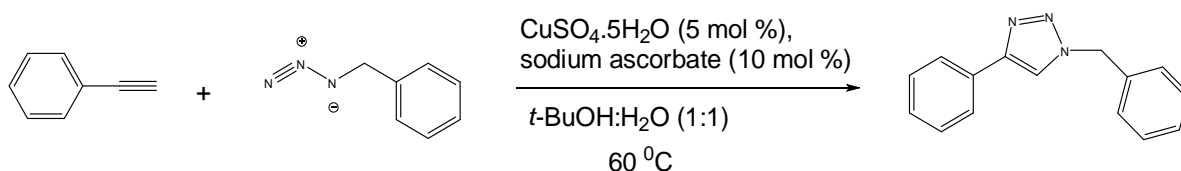


問題 37

ヒュスゲン双極子付加環化反応 —銅(I)で触媒されるトリアゾール生成反応—

「クリックケミストリー」と呼ばれる一連の反応のうち、最も有名な反応の一つが銅(I)触媒を用いるアジドとアルキンとのヒュスゲン双極子付加環化反応である。以下に示した実験手順は「クリックケミストリー」と言われる、銅(I)で触媒されるトリアゾール生成反応の一例である。



化学薬品、試薬

- アジ化ベンジル, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$
- フェニルアセチレン, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
- 硫酸銅(II)五水和物, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- アスコルビン酸ナトリウム, $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$
(訳者注: 別名ビタミン C。酸化防止剤。還元剤。)
- 10% (質量パーセント濃度) アンモニア水
- *t*-ブチルアルコール, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$

基質	性状	Rフーズ	Sフーズ
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3$	液体	10 20 21 22	26 36 37 39
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	液体	10 36 37 38	16 33 60
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	22 36 38 50 53	22 60 61
$\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$	固体	-	24 25
NH_3	10% (質量パーセント濃度) 水溶液	10 23 24 34 50	9 16 26 33 36 37 39 45 61
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	液体	11 20	9 16



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

実験装置，ガラス器具

- 20 mL スクリュー栓付バイアルびん
- パスツールピペット
- かくはん子
- プラスチック製注射器 (1 および 2 mL)
- メスシリンダー
- 温度計
- 薄層クロマトグラフィー用シリカゲル板(Silica Gel PF-254)

(訳者注：254 nm の紫外線の照射により，緑色の蛍光を発する蛍光発色剤が混ざっている。もし紫外線を吸収する物質 (ベンゼン環を含む物質) が存在すると，その部分は蛍光を発せず，黒っぽくなる。すなわち，紫外線を吸収する物質がどこにあるのかわかる。)

- ヒーター付スターラー
 - ブフナーろうと
1. アジ化ベンジル 133 mg (1 mmol)を t BuOH:水 (1:1)混合溶液 1 mL に溶かし，これを，かくはん子を入れた 20 mL スクリュー栓付バイアルびんに注射器を用いて入れる。
 2. スクリュー栓をしめたのち，栓のテフロンインナーを通じ，注射器で以下の試薬を加える。
 - a) t BuOH:水 (1:1)混合溶液 1.0 mL に溶かした 1 mmol のフェニルアセチレン。
 - b) t BuOH:水 (1:1)混合溶液 0.5 mL に溶かしたアスコルビン酸ナトリウム 9.8 mg (10 mol%)。
 - c) 1.0 mol/L 硫酸銅五水和物水溶液 2-3 滴 (~5 mol%)。
 3. 薄層クロマトグラフィー (展開溶媒として酢酸エチル:ヘプタン=1:2 の混合溶液を用いる) により反応の終了を確認しながら，混合物を 60°C で 1~2 時間かくはんする。
 4. 反応混合物を氷水 10 mL で希釈し，10%アンモニア水 2.0 mL を加える。さらに 5 分かくはんし，沈殿をブフナーろうとを使って集め，一晚風乾 (空気中で乾燥) する。

データ整理

1. 生成物の収率を計算せよ。