



# 全国高校化学グランプリ 2005

## 二次選考問題



2005年8月20日(土)

時間：13時～16時(180分)

### 実験を安全に行うために

実験室では実験用ゴーグルおよび白衣を必ず着用すること(ゴーグルはメガネの上から着用可能)。用いる試薬には有害なものもあるので、直接触れたり臭いを嗅いだりしないこと。使用する薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従うこと。

### 手順および注意

1. 実験は2時間(13～15時)以内とし、各自16時までに所定の用紙を用いて結果をレポートにまとめて提出してください。
2. 開始の合図で始め、少なくとも15時の実験終了時間の合図までに実験を終了してください。その後、15分程度で後片付け、続いてレポート作成作業に入ります。
3. 実験中、実験監督者は実験操作、実験室でのマナーを監督しています。監督者の指示に従わない場合は実験室から退去していただきます。この場合、二次選考の得点は0点となります。
4. 実験は各自で行ってください。他の人の実験操作は参考になりません。
5. 実験の経過・結果は、配布されたレポート用冊子の指定された場所に黒鉛筆で記録してください。なお、これらの記録の際には、消しゴムを使用してはなりません。訂正部分は二重線で消すこと。
6. レポート用冊子1ページ目には、上部の2本の太罫線の間を受付番号と氏名を記入してください。表紙、および2ページ目以降は受付番号・氏名を記入しないで下さい。
7. レポート用冊子への記入が完成したら、指定された箇所をホッチキス止めしてください。
8. 終了(16時)の合図があったら直ちにレポートを提出し、監督者の指示を待ってください。
9. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合など、監督者に申し出てください。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢化学 21 委員会

## 問 題

下記の[1]~[4]にあてはまる、物質名や構造式がわかっていない(A)~(F)の6種の有機化合物がある。これらの未知試料に関して下の課題を行い、所定の冊子に書き込んでレポートにまとめなさい。

- [1] (A)~(F)はそれぞれ単一物質であり、混合物ではない。
- [2] 分子式が  $C_4H_nO_1$  で表される鎖状有機化合物であり、エーテルではない。  
また、炭素骨格にビニル基 ( $-CH=CH_2$ ) を有するものもあるが、それ以外の炭素-炭素不飽和結合は持たない。
- [3] 光学異性体は、1種類の化合物として取り扱う。
- [4] (A)~(F)のいずれにも、1-ブタノールないしブタナール(ブチルアルデヒド)は含まれていない。

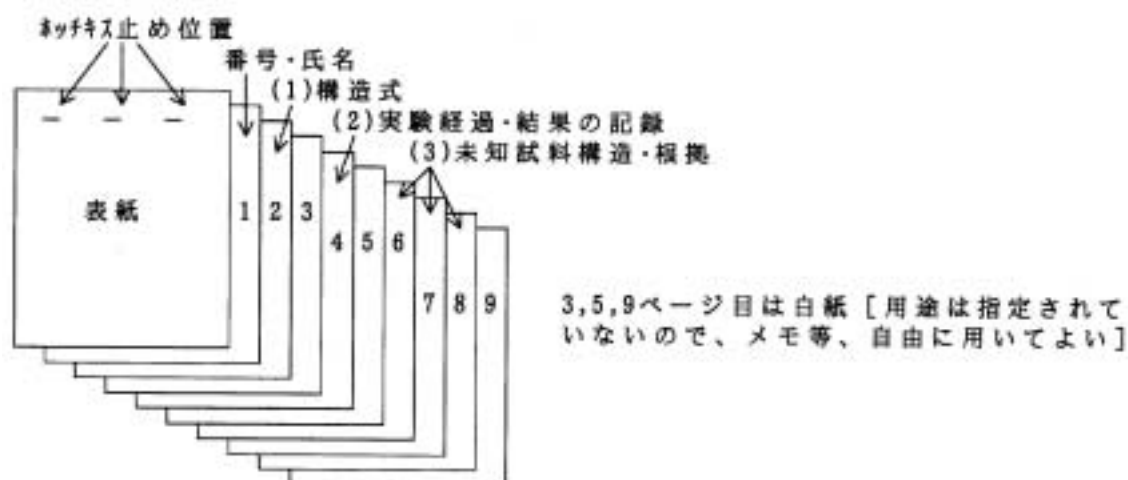
### 【課題】

与えられた6種の未知試料(A)~(F) (各人に渡される未知試料のラベルはすべて異なっている) について、できるだけ最小回数となるように有機定性試験を実施し、それらの化合物の構造式を決定しなさい。

### 【レポートについて】

課題の結果に基づき、所定の冊子に記入してレポートを作成しなさい。ただし、次の事項を必ず満たすこと。

- (1) 問題の条件[1]~[4]にあてはまる構造式
- (2) 「実験の経過・結果」の記録
- (3) 未知試料(A)~(F)の構造式と、その構造を決定した化学的根拠



## 【使用できる試料、試薬、器具類】

### ★ 試料

6種の未知試料、各 1 mL (プラスチック製小型滴ビン)

### ★ 有機定性分析用試薬

次の(1)~(6)の試薬各 10 mL

#### (1) ヨードホルム反应用試薬

4 molL<sup>-1</sup> 水酸化ナトリウム水溶液 (プラスチック製大型滴ビン)、0.4 molL<sup>-1</sup> ヨウ素 / 1.5 molL<sup>-1</sup> ヨウ化カリウム水溶液 (プラスチック製大型滴ビン)

#### (2) ルーカス試薬

HCl に対し等物質質量となるように塩化亜鉛を溶解してある濃塩酸溶液 (プラスチック製大型滴ビン)

#### (3) 酸化試薬

硫酸酸性 0.5 mmolL<sup>-1</sup> 過マンガン酸カリウム水溶液 (プラスチック製大型滴ビン)

#### (4) Tollens 試薬(銀鏡反応試薬)

0.06 molL<sup>-1</sup> アンモニア性硝酸銀水溶液 (プラスチック製大型滴ビン)

#### (5) ヒドラジン試薬

0.15 molL<sup>-1</sup> 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンのエタノール/希硫酸混合溶液 (プラスチック製大型滴ビン)

#### (6) Br<sub>2</sub> 試薬

臭素の 0.02 molL<sup>-1</sup> 四塩化炭素溶液 (ガラス製大型サンプルビン)

### ★ 器具

サンプルビン(フタ付き) (内容量 5 mL、30 本)、ディスポピペット (10 本)、ゴム球 (3 個)、使い捨てポリ手袋 (3 枚)、ラベルシール (30 枚)

**注意)** ポリ手袋以外の実験器具類、試薬類、サンプル類は、配布された数・量が全てです。再配布はしません。また、実験器具を洗浄して再利用することもできません。

## 【実験を行う上での注意事項】

使用する薬品類の大部分は、皆さんにとっては初めて出会う物質です。皆さんがどのような薬品に過敏(アレルギー)であるのか、自分でも知りようがありませんし、経験の深い先生方にも分かりません。注意して取り扱うしか、他に方法が無いのです。若干の注意事項を示しておきます。

(1) 四塩化炭素などの比重が大きくて粘度の低い液体(ここでは Br<sub>2</sub> 試薬が相当する)は、ピペット-ゴム球で吸い取っても、たれ落ちやすい。流し入れる予定の容器をなるべく近づけておくこと。こぼしたときはペーパーで直ちにふ

き取り、所定の場所に廃棄すること。

- (2) 細かい操作を行うので利き手は裸手のままとするが、試薬ビンやサンプルビンを支える操作を行うもう一方の手には必ずポリ手袋を付けること。裸手や肌の露出したところに薬品がついた場合は、ペーパーで直ちにふき取り、何を付けてしまったのか監督者に知らせ、指示を仰ぐこと。
- (3) サンプルビンにフタをするときは、ポリ手袋をしている手でビン本体を握り、利き手でフタを押し入れること。片手の親指と人差し指(または中指)で挟むようにしてフタをしないこと(底が割れてケガをすることがある)。
- (4) 使用済みのサンプルビンは、全実験終了後ただちに所定の場所に返却すること。

### 【実験操作】

#### ★ ヨードホルム試験

1 mL の  $4 \text{ molL}^{-1} \text{NaOH}$  水溶液をサンプルビンにとり、試料を 2 滴加える。その後準備されている濃褐色の  $\text{I}_2\text{-KI}$  溶液を 1 滴加えて振り混ぜ、放置する。試料がこの試験に対して陽性ならば、褐色が消失して淡黄色のヨードホルムが 30 秒以内に析出する。なお、アルデヒド類は  $4 \text{ molL}^{-1} \text{NaOH}$  水溶液により副反応を起こす結果、陽性であるかのように見えるので注意を要する。

#### ★ ルーカス試験

1 mL のルーカス試薬をサンプルビンにとり、試料を 4 滴加える。栓をして 1,2 秒よく振り混ぜた後、室温で静置する。振り混ぜ続けないこと。なお、サンプルビンのフタに液体がついてしまうような振り混ぜ方は通常は不可であるが、この実験のみ差し支えない。第三級アルコールないし  $\text{HO-CHR-R'}$  ( $\text{R}$ : 水素または炭化水素基,  $\text{R}'$ :  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{フェニル}$ ) 構造を持つアルコールの場合は試料を加えるとほとんど瞬時に白濁し、第二級アルコールでは数分以内に全体が白濁または油状物が析出する。水溶液であるルーカス試薬と混合しにくいために当初から濁っている場合と混同しないように注意すること。当初から濁っている場合は、静置時間の経過とともに濁りが薄れていくか、あるいは変わらない。陽性のときは、明らかに時間の経過とともに白濁してくる。

#### ★ 酸化試験 (硫酸酸性 $\text{KMnO}_4$ 水溶液)

1 mL の硫酸酸性  $0.5 \text{ mmolL}^{-1} \text{KMnO}_4$  水溶液をサンプルビンにとり、試料を 1 滴加える。栓をしてよく振り混ぜ、室温で静置する。反応はほとんど瞬時に完結するので、10 秒たっても  $\text{KMnO}_4$  の紫色が残っていれば陰性と判断してよい。なお、白色光下に長い間放置すると、「 $\text{KMnO}_4$ +有機物」が光励起ラジカル反

応を起こし、次第に色あせていくので注意を要する。

★ Tollens 試験(銀鏡反応)

1 mL の Tollens 試薬をサンプルビンにとり、試料 1 滴 (これ以上加えないこと) を傾けたサンプルビンの内側をつたうように加える。液を揺り動かさないようにサンプルビンを立てておく。陽性の場合、加えた直後から液が黒っぽく変色する。さらに数分待てば、銀鏡が形成される。

★ ヒドラジン試験

1 mL の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬をサンプルビンにとり、試料を 1~2 滴加える。栓をして振り混ぜ、放置する。黄色から赤色の沈殿が生成すればテストは陽性であり、アルデヒドないしケトンを検出したことになる。

★ Br<sub>2</sub> 試験

1 mL の Br<sub>2</sub> 試薬をサンプルビンにとり、試料を 1 滴加える。栓をして振り混ぜ、放置する。振り混ぜた瞬間に消色するときを陽性とする。なお、陰性の場合であっても、白色光下に数分間放置するとラジカルの連鎖反応が起きて、やはり消色することがある。