全国高校化学グランプリ 2003
二次選考問題

2003 年 8 月 23 日（土）
時間：13 時 ～ 16 時（180 分）

実験を安全に行うために

実験室では安全メガネおよび白衣を必ず着用すること。用いる試薬には有害なものもあるので、決してなめてみたりしないこと。使用した薬品の廃棄等、実験上の注意事項は、実験監督者の指示に従うこと。火やお湯を使う場合はやけどに注意すること。

注意事項

1. 実験時間は器具の片付けも含めて 2 時間（13 時～15 時）以内とし、各自 16 時までに結果を所定のレポート用紙を用い、レポートにして提出して下さい。持参した電卓および定規も必要なら使用して下さい。二次選考では、問題用紙以外の本などを参考にすることはできません。
2. 開始の合図とともに始めて下さい。
3. 実験中、実験監督者は実験操作、実験室でのマナーを監督しています。監督者の指示に従わない場合は、実験室から退去していただきます。この場合、二次選考の点数は 0 点となります。
4. 実験は各自で行って下さい。他の人の実験操作を参考にするのはやめましょう。
5. レポートは各自で 1 部提出します。記述内容、表現方法は各自工夫して書きましょう。
6. レポートの 1 ページ目には、上部の 2 本の太い罫線の間に受付番号と名前を書いて下さい。他のページ（表紙を含みます）には受付番号、名前は一切書かないで下さい。
7. レポートが完成したら、配付された表紙を一番上にのせ、指定された場所をホッチキスでとめて下さい。
8. 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などは、実験監督者に申し出て下さい。
9. 終了の合図があったらただちにレポートを提出し、実験監督者の指示を待って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催
日本化学会化学教育協議会
夢・化学-21 委員会

［実験テーマ］

次の試料が各自に用意されています。これらの試料を用いて実験を行い、問１～問３に答えなさい。

試料：　［溶液 A-1］、［溶液 A-2］、［溶液 A-X］、［溶液 A-Y］、［溶液 B］ｘ１０、
ＴＬＣの展開溶媒（ヘキサン：酢酸エチル＝５：１）

なお、実験を行うにあたり、次の器具が使用できます。

器具：　ＴＬＣ板（２０枚）、ガラスのキャピラリー（３０本）、試験管立て、
サンプル瓶（展開槽）、ピンセット、ＵＶランプ（共通）、雑巾、
実験用ティッシュペーパー（２人で１箱）

実験を行う時の注意：　ＵＶランプは直接眼で覗かないこと。
実験用の眼鏡を必ず着用すること。

有機合成化学反応を行うとき、反応の進行具合を分析する手法の一つにシリカゲルの薄層クロマトグラフィー（以後、ＴＬＣと略す）がある。

【方法】ＴＬＣでは、まず初めに、図１のようにシリカゲルを塗布したガラス板上の原点（図１の×の位置）に分析しようとする溶液（例えば反応溶液）をガラスのキャピラリーを用いてスポットする。溶媒を乾燥後、展開溶媒の入った展開槽（ここではサンプル瓶を使う）中に図２のように浸し（この時、サンプルをスポットした原点が展開溶媒の液面より上になるように注意すること）、展開溶媒が薄層板を上っていき、上端から５％ぐらいの位置まで上ったら、サンプル瓶から取り出し、乾かす。乾いたら、ＵＶランプで照らすと、各々の化合物が、その極性や分子の形・大きさなどに応じて、固有の位置に観察される。

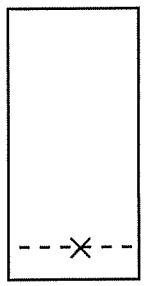


図１

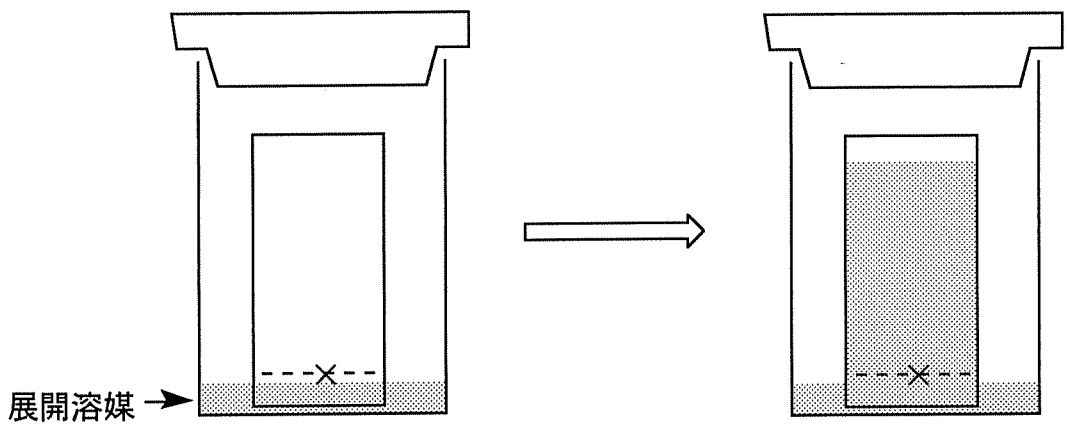


図２

【原理】ＴＬＣの原理は、〔化合物とシリカゲルの相互作用〕と〔化合物と展開溶媒の相互作用〕との相対的な強さの違いに基づいている。例えば、極性の小さい化合物と極性の大きい化合物では、極性の大きい化合物の方がシリカゲルとより強く相互作用する（逆に、極性の小さい化合物は展開溶媒とより強く相互作用する）ため、ＴＬＣ板上では、極性の大きい化合物はより低い位置に、極性の小さい化合物はより高い位置に現れる（図３）。

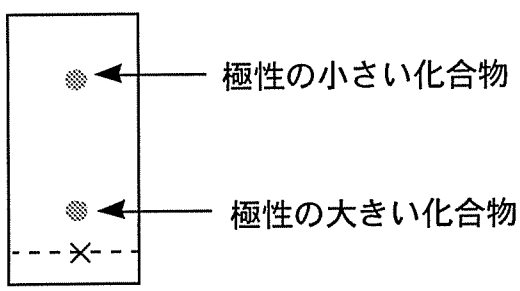
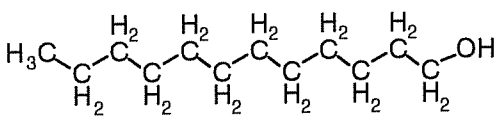
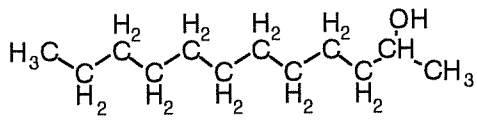


図３

【エステル化反応】ここでは、１－ドデカノールおよび２－ドデカノールをアルコール成分とし、安息香酸エステル（ベンゾイルエステル）を合成する。

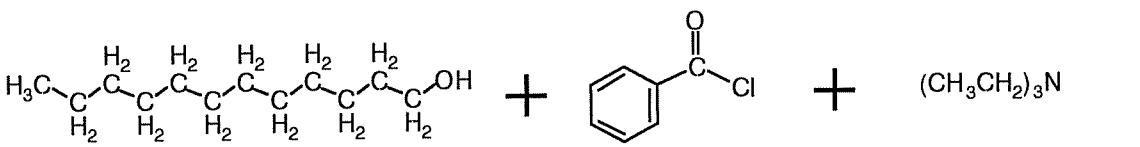


１－ドデカノール

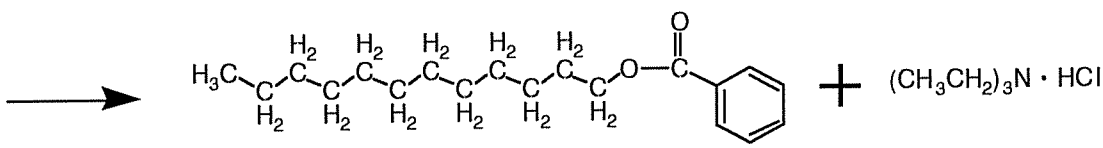


２－ドデカノール

上記２種類のドデカノールを、酢酸エチル（反応溶媒）に溶解し、トリエチルアミン（$(CH_3CH_2)_3N$）の存在下、塩化ベンゾイル（C_6H_5COCl）と反応させると、トリエチルアミンの塩酸塩（$(CH_3CH_2)_3N \cdot HCl$）が沈殿し、エステルが生成する。例えば、



１－ドデカノール　　塩化ベンゾイル



安息香酸ドデシル

【実験】

［溶液 A-1］、［溶液 A-2］、［溶液 B］は、以下に示すような溶液である。

［溶液 A-1］１－ドデカノール 1 mmol (0.18 g) とトリエチルアミン 1.1 mmol (0.11 g) を酢酸エチル（溶媒）に溶解して 2 ml とした溶液。

［溶液 A-2］２－ドデカノール 1 mmol (0.18 g) とトリエチルアミン 1.1 mmol (0.11 g) を酢酸エチル（溶媒）に溶解して 2 ml とした溶液。

［溶液 B］塩化ベンゾイル 1 mmol (0.14 g) を酢酸エチルに溶解して 0.5 ml とした溶液。

［溶液 B］ をＴＬＣ板上の原点にスポットし、展開溶媒で展開すると、ＵＶランプを用いて、図４のように、２つのスポットが観察される。上のスポットが塩化ベンゾイルのスポットで、下のスポットは塩化ベンゾイルから生成した無水安息香酸（試薬中の不純物）である。（各自で試してみても構わない。）

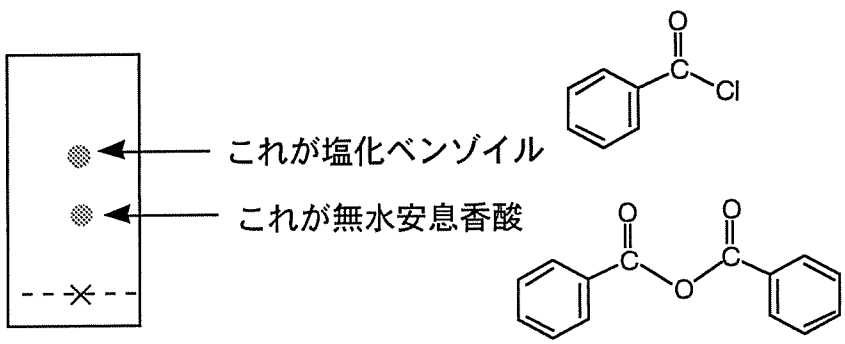


図４

（注意： 今回行うエステル化反応には無水安息香酸はほとんど関与しない。）

問１． ２本の試験管で、それぞれ［溶液 A-1］と［溶液 B］を混合、［溶液 A-2］と［溶液 B］を混合して、室温で約１０分間反応させ、ＴＬＣで観察せよ。反応直後のＴＬＣは図５のようになる。但し、１－ドデカノールと２－ドデカノールはＵＶ（紫外線）を吸収しないので、**ＵＶランプでは見えない。**

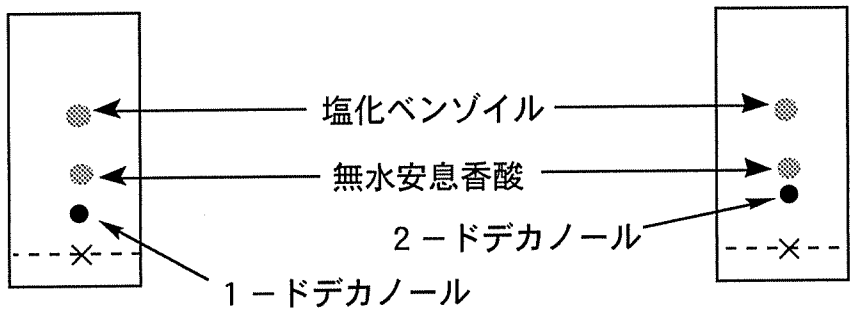


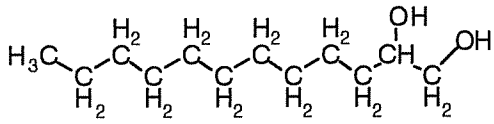
図５

原料（塩化ベンゾイルとその不純物である無水安息香酸）のスポット以外にＵＶランプで観察できるスポット（即ち生成物のスポット）が先に現れるのは、１－ドデカノールか或いは２－ドデカノールか？この実験のデータからレポートせよ。

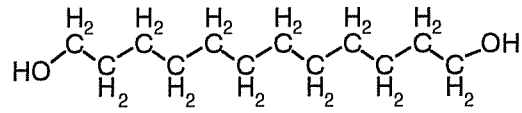
ヒント： アルコールがエステル化されると（分子の極性が小さくなって）ＴＬＣ上では、元のアルコールよりも上に観察される。しかも、生成物はベンゾイルエステルであるから、ＵＶ（紫外線）吸収があり、ＵＶランプで照らすと検知することができる。
また、ＵＶランプ照射下のＴＬＣ板で観察されるスポットに鉛筆でしるしを付けておくと、後にレポートに描くときに便利である。

問２．　問１で一方のアルコールの反応がもう一方のアルコールの反応よりも速い理由を考察せよ。

問３．　［溶液 A-X］と［溶液 A-Y］は、どちらかが 1,2－ドデカンジオール 1 mmol（0.20 g）とトリエチルアミン 2.2 mmol（0.22 g）を酢酸エチルに溶解して 4 ml とした溶液であり、もう一方が 1,12－ドデカンジオール 1 mmol（0.20 g）とトリエチルアミン 2.2 mmol（0.22 g）を酢酸エチルに溶解して 4 ml とした溶液である。



1,2－ドデカンジオール



1,12－ドデカンジオール

［溶液 A-X］と［溶液 A-Y］をそれぞれ［溶液 B］（適当と思われる本数を用いる）と室温で反応させ、その経過をＴＬＣで観察することにより、［溶液 A-X］と［溶液 A-Y］のどちらが 1,2－ドデカンジオールを含み、どちらが 1,12－ドデカンジオールを含んでいるのかを決定せよ。観察したＴＬＣの図を描き、決定理由も記せ。