

実験手順

- **試験時間は 5 時間**であるが、試験開始時に **15 分間の読解時間が追加**される。
「START」の合図があるまでは実験問題を**始めてはいけない**。
- **5 時間の試験時間の終わりに試験監督が「stop working」と合図したら、直ちに試験を終了すること。直ちにやめなかった場合は、試験が失格になる場合がある。**
- 「stop working」の合図があった後も、**試験室の自分の場所に待機すること。**
試験監督が受験者のもとへ行き次の物が置いてあるかを調べる。：
 - この ‘Practical Exam’ の問題冊子。
 - すべての解答用紙と課題 3 で使用したグラフ用紙を入れたあなたの受験番号が記載された封筒。封筒は開けたままにしておくこと。
 - 受験番号が記載されたチャック付きビニル袋 (Ziploc) の中にあった、あなたが選択した TLC プレート。
 - 課題 1 で使用した ‘RPA’ と書かれた試料。
- 試験監督が退室してもよいという指示をするまでは**試験室を出てはいけない**。

一般的な注意事項

- 実験室内においては**安全**こそが最も大切なことである。IChO の安全規則に従うこと。実験室にいるときは常に**安全メガネと白衣**を着用すること。**課題 1**では**手袋**を着用すること。
- 安全規則を破ると、実験監督者から警告 (WARNING) を **1 回だけ**受ける。2 回目の警告を受けた場合退室を命じられ、すべての実験の点数は 0 点となる。
- **問題冊子**は **17 ページ**あり、**課題は 3 つ**ある。課題はどの順番から行ってもよい。
- **解答冊子**は **12 ページ**あり、**全ての解答用紙に名前と受験番号を記入すること**。解答用紙をバラバラにしてはならない。
- 解答および過程は**与えられた解答欄にのみ記入**すること。それ以外の場所に何を書いても採点の対象にはならない。計算は全て示さなければならない(電卓を使用してもよい)。もし**下書き**が必要であれば、解答用紙の裏側を使うこと。
- 数値で解答するときは適切な単位をつけること。単位を必要とする解答で単位を書いていない場合は、大きく減点される恐れがある。
- 与えられたペン、鉛筆、消しゴム、定規、電卓のみを使用すること。
- 誤った使い方や破損によって**新たに実験器具や薬品を必要とするときは**、試験監督に知らせよ。必要とする物は与えられるが、2 回目以降 1 回要求するごとに、**本試験 40 点満点中の 1 点**がその都度減点される。グラフ用紙が必要になった場合はもらうことができ、減点されることは無い。
- 課題や要求に関する**質問**、または**気分転換やトイレ休憩**をしたい場合は、スタッフに申し出ること。
- 試験中にガラス器具を再利用する場合は、近くの流しで注意深くきれいにすること。
- 溶液は流しの中に捨ててもよいが、**EDTA や銅や銀を含む化合物は流さないこと**。これらの溶液については自分の作業台の上に残しておくか、与えられた容器の中に廃棄せよ。
- 申し出れば、確認のためにだけ試験の英語公式版を見ることができる。

周期表と原子量

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La*	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac ⁺															

*ランタノイド	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
+アクチノイド	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

実験器具

器具	数量
課題 1:	
ガラスビーカー (25 cm ³)	1
金属スパチュラ(へら状, 大)	1
金属スパチュラ(へら状, 小)	1
ガラス棒 (一端が平らになっているもの)	1
吸引ポンプ (吸引口または水流アスピレーター)	1
吸引瓶 (250 cm ³)	1
吸引瓶密閉用ゴム環 (黒色ドーナツ状ゴム板, ブフナーろう斗・目皿ろう斗と吸引瓶との間にいれる)	1
目皿ろう斗 (穴開き板のついた三角ろう斗)	1
粗生成物 A 用サンプル管 (ラベル「CPA」)	1
TLC 展開槽 (ふた付き, ろ紙入り)	1
TLC 板 (受験番号が書かれたチャック付き袋(Ziploc)に入っている)	3
TLC スポッター (キャピラリー)	6
三角フラスコ (100 cm ³)	3
磁気回転子	1
ホットプレート付きマグネチックスターラー	1
ガラス製ろう斗(75 mm)	1
ばね式試験管ばさみ	1
ブフナーろう斗	1
ポリスチレン皿 (氷浴用)	1
再結晶済み生成物 A 用サンプル管, 受験番号と「RPA」が書かれたラベル付き	1
以下のものが入ったチャック付き袋 (Ziploc)	1
<ul style="list-style-type: none"> • pH 試験紙と比色表 	1
<ul style="list-style-type: none"> • 目皿ろう斗用ろ紙 	2
<ul style="list-style-type: none"> • 熱ろ過用ろ紙 	2
<ul style="list-style-type: none"> • ブフナーろう斗用ろ紙 	2
課題 2:	
ビュレット (50 cm ³)	1
メスシリンダー (25 cm ³)	1
三角フラスコ (250 cm ³)	4

プラスチック製ろう斗(40 mm)	1
課題 3:	
背の高いプラスチック製容器	1
電気伝導度計	1
ゴム製安全ピペッター (50 cm ³)	1
ホールピペット (50 cm ³)	1
メスフラスコ (250 cm ³)	1
ビュレット (50 cm ³)	1
プラスチック製ろう斗(40 mm)	1
軸付きグラフ用紙	1
二つ以上の課題で使用する器具:	
鉛筆	1
マーカーペン	1
受験番号が書かれた封筒	1
蒸留水入り洗瓶 (500 cm ³)	1
クランプ止め	4
クランプ	4
スタンド (動物学教室のみ)	3
メスシリンダー (10 cm ³)	1
清掃用トイレットペーパー	
使い捨てプラスチック製ピペット(3 cm ³)	8
共通機器:	
UV ランプ (空いているものを探す)	
天秤 (小数点以下三桁まで読み取り可能)	
EDTA, 銅, 銀用廃液容器(内容物のラベル付き)ドラフト内にある場合がある	
紫色のニトリル製手袋 (各種サイズ)	

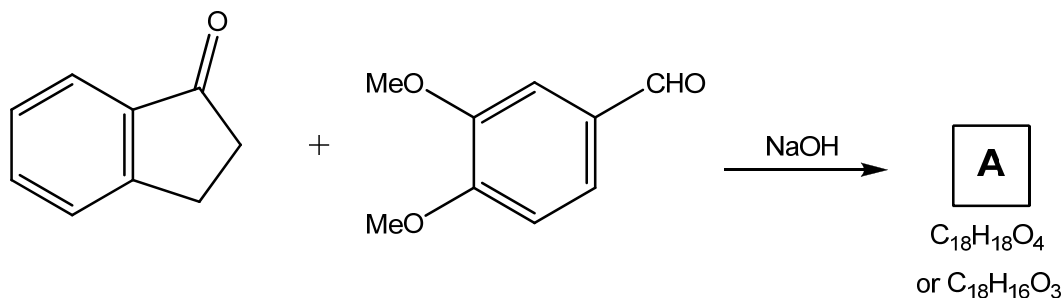
試薬リスト (各実験台)

試薬	危険性表示(R)	安全性表示(S)
課題 1:		
3,4-ジメトキシベンズアルデヒド: あらかじめ 0.5 g を秤量して「DMBA 0.5 g」と記されたラベル付きのサンプル管に入っている。	22-36/37/38	22-24/25
1-インダノン (1-indanone): あらかじめ 0.40 g 秤量し, サンプル管で配布。	22	—
NaOH: あらかじめ 0.10 g 秤量し, サンプル管で配布。	34-35	26-36-37/39-45
HCl (3.0 M 水溶液): 30 cm ³ 瓶中に 10 cm ³ 配布。	34-37	24-26-36-45
ジエチルエーテル:ヘプタン (1:1): 「Et ₂ O:Heptane (1:1)」とラベルされた 30 cm ³ 瓶に 25 cm ³ 配布。	ジエチルエーテル: 12-19-22-66-67; ヘプタン: 11-38- 50/53-65-67	ジエチルエーテル: 9-16-29-33; ヘプタン: 9-16-23- 29-33-60-61-62
酢酸エチル (Ethyl ethanoate): 1 cm ³ , 小さなサンプル管入り。	11-36-66-67	16-26-33
1-インダノン酢酸エチル溶液試料: 1.0 cm ³ , 「1-indanone in ethyl ethanoate」と表示された小さなサンプル管入り。	上述	上述
3,4-ジメトキシベンズアルデヒド酢酸エチル溶液試料: 1.0 cm ³ , 「DMBA in ethyl ethanoate」と表示された小さなサンプル管入り。	上述	上述
エチルアルコール (水と 9:1 混合物): 100 cm ³ , 「EtOH:H ₂ O (9:1)」と表示された 125 cm ³ の瓶入り。	11	7-16
Task 2:		
無機錯体: 約 0.1 g の試料 3 つ。精秤し, 「Sample 1」, 「Sample 2」, 「Sample 3」と表示されたサンプル管入り。	22-25-36/37/38	26-28-37/39-45
無機錯体: 約 0.2 g の試料 3 つ。精秤し, 「Sample 4」, 「Sample 5」, 「Sample 6」と表示されたサンプル管入り。	22-25-36/37/38	26-28-37/39-45
pH 10 アンモニア緩衝溶液: 10 cm ³ , 「pH 10 ammonium buffer」と表示された透明ガラス瓶入り。	20/21/22-36/37/38	26-36
ムレキシド (Murexide) 指示薬 (水溶液): 10 cm ³ , 30 cm ³ の透明ガラス瓶入り。	—	24/25
EDTA ニナトリウム塩 (0.0200 M 水溶液): 150 cm ³ , 250 cm ³ の透明ガラス瓶入り。	22	36
酢酸 (Ethanoic acid): 10 cm ³ , 30 cm ³ の透明ガラス瓶入り。	10-35	23-26-45
2,7-ジクロロフルオレセン (2,7-Dichlorofluorescein) 指示薬 (7:3 エチルアルコール:H ₂ O 溶液): 10 cm ³ , 30 cm ³ の透明ガラス瓶入り。	36/37/38	26-36-37/39
デキストリン (Dextrin) (2% 水懸濁液): 25 cm ³ , 30 cm ³ の瓶入り。	—	24/25

硝酸銀 (0.1000M 水溶液): 150 cm ³ , 250 cm ³ の褐色ガラス瓶入り。	8-34-50/53	26-36-45-60-61
課題 3:		
ドデシル硫酸ナトリウム (99%): 約 4.3 g, 精秤し, 「SDS」と表示されたサンプル管入り。	22-36/37/38	26-36/37
伝導度測定用標準溶液「HI 70031」: 袋入り 20 cm ³ 。	有害性なし。	有害性なし。

課題 1-環境に優しいアルドール縮合

化学反応をもっと環境に優しくする試みの中で、化学反応において用いられる大量の溶媒を徹底的に少なくすることに対する関心が高まっている。次の実験では、アルドール縮合を溶媒を用いずに行う。



1. 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド(3,4-dimethoxybenzaldehyde:DMBA 0.50 g, 3.0 mmol) と 1-インダノン(1-indanone: 0.40 g, 3.0 mmol) を 25 cm³ のビーカーに入れなさい。金属スパチュラ (へら状, 大) を用いて 2 種の薬品をこすり取って一緒につぶして均一の油状物にしなさい。

2. 水酸化ナトリウム(NaOH : 0.1 g, 2.5 mmol) を反応混合物に加え, 生成した全ての固体をつぶし, こすり取りと押し潰しを, 混合物が固体になるまで続けなさい。

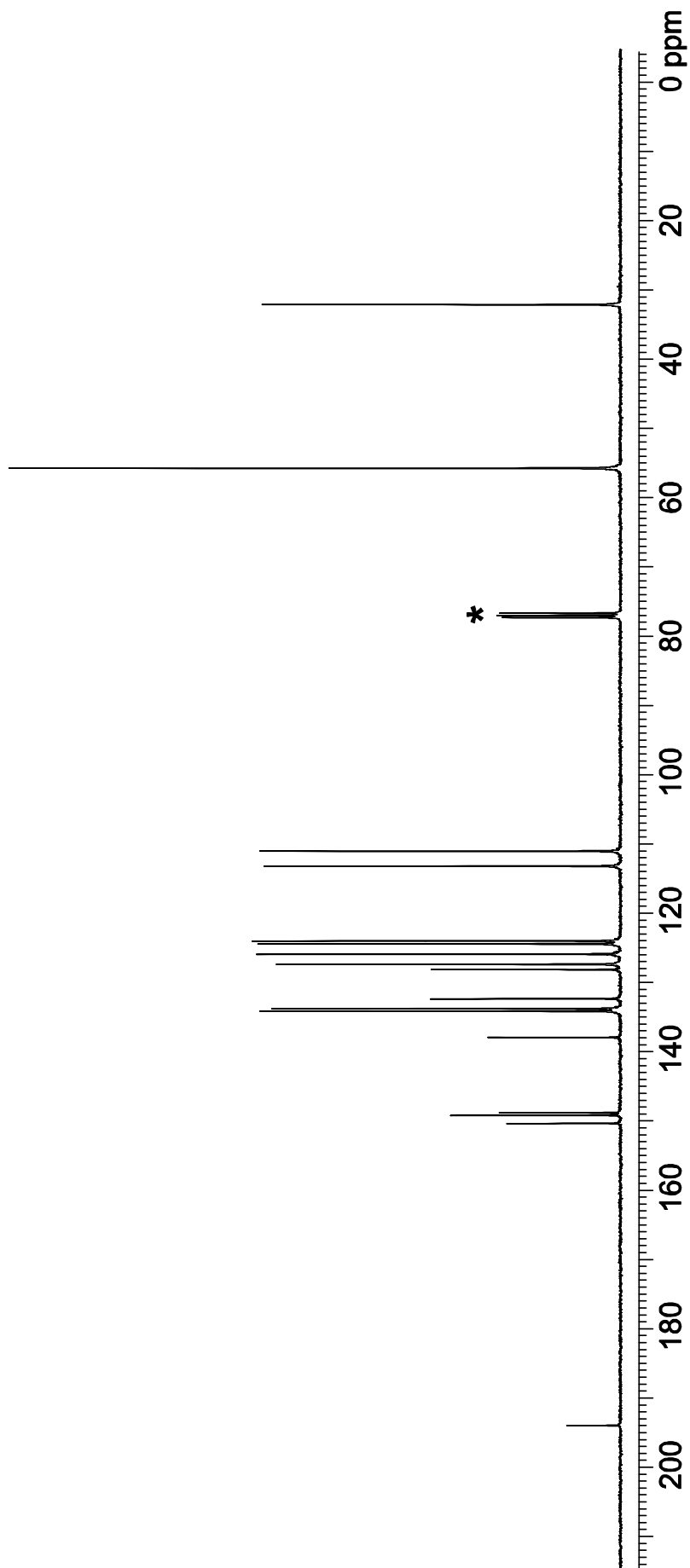
3. 混合物を 20 分間放置しなさい。その後, 4 cm³ の塩酸(HCl, 3 M aqueous) を加え, ビーカーの内側をこすり取り, ビーカーの壁から生成物が全部取り除けるようにしなさい。先を平らに加工したガラス棒を用いて, 存在する全ての塊を押し潰しなさい。

a) 溶液の pH を測って記録しなさい。

4. 目皿ろう斗を用いた吸引ろ過により粗生成物の固体を取り分けなさい。2 cm³ の塩酸(HCl, 3 M aqueous) でビーカーを洗い流し, その洗液を目皿ろう斗上の粗生成物の上にかけて洗いなさい。そして, 10 分程度吸引を続けて空気を通し, 固体が乾燥するようにしなさい。

b) 'CPA'のラベルの貼ってあるサンプル管を使って, 粗生成物の重量(まだ少し湿っているだろうが)を記録しなさい。

5. 反応が終了したかどうか判定するために、エーテル：ヘプタン(1:1)溶液を展開溶媒にして TLC を行いなさい。出発物質両方の酢酸エチル(ethyl ethanoate)溶液が与えられています。粗生成物は酢酸エチルに可溶です。[注：TLC 板は3枚配布されています。3枚全てを使って構いませんが、1枚だけをラベルの貼ってあるチャック付きの袋(Ziploc bag)に入れて提出しなさい。この TLC は解答用紙の所定の場所に描き写すものです。]
- c) UV 光を用いて可視化して、TLC 板のスポットがどこにあるか分かるように、鉛筆で囲んでしるしを付け、展開の結果を解答用紙に書き写して、TLC 板を自分の受験番号のラベルの貼ってあるチャック付きの袋(Ziploc bag)に入れなさい。そして、この反応を考えるのに必要と思われる物質のスポットの R_F 値を計算して、記録しなさい。
6. 磁気回転子を入れた 100 cm^3 の三角フラスコを用い、生成物をエタノール：水混合溶媒(9 : 1)から再結晶しなさい(注意：与えられたガラスろう斗を用いる熱ろ過が要求されている。それはこの部分の操作で少量の不溶な不純物を取り除くためである)。先を平に加工したガラス棒を用いて、全ての塊を押し潰すこと。熱ろ過したろ液が入った三角フラスコを室温まで冷却し、その後、氷浴(ポリスチレン皿を、氷浴を作るのに用いなさい)の中で1時間冷却してから、ブフナーろう斗を用いるろ過により生成物を集めなさい。10分間空気を吸引することで、生成物の乾燥を促しなさい。あなたの受験番号がついている、'RPA'のラベルのついたサンプル管に生成物を入れなさい。
- d) 精製した生成物の重量を記録しなさい。
- e) 生成物 A について、解答用紙の情報を用いて、可能な構造を決定しなさい。
- f) 化合物 A の ^{13}C NMR スペクトルが次のページに示されている。溶媒の CDCl_3 に帰属されるシグナルはアスタリスク (*) がつけられている。このスペクトルを用いて、化合物 A の正しい分子式がどちらか決定しなさい。あなたの解答用紙に印をつけることで答えなさい。
- g) あなたが与えた構造に基づいて、精製した生成物の収率をパーセントで計算しなさい。



課題 2 – 銅(II)錯体の分析

陰イオン部が、銅、塩素、酸素から構成されている無機銅(II)錯体を含む試料が与えられている。対陽イオンはテトラメチルアンモニウムイオンである。結晶水は含まれていない。この錯体について、まず銅イオンと塩化物イオンとの比を滴定によって求め、次いで錯体の組成を求めよ。

銅イオンの割合を求めるための滴定

1. あらかじめ精秤した銅錯体試料 3 つが与えられている。それぞれ約 0.1 g である。試料には、「Sample 1」、「Sample 2」、「Sample 3」と記されたラベルが貼ってあり、ラベルには正確な銅錯体の質量も書かれている。Sample 1 をとり、試料質量を記録した後、約 25 cm³ の水を用いて試料を完全に 250 cm³ の三角フラスコに移せ。
2. pH 10 のアンモニア緩衝液を、生じた沈殿がちょうど溶解するまで加えよ。(約 10 滴)
3. ムレキシド (Murexide) 指示薬 10 滴を加えよ。
4. 0.0200 mol dm⁻³ の EDTA 溶液を用いて、溶液の色がスミレ色に変わり、その色が少なくとも 15 秒間消失しなくなるところを終点として滴定せよ。滴定で使用した溶液の体積を記録せよ。
5. 本課題の趣旨に沿った解答を得るのに不要と判断しない限り、Sample 2 と Sample 3 についても、同様の滴定を行え。

注意：採点は、答案用紙に記入された数値一つに対してのみ行う。答案用紙に記入される数値は、平均値であっても、最も良いと判断される一サンプルの滴定のものであっても良い。

- a) 0.100 g の錯体と完全に反応するのに必要な EDTA 溶液の体積を計算せよ。
- b) この滴定における化学反応式を記せ。

- c) 試料中の銅の重量（質量）パーセントを計算せよ。

塩化物イオン量を決めるための滴定を行う前に、ビュレットを十分に洗浄すること。滴定終了後ビュレットに残った EDTA 溶液は、「EDTA」と記された廃液入れに捨てること。

錯体中に存在する塩化物イオンの割合を求めるための滴定

1. あらかじめ精秤した銅錯体試料 3 つが与えられている。それぞれ約 0.2 g である。試料には、「Sample 4」, 「Sample 5」, 「Sample 6」と記されたラベルが貼ってあり、ラベルには正確な銅錯体の質量も書かれている。Sample 4 をとり、試料質量を記録した後、約 25 cm³ の水を用いて試料を完全に 250 cm³ の三角フラスコに移せ。
2. 酢酸 (Ethanoic acid) を 5 滴加え、次いでジクロロフルオレセイン (Dichlorofluorescein) 指示薬 10 滴とデキストリン (Dextrin) (2% 懸濁水溶液) 5 cm³ を加えよ。注意：デキストリン懸濁液を加える前に、懸濁液の入っている瓶をよく振ること。
3. 0.1000 mol dm⁻³ の硝酸銀水溶液を用いて滴定せよ。白色の懸濁液がピンク色になり、振り混ぜを止めてもピンク色が消えなくなるまで、一定の振り混ぜを続けること。
4. 本課題の趣旨に沿った解答を得るのに不要と判断しない限り、Sample 5 と Sample 6 についても、同様の滴定を行え。

注意：採点は、答案用紙に記入された数値一つに対してのみ行う。答案用紙に記入される数値は、平均値であっても、最も良いと判断される一サンプルの滴定のものであっても良い。

- d) 錯体 0.200 g と完全に反応するのに必要な硝酸銀水溶液の体積を計算せよ。
- e) この滴定における反応の化学反応式を記せ。
- f) 試料中の塩化物イオンの重量 (質量) パーセントを計算せよ。

燃焼試験により決定された炭素，水素，窒素の重量パーセントは，以下の表のとおりである。

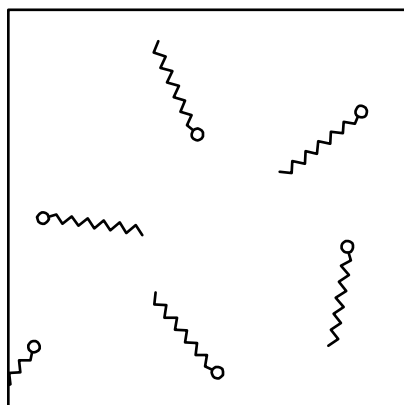
炭素： 20.87 %	水素： 5.17 %	窒素： 5.96 %
-------------	------------	------------

- g)** 錯体に含まれる元素のうち，重量（質量）比の決定する際に，相対的な誤差が最も大きくなると考えられる元素はどれか。答案用紙の該当する元素に印をつけよ。
- h)** 銅錯体の組成式を決定せよ。決定の途中の過程も記せ。

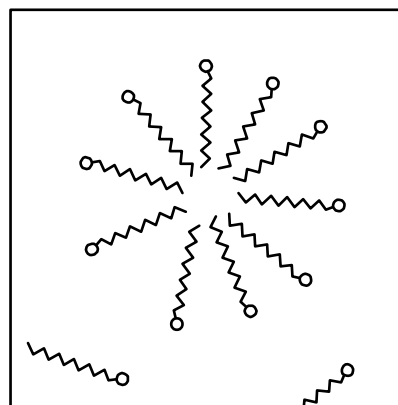
課題 3 – 界面活性剤の臨界ミセル濃度

界面活性剤はシャンプーや洗濯用洗剤といった日常使っている汚れを取り除く製品に広く用いられている。界面活性剤のひとつに SDS (sodium dodecyl sulfate ドデシル硫酸ナトリウム, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, 分子量 (式量) 288.37) がある。

非常に希薄な水溶液中において, SDS は個々の分子として水に溶けている。ところが, SDS の濃度が徐々に大きくなって, ある濃度を超えると, 個々の分子として溶けている SDS の濃度は変化せず, その代わりに SDS 分子が**ミセル**とよばれる会合体を形成し始める。このミセルが油分や泥をとり除く手助けをしているのである。ミセルを形成し始めるときの濃度を**臨界ミセル濃度**という。ミセルの形成過程を大まかに示すと以下の図のようになる。



SDS 濃度が低い場合
フリーな分子のみが存在する。



SDS 濃度が高い場合
ミセルを形成するがフリーな分子も存在する。

この実験では, いろいろな濃度の SDS 水溶液の電気伝導度を測定することで, SDS の臨界ミセル濃度を決定する。

1. 約 4.3 g の SDS があらかじめ正確に秤量されておりサンプル管の中に入っている。このほかに 250 cm³ のメスフラスコ, 50 cm³ のビュレット, 50 cm³ のピペット, 電気伝導度計, 伝導度測定用標準溶液 (校正するときのみ使用する), 背の高いプラスチック製容器が与えられている。
2. 様々な濃度 (c で表し, 最高 30 mmol dm⁻³まで) の SDS 水溶液の電気伝導度 (σ で表し, 単位は $\mu\text{S cm}^{-1}$) を測定せよ。[注意: 混合後の溶液の全体積は, 混合前の溶液の体積の和になるものとする。]

- a) あなたが調製した SDS 原液の濃度を求めよ。
- b) 解答冊子に書かれた表を用いて結果を記録せよ。また、与えられたグラフ用紙に臨界ミセル濃度(CMC)を決定するのにふさわしいグラフを作成せよ。
- c) ミセルを形成し始める濃度（臨界ミセル濃度）を記入せよ。

注意事項

- 1) SDS の溶液は振るとすぐに泡立つ。
- 2) 電気伝導度計が正しく動作するには、プラスチック製容器の中に少なくとも 50 cm^3 の溶液が入っていないなければならない。
- 3) 電気伝導度計の校正法:
 - 「ON/OFF」 ボタンを一度だけ押して電気伝導度計のスイッチを入れる。
 - もう一度「ON/OFF」 ボタンを押したまま約 3 秒間待つと、「CAL」という文字が表示される。表示されれば校正モードに入ったことを示す。「ON/OFF」 ボタンから指を離せば「1413」という文字が点滅して表示される。校正を行う場合には、電気伝導度計の表示が「0」に戻る（これは校正モードが終了したことを意味する。）前に、次のステップに素早く進まなければならない。
 - 「HI 70031」と書かれた電気伝導度校正用標準溶液の袋の中にプローブ(電極)を差し込む。ただし最大差し込み深さ以上にプローブを差し込んではいない。
 - 表示を確認するには、ゆっくりとかき混ぜて約 20 秒待たなければならない。
 - 表示が点滅しなくなれば、電気伝導度計は校正され測定が可能になる。
 - 測定する前には電気伝導度計を蒸留水で洗い、試料溶液の濃度を変化させないように紙で水気をとること。
- 4) 数値の記録法:
 - 「ON/OFF」 ボタンを一度だけ押して電気伝導度計のスイッチを入れる。
 - プローブを試料中に差し込む。ただし最大差し込み深さ以上にプローブを差し込んではいないし、最小差し込み深さよりも液面が上になるようにする。

- ゆっくりとかき混ぜ、数値が安定するまで待つ。電気伝導度計は温度の変化を自動的に補正してくれる。
- 試料の電気伝導度の値は液晶ディスプレイ上に表示される。