

実験問題 1. pH メーターを用いた鹼化の反応速度の分析

目的

エステル加水分解は触媒がなければ非常に遅いが、酸もしくは塩基の存在下では著しく速くなる。典型的なエステルの加水分解として脂肪や油脂の鹼化を挙げることができる。水酸化ナトリウムを用いた鹼化反応では、反応により生成する有機酸により水酸化物イオンが中和され消費される。ここでは、水酸化ナトリウムを用いた酢酸エチルの鹼化反応を考えよう。反応速度 v は酢酸エチルの濃度 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ と水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ の積に比例し、以下のように表される。

$$v = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$$

ここで k_2 は 2 次反応の反応速度定数である。

酢酸エチルが水酸化ナトリウムに対して十分に多い場合は、酢酸エチルの濃度は反応を通してほぼ一定であるとみなすことができる。このような反応は擬一次反応として知られており、反応速度定数 k_1' を以下のように定義することにより、反応速度 v は次のように表せる。

$$\begin{aligned} k_1' &= k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5], \\ v &= k_1'[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

これらの式からわかるように、水酸化物イオンの濃度の時間変化を調べることで反応速度定数 k_1' , k_2 を求めることができる。この実験課題では、酢酸エチルの鹼化の間の水酸化物イオン濃度を pH メーターでモニターして、その結果を分析して反応速度定数を決定する。

試薬

化学式	物質名	状態	GHS コード
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	酢酸エチル	液体	H225, H320, H332, H335, H336
NaOH	水酸化ナトリウム水溶液	液体	H315, H318, H371
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$	フタル酸水素カリウム水溶液 (pH = 4 標準溶液)	液体	該当なし
KH_2PO_4	リン酸二水素カリウム水溶液 (pH = 7 標準溶液)	液体	H320
Na_2HPO_4	リン酸水素二ナトリウム水溶液 (pH = 7 標準溶液)	液体	H320
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^*$	四ホウ酸ナトリウム水溶液 (pH = 9 標準溶液)	液体	H360
NaHCO_3	炭酸水素ナトリウム水溶液 (pH = 10 標準溶液)	液体	該当なし
Na_2CO_3	炭酸ナトリウム水溶液 (pH = 10 標準溶液)	液体	H318, H332, H335, H336

*標準溶液として pH = 9 のものを用いる場合は、指導員が準備すること。生徒自身が調製

する場合は pH = 10 のものを用いること。

(訳注: NaOH 水溶液は 0.05 mol L^{-1} 程度の濃度で、濃度が高い精度で正しいものを用いる)

ガラス器具や機器

100 mL メスフラスコ 2 個

100 mL 三角フラスコ (栓付き) 2 個

25 mL ホールピペット 2 個

2 mL ホールピペット 1 個

ピペット (駒込ピペットなど) 1 個

攪拌子 1 個

ストップウォッチ 1 個

pH メーター 1 個

水浴 1 セット

温度計 1 本

スターラー 1 台

精密天秤 (精度 0.1 mg) 1 台

実験手順

酢酸エチル水溶液の調製

1. 100 mL メスフラスコに約 50 mL のイオン交換水を入れて、精密天秤で秤量する。
2. 約 90 mg の酢酸エチルをメスフラスコ内のイオン交換水に加えて、すぐにフラスコの口に栓をする。
3. 手順 2 の後のメスフラスコも秤量し、手順 1 の重量との差から酢酸エチルの重量を求めて記録する。
4. メスフラスコの標線までイオン交換水を加えて、容器内の液体の体積を 100 mL とする。そして、栓をしてメスフラスコ内の液体を混ぜる。
5. ホールピペットを使って、調製した酢酸エチル水溶液 25 mL を 100 mL 三角フラスコに移す。攪拌子を入れ、三角フラスコの口に栓をしてから、水浴の中でフラスコ内の液体の温度を 30 °C に保つ。

水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の調製

1. 100 mL メスフラスコに約 50 mL のイオン交換水を入れる。
2. ホールピペットを使って、 0.05 mol L^{-1} NaOH 水溶液 2 mL をメスフラスコに移し、標線までイオン交換水を加えて、容器内の液体の体積を 100 mL とする。
3. ホールピペットを使って、調製した NaOH 水溶液 25 mL を（酢酸エチル水溶液が入っているものとは別の）新しい 100 mL 三角フラスコに移す。フラスコの口に栓をしてから、水浴の中でフラスコ内の液体の温度を 30 °C に保つ。

pH メーターの較正

3 種類の pH 標準液を用いて pH メーターの較正をする。

鹼化

1. 水浴に浸した酢酸エチル水溶液が入った三角フラスコの攪拌を開始する (訳注: 攪拌にはスターラーを用いよ)。
2. 水浴に浸した NaOH 水溶液 (25 mL) を素早く加えてからフラスコの口に栓をし、同時にストップウォッチで計時を開始する。
3. 計時開始から 3 分後に、フラスコの中に pH メーターの電極と温度計を入れる。
4. 開始から 60 分後まで 5 分毎に溶液の pH と温度を測定する。

考察

pH と反応速度の関係

反応速度の式 $v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'_1[\text{OH}^-]$ を式変形してから、時間 $t=0$ から $t=t$ において定積分することにより、次の関係式を得る：

$$-\ln \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = k'_1 t$$

ここで、 $[\text{OH}^-]_0$ は水酸化ナトリウムの初期濃度、 $[\text{OH}^-]$ は時刻 t における水酸化ナトリウムの濃度である。常用対数を使ってこの式を書き換えると、

$$-\log \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t.$$

さらにこの式を変形すると、

$$-\log[\text{OH}^-] + \log[\text{OH}^-]_0 = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t \quad (\text{a})$$

温度 30 °C において $[\text{OH}^-] = \text{pH} - 13.833$ であるので、式 (a) は次のように書き換えられる：

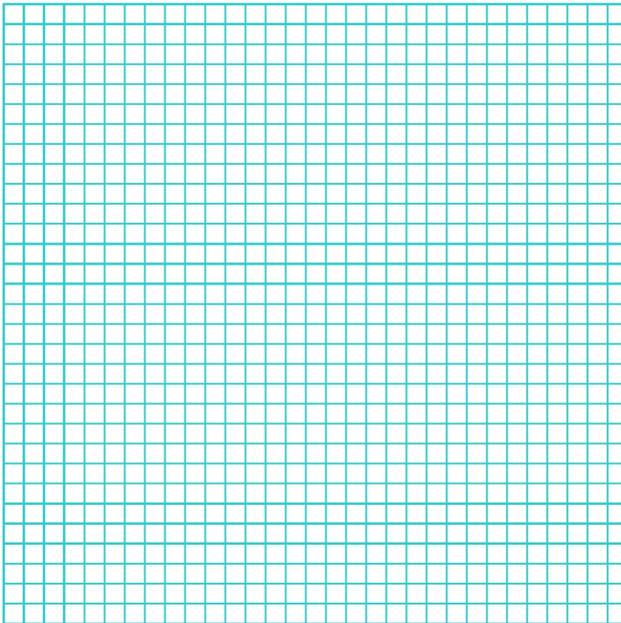
$$(\text{pH})_0 - \text{pH} = \frac{k'_1}{2.303} \times t$$

または

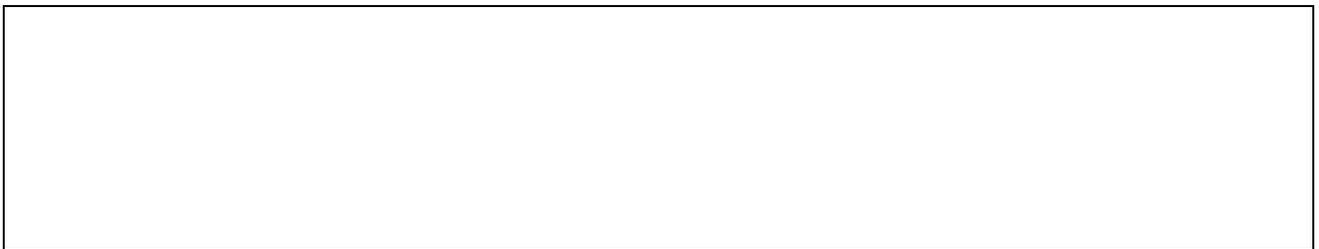
$$\text{pH} = -\frac{k'_1}{2.303} \times t + (\text{pH})_0.$$

ここで、 $(\text{pH})_0$ と pH はそれぞれ pH の初期値と時刻 t における値である。

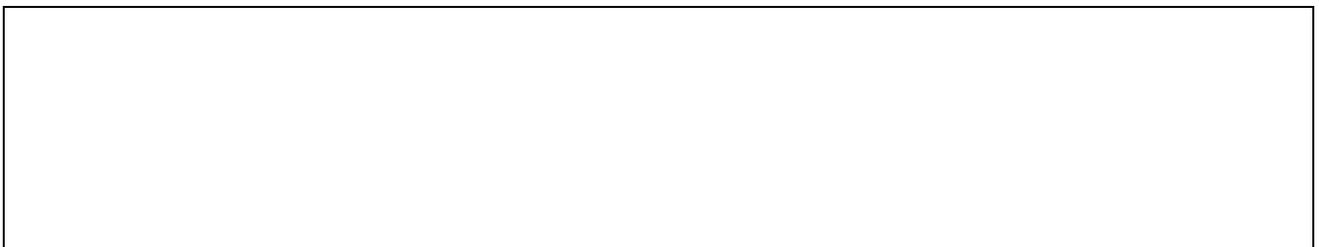
4. 時間を横軸に、pH の値を縦軸に取って、実験結果をプロットせよ。プロットの傾きから速度定数 k_1' を求めよ（単位も併記すること）。



5. 速度定数 k_2 の値を求めよ。なお、2つの水溶液の濃度は低いため、混合後の体積は混合前の2つの溶液の体積の合計に等しいとみなしてよい。



6. 反応物の濃度が初期濃度の半分になるまでにかかる時間を半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ (half-life, time of half decay) と呼ぶ。この実験における $t_{\frac{1}{2}}$ を求めよ。



実験問題 2. 同時酸塩基滴定

導入

炭酸ナトリウムはガラスの原料の1つであり、塩化ナトリウム水溶液にアンモニアを溶解させた後、二酸化炭素を通して得られる炭酸水素ナトリウムを、熱分解することにより製造される。炭酸ナトリウムは二酸化炭素と水酸化ナトリウム水溶液との反応でも合成できる。水酸化ナトリウムは石鹼、紙、繊維の製造において重要な試薬である。

この実験では、二段滴定（ワルダー法）を用いて塩基性が異なる2種の電解質の濃度を同時に定量する。具体的には、水酸化ナトリウム ($pK_a > 13$) と炭酸ナトリウム ($pK_{a1} = 6.35$, $pK_{a2} = 10.33$) を含む混合水溶液中の電解質の質量を2種のpH指示薬を用いて定量する。

試薬

試薬	名前	状態	GHSコード
HCl	塩酸	水溶液	H301, H314, H318, H330, H331, H334, H370, H372, H400
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	フェノールフタレイン	エタノール溶液	H225, H320, H335, H336, H341, H351, H372, H373
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	メチルオレンジ	水溶液	-
NaOH	水酸化ナトリウム	水溶液	H314, H318, H370, H402
Na ₂ CO ₃	炭酸ナトリウム	水溶液	H332, H318, H335, H336

器具

- 安全ピペッターおよび20 mL ホールピペット 1個
- 25 mL ビュレット 1個
- 300 mL 栓付き三角フラスコ 2個 (HCl 標準水溶液, 未知濃度のアルカリ水溶液を入れる)
- 1L プラスチック製容器 1個 (廃液を入れる)
- 乳頭付きピペット 2個 (指示薬 *a*, *b* を取る)
- 100 mL コニカルビーカー 5個
- 50 mL 三角フラスコ 1個 (HCl 標準溶液をビュレットに移す際に用いる)
- 漏斗 1個
- スタンド・ビュレット用クランプ 各1個

試薬

- 0.1 mol L⁻¹ HCl 標準水溶液
- NaOH と Na₂CO₃ を含む未知濃度のアルカリ水溶液
- 指示薬 **a**: フェノールフタレインエタノール溶液
- 指示薬 **b**: メチルオレンジ水溶液
- 脱イオン水

実験手順

- (1) 20 mL ホールピペットを用いて、未知濃度のアルカリ水溶液 20.00 mL を 100 mL コニカルビーカーに入れ、そこに指示薬 **a** を加える。すると、溶液が赤紫色に変化する。ビュレットを用いて、未知濃度のアルカリ水溶液を HCl 標準水溶液で滴定する。アルカリ水溶液の色が薄桃色に変化した時が最初の当量点である。最初の当量点までに消費した HCl 標準水溶液の体積 (V_a) をノートに記録する。
- (2) (1) の薄桃色溶液に指示薬 **b** を加える。すると、溶液の色が黄色に変化する。HCl 標準水溶液による滴定を続ける。溶液の色が薄橙色に変化した時が 2 番目の当量点である。最初の当量点から 2 番目の当量点までに消費した HCl 標準水溶液の体積 (V_b) を記録する。

必要があれば、手順 (1), (2) を繰り返す。

結果

滴定 (1)

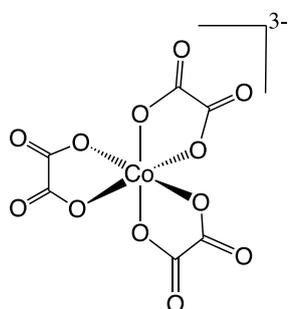
No.	V_{final} (mL)	V_{initial} (mL)	V (mL)
1			
2			
3			
4			
5			
採用値 V_a			

訳注: V_{final} : 終点でのビュレットの読み, V_{initial} : 始点でのビュレットの読み, $V = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$

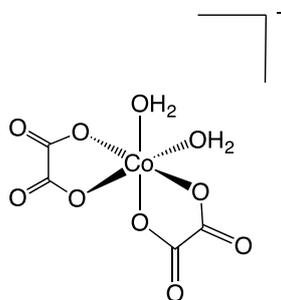
4. 未知濃度のアルカリ水溶液の滴定曲線を予想して描け.

実験問題 3. コバルト(III)オキサラト錯体の合成と分析

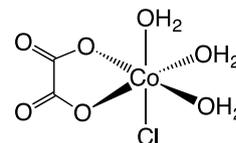
コバルトは鉄族元素に属する，銀白色の強磁性金属である．コバルトは鉄に比べて酸化や酸塩基による腐食を受けにくい．そのため，ニッケル，クロム，モリブデンなどの金属との合金は耐摩耗性を要する器具，たとえば切削工具や高級品のハサミなどに用いられている．また，コバルトはビタミン B12 の中心イオンなので，生体必須微量元素でもある．コバルトの最も一般的な酸化数は+2 と+3 である．これらの酸化数のコバルトイオンは 6 配位八面体構造を有する金属錯体を形成する．この問題では，シュウ酸イオンがコバルトイオンに配位したコバルト(III)オキサラト錯体を合成する．塩化コバルト(II)を過酸化水素で酸化しシュウ酸で処理することで，緑色のコバルト(III)オキサラト錯体を得る．以下にコバルト(III)オキサラト錯体の構造の候補を示す．



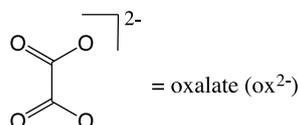
$K_3[Co(ox)_3] \cdot 3H_2O$



$K[Co(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$



$[Co(ox)Cl(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$



(訳注: oxalate = シュウ酸イオン)

この実験で合成されたコバルト(III)オキサラト錯体 1 分子に含まれるシュウ酸イオンの個数は，錯体を酸で分解した後に過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することで決定できる．コバルト(III)オキサラト錯体は光に敏感であり，紫外線下や可視光下で徐々に分解し緑色から黄褐色に変化する．そのため溶液中の試料を扱う際は注意しなければならないが，測定を試料溶液の調製後すぐ行うのならば，この実験では光分解の効果は無視できる．

試薬

試薬	名前	状態	GHS コード
[CoCl ₂] \cdot 6H ₂ O	塩化コバルト(II) 六水和物	固体	H315, H319, H301, H334, H341, H351, H361, H335, H317
H ₂ SO ₄ (aq), 6 M	硫酸	水溶液	H314, H318, H330, H402, H370, H372
K ₂ C ₂ O ₄ \cdot H ₂ O	シュウ酸カリウム 一水和物	固体	H301, H312
Na ₂ C ₂ O ₄	シュウ酸ナトリウム	固体	H319
H ₂ O ₂ (aq), 30 %	過酸化水素水	水溶液	H272, H314, H318, H302, H312, H331, H351, H401, H370, H372
C ₂ H ₅ OH	エタノール	液体	H225, H320
KMnO ₄ (aq), 約 0.02 M	過マンガン酸カリウム	水溶液	H272, H314, H318, H302, H341, H361, H335, H400, H410, H372
C	活性炭	粉末	NA

器具類

- 三角フラスコ, 100 mL (2 個), 50 mL (1 個), 25 mL (3 個)
- パスツールピペット, ゴム製ピペットとピペッター
- ホットプレート
- メスシリンダー, 25 mL
- 湯浴
- 氷浴
- 漏斗, ろ紙
- グラスフィルター (吸引ろ過用)
- 吸引ろ過の器具(スタンド, クランプ, アスピレーター, 吸引瓶, ゴム製アダプター)
- ビュレット (25 mL), スタンド
- 小さい漏斗 (ビュレットに溶液を移すために用いる)

実験手順

A. コバルト(III)オキサラト錯体の合成

1. シュウ酸カリウム一水和物 2.4 g と水 5 mL を 100 mL 三角フラスコに加え、70 °C に加熱して固体を溶解させる。
2. 別の 100 mL 三角フラスコに塩化コバルト(II)六水和物 1 g を加え、水 3 mL に溶解させる。続いて、約 0.02 g 活性炭粉末、30%過酸化水素水 1.0 mL を順に加える。
3. 1.で調製した溶液を 2.で調製した溶液に加え、反応混合物を攪拌しながら湯浴で 70 °C に加熱する。すると、反応混合物から泡が発生し始める。その後さらに 15 分加熱と攪拌を行うと泡の発生が止まり、溶液の色が徐々に赤色から暗緑色に変化する。
4. 活性炭を吸引ろ過により除き、ろ紙上の活性炭を少量の水で洗浄する。得られた暗緑色のろ液を 50 mL 三角フラスコに移す。
5. エタノール 10 mL をろ液に加えると、緑色沈殿が生成する。沈殿生成を促進するために、フラスコを氷浴で 30 分間冷却する。
6. 吸引ろ過により沈殿をろ取り、少量の水-エタノール混合溶媒（体積比 50:50）で洗浄する。
7. 結晶を風乾もしくは 2 枚のろ紙で挟むことにより乾燥する。
8. 清浄な空のバイアル瓶の重さを量る。秤量したバイアルに乾燥した結晶を入れ、合成したコバルトオキサラト錯体の結晶の重さを量る。

B. コバルトオキサラト錯体の分析

B-1. 過マンガン酸カリウム水溶液の標定（約 0.02 M）

過マンガン酸カリウム水溶液（約 0.02 M）を 25 mL ビュレットに加える。シュウ酸ナトリウム約 50 mg を 100 mL 三角フラスコへ正確に秤量し、水 20 mL と 6 M 硫酸 5 mL を加える。そのフラスコを湯浴で 80 °C ほどに加熱する。このシュウ酸ナトリウム溶液を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。反応混合物の色が薄桃色になり 1 分間変化しなくなった時が滴定の終点である。滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液の量を記録し、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を決定する。

B-2. コバルトオキサラト錯体の分析

1. A で合成したコバルトオキサラト錯体約 20 mg を正確に秤量し、100 mL 三角フラスコに入れる。この三角フラスコに水 20 mL と 6 M 硫酸 5 mL を加える。この水溶液を約 80 °C に保った湯浴で加熱する。
2. フラスコを加熱した状態で、フラスコ中の溶液を B-1 で標定した過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。B-1 と同様にして終点を決定し、滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液の量を記録する。

問題

1. 実験により得られた以下の数値を書け.

1-1. A で得られた錯体の結晶の重量 _____ g

1-2 B-1 で使用したシュウ酸ナトリウムの重量 _____ g

1-3 B-1 で滴定に消費した過マンガン酸カリウム水溶液の体積 (採用値)
_____ mL

1-4 B-1 で決定した過マンガン酸カリウム水溶液の濃度
_____ mol L⁻¹

1-5 B-2 で分析に使用したコバルトオキサラト錯体の重量 _____ g

1-6 B-2 で滴定に消費した過マンガン酸カリウム水溶液の体積 (採用値)
_____ mL

2. B-1 で行った反応の化学反応式を書け.

3. コバルトオキサラト錯体に占めるシュウ酸イオンの重量比(%)を求めよ. その上で, 合成したコバルト錯体が以下のいずれかの組成を有するとした場合, コバルトイオンとシュウ酸配位子の組成比を決定せよ.

- トリス錯体: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- ビス錯体: $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- モノ錯体: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

シュウ酸イオンの重量% _____ %

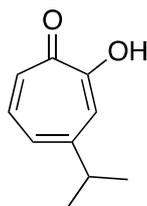
コバルトイオンとシュウ酸配位子の組成比 _____ :

4. 原料のコバルト化合物に基づいて, 錯体の収率を計算せよ.

錯体の収率 _____ %

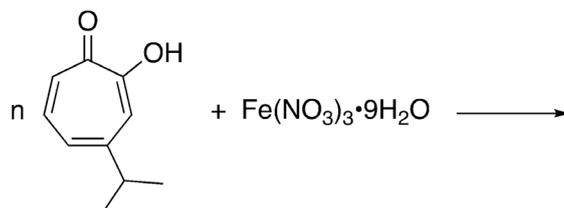
実験問題 4. ヒノキチン:濃い赤色をした天然化合物の合成

7員環の非ベンゼン系芳香族化合物は、基礎および応用化学の観点から長年研究されてきた。“ヒノキチオール (hinokitiol)”として知られる 4-イソプロピルトロポロンはその一つであり、もともと、*Chamaecyparis obtuse* var. *formosana* (台湾ヒノキ) の精油から単離されたものである。ヒノキチオールは化粧品、日焼け止め、オーラルケア製品などに使われている。最近では、ヒノキチオールに細胞内外での鉄輸送機能を修復する作用があることが報告され、遺伝子疾患の治療にも期待されている。



Hinokitiol

ヒノキチオールの鉄錯体は“ヒノキチン”として知られ、台湾ヒノキやアスナロ (*Taiwan Hinoki*, *Thuja dolabrata*, *Thujopsis dolabrata*) などの心材に含まれる。この課題では、ヒノキチオールと硝酸鉄(III)九水和物からヒノキチンを合成する。



試薬

化合物	名前	状態	GHS コード
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	ヒノキチオール	固体	H302, H361
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	硝酸鉄(III)九水和物	固体	H272, H315, H319, H402, H412
C ₂ H ₅ OH	エタノール	液体	H225, H320
CH ₃ COOC ₂ H ₅	酢酸エチル	液体	H225, H320, H332, H335, H336
SiO ₂	シリカゲル	固体	H351, H402
	海砂	固体	

ガラス器具と実験装置

- 20 mL バイアル 2 個
- スパチュラ 1 個
- 天秤 1 台 (0.001 g の精度)

- 薬包紙 2枚
- マグネチックスターラー 1台
- 磁気かく拌子 (小) 1個
- パスツールピペット 4本
- ろ過用ロート (小) 1個
- ろ紙 1枚
- 吸引ろ過びん 1個
- アスピレーター 1個
- スタンド 1台
- ムッフ、クランプ 各1個
- コック付きカラム管 (内径 12 mm) 1個
- 100 mL ビーカー 1個
- 100 mL 三角フラスコ 2個
- ロート 2個
- 脱脂綿
- ガラス棒 1本
- ナスフラスコ 1個
- ロータリーエバポレーター 1台

手順

ヒノキチンの合成

1. 20 mL バイアル (バイアル A) にかく拌子を入れ、ヒノキチオール (50 mg)、硝酸鉄 (III)九水和物 (25 mg)、エタノール (0.8 mL) を加える。
2. 室温で 50 分間よくかく拌する。
3. 小さめのろ過用ロートを用いた吸引ろ過を行い生成物を回収する。バイアル A の中身をすべてロートに移すこと。
4. パスツールピペットを使い、生成物を少量のエタノールで洗う。
5. 10 分以上吸引を続け、生成物をロート上で乾燥させる。
6. 生成物を 20 mL バイアル (バイアル B) に移す。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるヒノキチンの精製

シリカゲルカラムの充填

1. ガラス棒を用いてカラム管の底に一ちぎりの脱脂綿をゆるく詰める。
2. カラム管をクランプでスタンドに固定する。カラム管の先の丸まっている部分がいつ

ばいになるように海砂を入れる。

3. 100 mL ビーカーにシリカゲル (5 g) と展開液として酢酸エチル (30 mL) を加える。
4. ロートをを用いてシリカゲルの懸濁液をカラム管にゆっくりと流し込む。
5. カラム管の壁面についたシリカゲルを少量の展開液で洗い流す。
6. シリカゲルが均一に詰まるようにカラム管をゴム管などで横からやさしく叩く。

サンプルをカラムに移し入れる

7. バイアル B に入った生成物に少量の酢酸エチルを加えて溶かす。
8. カラム管のコックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に来るまで流す。シリカゲルが常に展開液に浸った状態になるように注意すること。
9. コックを閉め、パスツールピペットを用いてバイアル B の溶液をシリカゲルの上面に移し入れる。
10. コックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に達するまで流す。
11. コックを閉めてバイアル B を少量の展開液で洗い、パスツールピペットを用いてその洗液をシリカゲル上に移し入れる。
12. コックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に達するまで流す。
13. 手順 11 と 12 をもう 1~2 回繰り返す。
14. コックを閉め、パスツールピペットを用いて少量の展開液をカラムに乗せる。コックを開け、カラムに展開液をさらに追加する。

(訳注：展開液を加える際はシリカゲル上面を乱さないようにゆっくりと加えること)

溶出とサンプルの回収

15. 色のついた画分を 100 mL 三角フラスコに集める。必要に応じてカラムに展開液を追加する。
16. 空の 100 mL ナスフラスコの重さを量り、値を記録する。
17. ロートをを用いて三角フラスコの溶液をナスフラスコに移す。
18. ロータリーエバポレーターを用いてフラスコの溶媒を留去する。
19. フラスコを提出し、評価を受ける。

(訳注：19の前に重さを量り収率を計算する。エバポレーターによる溶媒の留去だけでは酢酸エチルを完全に除くことは難しいため、最後にフラスコを真空ポンプに直接つないで減圧することが望ましい)

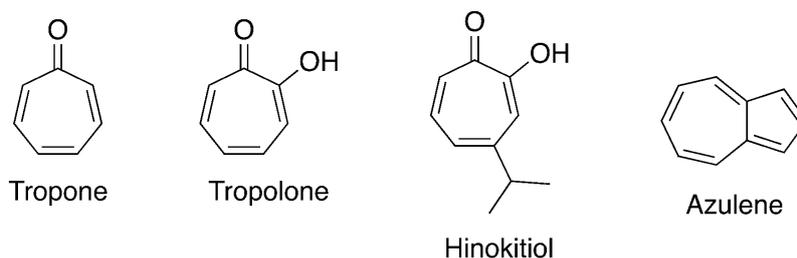
上の手順に従えばヒノキチンが濃赤色の固体として 80%以上の収率で得られるはずである。

問題

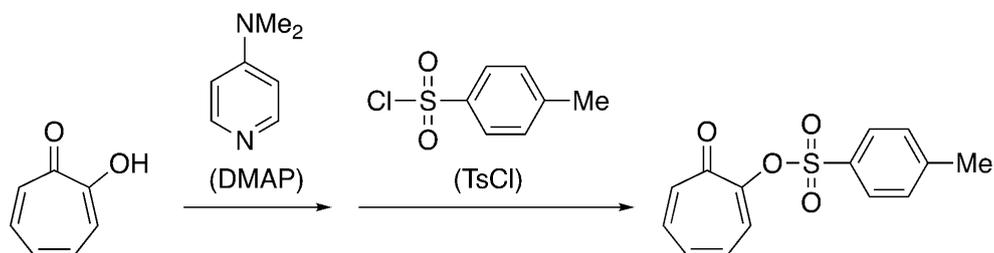
1. ヒノキチンの理論収量を計算しなさい。
2. ヒノキチン以外の副生物を書きなさい。
3. ヒノキチンの構造をすべて描きなさい。ヒノキチンにはエナンチオマーを含めいくつの異性体が存在するか説明しなさい。

実験問題 5. 七員環の修飾: トロポントシラートの合成

トロポロンはトロポン(シクロヘプタ-2,4,6-トリエノン)の誘導体である。トロポロンのヒドロキシ基は、共役した七員環上のケトンの隣接炭素に結合している。トロポンやトロポロン、およびその誘導体は、 6π 電子系のトロピリウムイオンの寄与によって芳香族性を示す、重要な環状有機化合物の一群である。ヒノキチオール(4-イソプロピルトロポロン)という天然物は、ヒノキ科の精油から得られる典型的なトロポロン型の化合物であり、顕著な抗菌活性を有する。



この問題では、トロポロンと 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、および続く塩化トシル(TsCl)との反応により、トロポントシラートを合成する。トロポントシラートは市販されており、アズレンなどの縮環構造の構築によく用いられる。



試薬

化学式	物質名	状態	GHS コード
$C_7H_6O_2$	トロポロン	固体	
$(CH_3)_2NC_5H_4N$	4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)	固体	H315, H319, H301, H371
C_2H_5OH	エタノール	液体	H225, H320
$CH_3C_6H_4SO_2Cl$	塩化トシル (TsCl)	固体	H314, H315, H318

器具

- 20 mL バイアル 2 個
- スパーテル 1 本

- 電子天秤 (0.001 g 単位)
- 薬包紙 2 枚
- マグネチックスターラー
- 小さい攪拌子 1 個
- パスツールピペット 2 本
- 小さい漏斗 1 個
- ろ紙 1 枚
- 吸引ビン 1 個
- アスピレーター

手順: トロポロントシラートの合成

1. 20 mL バイアル (バイアル A とする) に、トロポロン (125 mg)、エタノール (1.0 mL) および小さな攪拌子を加える。
2. バイアル A を攪拌しながら、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP, 126 mg) を徐々に加える。(訳注: スパーテルを用い、何度かに分けて少しずつ加える。)
3. DMAP を加え終わったら、反応混合物をさらに 10 分間室温で攪拌する。
4. 反応混合物を攪拌しながら、塩化トシル (TsCl, 196 mg) を徐々に加える。
5. TsCl を加え終わったら、反応混合物をさらに 50 分間室温で攪拌する。
6. 小さい漏斗を用いて、吸引ろ過により生成物をろ取する。バイアル A の内容物すべてを漏斗上に移すこと。
7. パスツールピペットを用い、少量のエタノールで生成物を洗う。
8. 吸引を続けたまま生成物を漏斗上で 10 分間以上放置し、よく乾かす。
9. 20 mL バイアル (バイアル B とする) の重さを量り、記録する。
10. ろ紙上の生成物をバイアル B に移し、提出する。

(訳注: 重さを量り収率を計算する。減圧ろ過だけでエタノールを完全に除くことは難しいため、最後にバイアルをデシケーターに入れて真空ポンプにつなぎ、減圧乾燥することが望ましい。)

上記の手順により、ほぼ純粋なトロポロントシレートが薄茶色の固体として 30%程度の収率で得られるはずである。純度は ^1H NMR で分析することにより確かめられる。

問題

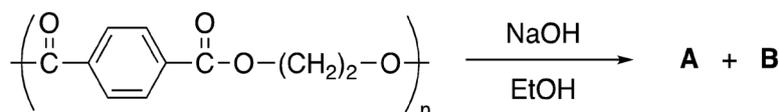
1. トロポロンと 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応で得られる反応中間体の構造を描きなさい。また、この反応における DMAP の役割を説明しなさい。
2. トロポロンのトシル化の後、DMAP を回収する手順を考えなさい。(訳注: 手順 5 から続

くように考えなさい。)

3. もしトロポロンの代わりにヒノキチオールを用いたとき、上記の反応により得られるトシル化体としてどのような化合物が考えられるだろうか？ヒノキチオールのトシル化生成物の構造を描きなさい。複数あるならばすべて示すこと。

実験問題 6. ポリエチレンテレフタレートの加水分解：化学者にとっては小さな実験、
だが、より持続可能な社会への大きな飛躍

ペットボトルの原料であるポリエチレンテレフタレート（PET）は、最も一般的なプラスチックの一つである。近年、プラスチック廃棄物の環境への影響が懸念され、効率的なリサイクル技術の開発が進められている。ケミカルリサイクルは、プラスチックを原料モノマーに分解、再利用して新しいプラスチックを製造する重要な技術であり、高純度な再生プラスチックの製造を可能にする。本問では、PET の加水分解実験を通して、プラスチックのケミカルリサイクルについて考える。



(訳注：EtOH = エタノール)

材料

- PET ボトルから切り出した短冊状の PET 片 1.00 g
- 水酸化ナトリウム 3.0 g
- エタノール 50 mL

物質	名称	状態	GHS コード
(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	ポリエチレンテレフタレート	固体	-
NaOH	水酸化ナトリウム	固体	H314, H318, H370
C ₂ H ₆ O	エタノール	液体	H225, H320

ガラス器具・装置

- クランプ付きスタンド
- マグネチックスターラーと攪拌子
- 温度コントローラー付きオイルバス
- 丸底フラスコ (100 mL)。広口フラスコが好ましい。
- 丸底フラスコ (20 mL)
- 還流冷却器と冷却水を供給するためのゴム管
- メスシリンダー (100 mL)
- ビーカー (100 mL)
- ブフナー漏斗とろ紙
- 吸引瓶 (100 mL)、およびブフナー漏斗を接続するためのゴム製アダプター
- 吸引ろ過用のアスピレーター。真空ポンプなどの代替品の使用でも可。
- ピペット (10 mL)

- シャーレ
- PET片を扱うためのピンセット
- 天秤

実験手順

PETの加水分解

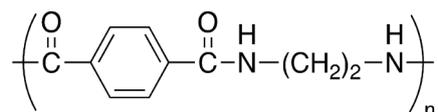
1. オイルバスを 100 °C に加熱する。
2. 100 mL 丸底フラスコに水酸化ナトリウム 5.0 g とエタノール 30 mL を加え、水酸化ナトリウムのエタノール溶液を調製する。
3. PET 片を秤量し、フラスコに入れる。
4. フラスコに還流冷却器を接続し、冷却水を流す。オイルバスにフラスコの底を浸して加熱還流を開始する。30 分後、オイルバスからフラスコを引き上げる。
5. フラスコから残った PET 片をピンセットで取り除き、少量のエタノールで洗浄する。PET 片をろ紙の上に置き、空气中で乾燥させた後、秤量する。
6. フラスコ内に残った懸濁液を吸引ろ過する。ろ紙上の固体を少量のエタノールで洗浄し、吸引を続けて乾燥させ、反応式に示す化合物 **A** の粗結晶を得る。
7. ろ紙上の化合物 **A** の粗結晶をシャーレに移し、秤量する。

Aの再結晶

1. **A** の粗結晶を 20 mL 丸底フラスコに入れ、水 2 mL を加える。オイルバスを用いて 100 °C に加熱し、粗結晶を溶解する。必要に応じて(訳注:もし加熱後に溶解しきらなければ)0.5 mL の水を加えて、すべての粗結晶を溶解させる。
2. 溶液を室温になるまで放冷する。沈殿した **A** の結晶を吸引ろ過で回収し、少量のエタノールで洗浄した後、吸引を続けながら乾燥させる。
3. **A** の結晶をシャーレに移し、秤量する。

問題

1. **A** と **B** の構造式を描け。
2. 使った PET の量をもとに **A** の収率を計算せよ。
3. 実際に反応した PET の量から **A** の収率を計算せよ。
4. PET と NaOH の反応におけるエステル結合開裂の反応機構を描け。
5. この反応は不可逆的である。その理由を述べよ。
6. 今回の実験で行った PET の加水分解と、下記のポリアミドを同条件で加水分解した場合のどちらが効率的(訳注:反応が進む)だろうか?また、その理由も述べよ。



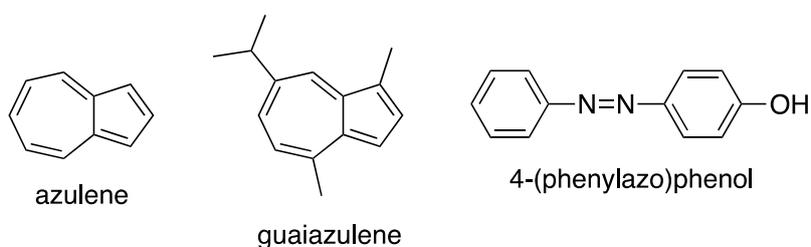
実験問題 7. 緑色の混合物からの青色成分と赤色成分の分離

1903 年、Tswett (ツヴェット) は最初のクロマトグラフィーの例を報告した。その実験では、葉をすり潰したものをろ紙上に展開することにより、クロロフィル、カロテン、キサントフィルなどの色素が分離された。クロマトグラフィーという用語は、ギリシア語で「色」を意味する *chroma* と、「書くこと」を意味する *graphein* に由来する。クロマトグラフィーは、最初は着色した化合物の分離に用いられたが、今日では無色の化合物の分離にも用いられている。

クロマトグラフィーは、化合物の混合物から個々の成分を分離するとても強力な方法である。この課題では、クロマトグラフィーをもう一つの一般的な分離・精製の方法である再結晶と比較する。

比較を行うために、この課題ではグアイアズレンと 4-(フェニルアゾ)フェノールの混合物 (以降、単に「混合物」と表記する) を用いる。グアイアズレンはいくつかの植物の精油に含まれる天然の色素である。アズレン骨格 (下図参照) の特殊な電子構造により、グアイアズレンは深い青色を呈しており、他の異性体であるナフタレン誘導体とはとても対照的である。混合物のもう一方の化合物である 4-(フェニルアゾ)フェノールは、最も簡単なジアゾカップリング反応の 1 つによって得られる生成物である。共役アゾ化合物は重要な発色団の 1 つであり、様々なアゾ染料が繊維や食品などの産業において用いられている。

この課題では、「クロマトグラフィー」の歴史的な起源になぞらえて、「混合物」から 2 つの有色の化合物を分離する。



azulene: アズレン

guaiazulene: グアイアズレン

4-(phenylazo)phenol: 4-(フェニルアゾ)フェノール

薬品

物質	名前	状態	GHS コード
C ₁₅ H ₁₈	グアイアズレン	固体	H302
C ₆ H ₅ N=NC ₆ H ₄ OH	4-(フェニルアゾ)フェノール	固体	H302, H315, H319
C ₂ H ₅ OH	エタノール	液体	H225, H320
C ₆ H ₁₄	ヘキサン	液体	H225, H315, H319, H361, H335 H336, H304, H401, H372
CH ₃ COOC ₂ H ₅	酢酸エチル	液体	H225, H320, H332, H335, H336
SiO ₂	シリカゲル	固体	H351, H402
	海砂	固体	

試料

再結晶用の「混合物」; グアイアズレンと 4-(フェニルアゾ)フェノールの混合物 (質量比 約 1:5)

カラムクロマトグラフィー用の「混合物」; グアイアズレンと 4-(フェニルアゾ)フェノールの混合物 (質量比 約 1:1)

溶媒

再結晶溶媒; エタノールとヘキサンの混合溶媒 (体積比 1:1)

試料をカラムに装填する際に用いる溶媒; ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒 (体積比 1:1)

2つ目の溶離液; ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒 (体積比 4:1)

器具・装置

- 短い試験管	2本
- 試験管立て	1個
- パスツールピペット	5本
- スパチュラ	3本
- 天秤 (精度: 0.001 g)	1個
- 湯浴	1個
- 氷浴	1個
- メスシリンダー (50 mL)	1本
- メスシリンダー (5 mL)	1本
- (小さい) 吸引ろ過用漏斗	1個
- ろ紙	1枚
- 吸引ろ過用フラスコ	1個
- アスピレーター	1個
- ペトリ皿	1個
- スタンド	1個
- クランプ	1個
- コック付きガラス製カラム (内径: 12 mm)	1個
- バイアル管 (4 mL)	1個
- 三角フラスコ (100 mL)	4個
- 三角フラスコ (50 mL)	1個
- 漏斗	3個
- 脱脂綿	
- ガラス棒	1本
- 丸底フラスコ (100 mL)	2個
- ロータリーエバポレーター	1台

手順

「混合物」の再結晶

1. 1本の試験管の重さを量ったのち、再結晶用の「混合物」約 0.5 g を試験管に入れる。その後、再び試験管の重さを量る。
2. 湯浴を 80 °C に加熱する。
3. エタノール/ヘキサン (1 : 1) 混合溶媒 1.0 mL をその試験管に加える。クランプで試験管をスタンドに固定し、「混合物」がすべて溶解するまで湯浴で加熱する。
4. 緑色の溶液を室温まで冷やす。結晶が析出し始めたら、氷水を用いて試験管をさらに冷やす。
5. 吸引ろ過用のフラスコに漏斗を乗せ、ろ紙をセットする。フラスコをアスピレーターにつなぎ、吸引を開始する。少量のエタノールでろ紙を湿らせ、スパチュラを用いてろ紙を漏斗に密着させる。
6. エタノール/ヘキサン (1 : 1) 混合溶媒を別の試験管に加え、氷水で冷やす。
7. 試料が入った試験管内の沈殿と溶液を漏斗に移す。少量の冷エタノール/ヘキサン (1 : 1) 混合溶媒で漏斗上の結晶を洗ったのち、吸引を続けて結晶を乾燥させる。
8. 空のペトリ皿の重さを量ったのち、ろ紙上の生成物をペトリ皿に移す。その後、再びペトリ皿の重さを量る。

シリカゲルを充填したクロマトグラフィーによる「混合物」の分離

カラムへのシリカゲルの充填

1. ガラス棒を使って小さな脱脂綿の栓を、カラムのコックのすぐ上部に緩く押し込む。
2. クランプを用いてカラムをスタンドに固定する。カラムに海砂を加え、その上面が平らになるようにする。
3. シリカゲル (20 g) を三角フラスコ (50 mL) に入れ、溶離液としてヘキサン (30 mL) を加える。そして、フラスコ内をかき混ぜ、懸濁液とする。
4. 漏斗を使って懸濁液を慎重にカラムに注ぐ。
5. 少量のヘキサンのでカラムの壁に付いたシリカゲルをすべて洗い落とす。
6. ゴム管などの柔らかいものを使ってカラムを横から優しく叩き、シリカゲルを均一に詰まるようにする。

カラムへの試料の装填

7. カラムクロマトグラフィー用の「混合物」約 0.2 g をバイアル管に入れ、バイアル管の重さを量る。少量のヘキサン/酢酸エチル (1 : 1) 混合溶媒を加え、「混合物」を溶解させる。
8. カラムの下に三角フラスコを置く。コックを開け、溶離液の液面がシリカゲルの上端にくるまで溶離液を流し出す。シリカゲルが常に溶離液に浸されているようにすること。
9. コックを閉じ、パスツールピペットを使ってバイアル管内の緑色の溶液をシリカゲルの上端にそっと注ぐ。
10. コックを開け、溶液の液面がシリカゲルの上端に来るまで溶離液を流し出す。
11. コックを閉じ、少量のヘキサン/酢酸エチル (1 : 1) 混合溶媒でバイアル管の内壁を洗い、パスツールピペットを使って洗液をシリカゲルの上端に加える。
12. コックを開け、溶液の液面がシリカゲルの上端に来るまで溶離液を流し出す。
13. 手順 11, 12 をさらに 1, 2 回繰り返す。
14. コックを閉じ、シリカゲルの上に海砂を加え、最後にカラムに**ヘキサン**を加える。

サンプルの溶離と収集

15. コックを開ける。最初の無色の画分を集めたのち、2 つ目の三角フラスコに換えて 1 つ目の有色の画分を集める。必要であればカラムにさらにヘキサンを足すこと。
16. 1 つ目の有色の画分を集めたあと、3 つ目の三角フラスコに換えて続く無色の溶離液を集める。第 2 の溶離液としてヘキサン/酢酸エチル (4 : 1) 混合溶媒をカラムに加え、溶離液の収集を続ける。
17. 無色の溶離液を集めたあと、4 つ目の三角フラスコに換えて 2 つ目の有色の画分を集める。必要ならカラムにさらにヘキサン/酢酸エチル (4 : 1) 混合溶媒を加えること。2 つ目の有色の溶離液を集めたあと、コックを閉じる。
18. 空の丸底フラスコの重さを量る。
19. 漏斗を使いながら、有色の液をそれぞれ三角フラスコから丸底フラスコに移す (それぞれ、きれいな漏斗を使用する)。
20. ロータリーエバポレーターを用いてフラスコから溶媒を除去する。
21. フラスコを提出する。

問題

1. 再結晶によって得られた化合物の名前を答えよ。
2. カラムクロマトグラフィーによって得られた着色した画分に含まれる化合物の名前をそれぞれ答えよ。
3. 再結晶によって得られる回収物の量が、再結晶を行う前の量と等しくならない理由を説明せよ。
4. クロマトグラフィーは溶質 (溶離される分子) と固定相 (この場合はシリカゲル) の間の相互作用に基づいている。グアイアズレンと 4-(フェニルアゾ)フェノールでは、どちらの方がより強くシリカゲルと相互作用するか答えよ。また、分子と固定相との親和性を特徴づける官能基と相互作用の種類を答えよ。