

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

化学グランプリ 2024
二次選考 レポート冊子
2024年8月21日（水）9:00～13:00（240分）

解答上の注意事項

1. このレポート冊子は表紙を含めて11ページから構成されている。乱丁や不明瞭な印刷があれば、直ちに申し出ること。
2. 表紙を含む全てのページの上欄に参加番号と氏名を記入すること。未記入の場合は、採点対象外となるので注意すること。
3. このレポート冊子は片面印刷でホチキス留めされている。解答時および提出時も留め具は外さず、冊子帯のまま提出すること。
4. 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。

主催 「夢・化学-21」委員会，日本化学会
共催 国立研究開発法人科学技術振興機構，高等学校文化連盟全国自然科学専門部，
国立大学法人秋田大学
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，アルフレッサファインケミカル株式会社，
秋田化学技術協会，DOWAメタルマイン株式会社，東北化学薬品株式会社，
株式会社東北フジクラ
協力 日本発明振興協会

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

糖類の構造

問1. ①～⑥の二糖はどの単糖が脱水縮合したのか、それぞれ答えなさい。また、還元性の有無を答えなさい。

二糖	脱水縮合した単糖	還元性
① マルトース	D-グルコース 2分子	有
② スクロース	D-グルコースと D-フルクトース	無
③ ラクトース	D-ガラクトースと D-グルコース	有
④ トレハロース	D-グルコース 2分子	無
⑤ パラチノース	D-グルコースと D-フルクトース	有
⑥ ラクツロース	D-ガラクトースと D-フルクトース	有

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

【実験 1】糖水溶液のフェーリング反応

問 2. 実験 1-1 でそれぞれの溶液において観察された変化を, 経過時間と合わせて記述しなさい。反応が起こったものは, 反応速度を互いに比較しなさい。

いずれの溶液も、加熱前は濃青色溶液で沈殿はない。湯浴の温度 70 °C で試験管を浸し、加熱を始めた。

D-グルコースは、加熱開始 1 分から赤褐色沈殿が見え始めた。3 分後に溶液の青色が消えて、赤褐色沈殿が懸濁した状態になった。

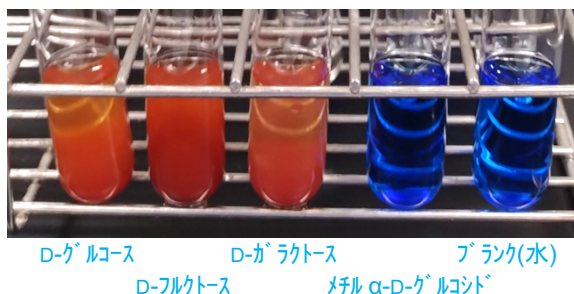
D-フルクトースは、加熱開始 1 分より前に赤褐色沈殿が見え始めた。1.5 分で溶液の青色が消えて、赤褐色沈殿が懸濁した状態になった。

D-ガラクトースは、加熱開始 2 分過ぎから赤褐色沈殿が見え始めた。5 分後に溶液の青色が消えて、赤褐色沈殿が懸濁した状態になった。

以上から、反応の速さは、D-フルクトース > D-グルコース > D-ガラクトースの順である。

メチル α-D-グルコシドとブランクは、5 分経っても変化が見られなかった。

5 分後の湯浴の温度は 60 °C であった。



問 3. 実験 1-2 でそれぞれの溶液において観察された変化を, 経過時間と合わせて記述しなさい。またその結果から, X, Y, Z の還元性の有無を判定しなさい。

X, Y, Z を加えたいずれの溶液も、加熱前は濃青色溶液で沈殿はない。湯浴の温度 70 °C で試験管を浸し、加熱を始めた。

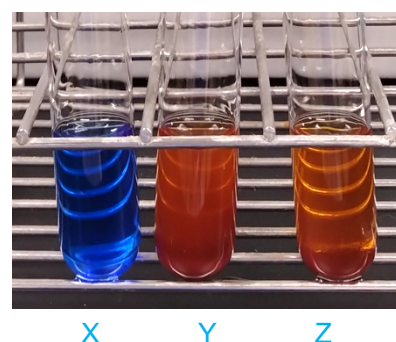
Y は、加熱開始 1 分より前に赤褐色沈殿が見え始めた。1.5 分で溶液の青色が消えて、赤褐色沈殿が懸濁した状態になった。

Z は、加熱開始 1 分過ぎから赤褐色沈殿が見え始めた。2 分後に溶液の青色が消えて、赤褐色沈殿が懸濁した状態になった。

X は、10 分経っても変化が見られなかった。

10 分後の湯浴の温度は 50 °C であった。

以上から、X は還元性がないが、Y と Z は還元性がある。



参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

【実験2】薄層クロマトグラフィーによる二糖の加水分解後の成分分析

問4. 展開後の色およびスポットの様子がわかるように、プレートのスケッチを描きなさい。また、分離したスポットについて、それぞれ R_f 値を算出し記入しなさい。

スポット乾燥の有無、原点と展開溶媒の到達位置をはっきり書くこと。展開前に乾燥した方は3色に分離して見える

(ただし赤と黄色のスポットはつながっている)。

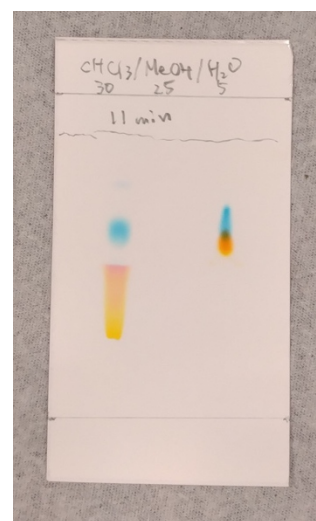
青 : $R_f = \frac{31 \text{ mm}}{47 \text{ mm}} = 0.66$

赤 : $R_f = \frac{24 \text{ mm}}{47 \text{ mm}} = 0.51$

黄 : $R_f = \frac{17 \text{ mm}}{47 \text{ mm}} = 0.36$



実験 2-1 の TLC プレート



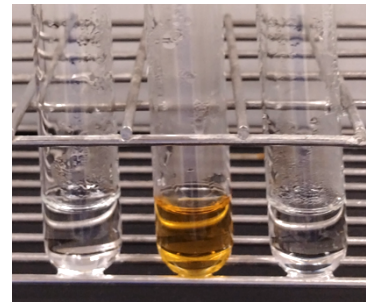
問5. 混合色素溶液に含まれている3種類の色素の分子構造と R_f 値との関係について、どのような傾向が言えるか述べなさい。

R_f 値が最も大きいブリリアントブルーFCFには、負電荷を持った官能基 $-SO_3^-$ が3つあり、正電荷を持った窒素原子が1つあるので、全体では二価の陰イオンである。 R_f 値が2番目のニューコクシンには、負電荷を持った官能基 $-SO_3^-$ が3つあり、ヒドロキシ基が1つある。 R_f 値が最も小さいタートラジンには、負電荷を持った官能基 $-SO_3^-$ が2つと $-COO^-$ が1つあり、ヒドロキシ基が1つある。ニューコクシンとタートラジンはともに、全体で三価の陰イオンである。以上から R_f 値が小さいものには、分子の総電荷が大きくシリカゲル表面との静電引力が大きい、あるいはヒドロキシ基やカルボキシ基がシリカゲルと強く水素結合する、などの傾向を見出すことができる。また、原子数の多い分子は溶媒との親和性が高く R_f 値が大きくなる、という見方もありうる。 R_f 値はさまざまな要素が積み重なって決まるので、明確な説明は難しい。

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

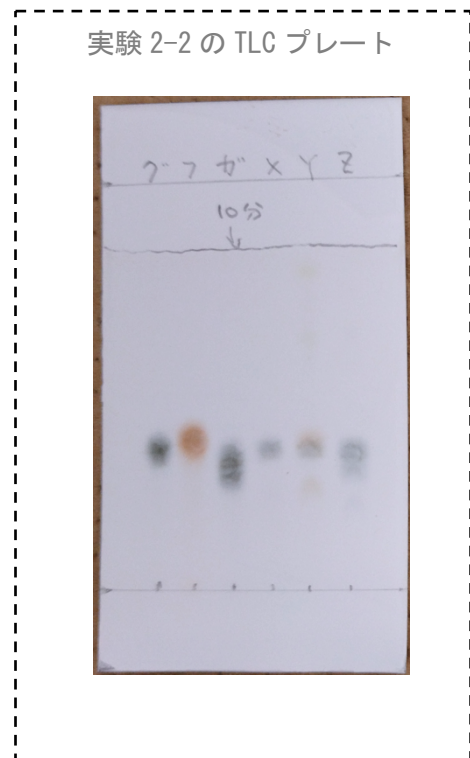
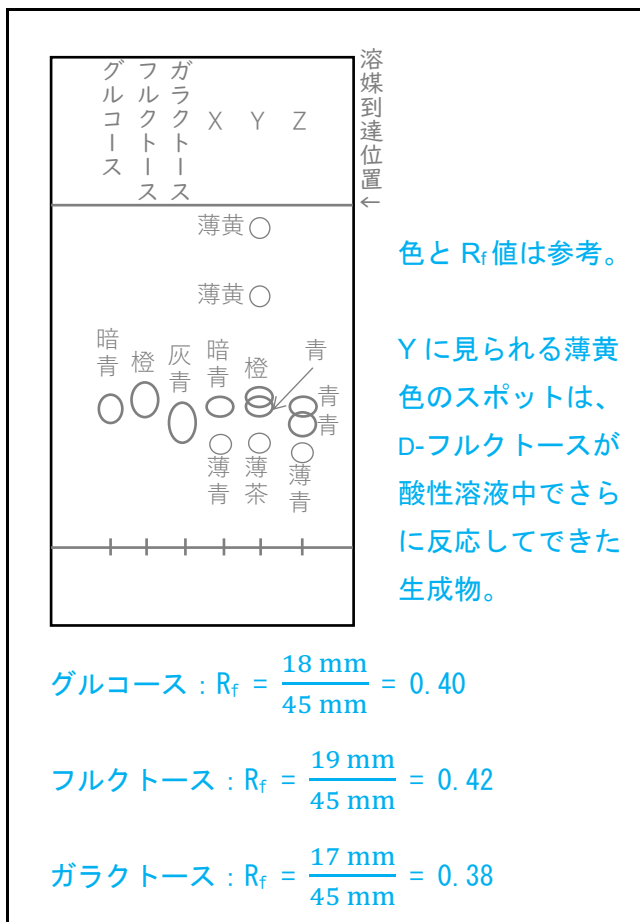
問6. 未知試料 X, Y, Z の水溶液に塩酸を加えて加熱したときのそれぞれの様子の変化を記録しなさい。

加熱前の溶液はいずれも無色であったが、Yは5分で薄く着色し始め、10分後に薄い黄色溶液になった。XとZには、加熱前後での見た目の変化はなかった。



X Y Z

問7. TLCプレートの発色後の色およびスポットの様子がわかるように、プレートをスケッチしなさい。また、D-グルコース、D-フルクトース、D-ガラクトースのそれぞれについて、 R_f 値を算出しなさい。



参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

問 8. 未知試料 X, Y, Z に塩酸を加えて加熱した後は, TLC で複数のスポットが現れる (1つの可能性もある)。単糖のスポットとそれ以外を区別し, 加水分解により生成した単糖はそれぞれ何であるか推定しなさい。また単糖以外のスポットは何であるか考察しなさい (実験はしなくてもよい)。

単糖の R_f 値の範囲で比較すると、加水分解後の X ではグルコースと同じ位置に同じ暗青色のスポットが見られるが、他の単糖と一致するスポットは見つからない。加水分解後の Y のスポットで単糖の R_f 値の範囲にあるものは、縦に長いものが1つ見えるが、上側が赤色、下側が暗青色となっている。赤色部の中心はフルクトースの R_f 値に近く、暗青色の中心はグルコースの R_f 値に近い。加水分解後の Z には縦に長い暗青色の1つのスポットに見えるが、グルコースとガラクトースのスポットがつながったものとみなせば、 R_f 値に矛盾はない。X, Y, Z のいずれにも単糖よりも R_f 値の小さいスポットが薄く見えるが、これらは未反応の二糖と考えられる。

<注意> 問 9. の解答欄は 6 ページにある。

問 10. 実験 1 および実験 2 の結果から, 未知試料 X, Y, Z に含まれている二糖は何であるか推定しなさい。推定に至るまでの過程も論理的に説明すること。

フェーリング反応の結果から、X には還元性はなく、Y と Z には還元性があった。このことから、X はスクロースまたはトレハロースであり、Y と Z はマルトース、ラクトース、パラチノースのいずれかである。

加水分解後に生成する単糖の分析から、X を構成する二糖はグルコースのみであるから、X はトレハロースと推定される。

同じく、Y はグルコースとフルクトースから構成されていると考えられるため、パラチノースと推定される。

最後に、Z はグルコースとガラクトースから構成されていると判断されたため、ラクトースと推定される。

(解説: 仮に Z がマルトースならば、加水分解生成物はグルコースのみであり、TLC スポットは X と同じになるであろう。)

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

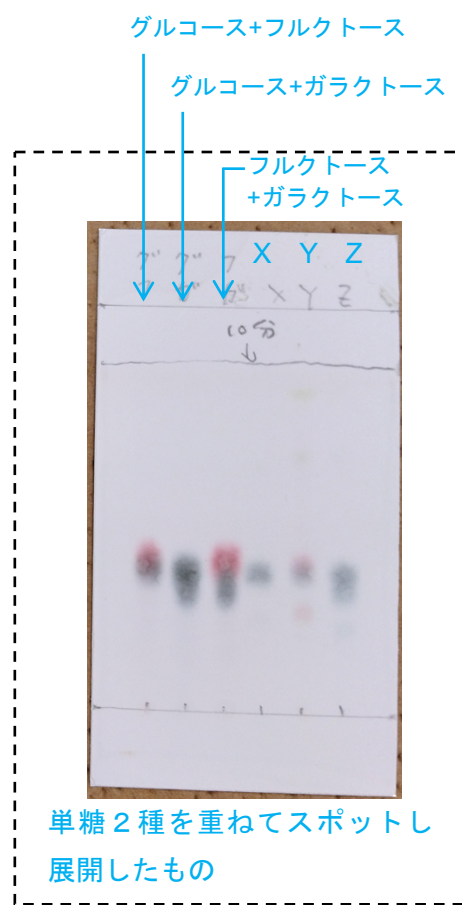
<注意> 問 10. の解答欄は 5 ページにある。

問 9. ここで行った TLC 分析では、単糖の R_f 値が互いに近いため、展開してもこれらのスポットは完全には分離せず、くっついたり重なったりしているであろう。このように複数成分のスポットがつながっているかもしれないとき、それを確かめて成分推定の確実性を上げるための TLC 実験法を考えなさい。もしも配布された器具で実施可能ならば、実験を行なって結果を記述しなさい。

D-フルクトースのスポットは橙から赤紫色であるため、他の二糖と色で区別できる。D-グルコースと D-ガラクトースは、スポットがよく似た青系の色で完全には分離しないので、それぞれの有無を判定し難い場合がある。

2種の単糖のスポットがくっついていてのか判定を確実にするため、2種の単糖を混合し他ものを同じ条件で TLC で展開し、スポットの形状を比較する。実験方法としては、標品の単糖を 2つ混ぜた溶液を調製し TLC で展開するか、2種の単糖を TLC の同じ原点に重ねてスポットして展開する。右下の画像はその例である。

他には、スポットの分離を改善する方法として、溶媒の極性を上げてスポットの移動距離を伸ばし、分離を改善す、または TLC プレート長くして展開時間を延長する、なども考えられるが、実際にはうまくいかない。



参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

【実験3】自作旋光度計による糖水溶液の旋光度測定

問 11. 未知試料 I, II, III について, 各光の色ごとの旋光度 α および比旋光度 $[\alpha]$ を表にまとめなさい。

		未知試料 I	未知試料 II	未知試料 III
赤	旋光度 α	7	22	41.5
	比旋光度 $[\alpha]$	50	81	152
黄	旋光度 α	9	27	54.5
	比旋光度 $[\alpha]$	65	99	200
緑	旋光度 α	11	35.5	73
	比旋光度 $[\alpha]$	79	130	267
青	旋光度 α	13	43	81
	比旋光度 $[\alpha]$	93	158	298

<注意> 問 12. の解答欄は最終の 10 ページにある。

問 13. 問 12 で得られたグラフから, 未知試料 I, II, III に含まれている二糖のナトリウム D 線の波長 (589 nm) における比旋光度 $[\alpha]_D$ を推定しなさい。得られた値を 6 ページで与えられた比旋光度と比較して, 未知試料 I, II, III に含まれる二糖はそれぞれ何か推定しなさい。

	未知試料 I	未知試料 II	未知試料 III
比旋光度 $[\alpha]_D$	58	100	195
推定される二糖	ラクトース	パラチノース	トレハロース

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

問 14. フェーリング液 A 1 mL に 3.25 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加え、水で希釈して 4 mL にしたとき、溶解している Cu^{2+} イオンの濃度を求めなさい。ただし、水酸化銅(II)の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3$ である。

溶液調製時の各イオンの濃度をそのまま計算すると、 $[\text{Cu}^{2+}] = (0.277 \text{ mol/L})/4 = 0.0693 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{OH}^-] = (3.25 \text{ mol/L})/4 = 0.813 \text{ mol/L}$ となる。しかし、 $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ の値が極めて小さいため、ほとんどすべての銅(II)イオンは沈殿する。そのため、沈殿生成後の $[\text{OH}^-]$ は次のように近似できる。

$$[\text{OH}^-] = 0.813 \text{ mol/L} - 2 \times 0.0693 \text{ mol/L} = 0.674 \text{ mol/L}$$

この値を用いると、溶解している銅(II)イオンの濃度は次のようになる。

$$[\text{Cu}^{2+}] = K_{\text{sp}} / [\text{OH}^-]^2 = \{1.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3\} / (0.674 \text{ mol/L})^2 = 2.20 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

近似を使わずに物質の収支から三次方程式を立てることもできるが、解くのは難しい。

<注意> 問 15. の解答欄は 9 ページにある。

問 16. 実験 1-1 において、 Cu^{2+} がすべて還元されて Cu_2O になったとすると、物質質量で D-グルコース (分子量 180) あたり何倍の Cu^{2+} が還元されたか。ただし、溶液の濃度と計量の精度 (有効数字) は 2 桁とみなし、D-グルコース 1% 水溶液の密度は 1.0 g/mL で近似してよい。

実験 1-1 において加えられた Cu^{2+} イオンと D-グルコースの物質質量は次のようになる。

$$\text{Cu}^{2+} : (0.277 \text{ mol/L}) \times (1.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.77 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{D-グルコース} : (1.0 \text{ g/mL}) \times (2.0 \text{ mL}) \times 0.01 / (180 \text{ g/mol}) = 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

これらから、D-グルコースあたり反応した Cu^{2+} の物質質量の割合は次のようになる。

$$2.77 \times 10^{-4} \text{ mol} / 1.11 \times 10^{-4} \text{ mol} = 2.49 \quad \text{答} \quad 2.5 \text{ 倍}$$

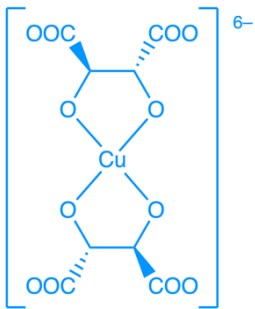
参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

問 15. (a) L-酒石酸のナトリウムカリウム塩 $\text{KNa(L-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ を用いて調製されたフェーリング液中に存在する銅(II)錯イオン $[\text{Cu(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$ の構造式を、置換基の立体配置が分かるように書きなさい。

(b) ラセミ酸のナトリウムカリウム塩を用いてフェーリング液を調製すると、生成する銅(II)錯イオン $[\text{Cu(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$ の立体構造はどうなるか。生成する可能性のある立体構造を過不足なく書きなさい (同じ構造のものを重複して書かないこと)。

(c) 同じく、メソ酒石酸のナトリウムカリウム塩を用いてフェーリング液を調製したとき、銅(II)錯イオン $[\text{Cu(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$ の立体構造として可能なものを過不足なく書きなさい。

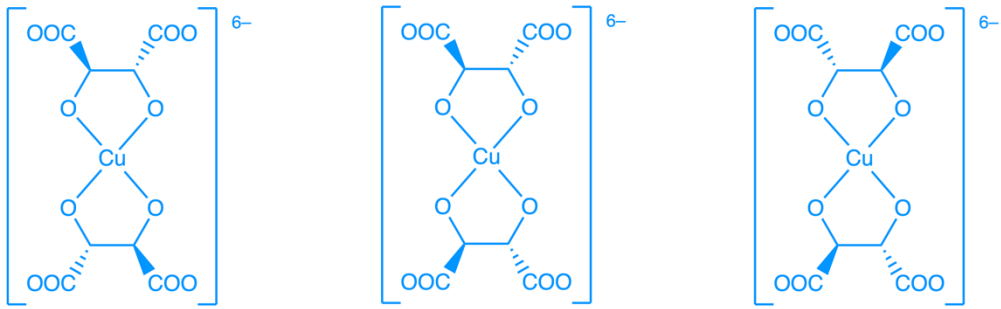
(a)



$[\text{Cu(L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$

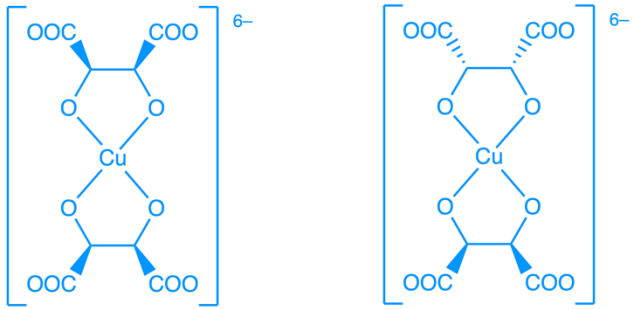
参考文献
 S. Albrecht, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 280.
 T. G. Hörner, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1798.

(b)



$[\text{Cu(L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$ $[\text{Cu(L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)(\text{D-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{6-}$ $[\text{Cu(D-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$

(c)



$[\text{Cu(meso-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{6-}$

参加番号	氏名	*この枠内には記入しないこと
------	----	----------------

問 12. 用いた LED コインライトの光の波長を λ , その時の比旋光度を $[\alpha]$ として, λ と $[\alpha]$ の関係をグラフに図示しなさい。

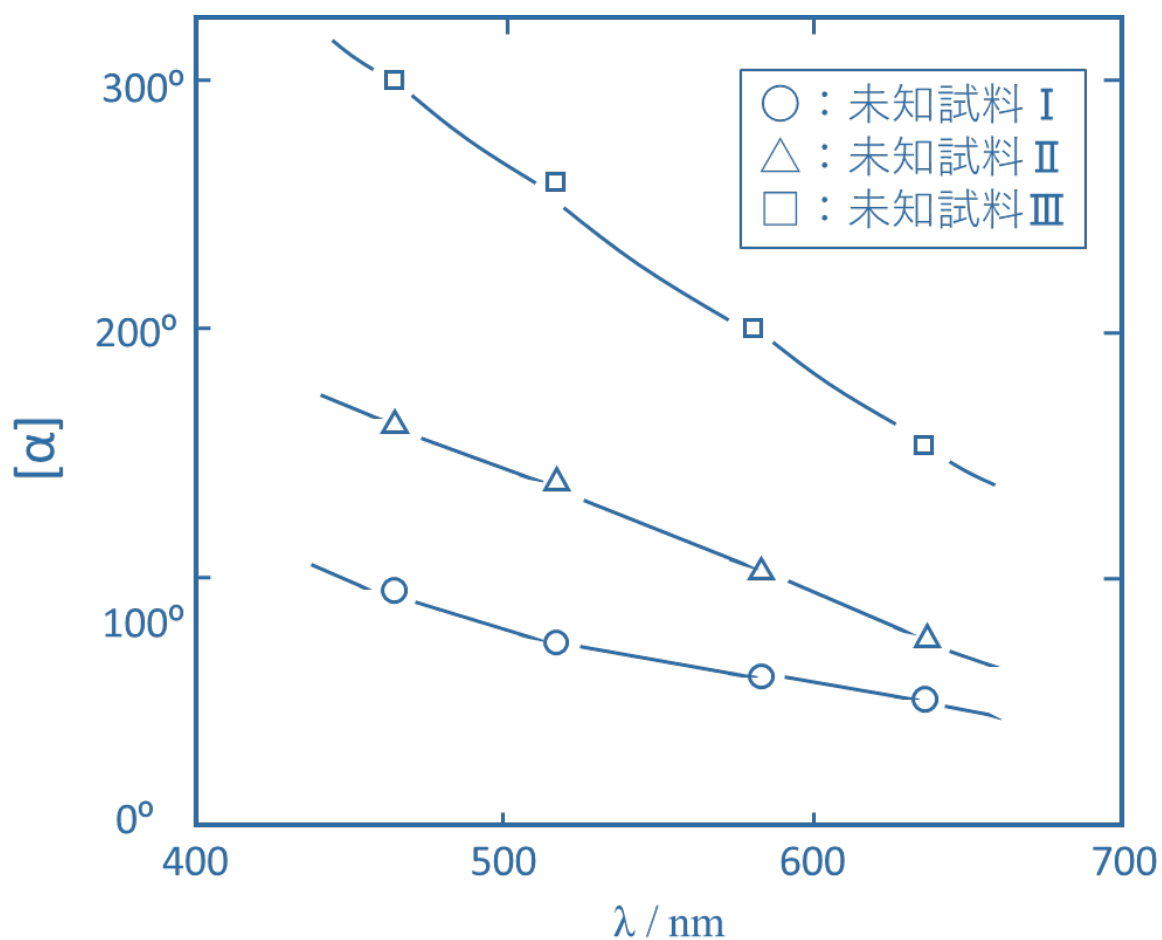


図 測定波長 λ と比旋光度 $[\alpha]$ の関係