

Country: Japan	Language: Japanese
-----------------------	---------------------------

37th International Chemistry Olympiad

第 3 7 回国際化学オリンピック

Taipei, Taiwan 台北, 台湾

Practical Examination 実験問題

Tuesday, 19 July 2005

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

重要な注意事項

- 実験室に入ったときに受け取ったビニール袋の中に実験2の未知試料が入っている。後でそれを使うまで、自分の実験台のところにあるバスケットの中に入れて置くこと。
- 実験室内では常に安全眼鏡をかけていること。ただし、許可があれば、自分の眼鏡でもよい。
- 実験室内では、いかなる種類の食物を食べることも厳禁。
- 実験室に入ったときに非常用のシャワーの位置を確認すること。
- 参加者は、安全に心がけ、対人関係に気を配り、実験器具と作業環境を清潔に保つように行動すること。安全に関する事で何か疑問があれば、実験補助者に遠慮なく聞くこと。
- **開始の合図があるまでは実験を始めないこと。**
- 実験、及び解答用紙への結果の記入の全てを5時間以内に終えること。終了時間の30分前に予告の合図がある。終了の合図があったら、直ちに作業を止めること。5分経ってもやめないときは、その実験は無効になり、0点となる。
- **この実験問題は二つの実験からなる。与えられた時間を有効に使うためには、まず有機化学の実験から始めて、分析実験を始めるようにという指示があるところまで進めること。その分析実験が終わってから、有機化学実験の残りを行う。有機化学実験(実験1)の後半部分は少なくとも1時間かかる。**
- **与えられたペンと計算機のみを使うこと。**
- 解答用紙の全てに、自分の名前とスチューデントコード(名札の裏にある)を記入すること。
- 結果は全て、解答用紙の該当する欄内に記入すること。それ以外の場所に書かれたデータは採点されない。解答用紙の裏面には何も書かないこと。下書き用の紙が余分にほしい時や解答用紙を新しいものと交換してほしいときは実験補助者に申し出ること。
- 試験が終了したら、解答用紙を所定の封筒に入れること。その封筒内の用紙だけが採点される。
- 許可があるまでは試験室を出てはいけない。
- 器具は与えられたものだけを使うこと。
- 解答用紙は全部で**5**ページある。有機化学**4**ページ、分析化学**1**ページ。
- 白紙の下書き用紙が**4**枚(採点の対象外)与えられるが、申し出があればそれ以上使える。
- オリジナルの英文の問題を見たい人は申し出ること。

実験廃棄物、汚れをふきとった紙、ガラス器具の廃棄について

実験室には3個のゴミ箱(有機化合物のろ液と洗浄液用、固形物用、割れたガラス器具用)が用意してある。

清掃

自分の作業する場所を清潔に保つこと。実験終了後はぬれたペーパータオルで実験台を拭くこと。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

有機合成

器具リスト

器具	数量	器具	数量
スタンド付ホットプレート/スターラー	1	薬包紙	10
攪拌子	2	サンプル瓶(20 mL)(ステューデント・コードと ¹ H NMR と記された青ラベル付)	1
攪拌子回収棒 (テフロン製の棒)	前の実験台と2人で1つを共有	サンプル瓶(20 mL)(ステューデント・コードと[] _D と記されたピンク色ラベル付)	1
吸引ろ過用ポンプ	2人で共有	ガラス棒	1
ホルダー付クランプ	3	スパチュラ(薬さじ)	2
温度計	1	セプタム (ゴム製の栓)	2
パスツール・ピペット	5	水浴(ステンレス製)	1
ゴム・ピペッター	2	氷浴(発泡スチロール製)	1
メスシリンダー(10 mL)	1	注射針	1
メスシリンダー(25 mL)	1	脱イオン水用瓶	1
丸底フラスコ(25 mL)	1	手袋(綿製)	1
丸底フラスコ(50 mL)	1	ゴム手袋 (中央実験台上にもある)	
ガラスフィルター(50 mL)(ステューデント・コードのラベル付)	1	フラスコ置き台	1
ガラスフィルター(70 mL)(ステューデント・コードのラベル付)	1	ペーパータオル	1 巻き
ゴム栓付吸引ろ過フラスコ(250 mL)	1	キムワイブ	1 箱
還流冷却器	1	ガラス製ロート	1
冷却器用テフロン製スリーブ(小さい側の端から 1cm を切り落とすと丁度よい)	1	ビーカー(800 mL)	1
安全眼鏡	1	ビーカー(400 mL)	1

Country: Japan	Language: Japanese
-----------------------	---------------------------

試薬リスト

試薬	化学式	分子量	量	危険性コード(R)	安全性コード(S)
エタノール	C ₂ H ₅ OH	46.07	50 mL	11	7-16
エチレングリコール:エタノール (2:9) 混合溶媒 (pre-mixed solvents)	(CH ₂ OH) ₂	-	50 mL	22	-
ベンゾイルギ酸	C ₈ H ₆ O ₃	150.13	サンプル管に記載	36/37/38	26-28-36
ギ酸アンモニウム	HCO ₂ NH ₄	63.06	7.57 g	36/37/38	26-36
D,L-フェニルグリシン	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	サンプル管に記載 (ステップ2にて配布)	-	22-24/25
ペンタメチルシクロペンタジエニル塩化ロジウム(III)二量体	[(CH ₃) ₅ C ₅ RhCl ₂] ₂	-	37.2 mg	20/21/22, 36/37/38	26, 36
(1S)-(+)-10-カンファースルホン酸	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ S	232.30	1.80 g	34	26-36/37/39-45

Country: Japan

Language: Japanese

特記すべき危険性の諸項目 (R)

- R 11 可燃性の高いもの
- R 20 吸入すると有害なもの
- R 22 飲み込むと有害なもの
- R 25 飲み込むと毒性のあるもの
- R 31 酸と接触して毒性のガスを発生するもの
- R 32 酸と接触して猛毒性のガスを発生するもの
- R 34 燃焼し易いもの
- R 35 激しく燃焼し易いもの
- R 36 目を強く刺激するもの
- R 37 呼吸器系を強く刺激するもの
- R 38 皮膚を強く刺激するもの
- R 40 発がん性の可能性があるもの
- R 41 目に重大な損傷を与える危険性のあるもの
- R 43 皮膚に接触するとアレルギー症状の出る可能性があるもの
- R 50 水生生物には非常に毒性の強いもの
- R 52 水生生物には有害なもの
- R 53 水環境に長期にわたって悪影響を与える可能性があるもの

複合的な危険性の諸項目

- R 20/21/22 吸入, 皮膚への接触, 飲み込みで有害となるもの
- R 36/37/38 眼, 呼吸器系, 皮膚に刺激性の強いもの

安全性に対する注意事項 (S)

- S 7 容器を厳重に密閉して保管
- S 13 食品, 飲料, 動物用のエサからは離して保管
- S 16 発火源から離れたところに保管 (禁煙)
- S 22 粉塵の吸入に注意
- S 23 気体などの吸入に注意
- S 23.2 蒸気の吸入に注意
- S 24 皮膚との接触を避けること
- S 26 目に入ったら, 大量の水で即座に洗い流し医師の指示をうけること
- S 28 皮膚に接触したら, 直ちに石鹼を大量に泡立てて洗浄すること
- S 30 この物質に水を加えてはならない
- S 36 適切な保護着を着用すること
- S 37 適切な手袋を着用すること
- S 39 安全眼鏡を使用すること
- S 41 火災や爆発の際には, 発生する気体を吸入しないこと
- S 45 事故が発生したり, 気分が悪くなった場合には, 直ちに医師の指示を受けること(その際, 原因になった物質のラベルを見せる)
- S 60 この物質とその容器は, 危険廃棄物として捨てること
- S 61 環境への放出を避けよ。その物質の安全取扱い指針に従うこと

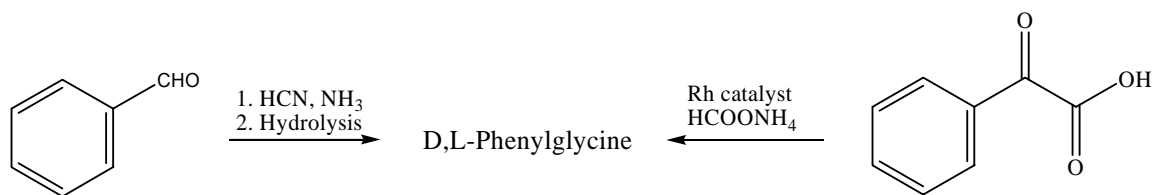
安全性に対する注意事項 (複合)

- S 24/25 皮膚と目への接触を避けること
- S 36/37/39 適切な保護衣, 手袋, 安全眼鏡の着用
- S 36/37 適切な保護衣と手袋の着用
- S 37/39 適切な手袋と安全眼鏡の着用

実験 1

D,L-フェニルグリシンの合成と光学分割

フェニルグリシンの光学異性体のうちの一つは、 β -ラクタム型抗生物質を合成する際の重要な原料物質である。工業的には光学活性フェニルグリシンは Andeno プロセスという方法で作られる。それは、次のようなものである。まずベンズアルデヒドを出発物質として HCN と NH_3 を反応させ、その後加水分解をすることにより、D,L-フェニルグリシンを得る。そして、このラセミ体を (+)-カンファースルホン酸 [(+)-CSA] を用いて光学分割することで必要とされるフェニルグリシンの光学異性体を得る。



ベンズアルデヒド

D,L-フェニルグリシン

ベンゾイルギ酸

この実験ではまず、上に述べたプロセスとは別の作り方、すなわち還元的アミノ化と呼ばれる方法で、ラセミ体の D,L-フェニルグリシン (D-, L-はそれぞれ R-体, S-体のことを指す) を合成する。Rh (ロジウム) 金属を触媒として用いる条件でベンゾイルギ酸 (benzoylformic acid) を反応させると D,L-フェニルグリシンが得られる。そして、このラセミ体の D,L-フェニルグリシンを (+)-CSA を使って光学分割する。25 °C における D-フェニルグリシン•(+)-CSA 塩の水に対する溶解度が 5.75 g/100g H_2O であるのに対して L-フェニルグリシン•(+)-CSA 塩の溶解度は 150 g/100g H_2O 以上である。収率とジアステレオマーである塩の光学純度を測定する。

実験操作

注意：実験問題 1 ではどんな操作をする場合でもゴム手袋を着用のこと

ステップ 1 : D,L-フェニルグリシンの合成

以下のものは予め計量しており、改めて計量する必要はない。

ベンゾイルギ酸 (benzoylformic acid), ギ酸アンモニウム, Rh 触媒, (+)-カンファースルホン酸 [(+)-CSA]

1. 50 mL の丸底フラスコに磁石の攪拌子を入れる。予め計量してあるベンゾイルギ酸 (注意：炎症性があるので皮膚に触れないようにすること) [おおよそ 1.80 g であり、正確な質量はあなたのサンプル管に記載されている。この質量を解答用紙に書き写すとともに、実験補助者に頼ん

Country: Japan

Language: Japanese

でその質量を再度確認してもらうこと], 7.57 g のギ酸アンモニウム (HCO_2NH_4), 37.2 mg の Rh 触媒(注意: 触媒は薬包紙に包んでビニール袋に入れてある。注意して取り扱うこと!), 22 mL の予め混合された溶媒 (pre-mixed solvents) を室温で加える。

2. 還流冷却器をフラスコに取り付け, 還流管の上部をセプタム (ゴム製の栓) で栓をする。(還流冷却器を取り付ける際には, テフロン製のシート (Teflon sleeve) を使う。小さいほうの端を 1 cm ほど切って使うとちょうどよい。) フラスコの中と外の圧力を同じにする目的で, 加熱開始前にセプタムに注射針を刺しておく。組み上げた装置を自分のホットプレート/スターラーのスタンドにクランプでしっかりと取り付ける。フラスコを湯浴につけ (お湯は主催者側で用意している), 反応混合物を穏やかに攪拌する。(注意: 溶媒蒸気の冷却は空気で行い, 還流冷却器に冷却水は流さない。) 湯浴の温度は 68 から 72 の範囲におさまっている必要がある。そうなるようにホットプレート兼攪拌器の加熱用のダイヤルで調整する。
3. しばらくすると反応混合物が濁ってきて, 生成物が沈殿し始めるころ (おおよそ 25 から 35 分後) には透明な黄色から暗い緑がかった色へと変化する。そうなったら湯浴を取り外して室温の水浴に切り替え, さらに 10 分間攪拌を続ける。
4. 反応混合物に 15 mL の脱イオン水 (deionized water) を加え, さらに 10 分間攪拌を続ける。
5. 大きいほうのガラスフィルター (あたなのスチューデント・コードのラベルが貼ってあるもの) の質量を量り, 実験補助者にも質量を確認してもらう。攪拌子を取り除くための器具 (テフロンの棒の内部に磁石が入っているもの) を使ってフラスコから攪拌子を取り出す。ガラスフィルターを用いて減圧でろ過を行なって (電動アスピレータを使用) 生成物を集める。ガラスフィルターの上に残った固体を, 1 回あたり 10 mL のエタノールで 4 回よく洗う。洗うときには毎回, **いったんアスピレータでの減圧をやめて**, エタノールを加えた後でガラス棒で固体をほぐし, その後でまた電動アスピレータで減圧にする, という手順で行うこと。
6. 乾燥時間が短くてすむように, 生成物がガラスフィルター上にまんべんなく広がった状態にする。実験補助者にガラスフィルターを渡して乾燥してもらう。乾燥は, 100 °C の乾燥器で 1.5 時間かけて行われる。

この乾燥時間の間に実験問題 2 (分析問題) を開始してよい。乾燥の終了は実験補助者が教えてくれる。なお, この後に続く実験問題 1 のステップ 2 には最低でも 1 時間はかかる。

7. 乾燥が終わった生成物 (D,L-フェニルグリシン) の質量を量り, それを記録して (ベンゾイル

Country: Japan

Language: Japanese

ギ酸を基準とした) 収率を計算する。実験補助者にも質量を確認してもらう。生成物の純度は¹H NMR スペクトルでの分析により決定される。生成物をサンプル管(自分のスチューデント・コードと¹H NMR という文字が書かれた青いラベルが貼ってあるもの)に移して実験補助者に渡して、ステップ2で使用する新しいD,L-フェニルグリシンを受け取る。

ステップ2. (+) - カンファースルホン酸 [(+) - CSA]を用いた D,L-フェニルグリシンの光学分割

1. 新しく渡された D,L-フェニルグリシンの質量がサンプル管に書かれているので、それを解答用紙に書き込む。その際に、実験補助者に D,L-フェニルグリシンの質量を再度確認してもらうこと。25 mL の丸底フラスコに磁石の攪拌子と D,L-フェニルグリシンを入れる。これに予め計量されている(+) - カンファースルホン酸 [(+) - CSA] 1.80 g を加える。反応容器を攪拌器のスタンドにしっかりとクランプでとめる。4 mL の脱イオン水(deionized water)を加え、フラスコを湯浴につけて、湯浴の温度が 90 ~ 100 °C になるように調整する。反応混合物が透明になるまで 10 分ほどその温度を保つ。
2. 湯浴を取り除き、10~15 分そのまま自然冷却して室温に戻るのを待つ。フラスコにセプタムで栓をして、フラスコを氷浴に 15 分間つけて冷やす(発泡スチロールの箱を氷浴に用いる)。およそ 20 分で結晶が析出してくるはずである。もしも結晶が出てこない場合は、実験補助者に言って結晶化を促進させるための種結晶 (seed crystals) を分けてもらうこと。
3. 小さいほうのガラスフィルター(自分のスチューデント・コードのラベルが貼ってあるもの)の質量を量り、実験補助者にその質量を確認してもらう。ガラスフィルターを用いて減圧下で沈殿をろ過することにより生成物を集める。予め氷冷しておいた蒸留水(1 回あたり 5 mL)で 2 回固体をよく洗う。
4. 実験補助者にガラスフィルターを渡して乾燥をしてもらう。生成物は 100 の乾燥器で 20 分間乾燥される。乾燥が終わると知らせてもらえる。生成物の重量を量り、実験補助者に確認してもらう。それを記録して(D,L-フェニルグリシンを基準とした) 収率を求める。
5. 得られたジアステレオマー塩の光学純度は、主催者側で正確な旋光計を用いて決定する。生成物をサンプル管(自分のスチューデント・コードと $[\alpha]_D$ という文字が書かれたピンクのラベルが貼ってあるもの)に移して実験補助者に渡す。主催者側はそのうちの一定量(0.055 ~ 0.065g)を光学純度決定のために使用する。

時間内に乾燥を終えることができなかった場合は、後で主催者側がガラスフィルターの中の生成物の質量を量る。ただし、その場合 15 ポイントのペナルティーが科される。

Country: Japan	Language: Japanese
----------------	--------------------

実験 2 未知の無機試料の同定

注意事項

- (1) この実験問題は「スポット・テスト」の一種である。パレットか黒色のフィルム(白色沈殿の場合)の上で実施することが出来る。
- (2) 器具および試薬のリストに記されている全ての項目をチェックしなさい。
- (3) 未知試料に添えられたチェックリストに従って未知試料のコード番号を注意深くチェックしなさい。
- (4) 各未知溶液の容量は約 1.5 mL(約 30 滴)である。これ以上 **試薬も試料も**配布されることはない。
- (5) 解答用紙の空欄に解答を記入する前に結果の確認を怠らないこと。
- (6) 電池ボックスのスイッチが ON になっていることを確認せよ。
- (7) 同定が正しく行われるごとに 8 ポイントが与えられる。

はじめに

各自のビニール袋に 12 種の未知試料が入っている。9 種の未知溶液試料はスポイト中に、3 種の未知固体試料はサンプル瓶中にある。全ての未知試料には 3 桁のコードが与えられている。未知無機試料リスト(未知試料と一緒に渡される)の番号をチェックしてから、そのリストにスチューデント・コードと名前を記入せよ。各サンプル管には単一の純粋な化合物の結晶または粉末約 20 mg が入っている。各スポイトには単一の純粋な化合物を蒸留水に溶かした溶液約 1.5 mL が入っている。未知溶液試料の濃度は 0.05 から 0.5 M (= mol/L)の範囲にある。

未知試料は以下のうちのいずれかである。

HCl	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ SCN
NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃	BaCl ₂	K ₄ Fe(CN) ₆

注意事項

- (1) 未知試料のうちの二種については 2 個ずつある。
- (2) 結晶中の水和水は上記のリストの化学式では省略されている。

Country: Japan	Language: Japanese
-----------------------	---------------------------

各自の実験台の上にあるプラスチック製のかごには、この課題で使われる器具、未知試料、試薬が入っている。

器具リスト

器具	数量	器具	数量
白金線電極	1	金線電極	1
電池ケース	1	電池	2
パレット	1	黒色フィルム(円形)	1
はさみ	1	スポイト(1mL)	5
かくはん棒	2		

試薬リスト

試薬	濃度	試薬	濃度
KI	0.1M	pp(フェノールフタレイン)	0.01%
FeCl ₃	0.1M	デンプン(Starch)溶液	0.01%

危険性および安全性に関する事項

試薬	化学式	危険性に関する事項	安全性に関する事項
塩酸	HCl	36/37/38	26
硫酸	H ₂ SO ₄	35	26-30-45
水酸化ナトリウム溶液	NaOH	35	26-36/37/39-45
過酸化水素水	H ₂ O ₂	22-41	26-39
炭酸ナトリウム溶液	Na ₂ CO ₃	36	22-26
塩化バリウム溶液	BaCl ₂	20-25	45
亜硫酸ナトリウム溶液	Na ₂ SO ₃	31-36/37/38	26-36
塩化亜鉛溶液	ZnCl ₂	22-34-50/53	26-36/37/39-45-60-61
ヘキサシアノ鉄()酸カリウム溶液	K ₄ Fe(CN) ₆	32	22-24/25
チオシアン酸アンモニウム溶液	NH ₄ SCN	20/21/22-32-52/53	13-61
塩化鉄()(固体)	FeCl ₃	22-34	26-36/37/39-45
ヨウ化カリウム(固体)	KI	-	22-24/25 *
デンプン(Starch)溶液	-	-	-
フェノールフタレイン指示薬		40	36/37

Country: Japan	Language: Japanese
-----------------------	---------------------------

2-1 配布された 4 種の試薬，未知試料間の相互の反応，簡単な電気分解装置を用いて，それぞれの未知試料を同定せよ。解答(3 桁のコード)を解答用紙の該当欄に記せ。

注意事項

実験が終了したら，2 種の電極(白金線および金線)と 2 個の電池を元のプラスチック製の袋にそれぞれ入れ，全ての器具および試薬(未知試料を含む)を元の場所(プラスチック製のかご)に戻せ

2-2 この実験問題では，未知試料の同定(または確認)のために一連の分析操作を行ってきた。この反応の化学反応式を記せ。

- A. 未知試料が ZnCl_2 であることを確認するために用いられる電気分解の全反応式を書きなさい。

- B. 電極上に析出した Zn を除く方法(ただし，この実験問題で供給された物質のみを用いてよいものとして)を示す反応式を一つ書きなさい。