



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

実験手順 (課題 1)

- この冊子は10ページあり、実験課題1と解答用紙からなっている。
- 実験開始前に15分間、この冊子を読む時間がとられている。
- 実験課題1の解答を完成させるのに与えられた時間は、2時間15分である。
- 「START (始め)」の合図で始めよ。「STOP (止め)」と言われたら、直ぐに実験を止めよ。5分以内に止めないと失格になる。「STOP (止め)」の合図があった後も、自分の実験場所で待機せよ。試験監督があなたの実験台に行き、次の物が置いてあるかを確認する。

問題/解答冊子 (今あなたの読んでいるこの冊子)

- あなたはIChOの規定に述べられている安全に関する規則に従わなければならない。実験室に居るときは、常に安全メガネまたは認められた自分用のメガネをかけなければいけない。薬品を扱う際は、手袋を使ってもよい。
- 安全規則を破ると、実験監督者から1回目の警告 (WARNING) を受ける。2回目の警告を受けた場合には、実験室から退室させられ、実験問題の点数は0点となる。
- 安全に関する質問や実験室を退出する必要があるときは、躊躇なく近くのアシスタントに相談すること。
- あなたは割り当てられた場所でのみ操作をすることが許されている。
- 解答は、鉛筆ではなく、用意されているペンのみで記入せよ。
- 電卓は配布されたものを使うこと。
- 解答はすべて、解答用紙の所定の欄に記入すること。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。解答用紙の裏側は、下書き等に使える。
- 反応溶液の入ったラベル付きのバイアルは”Used Vials”のラベルが貼られた容器に捨てること。
- 廃液は”Liquid Waste”のラベルが貼られた容器に捨てること。
- アンプルの破片は”Broken Glass Disposal”のラベルが貼られた容器に捨てること。
- 薬品と実験器具の補充や交換は、最初の1回だけ許される。しかし、それ以降は1回要求するごとに、実験問題の40点満点から1点が減点される。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができる。

試薬と実験器具リスト (課題 1)

試薬リスト (太字が実際にラベルに書かれている記号)

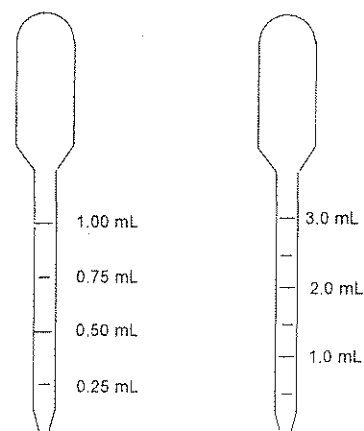
	危険性表示 (R) ⁺	安全性表示 (S) ⁺
~ 2 M HCl [*] 、50 mL の瓶入り	R34, R37	S26, S45
~ 0.01 M KI₃ 水溶液 [*] 、10 mL の瓶入り、" I₂ "とラベルに書かれている		
アセトン、 (CH₃)₂CO 、分子量=58.08 g mol ⁻¹ 、密度=0.791 g mL ⁻¹ 、バイアル中に10.0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ 、(CD ₃) ₂ CO、分子量=64.12 g mol ⁻¹ 、密度=0.872 g mL ⁻¹ 、アンプル中に所定量の 3.0 mL が入っている	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺危険性表示、安全性表示については3ページを参照

^{*} 正確なモル濃度は、ラベルに記載してある (物質名の前に書かれている)。

実験器具 - キット #1:

- 蒸留水入りのガラス瓶、一本
- 20 mL スクリュー管とテフロンコーティングのふた、15個
- 0.25 mL 毎に目盛りが入った 1 mL ポリエチレン製ピペット、十本(右図参照)
- 0.5 mL 毎に目盛りが入った 3 mL ポリエチレン製ピペット、十本(右図参照)
- デジタルタイマー (ストップウォッチ)、一個



危険性表示および安全性表示 (課題 1)

R11 引火性が高い

R34 火傷を起こす

R36 眼を刺激する

R37 呼吸器系を刺激する

R66 何度も触れると皮膚が乾燥してひび割れする可能性あり

R67 蒸気に触れると眠くなったりめまいがしたりする可能性あり

S9 換気のよい場所で容器中に保存する

S16 発火源から離して保管する

S26 眼に入ったらすぐ大量の水で洗い、医師の診察を受ける

S45 事故が起きて気分が悪くなったら医師の診察を受ける

課題 1

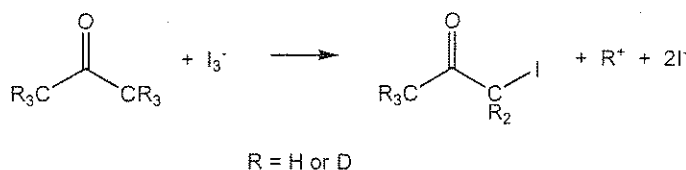
全体の 18%

a	b	c	d	e	f	g	問題 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

速度論と同位体効果によるアセトンのヨウ素化の反応機構の解析

化学反応の機構解明は、触媒や合成法の発展の基礎となる。反応機構の解析に最も有効な手段の一つは、速度論の検討である。なぜならば、反応条件に応じた反応速度の変化は反応機構に直接対応するからである。次に有効な手段としては、同位体置換された分子を用いた研究が挙げられる。同位体置換された分子は、置換されていない分子と同様の反応性を示すが、原子核の質量によってわずかに反応速度が変化する。

この課題では、速度論と同位体効果とを組み合わせ、以下に示す酸性水溶液中でのアセトンのヨウ素化の反応機構について調べる：



この反応は、以下の反応速度式に従って進行する：

$$\text{反応速度} = k[\text{アセトン}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

k で表される反応速度定数と、整数で表される反応次数 m 、 n 、 p がこの実験で決定する値である。また、六つの水素 (^1H) が重水素 (^2H , D) で置換されたアセトン- d_6 と、重水素化されていないアセトンとについて反応性を比較し、反応の同位体効果 ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) も決定する。これらの実験結果から、この反応の反応機構を推測する。

この課題に関する全ての説明を読み、実験を行う前に実験計画を立てること。

実験方法

反応速度は温度に依存する。実験を行う部屋の室温を記録せよ。（実験室のアシスタントに訊くこと。）

°C

デジタルタイマー（ストップウォッチ）の使い方

- (1) **COUNT UP** の表示が出るまで[MODE]ボタンを押す。
- (2) タイマーを開始させるときは、[START/STOP] ボタンを押す。
- (3) タイマーを停止させるときは、再度[START/STOP] ボタンを押す。
- (4) 表示をもとに戻すときは、[CLEAR] ボタンを押す。

操作手順

まず、必要な量の塩酸、蒸留水、三ヨウ化カリウム溶液（“I₂”とラベルに書かれている）を、反応容器内に量り取れ。反応溶液中の初期濃度は、以下に示す範囲にすること（以下の範囲を網羅する必要はないが、これらの範囲を大きく超えて初期濃度を設定してはならない）：

[H⁺] : 0.2 M から 1.0 M の間

[I₃] : 0.0005 M から 0.002 M の間

[アセトン] : 0.5 M から 1.5 M の間

必要な量のアセトン反応容器内の他の試薬を含む溶液に加えることで反応を開始させよ。素早く反応溶液のふたを閉め、タイマーを開始させ、容器を一度だけしっかりと振り、容器を白い背景の前に置け。使用した試料の量を、a.の表の解答欄に記録せよ。反応を開始させたら、バイアルを持ったり、液面下の部分に触れたりしてはいけない。反応の進行は、I₃の黄褐色が消えていく様子を目で見ることで追跡せよ。反応溶液の色が消失するまでにかかった時間を記録せよ。ヨウ化アセトンの蒸気を吸わないように、反応が完了した後の容器は、ふたをしたまま横に退かしておくこと。

試料の濃度を変化させて、必要なだけ実験を繰り返せ。使用した試料の濃度を、c.の表の解答欄に記録せよ。

ヒント：一回の実験毎にどれか一つの試料のみ濃度を変化させよ。

アセトンの反応速度の実験が終わった後は、アセトン- d_6 の反応速度を測定せよ。アセトンについては十分な量が与えられているが、重水素化物は高価なため、アセトン- d_6 は3.0 mLしか与えられていないことに注意せよ。アセトン- d_6 を追加で使用する際は、いかなる場合も1点減点となる。この試料を使用する際は、手を上げて試験監督を呼び、アンプルを開けてもらうこと。一般的に、重水素置換された化合物は水素置換された化合物に比べて反応速度が遅い。そのため、アセトン- d_6 の反応を行う際には反応が速く進む反応条件で行う方がよい。

作業が終了したら、以下のことを行なうこと：

- 水の入った容器を空にし、使わなかった器具と一緒に"Kit #1"と書かれた箱のなかに戻すこと。
- 使ったピペットとふたをした使用済みバイアルは、ドラフトの中の指定の容器に置くこと。
- 空になったアンプルやその破片は、"Broken Glass Disposal"と書かれた容器に捨てること。

実験台の片付けは、実験終了の合図の後に行なっても良い。

a. アセトンについての結果を下の表に記録せよ。表の全部を埋める必要はない。

Run #	塩酸(HCl solution) の容積、 mL	水(H ₂ O) の容積、 mL	I ₃ ⁻ 溶液の容積、 mL	アセトン ((CH ₃) ₂ CO)の 容積、mL	I ₃ ⁻ が消えるま での時間、s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. アセトン-d₆についての結果を下の表に記録せよ。表の全部を埋める必要はない。

Run #	塩酸(HCl solution) の容積、mL	水(H ₂ O) の容積、 mL	I ₃ ⁻ 溶液の容積、 mL	アセトン-d ₆ ((CD ₃) ₂ CO)の 容積、mL	I ₃ ⁻ が消えるま での時間、s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. 以下の表を用いて、濃度と、あなたが調べた色の消失から求めた平均の反応速度を計算せよ。各反応混合溶液の体積は混ぜた元の溶液の体積の合計と等しいと仮定してよい。反応速度定数 k の計算（設問 e と f）にあたり、測定した全ての **Run** の結果を使う必要はないが、計算にあたってどの **Run #**（単独または複数）を用いたかは、右側の欄に印をつけることで明記せよ。

アセトン、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$:

Run #	初期の $[\text{H}^+]$, M	初期の $[\text{I}_3^-]$, M	初期の $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, M	I_3^- の色の消失までの平均の反応速度, M s^{-1}	k_{H} の算出に用いたか? 用いた 用いてない
1					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

アセトン- d_6 、 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$:

Run #	初期の $[\text{H}^+]$, M	初期の $[\text{I}_3^-]$, M	初期の $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, M	I_3^- の色の消失までの平均の反応速度, M s^{-1}	k_{D} の算出に用いたか? 用いた 用いてない
1d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

d. アセトン、 I_3^- 、 H^+ について反応次数を整数で示せ。

$$\text{反応速度} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$	$n =$	$p =$
-------	-------	-------

e. アセトン ($(CH_3)_2CO$) の反応について反応速度定数 k_H を計算せよ。単位も示すこと。

$k_H =$

f. アセトン- d_6 ($(CD_3)_2CO$) の反応について反応速度定数 k_D を計算せよ。そして、 k_H/k_D の値 (この反応の同位体効果) を計算せよ。

$k_D =$
$k_H/k_D =$

g. 反応速度の同位体効果のデータから、この反応の機構に関する何らかの結論が出せるであろう。下に示したのはアセトンのヨウ素化の考えられる反応機構である。この中の一つが律速段階(R.D.S.)で、それよりも前の全ての段階は原料側に大きく有利な平衡である。

各段階の反応式の描かれている欄のすぐ隣の欄に、次のようにマークをつけよ。もし実験の測定に基づいて得た反応速度式(設問 d)が、その段階が律速であることと矛盾なく整合するのであればレ点(✓)をつけ、その段階が律速であるとするには矛盾があるのであれば×をつけよ。その各段階が描かれている欄の右側二つ目の欄(右隣の次の欄)には、次のようにマークをつけよ。もし実験の測定に基づいて得た同位体効果(設問 f)が、その段階が律速であることと矛盾なく整合するのであればレ点(✓)をつけ、その段階が律速であるとするには矛盾があるのであれば×をつけよ。

	律速段階が反応速度式と整合するか?	律速段階が同位体効果と整合するか?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2\text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

実験手順 (課題 2)

- この冊子は17ページあり、実験課題 2 と解答用紙からなっている。
- 実験開始前に15分間、この冊子読む時間がとられている。
- 実験課題 2 の解答を完成させるのに与えられた時間は、2時間45分である。実験操作の中には、30分間待つ必要があるものがあるので注意のこと。
- 「START (始め)」の合図で始めよ。「STOP (止め)」と言われたら、直ぐに実験を止めよ。5分以内に止めないと失格になる。「STOP (止め)」の合図があった後も、自分の実験場所で待機せよ。試験監督があなたの実験台に行き、次の物が置いてあるかを確認する。

問題／解答冊子 (今あなたの読んでいるこの冊子)

TLCの プレート 1 枚が入っている、自分の受験番号が記されているジッパー付きビニール袋 (提出物)

“Product” (生成物) のラベルが貼ってあるバイアル瓶

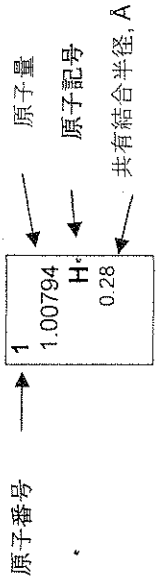
- あなたはIChOの規定に述べられている安全に関する規則に従わなければならない。実験室に居るときは、常に安全メガネまたは認められた自分用メガネをかけなければいけない。ピペットを使うときは、安全ピペッターを用いること。薬品を扱う際は、手袋を使ってもよい。
- 安全規則を破ると、実験監督者から1回目の警告 (WARNING) を受ける。2回目の警告を受けた場合には、実験室から退室させられ、実験問題の点数は0 点となる。
- 安全に関する質問や実験室を退出する必要があるときは、躊躇なく近くのアシスタントに相談すること。
- あなたは割り当てられた場所でのみ操作をすることが許されている。
- 解答は、鉛筆ではなく、用意されているペンのみで記入せよ。
- 電卓は配布されたものを使うこと。
- 解答はすべて、解答用紙の所定の欄に記入すること。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。解答用紙の裏側は、下書き等に使える。
- バイアル瓶を捨てるときは“Broken Glass Disposal” (不用ガラス器具用) と書かれた容器に捨てよ。
- すべての廃液は“Liquid Waste” (水溶性廃液) と書かれた容器に捨てよ。

Name: Tomohiro Soejima

Code: JPN

- 薬品と実験器具の補充や交換は、最初の1回だけ許される。しかし、それ以降は1回要求するごとに、実験問題の40点満点から1点が減点される。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができる。

1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	

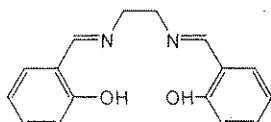


57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906	140.115	140.908	144.24	144.91	150.36	151.965	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.04
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.87	1.83	1.82	1.81	1.83	1.80	2.04	1.79	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.94	1.72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227.03)	232.038	231.036	238.029	(237.05)	(244.06)	(243.06)	(247.07)	(247.07)	(251.08)	(252.08)	(257.10)	(258.10)	(259.1)	(260.1)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.88	1.80	1.56	1.38	1.55	1.59	1.73	1.74	1.72	1.99	2.03				

試薬と実験器具リスト (課題2)

試薬リスト (太字が実際にラベルに書かれている記号)

	危険性表示 (R) ⁺	安全性表示 (S) ⁺
(salen)H ₂ , ^a 約 1.0 g ^b , パイアル入り	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, 約 1.9 g ^b , ガラス瓶入り	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution, LiCl エタノール溶液 (1M) 12 mL, ガラス瓶入り	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol, 70 mL in a bottle エタノール, 70 mL, ガラス瓶入り	R11	S7 S16
アセトン, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL, ガラス瓶入り	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl _x , ^c 約 3.5 mg/mL ^b 溶液, 約 32 mL, ガラス瓶入り		
KI ₃ , 約 0.010 M 水溶液, ^b 50 mL, ガラス瓶入り, “I ₂ ”とラベルしてある		
Ascorbic Acid (アスコルビン酸), 約 0.030 M 水溶液, ^b 20 mL, ガラス瓶入り		
1% Starch (でんぷん) 水溶液, 2 mL, ガラス瓶入り		
TLC plate (TLC 板) 5 cm × 10 cm シリカゲル TLC, ジッパー付きビニール袋に入っている		

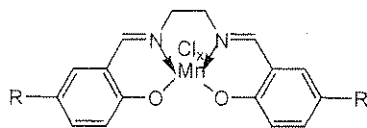
⁺危険性表示、安全性表示については 8 ページを参照のこと^a(salen)H₂:

Name: Tomohiro Soejima

Code: JPN

^b 正確な値がラベルに記載してある

^c (salen*)MnCl_x (二つの置換基 R は同じであり H, COOH, SO₃H のいずれかである):



実験器具

共通して使用するもの:

- 天秤
- クランプ付きスタンド 個人コード番号のついたドラフトの中に置かれている
- ホットプレートスターラー、1台
- 300 mm 定規、1本
- 鉛筆、1本

キット #2:

- 250 mL 三角フラスコ、2個 (1個は合成用、もう1個は結晶化用)
- メスシリンダー、50 mL、1個
- 20 mm の長さの卵形磁気攪拌子、1個
- ブフナー漏斗、1個
- 円形ろ紙 (ブフナー漏斗用、および TLC 展開槽用)
- 吸引ろ過に用いる 125 mL 吸引フラスコ、1個
- 吸引ろ過に用いるゴム製アダプター、1個
- 0.5 L 氷浴用プラスチック製バス、1個
- ガラス棒、1本
- 1 mL プラスチックピペット、2本(右図参照)
- プラスチックスパチュラ、1本
- 反応生成物を入れるための、“Product”とラベルされた空の 4 mL バイアル、1個



キット #3:

- 空のバイアル、3個 (TLC のための試料溶液用)
- 短いキャピラリー管 (100 mm)、10本、TLC 試料溶液スポット用
- 時計皿 (TLC 展開槽用)、1枚
- 250 mL ビーカー (TLC 展開槽用)、1個

キット #4:

- すぐに使用できるように、共洗いしてある 25 mL ビュレット、1本

Name: Tomohiro Soejima

Code: JPN

- プラスチック製漏斗、1個
- 125 mL 三角フラスコ、4個
- 安全ピペッター、1個
- 10 mL ホールピペット、1本
- 5 mL ホールピペット、1本

危険性表示および安全性表示 (課題 2)

R11 引火性が高い

R36/37/38 眼、呼吸器系、皮膚を刺激する

R62 生殖障害の恐れあり

R63 胎児に対して有害である危険性あり

R66 何度も触れると皮膚が乾燥してひび割れする可能性あり

R67 蒸気に触れると眠くなったりめまいがしたりする可能性あり

S7 密封容器内に保存する

S9 換気のよい場所で容器中に保存する

S16 発火源から離して保管する

S26 眼に入ったらすぐ大量の水で洗い、医師の診察を受ける

S28A 皮膚についたらすぐ大量の水で洗う

S37 扱う際には適切な手袋をはめる

S37/39 扱う際には適切な手袋をはめ、眼と顔を保護する

S45 事故が起きて気分が悪くなったら医師の診察を受ける

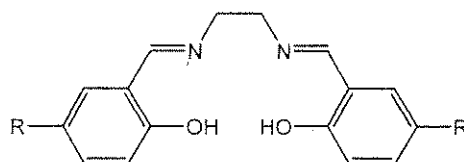
課題 2

全体の 22%

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Task 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Salen マンガン錯体の合成と生成物の化学式の決定

ビス(サリチリデン)エチレンジアミン (salen) 配位子を有する 3d-ブロック元素の遷移金属錯体は、有機合成における様々な酸化・還元反応の触媒として有効であることが知られている。



(salen) H_2 , R = H

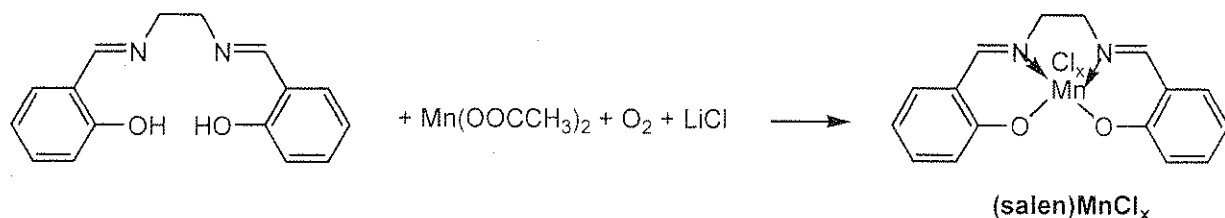
(salen*) H_2 , R = H, COOH, or SO₃H

この反応においては、salen 配位子が 3d-ブロック元素の高酸化状態を安定化することが重要である。特にマンガン salen 錯体については、反応条件によって、+2 から +5 の酸化状態を有する錯体が得られる。この課題では、空気下エタノール中、塩化リチウムの存在下で、(salen) H_2 と酢酸マンガン(II)を反応させることで、マンガン salen 錯体を合成する。この条件では、(salen) $MnCl_x$ (x = 0, 1, 2, 3 のいずれか) が得られる。

この課題で行うことは (i) 生成物の重量を求めること、(ii) 生成物の純度を薄層クロマトグラフィー (TLC) で評価すること、そして (iii) ヨウ素還元滴定を行うことにより、金属の酸化状態を決定することである。還元滴定では、あらかじめ調製してある、今回合成する錯体と類似な錯体 ((salen*) $MnCl_x$ 、ただしベンゼン環の置換基 R は H, COOH, あるいは SO₃H) の溶液を用いる。

始める前に、今回の課題の記述を全て読むこと。時間内に課題を終わらせるためには、いくつかの操作を並行して行う必要がある。

操作手順

A. (salen)MnCl_xの合成

- 1) (salen)H₂の結晶を2,3個バイアルに入れておく。これは後ほどTLC実験で用いる。
- 2) 用意されたあらかじめ重さを量ってある約1.0gの(salen)H₂を、攪拌子と一緒に250 mL三角フラスコに入れる。さらに35 mLのエタノールを加える。
- 3) フラスコをホットプレートスターラーの上に置く。攪拌子でかき混ぜを続けながら、固体が全て溶けるまで加熱する。(通常は固体を全て溶かすためにはエタノールが沸騰するかしないかくらいに加熱する必要がある。)その後、ホットプレートの設定温度を混合物の沸点近く(ただし沸点よりは下)に下げる。フラスコの口が熱くなり過ぎるのを避けるため、混合溶液が沸騰しないように注意する。もしフラスコが熱くなりすぎて素手で持てない場合には、折りたたんだペーパータオルを用いる。
- 4) フラスコをホットプレートから下ろし、あらかじめ重さを量ってある約1.9gのMn(OAc)₂·4H₂Oを混合物に加える。それによって混合物の色は濃い茶色になる。素早くフラスコをホットプレートに戻し、15分間加熱・かき混ぜを続ける。フラスコの口が熱くなり過ぎるのを避けるため、混合溶液が沸騰しないように注意する。
- 5) フラスコをホットプレートから下ろし、1M LiClエタノール溶液(12 mL, 過剰量)を加える。ホットプレートにフラスコを戻し、10分間加熱・かき混ぜる。フラスコの口が熱くなり過ぎるのを避けるため、混合溶液が沸騰しないように注意する。
- 6) その後、フラスコをホットプレートから下ろし、30分間氷浴に浸して結晶化させる。5分ごとにフラスコの壁面の液面より下の部分をガラス棒でそっとこすったりひっかいたりして、(salen)MnCl_xの結晶化を促進させる。最初の結晶は、氷冷したらすぐに、あるいは10-15分後に現れるだろう。
- 7) ブフナー漏斗と吸引フラスコを用い、ドラフト内に設置してある真空ライン(真空口のバルブには“Vacuum”とラベルしてある)により、生成した結晶固体を吸引ろ過する。真空ラインにつないで吸引したまま、ピペットを用いてアセトン数滴で結晶を洗浄し、さらに10-15分間吸引したままにして風乾する(空気で乾燥させる)。

- 8) 固体の生成物をあらかじめ重さを量っておいた“Product”とラベルの貼ってある容器に入れ、計量する。生成物の質量 m_p を下の解答欄の中に記入する。さらに、今回の合成で用いた以下の試薬の質量も記入する。(salen) H_2 , m_S および $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_M
- 9) ラベルの貼ってある容器をジッパー付きビニール袋に入れる。

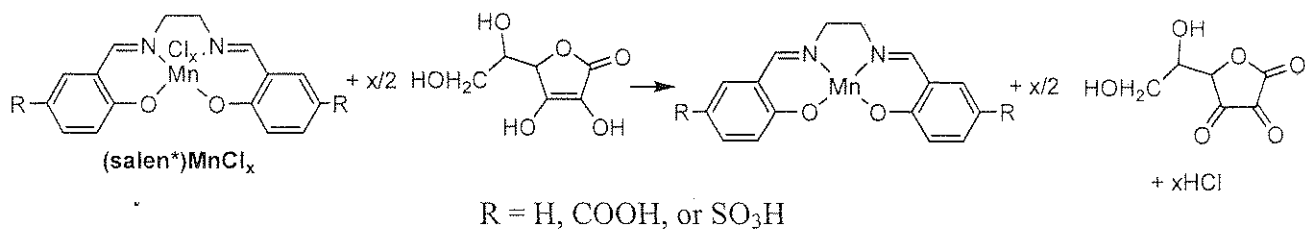
生成物を入れる空のガラス瓶の質量: _____ g

乾燥させた生成物を入れたガラス瓶の質量: _____ g

生成物の質量, m_p : _____ g

(salen) H_2 の質量(ガラス瓶のラベルに記載してある値を記入する), m_S :
_____ g

$Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ の質量(ガラス瓶のラベルに記載してある値を記入する), m_M :
_____ g

B. 用意された (salen*)MnCl_x の化学式の決定

安全ピペッターの使い方

- 1) ピペットの口を安全ピペッターの口に差し込む。
- 2) ゴム球のバルブを押し潰す。
- 3) 上向きの矢印のバルブを押して溶液をピペット内に入れる。
- 4) 下向きの矢印のバルブを押して溶液をピペットからフラスコに移しこむ。

注意：ピペットとビュレットはすぐ使えるように整備されており、
共洗いによる洗浄は不要である。

- 1) 用意された (salen*)MnCl_x 溶液をホールピペットで 10.00 mL とり、125 mL 三角フラスコに入れる。
- 2) 1) の溶液に、ホールピペットで 5.00 mL のアスコルビン酸水溶液を加え、よく振り混ぜる。3-4 分放置する。
- 3) 直ちに (アスコルビン酸が空気中の酸素によって酸化をうけることを避けるため) ビュレットに入れた KI₃ 溶液を用いて滴定を行う。1% starch (でんぷん) 5 滴を加え、青色または青緑色が少なくとも 30 秒続いた点を終点とする。
- 4) 時間が許せば、測定値の精度を上げるために 1 ~ 2 回上記の測定を繰り返し行う。
測定した滴定値を次の表に書き入れよ：

Name: Tomohiro Soejima

Code: JPN

#	ビュレットの KI_3 溶液の最初の読みの値、mL	ビュレットの KI_3 溶液の最終の読みの値、mL	消費された KI_3 溶液量、mL
1			
2			
3			

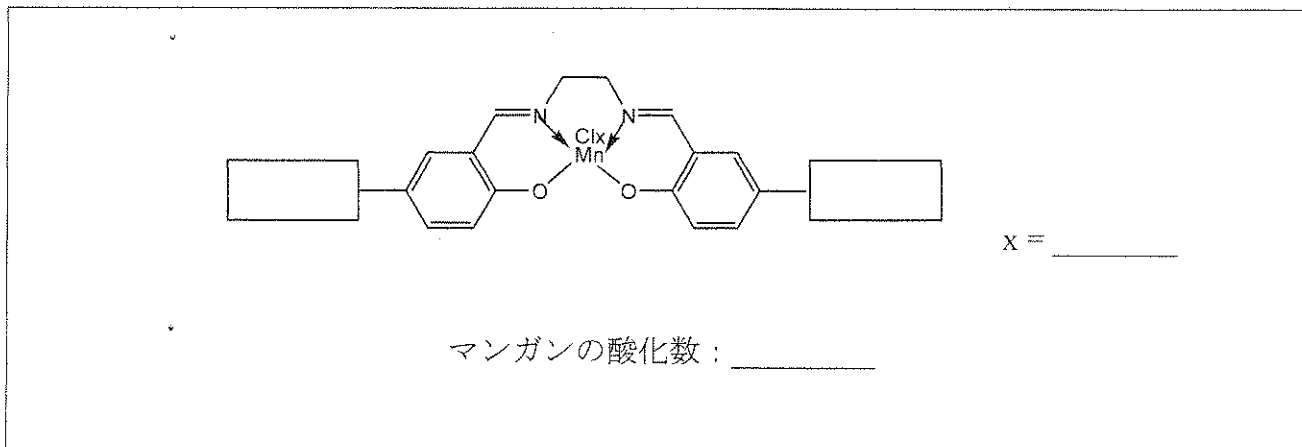
- i. 消費された KI_3 溶液量として、滴定値のうちの一つあるいは平均値を下記に記入し、次に行う $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ のモル質量計算に使用せよ。

計算に用いる KI_3 滴定量: _____ mL

瓶のラベルに記されている $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ の濃度: _____ mg/mL

瓶のラベルに記されているアスコルビン酸の濃度: _____ M

- ii. i. で得た滴定値と下記の表を参考にして、 x の値とマンガンの酸化数を計算し、salen の置換基RがH、COOH、SO₃Hのいずれかであるか決定し、下記の構造式の解答欄に、それぞれ記入せよ。

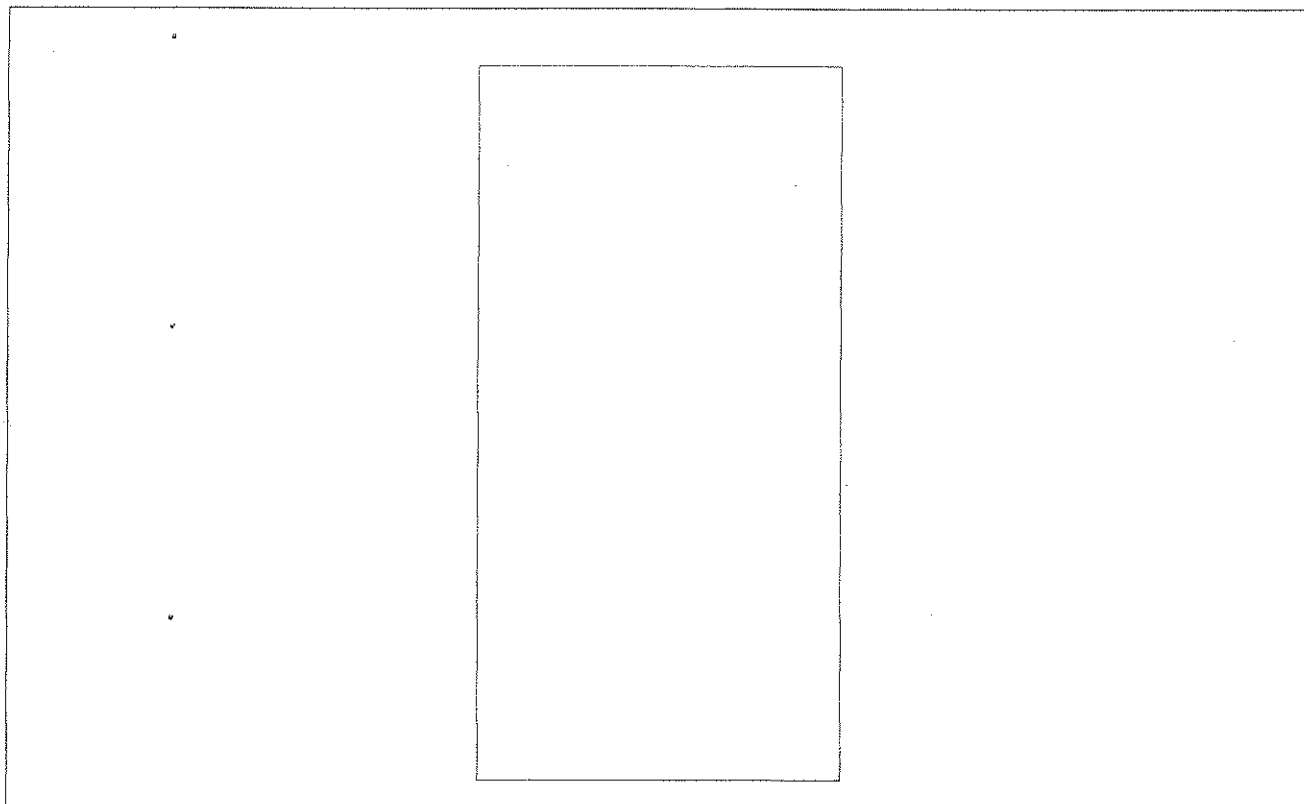


R	x	(組成から計算した分子量)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

C. TLC を用いた(salen)MnCl_x の同定

- 1) 合成した(salen)MnCl_x の結晶を 2、3 個バイアルに入れ、プラスチックピペットを用いてエタノールを数滴加えて溶かす。
- 2) 別のバイアルに(salen)H₂ の結晶を 2、3 個サンプル瓶に入れ、エタノールを数滴加えて溶かす。
- 3) もし必要であれば、はさみ (scissors : アシスタントに申し出ればもらえる) を用いてビーカー内で展開するのに適当な高さになるように TLC 板を切る。
- 4) 大きい円形ろ紙をビーカーの高さと同じくらいになるように折り、あるいは切り抜き、ビーカーの中に置く。この操作はビーカー内をエタノール蒸気で満たすために必要である。まずエタノールを入れてろ紙を濡らし、さらにビーカーの底から 3-4 mm の深さになるまでエタノールを加える。時計皿でビーカーにふたをする。
- 5) 開始線に鉛筆で印をする。
- 6) キャピラリー管を用いて両方の溶液を TLC 板にスポットする。
- 7) 時計皿でふたをしたビーカーの中で、10-15 分間 TLC を展開する。
- 8) 鉛筆を用いて溶媒の到達線に印をし、さらに TLC 板上の色をついたスポットにも印をする。
- 9) TLC 板を空気中で乾かし、ジッパー付きビニール袋に入れる。
- 10) (salen)H₂ および(salen)MnCl_x の両方の R_f 値を計算する。

i. TLC 板の様子を答案用紙に描け。



ii. (salen)H₂ および (salen)MnCl_x の R_f 値を決定し、記録せよ。

R_f (salen)H₂: _____

R_f (salen)MnCl_x: _____

作業が終了したら、以下のことを行うこと：

- 廃液は **Liquid Waste** と書かれた容器に入れる。
- 使用済みガラス瓶は **Broken Glass Disposal** と書かれた容器に入れる。
- 使用済みガラス器具は“Kit #2”、“Kit #3”、“Kit #4”と書かれた箱に戻す。