

# 2009年度 入門化学実験

実験番号 \_\_\_\_\_

氏名 \_\_\_\_\_

# 入門化学実験テキスト

## 内容

0. 実験の前に .....	2
1 A. 液体窒素・液化ガス .....	3
1 B. イオウの化学 .....	4
1 Ca. コバルト錯体の合成 .....	5
1 Cb. 硫酸銅の合成と反応 .....	6
2 A. カフェインの抽出・精製 .....	7
2 B. ピクレート .....	8
2 C. グリーン・ケミストリー指向の有機合成 .....	9
3 A. レーヨンの製造と染色 .....	10
3 B. コロイドの凝析 .....	11
3 C. 種々の溶液の電気分解 .....	12
4 A. キンヒドロンの合成とpH測定 .....	13
4 B. ショ糖の転化 .....	14
4 C. 化学振動反応 .....	15
4 D. ベンゾフェノンの光還元とピナコロン転位反応 .....	16
参考：堀場FTIRの使用法 .....	17
参考：3 C. グリーン・ケミストリー指向の有機合成 .....	18
参考：4 A. キンヒドロンの合成とpH測定 .....	18
参考：水蒸気圧 .....	19

## 日程表（予定）

10月2日	実験の前に
10月9日	1 A. 液体窒素・液化ガス
10月16日	1 B. イオウの化学
10月23日	1 C. コバルト錯体/ 硫酸銅の合成と反応
10月30日	2 A. カフェインの抽出・精製
11月6日	2 B. ピクレート
11月13日	2 C. グリーン・ケミストリー指向の有機合成
11月20日	！！ お休み（11月祭） ！！
11月27日	3 A. レーヨンの製造と染色
12月4日	3 B. コロイドの凝析
12月11日	3 C. 種々の溶液の電気分解
12月18日	4 A. キンヒドロンの合成と pH 測定
12月25日	！！ 冬休み ！！
1月1日	！！ 正月 ！！
1月8日	4 B. ショ糖の転化
1月15日	4 C. 化学振動反応
1月22日	4 D. ベンゾフェノンの光還元とピナコロン転位反応

## 0. 実験の前に

### 0-0. 一人じゃないよ

化学の学生実験はみんなですもの。

“雰囲気”を大事にしよう。

### 0-1. 身の安全

#### 目を大事に！ 保護メガネは必須アイテム

慌てるな！ 走り出す前に一呼吸。周りの人が支えよう。

学生教育研究災害傷害保険等の保険に入っていることを確認。入っていない人はこの機会に入っておこう。

### 0-2. 有害物・危険物

できるだけ少量で勝負する。

揮発性の物質の取り扱いは、できるだけドラフトを利用。

### 0-3. 廃棄物処理 環境への配慮

廃液等は原則としてペットボトルを利用して作った廃液だめに適宜貯え、実験終了後に大きく次の指針に従って処理する：

(1) 指針A： 重金属、有機溶媒を含まない酸・アルカリ等の水溶液

重曹や希塩酸などを用いて中和した後、大量の水道水で希釈し流しに捨てる。

(2) 指針B： pH 指示薬等、変異原性物質となりうるものを含む水溶液

中和し活性炭のカラムを通した後、大量の水道水で希釈し流しに捨てる。

(3) 指針C： 固体廃棄物

指定の容器に分類して廃棄する。

(4) 指針D： 重金属溶液

重金属を含む廃液は、沈殿を溶解あるいは除去したのち青のポリタンクに貯留

(5) 指針E： 有機廃液

E-1（可燃性廃液）、E-2（希薄水溶液廃液（有機物5%以下））に分けて貯留（赤又は白のポリタンク。水溶性廃液には青テープ）

(6) その他

上記の指針にあてはまらない場合は、その都度スタッフの指示に従って処理する。

### 0-4. レポート

実験課題に関するレポートは、次週金曜までに作成してレポート入れに入れておくこと。レポートはA4サイズ of 用紙を用い、原則1枚に収めること。

## 1 A. 液体窒素・液化ガス

液体窒素温度 (77 K) ~ドライアイス温度 (~200 K) 程度の低温の世界に親しむとともに、熱電対を用いた温度測定の基礎を体得する。

### 1 A-1. 熱電対を用いた温度測定

#### <器具・材料>

(7) K (クロメル-アルメル) 熱電対 (撚り線になったもの)

(8) マルチメータ (Agilent U1251A)

#### <操作>

(1) K 熱電対線を約 1 m 切り取り、両端の被覆をはがして素線を数 mm 出す。

(2) 熱電対線の一端の 2 本の素線をペンチでねじ合わせて熱接点を作る。

(3) 熱電対線の他の端をマルチメータ U1251A のプローブにつなぎ、温度測定モードで温度を表示させる(クロメル線が+極になる。クロメル線は磁石に付くので容易に判別できる)。

(4) 熱接点をマルチメータの近くにおいて、マルチメータの表示する温度が、マルチメータの第 2 表示に示される室温とほぼ一致すること ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 程度) を確かめる。

(5) 熱接点を手で持った時、マルチメータの表示する温度がどうなるかを調べよ。また熱電対線とつながっているプローブを暖めると温度はどうなるか?

(6) 容器に湯を汲み、クッキング温度計と熱電対で水温を測り比較せよ。

(7) マルチメータのプローブをつなぎ変えたら温度表示はどうなるか?

### 1 A-2. 液体空気

(1) サーモカットにドライアイスを入れ温度を測る。ここに一端を封じたガラス管を差し込んでガラス管内部の温度変化の様子を測る。

(2) サーモカットにメタノールを入れ、冷媒の温度とガラス管内部の温度を測る。

(3) デュワー瓶に液体窒素を入れ、一端を封じたガラス管を浸して同様に温度を測ってみる。

(4) 空気をドライアイス-メタノール中に浸したチューブを通じて乾燥させた後、液体窒素に浸した一端を封じたガラス管中に通じることで液体空気を作る。

(5) 液体空気の入ったガラス管を液体窒素から出し、内部の蒸発が進むにつれて温度がどのように変化するかを調べる。

(6) ガラス管を取り出し、内部が酸素に富んだ空気になっていることを確認する。

## 1 B. イオウの化学

イオウの同素体を作り、またイオウをアルカリに溶解させハイボを合成する。

### 1 B-1. イオウの同素体

#### <試薬>

(1) 二硫化炭素

#### <操作>

- (1) ダーラム管にイオウ 0.1 g を取り、二硫化炭素 0.5 mL を入れ、超音波洗浄機にしばらく浸けてイオウを二硫化炭素に溶かす。
- (2) ドラフト中でイオウの二硫化炭素溶液を時計皿に入れ、二硫化炭素を蒸発させてイオウの結晶を析出させる（斜方イオウ）。
- (3) ダーラム管にイオウ 0.5 g を取り、バーナーで加熱して融かし黄色の液体にする。
- (4) イオウの液体をろ紙上にこぼして急速に結晶化させる（単斜イオウ）。
- (5) 直径 4 mm 長さ 8 cm 程度のガラス管の一端を封じ、イオウ 0.2 g を入れる。
- (6) バーナーで加熱、融解させる。
- (7) 加熱し黒褐色の粘い液体になってもさらに加熱を続け、黒い流動性のある状態にまでしてガラス管を水に浸けて冷却し、ガラス管を砕いて内容物を取り出す（ゴム状イオウ）。

### 1 B-2. チオ硫酸ナトリウムの合成

#### <試薬>

- (1) イオウ
- (2) 水酸化ナトリウム
- (3) 二亜硫酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

#### <操作>

- (1) 試験管中で 20 %水酸化ナトリウム溶液 6 mL にイオウ粉末 1 g を加え穏やかに沸騰させながら加熱を続ける。
- (2) イオウが溶けたら冷やして、二亜硫酸ナトリウム 1.6 g をできるだけ少量の水（約 3 mL 程度）に溶かした溶液を加える。
- (3) ろ過し、ろ液を 8 mL 程度まで濃縮する。
- (4) 冷却して析出してきた結晶を分取する。

## 1 Ca. コバルト錯体の合成

コバルト(III)のアンミン錯体を合成する。

### 1 Ca-1. 塩化ヘキサアンミンコバルト(III)の合成

#### <試薬>

- (1) 塩化コバルト(II)六水和物
- (2) 塩化アンモニウム
- (3) アンモニア水
- (4) 過酸化水素
- (5) 活性炭

#### <操作>

- (1) 塩化コバルト(II)1.0 g と塩化アンモニウム 0.7 g に水 1 mL を加えて混和し、ここにアンモニア水 2 mL と活性炭をスパチュラに 1 すくい (0.02 g 程度) 入れて振り混ぜる。
- (2) 10 %過酸化水素水 1.0 mL をゆっくり滴下してコバルトを酸化する。
- (3) 析出してきた結晶を分取し (活性炭が混ざっていてもよい)、0.2 mol/L 塩酸 6 mL に加熱溶解させる。
- (4) 熱時ろ過して活性炭を除き、濃塩酸 2 mL を加えて氷冷。析出してくる結晶を分取し、冷水で洗浄した後、乾燥させる。

### 1 Ca-2. 塩化ペンタアンミンクロロコバルト(III)の合成

#### <操作>

- (1) 塩化アンモニウム 0.5 g にアンモニア水 3 mL を混ぜた液に、すりつぶした塩化コバルト(II)1.0 g をかき混ぜながら加える。
- (2) ここに 10 %過酸化水素水 1.0 mL をゆっくり滴下してコバルトを酸化する。
- (3) 酸素の発生が収まったら、濃塩酸 6 mL を加え 15 分程度湯浴中で加熱した後冷却する。
- (4) 析出してきた結晶を分取し、冷水で洗浄した後、乾燥させる。

## 1 Cb. 硫酸銅の合成と反応

硫酸銅五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を電線などに使われている金属銅から合成し、種々の反応を調べる。

### 1 Cb-1. 硫酸銅の合成

#### <試薬>

- (1) 硫酸 (96%)
- (2) 過酸化水素水 (10%)

#### <操作>

- (1) 金属銅 0.5 g を量り取る。
- (2) 試験管に水 8 mL をとり、これに (1) で量り取った金属銅を入れ硫酸 1 mL を加える。
- (3) 過酸化水素水を滴下し銅を溶かす (4 mL 加えれば十分)。
- (4) 溶液をろ過し、ろ液を加熱濃縮する。
- (5) 溶液を冷やして結晶が出始めたら、氷冷して結晶を析出させる。
- (6) 結晶を溶液から分離する。結晶を少量の冷水で洗った後、ろ紙上で乾燥する。
- (7) 得られた粗結晶をなるべく少量の水に溶かし、再結晶して精製する。

### 1 Cb-2. 硫酸銅の反応

硫酸銅を還元して塩化銅(I)を合成する。

#### <試薬>

- (1) 塩化ナトリウム
- (2) 銅線 (細いほうがよい)

#### <操作>

- (1) 先に合成した硫酸銅五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を試験管に入れて水に溶かし、ここに塩化ナトリウムを加える。
- (2) 銅線を丸めて入れ加熱する。
- (3) しばらく煮沸した後、冷却して析出して来た白色結晶を吸引ろ過して分取する。

## 2 A. カフェインの抽出・精製

茶葉からカフェインを抽出分離し、昇華精製する。

### 2 A-1. 茶葉からのカフェインの抽出

#### <材料>

(1) ティーパック (紅茶・緑茶いずれでも可)

#### <試薬>

(1) クロロホルム

(2) 炭酸ナトリウム

#### <操作>

- (1) 試験管に水 10 mL を入れ炭酸ナトリウム 1 g を加えた後、加熱沸騰させ、ティーパックを入れ茶を煮出す。
- (2) 得られた煮出し液を試験管に取り、クロロホルム 2 mL を加えて激しく振る。
- (3) 液相分離ろ紙を用いて有機相を分取し、水相を再び試験管に取ってクロロホルム 2 mL で再度抽出操作を行う。
- (4) 抽出液に硫酸ナトリウムを加えて乾燥させる。
- (5) 乾燥した抽出液を試験管に取り、温水で温め振り混ぜながら、アスピレータで減圧濃縮して粗カフェインを得る (トラップを付ける)。

### 2 A-2. 昇華精製・同定

#### <試薬>

(1) 過酸化水素水

(2) アンモニア水

#### <操作>

- (1) 外径 6 mm 長さ 30 cm 程度のガラス管の一端を閉じ、粗製カフェインを入れる。
- (2) ガラス管を真空ポンプで減圧し、ヒーターでガラス管のカフェインを入れた側の端を加熱する (200 °C 以上にならないように調節する。他端を水で濡らしたガーゼ等で冷やす)。
- (3) カフェインの昇華・析出がおさまったら加熱をやめ、析出したカフェインをスパチュラでかき出す。
- (4) 赤外スペクトルを取ってカフェインかどうかを確認する。
- (5) 時計皿にカフェインを約 0.01 g 取り、ここに過酸化水素水 10 滴、塩酸 1 滴を垂らしてホットプレート上で加熱乾固させる。これをアンモニア水を入れたサンプル管の上にかざして色が変わるかどうか調べる。

## 2 B. ピクレート

ピクリン酸との分子間化合物生成しやすさの差を利用したナフタレンとビフェニルの分離を行い、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて分離の度合いを確認する。

### 2 B-1. ナフタレンとビフェニルの分離

#### <試薬>

- (1) ナフタレン
- (2) ビフェニル
- (3) ピクリン酸
- (4) 希アンモニア水（濃アンモニア水を 40 倍に希釈する）

#### <操作>

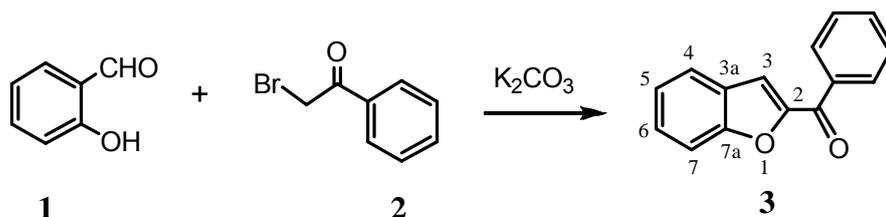
- (1) ナフタレンとビフェニルを 0.15 g ずつ試験管に入れ、1 mL のメタノールを加える。
- (2) 加熱溶解させ、氷水に付け冷却して結晶を析出させ、様子を観察する（Aとする）。
- (3) ピクリン酸 0.4 g を試験管に入れメタノール 3 mL を加え、超音波洗浄機を用いて加熱溶解させる。
- (4) A を加熱溶解させ、ピクリン酸の熱溶液に加える。
- (5) 溶液を放冷してナフタレンピクレートの結晶を析出させる。
- (6) 氷冷して完全に結晶を析出させた後、ピクレートの結晶を採取し、ろ液を試験管に分取する。
- (7) ろ液に希アンモニア水 10 mL を加えてビフェニルを分離析出させ、結晶を採取する。
- (8) ピクレートを試験管に取り、少量のメタノールに加熱溶解させた後、希アンモニア水 10 mL を加えてナフタレンを分離析出させ、結晶を採取する。
- (9) 回収したナフタレン・ビフェニルを少量のメタノールから再結晶して精製する。

### 2 B-2. HPLC による生成物分析

- (1) 分離精製したナフタレンとビフェニルをそれぞれ 0.02 g 程度取り、0.5 mL のメタノールに溶かして試料溶液を作る。
- (2) HPLC 装置で試料溶液の分離分析を行い、分離が完全かどうかを確認する。
- (3) 余裕があればナフタレンピクレートについても HPLC にかけてみよ。何成分のピークが現れると予想されるか？

## 2 C. グリーン・ケミストリー指向の有機合成

化学合成におけるグリーン・ケミストリーは「人体、生態、環境に対する害（リスク＝危険度×暴露量）を最小限にした物質合成を志向する化学」と考えられている。ゴミ（不要物）を出さない合成方法はその簡単な例であり、ここでは溶媒を用いずに合成を行い、生成物の単離も抽出・分離（蒸留、再結晶など）操作なしに水で洗うだけという合成法に挑戦する。試みるのは下記に示した無溶媒 Rap-Stoermer 反応による 2-ベンゾイルベンゾフラン(3)の合成である。



### <試薬>

(1) サリチルアルデヒド (1  $C_7H_6O_2$  MW=122.12  $mp.1-2^\circ C$ )

(2) 臭化フェナシル (2  $C_8H_7OBr$  MW=199.04  $mp.48-51^\circ C$ )

(3) 炭酸カリウム ( $K_2CO_3$  MW=138.21)

### <操作>

- (1) サリチルアルデヒド 0.31 g を電子上皿天秤に置いた試験管にスポイトを用いて量り取った後、その試験管は氷水の入った小さなビーカーに入れて冷却しておく。
- (2) 臭化フェナシル 0.50 g と炭酸カリウム 0.69 g を量り取り、薬包紙上でよく混合した後、試験管に入れてスパチュラで良くかき混ぜる。すぐにスパチュラひとかけら分の反応混合物を取り出して IR スペクトルを測定する。<sup>注1)</sup>
- (3) 1 時間程度、時折試験管内の反応混合物をスパチュラでかき混ぜながら 15 分毎に試験管からスパチュラで反応混合物を取り出して IR スペクトルを測定し、その変化を観察する。
- (4) 試験管を  $80^\circ C$  で 1 時間加熱する。(定温乾燥機を利用する)
- (5) 試験管を取り出して少し冷却した後、水を入れて反応混合物を洗う。<sup>注2)</sup> 洗浄液はスポイトで除去するか濾紙で濾過して除き、水溶性有機廃液として処理する。生成物は取り出して濾紙上でしばらく乾燥する。
- (6) 生成物の一部をスパチュラで陶器板に押しつけて水分を取った後、融点(文献値  $89-91^\circ C$ )とその IR スペクトルを測定する。
- (7) 生成物はエタノールあるいはアセトンに溶かして有機廃液として処理する。

<sup>注1)</sup> IR スペクトル測定時、試料は手で触らないこと。測定後、試料台の試料はアルコールで湿らせた脱脂綿あるいはティッシュペーパーで拭き取る。

<sup>注2)</sup> 生成物が碎けにくい場合、超音波洗浄機を使っても良い。

### 3 A. レーヨンの製造と染色

銅アンモニアレーヨン糸を作り、インジゴで染色する。

#### 3 A-1. レーヨンの作成

##### <試薬>

- (1) 硫酸銅五水和物
- (2) 濃アンモニア水
- (3) 水酸化ナトリウム
- (4) 硫酸

##### <操作>

- (1) 硫酸銅五水和物 0.5 g を試験管に取り、アンモニア水 5 mL を加えて溶かし、2 mol/L の水酸化ナトリウム溶液 2 mL を加える（シュバイツァー試薬）。
- (2) 脱脂綿（ろ紙でも可。「紙」は避けた方がよい）0.2 g 程度を取り、(1) で作った溶液に溶かす。
- (3) 注射器にセルロース溶液を取り、10%硫酸 30 mL の中に押し出す。
- (4) 得られたレーヨン糸を取り出し水洗いして乾かす。

#### 3 A-2. インジゴによる染色

##### <試薬>

- (1) インジゴ
- (2) 亜ジチオン酸ナトリウム（ヒドロサルファイト）
- (3) 水酸化ナトリウム

##### <操作>

- (1) 0.5 %水酸化ナトリウム溶液 30 mL にインジゴ 0.06 g と亜ジチオン酸ナトリウム 0.3 g を加え、穏やかに沸騰させインジゴを溶かし染め液を調製する。
- (2) レーヨン糸を染め液に数分浸した後、取り出して絞り空気中に数分放置する。
- (3) 水でよく洗い乾燥させる。

### 3 B. コロイドの凝析

コロイド溶液は、真の溶液よりも大きな粒子 ( $10^{-9}\sim 10^{-7}$  m) の溶液である。コロイド粒子は媒質に安定な状態で分散しており、固体を分散媒とするゲル (バター、スポンジなど)、液体を分散媒とするゾル (コロイド溶液、牛乳など)、気体を分散媒とするエアロゾル (霧など) に分けられる。本実験では、コロイド溶液の性質に関して水酸化鉄(III)コロイド溶液を用いて調べる。

#### 3 B-1. コロイド溶液 (水酸化鉄) の生成

(1) 50 mL ビーカーに 30 mL の水を沸騰させ、1 mol/L 塩化鉄(III)水溶液 0.5 mL をかき混ぜながら加える。これにより水酸化鉄(III)コロイド溶液が下式により生成する。色の変化を観察する。



#### 3 B-2. 透析と凝析

- (1) 水酸化鉄(III)コロイド溶液 20 mL をセロハン袋に包み、口を塞いで水を入れた 50 mL ビーカーの中に約 5 分間浸す。
- (2) 浸した後のビーカーの水を試験管に 5 mL 取り、0.1mol/L 硝酸銀溶液を一滴加える。
- (3) 同様に浸した後の水を 5 mL 取り、BTB 指示薬を一滴加える。
- (4) 透析前のコロイド溶液を 5 mL ずつ 3 本の試験管にとり、0.2 mol/L 塩化ナトリウム(NaCl) 水溶液と 0.1 mol/L 硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )水溶液をそれぞれ 2 mL ずつ加え振り混ぜ、しばらく放置する。
- (5) 3 本目の試験管には 2%ゼラチン溶液 2 mL を加え振り混ぜてから、硫酸ナトリウム水溶液を 2 mL 加えたあと、しばらく放置する。

### 3 C. 種々の溶液の電気分解

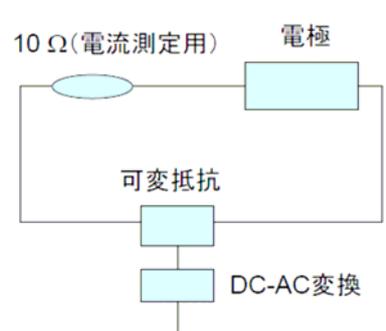
塩酸、ホウ砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液、硫酸銅水溶液の電気分解反応を種々の電極を用いて調べる。

#### 3 C-1. DC 電源の作成

AC-DC 変換器に可変抵抗をはんだづけし、作成する。

#### 3 C-2. 各水溶液の作成

- (1) ビーカーに水 50 mL をとり、これに硫酸銅約 1 g を加えて攪拌する。
- (2) ビーカーに水 50 mL をとり、これにホウ砂を加えてよく攪拌する(飽和)。
- (3) ビーカーに塩酸(1 mol/L)を 50 mL とる。

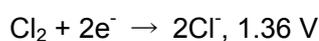
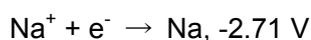
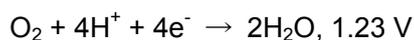
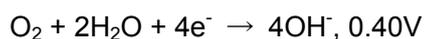
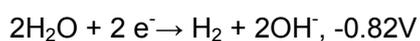
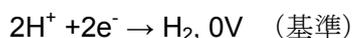


#### 3 C-3. 実験

ステンレス (板) を対極として、ステンレス (線)、Cu (線)、Ti (線) を電極として、上記の各水溶液を電気分解する。

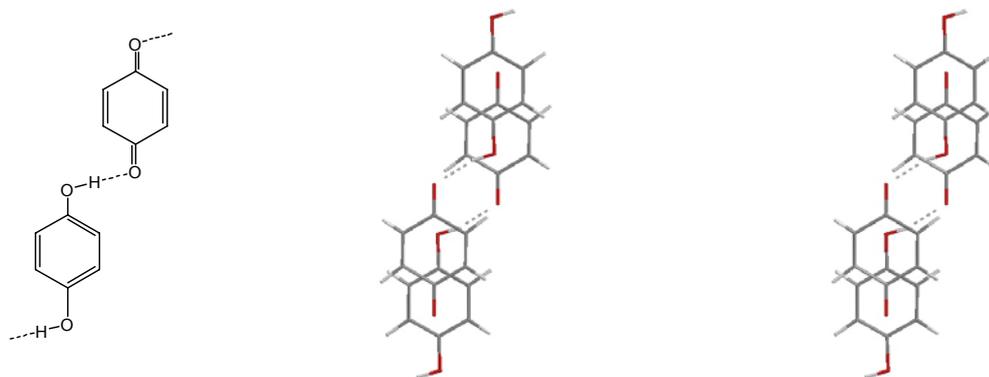
- (1) ホウ酸水溶液に対してステンレス線を陰極、ステンレス板を陽極として、DC8V を印加する。陰極に現れる変化を観察する。電圧を変化させたときの電流変化も調べる。
- (2) 極性を反転させて電圧を印加したときはどうか。
- (3) ホウ酸溶液に対しては、電圧-電流の関係を計測する ( $\pm 8\text{V}$ , 3 電極で)。
- (4) 同じく、Cu (線) 電極と Ti (線) でも調べる。ステンレス電極との違いは?
- (5) 同様に塩酸、および硫酸銅水溶液についても調べる。
- (6) 各水溶液、各電極における電極反応とその違いの理由について考察する。

(参考) 標準還元電位



## 4 A. キンヒドロンの合成と pH 測定

キンヒドロンとは *p*-ベンゾキノンとヒドロキノンが 1:1 のモル比からなる分子性結晶であり、水素結合型電荷移動錯体の代表例として知られている。また、電極として用いることにより pH の測定にも用いられてきた。ここではキンヒドロンを合成し、IR スペクトルの測定から、水素結合の存在を確認した後、キンヒドロン溶液の電位と pH の関係式を求める。



### <試薬>

- (1) *p*-ベンゾキノン (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> MW=108.09 無色固体 mp.115.7°C)
- (2) ヒドロキノン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> MW=110.11 黄色固体 mp.170-1°C)

### <操作>

- (1) ヒドロキノン 0.11 g を量り取って、水 2 mL を加えて加熱溶解する。別に、*p*-ベンゾキノン 0.11 g を量り取って、水 6 mL を加えて加熱溶解する。
- (2) ヒドロキノン水溶液を *p*-ベンゾキノン水溶液に注ぐとキンヒドロンの海苔状針状結晶が析出する。
- (3) 30 分ほど室温で放置した後、氷水を入れたビーカー内で冷却する。濾過し少量の冷水で洗う。しばらくたってから水を含んだキンヒドロンの結晶を濾紙ではさんだりして水分を取った後、自然乾燥させる。この間に原料の IR スペクトルを測定しておく。
- (4) キンヒドロンの収量を測った後、スパチュラで陶器板に押しつけて十分に水分を取った試料の IR スペクトルを測定し、原料の IR スペクトルとどこが特徴的に変化したか比較する。
- (5) キンヒドロン溶液の電位 ( $E$ ) は溶液の pH が 8 以下の条件で pH に一次で比例する関係があることを検証する。

$$E/V = 0.6998 - 0.059 \times \text{pH}$$

## 4 B. ショ糖の転化

ショ糖をグルコースとフルクトースに加水分解し、旋光度・反応性の変化を調べる。

### 4 B-1. 旋光度の測定

#### <資材>

- (1) 発光ダイオード（赤色）
- (2) 乾電池
- (3) 偏光シート

#### <試薬>

- (1) 砂糖溶液（20 mass%）

#### <操作>

- (1) 発光ダイオードと抵抗・乾電池を組み合わせて光源を作成する。
- (2) 偏光シートとサンプル管・チューブを組み合わせて旋光度計を作る。
- (3) 水について旋光が現れないことを確認した後、砂糖溶液について旋光度を測定する。

### 4 B-2. 転化糖

#### <試薬>

- (1) 濃塩酸
- (2) フェーリング液（A液：34.64 g の硫酸銅を水に溶かして 500 mL にする。B液：173 g の酒石酸ナトリウムカリウムと 65 g の水酸化ナトリウムを水に溶かして 500 mL にする）
- (3) トレンス試薬（5%硝酸銀溶液 1.0 mL と 10%水酸化ナトリウム溶液 0.5 mL を加え、沈殿が溶けるまで 3%アンモニア水を加え、最後に水で希釈して 5 mL にする）

#### <操作>

- (1) サンプル管に砂糖溶液 5 mL を取り、塩酸を 0.3 mL 加え 20 分間沸騰水中に浸ける。
- (2) フェーリング A 液 B 液を 1 mL ずつ取って沈殿が完全に溶けるまで混ぜたのち、2 本の試験管に 1 mL ずつ入れる。
- (3) トレンス試薬を 2 本の試験管に 1 mL ずつ入れる。
- (4) 用意したフェーリング混合液、トレンス試薬に、砂糖溶液と(1)の溶液をそれぞれ 0.2 mL ずつ取って振り混ぜ熱湯中に浸して変化の様子を観察する。
- (5) (1)の溶液の旋光度を測定して変化の様子を観察する。

## 4 C. 化学振動反応

種々の化学反応が組み合わさることによって、振動的な挙動を示す化学反応系が存在する。

### 4 C-1. マンガンを触媒とする Belousov-Zhabotinsky 反応

#### <試薬>

- (1) 臭素酸カリウム
- (2) アセチルアセトン
- (3) 硫酸マンガン一水塩
- (4) 硫酸 (1.5 mol/L。濃硫酸を 12 倍に希釈する)
- (5) フェロイン溶液 (0.5%。硫酸鉄七水塩 0.23 g とフェナントロリン 0.46 g を水 100 mL に溶かして予め調製してあるものを用いる)

#### <操作>

- (1) 1.5 mol/L 硫酸 5 mL に臭素酸カリウム 0.18 g を溶かす (A とする)。
- (2) 水 5 mL にアセチルアセトン 0.08 g を溶かす (B とする)。
- (3) 1.5 mol/L 硫酸 5 mL に硫酸マンガン一水塩 0.04 g を溶かす (C とする)。
- (4) 溶液 A と B をそれぞれ 1 mL ずつサンプル管に取り、フェロイン溶液 0.02 mL を加えて振り混ぜる。
- (5) 溶液の色が赤橙色になったら溶液 C を 1 mL 加えて変化を観察する。

### 4 C-2. アセトンとヨウ素の反応

#### <試薬>

- (1) ヨウ素酸カリウム溶液 (0.05 g のヨウ素酸カリウムを 10 mL の水に溶かし、予め調製してあるものを用いる)
- (2) ヨウ化カリウム
- (3) アセトン

#### <操作>

- (1) アセトン 0.12 g を水に溶かして 2 mL にする (A とする)。
- (2) ヨウ化カリウム 0.04 g を取り、1 mL 程度の水を加えて溶解させる。ここにヨウ素酸カリウム溶液 0.3 mL を加え、さらに 1 mol/L 塩酸 0.05 mL を加えて混合する。その後水を加えて 5 mL にする (B とする)。
- (3) A 溶液 2 mL、1 mol/L 塩酸 2 mL、B 溶液 1 mL ずつ取って混合し、光学セルに入れ、セルホルダーにセットして吸光度の時間変化を測定する。

## 4 D. ベンゾフェノンの光還元とピナコロン転位反応

ベンゾフェノンを光還元してベンゾピナコールにし、ピナコロン転位によってベンゾピナコロンを得る。

### 4 D-1. ベンゾフェノンの光還元

#### <試薬>

- (1) ベンゾフェノン
- (2) 2-プロパノール

#### <操作>

- (1) ダーラム管 2 本に、それぞれベンゾフェノン 0.10 g と 2-プロパノール 1.0 mL を入れ加熱溶解させる（超音波洗浄器を用いる）。
- (2) 2 本の内、1 本には氷酢酸の微滴をパスツールピペットから 1 滴加え（これを A とする）、もう 1 本にはナトリウムエトキシドを数 mg 加えて（これを B とする）振り混ぜる。
- (3) 紫外線照射装置に入れる。
- (4) しばらく照射すると A からはベンゾピナコールの結晶が得られるので分取する。B の溶液はそのまま次の実験に用いる。

### 4 D-2. ベンゾピナコールの反応

#### <試薬>

- (1) 水酸化ナトリウム
- (2) ヨウ素

#### <操作>

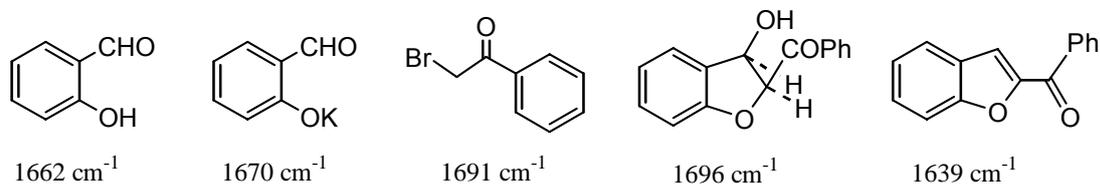
- (1) ダーラム管にベンゾピナコール 0.02 g 程度をとり、エタノール 0.6 mL を加えて水浴中で沸騰するまで加熱する。
- (2) 10%水酸化ナトリウム溶液を 1 滴加え加熱を続け変化の様子を調べる。
- (3) 得られた溶液と紫外線照射した B の溶液を HPLC で分析する。
- (4) ダーラム管にベンゾピナコール 0.05 g と酢酸 0.25 mL を入れ、ヨウ素の結晶 1 かけら（0.1 mg 程度）を加える。
- (5) 還流用のガラス管を取り付け、沸騰するまで加熱しさらに 10 分程度還流を続ける。
- (6) 冷却して分離してきたベンゾピナコロンをエタノールを加えて分散させ、何回かエタノールで洗浄してヨウ素を除いた後、分取する。
- (7) 乾燥させた後、赤外スペクトルを取る。

## 参考. 堀場 FTIR の使用法

- (1) FTIR 装置の電源を入れてから、パソコンの電源を入れる。
- (2) パソコン・デスクトップ上の HORIBA FT-IR のアイコンをダブルクリックして起動させる。
- (3) 試料台（ダイヤモンド ATR）をアルコール綿等で清浄にした後、試料圧着ダイヤルをカチッと音がするまでまわす。
- (4) 「測定」→「測定条件」をクリックして分解能を「4」、スキャン回数を「4」に設定し「バック測定」ボタンを押してバックグラウンドを測定する。
- (5) 試料台から試料圧着ダイヤルを緩めて、試料（固体ならスパチュラの先にほんのひとかけら程度）を試料台に置き、圧着ダイヤルをカチッと音がするまでまわす。試料は手で触らないこと。
- (6) パソコン画面の「測定」→「サンプル測定」ボタンを押して試料のスペクトルを測定する。
- (7) 続けて測定できるようにスペクトルに固有のファイル名を付ける。下段に表示されている現在測定されたスペクトルのサムネイル画面の下にある番号の付いた空欄をダブルクリックする。ファイル名は最大半角 8 文字、タイトルは最大半角 30 文字、コメントは 511 バイト分である。「ファイル」→「測定データファイル」をクリックし、ファイル名.mdw として保存する。
- (8) ピークの波数を表示させる。パソコン画面の「ピークサーチ」→「サーチ条件」をクリックし、サーチ方法を「微分算出法」、最大ピーク数を「20」に設定する。「新規作成」ボタンを押すとスペクトル上のピークに番号が打たれ、ピークテーブルにその波数と吸光度が表示される。「ピークサーチ」→「ピークマーク」で「ピークマーク」をクリックすると画面上の表示が変化するので、1550-1750  $\text{cm}^{-1}$ 間の注目すべきピークの波数を読みとる。また、そのスペクトルを印刷しておく。これらの操作はデータが保存してあれば、後でもできる。
- (9) 試料測定後の試料台および圧着棒下面はアルコール綿等で拭き取って清浄に戻す。この際、試料が手に付着しないようにピンセット等を用いること。

## 参考：3 C. グリーン・ケミストリー指向の有機合成

関連する化合物の IR スペクトルにおける C=O 伸縮振動  $\nu(\text{C}=\text{O})$  の波数は下に示した通りである。

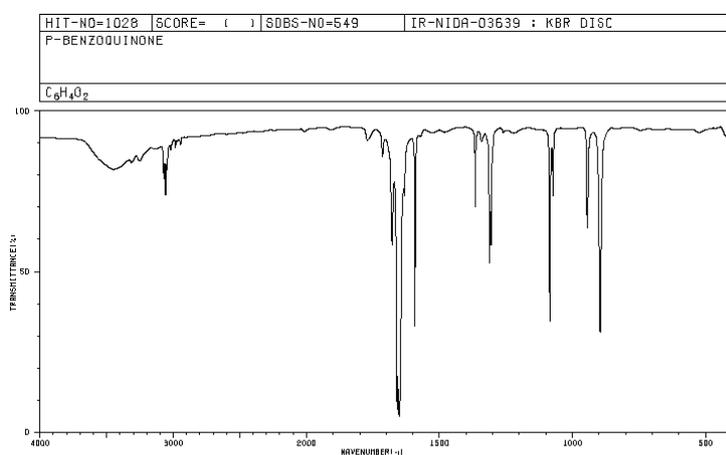


反応機構は下記の文献（補助資料として配付）が参考になる。

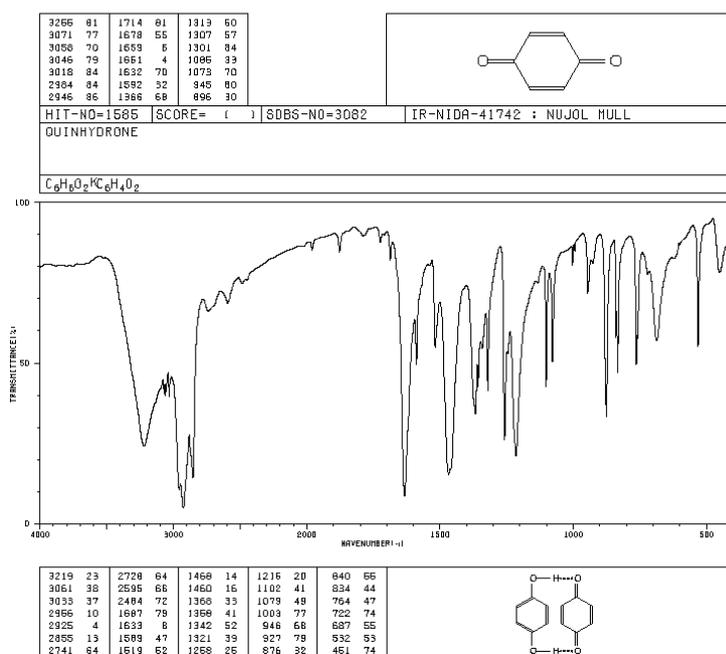
参考文献：K. Yoshizawa, S. Toyota, F. Toda, I. Csöreg, *Green Chem.*, **5**, 353 (2003).

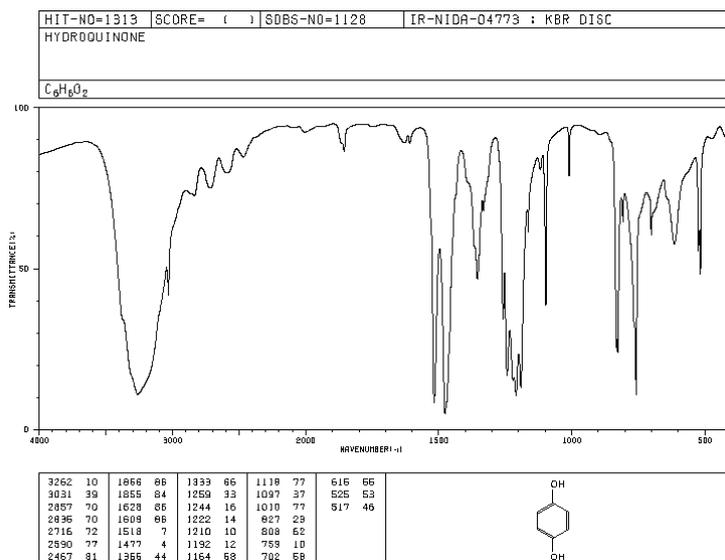
## 参考：4 A. キンヒドロンの合成と pH 測定

キンヒドロンに関する IR の参考スペクトル（KBr 錠剤法、Nujol 法）



SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp>  
 (National Institute of Advanced  
 Industrial Science and Technology)





### 参考：水蒸気圧

種々の温度における水蒸気圧。1 atm = 760 Torr = 101.325 kPa

<i>t</i> / °C	<i>P</i> / kPa	<i>P</i> / Torr
0	0.6	4.6
5	0.9	6.5
10	1.2	9.2
15	1.7	12.8
20	2.3	17.5
25	3.2	23.8
30	4.2	31.8
35	5.6	42.2
40	7.4	55.4
45	9.6	71.9
50	12.3	92.6
55	15.8	118
60	19.9	149
65	25.0	187
70	31.2	234
75	38.6	289
80	47.4	355
85	57.8	434
90	70.1	526
95	84.5	634
100	101.3	760
105	120.8	906