

# 全国高校化学グランプリ 2003

## 二次選考問題 解説

### 薄層クロマトグラフィー (thin-layer chromatography = TLC) について

多くの有機化学合成反応において反応の様子を観察するために広く用いられている方法で、操作が簡単で少量のサンプルを検出できることが特徴である。

薄層クロマトグラフィーは液体クロマトグラフィーの一種である。

薄層クロマトグラフィーは、ガラス板やプラスチック板の上に固定相を薄く塗布した「薄層板」を用いて行う。薄層板の下端から一定距離の位置に化合物の溶液（数種類の化合物が混ざったものでも構わない）を点状につける（スポットすると言う）。この薄層板の下端を展開溶媒に浸すことによって、展開溶媒は薄層板の上を毛管現象によって上っていき、各成分は、固定相や展開溶媒との相互作用の強さの違いによって分離される。即ち、相性の違いによって上り方が違うのである。原点（化合物をスポットした点）から展開溶媒が上った距離に対する化合物が上った距離の割合を“ $R_f$  値”という。 $R_f$  値は、固定相と展開溶媒が変わらなければ、化合物に固有の値である。但し、二種類の化合物の  $R_f$  値が偶然同じ場合もあり、そのような場合には、溶媒を変えたり、固定相を変えたりして分離する。

薄層クロマトグラフィーには、今回使用したようなシリカゲル（固定相）と展開溶媒（移動相）として極性の小さい有機溶媒を用いる系と、固定相として極性の小さい化合物、移動相として極性の大きい化合物を用いる系がある。前

者のように移動相の極性が固定相より小さい場合、順相クロマトグラフィーといい、後者のように移動相の極性が固定相より大きい場合には逆相クロマトグラフィーという。シリカゲルやアルミナは物質を強く吸着するため、シリカゲルのクロマトグラフィーを吸着クロマトグラフィーとよぶこともあるが、原理的には順相クロマトグラフィーと類似である。理論的には、薄層クロマトグラフィーで分離できた化合物はカラム等を用いたカラムクロマトグラフィーで分離精製することが可能であるが、理論段数の違いなどにより、 $R_f$  値が近い2つの化合物の混合物を分離精製することは困難であることが多い。

#### 問1について

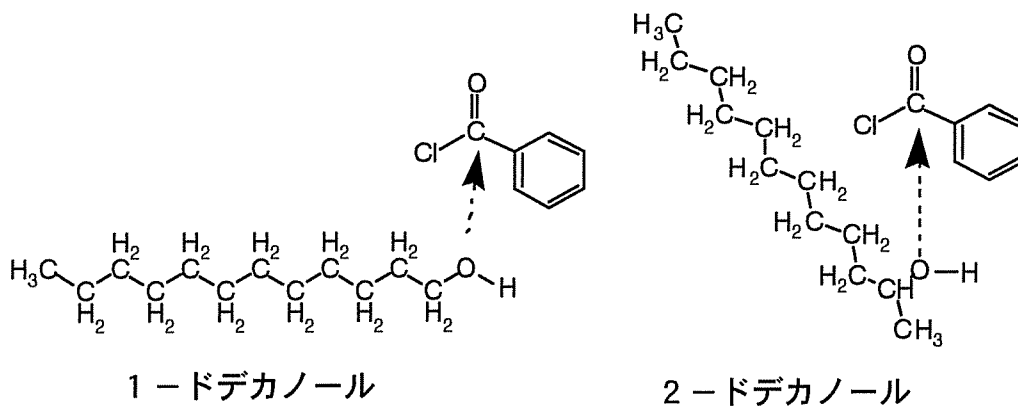
[溶液 A-1] と [溶液 B] を混合したものは、約10分後にTLCを測定すると、塩化ベンゾイルのスポットが薄くなるのと同時に、新たなスポット（即ち生成物であるエステル）がUVランプで観察される。これに対して、[溶液 A-2] と [溶液 B] を混合したものは、新たなスポットは観察されず（観察できたとしてもほんの僅かである）、原料の一つである塩化ベンゾイルのスポットも薄くならない。このような実験結果から、[溶液 A-1] に含まれる物質、即ち1-ドデカノールの方が速く反応して、ベンゾイルエステルを与えたものと考えられる。

問題中にも記したように、一方の原料であるドデカノールはUV吸収を持たないので、UVランプでは検出不能である（ヨウ素などの発色剤を用いると検出できる）。これに対して、UV吸収を持っている塩化ベンゾイルなどのようにベンゼン環を持つ化合物はUVランプの紫外光（波長が254 nm）を吸収し、発色剤を塗布したTLC板の他の部分に比べて暗くなるので、検出することが

できる。実際の有機合成反応では、紫外線ランプと発色剤を併用することによって反応の進行度を観察するのが通常である。

## 問2について

アルコールのヒドロキシル基が塩化ベンゾイルのカルボニル炭素を攻撃する時、1-ドデカノールと2-ドデカノールでは立体的な障害に差がある。このことから、エステル化の反応においては、1級のヒドロキシル基（OHの隣りが $\text{CH}_2$ ）が2級のヒドロキシル基（OHの隣りが $\text{CHR}$ 、Rはアルキル基など）よりも反応性が高いことがわかる。



塩化ベンゾイルとドデカノールとの反応によるエステルの合成は次のように説明される。塩素は他の原子と比べて電子を引っつける傾向が強いため、塩化ベンゾイル分子では、塩素がマイナス、塩素に隣接する炭素がプラスに帯電している。この炭素は酸素原子（酸素原子も電子を引っつける）にも結合しているので、さらにプラスとなる。その結果、他の分子の非共有電子対（この場合はドデカノールのヒドロキシル基の酸素にある）を攻撃する。この反応は、「ア

ルコールのヒドロキシル基の酸素にある非共有電子対が塩化ベンゾイルのカルボニル基の炭素を攻撃している」と見ることもできるので、塩化水素が脱離していく課程も含めて「求核付加-脱離反応」とよばれる。このとき、ピリジンやトリエチルアミンのような3級アミン（アンモニアの水素が全て置換した化合物）を存在させると、脱離してくる塩化水素を取り込むので、塩化水素による副反応を抑えることができる。

### 問3について

1,2-ドデカンジオールは1級のヒドロキシル基と2級のヒドロキシル基をそれぞれ1個ずつ持っている。これに対して1,12-ドデカンジオールは1級のヒドロキシル基のみを2個持っている。したがって、1 mmol の1,12-ドデカンジオールと2 mmol の塩化ベンゾイル（溶液Bを2本）を反応させると、1置換体の生成を示すスポットがTLC板に観察された後、2置換体の生成を示すスポットがTLC板の上の方に観察される。これに対して、1 mmol の1,2-ドデカンジオールと2 mmol の塩化ベンゾイル（溶液Bを2本）を反応させても、ほとんどが1置換体で留まり、2置換体の生成は微量である。

また、反応に使用する塩化ベンゾイルが1 mmol（溶液Bを1本）でも2種類のドデカンジオールを見分けることができる。1,12-ドデカンジオールでは、2個のヒドロキシル基の反応性が同じであると考えられるので、1 mmol の塩化ベンゾイル（溶液Bを1本）と反応させた時、1個目のヒドロキシル基の置換反応が完了する前に2個目のヒドロキシル基の置換が始まる。したがって、TLC板には2種類の新しいスポットが観察される。これに対して、1,2-ドデカンジオールでは、ほとんどが1置換体に留まり、2置換体の生成は起こらな

い（或いは起こったとしても微量である）ため、TLC板上に観察される新しいスポットは1個となる。

1 mmol の塩化ベンゾイル（溶液Bを1本）を用いた場合には、2置換体が生成する「反応の終点」付近でTLCにより分析する必要がある。これに対して、2 mmol 以上の塩化ベンゾイル（2本以上の溶液B）を用いた場合には、反応の経過をこまめに観察し、1置換体の存在を確認する必要がある。

“1,12-ドデカンジオールでは、2個のヒドロキシル基の反応性が同じであると考えられる”と前述したが、無置換体と1置換体では反応溶媒に対する溶解性などに差があるので、厳密な意味では「反応性が同じ」ではない。