

化学グランプリ 2018

二次選考

解答例と解説

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)

高等学校文化連盟全国自然科学専門部

筑波大学

茨城県

つくば市

後援

文部科学省

経済産業省

茨城県教育委員会

協賛

TDK(株)

協力

日本発明振興協会

※この冊子は暫定版です。今後、実際の解答内容などをもとに、加筆修正等が行われる可能性があります。最終版は gp.csj.jp にて公開します。

出題のねらい

今回の化学グランプリ二次選考では、有機分子である色素を題材に取り上げ、色や見え方、すなわち色素分子と光の相互作用を観察し、それがさまざまな要因で変化する様子を見る問題を設定した。色素といえば色をつけるものという認識しかないかもしれない。しかし、色素は、実際には非常に広い分野でさまざまな形で活用されている機能分子である。

色や見え方の変化はそれ自体化学的に興味深い現象であるが、それをさまざまな形で化学的に応用できる。もっとも身近な例としては、今年の一次問題にも含まれていた pH 指示薬が挙げられるだろう。二次選考では単に色が変わる色素ではなく、蛍光という興味深い挙動にも変化が現れる色素を用いることにした。テーマ 1 では蛍光という挙動が pH や濃度といった条件で表れたり表れなかったりすることを観察した。テーマ 2 ではコロイド粒子との相互作用による挙動の変化（その前段階として、難溶性塩コロイドの物理化学的・分析化学的取り扱いを含む）、そしてテーマ 3 では酸化還元による挙動の変化を観察した。色素の状態変化といってもさまざまな場合があり、おこる現象もさまざまであることを実感できたのではないだろうか。

出題としては、色素分子のさまざまな挙動をよく観察し、条件や補足情報等をもとに、何がおこったかを論理的に考えていくことを目指した。この中には、いくつもの要素が含まれている。

有機化学的要素：有機分子の構造から性質を予測する、など。

分析化学的要素：化学当量や測容器の扱い、など。

物理化学的要素：光化学、化学平衡論（酸解離、沈殿形成、酸化還元）、コロイド化学、電気化学など。

今回は分子構造と色の直接的な関係には踏み込んでいないが、これもまた化学する者にとっては重要であり興味深い問題である。そのような方面については、ぜひ各自調べてみてほしい。

テーマ 1. 色素溶液の色の pH および濃度依存性

[解答例]

問 1

瓶	サンプルの色	溶液の濁りや沈殿
(ア)	橙色（固体の色。溶液は薄橙色）	濁りなし、多くの橙色沈殿
(イ)	橙色	橙色の濁りあり、少量の橙色沈殿
(ウ)	橙色	なし
(エ)	薄橙色（オ, カに比べて若干薄い）	なし
(オ)	桃色がかった橙色	なし
(カ)	薄橙色	なし

問 2

瓶	紫 LED ライト照射前後におけるサンプルの色変化
(ア)	変化なし
(イ)	変化なし
(ウ)	黄緑色に変化
(エ)	変化なし
(オ)	黄色に変化
(カ)	黄緑色に変化

問 3

Q1	③ 蛍光
Q2	⑥ 中性
Q3	⑤ 酸性
Q4	⑥ 中性
Q5	⑧ 負

[解説]

エオシン Y という 1 種類の色素だけを用いているにも関わらず、濃度や pH によって室内光下での見え方や紫 LED を照射した際の様子が大きく異なることが実験でよくわかったと思う。問題文にもあるとおり、エオシン Y をはじめとするフルオレセイン系の色素は、溶液中の pH によって異なる構造で存在する。¹⁾ 具体的には、酸性条件では、図 1 に示すようにラクトン環をもつ「閉環体」の構造をとる。

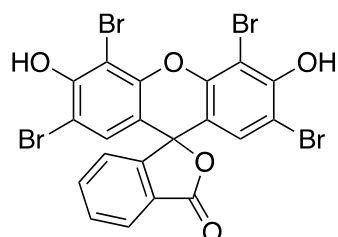


図 1 酸性溶液中におけるエオシン Y の「閉環体」の構造

一方で、中性から塩基性の条件では、図 2 に示すようにラクトン環が開いた「開環体」の構造をとる。

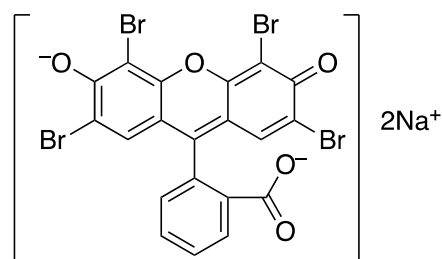


図 2 中性から塩基性の溶液中におけるエオシン Y の「開環体」の構造

エオシン Y はベンゼン環に直接結合した OH 基があるために弱い酸として働く。そのため、酸性溶液中ではプロトン化されて、電荷として中性の状態が存在する（弱酸の遊離）。電荷として中性の有機分子は、極性溶媒である水には溶けにくいために、高濃度の酸性溶液中ではエオシン Y の沈殿が生じる。

一方で、中性から塩基性の溶液中においては、OH 基および COOH 基のプロトンが引き抜かれ、エオシン Y は負電荷を帯びる。分子が電荷をもつため、極性溶媒である水に溶けやすくなり、高濃度においても溶解したままとなる。

また、紫色 LED を照射した際に (う)、(お)、(か)のサンプル管で観測される黄色や黄緑色の変化は蛍光に由来する (問題文の式(1)および式(3)に対応する過程))。蛍光の有無は、図 1 に示すエオシン Y の「閉環体」がほとんど蛍光を示さないのに対し、図 2 に示す「開環体」が蛍光を示すことに由来する。

なお、室内でも明るいところで見ると、(か)のサンプル管は、照明の光を吸収してエオシン Y から蛍光が発せられ、サンプルの透過光 (橙色) に蛍光の色 (黄緑色) が混ざって見える。また、濃度の異なる(い)と(お)のサンプル管を比較して、高濃度の(い)で蛍光が観測されないのは、固体状態や高濃度状態では近くにある周りの色素分子に励起エネルギーを受け渡す過程が起こりやすくなり蛍光が消光すること(問題文の式(4)に対応))、もしくは紫 LED が散乱されて効率的な励起がおこらないこと、などが関わっていると考えられる。

参考文献

- 1) 分光測光によるフルオレセイン及びスルホンフルオレセイン水溶液中の分子種の酸解離指数, 吸収スペクトル及び構造式の推定, 田村 善蔵, 森岡 朋子, 前田 昌子, 辻 章夫, 分析化学, 1994 年 43 巻 4 号 p. 339-346 (<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.43.339>)

テーマ 2. 塩化銀(I)の沈殿平衡と蛍光色素の挙動

ここではまず塩化銀(I)の沈殿平衡 (5) について調べた。この反応を考えるとときに重要な溶解度積 K_{sp} (式 (6)) は、この反応の平衡定数の意味をもつ。



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (6)$$

この反応を、酸塩基中和反応と比べてみよう。即座に次の式が頭に浮かぶであろう。



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{a2})$$

式 (a2) は反応 (a1) の平衡定数に相当し、水のイオン積とよばれる。

問 4 強酸/強塩基水溶液の混合の場合、溶解度積に相当する物理量は何か。

[解答例] 水のイオン積

問 5 強酸水溶液を強塩基水溶液で滴定する場合、溶液の pH と滴定量との関係を示すグラフの概略図をかきなさい。温度は 25 °C を想定し、当量点 (反応する化学種が、過不足なく混合されている点) を明示すること。

[解答例と解説] 解答例を図 3 に示す。ただし、当量点 (中和点) の pH がいつも 7 と考えてはいけない。この値は K_w の値から決まるものであり、 K_w も平衡定数である以上、温度に依存する。たとえば、60°C では pK_w は 13.0 程度なので、中和点は pH 6.5 程度である。

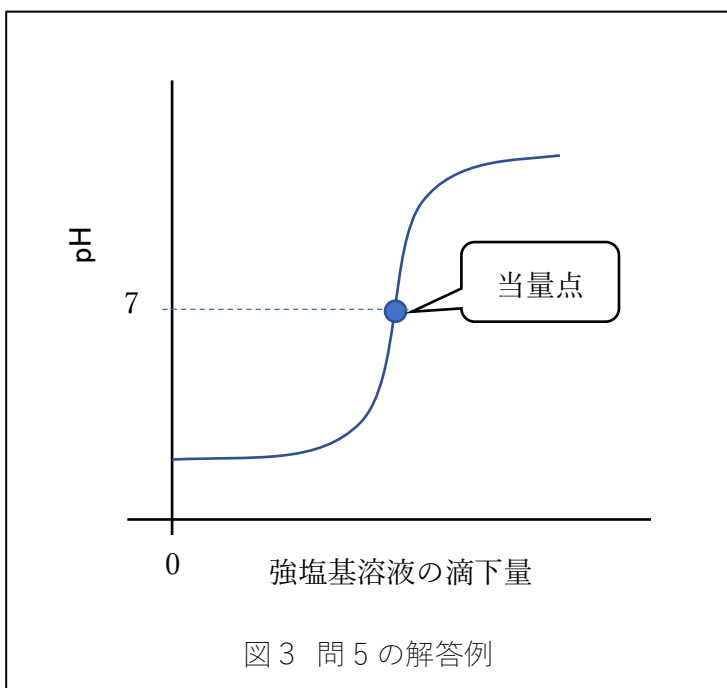


図 3 問 5 の解答例

問6 銀イオンと塩化物イオンの反応の場合の当量点において成立する、溶液中の銀イオン濃度、塩化物イオン濃度、溶解度積の関係式を示しなさい。ただし、式(6)の関係は、当量点であるかどうかに関わらず、塩化銀(I)の沈殿が存在する限り、常に成立している。

[解答例]

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}}$$

水溶液中の銀イオン濃度を測定する方法として、銀電位法がある。酸化還元半反応とそこに挿入された電極の電位の間で成立する関係式はネルンスト (Nernst) の式とよばれる。その基本的な原理は、2017年の化学グランプリ一次問題で取り上げられた。金属銀と銀イオンの間の半反応



に対しては、

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \log_e a_{\text{Ag}^+} \quad (8)$$

が成立する。ここで、 F はFaraday定数、 R は気体定数、 T は温度であり、 \log_e は自然対数を意味する。 $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$ は標準電極電位と呼ばれ、温度のみに依存する半反応に固有の定数である。

問7 上記の基準電極を用いた場合、25°Cでの E_{Ag} と $[\text{Ag}^+]$ の関係を具体的に示す式を書きなさい。ただし、銀イオン濃度は十分低いものとする。 $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ のときの E_{Ag} は何Vになると予想されるか。

[解答例]

$$E_{\text{Ag}} = 0.60 + 0.059 \log_{10} [\text{Ag}^+]$$

これに $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ を代入すれば $E_{\text{Ag}} = 0.60 - 0.059 \times 7 = 0.187$ となり、0.19 Vを示すと予想される。

この実験では銀/塩化銀電極と呼ばれるものを基準電極として用いた。これは金属銀の表面に塩化銀(I)を電気化学的に析出させたもので、比較的再現性の高い電位を示す安定な電極である。銀/塩化銀電極のもつ電位は、周囲の溶液環境によって変化するので、この溶液組成を一定に保つことが必要である。この実験では、塩化カリウムの飽和水溶液を用いた。電極電位を測定するためにこの銀/塩化銀電極を利用する場合、測定対象の様々な溶液に対応するために、測定対象の溶液と銀/塩化銀電極の周囲の溶液とを混合することなく接続する方法が必要である。本実験では 3 mol L^{-1} 程度の硝酸カリウム水溶液を寒天でゲル化した塩橋とよばれるものを利用した。今回の実験では、図4のような形で塩橋と電極等を一体化したものを使用し、このセット全体を基準電極とよんでいた。なお、現実には±数 mV 程度の変動や個体差は避けられないので、厳密な測定が必要な場合は校正作業を行って使用するが、今回はその点は無視した。

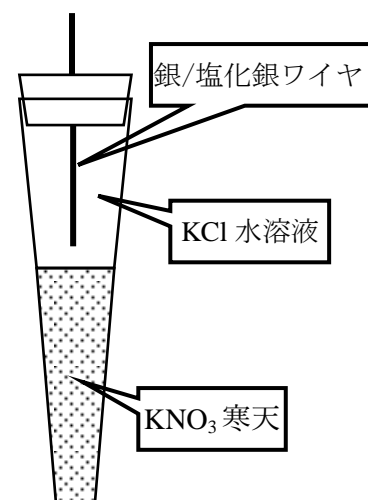


図4 塩橋付き基準電極

実験2-1 銀電位法による塩化銀(I)形成反応の観察

この実験は一定量の銀イオン溶液に対して異なる量の塩化ナトリウム水溶液を加えて様子を観察するもので、一種の滴定と考えてよい。一つの溶液を用いて電極電位を連続的に測定しながら行う滴定（電位差滴定）は、分析化学の現場ではごく一般的な方法である。ここでは実験2-2との関係でやや特殊な方法を用いているが、基本が滴定であることはポイントである。

操作において、共洗いや容器の水洗についてはよく考えてほしい（滴定という分析操作の基本）。厳密なことをいえば今回の実験法では容器の水洗後の水滴の残留は望ましくない。ただし、今回の実験精度ではこの残留は大きな影響を与えない。一つの容器に取った試料溶液に徐々に反応液を加えていく一般的な滴定では、試料容器に溶媒が残ることはまったく問題にならない。一方、滴下する測容器（一般的にはビュレットだが、今回はメスピペットを用いた）は、共洗いが必要である。

問8 塩化ナトリウム水溶液添加量と E_{Ag} の関係を表すグラフを解答欄のグラフ用紙に作製しなさい。

[解答例] 略

問9 問8で作製したグラフを用いて、硝酸銀(I)水溶液の正確な濃度を求めなさい。計算過程も示し、有効数字も測定データから適切に判断しなさい。ただし、Aのボトルの電位測定の結果からの直接計算は精度が低いことに注意しなさい（銀イオン濃度が十分に低いとはいえない）。

[解答例] 略

[解説]

問 8 のグラフは問 5 のグラフと同様の滴定曲線であることに気づけば、当量点をグラフから読み取れるだろう。すなわち、測定点を滑らかな曲線で結び、その曲線の傾きの絶対値が一番大きく、そこで曲線全体がほぼ点対称のようになるところが当量点である。数学的にはこのグラフ（滴定曲線）の変曲点である。この点を与える塩化ナトリウム水溶液の体積は、実際にピペットで入れた体積ではなく、グラフの内挿で読み取ることができる。そして、ここまでの Cl^- の添加物質と、容器中にあらかじめ取った Ag^+ の物質量が等しいということから、最初の硝酸銀(I)水溶液の濃度を算出することができる。この関係は次の式で表すことができる。精度としては 0.1 mmol L^{-1} の桁までは求めてほしい。

$$[\text{当量点になる NaCl 水溶液添加量 (内挿値)}] \times [\text{NaCl 濃度}] = [\text{AgNO}_3 \text{ 水溶液体積}] \times [\text{AgNO}_3 \text{ 濃度}]$$

(a3)

なお、A のボトルの電位を式 (7) で解析してはいけない。それは、この濃度では活量をモル濃度で近似するということが明確な誤差をもってしまうからである。この辺りは、pH 測定によって強酸や強塩基の濃度を正確に決めることができないのと事情は同じである。実は $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ というのは近似であり、正しくは $\text{pH} = -\log_{10}a_{\text{H}^+}$ である (a_{H^+} は水素イオンの活量) ため、水素イオンの濃度が高いときにはずれが無視できなくなる。この辺りは今年の一次問題の酸度関数というものにもつながってくる。一方、基準電極のもつ誤差は、この解析においては問題にならない。銀/塩化銀電極の電位のゆらぎは非常にゆっくりとおこるので、測定中の数分間の変動は完全に無視できる。当量点を判別できるのであれば、もし基準電極電位がずれていても、当量点になるための添加量はグラフから正確に読み出せる。

問 10 測定結果をもとに塩化銀(I)の溶解度積を求めなさい。計算過程も示しなさい。

[解説]

強酸/強塩基の中和滴定では、当量点での pH は水のイオン積の平方根を意味する。そして、銀イオンと塩化物イオンの場合は、問 6 で見たように当量点での銀イオン濃度が溶解度積の平方根になる。その銀イオン濃度は当量点における銀電極の電位、すなわち問 8 のグラフの当量点の電位から、問 7 の式と対数表を用いて銀イオン濃度を求めることができる（この場合の銀イオン濃度は十分に低いので、活量をモル濃度で近似してネルンストの式を使えると考え）。読み取りの誤差や基準電極の誤差、そしてここでは触れていない別の要因による誤差もあるので、今回の方法で厳密な値を求められるわけではないが、文献値である $1.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (25°C) に近い値が得られたであろうか。

問 1 1、問 1 2 （実験 2-2 の結果および総合考察）

[解説]

DC 希薄溶液の色が主にその蛍光に起因することは、紫 LED の照射によってよくわかったと思う。純水の W、硝酸銀(I) のみの A、塩化ナトリウムのみの N に DC を加えたときの様子から、 Ag^+ 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Cl^- といったイオンの共存は、蛍光挙動に大きく影響しないこともわかる。一方、 AgCl 沈殿が生成しているボトルを見ると、大きく二通りの見え方があることに気づいたであろう。塩化ナトリウムを過剰に加えている G や H では白色沈殿と、蛍光を示す DC がそのまま共存しているように見える。一方、塩化ナトリウム添加量が少ない、すなわち Ag^+ 過剰条件では、橙から桃色の成分が重なっているように見える。とくに当量点直前の D あたりでは、DC の蛍光はほとんど消光して見えなくなったはずである。この橙色は、DC に由来しているのだろうが、蛍光を示さずに、見かけの色も大きく異なるため、すくなくとも DC の状態には大きな変化があると考えざるを得ない。

ここでろ過を行った結果に着目しよう。蛍光+白色沈殿の状態に見える G をろ過すると、ろ液は（沈殿の混入による濁りはあるが）DC のみのものと同様の蛍光を示し、ろ紙上には白色の沈殿が残る。この沈殿は視認しにくい、ろ液の懸濁程度が大きく下がっていること、この状態でろ紙を放置する（あるいは紫 LED 光を少し長めに照射する）と、ろ取された沈殿が黒化してくる（塩化銀(I) の光分解）ことから、沈殿がろ紙上に存在することがわかる。ここに紫 LED 光を当てても蛍光は示さないことを併せて考えると、ろ紙上には DC は残っていないと考えられる。

一方、橙色に見えている D をろ過すると、ろ液はほとんど透明であり蛍光も示さない（または弱い）が、ろ紙上には橙色の沈殿が残る、そしてこの沈殿も蛍光を示さない。このことから、DC は蛍光を示さない形になってろ紙上に残っていることがわかる。

ここで塩化銀(I) 沈殿粒子の表面電荷状態を考える。問題文中の説明にもあるように、 Ag^+ 過剰の E では沈殿粒子表面は正帯電している。一方、DC は分子構造から見て、エオシン Y と同様、電離して陰イオンの状態で存在していると考えられる（テーマ 1 で用いた、非常によく似た基本構造をもつエオシン Y が、強酸性条件では蛍光を示さなかったことを思い出してほしい）。すると、正荷電の沈殿表面が負荷電の DC を静電的に吸着することが考えられる。一方、 Cl^- 過剰の G では沈殿粒子が負荷電をもち、それゆえ、DC を吸着しない。C または H にさらに塩化ナトリウムや硝酸銀(I) を添加したときの挙動もこの考えを支持している。すなわち、溶液環境の変化による沈殿の帯電状態

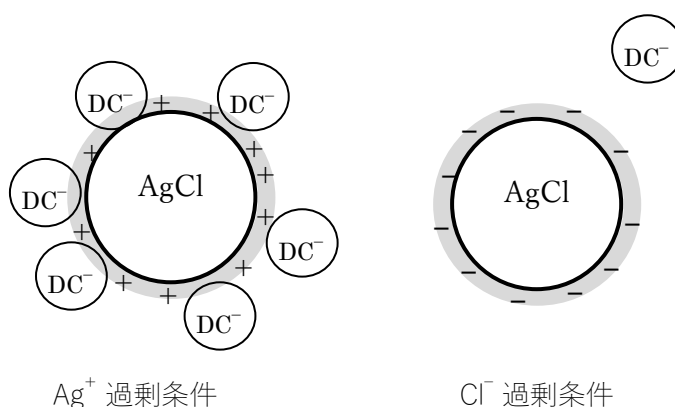


図 5 塩化銀(I)粒子の帯電状態と吸着状態のモデル

の変化に対応し、DC の見え方が可逆的に変化することは、吸着が静電的に起こる可逆的なものであることを意味している。

この現象は、塩化銀(I) 生成の当量点を目視で知る方法としてよく知られている。すなわち、塩化物イオンを含む中性溶液に DC を加え、硝酸銀(I) 水溶液を滴下していくと、最初は塩化銀(I) 沈殿が生成するものの Cl^- が過剰であるため負帯電の状態であり、DC の吸着がおこらない。しかし当量点を過ぎて Ag^+ 過剰になると吸着がおこり、沈殿の変色が見られる。ここを終点とすれば、電位差測定を行わなくても当量点を知ることができ、塩化物イオンまたは銀イオンの濃度を決定できる。このような滴定はファヤンス (Fajans) 法とよばれる。ビュレットを用いた本格的な滴定ほどの精度は出ないが、簡易水質分析キットにもこの原理を利用しているものがある (2013 年の二次問題で使用)。DC ほど大きくはないが、このような色と蛍光挙動の変化はエオシン Y でもおこり、やはり滴定に利用できる。

DC が吸着状態で蛍光を示さなくなる理由は簡単ではない。しかし、比較試料として配布した固体の DC は、通常光下の観察でも、紫 LED 光を当てても、蛍光を発しているようには見えず、(細か

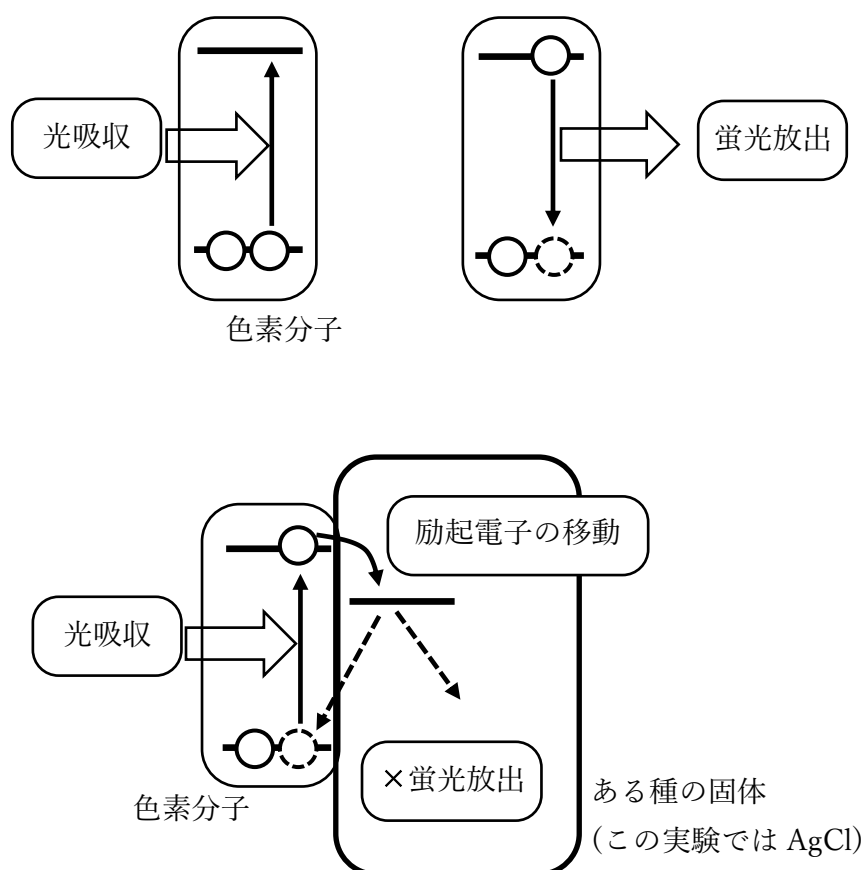


図6 光吸収による励起と緩和. 上, 遊離色素分子からの蛍光放出による緩和.
下, 吸着色素からの固体吸着媒への電子移動による緩和.

い粉であるために光散乱によって白っぽく見えてはいるが) 橙色に近く、D の色に近い。これは DC 分子が吸収したエネルギーが蛍光ではなく、周囲の何か —DC 結晶の場合は周囲の DC 分子、そして吸着している場合は塩化銀(I) 結晶— に (何らかの形で) エネルギーを渡していることにほかならない。塩化銀(I) に吸着した場合は、おそらく色素の励起電子が塩化銀(I) に移動するという形で消光がおこっている (図 6)。なお、このような固体表面に吸着した色素分子が光を吸収し、発生した励起電子が固体側に移動する現象は、銀塩カラー写真の基本原理のひとつであると同時に、近年注目を集めている色素増感型太陽電池の基本原理でもある。銀塩写真といっても、すでにピンとこない人も多いかもしれないが、フジフィルムの「チェキ」や「写ルンです」は、色素が吸着したハロゲン化銀粒子を感光材料として用いている。写真店でプリントしてもらう写真も、銀塩写真が多く使われている。また、塩化銀(I) の沈殿が時間とともに黒化してくる現象は、銀塩写真の根本原理ともいえる。興味のあるものはぜひ調べてみてほしい。

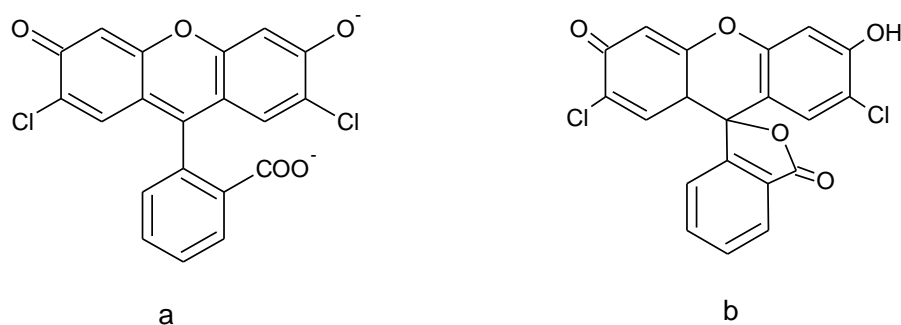


図 8 2',7'-ジクロロフルオレセインの構造. a, 中性水溶液中の電離構造. b, 固体結晶状態.

なお、DC の構造は問題文の図 3 は実は正しくない。中性の水溶液中では、DC は図 8a のような電離構造を取る。しかし、比較観察用に配布した固体結晶の状態や強酸性水溶液中では問題文図 3 のような単純に水素イオンがついた形の分子体ではなく、テーマ 1 のエオシン Y と同様、図 8b のようなラクトン構造をもった形になる (この冊子の図 1 も参照)。このような構造を、解離体の構造から推測するのは (高校生の知識や推理力では) 困難であるので、問題文ではあえてあのような描き方をした。テーマ 1 と共通するが、重要なのは、非解離状態と解離状態では色や蛍光といった光学特性が異なることに気づくことができるか、そして、その状態変化がどのような条件でおこるか、である。

このような解離による色変化でもっとも身近な例は酸塩基指示薬 (pH 指示薬) であろう。フェノールフタレインも BTB も解離状態によって光学特性が異なることを利用して、pH のチェックや中和滴定の終点検出に利用している。今年の一次問題の大問 1 で取り扱っているので、関連づけて考えてほしい。また分子構造との関連も考えて (あるいは調べて) みてほしい。

テーマ 3. レサズリンとグルコースの反応

ここでは、色素の化学反応によって、蛍光色の呈色と消色を繰り返し起こすことができる物質をとりあげた。観察結果と化学構造式から反応式を導くことで、化学実験における観察の大切さを実感してもらいたい。本実験のレゾルフィンとジヒドロレゾルフィンの繰り返し反応は、vanishing valentine experiment と呼ばれ、蛍光ピンク色の呈色と消色で物質の酸化と還元を観察できる。同様のコンセプトで、より広く知られているメチレンブルーを用いた実験は、blue bottle experiment と呼ばれ、青色と無色透明の繰り返しを観察することができる。

問 1 3

- (1) 操作 3-1-4) の攪拌を停止して、3-1-5) で放置を始めてからの溶液の色変化と蛍光の様子を、経過時間とともに記述しなさい。

[解説]

はじめに溶液の色は青から紫色、ピンク色に変化する。紫 LED を照射したとき、ピンク色の溶液が橙色の蛍光を示すことから、ピンク色の物質がレゾルフィンであることがわかる。観察初期に見られる青から紫への変化は、青色のレサズリンと蛍光ピンク色のレゾルフィンが混在するためである。さらに時間が経過すると溶液は無色透明に変化し、紫 LED を照射しても蛍光も示さなくなる。ジヒドロレゾルフィンは、無色の蛍光を示さない物質であることがわかる。

- (2) 空欄 **Q6**、**Q7** に適切な語句を入れなさい。

[解答例] Q6: 還元、Q7: 酸化

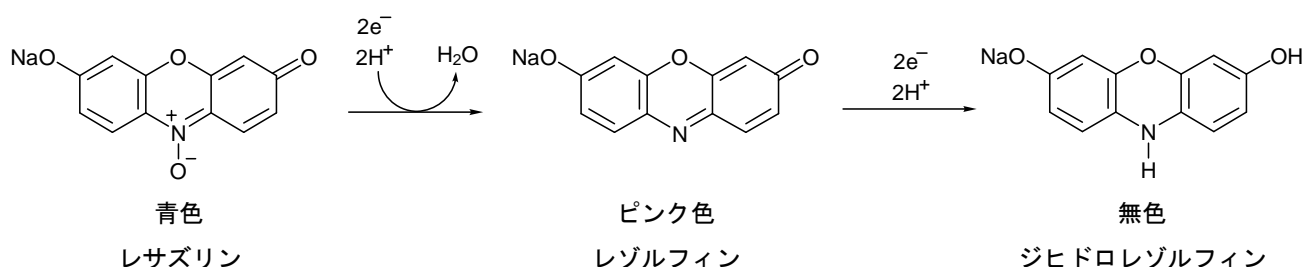
- (3) レサズリン、レゾルフィン、ジヒドロレゾルフィンの化学構造を 1～3 からそれぞれ選びなさい。

[解答例] レサズリン: 1, レゾルフィン: 2, ジヒドロレサズリン: 3

構造式 1, 2, 3 を比較すると、2 は 1 から酸素原子が脱離した物質、3 は 2 に水素原子が結合してできた物質である。したがって、1 が還元されて 2、2 が還元されて 3 に変化していくことがわかる。

[解説]

構造式から、この色素の反応は二電子還元であることが推測できる。実験 3-1 で観察した変化は、レサズリンが下図のように変化したと考えられる。



問 1 4

- (1) 実験結果をまとめ、無色透明の溶液が攪拌や振り混ぜで色変化を起こす理由を考え、解答欄に記述しなさい。

[解説]

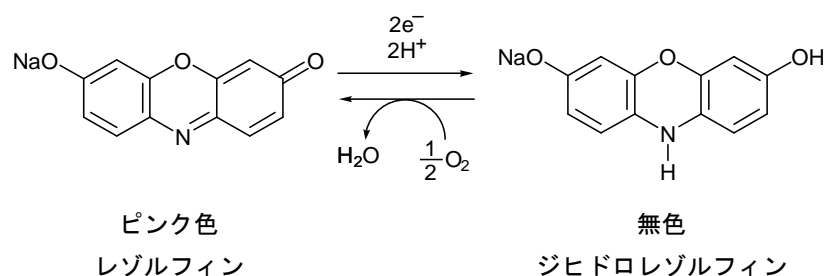
溶液は、より激しく攪拌されたほうが濃いピンク色になり、消色にかかる時間は長くなる。窒素雰囲気下で攪拌した場合、薄いピンク色になり、消色にかかる時間も短い。容器中に再び大気を取り込んだ後は、窒素置換前と同じくらいの濃さの色、消色時間を示す。などの観察結果から、ジヒドロレゾルフィンは、大気中の酸素によって酸化され、レゾルフィンが再生すると推定できる。また、レゾルフィンからレサズリンへの酸化は、酸素では起こらず、より強い酸化剤が必要であることもわかる。

溶液を振り混ぜると、空気中の酸素が溶液中に溶け、この溶存酸素がジヒドロレゾルフィンを酸化し、レゾルフィンを再生する。しばらく放置してもピンク色は一定を保つ。これは、レゾルフィンがグルコースで還元されても、溶液中に残っている溶存酸素によってレゾルフィンが再生されているためである。溶液中の溶存酸素がなくなることで、無色透明に変化しはじめる。

- (2) 振り混ぜと放置した時の色変化をそれぞれ化学反応式で表し、一つの化学反応式にまとめなさい。反応式中には物質名を用いてもよい。

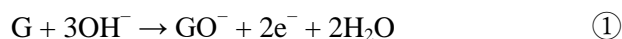
[解説]

実験 3-2 の結果から、溶液の振り混ぜと放置は、下図のような酸化と還元反応である。



はじめに、グルコースの酸化（問題本文の図6）とレゾルフィンの還元の半反応式を組み合わせ、レゾルフィンがグルコースによって還元される消色反応の反応式③を導く。

グルコース（G）の酸化によるグルコン酸イオン（GO⁻）の生成は、



レゾルフィン(R)の還元によるジヒドロレゾルフィン(HR)の生成は、



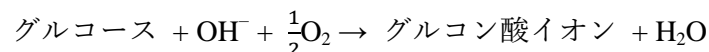
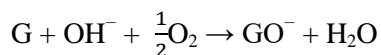
グルコースによるレゾルフィンの還元は、①と②より、



つぎに、ジヒドロレゾルフィンの酸化は、

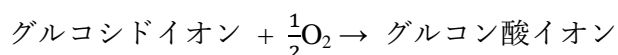


③と④の反応が同じ回数起こったとき、



で表すことができる。

また、グルコースの代わりにグルコシドイオンを用いて組み立てると、



これは解答の一例であり、実際には別の副生成物や副反応も含まれると考えられる。ここでは、化学構造式から色素の反応は二電子酸化、還元であることを推測し、二電子酸化されるグルコースとの反応式に導くこと、そして、色素の酸化と還元をまとめることで、最終的にはグルコースの酸化反応となることに注目してもらいたい。

溶液の振り混ぜと放置を何度繰り返しても、レゾルフィンとジヒドロレゾルフィンの総量は変わらない。この色素分子はグルコースの空気酸化の触媒として働いている。色素を用いた有機物の酸化反応は、グルコース以外でも試みられている。グルコースの代わりにベンゾインを用いてベンジルを得ることもできる。このように温和な条件で働く有機触媒は、金属イオンを使った触媒よりも環境に対する負荷が低く、安価な触媒として期待されている。

問 1 5

[解説]

ピンク色の状態を長く保つためには、還元反応を起こりにくくする必要がある。アルカリ水溶液中のグルコースは、水酸化物イオンを消費して自らは酸化される。そのため、溶液の pH を低下させると、グルコースの還元能は低下する。実験 3 - 1 では、NaOH 水溶液を加えるとすぐに還元反応が進んだことから、水酸化物イオン濃度が還元に重要であることがわかる。また、温度を下げることで透明になるまでの時間を長くすることができる。

問 1 6

[解説]

実験 3 - 1、3 - 2 においても、液面の一部は透明にならず赤色が残っている状態を観察できたと思う。これは、液面では酸素が大気中から供給されるためである。シャーレのような広い皿に溶液を薄く広げると、液面でグルコン酸イオンの濃度が高くなる。溶液量に対して液面が広いので、液面と底ではグルコン酸イオンの濃度差が大きくなり、対流によって濃度分布ができる。濃い場所ではグルコース濃度は薄く、還元反応が起こらなくなる。まだら模様の赤い部分がグルコン酸イオンの濃い部分と推定できる。

(解答例・解説は以上です)