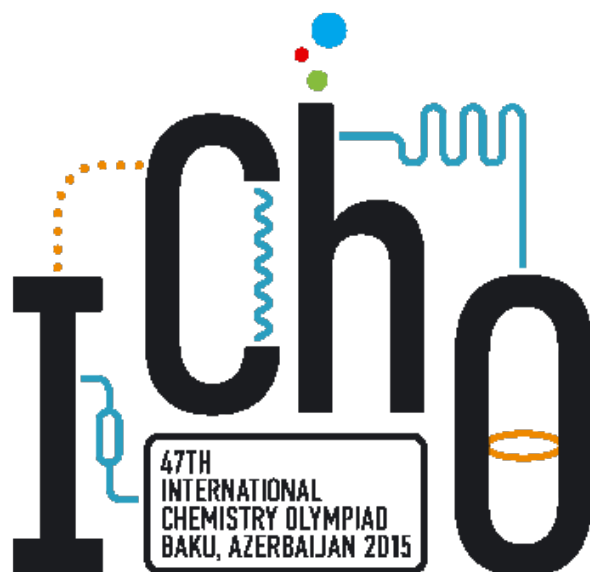


Life is a huge
lab



実験問題

2015年7月23日
バクー, アゼルバイジャン

一般的注意

- 安全規則：準備問題に記載の安全規則に従うこと。
- 実験室内では飲食をしないこと。
- 実験室内では常に、白衣とゴーグルを着用のこと。自分のサイズに合った手袋を実験室スタッフにもらうこと。
- 安全規則に従わない行動をしたら、実験室スタッフよりもまず1回目の警告(Warning)を受けける。2回目の警告を受けたら失格となる。
- 問題・解答冊子は、表紙と3つの実験課題と周期表を含み、33ページからなる。
- 実験時間は5時間。実験開始前に問題を読む時間が30分与えられる。実験終了30分前にアナウンスがある。
- 解答は冊子の解答欄の中およびUSBメモリのファイル内のセルにのみ書き込みなさい。他の部分に記載した答えは採点対象外とする。計算過程は必ず示すこと。
- ペンと鉛筆と計算機は提供されたものを使用すること。
- ビュレットの目盛はできる限り精密に読み取ること。
- 薬品やガラス器具がさらに必要ならば、実験室スタッフに要求しなさい。ただし、1つ交換するごとにペナルティで実験試験の40点満点から1点ずつ減点される。減点は蒸留水、氷、紙タオルについては適用されない。また、マノメーター(圧力計)、実験課題3の装置類、USBメモリの交換はしない。
- 安全面、実験装置、試薬について質問がある、あるいは、トイレ休憩をとりたい、水を飲みたいときは、実験室スタッフに申し出なさい。
- 液体の薬品廃液：“WASTE”とラベルされた1Lの瓶に入れなさい。
- 実験室スタッフに申し出れば、英語版の問題冊子を確認のためだけに見ることができる。
- 実験終了の合図後、封筒の中に問題解答冊子を入れて、封をせずに、実験台に置いたままにしなさい。
- 実験室スタッフに許可を得ないで、実験室を離れてはいけない。
- 実験終了の合図後、すぐに操作をやめなさい。1分たってもやめないと、実験課題の点数が0点になる。
- 実験試験中、ガラス器具やプラスチック器具のいくつかは何回も使用する。注意深く洗って使用しなさい。
- 実験課題1は、実験課題2もしくは実験課題3と同時に行わないこと。

試薬リスト

試薬名	状態	濃度	量	容器	ラベル
実験課題 1 (Task 1)					
3-メチルチオフェン	CCl ₄ 溶液	4g/8 mL	4 g	プラスチック瓶, 30 mL	3-methylthiophene in CCl ₄
1-ブロモ-2,5-ピロリジンジオン (NBS)	固体	-	7.3g	プラスチック瓶, 30 mL	NBS 7,3 g
四塩化炭素	液体	-	24 mL	プラスチック瓶, 125 mL	CCl ₄
触媒	CCl ₄ 中			プラスチック瓶, 4 mL	Catalyst
炭酸カリウム	固体	-	0.02 g	プラスチック瓶, 4 mL	K ₂ CO ₃
実験課題 2 (Task 2)					
VO ²⁺ および Cr ³⁺ を含む試料溶液	水溶液	実験により決定する	100 mL	プラスチック瓶, 100 mL	Test solution
硫酸	水溶液	1 M	約 500 mL	ガラス栓付き ガラス瓶, 1 L	1M H ₂ SO ₄
過マンガン酸カリウム	水溶液	0.03 M	15 mL	プラスチック瓶, 30 mL	KMnO ₄ 0.03 M
シュウ酸	水溶液	0.03 M	30 mL	プラスチック瓶, 50 mL	H ₂ C ₂ O ₄ 0.03 M
フェニルアントラニル酸	水溶液	0.1 %	5 mL	滴下瓶, 6 mL	Indicator
硫酸鉄(II)アンモニウム	水溶液	ラベルに記載	100 mL	ガラス瓶, 100 mL	Mohr's salt
硝酸銀	水溶液	0.3 %	5 mL	滴下瓶, 8 mL	0.3 % AgNO ₃
過硫酸アンモニウム	水溶液	10 %	70 mL	プラスチック瓶, 100 mL	10 % (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
実験課題 3 (Task 3)					
ジクロフェナクを含む医薬品	水溶液	実験により決定する	5 mL	プラスチック瓶, 30 mL	Control
過マンガン酸カリウム	水溶液	6×10 ⁻³ M	約 30 mL	容器, 100 mL	KMnO ₄ 6×10 ⁻³ M
硫酸 (実験課題 2 と同じ容器)	水溶液	1 M	約 500 mL	ガラス栓付き ガラス瓶, 1L	1M H ₂ SO ₄

ジクロフェナク ナトリウム塩	水溶液	約 600 mg/L	約 20 mL	容器, 100 mL	DCF 600 mg/L
-------------------	-----	---------------	---------	------------	-----------------

実験器具・装置リスト

実験器具・装置名	数量	場所
共通実験台上にあるもの		
屈折率計(Refractometer) Refracto 30GS	1-2 台/1 実験室	ドラフト内
屈折率計を拭(ふ)くための紙タオル		ドラフト内
屈折率計に使用する洗瓶 “Cleaning solvent”		ドラフト内
アルミホイル	1-2 巻 / 1 実験室	実験室スタッフの机の上
天びん (Balance)	1-3 台/1 実験室	天びん専用の机の上
手袋 (S, M, L サイズ)		実験室スタッフの机の上
“H ₂ O dist.” (蒸留水) のラベルが貼られた大きな容器		流し(sink)の近く
一般的な目的に使う紙タオル	1 箱 / 実験台 1 列	流し(sink)の近く
実験器具・装置名	数量	図 1, 2, 5 に記載されている番号
自分の実験台で 2 つ以上の課題で使用するもの		
ホットプレートスターラー	1	
“Waste” のラベルが貼られた廃液入れ	1	
軍手	1 双	
“H ₂ O distilled” のラベルが貼られた 500 mL 洗瓶	1	
安全ピペッター(Pipette pump), 10 mL, 緑色	1	
安全ピペッター(Pipette pump), 2 mL, 青色	1	
メスシリンダー(Graduated cylinder), 25.0 mL (硫酸にのみ使用する)	1	
保護メガネ (ゴーグル)	1	
通常使用する紙タオル	1 束	

実験課題 1 (Task 1)		
スタンド	2	1
三つ口丸底フラスコ, 100 mL	1	2
還流冷却器, すでに冷却水ホースにつな いである	1	3
ガラス栓	6 (うち 1 つは受験番 号のラベルが貼られ ている)	4
滴下ロート, 50 mL	1	5
楕円形磁気回転子 (大)	1	6
蒸留に使用するナスフラスコ (Pear- shaped round-bottom flask), 50 mL	1	7
K 字管 (Claisen distillation adapter)	1	8
温度計ホルダーを装着した温度計 (Thermometer with fixed ground joint tube)	1	9
ブフナー型ガラスフィルター	1	10
吸引ろ過に使用するゴムのスペーサー (Rubber spacer for vacuum filtration)	1	11
リービッヒ冷却器	1	12
三つ又蒸留アダプター (Distilling receiver cow)	1	13
受けフラスコ, 10 mL	4 (うち 1 つには受験 番号のラベルが貼ら れている)	14
受けフラスコ, 50 mL	1	15
可動式ラボジャッキ	1	16
楕円形磁気回転子 (小)	1	17
プラスチック製ビーカー, 50 mL, "For the receiver with the product" とラベルされて いる	1	
テフロンスリーブ (スリ保護フィル ム) (Teflon sleeves for ground tapered joints)	12	
足の短いロート大, 65 mm, (large funnel with short stem)	1	
クリップ	5	18
クランプ (灰色)	1	19
クランプ (赤色)	1	20
油性マジック	1	

ガラスビーカー, 25 mL	1	
“Used glassware”とラベルされたプラスチック容器 (コンテナ)	1	
“Ice bath”と書かれたプラスチック容器	1	
マンメーター (圧力計)	1	
コットンウール (綿栓)	3	
スパチュラ (マイクロスパーテル)	1	
ガラス棒	1	
定規	1	
鉛筆	1	
実験課題 2 (Task 2)		
スタンド	1	
ビュレット用クランプ	1	
“Waste”とラベルされたプラスチックビーカー, 100 mL	1	
ガラスビーカー, 150 mL	1	
栓付きメスフラスコ(Volumetric flask), 100 mL	1	
ロート(Funnel) (小) , 45 mm	1	
ロート(Funnel) (中) , 55 mm	1	
時計皿(Watch dish)	1	
ビュレット(Burette), 25.00 mL, スタンドにクランプを介して固定	1	
ホールピペット(Volumetric pipette), 10 mL	1	
メスピペット(Graduated pipette), 5.00 mL	1	
三角フラスコ(Erlenmeyer flask), 150 mL	2	
メスシリンダー(Graduated cylinder), 100.0 mL	1	
パストゥールピペット(プラスチック製)	2	
白い紙	1	

実験課題 3 (Task 3)		
吸光光度計, 525 nm	1	1
温度制御装置 (Thermostat with adaptor)	1	2
吸光光度計用セル, 光路長 3.5 cm	2	3
マグネチックスターラー	1	4
磁気回転子 (中サイズ)	1	
電源アダプタおよびマウス付きノート PC	1	
栓付メスフラスコ (Volumetric flask), 100 mL	1	
メスピペット (Graduated pipette), 2 mL	2	
受験番号がラベルされた 8GB の USB メモリ	1	
黒磁石	1	

ハザードコード

物質	名前	GHS Hazard コード
C_5H_6S	3-メチルチオフェン	H225, H302, H332
$C_4H_4BrNO_2$	1-ブロモ-2,5-ピロリジンジオン	H302, H314
CCl_4	四塩化炭素	H301, H331, H311, H317, H351, H372, H402, H412
$HClO_4$	過塩素酸	H271, H302, H314
$C_8H_{12}N_4$	2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトチル)	H242, H302, H332, H412
$C_{14}H_{10}O_4$	過酸化ベンゾイル	H241, H317, H319, H400
K_2CO_3	炭酸カリウム	H315, H319
Test solution	VO^{2+} 及び Cr^{3+} を含む試料溶液	H302, H312, H314, H332
H_2SO_4	硫酸	H314, H290
$KMnO_4$	過マンガン酸カリウム	H272, H302, H400, H410
$H_2C_2O_4$	シュウ酸	H314, H318
$C_{13}H_{11}NO_2$	N-フェニルアントラニル酸を含む炭酸ナトリウム水溶液	H302, H315, H319, H335
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	モール塩 (Mohr's salt)	H315, H319, H335
$AgNO_3$	硝酸銀	H272, H302, H314, H410
$(NH_4)_2S_2O_8$	過硫酸アンモニウム	H272, H302, H315, H317, H319, H334, H335

$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	ジクロフェナクナトリウム塩 (Diclofenac sodium salt)	H301
H_2SO_4	硫酸	H290, H302, H314, H332, H351
$KMnO_4$	過マンガン酸カリウム	H272, H302, H400, H410

Hazard コードの説明

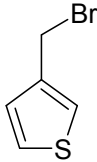
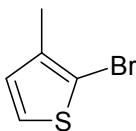
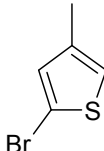
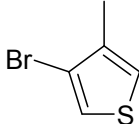
コード	内容
<i>安全面での問題</i>	
H225	発火しやすい液体や気体
H241	加熱により発火や爆発の可能性
H242	加熱により発火の可能性
H271	強力な酸化剤；発火や爆発の可能性
H272	酸化剤；火が激化する可能性
H290	金属腐食の可能性
<i>健康面での問題</i>	
H301	吸収すると有毒である
H302	吸収すると有害である
H311	肌に付くと有害である
H312	肌に付くと有害である
H314	皮膚が焼けたり，目に損傷を受けたりする
H315	皮膚の炎症を引き起こす
H317	皮膚にアレルギー反応を引き起こす
H318	深刻な目の損傷を引き起こす
H319	深刻な目の炎症を引き起こす
H331	吸入すると有毒である
H332	吸入すると有害である
H334	吸入するとアレルギーあるいはぜんそくの症状あるいは呼吸困難を引き起こす
H335	呼吸器を刺激する
H351	発がん性の疑い
H372	長期の被曝あるいは繰り返しの被曝により器官に障害を引き起こす
<i>環境面での問題</i>	
H400	水棲生物に極めて有毒である
H402	水棲生物に極めて有害である
H410	水棲生物に極めて有毒であり，今後長期間にわたって影響する
H412	水棲生物に極めて有害であり，今後長期間にわたって影響する

実験課題 1 触媒によって最適化された臭素化の選択性

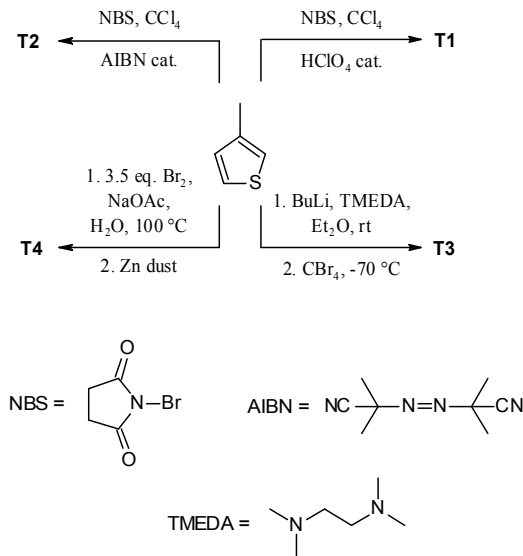
問題番号	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	合計
点数	2	39	4	2	1	2	50

化学反応における選択性の制御は最先端の研究においてももっとも挑戦的な課題のひとつである。多くの場合、反応条件と用いられる触媒が有機反応における高い選択性を実現するための鍵となる。この実験課題では、そのような問題のひとつを扱う。3-メチルチオフェンのモノ臭素化体としては T1-T4 の 4 つが考えられる。それぞれの化合物は実際に合成され、詳しく性質が調べられている。T1-T4 の構造と屈折率の値を表 1 に示す。

表 1 モノ臭素化チオフェン類の構造と屈折率

化合物	A	B	T3	T4
構造				
n_D^{20}	1.5961	1.5706	1.5786	1.5795

3-メチルチオフェンを出発物質とすると T1-T4 のそれぞれを選択的に合成することができる。T1 と T2 は、適切な触媒を使えば、それぞれ直接臭素化で得られる。一方、T3 と T4 は「ワンポット合成 (1 つの反応容器で行なう多段階合成反応)」によって得ることができる (スキーム 1 参照)。



スキーム 1 モノ臭素化チオフェン類の選択的合成

問 1 スキーム 1 で T1 および T2 で示した化合物の構造を, 表 1 に示した構造から選べ。
 下の解答欄に A か B かどちらかを記入せよ。

T1 T2

この実験課題では, 以下のことを行なう:

- 下記のリストのうちの 1 つを触媒として用いて, モノ臭素化チオフェン誘導体を合成する
- 生成物の屈折率 (n_D) を測定する
- 得られた結果を表 1 の文献値と比較して, 生成物の構造を決定し, 与えられた触媒が何であったかを定める。

与えた触媒は次のどちらかである。

- 四塩化炭素 CCl₄ 中の過塩素酸 HClO₄
- 四塩化炭素 CCl₄ 中の AIBN

手順

注意!

- この課題で用いる実験器具は図1および図2に示してある
- 器具どうしをスリ合わせで接続する場合, 常にテフロンスリーブ (スリ保護フィルム) を用いよ。使用したガラス器具を取り外したら, 直ちにそれぞれのガラス器具を専用の容器 ("Used glassware" と書いてある) に入れる。使用済みガラス器具容器は常にきちんとフタを閉めておくこと。
- 熱いガラス器具を取り扱うときは軍手を使うこと!

ステップ1 三つ口フラスコをホットプレートスターラーの上にクランプで固定する (図1)。滴下漏斗と還流冷却管をそれぞれの口に取りつけ, 残った口から大きな磁気回転子 (これは実験課題2でも使う) をフラスコに入れる。還流冷却管に水を流すように実験室スタッフに依頼する (自分で勝手に水を流さないこと)。大きな漏斗 (プラスチック製) とスパチュラを使って NBS をすべてフラスコに移す。約 15 mL の四塩化炭素 CCl_4 を 25 mL のガラスのビーカーにとり, その約 2/3 を漏斗からフラスコに入れる。「触媒」を激しく振り, すぐに全てを先に使った漏斗からフラスコに加える。ビーカー中の残りの溶媒をフラスコに加える。プラスチック漏斗を外してガラス栓でフタをし, 氷浴 (Ice bath と書いてある容器を使う) に体積で 2/3 ほど氷水を入れ, フラスコを浸け, かき混ぜを始める。

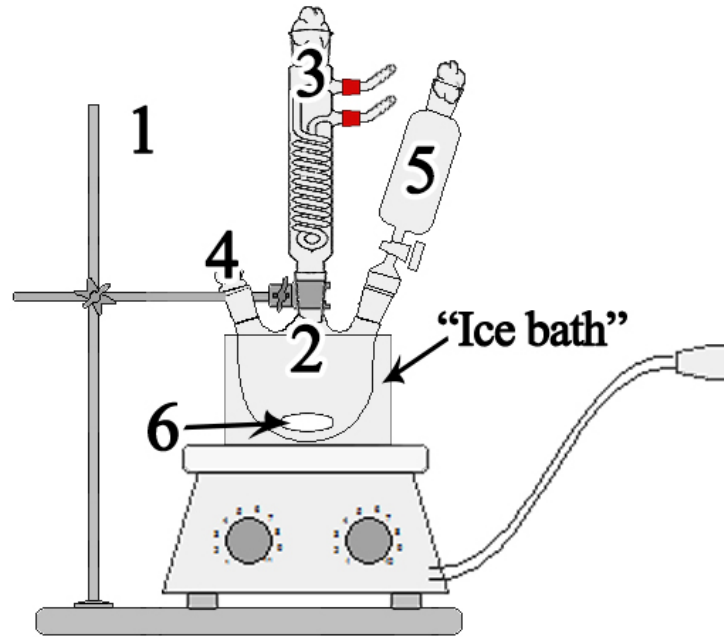


図1 合成のステップ1~4で使用する器具の組み方：
器具番号は4~5ページを参照のこと

ステップ2 大きなプラスチック漏斗を使い、栓を閉めた滴下漏斗に3-メチルチオフェンの溶液を完全に移す。滴下漏斗と還流冷却管の上の口には綿で栓をしておく。激しくかき混ぜながら、3-メチルチオフェンの溶液を約3分間かけて滴下する。滴下漏斗を外してガラス栓をする。テフロンスリーブ（スリ保護フィルム）を使うこと。氷浴を外し、紙タオルでホットプレートスターラーの表面とフラスコの水をぬぐう。

ステップ3 フラスコの底をアルミホイルで覆い、ホットプレートスターラーでフラスコが加熱できるようにする。ヒーターのスイッチを入れ（目盛3）で反応混合物を沸騰させ、そのまま10分間還流する。還流している間に氷浴（容器の約2/3）を用意する。

ステップ4 ヒーターのスイッチを切り、注意深く（熱い！）ホットプレートスターラーを脇に移動する。還流冷却管とガラス栓をつけたまま三つ口フラスコを氷浴に3~5分間浸ける。この時、フラスコを穏やかに振り混ぜることでより効果的に冷やすことができる。還流冷却管を外し、開いた口に大きなプラスチック漏斗を差し、ここから0.02 gの炭酸カリウム K_2CO_3 を入れる。口をガラス栓で閉めて液が漏れないようにし、何回も激しく振る。外した還流冷却管に流している水を止め、還流冷却管に接続しているゴム管を外す（アダプターをひ

ねると外れる)。還流冷却管に残った水を流し出したら、すぐに使用済みガラス器具容器にしまう。フラスコを固定していたクランプを外し、フラスコを氷浴から取り出す。

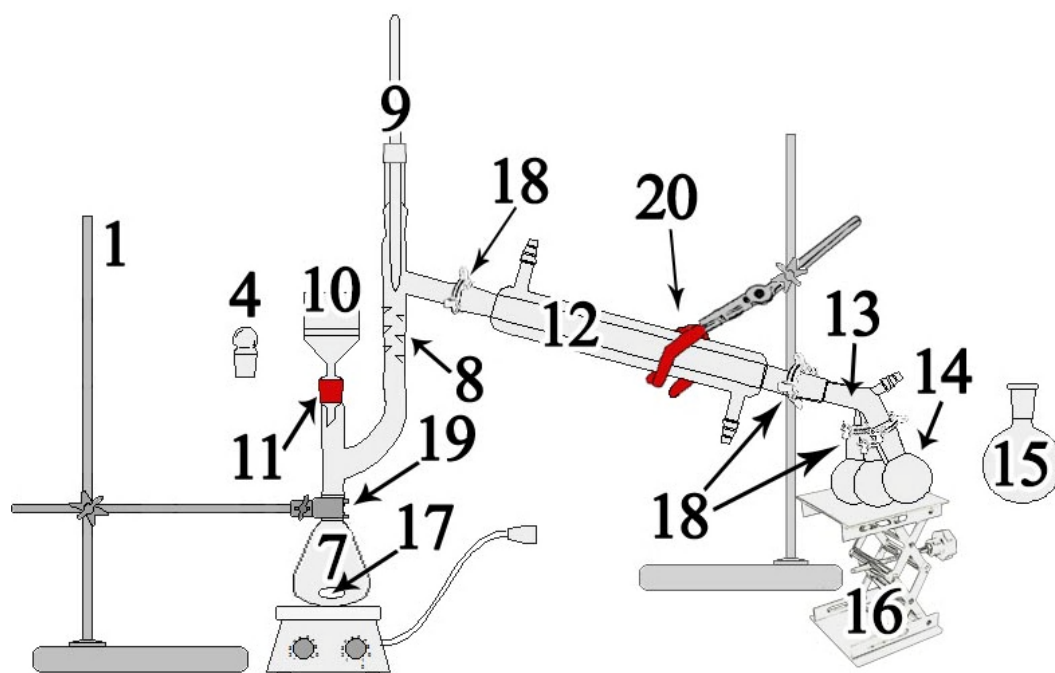


図2 合成のステップ5～10で使用する器具の組み方：

器具番号は4～5ページを参照のこと

ステップ5 生成物の受器となる10 mLフラスコの重さをガラス栓ごと量る（フラスコにも栓にも受験番号のシールが貼ってある）。量った重さは解答用紙に記入する。蒸留フラスコとなる50 mLナスフラスコに小さい磁気回転子を入れる。リービッヒ冷却器にゴム管を接続し（先程と逆にアダプターをひねる），赤いクランプでスタンドに固定する。水を流し始め（自分でやってよい），水の漏れが無いことを確認する。

ステップ6 図2に示すような蒸留装置を組み立てる。全てのスリ合わせにはテフロンスリーブ（スリ保護フィルム）を使い，クリップで外れないように固定する。まず最初は2つの10 mLのフラスコと50 mLのフラスコを受器として使い，三つ又蒸留アダプターに接続する。続いてアダプターに真空ホースを接続し，組み立てを完了させる。蒸留装置は蒸留フラスコがホットプレートスターラーの上に高さが合うように固定する。受器を支えるのに可動式のラボジャッキを用いよ。

ステップ7 ホットプレートスターラーをいったん脇に移動させる。ゴムのスペーサーを用いてガラスフィルターをK字管にはめる。水流ポンプに水を流し，（デジタル）マノメーター

のスイッチを入れる。三つ口フラスコを氷浴から出し、底の水を紙タオルでぬぐう。三つ口フラスコの栓の1つを注意深く開け（圧力が上がっているかもしれない）、反応混合物を三つ口フラスコからガラスフィルターにゆっくりと注ぐ（**注意！** 一気に注ぐと、ろ液の一部がK字管の側管の方に吸われてしまうので、様子を見ながらゆっくりと注ぐこと）。完全に注ぎ終わったら、水流アスピレーターを止め、ガラスフィルターをゴムのスペーサーごと外してガラス栓でフタをする。テフロンスリーブ（スリ保護フィルム）を使うことを忘れないこと。

ステップ 8 熱を逃がさないように、また、蒸留フラスコに熱がよく伝わるように、アルミホイルで、蒸留フラスコとK字管を、温度計のスリのところまでしっかりとくるむ。ホットプレートスターラーを戻し、かき混ぜと加熱（目盛6）を始める。**水流ポンプに水を流してはいけない**。留出した溶媒を 50 mL の受器に集める。溶媒の留出が終わったら、加熱もかき混ぜも止め、注意深く（**熱い！**）ホットプレートスターラーを脇に移動する。留出した溶媒が入っている 50 mL ナスフラスコを外し、代わりに新しい 10 mL のナスフラスコを付ける。50 mL のナスフラスコはガラスの栓をして実験室スタッフに渡す。

ステップ 9 蒸留装置を覆っているアルミホイルをはがし、蒸留フラスコを氷浴に 2~3 分浸けて蒸留フラスコの温度を室温以下に下げる。氷浴を外し、紙タオルで蒸留フラスコの水をぬぐう。ホットプレートスターラーを蒸留フラスコの下に戻す（**注意！** **ホットプレートはまだ熱いはず！**）。かき混ぜを始める。蒸留フラスコを先程と同様にアルミホイルで覆い、熱を逃がさないように、また、蒸留フラスコに熱がよく伝わるようにする。水流アスピレーターに水を流して減圧する。真空度が安定したら（デジタルマノメーターの数値で確認する：真空度が低い場合には接続を確認する）、加熱を始める（目盛6）。目的の生成物の蒸気が上がってきて留出が始まったことを観測したら、最初の 3~5 滴を受器のフラスコの1つ（受験番号がついていないもの）で受けた後、三つ又蒸留アダプターを回し、目的生成物を受験番号がついている受器のフラスコに受ける。生成物の沸点とデジタルマノメーターの読み（蒸留圧力）を解答用紙に書き入れよ。

ステップ 10 目的生成物が留出し終わったら、加熱を止め、アルミホイルを外し、注意深く（**熱い！**）ホットプレートスターラーを脇に移動する。氷浴を使って器具を室温まで冷やす。**実験室スタッフに真空系を取り外すよう依頼する（自分でやらない）**。目的生成物が入っている受器のフラスコを外し、**すぐに**ガラス栓（受験番号がついているもの）でフタをする。

もし受器にテフロンスリーブがついたまま残っていたとしても、それを引き出してはいけません。フラスコは”For the receiver with the product”とラベルが貼ってある 50 mL プラスチックビーカーに入れる。取り外した受器のフラスコの代わりに、すぐに新しいフラスコを取り付け、クリップで落ちないようにしておく。蒸留装置一式はそのままにしておくこと。

ステップ 11 生成物の重さを量る前に (厳守), 後述の説明に従って屈折率を測定せよ。屈折率計に表示される温度の読みを記録する。

目的生成物が入っている受器のフラスコの重さをガラス栓でフタをしたまま量る (フラスコにもガラス栓にも受験番号のラベルがついている)。生成物の重さと収率を計算せよ (テフロンスリーブの重さは 149 mg とする)。3-メチルチオフェンと生成物のモル質量はそれぞれ 98 と 177 g mol^{-1} とせよ。

問 2 全ての結果を下の表に書け。

#	項目	値	単位
1	受験番号が付された受器のフラスコとガラス栓の合計の重さ		g
2	生成物の重さ		g
3	生成物の収率		%
4	生成物の屈折率		-
5	屈折率計の温度の読み		°C
6	生成物の沸点		°C
7	沸点を与えた圧力		mmHg

生成物を実験室スタッフに提出し、受け取りのサインをもらえ。

目的生成物を提出しました: _____

生徒のサイン _____ 実験室スタッフのサイン _____

REFRACTO30GS 操作説明書

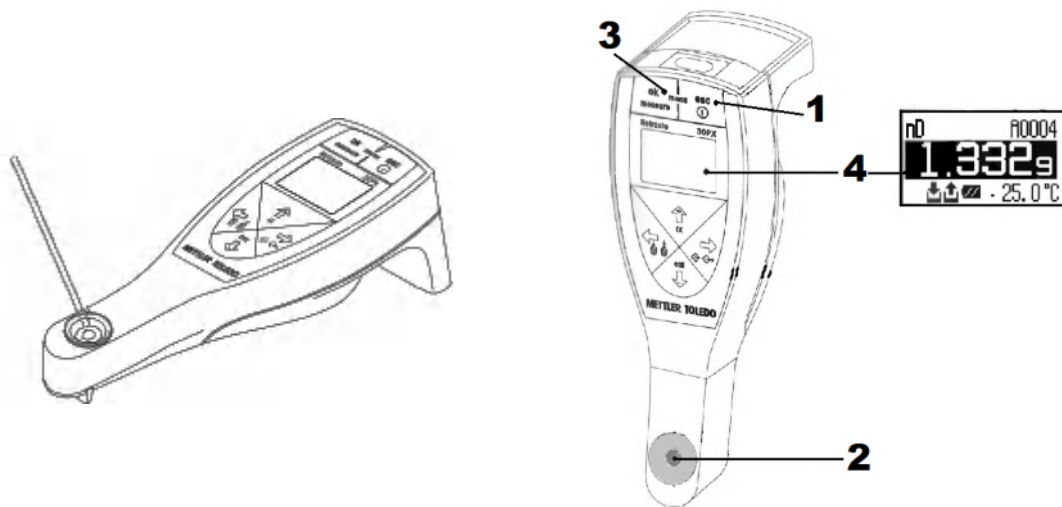


図3 Refracto 30GS の使い方

1. ディスプレイ画面が現れるまで"ESC"ボタン(1)を長押しし、Refracto 30GSのスイッチを入れる。測定はすぐに可能である。Refracto 30GSは10分間操作が無いと自動的にスイッチが切れる。
2. "cleaning solvent"とラベルの貼ってある洗びんの溶媒で紙タオルを湿らし、測定部分(2)とガラス棒をきれいにする。別の乾いた紙タオルで溶媒をふき取る。
3. 測定しようとしているサンプルの温度は室温で、均一である（濁りが無い）ことを確認する。
4. 測定サンプルを2～3滴、ガラス棒で測定部分(2)にたらす。
5. "ok"ボタン(3)を長押しすると音が鳴り測定が始まる。
6. 屈折率の値と温度をディスプレイ (4) から読み取り、答案用紙に結果を書き込む。
7. 測定部分とガラス棒をきれいにする。

問 3 得られた結果と文献値を比較し, 生成物の構造を描き, 与えられた触媒を特定せよ

得られた生成物	与えられた触媒

問 4 T1 と T2 が生成する場合, それぞれの生成物が選択的に生成するのは, 3-メチルチオフェンからどのような反応活性種 (反応中間体) が生成するからか, その構造を描け。

T1	T2

問 5 下記の反応条件や触媒によって 3-メチルチオフェンを NBS で直接臭素化したとき, 生成物として T1 と T2 のどちらが生成するか書け。

ZnBr ₂	
過酸化ベンゾイル	
LiBr の酢酸溶液	
可視光または紫外光の照射	

問 6 T3 および T4 の合成経路において, スキーム 1 に示したそれぞれの反応の最初のステップ (1.と記してある) で生成する化合物の構造を描け。

T3	T4

実験課題 2. クロム - バナジウム合金の溶液の分析 (12 点)

問題番号	問 1	問 2	問 3a	問 3b	問 4a	問 4b	問 5a	問 5b	問 6	合計
点数	32	32	1	1	3	2	4	10	5	90

反強磁性物質は超高密度の情報記憶装置用の記憶素子として有望であり, 世界で最も小さい 12 原子からなる磁気メモリビットはその例の一つである。バナジウム-クロム合金は 0°C 以下で反強磁性を示す。種々の先端技術に応用される合金の組成は正確に制御されなければならないことは明白である。

この実験課題では, バナジウム-クロム合金試料を溶解してできた溶液に見立てた水溶液を分析する。この実験課題は次の 2 つの部分からなる。

- I. 試料溶液 ("Test solution") 中のバナジルイオン (VO^{2+}) を過マンガン酸カリウムでバナジン酸イオン (VO_3^-) に酸化し, その溶液でバナジウムを定量する (クロム(III) はこの条件では酸化されないことに注意せよ)。
- II. 試料溶液を過硫酸アンモニウムで酸化し, モール塩 (硫酸鉄(II)アンモニウム) を用いた滴定によりバナジウムとクロムの総量を決定する。

操作
注意

- 試料溶液中のバナジウムとクロムの含量は, 試料溶液 100 mL 中の金属の量を mg 単位で表し, 計算し報告せよ。
- この課題は Part A から始めよ。Part C で分析するために試料溶液を酸化するのに時間がかかるからである。
- 10 mL ホールピペットには 2 本標線がある。体積はこの 2 本の標線間で測定する。
- 溶液混合や滴定に使う磁気回転子は, 実験課題 1 で用いたものをよく洗って使うこと。

Part A. バナジウムとクロムの総量を定量する溶液の調製

1. 与えられた試料溶液の 10.00 mL を正確に測りとり, 150 mL ビーカーに移せ。そこに 1 M 硫酸 (1 M H_2SO_4) 20 mL を 25 mL メスシリンダーを用いて加えよ。
2. 触媒として, 硝酸銀 0.3% 水溶液を 6~8 滴加えよ。その混合物をホットプレートスターラー (目盛 3) 上で加熱し, 70~80°C となってビーカーの壁に水の凝縮が認められるようにせよ。
3. 加熱した状態の混合物に, 過硫酸アンモニウム 10% 水溶液 20 mL を 100 mL メスシリンダーを用いて加えよ。
4. 加熱を続け, 混合物に二クロム酸イオンができたことを示す**黄色**になるのを観察せよ。

注意 この混合物の加熱の間に, バナジウムの定量 (Part B, 1~6) を行うこと。

5. 混合物に黄色が現れてから, さらに 10~15 分加熱し続けよ。これは過剰の過硫酸アンモニウムを分解するためである。溶液中に小さな泡が認められなくなったら分解は終了である。
6. 溶液を室温まで冷やせ。
7. 溶液を 150 mL ビーカーから 100 mL メスフラスコに完全に移し, 蒸留水で標線までを満たして, 栓をして, 完全に混合せよ。

Part B. バナジウムの滴定による定量

1. 与えられた試料溶液の 5.00 mL を正確にメスピペットで三角フラスコに移せ。

注意 5 mL のメスピペットは, 出し切り (すべて排出すること) で体積を測定する。

2. 試料溶液に 0.03 M 過マンガン酸カリウムを注意深く滴下せよ。このとき, 1 滴加えるごとにフラスコ内の溶液をよく混合し淡赤色になるかどうか確かめよ。現れた淡赤色が安定して消えなくなるまでこの操作を続けよ。その後, 0.03 M シュウ酸水溶液を注意深く滴下して, 過剰の過マンガン酸カリウムを分解せよ。このとき, 1 滴加えるごとにフラスコ内の溶液をよく混合し, 淡赤色が消えて**淡青色**になるまで滴下を続けよ。その後, 溶液を約 1 分静置し, 淡赤色が完全に消えたことを確かめよ。

3. 1 M H₂SO₄水溶液 10 mL を 25 mL のメスシリンダーを用いて三角フラスコに移せ。
4. 指示薬 2~3 滴 (それ以上入れないこと) を三角フラスコに入れ, 激しく振って混合せよ。三角フラスコを 2~3 分静置し, 紫色が現れたことを確かめよ。
5. ビュレットにモール塩水溶液を入れよ。ビュレットの洗浄などに使った過剰のモール塩水溶液は“Waste”と表示された 100 mL プラスチックビーカーに捨てよ。ビュレットの最初の読みを記録せよ。
6. 三角フラスコ内の溶液をモール塩水溶液で滴定せよ。色がまず褐色がかった灰色になり, 最終的に澄んだ淡緑色になったところを終点とする。
7. ビュレットの最後の読みを記録せよ。必要なだけ, 以上の操作を繰り返せ。

問 1 表 2 を完成させよ。

表 2 バナジウムの定量

滴定番号	1	2	3			
ビュレットの最初の読み, mL						
ビュレットの最後の読み, mL						
消費量, mL						

確定した必要量, V_1 _____ mL

Part C. 試料溶液中のバナジウムとクロムの総量の滴定による定量

1. 10.00 mL ホールピペットを蒸留水で洗浄した後, Part A で調製した 100 mL メスフラスコ内の溶液で共洗いせよ。
2. Part A で調製した溶液 10 mL を正確に三角フラスコにとり, 1 M H₂SO₄水溶液 10 mL を 25 mL メスシリンダーを使って加えよ。
3. 指示薬 3~4 滴を加えよ。激しく振って混合し, 3~4 分静置せよ。赤色が現れたことを確かめよ。

4. ビュレットにモール塩水溶液を入れよ。ビュレットの洗浄などに使った過剰のモール塩水溶液は“Waste”と表示された 100 mL プラスチックビーカーに捨てよ。ビュレットの最初の読みを記録せよ。
5. 三角フラスコ内の溶液をモール塩水溶液で滴定せよ。色が**淡黄緑色**になったところを終点とする。
6. ビュレットの最後の読みを記録せよ。必要なだけ、以上の操作を繰り返せ。

問 2 表 3 を完成させよ

表 3 バナジウムとクロムの総量の定量

滴定番号	1	2	3			
ビュレットの最初の読み, mL						
ビュレットの最後の読み, mL						
消費量, mL						

確定した必要量, V_2 _____ mL

Part D. 問題とデータ解析

問 3 次のそれぞれの場合に起こる反応の化学反応式を書け。

- a) 試料溶液の過マンガン酸カリウムによる酸化
- b) バナジル酸のモール塩による滴定

a)	
b)	$= \text{VOSO}_4$

問4 次のそれぞれの場合に起こる反応の化学反応式を書け。

- a) 試料溶液の過硫酸アンモニウムによる酸化
b) 上記の反応で酸化された試料溶液のモール塩による滴定

a)
b)

問5 試料溶液中の a) V(IV) の濃度, および b) Cr(III) の濃度を計算せよ。金属の含量を, 試料溶液 100 mL 当たりに含まれる金属の量として単位を mg で計算せよ。

a) 結果 バナジウム :
b) 結果 クロム :

問 6 鋼を濃塩酸に溶かして試料溶液とした場合には, 鋼の中のバナジウムとクロムの定量にこの分析法は使うことはできない。その理由を説明する 2 つの反応の化学反応式を書け。

実験課題 3 ジクロフェナク (DCF) の速度論的定量 (13 点)

問題番号	問 1	校正曲線	医薬品試料	反応次数	合計
点数	10	40	20	10	80

分光学的検出法を用いた速度論的手法による検査薬の分析は、本質的に明確な原理に基づくこと、良好な費用対効果、通常のレベルの多くの実験室で使用可能、高い選択性の実現などの様々な利点のため、ここ十年で精力的に開発が進められてきた。この実験課題では、

- 酸化反応の進行を追跡することで、医薬品中に含まれるジクロフェナク(DCF)の量を速度論的に決定する
- この反応について DCF に関する反応次数を決定する

問 1 DCF の KMnO_4 による酸化過程での吸収スペクトル変化を図 4 に示す (1 から 10 と数字が大きくなる方向に反応が進行している)。DCF の分光学的検出による速度論的定量にどの波長が適しているかを示す以下の表を完成させよ (適する場合には Yes, 適さない場合には No を記入せよ)。それぞれの波長について, Yes の場合には, 吸光度の経時変化の方向を矢印で示せ (増加する場合には↑, 減少する場合には↓を記入せよ)。

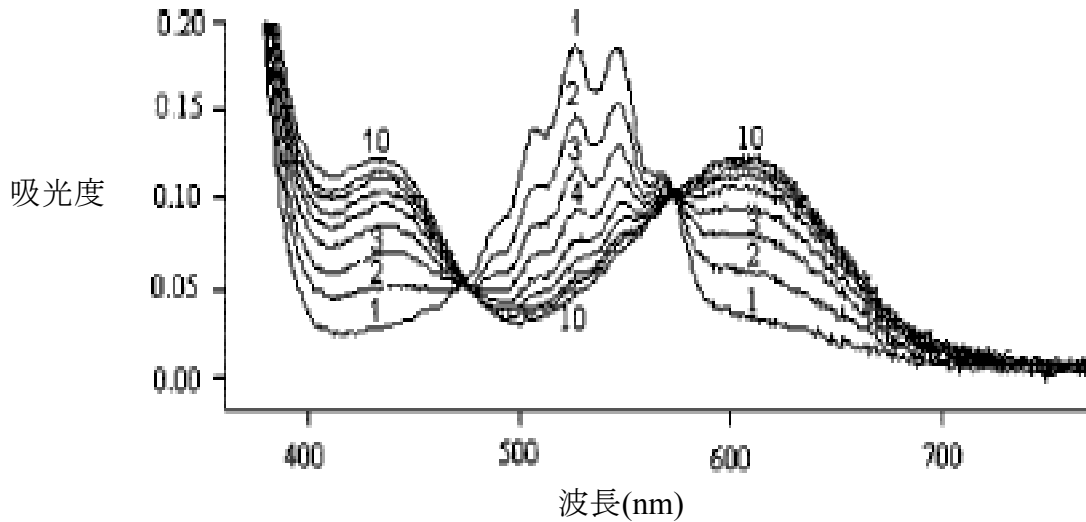


図 4 KMnO_4 による DCF の酸化

#	波長(nm)	Yes/No と変化の方向
1	420	
2	480	
3	520	
4	580	
5	610	

実験法

Part A 実験装置の組立

実験装置は図 5 にあるように組み立てよ。波長を 525 nm に固定した吸光光度計(1)と温度制御装置(2)を, USB 端子を介してノート PC に接続せよ。"Thermo"とラベルの付いたケーブルを介して温度制御装置を電源アダプタに接続し, 実験台の電源に繋げ。吸光セル(3)をマグネチックスターラー(4)の上に置き, 吸光セルを吸光光度計に横から通し(上下には装着できない), 温度制御装置をセルに上から装着せよ(図 5b)。

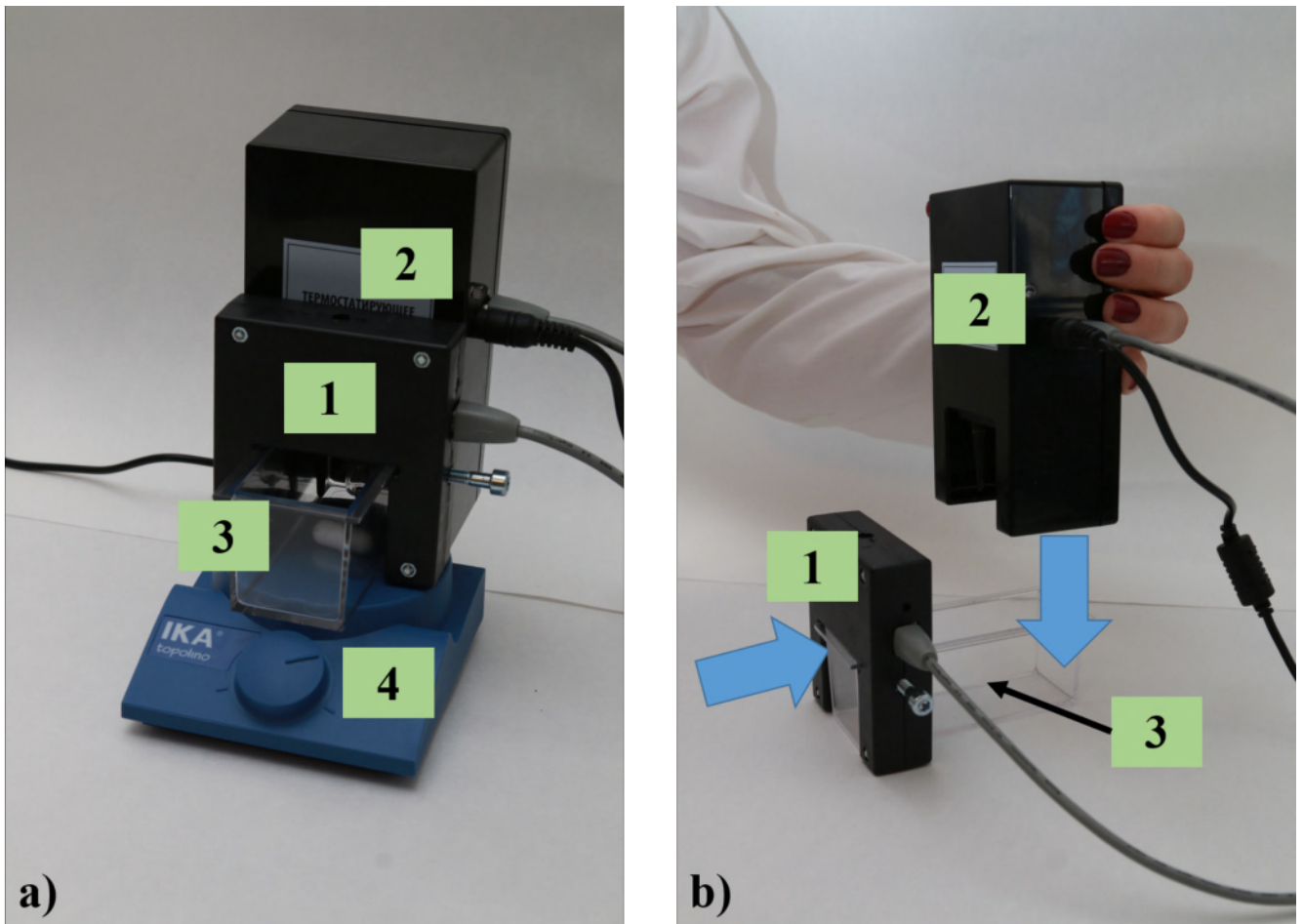




図 5 実験装置


ヒント!

- ノート PC の電源を入れる前に主電源に接続せよ。
- ノート PC の電源を入れる前に全ての機器 (吸光度計と温度制御装置) を接続せよ。マウスの電源を入れよ。
- 測定ソフトを立ち上げた後で、ウィンドウ (以下「パターン」と記す) が 2 つではなく 1 つしか現れなかった場合には、プログラムを終了してプログラムを再び起動せよ。
- 測定中に USB 端子からの機器の取り外しをしてはいけない。もしたまたま外れてしまった場合には、画面上に警告が出るので、プログラムを終了してプログラムを再び起動せよ。
- ノート PC がスリープ状態になった場合には、測定再開時に測定ウィンドウ中の吸光度グラフパターンの "Setup" ボタンをクリックせよ。
- 画面上の温度変化が異常な場合には、一度測定を終了してから再開せよ。

Part B 校正曲線の作成

校正曲線の作成に必要な測定は全て、30°C で、 KMnO_4 と H_2SO_4 の濃度を固定して行う。DCF 母液の使用量を 4 通り (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mL) に変えることで DCF の濃度を変化させる。

- 1) 1 M H_2SO_4 の 5 mL (メスシリンダーを使用) と DCF 母液の 0.2 mL (2 mL のメスピペットを使用) を共に 100 mL メスフラスコに入れよ。標線まで蒸留水で満たし、フラスコの栓を閉め、よく混合せよ。
- 2) メスフラスコの中身を吸光セルに移し、中サイズの磁気回転子を吸光セルに入れ、マグネチックスターラーの電源を入れよ。図 5a と同じような位置 (時計の 2 時の方向) に速度調整ダイヤルを合わせ、よく混合せよ。
- 3) ノート PC 上の "Chemistry-Practicum" ソフトを起動せよ。このソフトは外部機器を自動認識する。画面上に 2 つのグラフパターン (ひとつは吸光度 D と時間 t (単位 s) , もうひとつは温度 T (°C 表記) と時間 t (単位 s)) が現れる。
- 4) 対応するグラフパターン上のメニューバーで、以下のパラメータを設定せよ (図 6)。
 - 吸光度グラフパターン上の  ボタンの右隣の  アイコン (画面上の X 軸の最大値を X の最大値に固定する) をクリックせよ。画面には常にグラフ全体が表示される。

- 吸光度グラフパターン上の  ボタン (Y 軸の領域の設定) をクリックし, 吸光度の範囲 (縦軸) を最小値-0.1 から最大値 1.1 に設定せよ。
- 吸光度グラフパターン上の測定間隔に (“1”の代わりに) ”2”を入力せよ。
- 温度グラフパターン上の«Precisely/Roughly» (高精度/低精度) リストで«Precisely» (高精度) を選択せよ。«T = X»ボタンをクリックし, ポップアップウィンドウで目標温度を 30°C に設定せよ。
- 吸光度グラフパターン上の測定ウィンドウにある«Setup»ボタンをクリックし, 吸光度計を校正せよ。

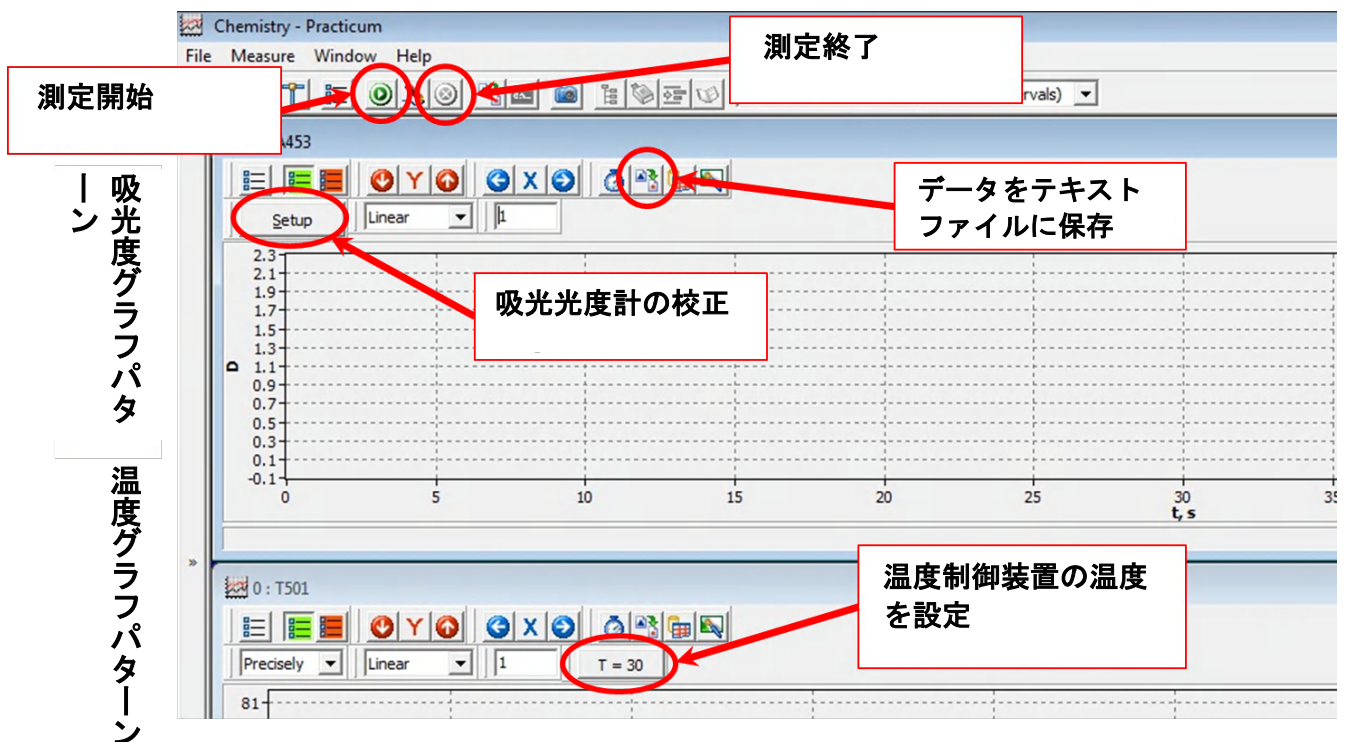







図6 “Chemistry-Practicum”ソフトウェアのインターフェイス


- 5) **注意!** パラメータの設定 4) は最初の測定前に一度行えばよい。
- 6)  ボタン (選択した検出器で測定を開始) をクリックすることで温度制御装置のスイッチを入れよ。ランプが点灯して吸光セル中の溶液が加熱されていることを確認せよ。温度グラフ上で現在の温度をモニターせよ。温度制御装置のランプが消える (設定温度への到達を示す) まで待ち,  ボタンをクリックして温度測定を終了せよ (このボタンは測定開始時に有効になり, 色が赤橙色になる)。

- 7) 吸光度グラフパターン上の適当な箇所 (どこでもよい) をクリックし, 吸光度グラフパターンをアクティブにせよ。ピペッターを付けた 2 mL のメスピペットを用いて 2 mL の KMnO_4 溶液を測り取れ。測定ウィンドウのメニューバー中の  ボタン (選択した検出器で測定開始) をクリックし, ピペット中の過マンガン酸溶液を速やかに吸光セル中に加えよ (ピペッターのピストンを押せ)。

注意! KMnO_4 溶液を入れる前に, 吸光セルの温度が $30\text{ }^\circ\text{C}$ になっていることを確認せよ!

- 8) 画面上で反応の進行を確認せよ。 KMnO_4 溶液を加えてから 50 秒間測定を続け, その後で  ボタン (測定終了) をクリックして測定を終了せよ。
- 9) 吸光度グラフパターン上のメニューバー中の  ボタン (取得した全てのデータを外部ファイルに出力) をクリックしてデータを保存せよ。保存場所には”Desktop”を選び, ファイル名を”DCF2”と入力せよ (以後の測定ではファイル名を”DCF4”, ”DCF6”, ”DCF8”の順に変化させよ)。

注意!

- 指定したファイル名以外を使ってはいけない!
 - 次の測定を開始する前に, 必ずデータをデスクトップに保存せよ。そうしないと次に  ボタンを押した際に現在のデータが失われる。
 - データ出力時に吸光度グラフパターンがアクティブになっていることを確認せよ。そうでないと間違った結果が出力される。パターンが選択されていない場合には, 警告が表示される。
- 10) 吸光セルの中身を廃液入れ (Waste Bottle) に捨て, 吸光セルを蒸留水できちんと洗浄せよ。洗浄中に磁気回転子を廃液入れに落とさないように, 黒磁石を使って吸光セルの外側から磁気回転子を固定せよ。吸光セルの外側を紙タオルで丁寧に拭け。また, 紙タオルを温度制御ランプに軽く押し当ててランプ表面の溶液を除去せよ
- 11) DCF 母液の量を変えて 1), 2) 5)-9)を繰り返せ。

Part C

1. DCF を含む医薬品試料 (Control) の分析

- 1) メスフラスコを洗浄し, DCF 母液の代わりに 0.4 mL の医薬品試料 (Control) を用いて先述の方法で混合溶液を調製せよ。
- 2) Part B 中の 作業 1), 2), 5)-9) を繰り返せ。データ保存時にはファイル名は”DCFmed”とせよ。
- 3) “Control”の測定を必要な回数繰り返せ。

2. 実験データの解析

- 1) USB メモリ中のエクセルファイルを開け。デスクトップ上に保存したデータファイルの一つずつダブルクリックしてメモ帳 (Notepad) で開き, メモ帳のメニューバー中の Edit/Select All を選択し (訳註: CTRL-A でもよい), 右クリックでデータをクリップボードにコピーせよ (訳註: CTRL-C でもよい)。引き続き, 対応する名前 (加えた DCF 母液の量, または”DCFmed”) のエクセルシートを選択し, メニューバー中の Edit/Paste を選択してデータをコピーせよ (訳註: CTRL-V でもよい)。エクセルシート上に実験データが現れる (列 A が時間(s), 列 B が吸光度である)。
- 2) 吸光度が最大値を取る前のデータを無視し, 列 A および B のそれ以降の部分を選択し, データをプロットせよ。図 7 に示した”Insert Scatter” (散布図の挿入) アイコンを用いよ。

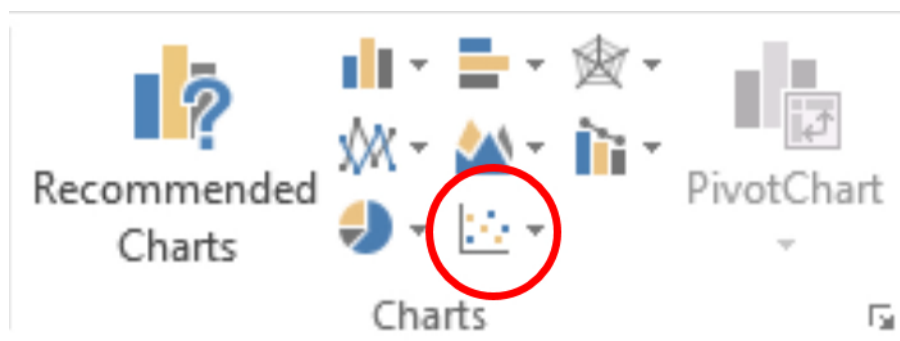


図 7 “Insert Scatter” (散布図の挿入) アイコンの位置

- 3) 吸光度が最大値に達した後の初期の直線領域 (15 から 20 点) を選択し, 近似直線を追加して線形近似し, 近似直線のパラメータをグラフ上に表示せよ。 R^2 値が 0.98 を超え

るようにせよ。必要に応じて後ろから点を順次削除して、データ点数を減らしてもよい。R² 値が目標条件を満たす範囲内で、データ領域を最大化せよ。吸光度変化の初期速度 v_0 を決定せよ。

注意！線形近似領域にデータ点が 12 点以上含まれなければ 0 点となる。

- 4) 他の DCF 濃度の実験データおよび医薬品試料 (Control) のデータ ("DCFmed" ファイル) を同様に解析せよ。
- 5) 反応溶液中の DCF 濃度を (mg/L の単位で) 計算せよ。DCF 濃度と初期速度をエクセルシート "Results" 中の適切なセルに入力せよ。
- 6) "Results" シート上に校正曲線をプロットし、この校正曲線を用いて医薬品試料 ("Control") から調製された反応溶液中の DCF 濃度を決定せよ。"Results" シート中の適切なセルに校正曲線 (近似直線) の傾きを入力せよ。医薬品試料中の DCF の濃度を計算せよ。
- 7) "Results" シート上のセル F10 に正しいと考えた医薬品試料中の DCF の濃度の値を入力せよ。
- 8) "Results" シート上で、グラフを用いてこの反応の DCF に対する反応次数を決定し、得られた値をそのままセル I3 に入力せよ。
- 9) 実験が終了したら、Excel ファイルを USB メモリに保存し、実験室スタッフに声を掛けて、エクセルファイル中に実験データが保存されていることを示せ。以下に自分のサインをして、実験室スタッフのサインを受けること。

注意！USB メモリ中のデータのみが実験課題の結果として評価の対象となる。

USB メモリ中のエクセルファイルにデータが保存されているか (実験室スタッフが Yes/No のチェックをする)

Yes

No

生徒

実験室スタッフ

ペナルティを伴う器具・試薬の交換

品名	数量	生徒のサイン	実験室スタッフのサイン

The Periodic Table of the Elements

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03588	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)