

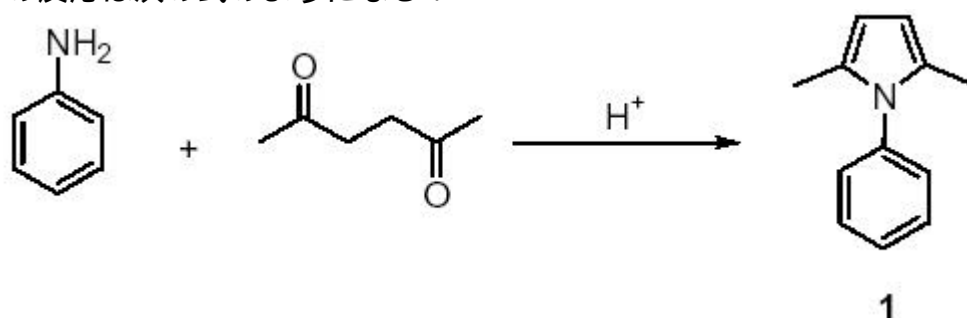
### 問題 33 : 2,5-ジメチル-1-フェニルピロールの合成

#### A イントロダクション

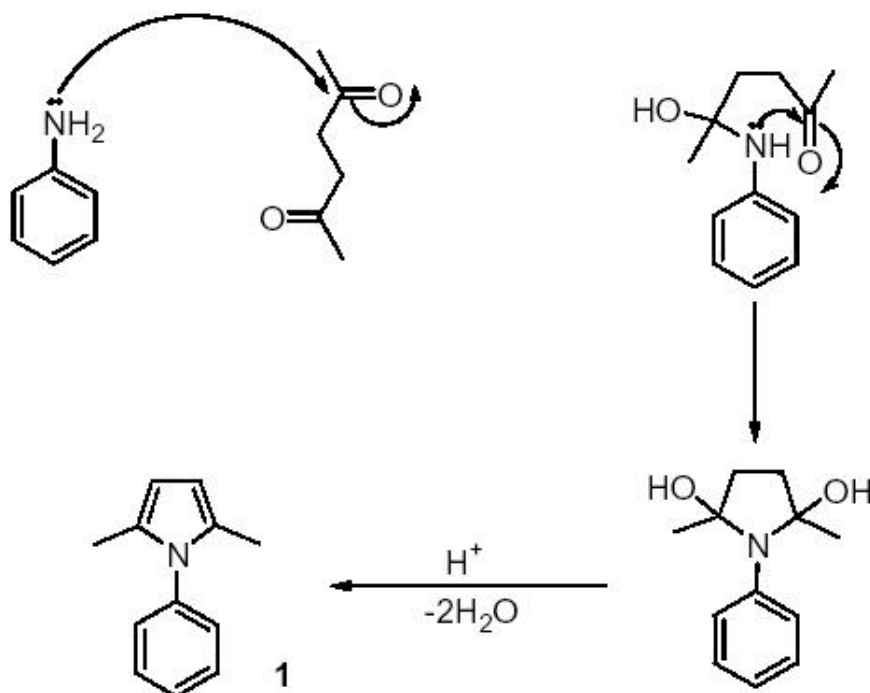
含窒素ヘテロ環化合物を合成する環化反応は数多く有るだろうが、パール・クノール合成と呼ばれる反応は最も有効な方法のひとつだろう。この反応では、1,4-ジカルボニル化合物をアンモニアまたは一級アミンと加熱してピロールへと導く。アニリンと2,5-ヘキサンジオンの縮合反応により2,5-ジメチル-1-フェニルピロールを合成する方法はその一例であり、3時間程度の学部生の学生実験などでも簡単におこなうことができる。

#### B 反応とメカニズム

この反応は次の式のようになる：



第一段階ではアニリンのアミノ基が2,5-ヘキサンジオンのカルボニル基のひとつを攻撃する。その後、分子内で2回目の求核的反応をすることにより環化が起こる。最後に、環状化合物を酸処理することにより脱水反応が起こり芳香族化合物となる。この予想される反応機構をまとめるとスキーム1のようになる。



スキーム1 2,5-ジメチル-1-フェニルピロール合成の考えられる反応機構

### C 用いる薬品リスト

・メタノール ・アニリン ・2,5-ヘキサンジオン ・濃塩酸 ・0.5 M 塩酸

### D 実験器具のリスト

・25 mL の丸底フラスコ 1 個，・冷却器 1 個，・マイクロシリンジ 3 個，  
・10 mL のコニカルビーカー，・5 mL のメスシリンダー 1 個，パスツールピ  
ペット 5 本，・素焼きのガラス漏斗 1 個，・キャピラリー（毛細）ガラス  
管 10 本，・TLC プレート 5 個，・展開層 1 個，エッペンドルフ管（サ  
ンプル管のこと） 3 個，・試験管（直径 1cm，10cm 長） 2 本，100 mL のビ  
ーカー（砂浴として加熱用プレート上に設置） 1 個，・氷，・紫外線ランプ  
（254 nm），展開液（酢酸エチル - ヘキサン 1 : 3），天秤

### E 実験操作

#### 2,5-ジメチル-1-フェニルピロールの合成

還流冷却器を取り付けた丸底フラスコに 186 mg (2.0 mmol) のアニリン，228 mg  
(2.0 mmol) の 2,5-ヘキサンジオン，0.5 mL のメタノール，1 滴の濃塩酸を加え  
る．混合物を 15 分間加熱還流してから，フラスコを氷浴に入れて冷却し 5.0  
mL の 0.5 M 塩酸を加える．

生成した結晶を吸引ろ過し，1 mL の 9:1 メタノール/水 混合液から再結晶す  
る．再結晶により単離した生成物を，同じメタノール/水 混合液で洗い，ろ紙  
に押し付けて乾燥させる．さらに乾燥させるために固体を別のろ紙に移して同  
様の操作をおこなう．つぎに乾燥させた生成物を，あらかじめ重量をはかって  
おいたエッペンドルフ管に入れる．このサンプル管を閉じてから重さを計る．  
少量（約 3-5 mg）の生成物を取り，別のエッペンドルフ管に入れ 5 滴くらい  
のアセトンに溶解する．キャピラリー管を利用してこの溶液を TLC プレート上  
に滴下する．同じような要領で原料（アニリン）の溶液も調製しておき，生成物  
の TLC プレート上のとなりに参照としてスポットする．TLC プレートを酢酸  
エチル - ヘキサン 1 : 3 の展開液を用いて展開する．展開が終了したら TLC  
プレートに紫外線ランプをあて，プレート上にあらわれた点を鉛筆を用いて記  
録する．残りの生成物が入ったサンプル管に生成物の名前を書いたラベルを貼  
り，試験（監督）官に提出する．

### 問題

a 次のデータを記録せよ

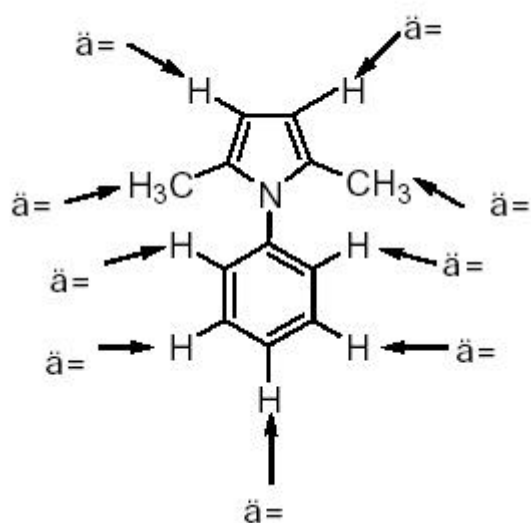
- I 生成物の重量
- II 理論的な収量を計算した値
- III 生成物の収率（%）
- IV 生成物の融点

b TLC（薄層クロマト）プレートのスケッチを描け

c 生成物の  $R_f$  値を計算せよ

d 生成物の  $^1\text{H NMR}$  を測定した結果は次のようになる．  
= 2.04 (s, 6 H), 5.91 (s, 2 H), 7.22 (m, 2 H), 7.44 (m, 3 H)

下の構造式に矢印で示してある水素原子の  $\delta$  の値を書け

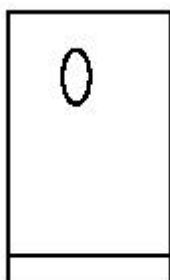


[ 訳者註：図中の  $\delta$  は， $\delta$  と読み替える ]

解答

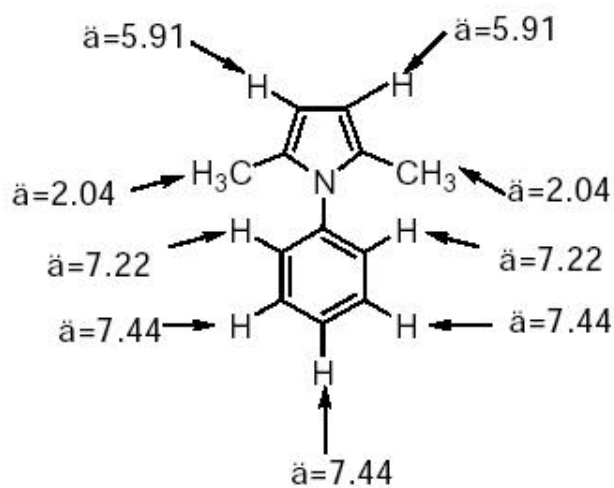
a I; 178 mg, II; 342 mg, III; 52%, IV; 48 °C (文献値：50-51 °C)

b スケッチ



c 0.85

d 図参照



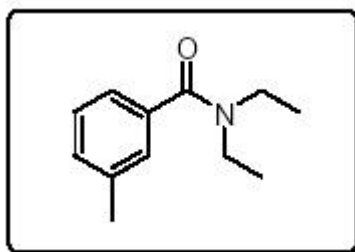
## 問題 34： 防虫剤 DEET の合成

### A. はじめに

DEET は N,N-ジエチル-m-トルアミドの一般名で，人の肌に直接使用できることで登録を受けた多目的な防虫剤であり，防虫の目的で人の体に直接適用されるという意味で，ユニークな殺虫剤である．DEET は，蚊やアブなどに対して有効な数少ない製品の一つとして認められたので，1957 年に米国で一般公衆用として登録された．DEET を含むおよそ 230 製品が，現在環境保護局（Environmental Protection Agency）に登録されており，70 社によって製造されている．毎年，米国人口の 3 分の 1 が DEET を使用していると予測されている．

### B. DEET の特徴

- ・化学構造を下に示す．

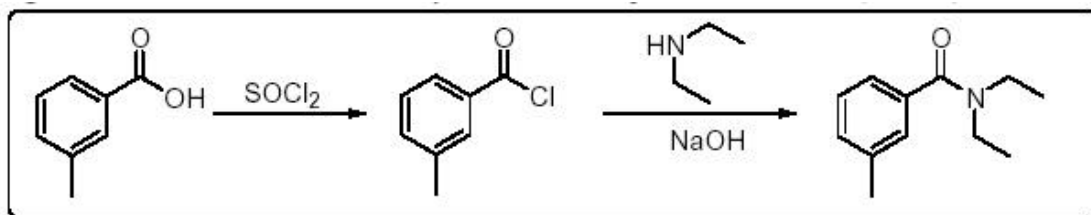


- ・いくつかの物理的な性質を下の表に示す．

密度 (25 )	0.996
水溶性	実質的に不溶
他の溶媒に対する溶解性	エタノール，エーテル，クロロホルム，ベンゼンに可溶
沸点 (1 Torr)	111
蒸気圧 (160 )	19 Torr
臭い	無臭
色	無色

### C. DEET の合成

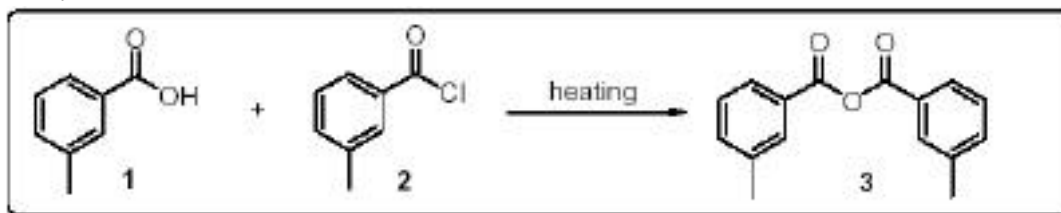
DEET は，m-メチル安息香酸（m-トルイル酸）を出発として合成することができる．まず，m-トルイル酸を相当する酸塩化物に変換する．次に，この活性な塩化物を塩基（NaOH）の存在下でジエチルアミンと反応させ，望むアミドを合成する．



塩化チオニルを用いる活性化の段階は、二通りの方法で行うことができる。

- m-トルイル酸を塩化チオニル ( $\text{SOCl}_2$ ) と加熱する、あるいは、
- m-トルイル酸を室温で、触媒量のピリジンの存在下で  $\text{SOCl}_2$  と反応させる。

触媒量のピリジンをを用いる m-トルイル酸の活性化は、加熱する活性化法に比べて、最終生成物の収率や純度に関して優れている。加熱による活性化では、酸無水物の生成を経て反応が進行するため、目的物の他に副生成物も得られてしまう。



#### D. 実験

- E. m-トルイル酸 (0.5 g, 3.7 mmol), 乾燥エーテル (0.2 cm<sup>3</sup>), ピリジン (2 滴), 99.5%  $\text{SOCl}_2$  (0.55 cm<sup>3</sup>, 7.6 mmol) をゆるく栓をした 5-cm<sup>3</sup> 丸底フラスコ中室温で 8 分間攪拌する。反応は、ドラフトの中で行なうか、または、遊離した HCl ガスをアスピレーターに導くようにする。過剰の  $\text{SOCl}_2$  は室温にてウォーターアスピレーター (25 mmHg) で減圧留去した。この反応溶液をジエチルアミン (1.3 cm<sup>3</sup>, 12 mmol) の 10% NaOH (5 cm<sup>3</sup>) 混合液に 0 でピペットによって加えた。1 分間攪拌したのち、その溶液を 15-cm<sup>3</sup> のエーテルで 2 回抽出した。エーテル層を  $\text{MgSO}_4$  (または  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 上で乾燥後濾過し、さらに、微量の水とピリジンを共沸により除去するために 1 cm<sup>3</sup> のトルエンを加えた。溶媒をフラッシュエバポレーターで完全に留去すると DEET が丸底フラスコに透明な油状物質として残る。

#### 問題

- 次のデータを記録せよ。
  - あなたの生成物の重量
  - 計算による理論収量
  - 理論収量に対するあなたの生成物の収率 (%)
- m-トルイル酸を加熱して活性化している間に生じる酸無水物 3 は収率の低下を引き起こす。それはなぜか、正しいと思うものにチェックを付けなさい。
  - その酸無水物はジエチルアミンと反応しないから
  - その酸無水物はジエチルアミンと反応し目的物を生成するが、同時にある副生成物も生じるから
  - その酸無水物はジエチルアミンと即座に反応するが、その対称性のために、50%の目的生成物と 50%の原料である m-トルイル酸を生じるから
- もし m-トルイル酸の加熱による活性化段階で生じた酸無水物 3 を赤外 (IR) 分光分析法によって同定すると、次の特徴的な IR-吸収が見られるはずである (該当するもの全てにチェックを付けなさい)。

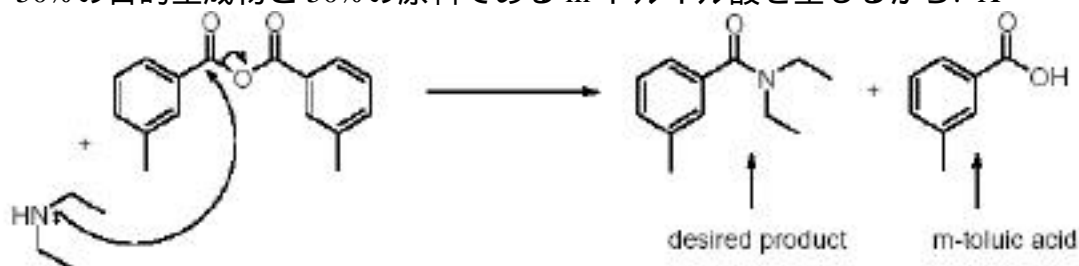
- I. 約  $3065\text{ cm}^{-1}$  の芳香族 C-H 伸縮
- II. 約  $2987\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  の脂肪族 C-H 伸縮
- III. 約  $1763\text{ cm}^{-1}$  と  $1720\text{ cm}^{-1}$  の共役酸無水物の対称および非対称な C=O 伸縮

### レポート

a. 次のデータを記録せよ .

IV. あなたの生成物の重量	0.68 g
V. 計算による理論収量	0.70 g
VI. 理論収量に対するあなたの生成物の収率	97%

- b. m-トルイル酸を加熱して活性化している間に生じる酸無水物 3 は収率の低下を引き起こす . それはなぜか , 正しいと思うものにチェックを付けなさい .
- その酸無水物はジエチルアミンと反応しないから:
  - その酸無水物はジエチルアミンと反応し目的物を生成するが , 同時にある副生成物も生じるから:
  - その酸無水物はジエチルアミンと即座に反応するが , その対称性のために , 50%の目的生成物と 50%の原料である m-トルイル酸を生じるから: X



- c.  $1763\text{ cm}^{-1}$  と  $1720\text{ cm}^{-1}$  の二つの強い IR 吸収帯は共役酸無水物の対称および非対称な C=O 伸縮に特徴的なものである .

## 問題 35： ペプチドの固相合成

### A．背景と解説

ペプチドの固相合成法(SPPS)は，米国・ロックフェラー大学の R. B. Merrifield により発明された合成法である（彼はこの研究業績により，1984 年度のノーベル化学賞を受賞した）．これは，不溶なポリマー樹脂担体に， $\alpha$ -アミノ酸や，側鎖が保護された  $\alpha$ -アミノ酸を，次々に結合させていく方法である．ポリマー樹脂担体の中で，K. Barlos により開発された塩化 2-クロロトリチル樹脂担体は，酸に不安定なために，弱酸性にするだけで切断される特徴と，その分子構造が立体的にかさ高いことを活かして，多くの固相合成法に用いられてきた．一方，塩基に不安定な Fmoc-保護基は，アミノ酸の  $\alpha$  位のアミノ基の保護基として利用されている．塩基性条件下で Fmoc-保護基を除いて再生されたアミノ基は， $\alpha$ -アミノ基が保護された別のアミノ酸と縮合剤を用いて結合させたり，あるいは  $\alpha$ -アミノ基が保護された活性アミノ酸エステルと縮合させて，新たなアミド結合を作り出す．生成したペプチド（アミノ酸分子の縮合生成物）は，C 末端でポリマー樹脂担体に結合されているので，樹脂部分を切り離すと，目的のペプチド鎖（C 末端はカルボキシ基）が得られる．樹脂担体からペプチド鎖を切り離す際に，側鎖に付いている保護基も，同時にとり除かれることが多い．

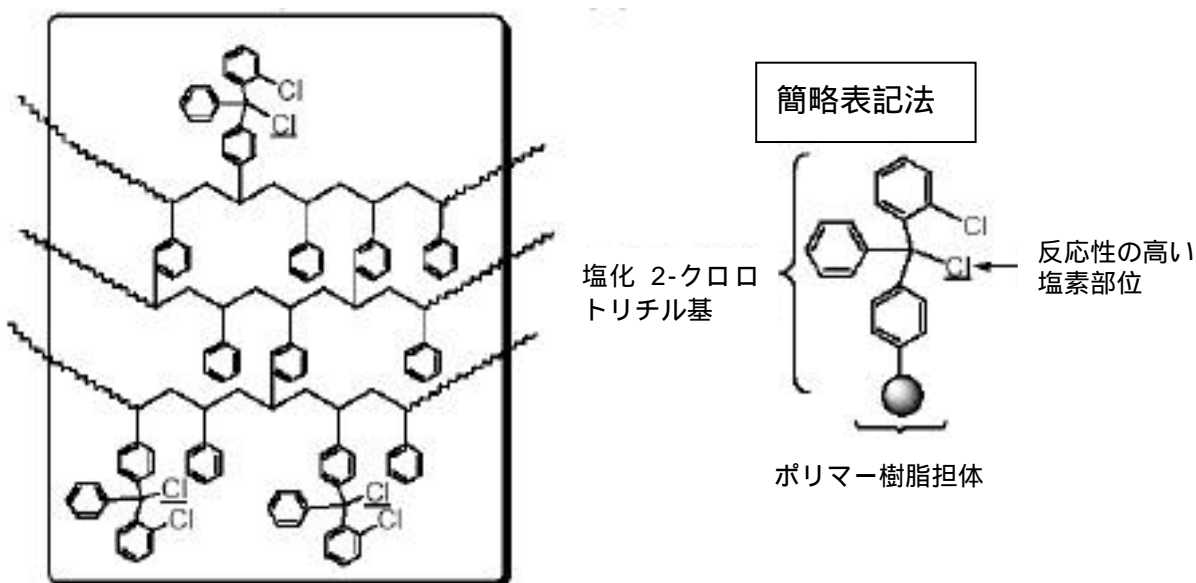


図 1．塩化 2-クロロトリチル基は，1%のジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレン樹脂に結合している．

### B．固相合成法によるジペプチド化合物 ( $\text{H}_2\text{N-Ser-Ala-OH}$ ) の合成

塩化 2-クロロトリチル樹脂を担体として用い，アミノ酸の  $\alpha$ -アミノ基を Fmoc 基で保護する手法を用いて，ジペプチド  $\text{H}_2\text{N-Ser-Ala-OH}$  を固相合成法でつくる．図 2 a,b に反応式を示す．



図 2 a . ジペプチド H<sub>2</sub>N-Ser-Ala-OH の合成反応式 (ステップ 1)

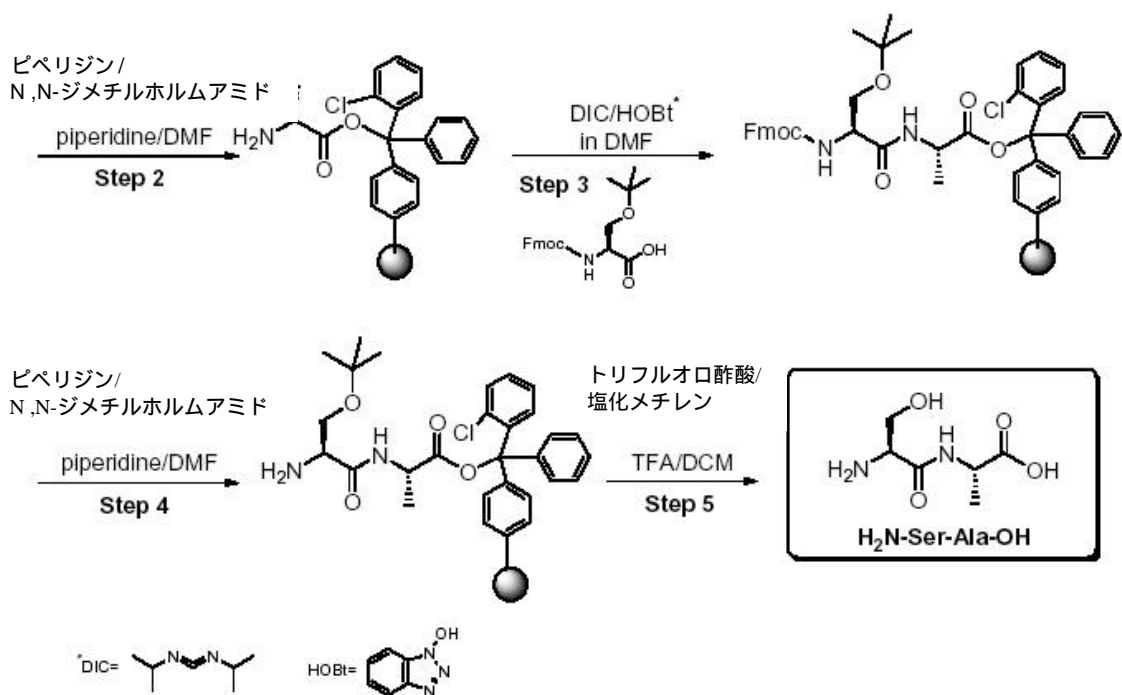


図 2 b . ジペプチド H<sub>2</sub>N-Ser-Ala-OH の合成反応式 (ステップ 2 ~ 5)

### C . ステップ 1 の反応の確認法

ステップ 1 の反応の進行具合を次のようにして調べる .

- 1 . 紫外スペクトル(UV)用セルを用意する .
- 2 . Fmoc-Ala が化学結合したポリマー樹脂を乾燥し , 2 mg はかり取り , UV セルに入れる . ピペリジン を 20 容量% 溶かした N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を調製し , 3 cm<sup>3</sup> を UV セルに加える .
- 3 . パスツールピペットを使って , 2-3 分間ポリマー樹脂をかき混ぜる .
- 4 . UV セルを紫外分光器にセットし , 290nm の波長での吸光度(A<sub>sample</sub>)の値を読む .
- 5 . もうひとつ UV セルを用意し , 20 容量% ピペリジン-DMF 溶液を 3 cm<sup>3</sup> に入れて , 290nm の波長の吸光度(A<sub>blank</sub>)の値を読む .



6. ステップ1の反応の進行度は、以下の計算式で求められる。

$$\text{Fmoc-Ala の結合量} = n / m = (A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}) / 1.75 m$$

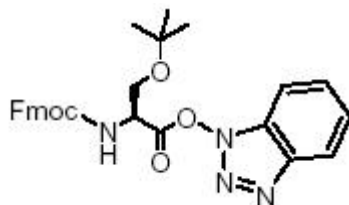
ただし、n はポリマー樹脂担体に結合をつくったアラニン(Ala)の mmol 数、m はポリマー樹脂担体の重量(g)である。

#### D. 実験操作

ステップ1：N,N-ジイソピルエチルアミン 139  $\mu\text{l}$  (0.8mmol)を加えることで、Fmoc 基で  $\alpha$ -アミノ基を保護したアラニン(Fmoc-Ala-OH) 62mg (0.2 mmol)を乾燥塩化メチレン(2  $\text{cm}^3$ )中に溶かし込む。塩化 2-クロロトリチル樹脂担体 (0.2 mmol 相当) をガラス容器 (ペプチド固相合成用グラスフィルター) に入れ、塩化メチレン 1  $\text{cm}^3$  を加える。これに、上の Fmoc-アラニン溶液を加え、30 分間振盪した後、濾過する。ポリマー樹脂に残っている未反応の塩化 2-クロロトリチル基を失活させるために、メタノール 0.2  $\text{cm}^3$  を加え、更に 15 分間振盪する。反応させたポリマー樹脂担体を濾別し、塩化メチレン/メタノール/N,N-ジイソプロピルエチルアミン(17/2/1)の混合液 3  $\text{cm}^3$  で 2 回、塩化メチレン 3  $\text{cm}^3$  で 2 回洗浄する。粒状 KOH を入れたデシケーター中で、Fmoc-アラニンを結合させたポリマー樹脂を乾燥する。

ステップ2：Cの分析操作で、ポリマー樹脂担体に結合したアラニン成分を定量する。調製したばかりの 20 容量%ピペリジン-N,N-ジメチルホルムアミド溶液(3  $\text{cm}^3$ )を加えて、5 分間振盪し Fmoc 基を除去する。もう一度同じ操作を繰り返す。得られたポリマー樹脂を N,N-ジメチルホルムアミド 3  $\text{cm}^3$  で 2 回、塩化メチレン 3  $\text{cm}^3$  で 2 回洗浄する。

ステップ3：Fmoc-Ser(OtBu)-OH 383 mg (1 mmol)と 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt) 135 mg (1 mmol) をバイアル瓶に加え、最少量の N,N-ジイソプロピルエチルアミンを用いて溶かす。次ぎに、1,3-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC) 153  $\mu\text{L}$ (1 mmol)を滴下し、生成した混合物を 20 分間攪拌する。この操作により、次に示す構造をもつアミノ酸活性エステルが生成する。



ステップ2で得られたポリマー樹脂を N,N-ジメチルホルムアミド 1  $\text{cm}^3$  で膨潤させたものに、このアミノ酸活性エステルを加え、緩やかに 1 時間攪拌する。固体成分を濾別し、N,N-ジメチルホルムアミド 3  $\text{cm}^3$  で 2 回、塩化メチレン 3  $\text{cm}^3$  で 2 回洗浄する。次ぎに以下のカイザー試験により、反応の進捗を確認する。

### カイザー試験：アミノ基の存在を確認する試験法

1. ニンヒドリン 5 g をエタノール 100 cm<sup>3</sup> に溶かす。
2. フェノール 80 g を融解し，エタノール 20 cm<sup>3</sup> に溶かす。
3. シアン化カリウムの 0.001 M 水溶液 2 cm<sup>3</sup> をピリジン 98 cm<sup>3</sup> に加える。
4. 上でつくった樹脂を 2,3 粒小試験管に入れ，1 ~ 3 のそれぞれの溶液を 2 滴ずつ加える。
5. 試験管をよく振りながら，沸騰水の中で 5 分間攪拌する。樹脂の粒が青色を呈したならば，ポリマー樹脂中に遊離アミノ基が残っていることを示しているので，カイザー試験が陰性になるまでステップ 3 を繰り返す。

### ステップ 4：

ステップ 2 と同じ化学操作で，Fmoc 保護基を除去する。

### ステップ 5：

得られたポリマー樹脂をイソプロピルアルコール 3 cm<sup>3</sup> で 2 回，ジエチルエーテル 3 cm<sup>3</sup> で 2 回洗浄した後，真空下 10 分間乾燥する。乾燥させたポリマー樹脂に 0.5 容量% トリフルオロ酢酸-塩化メチレン溶液 3 cm<sup>3</sup> を加え，室温に 1 時間半置く（ときどき振り混ぜる）。樹脂成分を濾別し，さらに 0.5 容量% トリフルオロ酢酸-塩化メチレン溶液 3 cm<sup>3</sup> で 2 回洗浄する。濾液を全て集め，濃縮する。これに冷たいジエチルエーテル 5 cm<sup>3</sup> を加え，生成した沈殿物をスパチュラでよくかき混ぜる。10 分間静置したのち，上澄み液を捨て，もう一度冷たいジエチルエーテル 5 cm<sup>3</sup> を加える。ガラスフィルターを用いて濾過し，生成物ジペプチド H<sub>2</sub>N-Ser-Ala-OH を得る。

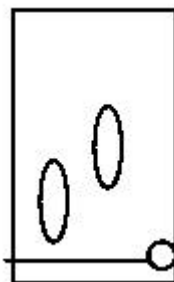
### 問題（レポート）

a. 次のデータを記録せよ。

- I. 生成物ジペプチド H<sub>2</sub>N-Ser-Ala-OH の収量：8 mg
- II. 理論収量：12.3 mg
- III. 合成収率：収量/理論収量 × 100 = 65%
- IV. ジペプチドの融点：210-213 °C

b. 次の 3 種類の化合物を薄層クロマト上で，クロロホルム/メタノール(9/1) 溶媒を用いて展開せよ。

- i) Fmoc-Ala-OH ii) Fmoc-Ser(OtBu)-OH iii) H<sub>2</sub>N-Ser-Ala-OH



c . 3つの生成物の Rf 値を示せ： i) 0.25 ii) 0.40 iii) 0

d . 旋光計を用いて，合成したジペプチドの旋光度を調べよ．また，次式を用いて，比旋光度を計算せよ．

比旋光度  $[\alpha]_{Dt} = \alpha / l c$

ただし， $t$ =温度(25°C)， $D$ はナトリウムD線(589.0 nm)， $l=1$  cm，

$c=6$  g/ 100 cm<sup>3</sup> 塩酸

$[\alpha]_{Dt} = -31.8^\circ$

## 問題36：相図と蒸発エンタルピー

### はじめに

この実験では、水の相図に現れる液体 - 気体平衡曲線の主要部分を描く。そのデータに、クラペイロン - クラウジウスの式をあてはめ、水の蒸発エンタルピーの平均値を求める。

### 理論

液体はその蒸気と平衡にある。純物質の液体の蒸気圧は、液体の種類と温度で決まる。液体の受けている全圧と蒸気圧が等しくなる温度で、その液体は沸騰する。ふつう沸点とは、1気圧(= 1.013 bar = 101 325 Pa)のもとで沸騰の起こる温度をいう。相図は圧力と温度の関係を表す。ほとんどの化合物では、相図の中に3つの相(固相、液相、気相)が現れ、相それぞれの境界が2相間の平衡曲線となる。

クラペイロンの式は、熱力学から導かれる。それによると、平衡曲線の傾きは相変化に伴うモルエンタルピー変化を体積変化と温度で割ったものになり、 $\frac{dP}{dT} = \frac{h}{T \Delta v}$  が成り立つ。液体 - 気体間や固体 - 気体間の平衡を考えると、気体は理想気体の状態方程式に従い、モル当たりの体積は(液体や固体を無視して)気体の体積だけだと仮定してかまわない。そういう近似をすると、 $\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{h}{R}$  というクラペイロン - クラウジウスの式が導かれる。左辺の微分は、 $\ln P$ と $T^{-1}$ をプロットしたグラフの傾きを表す。

### 方法

密封容器に水を閉じこめ、内部の圧力と温度の関係を測れば、相図の一部を記録できる。

### 使う器具

小型ヒーター (100-200 W), 0-200 °Cの温度計, 0-20 barの圧力計 (Bourdon tube), 断熱用のアルミホイル, スチール管, 水。

### 手順

装置を組み立てる：水を入れて圧力計をつないだ管と温度計を、きっちりとアルミホイルで包み込む。それを、ヒーターのコイルの中心部に差し込み、倒れないように支える。ヒーターの電源を入れ、圧力が16 barを超えるか温度が180 °Cを超えたら加熱をやめる。圧力と温度の記録を始め、温度が80 °C以下になるまで、圧力計の読み(最小目盛りまで)と温度を記録する。測定値を、測定番号、気圧(単位)、温度(単位)の欄がある表に記入する。

### 解析と計算

記録した点を圧力 $P$ と温度  $T$  の関係を示すグラフ(相図)にプロットする。変則的な(大きく外れた)測定値は無視する。表の欄を増やして、 $\ln P$ , 絶対温度 $T$ ,

1/Tの列を加える． $\ln P$ ,  $T$ ,  $1/T$ の値を計算する． $1/T$ に対して $\ln P$ をプロットした図を作り，点どうしを直線で結ぶ．直線の傾きから，水の蒸発エンタルピーを計算する．

結果と議論，追加の問い

結果をまとめる．測定結果から水の沸点を求める．それを，文献値と比べ，差があればその原因を考察する．また，耐圧が3 N，ピストンの直径が6 mmの安全弁をもつ圧力鍋で調理するとき，内部の温度が何度まで上がるかを計算する．

### 問題37: ヨウ素の化学

以下の表は、知られている様々な酸化状態のハロゲン化合物のうちのいくつかを示したものである。ハロゲンは一般に、酸化数は-1から+7の範囲で変化することに注目していただきたい。しかし、フッ素だけは、安定なオキシ酸を作らないという点で他のハロゲンと大きく異なる。

酸化度 <i>Oxidation State</i>	フッ素 <i>Fluorine</i>	塩素 <i>Chlorine</i>	臭素 <i>Bromine</i>	ヨウ素 <i>Iodine</i>
+7		$\text{HClO}_4, \text{ClO}_4^-$		$\text{H}_5\text{IO}_6, \text{IO}_4^-$
+5		$\text{HClO}_3, \text{ClO}_3^-$	$\text{HBrO}_3, \text{BrO}_3^-$	$\text{HIO}_3, \text{IO}_3^-$
+3		$\text{HClO}_2, \text{ClO}_2^-$		
+1		$\text{HClO}, \text{ClO}^-$	$\text{HBrO}, \text{BrO}^-$	$\text{HIO}, \text{IO}^-$
0	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
-1	$\text{HF}, \text{F}^-$	$\text{HCl}, \text{Cl}^-$	$\text{HBr}, \text{Br}^-$	$\text{HI}, \text{I}^-$

この表をみると、ハロゲンの化学においては酸化還元反応が重要な位置を占めることが分かるであろう。ヨウ素の反応には、ヨウ素ならではのものもいくつかはあるが、多くの反応はハロゲンに典型的なものである。この実験では、ヨウ素のいくつかの反応を行なうとともに、平衡に対する水素イオン濃度の影響に注目する。

#### 実験手順

**注意:** 固体のヨウ素とその蒸気には、皮膚に対する炎症性や衣類に対する着色性がある。その蒸気には毒性があり、吸引した場合、少量でも粘膜を侵す。不必要な接触は避けること。

パートIIbを除いた全ての実験で、13 × 100 mmの試験管を用いる。

#### 準備実験 - ヨウ素デンプン反応

ヨウ素の小片1, 2個を水道水5 cm<sup>3</sup>に溶かして、ヨウ素の希薄溶液を作りなさい。少し暖め、3, 4滴のデンプン溶液を加えて、様子を観察しなさい。これは、極めて感度の高いヨウ素分子の検出法である。

注: この色は、デンプンとヨウ素の錯体の色である。この錯体は、デンプン分子が形成しているらせん構造の内部に存在する長い筒状の空間に、ヨウ素分子がはまりこむことが可能であるために生成する。デンプン分子内部の空間とヨウ素分子の大きさが良くフィットしており、また、その相互作用が十分に強いために低濃度のヨウ素でも強い発色が得られる。

#### パート I. ヨウ化物イオンI<sup>-</sup>のいくつかの反応

a. 2 cm<sup>3</sup>の0.1 M ヨウ化カリウム (KI) 水溶液に同じ体積の0.1M硝酸銀 (AgNO<sub>3</sub>)を加えなさい。そのときの変化を書きなさい。

b. 2 cm<sup>3</sup>の0.1 M ヨウ化カリウム (KI) 溶液と5 cm<sup>3</sup>のデンプン溶液を混ぜたものに、市販の漂白剤 (5% NaOCl) 溶液を数滴加えなさい。そのときの変化を書き

なさい。次の色の変化が起こるまで漂白剤を加え続けなさい。この変化をどう説明しますか？

c.  $2\text{ cm}^3$ の $0.1\text{ M}$  ヨウ化カリウム (KI) 溶液と $5\text{ cm}^3$ のデンプン溶液を混ぜたものに、約5滴の3%過酸化水素水を加えなさい。そのときの変化を書きなさい。

## パートII. ヨウ素酸イオン $\text{IO}_3^-$ のいくつかの反応

a. 3つの試験管にそれぞれ約 $5\text{ cm}^3$ の飽和 $\text{KIO}_3$ 水溶液を注ぎなさい。

1. 1つの試験管に、 $3\text{ cm}^3$ の $0.1\text{ M}$  KIと $2\text{ cm}^3$ の $6\text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ を加えなさい。生じた固体から、上澄み液をデカンテーションにより除きなさい。必要であればろ過を行なってもよい。固体を水で洗いなさい。この固体は何かわかりますか？以前に行なった検出方法を用いて、その推論が正しいことを確認しなさい。
2. もう一つの試験管には $3\text{ cm}^3$ の $0.1\text{ M}$  KIと $2\text{ cm}^3$ の $6\text{ M}$  KOHを加えなさい。その結果から、ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの反応における水素イオンの役割はどのようなものであると結論できるか？
3.  $3\text{ cm}^3$ の $0.1\text{ M}$  亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )の酸性溶液と $2\text{ cm}^3$ の $6\text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、そして3, 4滴のデンプン溶液を加えなさい。どのような変化が観察されるか？

## パート III. 塩基性溶液中での $\text{I}_2$ の反応

- a. 約 $0.5\text{ g}$ の固体ヨウ素に対して、滴下できる器具を用いて約10滴の $6\text{ M}$ 水酸化カリウムを加えなさい。試験管を、固体のヨウ素がなくなって溶液が無色になるまで穏やかにふり混ぜなさい。ゆっくり溶液を温めたり、さらに数滴の $6\text{ M}$  KOHを添加する必要がある場合もある。この生成物は、後のパートdで同定することになる。
- b. この溶液を冷却し、先に加えた塩基を中和するのに十分な量(10滴あるいはそれを少し上回る量)の $6\text{ M}$   $\text{HNO}_3$ を加えて、酸性にしなさい。この反応の生成物を書きとめておきなさい。この生成物は何だと思いますか？
- c. 数滴の $6\text{ M}$  KOHを加えて溶液を再度塩基性にしなさい。色の変化を起こすのに必要であれば、穏やかな加熱をしたり、さらに数滴の $6\text{ M}$  KOHを加えたりしてもよい。反応が終了したら、その溶液を捨てなさい。
- d. パートaに示した内容の実験をもう一度行いなさい。次に、その溶液から結晶が析出してくるまで水道水で冷却しなさい。上澄みをデカンテーションし、その上澄み液は下のパート(2)で使うために保存しておきなさい。
  1. 試験管を穏やかに加熱して、白い固体を乾燥させなさい。そのあと、自然に放冷しなさい。この白い固体を $5\text{ cm}^3$ の水に溶かし、そこに $5\text{ cm}^3$ の $1\text{ M}$  亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、 $2\text{ cm}^3$ の $6\text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、そして3, 4滴のデンプン溶液を加えなさい。その結果を書きとめておくこと。これを、パートIIa3で得られたものと比較しなさい。
  2. 上澄み液に5から10滴の $0.1\text{ M}$ 硝酸銀 $\text{AgNO}_3$ を加えなさい。試験管を振って、その結果を書きとめておきなさい。この生成物をパートIaで得られたものと比較しなさい。

## 問

1. パートIa, Ib, Icで観察された反応について化学反応式を書きなさい.
2.
  - a. パートIII(1)の結果はパートIIa3の結果と比べてどうか?
  - b. パートIII(2)の中で0.1 M硝酸銀を加えた結果はパートIaでの結果と比較してどうであったか?
  - c. パートIIIaにおいて,  $I_2$ と6 M KOHを反応させて得られた溶液中にあるイオン性の化学種はどんなものと結論されるか.
3. ヨウ素の塩基性溶液中での自己酸化還元反応を表わす化学反応式を書け. 酸性溶液中での逆反応の反応式も書け.
4. 自然界では, ハロゲンほどの酸化状態で存在するか? 塩素を例にとり, 電子構造に基づいてその理由を説明せよ.
5. どんな方法を用いたら, フッ素分子 $F_2$ を得ることができるか? その方法が実現可能かどうか, 酸化還元電位の表を調べて判断せよ.
6. VSEPRモデルを用いて, 以下のハロゲンを含むオキソ酸の陰イオンの構造を推定せよ.  $ClO_2^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $IO_6^-$

## 解答

1. Ia:  $I^- (aq) + Ag^+ (aq) \rightarrow AgI$  (黄色沈澱)

Ib:  $2I^- (aq) + OCl^- (aq) + 2H^+ (aq) \rightarrow I_2 (comp.) + Cl^- (aq) + H_2O$

溶液は深青色となる. この色はデンプン-ヨウ素錯体に基づく.

$I_2 (comp.) + OCl^- (aq) + H_2O \rightarrow IO_3^- (aq) + 5Cl^- (aq) + H^+ (aq)$

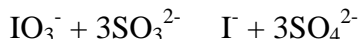
過剰のNaOClによりヨウ素はヨウ素酸イオンに酸化される.

Ic:  $2I^- (aq) + H_2O_2 + 2H^+ (aq) \rightarrow I_2 + 2H_2O$

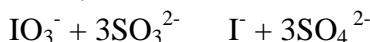
溶液は深青色となる. この色はデンプン-ヨウ素錯体に基づく.

2.

a. パートIIa3では亜硫酸イオン ( $SO_3^{2-}$ ) が過剰のヨウ素酸イオンと反応する(飽和  $KIO_3$  溶液を用いているので). デンプン指示薬があると深青色は次の反応式に従って徐々に濃くなっていく.



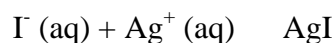
パートIII(1)では, ヨウ素酸イオン ( $IO_3^-$ ) は過剰の亜硫酸イオン ( $SO_3^{2-}$ ) と反応する. 過剰の亜硫酸イオンがあると, 以下の反応式にしたがって, 遊離したヨウ素が周期的に現れたり消えたりする:



反応全体としてみると, これはヨウ素酸イオンのヨウ化物イオンへの酸化 [ 訳者註: 正しくは還元 ] 反応であり, デンプン指示薬を入れておくと, ヨウ素の濃度の増減に伴って濃青色とほとんど無色の間を行ったり来たりする.



b. パートIII d(2)では，生成物はパートI aと同じ黄色固体になる．以下の式の通り:



c. パートIII aで $\text{I}_2$ と6 M KOHが反応してできた陰イオン性の化学種はヨウ素酸イオン( $\text{IO}_3^{-}$ )とヨウ化物イオン( $\text{I}^{-}$ )である．

3. 塩基性溶液中でのヨウ素の自己酸化還元反応の化学反応式は以下の通りである．

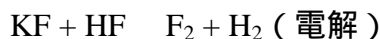


酸性溶液中での逆反応は:

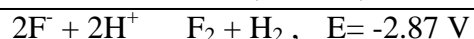
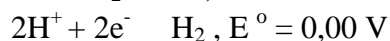
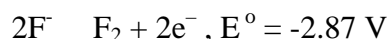


4.  $\text{X}^{-}$  (酸化数 -1) が安定な酸化状態．ハロゲンの電子配置が $ns^2 np^5$ なので．[訳者註：問題文には，塩素を例にとあったので， $\text{Cl}^{-}, 3s^2 3p^5$ が正しいと思われる]

5. 実用的な唯一の $\text{F}_2$ ガスの生成法は，フッ化物塩の電解，つまり無水HF中でのフッ化カリウム(KF)の電解のみである．



[訳者註：正しくは， $2\text{HF} \rightarrow \text{F}_2 + \text{H}_2$ ]



6.

$\text{ClO}_2^{-}$ : 折れ曲がり

$\text{ClO}_4^{-}$ : 正八面体

$\text{BrO}_3^{-}$ : 正四面体

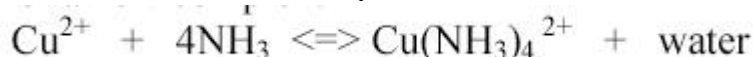
$\text{IO}_6^{-}$ : 三方両錐 T 型 . s

[訳者註：正しくは， $\text{ClO}_4^{-}$  正四面体， $\text{BrO}_3^{-}$  三方錐， $\text{IO}_6^{-}$  正八面体]

### 問題38：Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O 錯塩の合成

無水硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub>) は白色である。水に溶解すると、その溶液は青色を示すが、これはCu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>[他にCu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2+</sup>あるいは単にCu<sup>2+</sup>(aq)とも表記される]という錯イオンを形成するためである。錯体の6つの水分子はヤーン・テラー効果のため等価ではない。水和した硫酸銅CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O（これは、Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O' と表記してもよい）もまた青色をしている。

Cu<sup>2+</sup>(aq) 溶液にNH<sub>3</sub>を加えると、その溶液の色は、新しい別の錯イオンを形成するためにより強い青色を呈する（次のような反応式で示される）。



0.01から5 M のアンモニアの溶液中では、主にCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 錯体を形成する。より低濃度のアンモニア中では、少ないアンモニア分子をもつ錯体を形成しやすく、その分子式はCu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup>、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Cu(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>2+</sup>となる。5 M 以上のアンモニア濃度では、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup> も存在する。これらの条件で主に生成する錯体はCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>である。

$$K_{\text{form}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{NH}_3]^4}$$

上式で表現される錯体形成の平衡定数K<sub>form</sub> は大きな値をとり、平衡が右辺に偏っていることを示している。一方、1/K<sub>form</sub> として定義される K<sub>inst</sub> の値は小さく、それゆえに錯体 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> は 安定（熱力学的に）である。一方、この反応は瞬時に平衡に達するため、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> は 不安定（速度論的に）であるとも言える。また、錯体が平衡に達する速度が遅いとき、その錯体は不活性であると言う。

Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> が不安定であることにより、中心のCu<sup>2+</sup> に結合したNH<sub>3</sub>分子は迅速かつ連続的に、溶液中に存在している結合していないNH<sub>3</sub>分子と交換している。

#### 実験

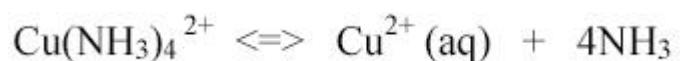
- 6.25 g の硫酸銅水和物CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O を 10 cm<sup>3</sup> の濃アンモニア水、6 cm<sup>3</sup> の蒸留水の混合物に溶解させる。先に示した反応式のようにCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 錯体の濃い青色水溶液が得られる。
- 錯塩Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O は水には良く溶けるのに対し、エタノール - 水混合溶液には比較的溶けない。（なぜか説明せよ）  
10 cm<sup>3</sup> のエタノールを水溶液に加え冷却すると沈殿が生成する。エタノール - 水混合液へのCu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの溶解は吸熱的か、発熱的か。
- 沈殿した塩を減圧下にろ過し、a) エタノール、濃アンモニア水の1：1混合溶液、b) エタノール（純品）、c) エーテルを順番に用い続けて洗う。
- このようにして得られた塩をデシケーターに入れ乾燥する。このとき、CaCl<sub>2</sub> のようなNH<sub>3</sub> と反応する乾燥剤を用いると、気相のアンモニアと結合し

て気体 - 固体間の平衡を維持するように錯体が分解してしまう。乾燥剤にはアンモニアとは反応しない，CaO のようなものを用いなければならない。

5. Cu(II) とアンモニアが結合していることを定性的に示すには：

10 cm<sup>3</sup> の水に0.3 g のCuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O を溶解し，数滴の 2 M の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液を加えると，青色のCuCO<sub>3</sub> の沈殿が生成する。Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O の同様な溶液はCu(II) が Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> を形成しているために沈殿の生成はおこらない。

錯塩 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O の溶液からCuCO<sub>3</sub> を生成するには，どのような条件ならば可能か？



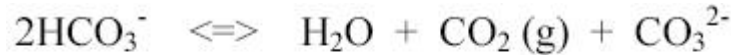
上式でアンモニアをとり除くことで平衡は右辺に偏るのは次のうちどれか，

- a) 加熱する
- b) CaCl<sub>2</sub> を加える。
- c) HCl を加える。

錯塩がエーテルよりも水に溶けやすいのはなぜか？

### 問題39： EDTA 滴定による水試料中のマグネシウムとカルシウムの定量

水の「硬度」という言葉は、 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  などと共存する、主に  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  などのイオンと関係する。水を沸騰させると、溶解している  $\text{HCO}_3^-$  イオンは不溶な塩である  $\text{CO}_3^{2-}$  に変化する。(次式)



上式のような  $\text{HCO}_3^-$  塩の存在による硬度は水を沸騰させると消失する。したがって、これを一時硬度という。

$\text{Cl}^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  が存在することによる硬度は、水を沸騰させてもとり除くことができないので永久硬度という。

水の全硬度とは、永久硬度と一時硬度を合計したものである。

水の硬度は、ドイツ( $D^0$ )では、 $\text{mg CaO}/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ；フランス( $F^0$ )では  $\text{mg CaCO}_3/100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ；アメリカでは  $\text{mg CaCO}_3/1000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  で表現される。

#### 実験操作：

EDTAを用いる滴定により水の全硬度を決定する。

1.  $50 \text{ cm}^3$  の  $\text{H}_2\text{O}$  を正確に計量する。硬水のかわりにある量の  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含んでいる水溶液を用いてもよい。 $2-3 \text{ cm}^3$  の  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{pH}=10$  緩衝溶液を加え、次に3-4滴のメランエリクロームT(0.5%アルコール溶液)を加える。すると溶液は指示薬が  $\text{Mg}^{2+}$  との錯体を形成するために赤紫色に変化する。

2. 攪拌を続けながら、濃度が0.01F(これは、 $1 \text{ cm}^3$  の水中に1 mg の  $\text{CaCO}_3$  を含んでいるものに等価である)のEDTA二ナトリウム塩溶液を加える。 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  イオンはEDTAと1:1の錯体を形成する。EDTAは遊離したすべての  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと錯体形成し、最後に  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと結合している指示薬と交換する。この時点で指示薬がイオンを放出するため溶液の色が赤から青に変わり、滴定の終点を示す。 $\text{pH}=10$ の状態では色の変化がはっきりしていて、当量点の決定がより明確になる。

Vを滴定に要したEDTA溶液の体積、Cをその濃度( $1 \text{ cm}^3$  での  $\text{CaCO}_3$  の mg 当量)、用いた水試料の体積を  $50 \text{ cm}^3$  としたとき、 $\text{mg CaCO}_3/100 \text{ cm}^3$  で表わされる水の硬度は  $F^0=2VC$  で与えられる。Cが0.01Fならば  $F^0=2V$  となる。

#### 設問：

- EDTA濃度が0.01Fであることが  $1 \text{ cm}^3$  のEDTAあたり1 mg の  $\text{CaCO}_3$  を含むことに等価であることを証明せよ。
- 水試料の体積が  $25 \text{ cm}^3$  ならば、 $F^0$ での硬度はどのように計算されるか。
- 実験で決定された硬度を  $D^0$  および  $\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  で表わせ。
- 水中に  $\text{Ca}^{2+}$  は含むが  $\text{Mg}^{2+}$  を含まないならば、上記の方法により  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度を決定することは可能か、不可能ならばどのような改良が実験に必要か。

5. 多くの都市では虫歯予防のため水道水中にフッ素イオンを添加している。水の一時硬度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  ならば、不溶な $\text{CaF}_2$  が沈殿し始める前に、水道水中のフッ素イオンの濃度が必要量である1 ppm に達することは可能か？ $\text{CaF}_2$  の溶解度積は $1.7 \times 10^{-10}$  とする。