を用いてナフタレンと2-ナフトールを展開した TLC プレートを解答欄にテープで貼り付け、ナフタレンと2-ナフトールの R_f 値をそれぞれ示しなさい。具体的な貼り付け方は解答欄の例を参考にすること。また、酢酸エチルを展開溶媒として展開した TLC プレートを解答欄に貼り付け、ナフタレンと2-ナフトールの R_f 値をそれぞれ示しなさい。 R_f 値は有効数字2桁（ここでは小数点以下2桁に相当）で示すこと。

ナフタレンに比べ、2-ナフトールの R_f 値は低い値を示したはずである。シリカゲル表面には多くの Si-OH 基が存在し、これがナフトールの OH 基と水素結合するためナフトールは溶媒とともに移動しにくい (図5)。そのため2-ナフトールの R_f 値は低い値となる。一方、展開溶媒としてヘキサン/酢酸エチル混合溶液ではなく極性の高い酢酸エチルだけを用いると、OH 基間の水素結合が弱まるため2-ナフトールの R_f 値は上昇する。このように R_f 値は化合物の官能基の性質や相互作用だけでなく展開溶媒の極性によっても異なる値を示す。

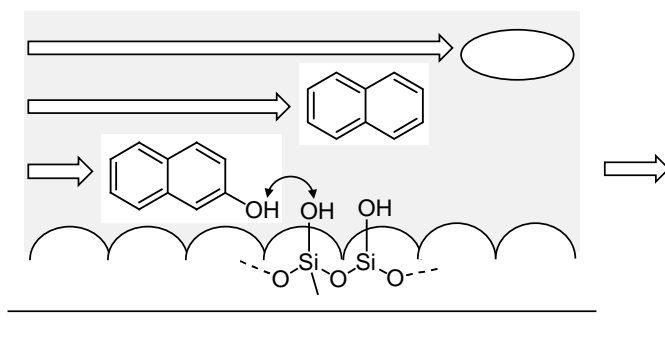


図5. シリカゲルTLCプレート表面近傍において化合物が相互作用しながら移動する様子。展開（移動）速度は官能基とシリカゲルとの相互作用だけでなく、溶媒分子と化合物との相互作用も影響する。

UVランプで波長254 nmの紫外線を照射するとTLCプレートは緑色に発光して見えたはずである。これは表面に塗布されているシリカゲルに蛍光剤が含まれているためである。一方、試料となる化合物にC=C結合やC=O結合などが存在すると、この波長の紫外線を吸収するため試料が存在するスポットは暗く観察される。そのため、試料となる化合物が無色でも紫外線を照射して、その吸収の有無を調べることで化合物がシリカゲル層上でどの位置に存在するのかわかることができる。

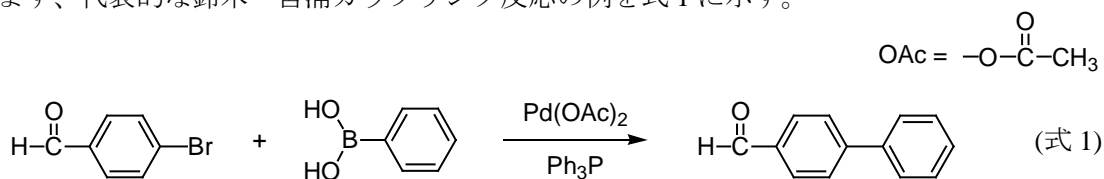
UVランプのスイッチを切り替えて波長365 nmの紫外線を照射すると、TLCプレート上の2-ナフトールはごくわずかではあるが紫色に発光して見える（今回は濃度が低いため見えない可能性がある）。一方、ナフタレンのスポットは何も発光しない。このように化合物によっては長波長側の紫外線により蛍光を示すものがあり、この現象を化合物の同定や生成物の推定に利用することもできる。

3. 実験 2～4 のための事前学習（鈴木－宮浦カップリング反応の反応機構）

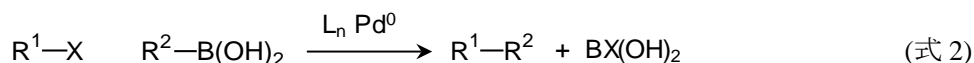
実験 2~4 では、遷移金属を用いるカップリング反応を用いた合成実験を行う。実験を行う前にその反応機構を学習することで、実験で生成する化合物の推定に役立ててほしい。

皆さんはパラジウム(Pd)触媒を用いるクロスカップリング反応の開発に対し、2010 年 10 月に Heck 先生、根岸先生、鈴木先生がノーベル化学賞を受賞されたことをご存じであろうか。また、このクロスカップリング反応の研究分野では多くの日本人研究者が大きく貢献しており、2010 年 7 月の化学グランプリ 1 次選考でも関連問題が出題されている。ここでは鈴木－宮浦カップリング反応の反応機構について学習する。

まず、代表的な鈴木－宮浦カップリング反応の例を式 1 に示す。



式 1 は芳香族ハロゲン化物と有機ホウ素化合物（ボロン酸）が少量のパラジウム触媒の作用により芳香環に結合するカップリング反応である。ここでトリフェニルホスフィン (Ph_3P) はパラジウムに配位結合しているリン系化合物であり、このような分子を配位子という。 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ は 2 価のパラジウムであるが、反応系中では 0 価のパラジウムが生成し重要な役割を果たしている。そのため、一般的に鈴木－宮浦カップリング反応は式 2 のように表される。



式 2 において、 R^1 と R^2 はアルキル基（炭化水素）または芳香族、 X はハロゲン原子、 L_n は配位子、 $\text{L}_n \text{Pd}^0$ は 0 価のパラジウム錯体を示す。式 1 のホルミルフェニル基が R^1 に、フェニル基が R^2 に、 Br が X に、 Ph_3P が L_n に置き換わったと考えれば良い。

このカップリング反応の触媒は Pd^0 が活性種である。この反応がわずかな触媒量のパラジウムで進行するのは、図中で“L”で示した配位子のおかげである。0 価のパラジウムは、配位子がなければ金属パラジウムとして凝集し沈殿してしまう。配位子 L がパラジウムに配位することで溶液中でも沈殿せずに分散できるのである。このとき複数の配位子が反応中で金属原子に付いたり離れたりしているため、L に“n”を付しており L_n と表記している。なお、以後を含め配位子 L は、直接的には反応自身には関与しないと考えるても良く、溶媒分子が L の役割を果たす場合もある。また、L は Pd に配位しているだけなので、金属の価数自体に関与することはない。

鈴木－宮浦カップリング反応の反応サイクルは図 6 および式 3~式 8 のように考えられている（若干、簡略化してある）。この反応機構から一度 Pd^0 が生成してしまえば(式 4)、触媒サイクルに従って連続的に反応が進行し、カップリング物(R^1-R^2)が生成することが分かる。まず、 Pd^0 は 2 価の Pd^{II} となり R^1-X と結合する(式 5)。これを酸化的付加という。次にボロン酸化合物と金属交換反応により X と R^2 が置換される(式 6)。ここから R^1-R^2 が脱離するときに Pd^{II} は還元され、 Pd^0 が再生する(式 7)。これを還元的脱離という。また、ボロン酸化合物

物は反応後 $\text{BX}(\text{OH})_2$ となり、これが水と反応するとハロゲン化水素(HX)を発生する(式 8)。そのため、鈴木-宮浦カップリング反応は、塩基性条件で行う。なお、この塩基が反応機構のサイクル中の金属交換反応を促進することも知られている。

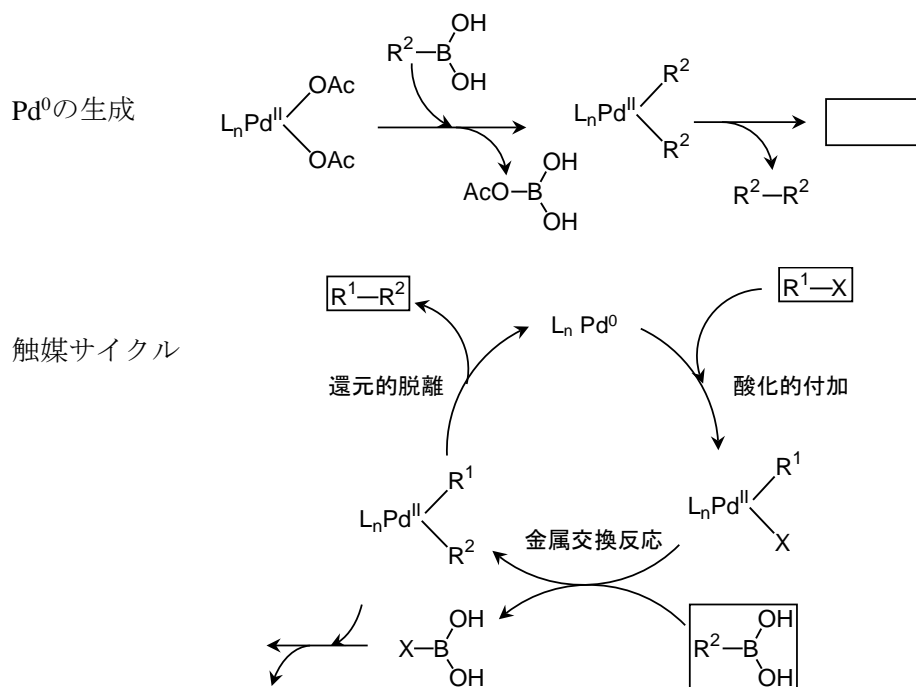
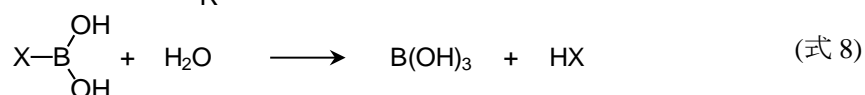
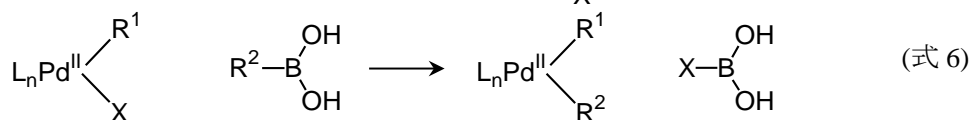
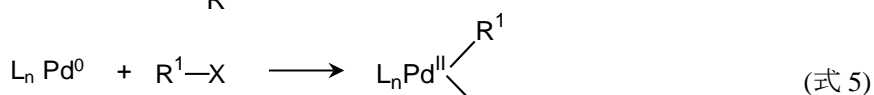
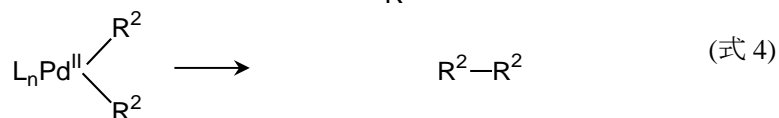
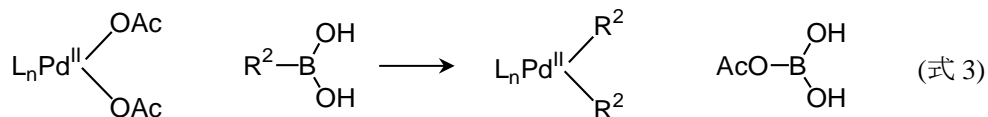


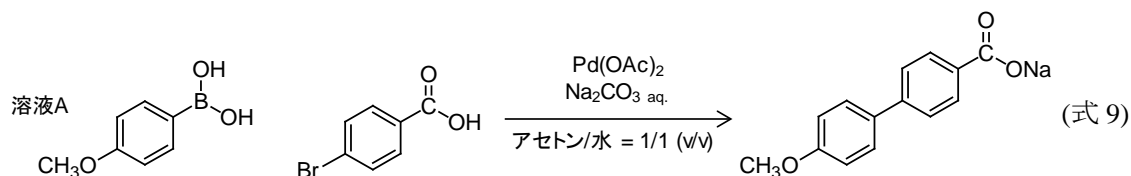
図 6. 鈴木-宮浦カップリング反応 (溶媒分子が配位子 L_n の役割を果たすこともある)。

図中で示した反応機構を個別の反応式で書き出すと下記のようなになる。



以上の知見に基づいて、実際にいくつかの鈴木-宮浦カップリング反応を行い、後の問いに答えなさい。

4. 【実験2】 溶液 A、B の調製と化合物 1、2 の合成



4本の30 mLバイアル瓶を用意し、それぞれA①、A②、B①、B②と名前を付ける。これらのバイアル管に4-メトキシフェニルボロン酸/アセトン溶液(0.040 mol L⁻¹) 1.0 mLをスポイトで測り取って加える。A①とA②に4-ブロモ安息香酸/アセトン溶液(0.040 mol L⁻¹) 1.0 mLをスポイトで測り取り、混合する。B①とB②にブロモベンゼン/アセトン溶液(0.040 mol L⁻¹) 1.0 mLをスポイトで加え、混合する。4本全てのバイアル瓶に炭酸ナトリウム水溶液(0.040 mol L⁻¹) 2.0 mLを加え1分間振とう後、パラジウム触媒Pd(OAc)₂アセトン溶液(1 mg mL⁻¹)を3滴加える。いずれの溶液もさらに1分ほどよく振とうする。

反応後、A①とB①にHCl水溶液(6.0 mol L⁻¹) 1.0 mLを加え、軽く振とうする。A②とB②にはNaOH水溶液(6.0 mol L⁻¹) 1.0 mLを加え、軽く振とうする。4本全てのバイアル瓶に純水(3 mL)と酢酸エチル(3 mL)を加え、フタをしてよく振とうする。その後、静置して有機層と水層の二層に分ける。

A①とA②の有機層を1枚のTLCプレート上にスポットし、酢酸エチルで展開する(展開槽2を用いる)。このとき、誤って水層にキャピラリーを入れないように気をつけること。一方、B①とB②の有機層を1枚のTLCプレート上にスポットし、ヘキサン/酢酸エチル(3/1, v/v)混合溶媒で展開する(展開槽1を用いる)。UVランプ下で観察されたスポットを鉛筆で印をつける。UVランプは2種類の波長($\lambda = 254 \text{ nm}$ と 365 nm)を用いて照射し、スポットの見え方にどのような違いがあるのか観察する。また、原料である4-メトキシフェニルボロン酸や4-ブロモ安息香酸、ブロモベンゼンもTLCで展開し、それぞれのR_f値を求める。

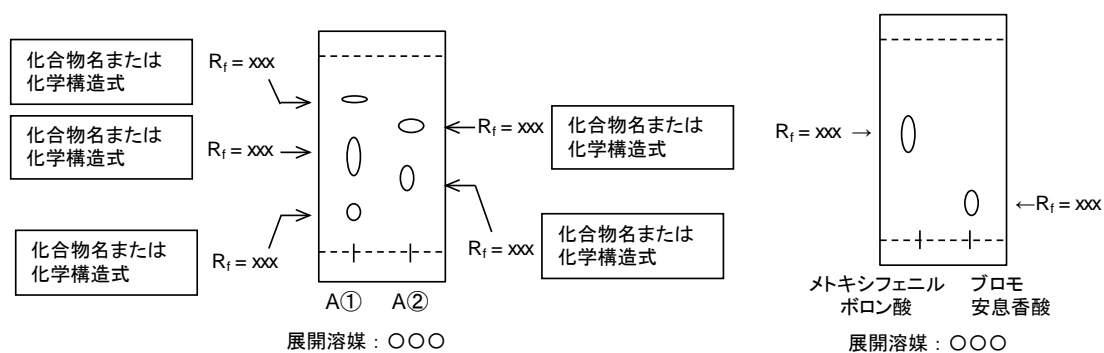


図 7. TLC プレートと R_f 値の表記例。図中のスポットは一例であり、実際の位置や数は異なる。また、この図では A①と A②を並べて展開しているが、A①と原料を並べて展開しても良い。つまり、一枚のプレート中で展開する物質の組み合わせは工夫して構わない。

問 2. A①と A②の有機層、および原料を TLC 展開して現れた全てのスポットの R_f 値を求め、TLC プレートに解答欄にテープで貼り付けて図 7 のように示せ。各スポットがどの化合物に対応するのか記入せよ。特定できない場合は「不明」と記入すること。また、スポットの濃淡や大小、異なる波長の UV ランプを照射して観察されたことなどを観察事項*の欄に記載せよ。

なお、一枚のプレート中で展開する物質の組み合わせや順番は問わない。物質によってはスポットが観察されないこともある。その場合は無理に R_f 値を求める必要はなく、解答欄に「不明」と記載すればよい。 R_f 値は有効数字 2 桁で示すこと。

*観察事項の文例

「A①有機層の TLC では、 $R_f = 0.0$ に濃く明瞭なスポットが観察され、 $R_f = 0.8$ と 0.9 に薄く小さなスポットが観察された。それぞれ $R_f = 0.0$ は化合物〇〇、 $R_f = 0.8$ は化合物××に対応すると考えられる。また、波長 $\Delta\Delta\text{nm}$ の UV を照射すると……。」

問 3. B①と B②の有機層、および原料を TLC 展開して現れた全てのスポットの R_f 値を求め、TLC プレートに解答欄にテープで貼り付けて図 7 のように示せ。各スポットがどの化合物に対応するのか記入せよ。特定できない場合は「不明」と記入すること。また、スポットの濃淡や大小、異なる波長の UV ランプを照射して観察されたことなどを観察事項の欄に記載せよ。

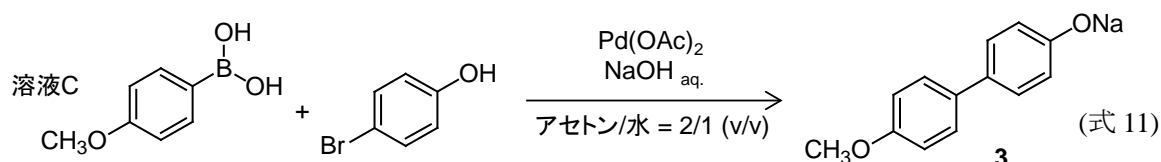
なお、一枚のプレート中で展開する物質の組み合わせや順番は問わない。物質によってはスポットが観察されないこともある。その場合は無理に R_f 値を求める必要はなく、解答欄に「不明」と記載すればよい。 R_f 値は有効数字 2 桁で示すこと。

問 4. A①の TLC において 4-メトキシフェニルボロン酸、4-ブロモ安息香酸、化合物 1 の 3 つの化合物の R_f 値を比較したとき、最も大きな R_f 値と最も小さな R_f 値を示した化合物を取り上げ、なぜその順番にスポットが出現したのか理由を考えて説明せよ。

問 5. A①と A②の有機層の TLC の結果を比較し、違いが生じた理由、または違いが生じなかった理由を説明せよ。

問 6. B①と B②の有機層の TLC の結果を比較し、違いが生じた理由、または違いが生じなかった理由を説明せよ。

【実験 3】 溶液 C の調製と化合物 3 の合成



1本の30 mLバイアル瓶に4-メトキシフェニルボロン酸/アセトン溶液(0.040 mol L⁻¹) 1.0 mLをスポイトで測り取る。ここに4-ブロモフェノール/アセトン溶液(0.040 mol L⁻¹) 1.0 mLを加えて混合する。続いて、NaOH水溶液(6.0 mol mL⁻¹) 1.0 mLを加え1分間振とうする。さらに、パラジウム触媒Pd(OAc)₂アセトン溶液(1 mg mL⁻¹)を3滴加えて1分間振とうする。この溶液に純水(3 mL)と酢酸エチル(3 mL)を加え、フタをしてよく振とうした後、静置して有機層と水層の二層に分ける。これを溶液Cとする。

溶液C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(展開槽1を用いる)、UV照射(波長254 nm)で観察された全てのスポットのR_f値を求める。このとき、誤って水層にキャピラリーを入れないように気をつけること。

問7. 溶液Cの有機層および原料をTLC展開して現れた全てのスポットのR_f値を求め、TLCプレートを解答欄にテープで貼り付けて図7のように示せ。各スポットがどの化合物に対応するのか記入せよ。特定できない場合は「不明」と記入すること。また、スポットの濃淡や大小など観察されたことなどを記載せよ。

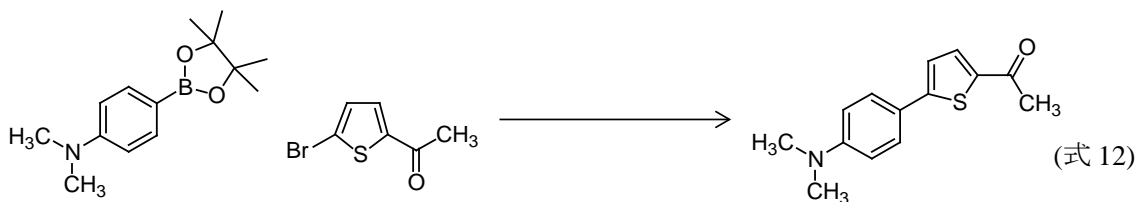
なお、物質によってはスポットが観察されないことがある。その場合は無理にR_f値を求める必要はなく、解答欄に「不明」と記載すればよい。R_f値は有効数字2桁で示すこと。また、一枚のプレート中で展開する物質の組み合わせは適宜工夫して構わない。

問8. 問7で観察されたように、溶液Cの有機層から化合物3に相当するスポットはあまり明瞭には検出されず、非常に薄いか小さかったはずである。その理由を考察して解答欄に記述しなさい。

問9. 溶液Cの有機層から化合物3に相当するカップリング物をTLCで明瞭に検出するためにはどのような工夫をしたらよいか、その具体的な実験方法を提案せよ。なお、使用できる誌薬類や器具類は配布物の中から選ぶこととする。また、実際にその実験を実施し、TLC展開したプレートを解答欄に貼り付け、どのスポットが化合物3に相当するのか示しなさい。

次ページに続く

6. 【実験4】溶液 D、E の調製と化合物 4 の合成



1 個の 30 mL バイアル管を用意し、4-ジメチルアミノフェニルボロン酸ピナコールエステル（容器には省略してジメチルアミノフェニルボロン酸と表記している）／アセトン溶液 (0.040 mol L^{-1}) 1.0 mL をスポイトで測り取る。続いて、2-アセチル-5-ブロモチオフェン／アセトン溶液 (0.040 mol L^{-1}) 1.0 mL をスポイトで測り取り、混合する。さらに、炭酸ナトリウム水溶液 (0.040 mol L^{-1}) 2.0 mL を加え 1 分間振とうする。これを溶液 D とする。この段階で、
(ア) 溶液 D に LED ペンライトを照射し、溶液の色を確認しておく。 続いて、パラジウム触媒 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ アセトン溶液 (1 mg mL^{-1}) を 3 滴加え、1 分間よく振とうする。再び (イ) 溶液 D に LED ペンライトを照射し、溶液の色を確認しておく。 ここにヘキサンを 10 mL 加え、フタをしてから 1 分間よく振とうする。(ウ) 二層分離した反応溶液に LED ペンライトを照射し、有機層および水層の溶液の発色を確認しておく。

溶液 D の有機層部分のみをスポイトで測り取り、各種有機溶媒 (5.0 mL) が入った 10 個のバイアル管それぞれに 0.5 mL ずつ加える。フタをしてからよく振とうする。これを E①～E⑩とする。有機溶媒の種類は以下の通りである。

- ①ヘキサン、②トルエン、③ジエチルエーテル (Et_2O)、④テトラヒドロフラン (THF)、⑤酢酸エチル (AcOEt)、⑥クロロホルム (CHCl_3)、⑦アセトン、⑧イソプロピルアルコール (iPrOH)、⑨エタノール (EtOH)、⑩メタノール (MeOH)

これらの (エ) 溶液 E①～E⑩に LED ペンライトを照射し、溶液の発色を観察する。

問 10. 下線部 (ア) ～ (ウ) の各段階における溶液の色などについて観察事項を解答欄に記述せよ。発色があった場合、色の名称は色見本帳を参考にせよ。色見本帳以外の名称を用いて表現しても構わない。

問 11. 下線部 (エ) で観察された発色は蛍光である。溶液 E①～E⑩の蛍光の色や濃淡などの様子を解答欄に記述せよ。また、色見本帳を参考にして蛍光の波長を記入せよ。なお、色見本帳に記載されている色と波長はおおまかな目安である。観察された色が色見本帳に無い場合や中間色であると認識した場合は、色見本帳から最も近い色と波長を選べばよい。また、観察結果に基づいて自分なりに考察して波長を求め、色見本帳に記載されていない波長を記入しても構わない。

下線部 (エ) では様々な色の蛍光が観察されたはずである。これは、LED ペンライトが放つ光には紫外線(波長 380 nm)が含まれており、これが化合物 **4** に当たると蛍光を発するためである。その仕組みを考えてみよう。

光はエネルギーを持っており、その大きさは光の波長(λ)で決まる。光のエネルギー(E)はプランク定数($h = 6.62 \times 10^{-34} [\text{m}^2 \text{kg s}^{-1}]$)と光の速度($c = 3.00 \times 10^8 [\text{m s}^{-1}]$)を用いて次式から求められる。

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{式 13})$$

つまり、波長の短い光 (例えば紫や青色の光) は高いエネルギーを持ち、波長の長い光 (例えば黄や赤色の光) の持つエネルギーは低い。分子に光を照射すると、特定の波長の光を吸収する。このとき、光のエネルギーは分子内の電子のエネルギーに変換され、電子が低いエネルギー準位 (基底状態) から高いエネルギー準位 (励起状態) へ遷移する。

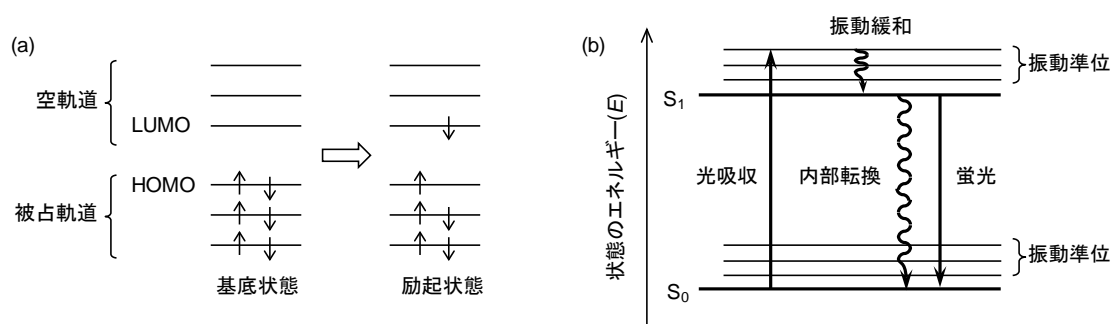
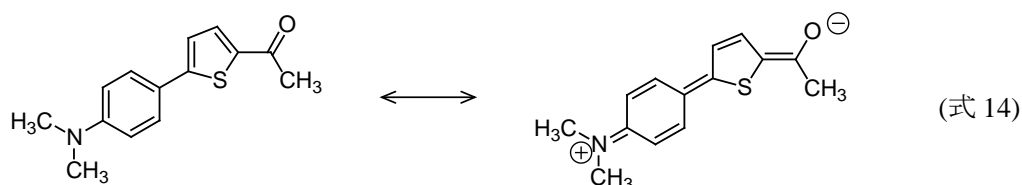


図 8. 電子遷移の様子を表す模式図 (上下矢印は電子を表す) と、(b) 光により励起した分子の状態変化を表す図。S₀、S₁ はそれぞれの電子状態において振動エネルギーが最も低い状態を表し、細い横線は高い振動エネルギーをもつ状態を表す。

分子は複数の電子軌道(分子軌道)を持ち、その中に多くの電子が配置されている。電子が入っている軌道の中でエネルギー準位が最も高い軌道を最高被占分子軌道(HOMO)、電子が入っていない軌道 (空軌道) のうち最も低いエネルギー準位の軌道を最低空分子軌道(LUMO)という。図 8(a)に示すように、HOMO に二つの電子が配置されている状態が基底状態で、そのうちの一つの電子が光吸収によって LUMO に移動した状態が励起状態に相当する。

また、この電子の遷移に伴って分子の振動状態も変化する。軌道エネルギーだけでなく振動エネルギーも含めた分子全体のエネルギー状態図を図 8(b)に示す。分子に特定の波長の光が照射されると分子内の電子が光エネルギーを吸収し、エネルギーの不安定な電子準位(S₁)へ移動する。励起状態から再び基底状態に戻るとき、主に 2 通りの過程がある。一つは、光吸収で得たエネルギーが内部転換などの振動状態の変化により振動エネルギーから熱エネルギーとなって失われる遷移であり、発光はない。もう一つは、光を放出して基底状態に戻る遷移であり、発光を伴う。これが蛍光として観察される。なお、このとき放出される蛍光波長は、ほとんどの場合において吸収波長と異なる。これは、光吸収で得たエネルギーの一部が励起状態における振動緩和により失われ、蛍光として放出されるエネルギーが小さくなるためである。その結果、吸収波長に比べて蛍光波長の方が少し長くなる。

さて、化合物 **4** は式 14 に示すような共鳴状態にある。基底状態では **4** の共鳴構造の影響が大きく、励起状態では **4*** の共鳴構造の影響が大きいと考えられている。窒素や酸素が結合している官能基やイオン性基などは、極性の高い溶媒分子と相互作用しやすい。溶質分子と溶媒分子が相互作用することを「溶媒和」という。相互作用には水素結合をはじめ、分子間力、静電相互作用、双極子-双極子相互作用などがある。一方、芳香環や硫黄は極性が比較的 low、極性溶媒との相互作用は小さい。溶媒との相互作用により分子内の電子分布に偏り（分極）が生じれば、分子軌道も変化するため HOMO や LUMO のエネルギー準位は変化する。



今回、化合物 **4** は溶媒の種類によって異なる色の蛍光を示した。つまり、溶媒の種類によって発光する光の波長が異なっている。この現象を「ソルバトクロミズム」という。今回のように蛍光の色が変化する場合には蛍光ソルバトクロミズムと呼ぶこともある。特に、励起状態の **4*** が発する蛍光には溶媒の極性が大きく関与していることが予想される。

溶媒の極性を表す指標には、誘電率や屈折率、双極子モーメント、ドナー・アクセプター性など様々なものがあるが、ソルバトクロミズムの研究では $E_T(30)(\text{kcal mol}^{-1})$ という指標（パラメータ）がよく用いられる。これはソルバトクロミズムを示す化合物 **30** が各種溶媒中で吸収する光の波長と溶媒の誘電率などを考慮して求めたパラメータであり、今回実験で用いた溶媒の $E_T(30)$ 値は表 2 の中に記載した通りである。おおまかな傾向として、極性の高い溶媒（アルコールや酸、水など）ほど $E_T(30)$ は大きい値を持ち、極性の低い溶媒（ヘキサンやトルエンなど）は小さな $E_T(30)$ 値を示す。また、今回の実験で用いた有機溶媒はその分子構造や溶質との相互作用の特徴から炭化水素系溶媒、非プロトン性極性溶媒、プロトン性極性溶媒のように分類される。同じ分類の溶媒同士ではソルバトクロミズムによる蛍光波長と $E_T(30)$ 値との間に良い相関が見られることが知られている。

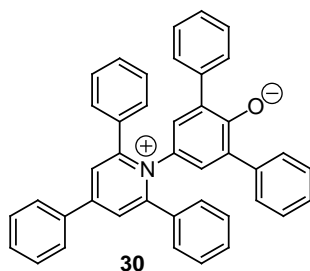
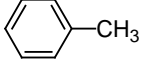




表 2. 各種溶媒の分子構造と $E_T(30)$ 値 * (kcal mol $^{-1}$) (カッコ内の数値) の比較

炭化水素系溶媒		非プロトン性極性溶媒		プロトン性極性溶媒	
ヘキサン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	(31.0)	ジエチルエーテル $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	(34.5)	イソプロピル アルコール	(48.4)
トルエン 	(33.9)	テトラヒドロフラン 	(37.4)	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ OH	(51.9)
		酢酸エチル $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{CH}_3$	(38.1)	エタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	(55.4)
		クロロホルム H-C(Cl)_3	(39.1)	メタノール CH_3OH	
		アセトン $\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$	(42.2)		

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

問 12. 表 2 に記載された各溶媒の $E_T(30)$ 値を横軸とし、溶液 E①~E⑩で観察された蛍光色から類推される発光波長を縦軸にして両者の関係をグラフに作図せよ。なお、発光波長には ± 2 nm 程度の幅があると考えよ。(例: 400 nm \rightarrow 400 \pm 2 nm = 398 nm ~ 402 nm)

エラーバー付きのプロット記号  を用いて構わない。

問 13. 作図したグラフから化合物 **4** が示した蛍光波長と溶媒の極性との関係について読み取れる客観的なことがらを説明せよ。また、p.17 ~ p.18 の説明を参考にして、極性溶媒中と炭化水素系溶媒中とでは化合物 **4** の蛍光発色が異なった理由を考察し、説明せよ。必要に応じて図や化学式を用いても良い。ただし、キーワードとして、基底状態、励起状態、エネルギー準位、蛍光、溶媒、極性、 $E_T(30)$ 、波長、の用語を用いること。

以上で問題は終わりである。

7. 後片付け

実験で使用した器具は以下の順番で洗浄または廃棄する。なお、試験終了後に洗浄用アセトンの瓶にはスタッフからアセトンが追加される予定である。

(1) 水溶液の入っていたバイアル瓶

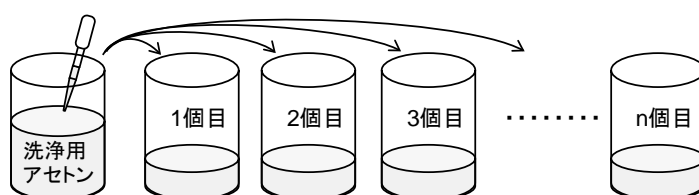
「純水」、「HCl 水溶液」、「NaOH 水溶液」、「炭酸ナトリウム水溶液」の内容物を個人配液されているビーカー（廃液用）に全て入れる（一次廃液）。水道水を少量入れて振とうし、その洗浄液（二次廃液）もビーカーに入れる。その後、ラベルを全て剥がし、流し台で試験管ブラシを使いながら水洗いする。実験台にキムタオルを敷き、バイアル瓶を逆さにして立てておく。フタも流し台で水洗し、キムタオルの上においておく。

(2) 有機系溶液の入っていたバイアル瓶

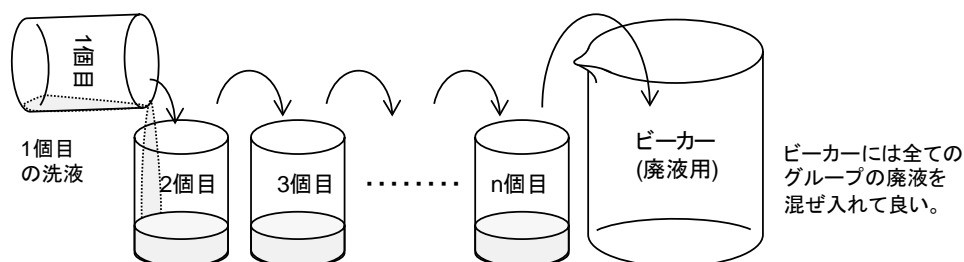
まず、「洗浄用アセトン」以外のバイアル瓶を以下のような6つのグループに分ける。このうち、グループ6は洗浄せず、そのまま共通実験台に持って行き集約する。

グループ1~5のバイアル瓶の内容物は、種類に関係なく全てビーカー（廃液用）に貯留する（一次廃液）。次に、少量のアセトンで効率的に洗浄するため、図9のような操作で洗浄する。

グループ 1	展開槽 1、展開槽 2、ヘキサン／酢酸エチル混合溶媒、ナフタレン溶液
グループ 2	4-メトキシフェニルボロン酸溶液、4-ブロモ安息香酸溶液、 ブロモベンゼン溶液、4-ブロモフェノール溶液、2-アセチル-5-ブロモチオフエン溶液
グループ 3	A①、A②、B①、B②、C
グループ 4	ヘキサン、酢酸エチル、溶液 D
グループ 5	E①~E⑩
グループ 6	2-ナフトール溶液、ジメチルアミノフェニルボロン酸溶液、パラジウム触媒溶液



一次廃液を排出した後、各グループの全バイアル瓶にアセトンを1 mL程度スポイトで加え、振とうする。



グループ内の1個目の洗液を2個目に混ぜ入れて振とうする。2個目の洗液を3個目に加えて洗浄し、同様に洗液を次のバイアル瓶に加えて洗浄していく(徐々に洗液量は増える)。n個目の洗液をビーカーに回収する

ビーカーには全てのグループの廃液を混ぜ入れて良い。

図9. 一次廃液を排出した後の有機系溶液のバイアル瓶の洗浄手順。

図 9 に示したように、一次廃液を排出した後、各グループのバイアル瓶に洗浄用アセトンを約 1 mL ずつスポイトで加え、振とうする。グループ内の 1 個目のバイアル瓶の洗液を 2 個目の瓶に混ぜ入れて洗浄する。2 個目の洗液を 3 個目に加えて洗浄する。この洗液を同様に次のバイアル瓶に加えながら洗浄していく。そのため徐々に洗液量は増えていくはずである。グループ最後の洗液（二次廃液）はビーカーに入れる。これを 2 周繰り返す（三次廃液）。ビーカーには全てのグループの廃液を混在させて良い。

その後、ラベルを全て剥がし、流し台で試験管ブラシを使いながら水洗いする。油性ペンの文字跡も消す（アセトンを染みこませたキムワイプで拭き取ると容易）。図 10 のようにキムタオルを広げて敷き、水洗後のバイアル瓶を逆さにして立てておく。フタも水洗し、キムタオルの上に置いておく。

ビーカーに貯留した廃液は共通実験台に設置されているポリタンクに入れる。少量のアセトンですすいだ後、流し台で水洗する（ブラシやスポンジを使うこと）。その後、各自の実験台の上に逆さにして立てておく。

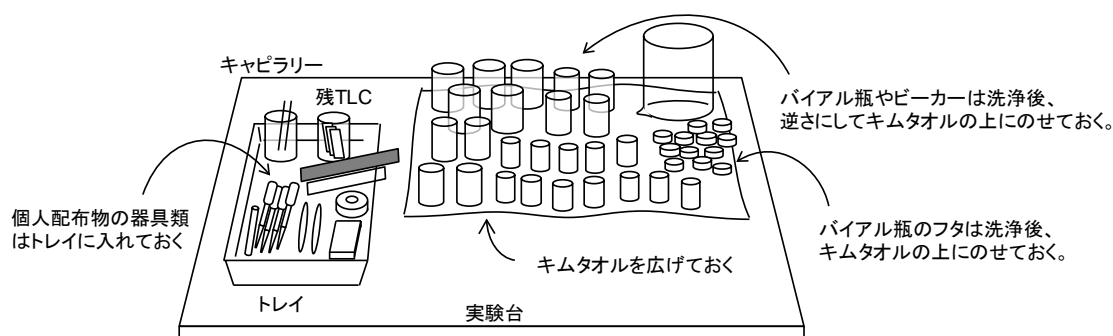


図 10. 後片付け終了後の実験台の様子

(3) TLC プレート

使用済みの TLC プレートは共通実験台にある専用の回収箱に入れる。未使用のプレートはバイアル瓶に入れたままにしておく。

(4) スポイト (1 mL 用ディスポーザルピペット)

「洗浄用アセトン」、「ヘキサン」、「酢酸エチル」の採取で用いたスポイト、および未使用のスポイトはそのままプラスチックトレイに入れておく。その他は共通実験台にある専用の回収箱に入れる。

(5) キャピラリー

アセトンで洗浄した後、バイアル瓶に立てておく。プラスチックトレイに入れておく。

(6) その他の器具

全て、プラスチックトレイに入れておく。ニトリル手袋や使用済みキムワイプ、紙類は共通実験台にある廃棄袋に回収する。

(7) 後片付けが終わったら試験監督者(大学院生または教員)を呼び、点検してもらうこと。作業完了が確認できた者から 実験室の出口付近にいる試験監督者に参加番号と氏名を告げてから退出し、2 階 4-201 講義室に戻り、指示があるまで講義室で待機していること。