

46th 国際化学オリンピック

2014 年 7 月 23 日

ハノイ, ベトナム

実験問題



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

国:	日本
名前:	化学 次郎 Juro Kagaku
受験番号:	JPN-01
言語:	日本語 Japanese

Chemistry: The flavor of life

一般的な注意事項

安全

- 実験室内においては**安全**こそが最も大切である。IChO の安全規則に従うこと。実験室にいるときは常に**安全メガネ**と**白衣**を着用すること。
- 危険な行動を取ると、実験監督者からまず **1 回目の警告 (WARNING)** を受ける。2 回目の警告を受けた場合退室を命じられる。その場合、それ以降の実験問題に点数は与えられない。
- 実験室内での**飲食・喫煙**、および、**試薬を口に入れることは厳禁**である。
- **ピペットを口で吸うことは厳禁**である。
- 液体や固体を廃棄する時には、各実験台上の**廃棄物 (waste)** とラベルの貼られた容器を使用すること。有機 (organic waste) と無機 (inorganic waste) の廃液用がある。この容器がいっぱいとなった時には要求すれば廃液容器 (プラスチック) が利用可能である。使用したガラスキャピラリは固体廃棄物容器 (solid trash) に捨てる。
- 緊急事態が起こった時には実験室スタッフの指示に従うこと。

実験の手順

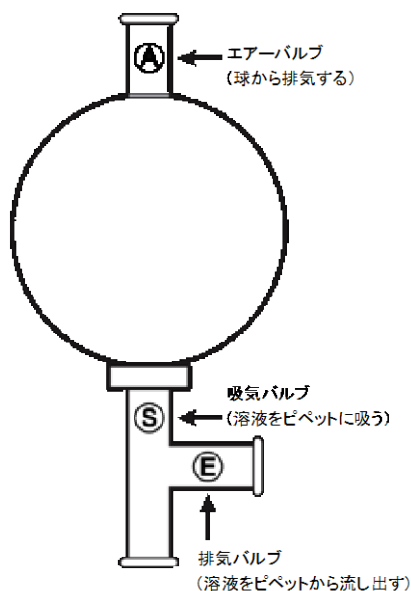
- 実験問題冊子は **31 ページ**からなり、実験問題の課題は **3 つ**ある。元素の周期表はこの冊子の最後にある。冊子を解体してはいけない。
- **実験課題 1, 2, 3 全て**を解くのに **5 時間**が与えられている。ただし、**実験開始**の合図の前に、問題を一通り読むための時間が **30 分間**与えられる。
- **実験開始**の合図があるまで実験に取りかかっては**いけない**。
- **実験やめ**の合図があったら作業を**直ちに終了**しなければならない。
- **実験やめ**の合図があったにも関わらず作業を**なかなかやめない**場合には**実験問題に点数を与えない**。
- **実験やめ**の合図があったら**実験台の前で待機**する。監督者が実験台の上を確認する。以下のものが**実験台の上**に置かれていなければならない。
 - 実験問題冊子 (この冊子のこと)
 - 提出用の TLC 板に自分の受験番号を書き込みシャーレに入れたもの (実験課題 2)
- 実験室スタッフから合図があるまでは**実験室から出てはいけない**。
- 試験中にガラス器具を再利用する場合は、近くの流しで注意深くきれいに洗うこと

- 試薬や器具は必要ならば要求に応じて 1 回は新しいものを受け取ることができる。しかし、2 回目以降は 1 回ごとに実験の 40 点から 1 点ずつ減点される。洗びんの水は減点無しに何回でも足すことができる。

補足

- 解答には配布されたペンのみを使うこと。配布された計算機と定規も使用することができる。解答にシャープペンシルを使ってはいけない。
- 全ての解答は与えられた解答欄に解答過程を示して記入すること。それ以外の場所に書かれたものは採点の対象にならない。もし概算や下書きなどが必要であれば、下書き用紙か問題冊子の裏を使うこと。下書き用紙や問題冊子の裏に解答が書かれていても、それは採点の対象にならない。
- 解答にあたっては有効数字に配慮し、適切な単位を付けること。
- 気分転換やトイレ休憩をしたい時には近くの実験スタッフに申し出ること。
- 問題冊子に書いてあることを全て読んでから実験を始めること。
- 確認が必要であれば、実験スタッフに申し出ることによって実験問題の英語公式版を見ることができる。

注意: ピペットを口で吸うことは厳禁である。各実験台には安全ピペッターがあるのでそれを利用する。安全ピペッターは下記のように使用せよ。



安全ピペッターの説明.

大きいピペット用のアダプターも用意されている

温度計の使い方

1. [ON/OFF]ボタンを押すと、ディスプレイに $^{\circ}\text{C}$ で温度が表示される。
2. 温度計の先（ステンレス）を測定したい溶液の中に少なくとも5 cm差し込む。
3. ディスプレイの指示温度が安定する（表示された温度が3秒以上変化しなくなる）まで待ち、表示された温度を読む。
4. もう一度[ON/OFF]ボタンを押すと温度計は切れるので、ステンレスの測温部を蒸留水で洗浄する。

Chemistry: The flavor of life

試薬リスト

ラベルに記載された濃度は精確ではない。精確な値は掲示される。

試薬・薬品	量	容器	ラベル	安全
実験課題 1				
0.100 M KI 溶液	120 mL	ガラス瓶	0.1 M KI	H320
溶液#A1 : KI, Na ₂ S ₂ O ₃ , 及び, デンプン (starch) 指示薬を蒸留水に溶かしたもの	40 mL	ガラス瓶	Solution #A1	H314, H302, H315, H319
溶液#B1 : Fe(NO ₃) ₃ と HNO ₃ を蒸留水に溶かしたもの	40 mL	ガラス瓶	Solution #B1	H314, H315, H319, H335
溶液#A2-1 : 5.883×10 ⁻⁴ M Na ₂ S ₂ O ₃ , KNO ₃ , 及び, デンプン (starch) 指示薬を蒸留水に溶かしたもの	360 mL	ガラス瓶	Solution #A2-1	H314 H272
溶液#B2 : 0.1020 M Fe(NO ₃) ₃ および HNO ₃ を蒸留水に溶かしたもの	100 mL	ガラス瓶	Solution #B2	H314, H272, H315, H319
蒸留水	1 L	ガラス瓶	H ₂ O (Practical Problem 1)	
実験課題 2				
アルテミシニン	1.000 g	小瓶	Artemisinin	
水素化ホウ素ナトリウム, NaBH ₄	0.53 g	小瓶	NaBH ₄	H301-H311
メタノール	20 mL	ガラス瓶	Methanol	H225, H301
n-ヘキサン	30 mL	ガラス瓶	n-Hexane	H225
TLC 用セリウム発色液	3-5 mL	ガラス瓶	Ceri reagent	
酢酸	1 mL	1.5 mL サンプル瓶	Acetic Acid	H226, H314
酢酸エチル	5 mL	ガラス瓶	Ethyl acetate	
氷浴の寒剤用の食塩の袋	0.5 kg	洗面器	NaCl bag	
乾燥管に入った CaCl ₂	5-10 g	管	CaCl ₂	H319
実験課題 3				
約 30 wt% H ₂ SO ₄ 水溶液	40 mL	ガラス瓶	~30 wt% H ₂ SO ₄	H314
1.00×10 ⁻² M KMnO ₄ 水溶液	50 mL	ガラス瓶	~0.01 M KMnO ₄	H272, H302,
2.00×10 ⁻³ M EDTA 水溶液	40 mL	ガラス瓶	2.00×10 ⁻³ M EDTA	H319
pH = 9-10 NH ₄ Cl + NH ₃ 緩衝溶液	40 mL	ガラス瓶	pH = 9-10 Buffer Solution	H302, H319
約 20 wt% NaOH 水溶液	20 mL	プラスチック瓶	~20 wt% NaOH,	H314
約 3 M H ₃ PO ₄ 水溶液	15 mL	ガラス瓶	~3 M H ₃ PO ₄	H314
指示薬 ETOO, KCl 混合物	約 0.5 g	プラスチック瓶	ETOO	H301

ガラス器具と実験器具リスト

課題	それぞれの区画においてあるもの	数
実験課題共通	ホットプレートスターラー	1
	攪拌子 (かくはん子: stirring bar) (区画#1 を見よ)	1
	蒸留水入りプラスチック洗瓶 (必要ならば, 与えられた 1 L ガラス瓶に入っている蒸留水から補充せよ)	1
	無機廃棄物 (inorganic waste) のための 1 L のガラスビーカー	1
	有機廃棄物 (organic waste) のための 250 mL 三角フラスコ	1
	ピペット立て:	1
	1 mL メスピペット (graduated pipette)	1
	5 mL メスピペット (graduated pipette: 1 つは実験課題 1 で使用, 'MeOH' というラベルが貼ってあるものは実験課題 2 で使用)	2
	10 mL メスピペット (graduated pipette)	1
	10 mL ホールピペット (volumetric pipette)	1
	25 mL メスピペット (graduated pipette)	1
	スポイト付きパスツールピペット	2
	ガラススパチュラ (先のつぶれたもの)	2
	洗浄ブラシ	1
	長いガラス棒	1
	漏斗 (funnel: ガラス)	1
	ペーパータオルの袋	1
	ゴーグル	1
デジタル温度計	1	
安全ピペッター (大きいピペットのためのゴムアダプターがついている)	1	
磁器製のブフナー漏斗 (ゴムのアダプターがついている)	1	
吸引瓶	1	
ゴム手袋 (一組)	1	
軍手 (片手用)	1	
区画 #1	実験課題 1 (KIT #1)	
	デジタルストップウオッチ	1
	ホットプレートスターラー用断熱板 (I.P. {insulating plate} と書いてある)	1
	100 mL ビーカー (ビーカー)	6
区画 #2	実験課題 2 (KIT #2)	
	5 mL メスシリンダー (graduated measuring cylinder)	1
	50 mL メスシリンダー (graduated measuring cylinder)	2
	100 mL 二口丸底フラスコ (プラスチック製の栓が付いている; 洗面器の中に入っている)	1

	100 mL 三角フラスコ (Erlenmeyer あるいは conical flask)	1
	ドライヤー	1
	ふた付きシャーレ (Petri dish : TLC 板 1 枚と紙製のホルダーに入 ったキャピラリー2 本が入っている)	1
	氷浴用の洗面器	1
	スタンドとクランプ	1
	ガラスのフタのついた TLC 展開槽 (developing chamber)	1
	ピンセット (tweezers)	2
	金属スパチュラ	1
	極小試験管 (TLC 用 : 容器に入っている)	2
	ジッパー付きの保存袋 (綿, ろ紙, 受験番号の白いラベルの貼っ てある時計皿)	1
	ふた付きのシャーレ (Petri dish : 提出用)	1
3 # 画 区	実験課題 3 (KIT #3)	
	EDTA と KMnO_4 をビュレットに移すための 50 mL ビーカー (ガ ラス : それぞれ「for transferring EDTA solutions to burettes」およ び「for transferring KMnO_4 solutions to burettes」とラベルされてい る)	2
	25 mL ビュレット (青色の目盛り)	1
	25 mL ビュレット (茶色の目盛り)	1
	250 mL ビーカー (ガラス)	2
	250 mL 三角フラスコ (Erlenmeyer あるいは conical flask)	2
	100 mL メスフラスコ (栓付き) (volumetric flask)	2
	10 mL メスシリンダー (ガラス : graduated measuring cylinder)	1
	100 mL メスシリンダー (ガラス : graduated measuring cylinder)	1
	ビュレット台とクランプ	1
	pH 試験紙	1
	ジッパー付きの保存袋 (ろ過用の大きなろ紙が入っている)	1
	共通実験台においてあるもの :	
	電子天秤 (electronic balance : 精度 0.1 mg, 6-8 人の生徒あたり 1 台)	

試薬の追加	実験助手のサイン	生徒のサイン	減点
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

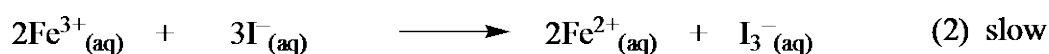
注意:実験は実験課題 1, 2, 3 の順に行なわなければならない
(これは, ホットプレートスターラーの温度を適正に管理するために必要である)

実験問題

Practical Problem 1 14 % of the total	Code:		Question	1	2	3	4	5	6	Total
	Examiner		Mark	2	4	50	2	2	10	70
			Grade							

実験課題 1. 鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化—チオ硫酸時計反応による速度測定

時計反応は派手なため、化学の演示実験でよく利用される。弱酸性溶液中での鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化は、時計反応に利用できる。チオ硫酸イオンとデンプンの存在下での時計反応の化学変化は以下のように書ける。



(注：starch = デンプン)

反応(1)は速い可逆平衡で、右辺の錯体が鉄(III)イオンとチオ硫酸イオンの供給源となる。反応(2)でヨウ素が三ヨウ化物イオン (I_3^-) の形で生成すると、すぐに反応(3)でチオ硫酸イオンと反応して消費される。したがって、チオ硫酸イオンが存在するときはヨウ素は蓄積しない。チオ硫酸イオンが完全に消費されると、三ヨウ化物イオンが蓄積し、デンプン指示薬との反応(4)によって検出される。

反応(2)の速度は初速度法によって容易に調べられる。2種類の溶液を混ぜてから、突然色が変わるまでの時間を計るのである。

鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化 (反応2) の反応速度は以下のようになる。

$$v = -\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} \quad (5)$$

初速度は次のように近似できる。

$$v_0 \approx -\frac{\Delta[\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \quad (6)$$

ただし、 $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ は反応開始時点からの鉄(III)イオンの濃度変化量である。すなわち、溶液を混合してからチオ硫酸イオンが完全に消費されるまでの時間を Δt としたとき、 Δt での鉄(III)イオン濃度の変化量が $\Delta[\text{Fe}^{3+}]$ である（ただし、反応速度はチオ硫酸イオンの濃度には依存しないと考える）。反応の化学量論より、

$$-\Delta[\text{Fe}^{3+}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \quad (7)$$

であり、したがって、

$$v_0 \approx \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{\Delta t} \quad (8)$$

となる。

チオ硫酸イオンの濃度が鉄(III)イオンとヨウ化物イオンの濃度と比較して十分に小さいとき、上記の式を使えば、チオ硫酸イオンの初濃度がある値のとき、突然色が変わるまでにかかる時間 Δt を測定することで、反応の初速度を決定できる。

$[\text{Fe}^{3+}]$ についての反応次数は1であるが、 $[\text{I}^-]$ の反応次数はこの問題で決定する。つまり、初速度を

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^y \quad (9)$$

と表す。

反応速度はチオ硫酸イオンの濃度には依存しないと仮定せよ。さらに、 Fe^{3+} と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の間の反応は無視できると仮定せよ。この問題では、時計反応の色変化を注意深く観測することにより、 $[\text{I}^-]$ についての反応次数を決定し、さらに時計反応の速度定数を決定する。

実験装置

ストップウォッチの使い方

1. **00:00:00**と表示されるまで[MODE]ボタンを押す。
2. [START/STOP]ボタンを押して測定をスタートする。
3. [START/STOP]ボタンを再び押して測定をストップする。
4. [SPLIT/RESET]ボタンを押して表示をリセットする。

注意

- 温度の変化を最小限にするため、蒸留水は自分の実験台上のものを使い（洗瓶と1Lガラス瓶に入っている）。
- ホットプレートスターラーの加熱機能は**OFFにせよ**（下の図1参照）。実験前に、スターラーの上板が熱くないことを確認せよ。断熱性を増すため、断熱板（I.P.と書いてある）をスターラーの上に載せよ。
- 溶液#Aと#Bを混ぜたらすぐにストップウォッチをスタートせよ。溶液の色が濃い青色になったらすぐにストップウォッチをストップせよ。
- 再使用する攪拌子（ピンセットで扱え）とビーカーは、洗浄後に蒸留水ですすいで、乾いたペーパータオルで拭け。

一般的な手順

溶液#A ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI, KNO_3 , デンプンが入っている) をビーカーに入れ、ホットプレートスターラーで攪拌する。攪拌速度は図1のように「8」にセットする。溶液#B ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と HNO_3 が入っている) を溶液#Aに手早く加えると同時にストップウォッチをスタートする。溶液が突然濃い青色になった瞬間の時間を記録する。溶液の温度をデジタル温度計で測定する。

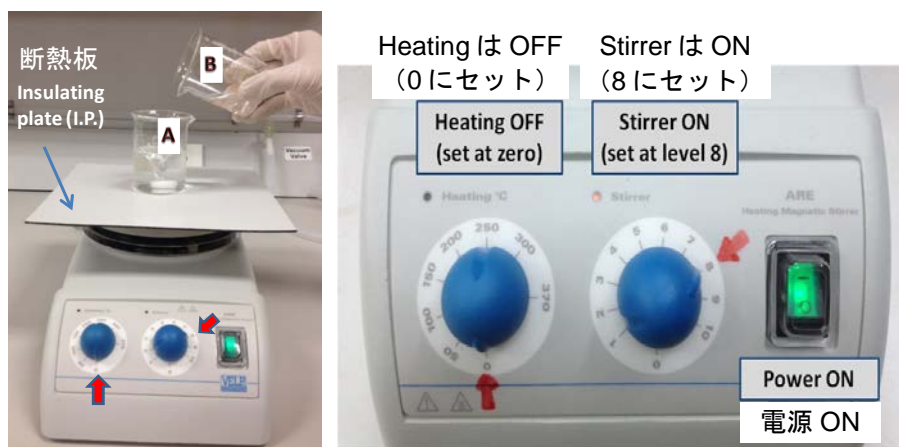


図1. 時計反応の速度測定で使用する器具

1. 色変化を観察するための練習実験

- 練習実験では体積を精確に量る必要はない。ビーカーの目盛を使え。
- 約20 mLの溶液#A1 (KI , $Na_2S_2O_3$, デンプンの水溶液)を, 攪拌子が入った100 mLビーカーに入れる。ホットプレートスターラーの上に断熱板を載せ, その上にビーカーを載せる。
- 約20 mLの溶液#B1 ($Fe(NO_3)_3$ と HNO_3 の水溶液) を別の100 mLビーカーに入れる。
- 攪拌を開始し, 溶液#B1を手早く溶液#A1に入れると同時にストップウォッチをスタートする。色が変わったら, ストップウォッチをストップする。この時間は記録しなくてよい。以下の問に答えよ。

問題1.1: この時計反応での制限反応物質 (limiting reactant) の分子式を書け。

--

問題1.2: この実験で観察された色はどの化合物のものか? 適切な口にチェックをつけよ。

色	化合物
紫	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[Fe(S_2O_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-
濃い青	<input type="checkbox"/> Fe^{3+} <input type="checkbox"/> $[Fe(S_2O_3)]^+$ <input type="checkbox"/> Fe^{2+} <input type="checkbox"/> starch- I_5^- <input type="checkbox"/> I_3^-

2. [I]についての反応次数 (y) と速度定数 (k) の決定

このセクションでは、下表に示した異なるKIの初期濃度について Δt を決定する。それぞれのKI濃度について、必要なだけ測定を繰り返せ。

ヒント: 溶液#A2-1には25 mLメスピペットを, KIには10 mLメスピペットを, 溶液#B2には5 mLメスピペットを, 水にはビュレットのうち1本を使え (各測定でビュレットに洗瓶の水を補充することになる)。

- 溶液#A2-1とKIと蒸留水を混ぜて55 mLの溶液#A2をつくり (各溶液の量は下表を見よ), 撈拌子が入った100 mLビーカーに入れる。ホットプレートスターラーの上に断熱板を載せ, その上にビーカーを載せる。
- 5 mLの溶液#B2を別の100 mLビーカーに入れる。
- 撈拌を開始し, 溶液#B2を手早く溶液#A2に入れる。混合してから色が変わるまでの時間 (Δt) をストップウォッチで測定する。溶液の温度も記録する。

問題 1.3: 下表の各測定について時間 (Δt) を記録せよ (3つの測定すべてを行う必要はない)。測定結果から, それぞれのKI濃度に対して, 反応時間と温度を決定し, $\Delta t_{\text{accepted}}$ と T_{accepted} の欄に書け。得点は $\Delta t_{\text{accepted}}$ と T_{accepted} の値のみに与えられる。

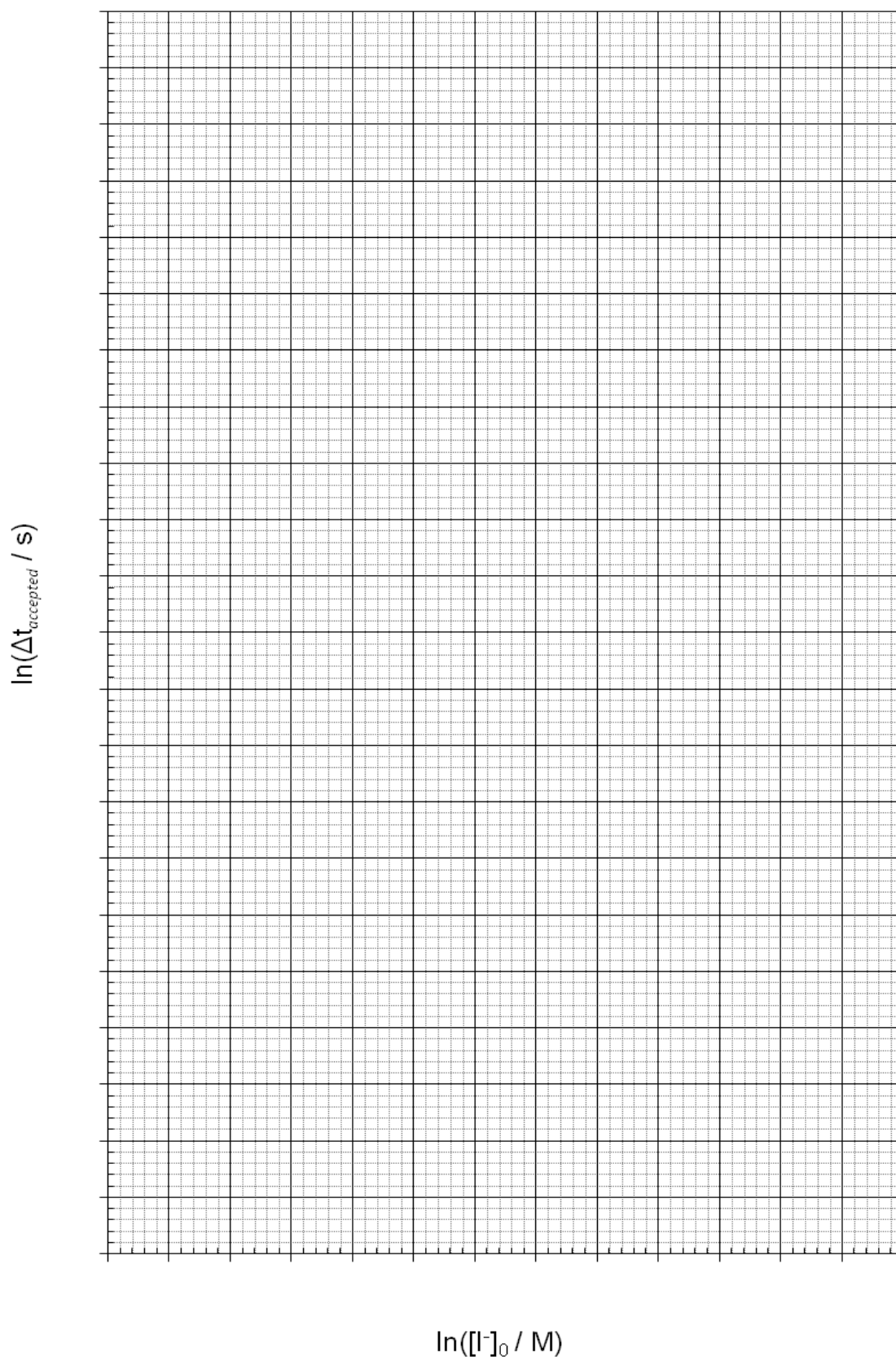
No	55 mL の溶液#A2									$\Delta t_{\text{accepted}}$ (s)	T_{accepted} (°C)
	#A2-1 (mL)	H ₂ O (mL)	0.100M KI (mL)	測定 1		測定 2		測定 3			
				Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)	Δt (s)	T (°C)		
1	20.4	31.6	3.0								
2	20.4	30.1	4.5								
3	20.4	28.6	6.0								
4	20.4	27.4	7.2								
5	20.4	25.6	9.0								

実験課題 1 に必要なデータがすべてそろったら, 解析を進める前に実験課題 2 の操作を始めることを強く勧める。実験課題 2 には1時間かかる反応がある。

問題 1.4: 以下の表に数値を記入し，結果をグラフにプロットせよ。

ヒント: グラフは，与えられたスペース内にできるだけ大きく描け。

No.	1	2	3	4	5
$\ln([\Gamma]_0 / M)$	-5.30	-4.89	-4.61	-4.42	-4.20
$\Delta t_{\text{accepted}} \text{ (s)}$					
$\ln(\Delta t_{\text{accepted}} / \text{s})$					



問題1.5: プロットに最もよく合う直線をグラフ上に描き, それを用いて[I]の反応次数 (y) を決定せよ。

$y = \dots\dots\dots$

問題 1.6: 下表を完成させ, それぞれのヨウ化物イオン濃度について k を計算せよ。 k の値を決定し, k_{accepted} に記入せよ。速度定数には全て単位をつけること。 $[\text{Fe}^{3+}]$ についての反応次数は 1 であることに注意せよ。

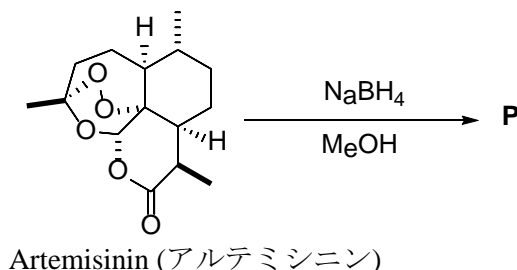
No	$\Delta t_{\text{accepted}}$ (s)	$[\text{Fe}^{3+}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[\text{I}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ ($\times 10^{-3}$ M)	k
1			5.0		
2			7.5		
3			10.0		
4			12.0		
5			15.0		

$k_{\text{accepted}} = \dots\dots\dots$

Practical Problem 2 13 % of the total	Code:		Task	1	2	3	4	5	Total
	Examiner		Mark	35	15	20	4	2	76
			Grade						

実験課題 2. アルテミシニン誘導体の合成

アルテミシニン（チンハオスとしても知られている）は、黄色い花を咲かせるベトナムのハーブの一種である *Artemisia annua L.* から単離された抗マラリア薬である。この薬は、クロロキン（よく使われている抗マラリア薬）に耐性を示すマラリア原虫（学名：*Plasmodium falciparum*）に対しても有効である。しかしながらアルテミシニンは、油にも水にも溶けにくい。そのため、この薬の適用性を広げるためには新たな誘導体を合成することが必要とされている。スキーム 1 に示すようなアルテミシニンの還元は、アルテミシニンの新規誘導体を合成する新たな方法として魅力的である。



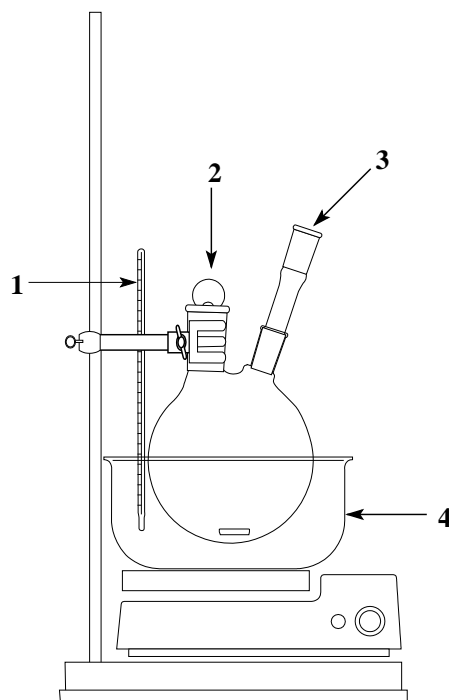
分子量 282.3

スキーム 1

この実験課題では、アルテミシニンを還元して生成物Pを合成し、その純度を薄層クロマトグラフィー（TLC）により確認する。

実験器具の組み立て

- 実験器具は図2.1に示すように組み立てる。
- クランプを動かすことによって、二口丸底フラスコの位置を調整できる。



1: デジタル温度計; 2: プラスチックの栓; 3: CaCl_2 入り乾燥管; 4: 氷浴

図 2.1. 実験課題 2 の反応装置

実験手順

ステップ 1. アルテミシニン誘導体の合成

- 1 プラスチックの洗面器の中で氷と食塩を（おおよそ食塩と砕いた氷の比が1:3になるように）かき混ぜることにより、 $-20\sim-15^\circ\text{C}$ の氷浴を作りなさい。デジタル温度計を使って、温度をモニターしなさい。ホットプレートスターラーに氷浴を乗せなさい。この時、氷浴とスターラーの間にペーパータオル3枚をはさみなさい。
- 2 乾燥した二口フラスコに攪拌子を入れ、塩化カルシウム入り乾燥管を小さい方の口に取り付け、大きい方の口をプラスチックの栓でふさぎなさい。
- 3 反応容器をスタンド上にクランプで固定し、氷浴に浸しなさい。デジタル温度計を使って温度をモニターしなさい。
- 4 後のTLC分析のためにアルテミシニンを収率に影響しない程度の量（約 2 mg）取り分けた後、栓を開け大きい方の口から1 gのアルテミシニンを加えなさい。

- 5 (50 mLのメスシリンダーを使って量りとった) メタノール15 mLをガラス漏斗を使って加えなさい。栓でふたをし、ホットプレートスターラーのスイッチを入れなさい (ホットプレートスターラーは level 4に設定しなさい)。ストップウォッチをスタートさせ、操作を開始してからの経過時間が作業中に分かるようにしておきなさい。
- 6 かきまぜ始めて約5分後、栓を開け、金属スパチュラを使って0.53 gの NaBH_4 を少しずつ15分かけて注意深く加えていきなさい。なお、栓は NaBH_4 を加えるときだけ開け、すぐ閉めなさい (注意： NaBH_4 を急いで加えると、副反応が進行したり内容物があふれ出したりする)。加え終わった後、50分かきまぜ続けなさい。かき混ぜている間は、必ず氷浴の反応温度を $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下に維持しなさい。維持するのに必要であれば、氷浴の水をいくらか捨て、 NaCl と砕いた氷の混合物を追加しなさい。1 mLの酢酸の入ったサンプル瓶を氷浴に浸して冷やしなさい。

この待ち時間の間に、実験課題1の計算、実験課題2、3の問題解答、ほかの実験の準備を終わらせることを強く勧めます。

- 7 氷で冷やした (氷浴にて冷やした) 蒸留水50 mLを、100 mLの三角フラスコに入れなさい。50 mLのメスシリンダーを使って、約20~22 mLのヘキサンを量りとり、氷浴で冷やしなさい。反応が終わった後も、反応フラスコを氷浴に浸し $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下を維持しなさい。塩化カルシウム管を外し、栓を開け、サンプル瓶から冷やした酢酸 (約0.5 mL) を少しずつ反応フラスコに加え、pHが6と7の間になるようにしなさい (ガラス棒を使って、反応混合物をpH試験紙の上に少量つけて調べなさい)。氷冷した水50 mLをゆっくりと2分かけてかき混ぜながら加えなさい。白色固体が反応フラスコ内に沈殿する。
- 8 真空ろ過装置を組み立てなさい。ろ紙をブフナー漏斗上にセットし、ろ紙を蒸留水で湿らせた後、真空ラインを開けなさい。反応混合物をブフナー漏斗上に移し入れた後、金属スパチュラを使って反応フラスコから攪拌子を取り出しなさい。生成物を、まず氷冷した水 (氷浴で冷やしたもの) 10 mLで3回洗浄しなさい (10 mL×3)。次に氷冷したヘキサン (氷浴で冷やしたもの) 10 mLで2回洗浄しなさい (10 mL×2)。真空引きし続け、ブフナー漏斗上で固体を乾燥させなさい。約5分後、自分の受験番号 (Student Code) のラベルが貼られている時計皿に乾燥した粉末を注意深く移し入れ、その時計皿はシャーレの中に入れなさい。なお、使用していないときは真空バルブを閉じなさい! (補足：提出されたあなたのサンプルは、後ほど実験助手が乾燥して、重量を量ります)

問題2.1: 収率の記録 (上記の時計皿の入ったシャーレをあなたの机の上においておくだけでよい。収率は実験終了後、実験助手が記録する。測定自体をあなたがする必要はない)

ステップ2. 生成物のTLC分析

- 1 使用前に自分のTLC板を確認しなさい。未使用の状態では薄層が削れているなど使いづらい状態のTLC板は、申し出ればペナルティーなしに交換できる。**図 2.2**に示すように鉛筆を使って、下(出発ライン)と上(溶媒をここまで上げるライン)にあらかじめ線を引いておきなさい。さらに、鉛筆でTLC板の最上部にあなたの受験番号(Student Code)を書きなさい。

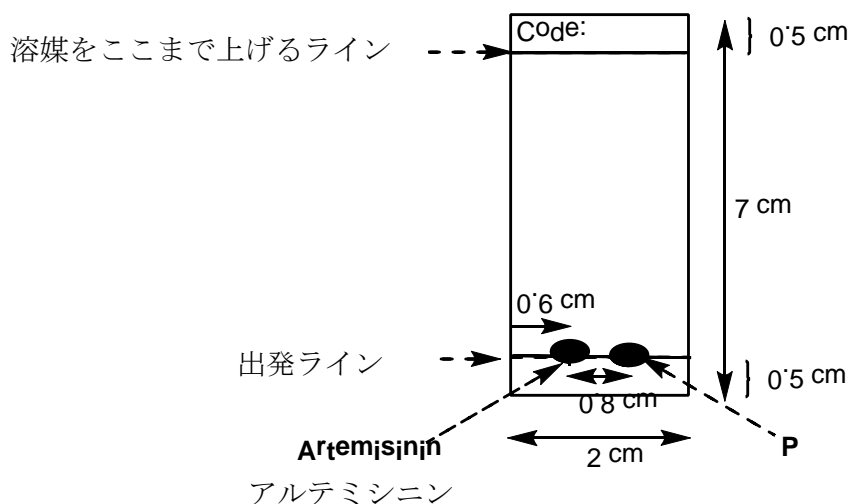


図 2.2. TLC 板の準備方法

- 2 ラベルが付された極小の試験管中で、約1 mgのアルテミシニン(ごく少量)を約0.5 mLのメタノール(MeOHのラベルが付された5 mLのメスピペットを使って)に溶かす。また、ラベルの付された試験管中で、約1 mLのメタノールに生成物を約1 mg溶かす。
- 3 アルテミシニン溶液と生成物溶液を、それぞれ異なるガラスキャピラリーを使ってTLC板上にスポットし、図 2.2のようになれば準備完了である。
- 4 TLC展開槽を以下の手順で用意せよ。5 mLのメスシリンダーを使って、展開溶媒であるヘキサン/酢酸エチル(体積比7/3)の混合溶液を5 mL調製する。ヘキ

サン/酢酸エチル混合液を展開槽に入れる（補足：加える溶媒の高さは図 2.2 に示すように板上のスポットの高さよりも下になるようにしなければならない）。展開槽にふたをし、容器を軽く渦を巻くように回すことで溶媒を混ぜた後、2分間静置させる。

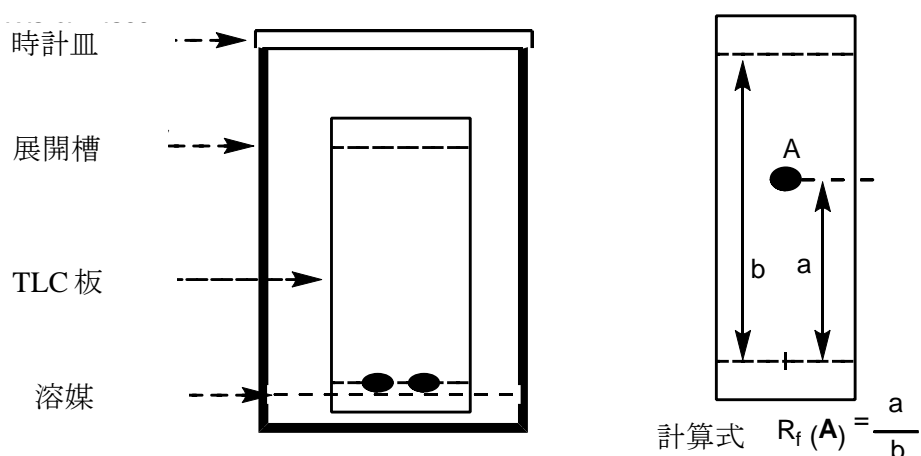


図 2.3. TLC 展開槽に入れた TLC 板の様子および化合物 A の R_f 値の計算方法

- 5 縦方向に始点が下、終点が上の向きになるようにして、TLC板をTLC展開槽に入れる。溶媒があらかじめ線引きした位置まで上がるまで待つ（補足：TLC展開中に以下の問題を解くこともできるが、TLC板の上の線を溶媒が越さないようにせよ）。
- 6 溶媒の上部が線まで到達したら、ピンセットを使ってTLC板を取り出し、ドライヤーをlevel 1の状態を使って溶媒を蒸発させる。
- 7 綿1枚をセリウム発色液に浸せ。このとき、ピンセットに溶液を付着させないようにすること。付着させると、ステンレス（ピンセット）から溶け出した金属によって板が着色する可能性がある。発色液を注意深くTLC板全面に行きわたるように塗ること。
- 8 アルテミシニンと生成物の青いスポットがTLC上に見えるようになるまで、ドライヤーをlevel 2の状態を使ってTLC板をあぶり出せ（注意：このとき、ドライヤーをCOLDにセットしてはならない）。
- 9 実験助手に、自分の受験番号（Student Code）が見えるようにTLC板の写真を撮

ってもらようよう依頼せよ。

10 目で確認できるスポットすべてを丸で囲み，アルテミシニンと生成物のそれぞれの R_f 値を計算せよ（計算方法は図 2.3を見なさい）。TLC板は自分のシャーレに入れて置いておくこと。

問題2.2: 以下の表に R_f の値ならびにその比を答えよ。

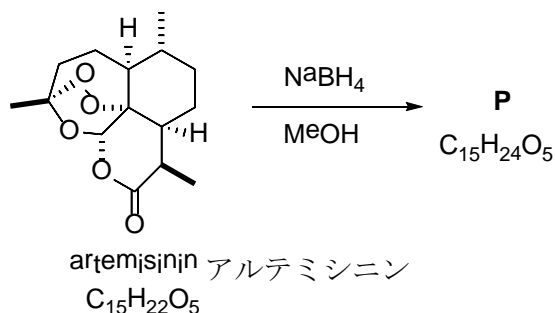
R_f , アルテミシニン	R_f , 生成物	R_f アルテミシニン/ R_f 生成物
-----	-----	-----

問題2.3: TLC板で確認されたスポットの総数をチェックしなさい。

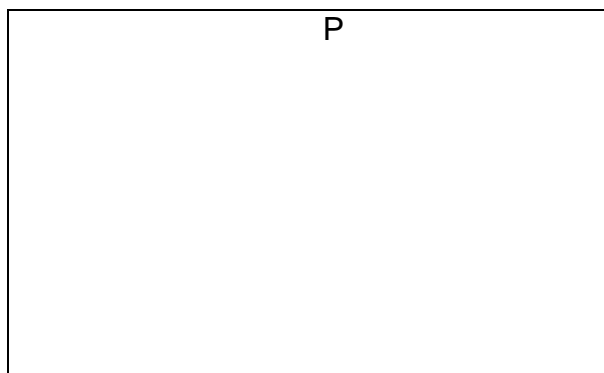
1 <input type="checkbox"/>	2 <input type="checkbox"/>	3 <input type="checkbox"/>	4 <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/>
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

ステップ3. 反応生成物Pの同定

アルテミシニンの還元により，二つの立体異性体(P)が生成する。そのうちの一方の異性体の CDCl_3 中での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをアルテミシニンのスペクトルと比較すると，新たに $\delta_{\text{H}} = 5.29$ ppmに二重線のシグナルおよび $\delta_{\text{H}} = 2.82$ ppmにブロードの一重線のシグナルが観測される。



問題2.4: Pの構造を描け (ただし, 化合物の立体化学を描く必要はない)。



問題2.5: Pは, 二つの立体異性体の混合物である。互いの立体異性体の関係は何か。正しい口にチェックをつけよ。

Z/E 異性体	エナンチオマー	ジアステレオマー	構造異性体
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Practical Problem 3 13 % of the total	Code:		Task	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
	Examiner		Mark	0	25	2	25	3	4	3	2	5	2	71
			Grade											

実験課題 3. 水和したシュウ酸鉄(II)亜鉛（複塩）の分析

シュウ酸鉄(II)亜鉛は複塩で、亜鉛フェライトの一般的な合成前駆体である。亜鉛フェライトはその興味深い磁氣的性質のため、様々な電子デバイスに広く使われている。しかしこの複塩は、どのようにこの複塩を合成したのかによって、様々な組成で、異なる数の水和水を持って、存在する。

この実験では、水和したシュウ酸鉄(II)亜鉛の純粋なサンプル（Z）を分析して、その組成式を決定する。

手順

KMnO_4 の標準溶液の濃度は実験室の壁に掲示してある。

きれいな 250 mL のビーカーを持って、電子天秤のところにいる実験室のスタッフのところに行き、Zの純粋なサンプルを受け取る。Zの純粋なサンプルを 0.7–0.8 g となるように薬包紙に精確に量り取る (m グラム)。この全てをまず直ちに 250 mL のビーカーに入れ、それから質量を下記の表に記入する。

問題 3.1: 純粋なZのサンプルをどれだけ取ったか、その質量を記録せよ。

サンプルの質量, m (グラム)	実験助手サイン
-----	-----

Z の分析

- 100 mL のメスシリンダーを用いて、約 30 mL の 30 wt% 硫酸を量り取り、重さを精確に量り取った純粋な Z のサンプルの入っているビーカーに加える。ホットプレートスターラーで混合物を加熱し、サンプルが速やかに溶けるようにする。**沸騰させないように注意せよ**。デジタル温度計は酸に弱いので、デジタル温度計で温度を測ってはいけない。固体が溶けたらビーカーをホットプレートスターラーから下ろし、室温付近まで冷やす。溶液が冷えたら、その全てを 100 mL メスフラスコに移す。蒸留水を加え、100 mL とする。この溶液を溶液 C と呼ぶことにしよう。
- 「For transferring EDTA solutions to burettes」と表示されているビーカーを用い、**KMnO₄**標準液を**茶色**の目盛りのビュレットに入れる。
- 「For transferring KMnO₄ solutions to burettes」と表示されているビーカーを用い、**EDTA**標準液を**青色**の目盛りのビュレットに入れる。

KMnO₄による滴定

- a) メスピペットを用いて 5.00 mL の溶液 C を 250 mL の三角フラスコに入れる。
- b) この三角フラスコに、約 2 mL の 30 wt% 硫酸、約 3 mL の 3.0 M リン酸、10 mL の蒸留水を加える。ホットプレートを用いて混合物を温める。**沸騰させないように注意せよ**。
- c) 溶液が熱いうちに **KMnO₄**標準溶液で滴定する。次の表にビュレットの読みを記録せよ。溶液がわずかにピンクに着色したところを滴定の終点とせよ。必要なだけ滴定を繰り返し、**KMnO₄**標準液の消費体積 (V_1 mL) の最終的な値を表に記入せよ。

課題 3.2: 消費された KMnO_4 標準溶液の体積を記録せよ

(表の全てを埋める必要はない)

	滴定番号			
	1	2	3	4
KMnO_4 溶液のビュレットの最初の読み, mL				
KMnO_4 溶液のビュレットの最後の読み, mL				
KMnO_4 溶液の消費量, mL				

最終的な値, $V_I = \text{_____}$ mL

課題 3.3: Z のサンプルを溶かすのに硫酸 (H_2SO_4) の代わりに希塩酸 (HCl) あるいは希硝酸 (HNO_3) を用いて分析することはできるだろうか?

HCl	はい	<input type="checkbox"/>		いいえ	<input type="checkbox"/>
HNO_3	はい	<input type="checkbox"/>		いいえ	<input type="checkbox"/>

EDTA による滴定

- KMnO_4 による滴定に用いた 250 mL のビーカーを EDTA による滴定に使えるように洗浄する。ホールピペットを用いて 10.00 mL の溶液 C を 250 mL の三角フラスコに入れる。攪拌しながらホットプレートスターラーを用いて溶液を加熱する。沸騰させないように注意せよ。約 15 mL の 20 wt% NaOH 溶液をビーカーに加え、ホットプレートスターラー上で約 3-5 分加熱する。これによって水酸化鉄は完全に沈殿し、 Zn^{2+} イオンは全てイオン性の錯体 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ に変換される。

- ガラスの漏斗と大きな定量ろ紙を用い、まだ熱い水酸化鉄の分散液をろ過して、ろ液は 250 mL の三角フラスコで直接受ける。このろ液から精確に 100 mL の標準溶液を調製するので、以後は液量に注意を払うこと。沈殿を洗うために、250 mL ビーカーで約 50 mL の蒸留水を熱湯にして、次の洗浄操作に備えておく。ろ紙上の沈殿は、少なくとも 5 回、それぞれ少量（約 5 mL）の熱湯で洗浄する。ろ液は、放冷してから、漏斗を使って全てを 100 mL メスフラスコに移す。蒸留水を加えて 100 mL とする。この標準溶液を以後は溶液 D と呼ぶことにする。
- ホールピペットを用いて、溶液 D を 250 mL の三角フラスコに取る。約 10 mL のアンモニア緩衝溶液（pH = 9–10）を加え、少量の ETOO 指示薬をガラスのスパチュラを使って加える。よく混合し、紫色の溶液とする。この溶液を 2.00×10^{-3} M EDTA 標準溶液で滴定する。次の表にビュレットの読みを記録せよ。滴定の終点では溶液の色が青に変色する。必要なだけ滴定を繰り返し、EDTA 標準液の消費体積（ V_2 mL）の最終的な値を表に記入せよ。

課題 3.4: EDTA 溶液の消費体積を記録せよ

(表の全ての欄を埋める必要はない)

	滴定番号			
	1	2	3	4
EDTA 溶液のビュレットの最初の読み, mL				
EDTA 溶液のビュレットの最後の読み, mL				
EDTA 溶液の消費量, mL				

最終的な値, $V_2 =$ _____ mL

Zの組成式の決定

課題 3.5: 100 mL の溶液 C の中に含まれる Zn^{2+} のモル数 $n_{\text{Zn}^{2+}}$ を計算せよ

$n_{\text{Zn}^{2+}}$ (mol):

課題 3.6: KMnO_4 滴定において起こっている酸化還元反応のイオン反応式を書け。

課題 3.7: 100 mL の溶液 C の中に含まれる Fe^{2+} のモル数 $n_{\text{Fe}^{2+}}$ を計算せよ。[実験室の壁に掲示してある KMnO_4 の精確な濃度が必要であろう]

$V_1, \text{mL} = \dots\dots\dots$

$n_{\text{Fe}^{2+}} \text{ (mol): } \dots\dots\dots$

課題 3.8: 100 mL の溶液 C の中に含まれる $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ アニオンのモル数 $n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ を計算せよ。

$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \dots\dots\dots$

課題 3.9: 最初に分析のために量り取った Z のサンプルの中に含まれる水のモル数 n_{H_2O} を計算せよ。

課題 3.10: 実験から求められた Z の組成式を書け。

Periodic Table of the Elements

Chemistry: The flavor of life

	1																18	
1	1 H 1.008	2										13	14	15	16	17	2 He 4.003	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Transition Elements										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra (226.0)	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6 Lanthanides

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 174.0
---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

7 Actinides

90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)
---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------