

シュレンクチューブ・テクニック

【原著&監修】 工学博士 田中 正人 東京工業大学名誉教授

Wonder

could this leaflet

fall in Lab with you !



株式会社スギヤマゲン

2018 spring edition

© : All Rights are Reserved by SUGIYAMA-GEN Co.,Ltd.

シュレンクチューブ・テクニック

【原著&監修】工学博士 田中 正人

東京工業大学名誉教授

《 1 》はじめに

有機金属化学や無機化学分野以外に、有機合成化学や材料科学においても不活性ガス雰囲気での実験操作法は、ますます必要不可欠になってきました。

最近ではグローブボックスを装備した研究室も多くなってきているので、それらを用いて実験することもできます。

グローブボックス法は、不活性ガスをその中の酸素や湿気を除去しつつボックス内に循環させ、内部状況をモニターしながら実験操作ができて大変便利です。しかし率直に言って、装置の操作部本体・前室への容器や試剤の導入から始まる操作はやや煩雑で大掛かりであり、かなりの時間を要するばかりでなく、肝心な時に顔が痒くなったりもします。

この方法を日常的に使用するためには、人数分だけの台数を配置する必要に迫られますが、装置自体が高価でランニング・コストも嵩むうえ、狭隘なスペースに悩む我が国の大学などでは完全な整備を望むべくもありません。

そうした事情もあって、酸素や湿気に敏感な物質、特に有機金属化合物を取り扱う実験において、依然として基本となるのはシュレンク法です。

目 次

シュレンクチューブ・テクニック

《 1 》はじめに	1	《14》シュレンクチューブ間の	
《 2 》シュレンクコック	3	固体の移送	23
《 3 》透明スリと不透明スリ	5	《15》固液分離法	25
《 4 》グリースの混入防止	6	《16》N ₂ ガス雰囲気での濾過操作	27
《 5 》何かを移送した《Tube》の栓を		《17》改・溶媒無水精密蒸留装置	30
閉じる際の留意点	7	《18》合成反応の操作例	31
《 6 》グリースの使用箇所を減らす方法 ...	8	《19》NMRチューブへのサンプル導入	33
《 7 》窒素ラインのレイアウト	9	《20》不活性ガス中での融点測定	34
《 8 》セレクター (N ₂ ⇒真空切替用)3種 ...	14	《21》薄刃アダプター	36
《 9 》空の容器、又は固体を入れた		《22》フラスコをシュレンクチューブ型	
容器内のN ₂ ガス置換	15	反応器に早変わりさせるには	36
《10》バブラーの動き	17	《23》その都度蒸留するのが面倒な場合の	
《11》溶媒や試薬の脱気	18	溶媒容器	37
《12》シュレンク型反応容器内での		《24》固体の保存容器	38
溶媒の除去(エバポレーション)	19	《25》分液ロート	38
《13》シュレンクチューブ間の		《26》乾燥剤やカラムクロマトグラフィー用	
液体の移送	20	のシリカゲル等の処理	38

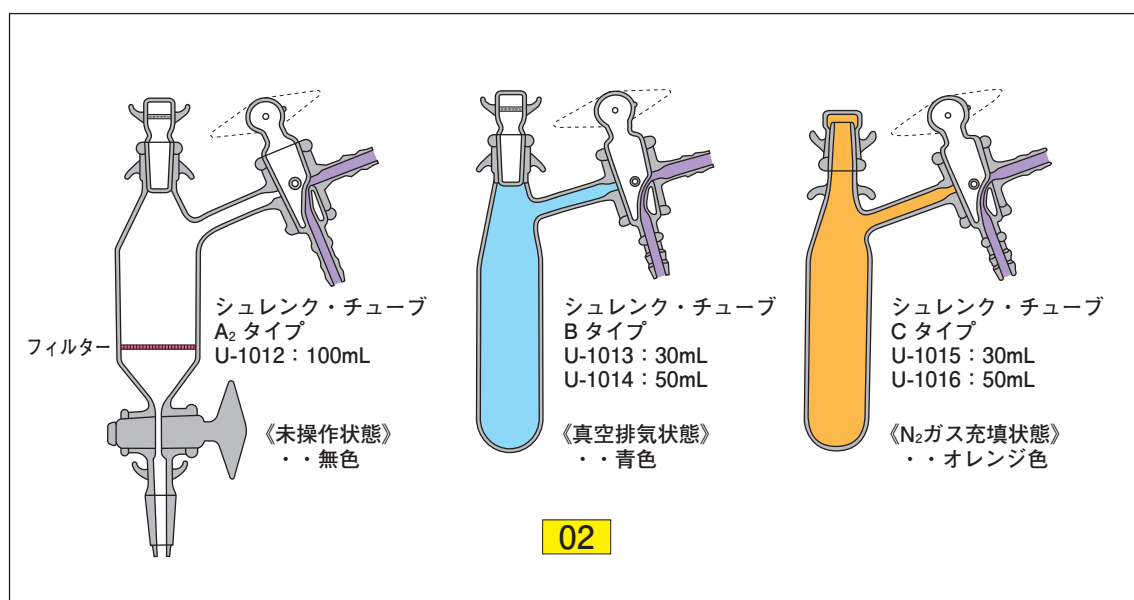
この方法には、始祖の **W. Schlenk** 博士の考案を基にしたガラス器具が用いられます。それらの器具は**シュレンクチューブ**と敬称され、後に続く研究者の方々とガラス職人達によって、さらに便利な器具群へと発展して来ました。

学術、芸術、スポーツなど、どの分野であれ良き仕事をするには、良きツールを選択し、その使用法を習熟し、駆使することが肝要です。

シュレンク法を用いて良き仕事をするには、良き**シュレンクチューブ**を選択し、その使用法を習熟し、駆使することが肝要です。

本マニュアルでは、**シュレンクチューブ**とそれに付随して用いられる基本的な器具の操作について説明します。

なお、以下の説明では不活性ガスを全て **N₂ ガス** と書いていますが、アルゴンを用いる場合も全く同様です。



文章と照合し易くするため、下記により色分けして図解しました。

◎実験を始める前の《未操作状態》・・・無色。

◎真空ポンプによる《真空排気状態》・・・青色。

◎ガスボンベによる《N₂ガス充填状態》・・・オレンジ色。

不活性ガス雰囲気における反応操作については成書にも書かれています。※
操作の基本精神は同じですが、具体的なケースに応じ（また、研究者それぞれの好みもあるので）、異なる部分もあろうかと思えます。

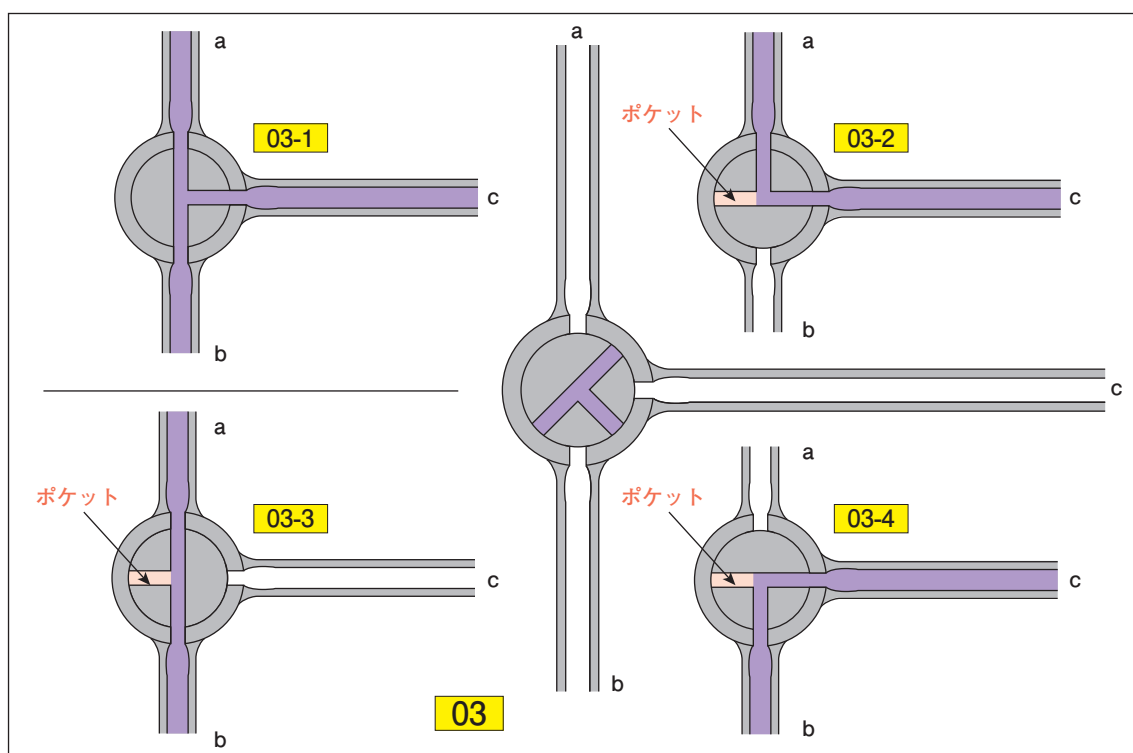
それらを含めて、どうぞ読者各位がいろいろのテクニックを知り、その使用法を習熟し、駆使されることで、研究・開発がより一層効率的に進捗することを期待します。

※D. F. Shriver 著、竹内敬人、三国均、友田修司共訳、「不安定化合物操作法」、廣川書店、1972.12；山本明夫著、「有機金属化学」、裳華房、1982年、p.178

《 2 》 シュレンクコック

既に、読者各位はごく一般的なシュレンクチューブ (以下、《Tube》と表記します) をご存知のことと思います。

これらに用いられているのがシュレンクコック (以下、《Cock》と表記します) と呼ばれるガラス製コックで、完全な不活性ガス雰囲気で、簡単・確実・迅速に操作するために不可欠な中核パーツです。その構造と動作を下記に示します。シュレンク法では、《Tube》などの器内を真空排気と N_2 ガス充填とに交互に切り替える操作をします。そこで用いられるのが《Cock》ですが、T字型3方コックとの相違を 03 と 04 に示します。



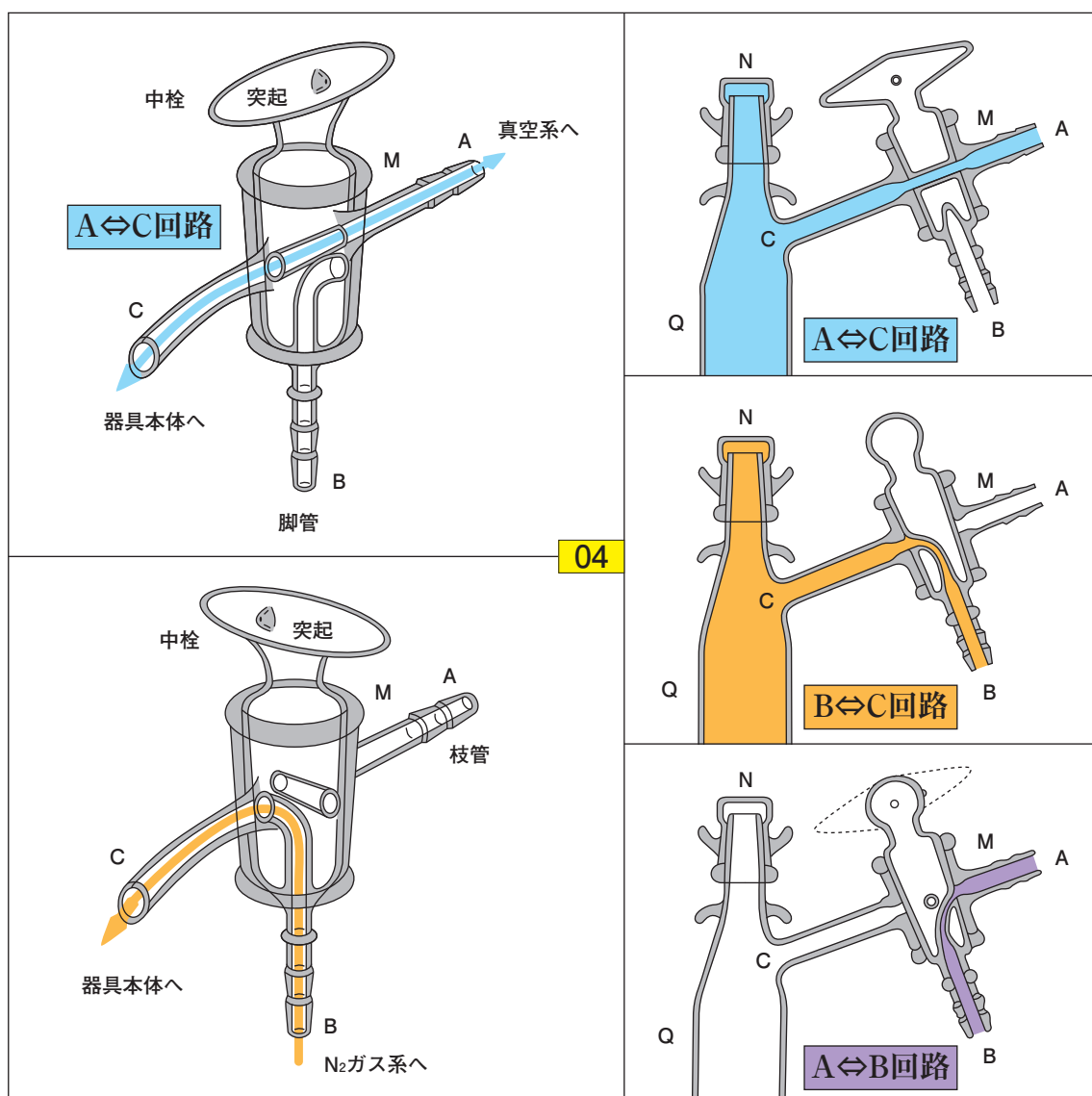
- ① T字型3方コックを使用する場合、03-1のようにa、b、cの3方向全てが同時に繋がってしまいますので、ご注意ください。
- ② また、03-2のように $a \leftrightarrow c$ が繋がるように操作して N_2 ガスを流した時に流路からそれたポケット (デッドスペース) が生じ、そこに滞留した空気 (酸素) を完全に追い出すことができないため、空気の混入を厳密に防止することができません。
- ③ これに対して《Cock》では、3組の2方コックが組み合わされた構造になっているので、 $A \leftrightarrow C$ 回路 / $B \leftrightarrow C$ 回路 / $A \leftrightarrow B$ 回路 のいずれか2方向にしか繋がらず、ポケット (デッドスペース) を生じないため、反応の進行中に少しずつ N_2 ガスを流しながら栓を開けてサンプリングしたり、何かを加えたりする際にも空気の混入を完全に防止できます。

そうした理由によって、シュレンク法のガラス器具には**T**字型3方コックよりも《Cock》を用いる方が好ましいのです。

04 に図示するように《Cock》の枝管**C**は器具本体と溶着されています。枝管**A**と脚管**B**を、それぞれ真空ラインとN₂ガスラインに別個に接続する場合、いずれの枝管に接続するかは、同時使用する他の機器との取り回しや操作のし易さによって適宜選択されるべきで、こうでなくてはいけないという鉄則はありません。ここでは仮に、枝管**A**を真空ラインに、脚管**B**をN₂ガスラインに接続したものと説明します。

この場合、各回路の連絡と機能は次のようになります。

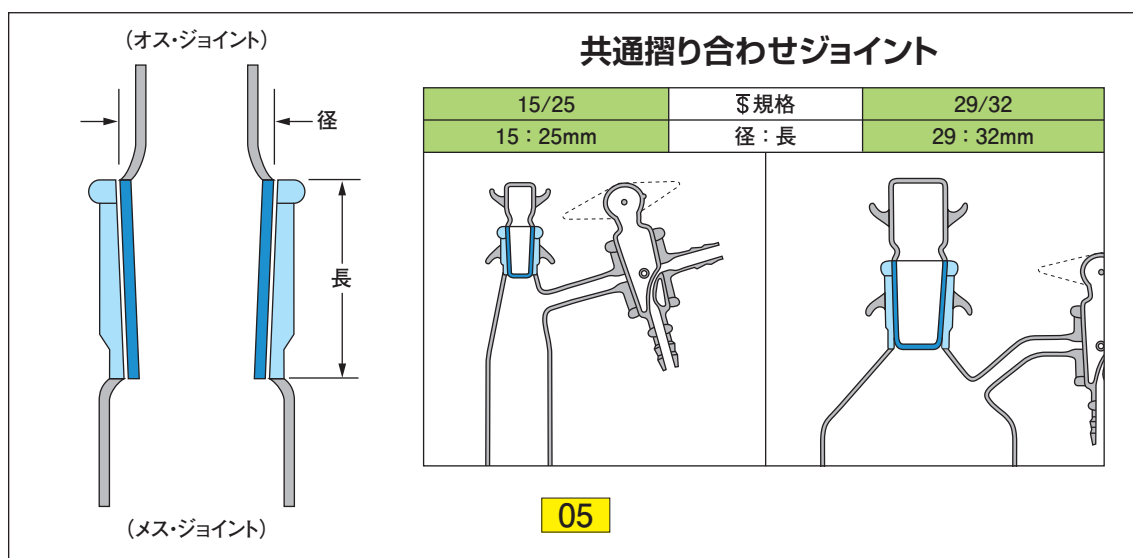
- ア. 中栓を **A⇔C回路** に回して器具内を真空排気します。
- イ. 中栓を **B⇔C回路** に回して器具内へN₂ガスを導入します。
- ウ. 真空排気とN₂ガスの導入とを繰り返して完全にガス置換した後、**A**からゴム管を外し中栓を **A⇔B回路** に回して外部と遮断します(容器内は微加



圧がかかっているので、**B⇄C回路**を素早く**A⇄B回路**に切り替えても、外部から空気が入ることはありません。但し、《Tube》内の空気を単にN₂ガスに置換するだけなら、**10**に示す方法の方がはるかに容易です。

《 3 》 透明スリと不透明スリ

ガラス器具のテーパード・ジョイントの摺（す）り合せは、♂型のプラグ（以下、♂ズリと表記します）と♀型のソケット（以下、♀ズリと表記します）を嵌（は）め合わせます **05**。



スギヤマゲンのガラス器具のジョイントは透明ズリが標準仕様になっています。透明ズリは精密に研磨されていて気密性も高いので、多くの場合グリースなしで用いることができますが、真空引きした時にグリースがジョイント部に留まらずに流失してしまいがちで、厳密なレベルでは減圧や加圧を長時間保持できません。そのため、シュレンク器具を組み合わせる場合は、一方のジョイントを透明ズりにしたら必ず他方のジョイントは不透明ズりにし、グリースを薄く塗布してスリ面の凸凹にグリースを留めておく必要があります。

ジョイント部分を厳密にシールするには、グリースを薄く塗布しておかなければなりません。塗布量が多過ぎると余分なグリースが滲み出してしまっ、大切なサンプルを汚染したり結晶がきれいに取れなかったりします。

しからば、塗布量は一体どのくらいが「丁度良い」のか？・・・

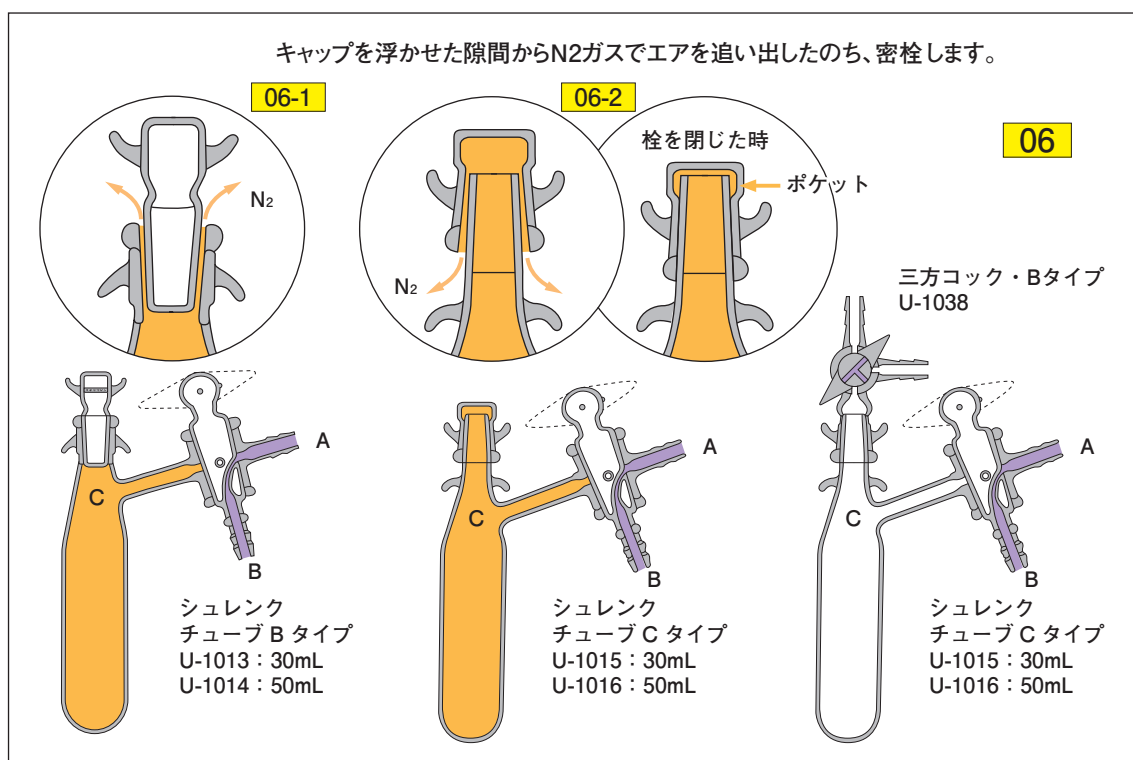
グリースは、♀ズリと♂ズリのジョイントを嵌（は）め合わせ、少し押しつけて回した時にスジがつかず透明に見えて来るくらいにごく薄く塗布するのが「丁度良い」のです。ここでは、このような抽象的な説明しかできません。

手際よく操作できるようになるには、読者各位が訓練を重ねてそれらのテクニックを体得して戴くほかありません。

《 4 》 グリースの混入防止

栓の部分の漏れを防ぐため、及びコックをスムーズに回転させるために塗布したグリースが、《Tube》内の溶液へ混入するのを完全に防止するにはどうしたら良いか？

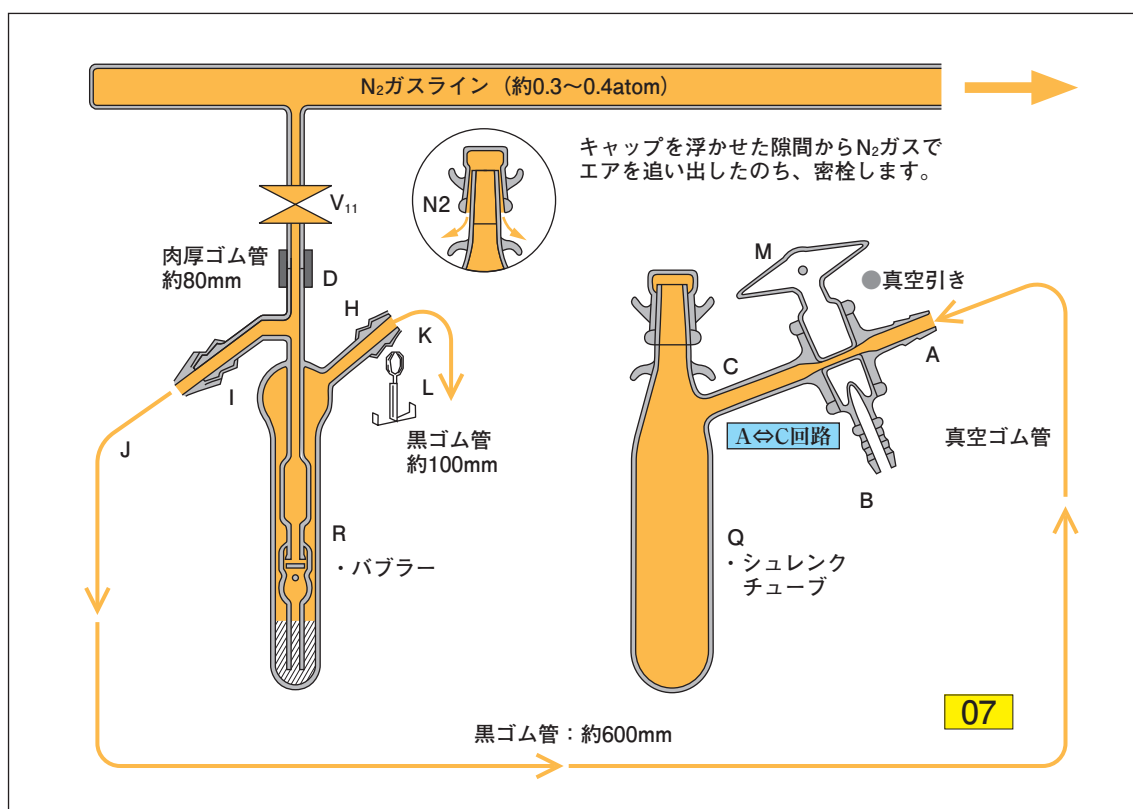
- ①例えば《Cock》の代わりにグリースレスタイプのスクリーコックを用いることも効果があります。但し、それらのバルブは2方コックとしてしか機能しないため、完全な不活性ガス雰囲気を求めるには、グローブボックスを用いるか、真空ラインとN₂ガスライン側に、別個に《Cock》を付けておかなければなりません。



- ②グリースはコックと栓のスリ部分から混入しますが、むしろ栓からの混入の方が深刻です。その場合は **06-2** のように、上からかぶせる方式（かぶせブタ）の栓にすると効果的です。かぶせブタの栓は《Tube》側の♂ズリ部分の長さより、栓側の♀ズリ部分の長さをやや短く（約2mm）作っており、栓を閉じた時の天井部の空間を極力狭くするように作られています。こうしておくと、余分量のグリース、又は、蒸発し凝縮した溶媒がグリースを溶かした溶液はこのポケットに留まり、《Tube》内に流れ込むのを防止できます。さらに
- ③《Tube》内の低沸点の溶媒がポケットに凝縮することがありますが、そのようなことが想起される場合には、通常栓ではなく上部にコックの付いた栓（⇒U-1038）を用い、《Tube》内に凝縮物が溢れる前にポケット部分にシリンジの針を突っ込んで抜き取りますが、かなりの高等技術を要します。

《 5 》 何かを移送した《Tube》の栓を閉じる際の留意点

- ① **06-1** の《Tube》に用いている♂ズリの栓の場合は、栓を暫く指で浮かせて保持し、そこに生じるわずかな隙間から微加圧（0.3～0.4atm）のN₂ガスを吹き出させながら、残留空気を押し出して完全に洗い流した後に栓を閉じて、外気の混入を遮断しつつ栓を閉じます。
- ② **06-2** の《Tube》に用いている♀ズリの栓（かぶせブタ）の場合は、栓を暫く指で浮かせて保持し、そこに生じるわずかな隙間から微加圧（0.3～0.4atm）のN₂ガスを吹き出させながら、栓内の残留空気を押し出して完全に洗い流した後に外気の混入を遮断しつつ栓を閉じます。
- ③ U-1003型バブラー（以下、《Bubl》と表記します）に、黒ゴム管Jを介し《Tube》に接続した場合を **07** に示します。
《Bubl》には少量の流動パラフィンを入れ、H部分に付けた短い黒ゴム管KをピンチコックLで閉じておきます。この場合も、《Tube》の栓が♂ズリでも♀ズリでも、栓を暫く《Tube》の口に軽く乗せておき、そこに生じるわずかな隙間から残留空気を押し出しつつ外気の混入を遮断して栓を閉じます。
- ④ H部分に付けた短い黒ゴム管KをピンチコックLで閉じずに開放にした場合でも、N₂ガスの流れには流動パラフィン柱に相当する“超”微加圧がかかっていますから、栓を指で浮かせて生じたわずかな隙間から残留空気を押し出しつつ外気の混入を遮断して栓を閉じます。



《 6 》 グリースの使用箇所を減らす方法

特に結晶を取りたい場合やケイ素化合物を扱う場合には、試料へのグリースの混入は極力避けなければなりません。

グリースをいっさい使わずに、厳密に減圧や加圧を長時間保持できる方法がないものでしょうか？

その場合には、♀ズリと♂ズリのジョイントが共に透明ズリのガラス器具をしますが、そのままでは高い気密性を保持できないので、白いテフロンテープをパッキング代りに用いてシールし、厳密に気密性を保持してやるのです。

具体的には、よく清拭した♂ズリにテフロンテープをあてがって、その端を（右利きの場合）左手の指でおさえ、右手で引っ張りながら一周させ、さらに二段に重なるまで巻き付けてから強く引いて引きちぎります。※

この♂ズリを♀ズリに嵌め込み、テープを巻き付けた方向に回しつつ強く押し込んで行くと気密にシールされます。

この時、あまり力を入れ過ぎてガラスを割ってしまわないように注意して下さい。安全のため、必ず軍手をしてから作業して下さい。

※テフロンテープはハサミで切ってはいけません。

ハサミで切るといくら強く押し込んでもテープの重なった部分の厚みが段差として残ってしまい、その隙間からリークして気密性が得られないことになります。

♂ズリに一周り半ほどテープを巻き付けてから指先で持ち、なるべく直角の方向に引きちぎるのがポイントです。

引き延ばされて薄くなったテープの破断部分は、強く押し込まれることにより厚みの段差がほとんどなくなり、気密性高くシールできます。

引きちぎって繊維状になったテープの末端部分同士が重ならないように伸ばして巻き付けるのがコツであり、少し慣れが必要ですが、こうした操作における手際の良さは、各自が訓練を重ねて体得して行くしかありません。

このシール方法は、《Tube》やシュレンクボトルの口の部分のみならず、還流冷却器、滴下ロート、スリ付き3方コック等のあらゆる器具（コックの部分を除く）に応用できて、グリースを全く用いずに高い気密性を保持できます。

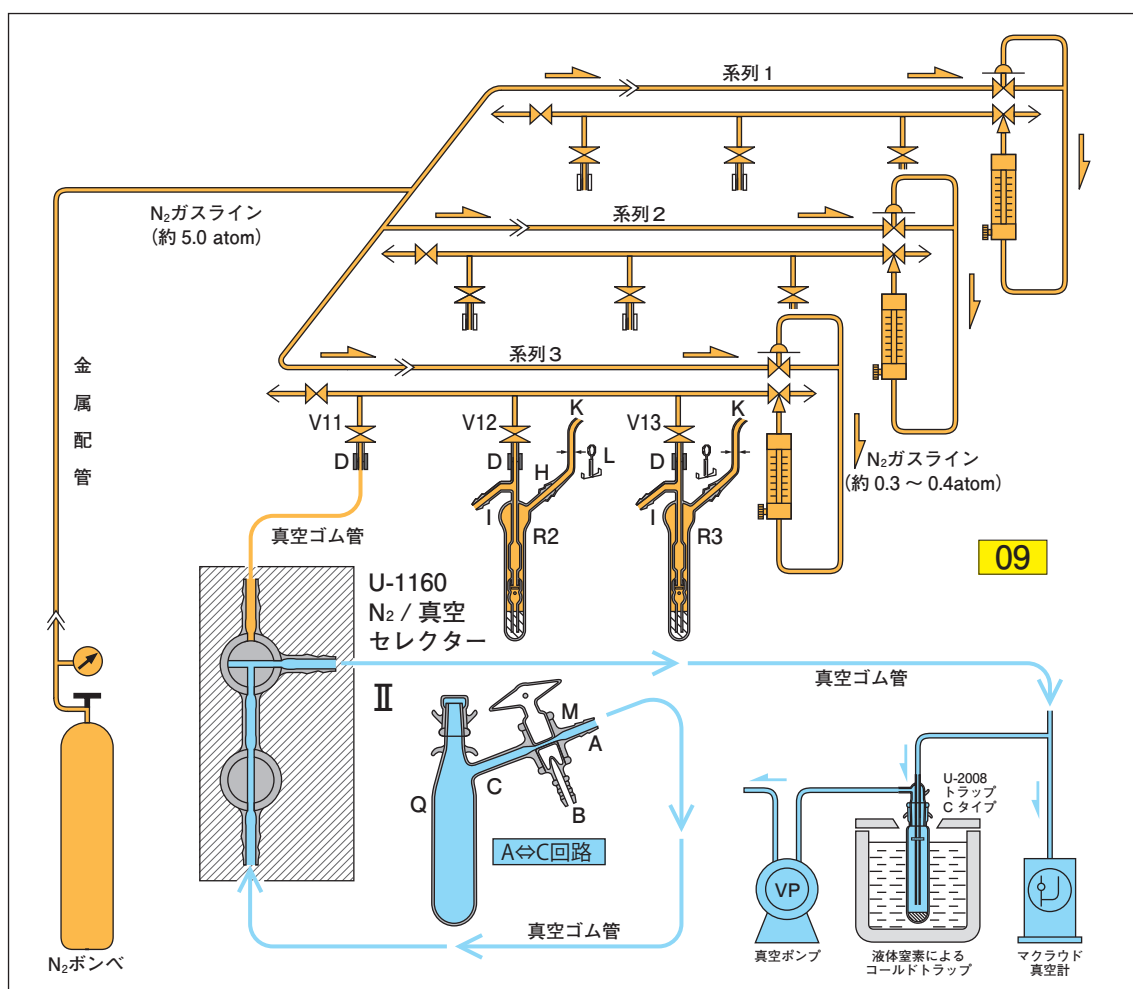
なお、テフロンコックは使用後の器具のグリースを洗い取る面倒を省けて一見便利そうですが、弾力性に欠けるテフロンプラグ（中栓）をいくら締め付けても高い気密性は得られません。

従って、グリニヤール試薬を用いて通常の有機合成を行うような場合は別として、酸素により直ちに分解するような物質を扱う操作にはテフロンコックは使用すべきではありません。

《 7 》窒素ラインのレイアウト

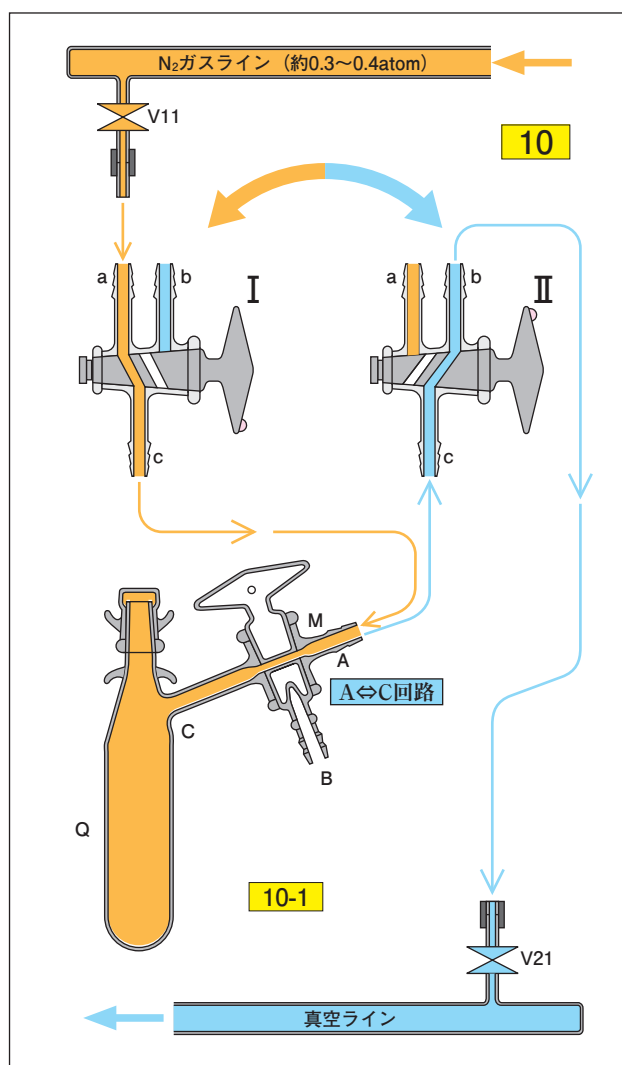
シュレンクチューブテクニックを頻繁に用いる場合の実験台の典型的なレイアウトを **09** に例示します。例えば大学の研究室では、多くの学生等が同時に同様の操作を行なうこととなりますが、高圧ガス保安法の規制との関係で、ポンペを何本も置くことができません。

- ①通常、1本のN₂ポンペからやや太目の金属配管を室内に張り巡らせ、そこから数系列のN₂ガスライン（図では系列1, 2, 3）に分配すると良いでしょう。
- ②系列数によりますが、ポンペの減圧弁を調整して2次圧を5気圧前後に制御します。
- ③各系列のN₂ガスラインには、ガス圧レギュレーター⇒流量計（浮子式のものが見やすい）⇒N₂ガスアウトレット（**09** では3本しか示してありませんが、各系列に15～25cm間隔で5～6本程度あると便利です）の順に接続し、ガス圧レギュレーターを調整して0.3～0.4気圧程度の微加圧に制御します。これ以上の圧力にすると、取り付けた栓や滴下ロートなどの付属物が外れて跳んでしまい、破損する可能性がありますからご注意ください。



流量計の直前のガス圧レギュレーターは **09** では系列ごとに設けてありますが、4系列に1つ程度でも差し障りはありません。但し、流量計は各系列それぞれに独立してセットした方が良いでしょう。

- ④ **09** の《系列3》の配管例では、**N₂ガスアウトレットV12, V13**（ガラス製2方コックよりは、金属製バルブを用いた方が流量の調節が容易に行えます）に《Bubl》**R2, R3**を接続しておきます（《Bubl》の使用法⇒ **16**）。
- ⑤ 真空ポンプユニットは、各系列の**N₂ガスライン**ごとに個別に用意する方が、後々の作業を進める上で遥かに簡便ですが、同時にいくつもの真空源が必要な場合はガラス製、もしくは金属製バルブを備えた**真空ライン**を用意します。
- ⑥ 《Tube》内の**真空排気**と**N₂ガス導入**を交互に切り替える際に**N₂／真空セレクトター**（以下、**セレクトター**）を用いると簡便に操作できます。なお、後述の **14** の《**12**》に3種類のセレクトターを紹介してありますのでご参照下さい。ここでは、その中からセレクトター **14R**を用いる場合の操作要領について説明していきます。図の **10** に従って操作して下さい。

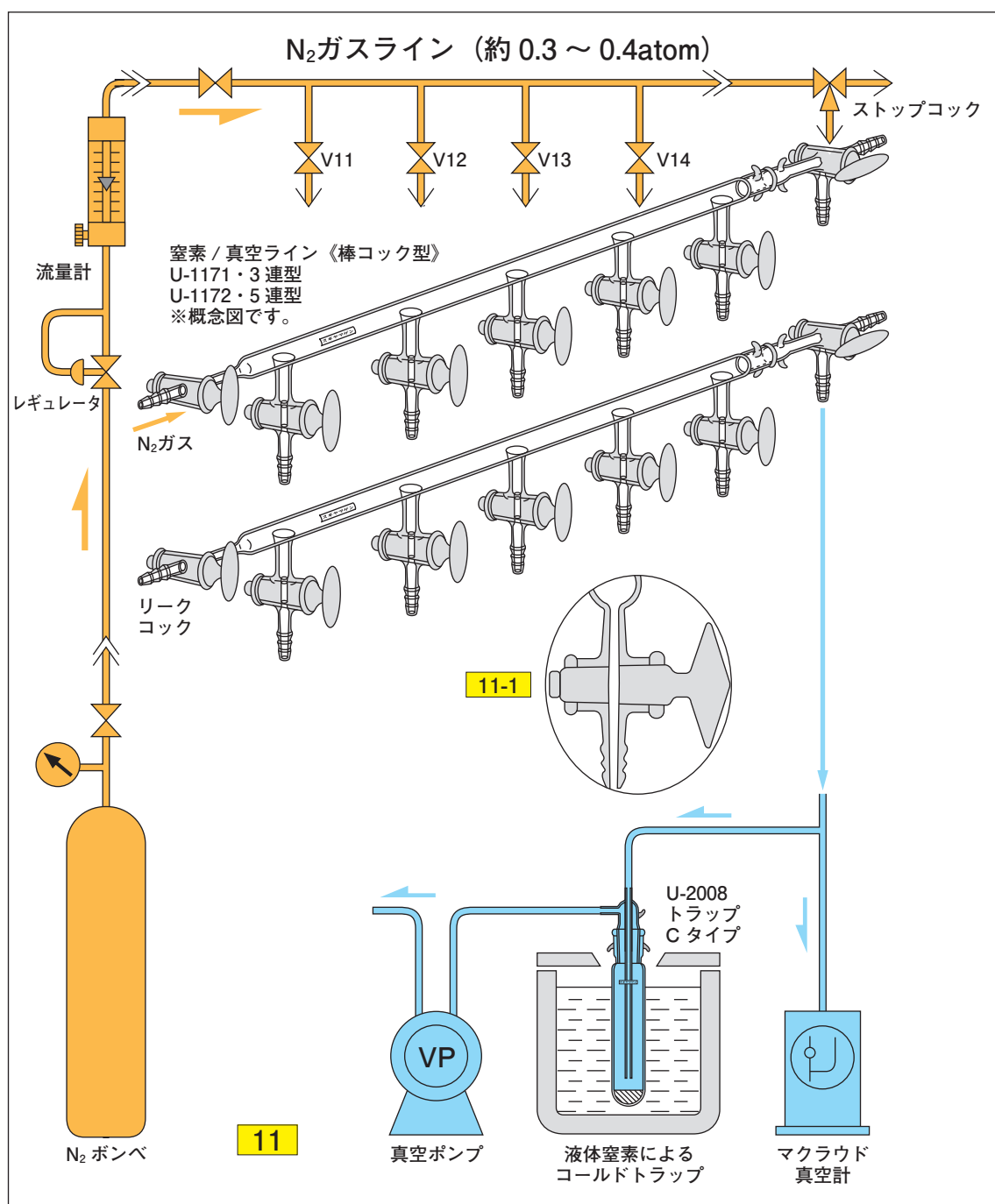


- ⑦ **N₂ガスライン**の**V11**からセレクトターの脚管 **a** へ黒ゴム管で接続します。さらに、セレクトターの脚管 **b** と真空バルブ **V21** とを耐圧ゴム管で接続します。
- ⑧ セレクトターの脚管 **c** と《Tube》の《Cock》の枝管 **A** とを耐圧ゴム管で接続しておき、中栓 **M** を **A⇔C回路** に固定します。
- ⑨ セレクトターの中栓を回し、図のパターン **II** に切り替えると真空バルブ **V21** を介して《Tube》内が真空排気されます。
- ⑩ 次に、セレクトターの中栓を回して図のパターン **I** に切り替えると **V11** を介して《Tube》内に **N₂ガス** が導入されます。
- ⑪ このようにして、⑨：真空排気と⑩：**N₂ガス**の導入とを交互に切り替える操作を3回ほど繰り返すと《Tube》内はほぼ完全に **N₂ガス雰囲気** となります。

窒素／真空ライン・タイプ I：《棒コック型》

このような1列式のラインは、本来、真空系 か N_2 ガス系 のいずれか一方にしか使えないので不便なのですが、価格も安いこともあって、学生実習用として適しています。(a) 1列式のライン×1台のものと、(b) 1列式のライン×2台の (N_2 ガス用+真空用) ものを用途に従って使い分けて下さい。

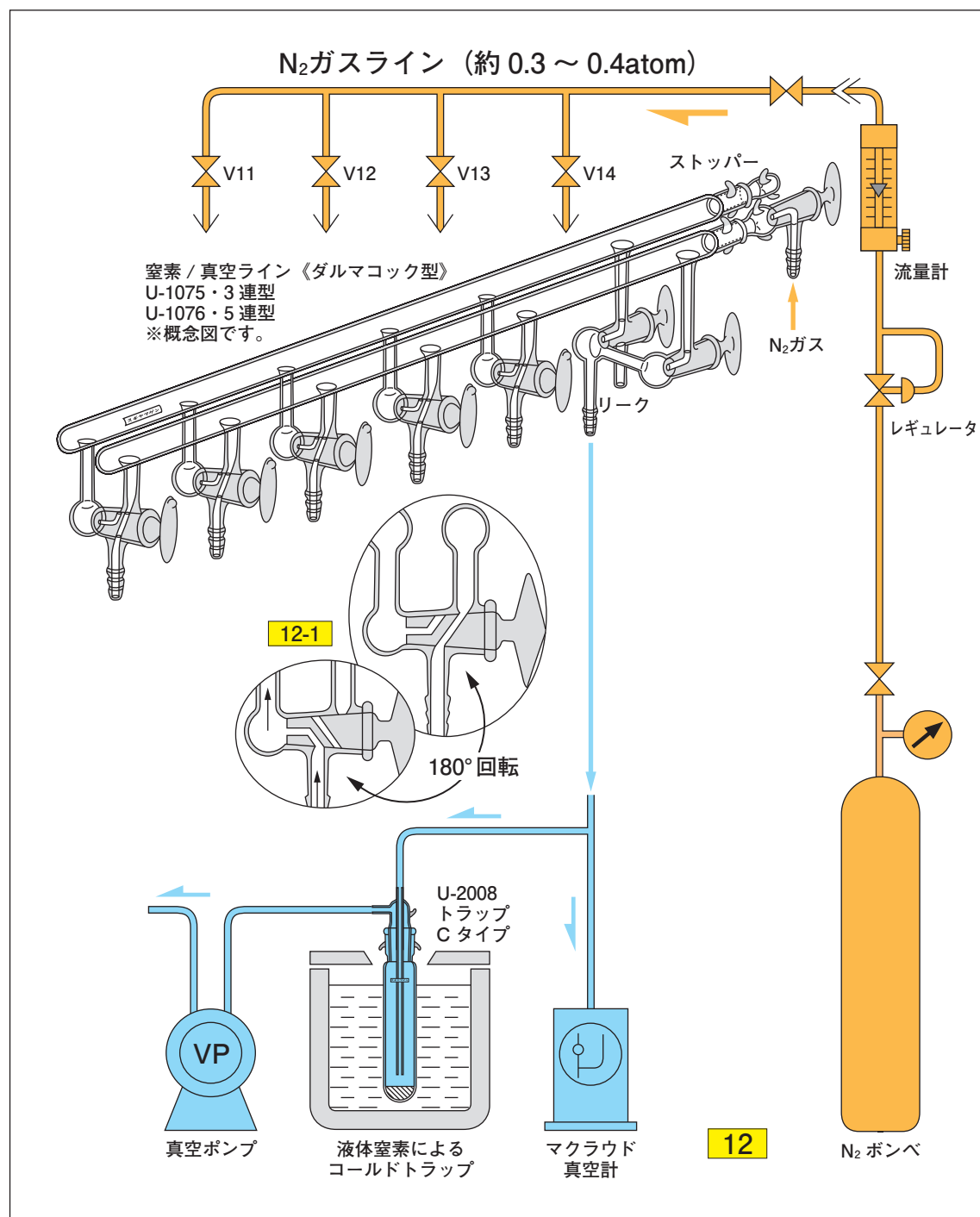
(a) の場合には 09 の場合と同様、アウトレットの1つにセクターを配するとはるかに使い易くなります。



窒素／真空ライン・タイプⅡ：《ダルマコック型》

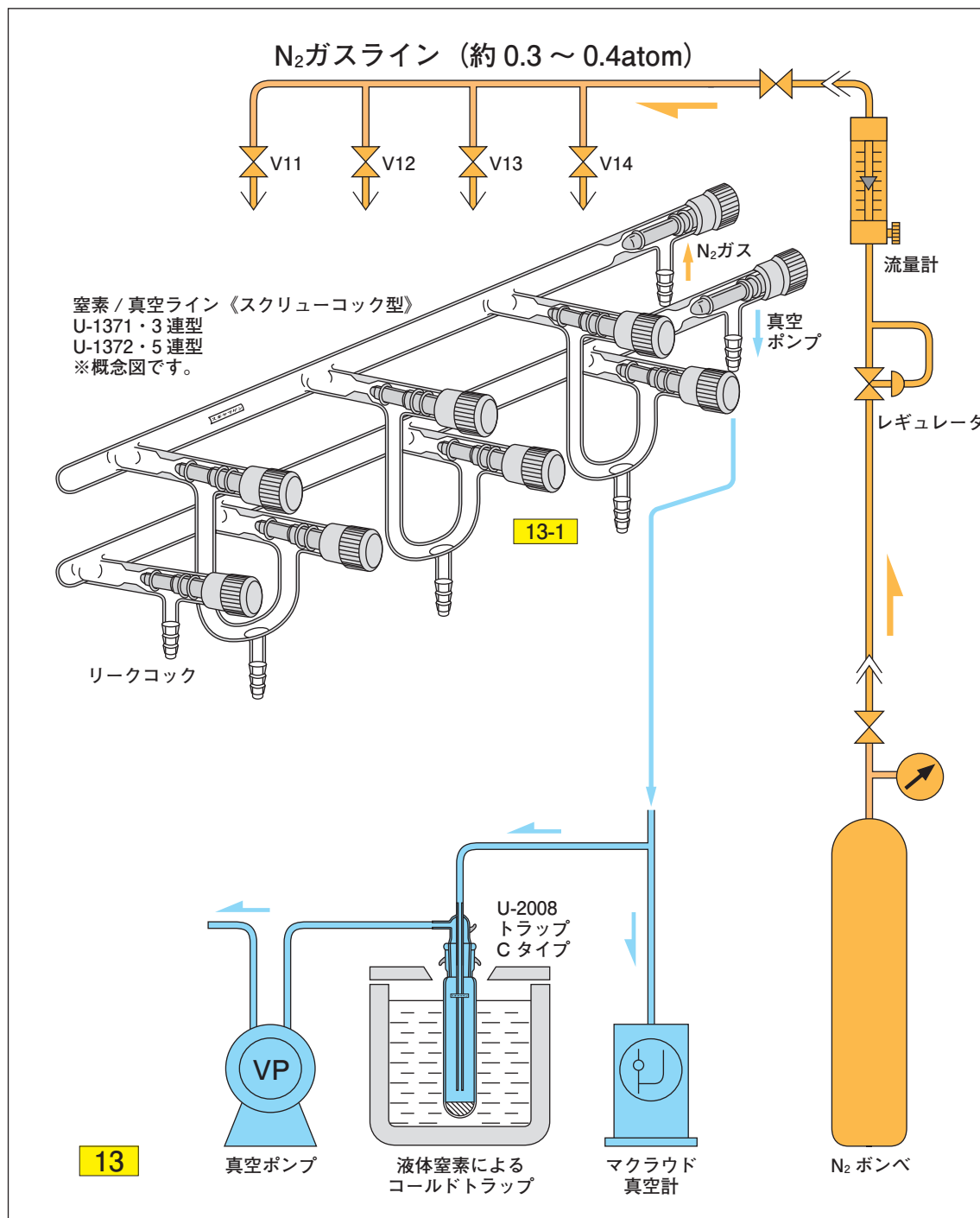
このような2列式のラインでは、一方を 真空系 、他方を N_2 ガス系 としておき、コックの操作一つでどのノズルからでも 真空排気 と N_2 ガス充填 とを連続的に切り替えることができます。

コックの回転をスムーズにし、真空 や N_2 ガス のリークを防止するグリースは、ごく薄く塗布するようにご留意下さい。



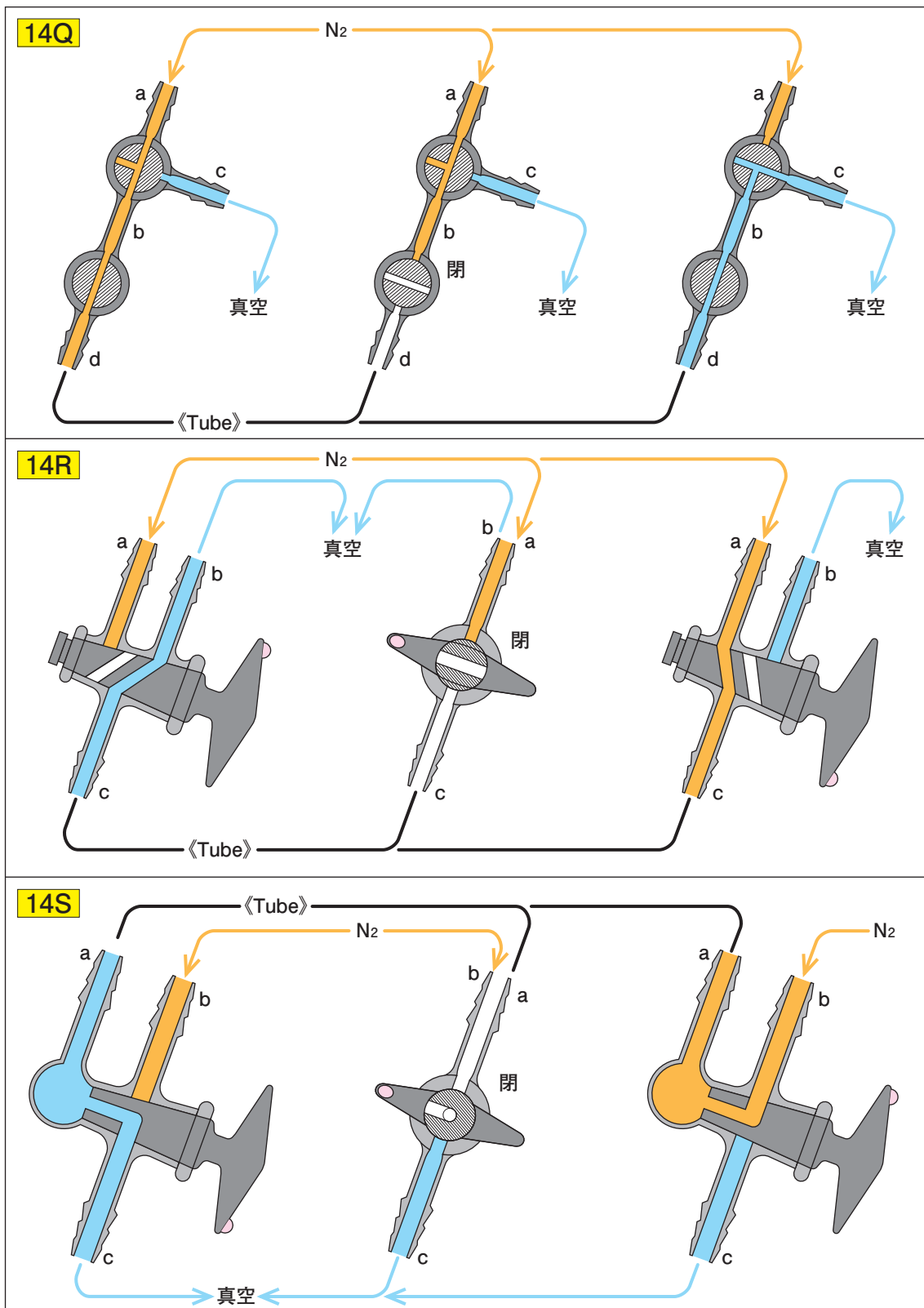
窒素／真空ライン・タイプⅢ：《スクリュウコック型》

どうしてもグリースの塗布を嫌う場合には、**13-1** のようなグリースレスタイプのスクリュウコックを用いることになります。但しそれらのバルブは2方コックとしてしか機能しませんから、《ダルマコック型》のようにコックの操作一つで、どのノズルからも 真空排気 と N_2 ガス充填 とを連続的に切り替えられるような便利さは求められません。



《 8 》 セレクター（N₂⇔真空切り換え用） 3種

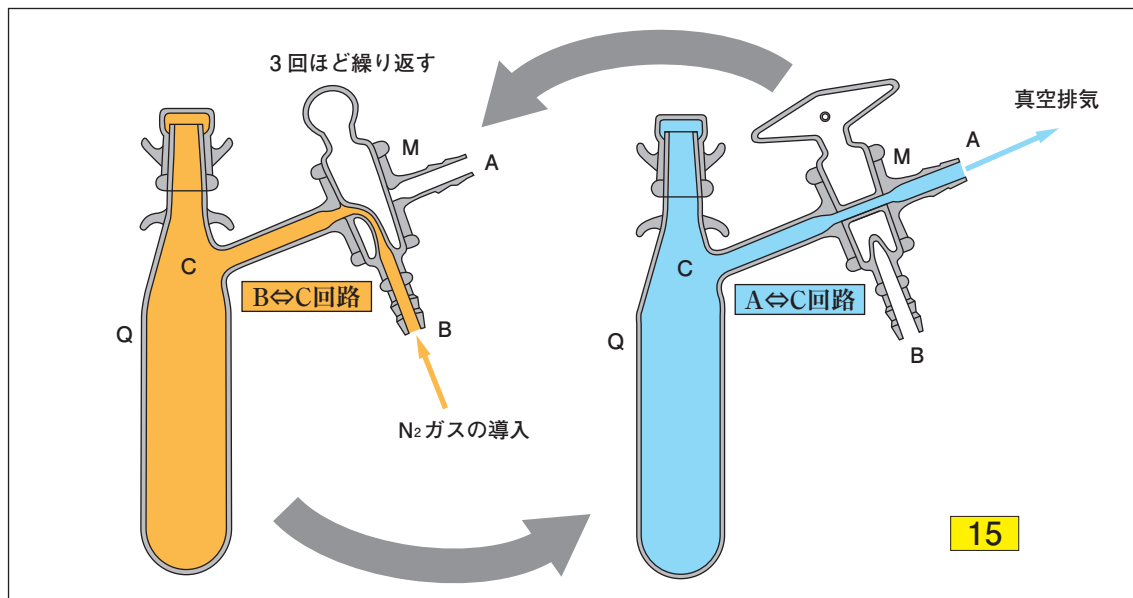
《Tube》内を真空排気しN₂ガスを導入する操作を交互に切り替えるための、簡便なセレクターを3種類紹介します。



商品ページはこちら

《 9 》 空の容器、又は固体を入れた容器内のN₂ガス置換

10 の方法が一般的ですが、《Tube》の《Cock》を操作して同様の効果が得られます。**15** 及び **09** に従って説明します。

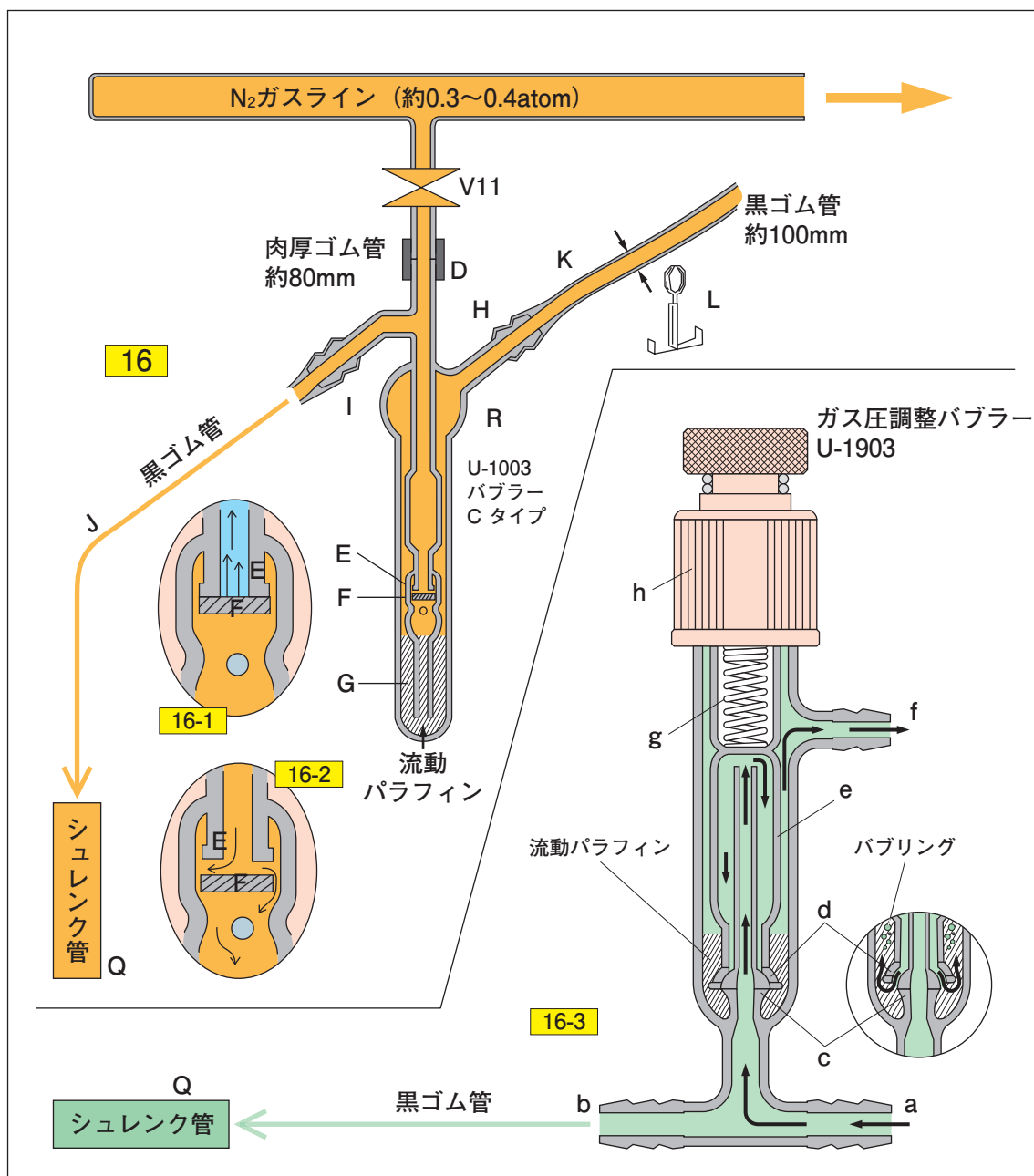


- ①真空バルブから《Tube》Qの《Cock》の枝管Aに真空引き用耐圧ゴム管（以下、真空ゴム管と表記します）を繋げ、N₂ガスアウトレットから脚管Bに黒ゴム管を繋げます。
- ②中栓Mを**A⇌C回路**へ回してQ内を真空排気します。
- ③中栓Mを**B⇌C回路**へ回してQ内にN₂ガスを導入します。
- ④このように②：真空排気と③：N₂ガス導入とを交互に切り替える操作を3回ほど繰り返すと、Q内はほぼ完全にN₂ガス雰囲気となります。
この間、せいぜい30秒程度しか要しません。
- ⑤容器内に固体がある場合にも全く同じ要領で操作すれば良いのですが、殊にその固体が微粉末の場合には、導入するN₂ガスの風圧で吹き上げたり、真空排気に同伴してポンプに吸い込ませたりしないよう、コックを注意深くゆっくり操作して下さい。
- ・・・ここからは **07** に戻って、《Bubl》Rを用いる場合を説明します。
- ⑥真空バルブV2から延ばした真空ゴム管を《Cock》の枝管Aに繋げて、Mを**A⇌C回路**へ回してQ内を真空排気します。
- ⑦N₂ガスアウトレットV1の下に肉厚ゴム管Dを用いて《Bubl》Rが接続されており、そのIから《Cock》の脚管Bに黒ゴム管Jを繋げておいて、中栓Mを**B⇌C回路**へ回してQ内にN₂ガスを導入します。
- ⑧このように⑥：真空排気と⑦：N₂ガス導入とを交互に切り替える操作を3回ほど繰り返すと、Q内はほぼ完全にN₂ガス雰囲気となります。

《 10 》 バブラーの働き

バブラー (U-1003) の働きを説明します。

なんと言っても、流動パラフィンの逆流を防止する弁＝ガラス円盤Fを備えていることが本器の最大の特徴で、きわめて単純明快、かつ、有効に作動します。



1. 準備

- ① N₂ガスラインのガス圧はレギュレーターで **0.3 ~ 0.4atm** に調整しておきます。
- ② N₂ガスアウトレット **V11** には肉厚ゴム管を繋げて《Bubl》の枝管 **D** に接続し、枝管 **I** に **600mm** 程度の黒ゴム管を繋げ、その先端を《Tube》に接続します。

※実験をしていない時、あるいは**J**の先に何も接続していない時に外気が侵入して来て管の内壁へ酸素が吸着されます。これを極力避けるため、**J**の先端は開放したままにせず、閉じておきます。

- ③《**Bubl**》の枝管**H**に100mm程度の短い黒ゴム管**K**を繋げておき、必要に応じて即座に開／閉できるように、ピンチコック**L**を用意し**H**に掛けておきます。
- ④あらかじめ《**Bubl**》内に流動パラフィンを注入しておきます。その注入量は、**E**から下の内管**G**の内容積よりやや多め（≒ 2 ml）が適量です。

- ⑤《**Tube**》内を真空排気します。

真空排気に要する時間は、容器のサイズにもよりますが、数秒ないし10秒程度で十分です。必要に応じて、**N₂**ガスラインと真空ポンプの間に配置した真空計を見ながら排気状態を確認すると良いでしょう。

- ⑥次に《**Tube**》内に**N₂**ガスを導入するのですが、この時、系内が急激に減圧されますが、瞬間的に《**Bubl**》の逆流防止弁**F**が直ちにストッパー**E**へ吸着し **16-1**、流動パラフィンの逆流現象を防ぐと同時に**H**からの外気の流入を防ぎます。**N₂**ガスは**D**→**I**→**J**を通り《**Tube**》内に充満した後、向きを変え**E**に流れて**F**を押し下げ **16-2**、流動パラフィン中をバブリングしつつ**H**から外へ排出されます。**L**を外して**K**を開放してありますが、系内は**G**の下端と流動パラフィンの表面との距離(＝流動パラフィン柱)に相当する“超”微加圧分だけ内圧が高く保たれ、常に外気の流入を防げます。

※系内は微加圧 (**0.3** ～ **0.4atm**) 状態となることもあり、コックの中栓や接続するガラス器具のジョイント部分が押し上げられたり、跳ばされる可能性があるので、各部分をステンレス・スプリング、または太目のゴムバンドなどでしっかり止めておいて下さい。

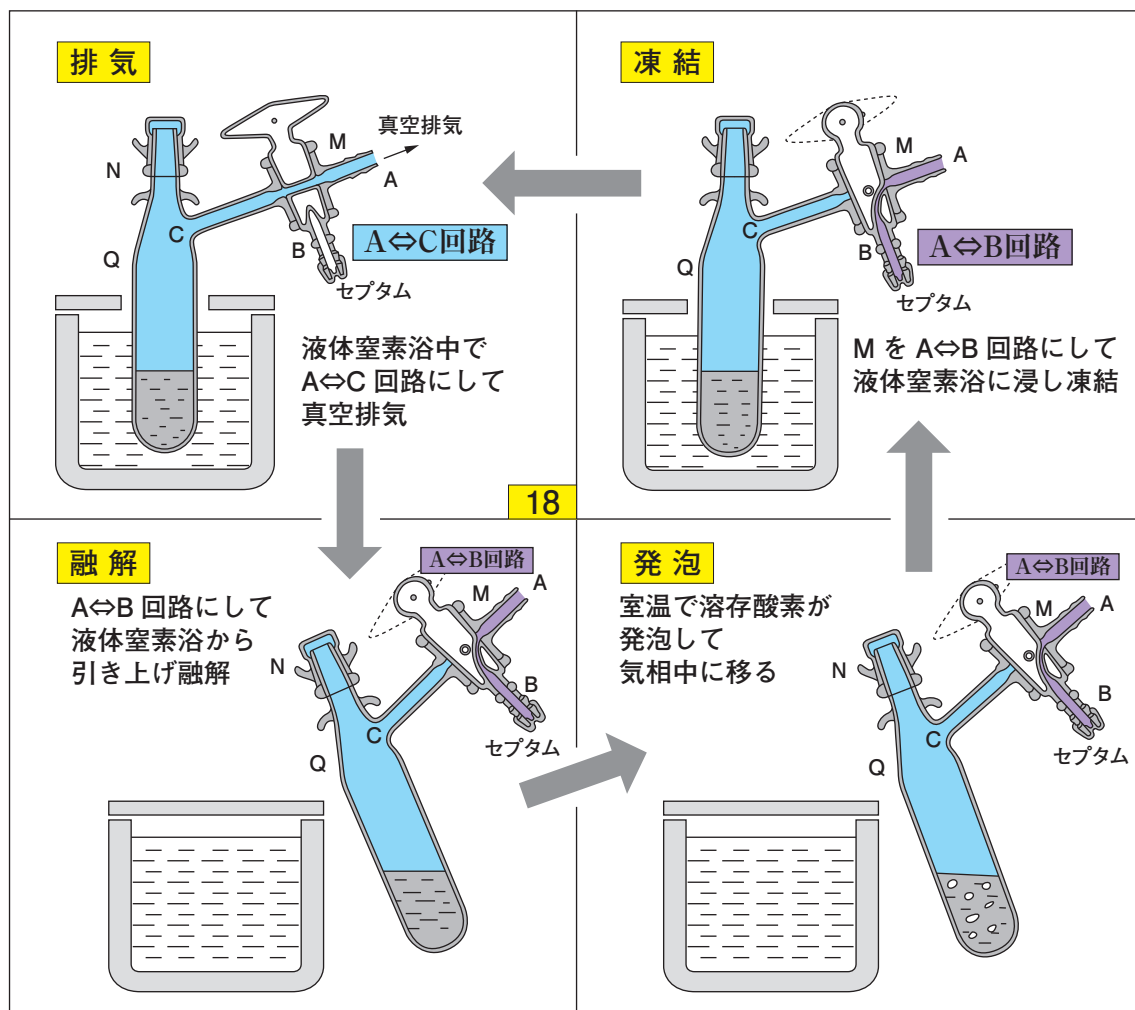
2. ガス圧調整バブラー

上記とは性格や用途を異にするバブラーを、前頁の **16-3** に紹介します。

- ①あるガスを枝管**a**から枝管**b**へ向け、その先の《**Tube**》内に導入するさいに用います。まず、ツマミ**h**を回してバネ**g**の反発を加減・調整しておきます。こうすることによって供給ガス圧を、あらかじめ規制しておくことができます。
- ②万一誤って、または突発的に過剰圧のガスが流入した場合は、逆にそのガス圧を利用し、バネ**g**で押しつけられているリフター**e**の先端部**d**を嵌合部**c**から浮き上がらせませす。そのさい生じる**c**と**d**の隙間から、過剰ガスが流動パラフィン中をバブリングしつつ、リーク管**f**から外へ排出され、あらかじめ規制した圧力でガスを供給できるのです。
- ③その間に本バブラーに接続するガス配管元のガス圧レギュレーター⇒流量計などを点検・調整し、所期の状態に設定し直すようにして下さい。

《 1 1 》 溶媒や試薬の脱気

N₂ガス雰囲気下で操作する際に用いる溶媒や試薬は、溶存している酸素をあらかじめ除去しておかなければなりません。多量に用いる反応溶媒などの場合は、N₂ガス気流下で加熱還流して溶存酸素を除去しますが、少量の試薬などの場合は下図に従って凍結⇒排気⇒融解⇒発泡の脱気操作をして下さい。



これらの操作を3回ほど繰り返し、融解時の発泡がなくなり、酸素を含む溶存ガスが全て除去されたことを確認後、A、Bから真空ゴム管とセプタムを外し、窒素ラインからの黒ゴム管をAにつなぎ、N₂ガスをA⇌B回路で流した後、A⇌C回路に切り替え、Q内にN₂ガスを導入すれば、溶存酸素を完全に除去した溶媒が得られます。

※水を脱気する場合、水から氷になる時に体積が増加するので、筒型の《Tube》よりは丸底容器を用いる方が安全です。この場合でも、水を液体窒素で凍結させている間はずっと丸底容器を振り混ぜながら、器壁に氷結させるように操作する方が安全です。例えば円筒型容器を用いた場合、液体窒素に浸したまま振り混ぜる操作を怠ってはいけません。さもないと容器が破損してしまいますので、くれぐれも注意して下さい。

《 1 2 》 シュレンク型反応容器内での溶媒の留去（エバポレーション）

1. **10** に従って溶媒を留去する場合

- ①枝管Aとセレクトターの脚管dとを真空ゴム管で接続し、《Tube》の《Cock》の中栓Mを **A⇔B回路** から **A⇔C回路** に切り替えます。

※1 ここでは真空排気を行うので、真空ポンプの手前にコールドトラップなどが配備されていることを必ず確認しておいて下さい。

- ②真空バルブV21を開け、《Tube》内の反応溶液をマグネチックスターラーにかけて攪拌しながらセレクトターを少しずつパターンⅡに切り替え真空排気し、減圧下で溶媒を留去します。

※2 減圧下において留去する時、溶媒の蒸発潜熱により反応溶液の温度が下がります。時間を短縮するために、水浴に浸したり、必要に応じてヒーターで加温するなどして温度を支えて下さい。

※3 温度を支えず、反応溶液が冷えたまま留去し続けると、溶液そのものが減圧下で泡立ってQから溢れ出てしまうことがあります。

そのため、留去の状況をよく観察しつつ、上記の温度を支えること以外にも中栓Mの回し方や真空ラインの金属バルブV21などを調節して最適な減圧度にして下さい。

- ③予定した程度までに留去した後、セレクトターをパターンⅠに切り替えると、V11から《Tube》内にN₂ガスが導入されます。

※4 なお、反応溶液の量が多すぎると、泡立って溢れ出てしまうことがあります。こうした事態を防ぐには、過剰量の溶液は別の《Tube》に移送しておいてから留去し、その分を留去し終えてからまた少しずつ留去する、・・・という作業を数度繰り返すと良いでしょう。

2. **16** のレイアウトに従って溶媒を留去する場合

- ①真空バルブV21からシュレンク・丸底フラスコQの《Cock》の枝管Aに真空ゴム管を繋ぎ、さらに《Bubl》の枝管IからQの《Cock》の枝管Bに黒ゴム管を接続しておきます。

- ②Q内の反応溶液をマグネチックスターラーにかけて攪拌しながら、Mの中栓を **A⇔C回路** へ少しずつ回してQ内の真空排気を行い、減圧下で溶媒を留去します。

必要に応じて、真空ラインと真空ポンプの間に配置した真空計を見ながら排気状態を確認すると良いでしょう。

- ③予定した程度までに留去した後、中栓Mを **B⇔C回路** へ回しQ内にN₂ガスを導入します。

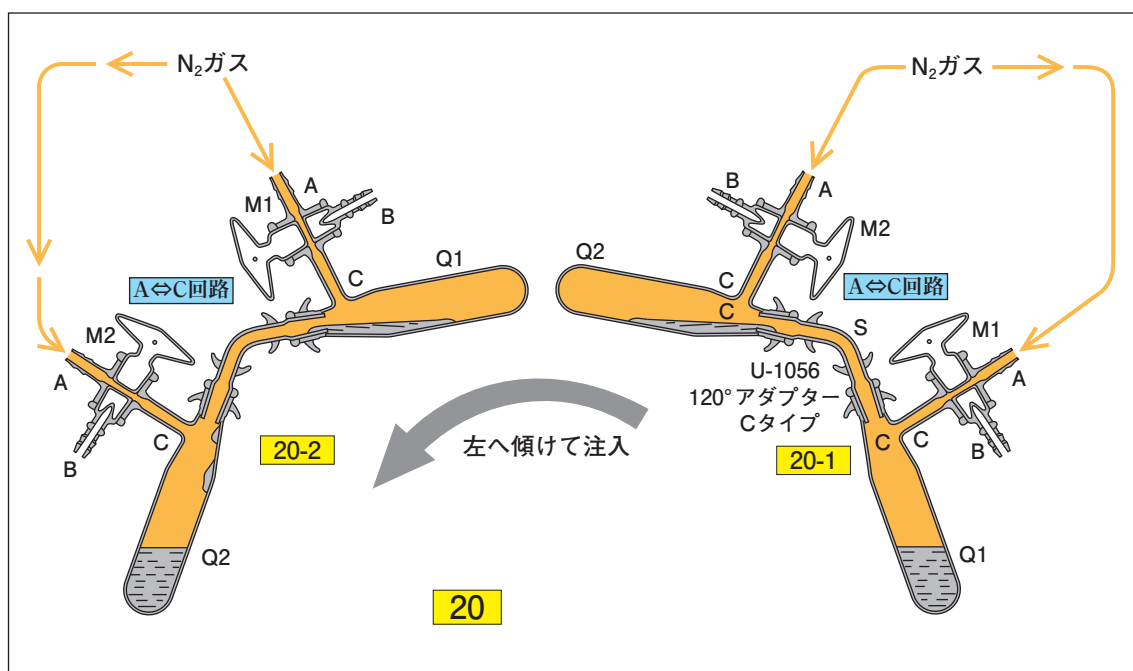
※：この時の注意事項は、前記1.の※1～4と同じです。

《 13 》 シュレンクチューブ間の液体の移送

1. 《Tube》を操作して液体を移送する方法

例えば、共に液体の入っている《Tube》Q 1 から Q 2 へ液体を移送するには、移送元と移送先の《Tube》の《Cock》共 **A⇔C回路** へ回してN₂ガスを流しておき、外気の侵入を防ぎつつ作業するよう留意して下さい。図には省略してありますがQ 1 と Q 2 はそれぞれ《Bubl》を経由してN₂ガスが流れています。

- ① シリンジを用いて《Tube》Q 1 に液体サンプルを移送し、⇒ **20-1**
- ② Q 1 と Q 2 とを120° アダプター (U - 1056) で連結し、⇒ **20-2**
- ③ 120° アダプターを軸に、連結した器具全体を(下図では) 左へ傾けながら Q 1 から Q 2 へ液体サンプルを移送します。⇒ **20-3**

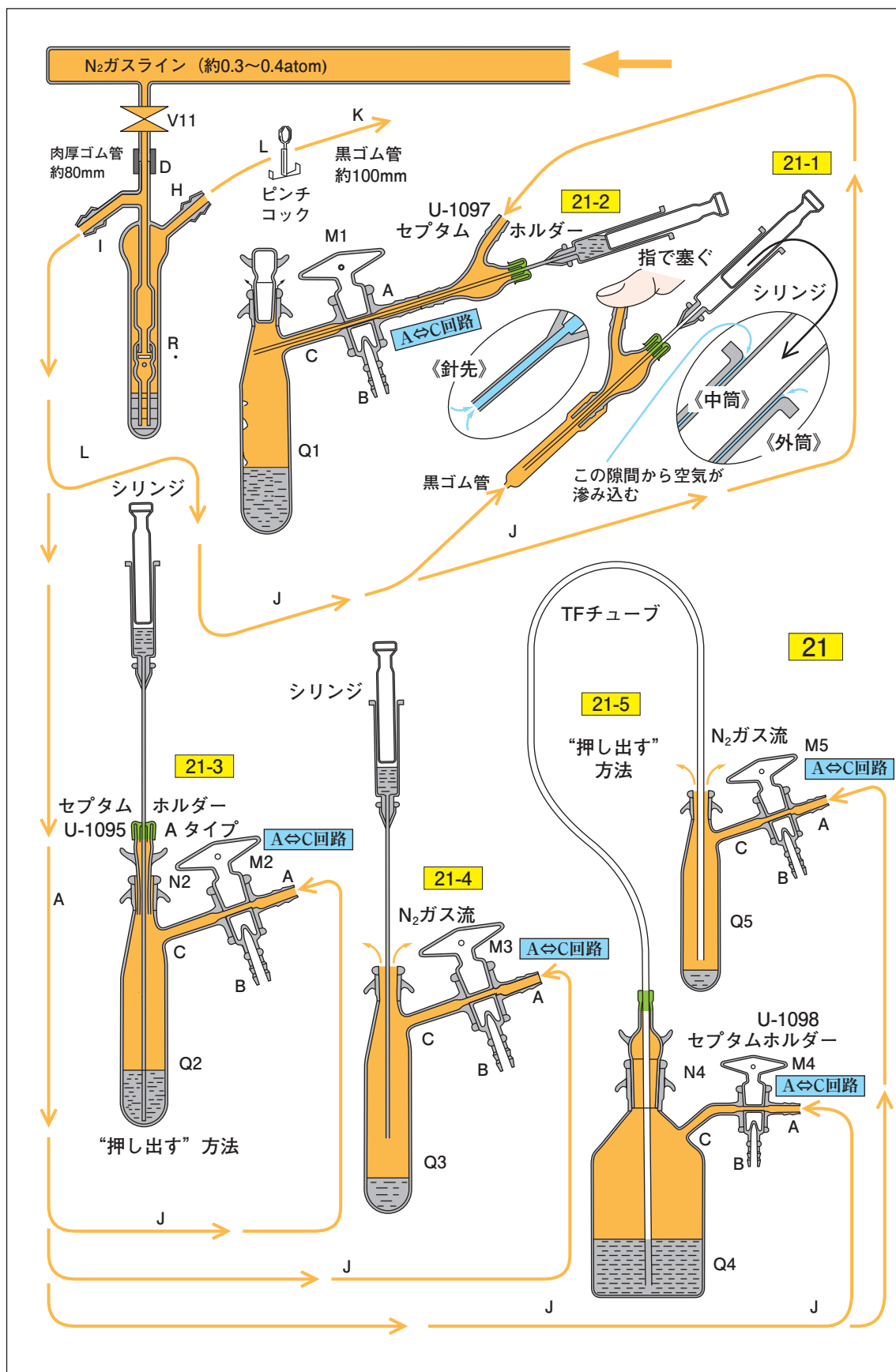


2. シリンジを用いて液体を移送する方法

シリンジを用いるに当たっては、あらかじめ空気の侵入対策を講じておかなければなりません。空気の侵入経路は二つあります。一つはシリンダー（以下、《外筒》と表記します）とプランジャー（以下、《中筒》と表記します）の隙間へ滲み込んで来る経路であり、他の一つは長いニードルの先端部から空気が侵入してくる経路です。これらの経路から侵入して来る微量の空気は貴重なサンプルを（少なくともその分だけは）分解させてしまいます。

色が変わる場合には、その部分の分解は一目瞭然です。

空気の侵入を防ぎつつ《外筒》内部からニードルの先端部までN₂ガス置換するためには、ニードルをN₂ガス流中に挿入し、《中筒》を何度か抜き差しする作業が欠かせません。それらの作業を **21-1** に従って説明します。



- ①あらかじめ《中筒》を《外筒》の底まで押し込んでおいてニードルをセプタムホルダーに刺し、黒ゴム管J内に挿入します。
- ②N₂ガスラインのバルブV11を開け、《Bubl》Rの黒ゴム管KをピンチコックLで閉じるとN₂ガスはD→I→Jを通してセプタムホルダーへ流入して来ます。
- ③セプタムホルダーの枝管を指で塞ぐと、微加圧（0.3～0.4気圧）のかかったN₂ガス流は《中筒》を押し戻しつつ、《外筒》と《中筒》の摺り合わせの隙間にも強制的に押し込まれて来て、この部分の残留空気を排除します。
- ④《中筒》が表示目盛の上端辺りまで押し戻されて来たらニードルをセプタムホルダーから抜き取り、表示目盛の中程まで押し返した状態で待機し、次の操作で液体を吸い取る直前に《外筒》の底まで押し込みます。こうしておけば、シリンジを大気中で移動させる際にニードルから空気が侵入して来そうな場合でも、N₂ガスで押し出しながら空気の侵入を押し戻せます。
なお、液体サンプルを移し終えたらセプタムホルダーからニードルを抜き取ります。そのままにしておくと、ガス圧で《中筒》を飛ばされてしまいます。

シリンジによる液体移送には“吸い取る”方法と“押し出す”方法があります。

a. “吸い取る”方法 21-4

- ①《Cock》M3をA⇄C回路へ回してN₂ガスを流し、栓を外した《Tube》Q3の口からN₂ガス流が溢れ出ている状態で、
- ②ニードルをQ1の底部に届かせ、液体サンプルを吸い取って引き抜き、
- ③別の《Tube》に挿入し、静かに移送します。受器は 21-4 と同様で問題ありません。

b. “押し出す”方法 21-3

- ①《Tube》Q2の口に嵌めたセプタムホルダーN1にニードルを刺して、M2をA⇄C回路へ回してN₂ガスを流します。
- ②ニードルをQ2の底部まで届かせると、0.3～0.4気圧のN₂ガスにより液面が押し下げられ、針を通して液体サンプルが《外筒》内に上がって来ます。
- ③前項1-③と同様に、液体サンプルを静かに注入、移送します。⇒ 21-2 、 21-3
- ④この方法を応用すれば、例えば保存・常備してある溶媒や試薬を別の《Tube》Q5に小分けする場合シュレンクボトルQ4にセプタムホルダーを嵌め、装着したセプタムに内径2mm程のTFチューブを貫通しその先端をQ4の底部まで届かせ、他端をQ5内に挿入してから《Cock》M4をA⇄C回路へ回せば、0.3～0.4気圧のN₂ガスによりQ4の液面が押し下げられ、TFチューブを通して溶媒や試薬などがQ5内に押し出されて来ます。⇒ 21-5

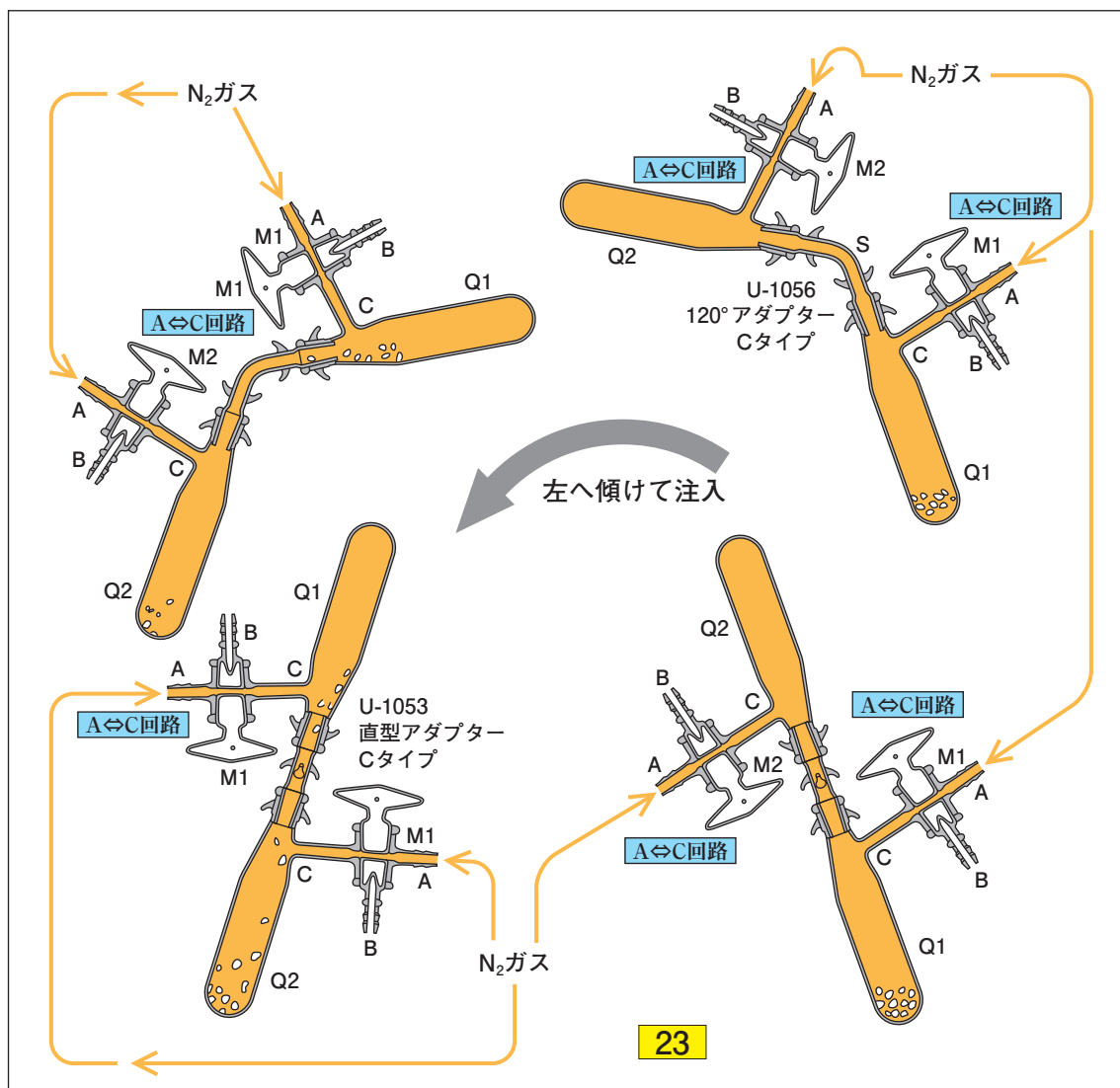
《 14 》 シュレンクチューブ間の固体の移送

《Tube》 Q1 から Q2 へ固体を移送する方法を説明します。

1. 直型アダプターや120°アダプターを用いて固体を移送する方法

それらのアダプターを介して連結した2本の《Tube》を（図では）右から左へ傾けて固体を移送します。

ここでは、器具の取り回しと操作のし易さを考慮して、中栓を **A⇔C回路** に回して器具内へ **N₂ ガス** を導入する方式で説明します。

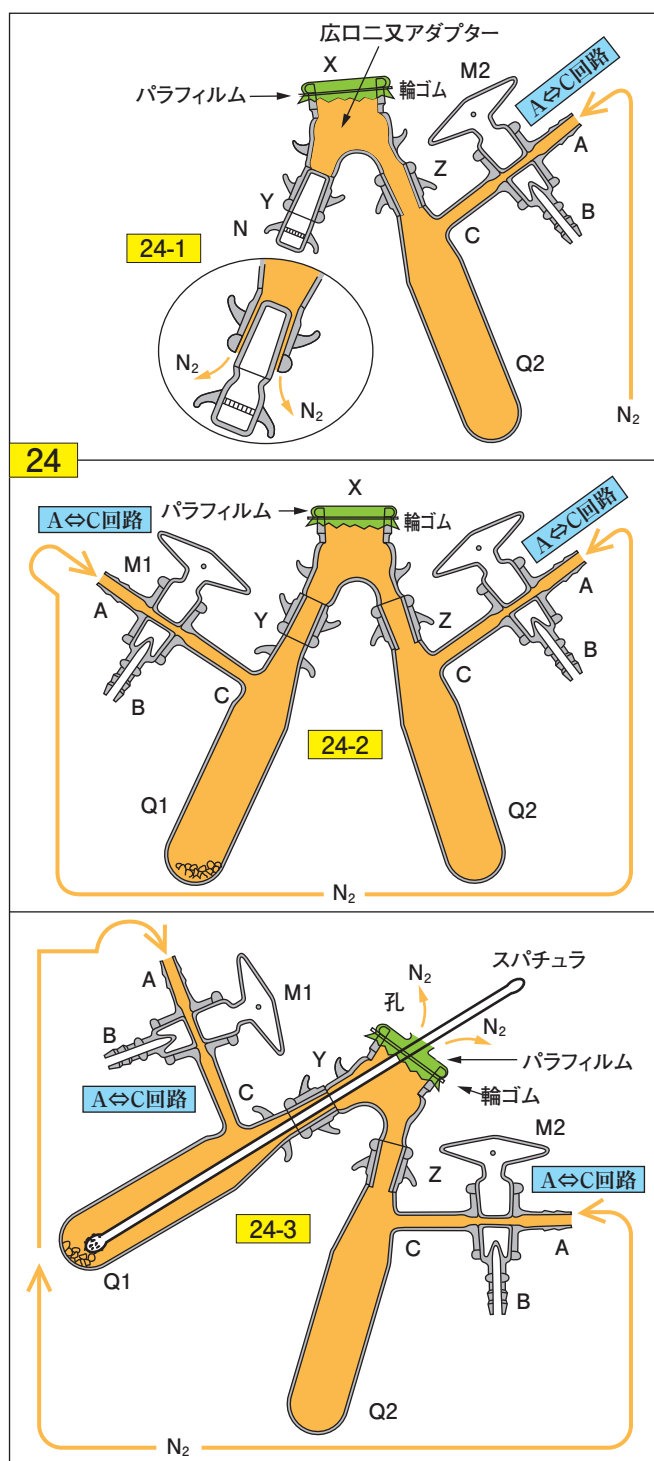


2. 広口二又アダプターを用いて個体を移送する方法

広口二又アダプターの開口部に、例えばパラフィルムなどのプラスチックフィルムをかぶせて上から輪ゴムで留めて固定し、スパチュラを差し込んで小さな孔を開けて操作し、簡単かつ厳密に少量の固体を移送します。⇒ **24**
フィルムはあまりピーンと張らず、溢れ出て来る **N₂ ガス** の吹き出し口を形作るくらいの緩みを持たせて張ると、スパチュラの操作がしやすくなります。

Q1とQ2の《Cock》をそれぞれ **A⇔C回路** へ回してN₂ガスをほんの少量流しておきます。こうしておくとしパチュラを差し込んだ小さな隙間からN₂ガスが常時溢れ出て、系内への外気の侵入を防ぐことができます。

24 に従って説明します。なお図には省略してありますが、**07** のようにQ1とQ2にはそれぞれ《Bubl》を経由してN₂ガスを流しておきます。



- ① Zに移送先の《Tube》Q2を取り付け、XとYにはあらかじめジョイント付きの栓を取り付けておきます。⇒ **24-1**
- ②次に、中栓M2を **B⇔C回路** へ回して真空排気し、さらに **A⇔C回路** へ切り替えてN₂ガスを導入する操作を繰り返してQ2内をN₂ガス置換し、
- ③N₂ガスを流したままYに嵌めてあった栓を外し、すでにN₂ガス置換を済ませてある移送元の《Tube》Q1のM1を **A⇔C回路** へ回しN₂ガスを流したまま取り付けます。⇒ **24-2**
- ④上部広口Xにフィルムをかぶせ、やや緩みを持たせて張り、上から輪ゴムで留めます。
- ⑤フィルムの中央部からスパチュラを差し込んで小さな孔を開け、N₂ガスの吹き出し口の形になるようにこじって広げれば、スパチュラを自由に動かすことができます。
- ⑥移送元の《Tube》Q1内にスパチュラを差し入れて、掬った固体サンプルを器内で引き上げて、Q1→Q2に移送します。操作は全て、連結した器具内のN₂ガス雰囲気で行います。

《 15 》 固液分離法

懸濁している混合物から結晶を取り出す（固液分離）場合には濾過を行うのが基本ですが、はっきり言ってやや面倒です。

濾液が欲しい場合にも固体が欲しい場合にも、面倒な操作が不要なテクニックとして、いわゆる「デカンテーション法」があります。

この方法は《Tube》型容器内で反応させた混合物を静置した後、沈殿物を乱さないようにして上澄み液を抜き取るものです。

再結晶のように、加熱操作をした後に出て来た結晶を母液から分けるような場合に最適な方法で、結晶が微粉末の場合にも母液をそっと掬い取るようにすれば、スムーズに固液分離することができます。

シリンジまたはテフロン（TF）チューブを用い“吸い取る”方法と“押し出す”方法があります。

a. “吸い取る”方法

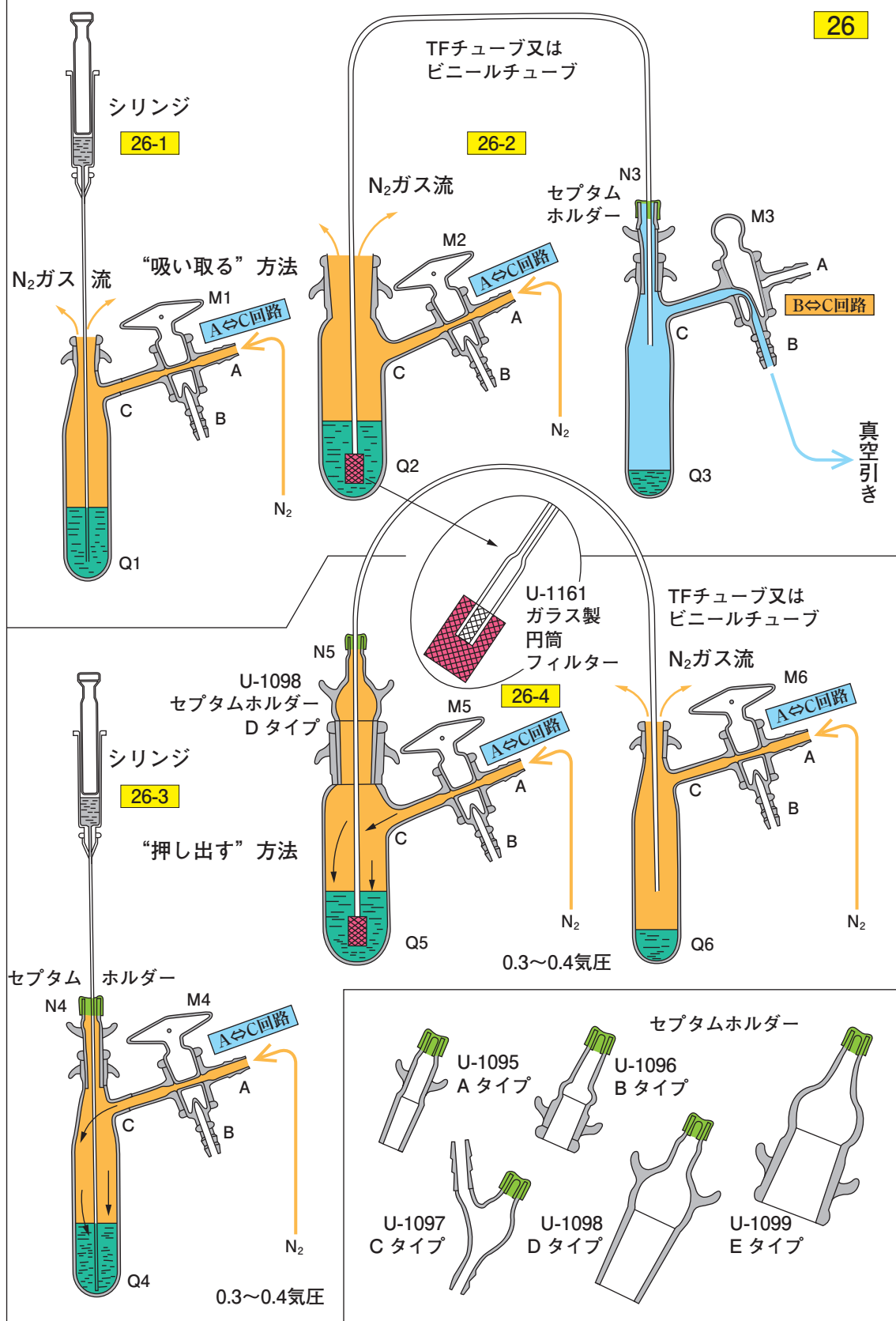
①シリンジを用いる場合はM1をA⇄C回路へ回してQ1の口からN₂ガスが溢れ出ている状態にしておきます。内径1.5mm程のニードル（以下、ニードル）をQ1の液中に届かせた後シリンジの《中筒》を引き上げれば、液体サンプルを緩やかに吸い取ることが出来ます。⇒ 26-1

②外径3mm程のTFチューブの一端にガラス製などのボールフィルターを繋げQ2の液中に届かせておき、他端をQ3の口に嵌めたセプタムホルダーN3を貫通しQ3内に挿入した後M3をB⇄C回路に回して弱く真空引きすれば、液体サンプルを緩やかに吸い取ることが出来ます。⇒ 26-2

b. “押し出す”方法

①シリンジを用いる場合はQ4の口に嵌めたセプタムホルダーN4にニードルを刺しQ4の底部まで届かせた後M4をA⇄C回路へ回してN₂ガスを流すと0.3～0.4気圧のN₂ガスによりQ4の液面が押し下げられ、針を通して液体サンプルが《外筒》内に押し出されて来ます。ニードルの先にフィルターが付いていない場合は、沈殿物を乱さないように注意して上澄みだけを抜き取って下さい。また、液体サンプルを圧送し終わったらセプタムホルダーから針を抜き取って下さい。そのままにしておくと、ガス圧で《中筒》が飛ばされてしまうことがあるので気をつけて下さい。⇒ 26-3

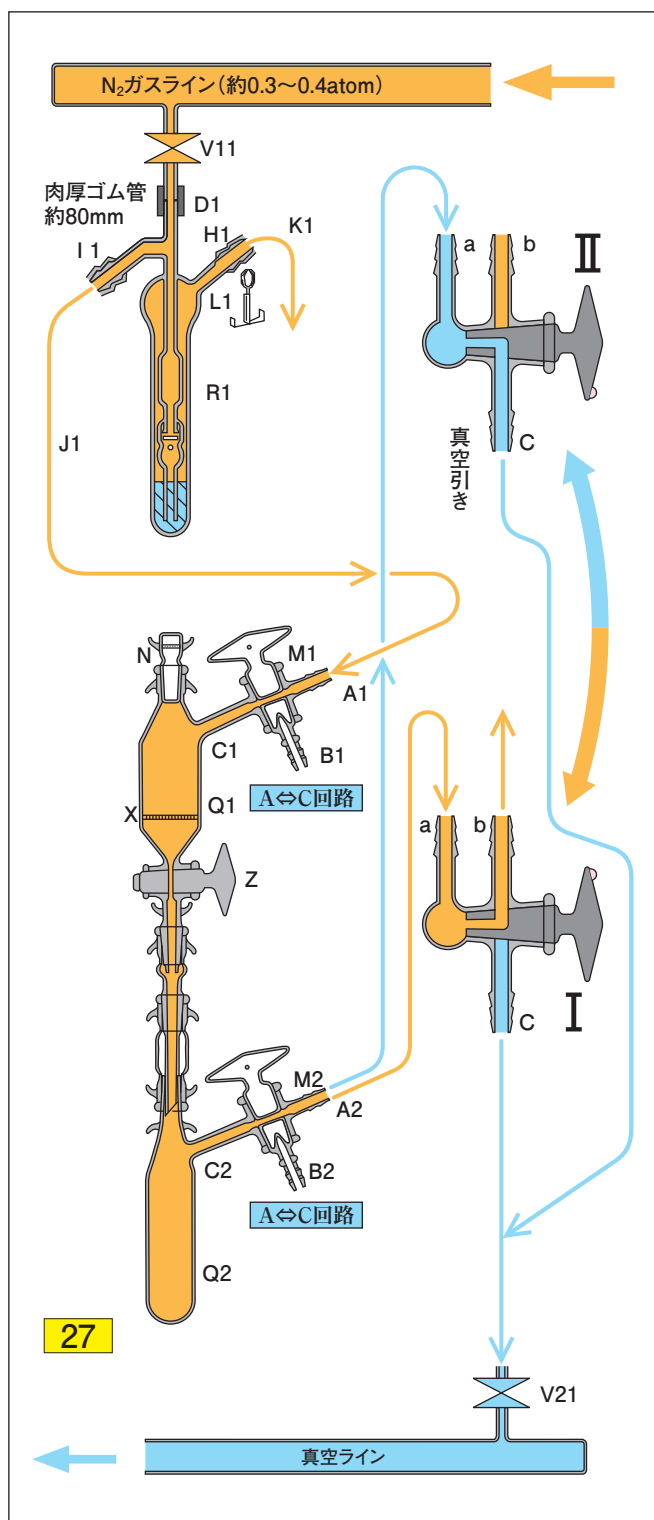
②あらかじめM5、及びM6をA⇄C回路へ回してQ5、及びQ6の口からN₂ガスが溢れ出ている状態にしておきます。次にQ5の口にセプタムホルダーN5を嵌め、それに外径3mm程のTFチューブを通し、末端にガラス製のボールフィルターを繋げ、他端をQ6内に挿入した後Q5の液中にボールフィルターを届けさせます。0.3～0.4気圧のN₂ガスによりQ5の液面が押し下げられ、ボールフィルターを通して液体サンプルが押し出されて来ます。⇒ 26-4



※TFチューブ又はビニール管は商品に含まれておりません。

《 1 6 》 N₂ガス雰囲気での濾過操作

例えば、微粉末が懸濁している混合物から微粉末を取り除き（固液分離）たい場合に濾過を行います。例えばU-1012型とU-1015/1016型の《Tube》をアダプターを介して繋げて濾過する場合を、下図に従って説明します。



ここでは、セレクター**14S**を用いて《Tube》内の真空排気とN₂ガス導入を交互に切り替える操作に従って説明します。

準備

- ① N₂ガスアウトレットV11から《Bubl》R1を経由してQ1のM1の側管A1に黒ゴム管J1を繋げておきます。
- ② 真空バルブV21からセレクターの脚管cに真空ゴム管を繋げておきます。
- ③ Q2のM2の側管A2とセレクターの脚管aに真空ゴム管を繋げておきます。
- ④ セレクターの切り換えにより全系内をN₂置換した後、シリンジを用いQ1内のガラスフィルターX上に懸濁液を注入します（懸濁液の注入の方法については別項で説明）。濾過には次ページに示す3通りの方法があります。

※1 シリンジを用いて懸濁液を移送するには、それなりの太い注射針を用意する必要があります。状況によってはカメラ（医療用のものは材質的に不向きの場合が多いので、金属、ポリエチレン、テフロン、ガラス製のチューブ等が好ましい）を用います。

1. 自然流下での濾過

X上の懸濁液に加圧も減圧もせず濾過する方法です。

この場合もう一つの《Bubl》R2が必要であり、I 2からの黒ゴム管をQ2の側管A2に接続しておきます。

《Bubl》R1に繋げた黒ゴム管K1を開放し、少量のN₂ガスを流しつつX上の懸濁液を濾過する方式ですが、時間がかかります。

この場合、ピンチコックL1を外してあっても、《Bubl》内の流動パラフィン柱に相当する“超”微加圧分だけ内圧が高く保たれ、Q2の内部への外気の流入を防ぐことができます。

2. 加圧濾過

X上の懸濁液の上から、あらかじめ調整して流してあるN₂ガスの微加圧（0.3～0.4気圧）をかけて濾液を押し出す方式です。

前項1と同じくQ2が必要で、同様に接続して下さい。

- ① Q1側においては、N₂ガスアウトレットV11⇒R1⇒J 1⇒M1の脚管A1に接続し、R1の枝管H1に繋げた黒ゴム管K1をピンチコックL1で閉じてV11を開けるとN₂ガスはQ1へ向かって流れます。
- ② Q2側においては、中栓M2をA⇔C回路へ回しておき、Q1の2方コックZを開けてやると、X上の懸濁液は脚管A1から流入してくるN₂ガスの圧力によってQ2側に押し出されます。
- ③ その際N₂ガスはR2の流動パラフィン中をバブリングしつつH2から外気へ排出されます。

3. 減圧濾過

受器であるQ2側を真空ポンプで減圧にして吸引する方式です。

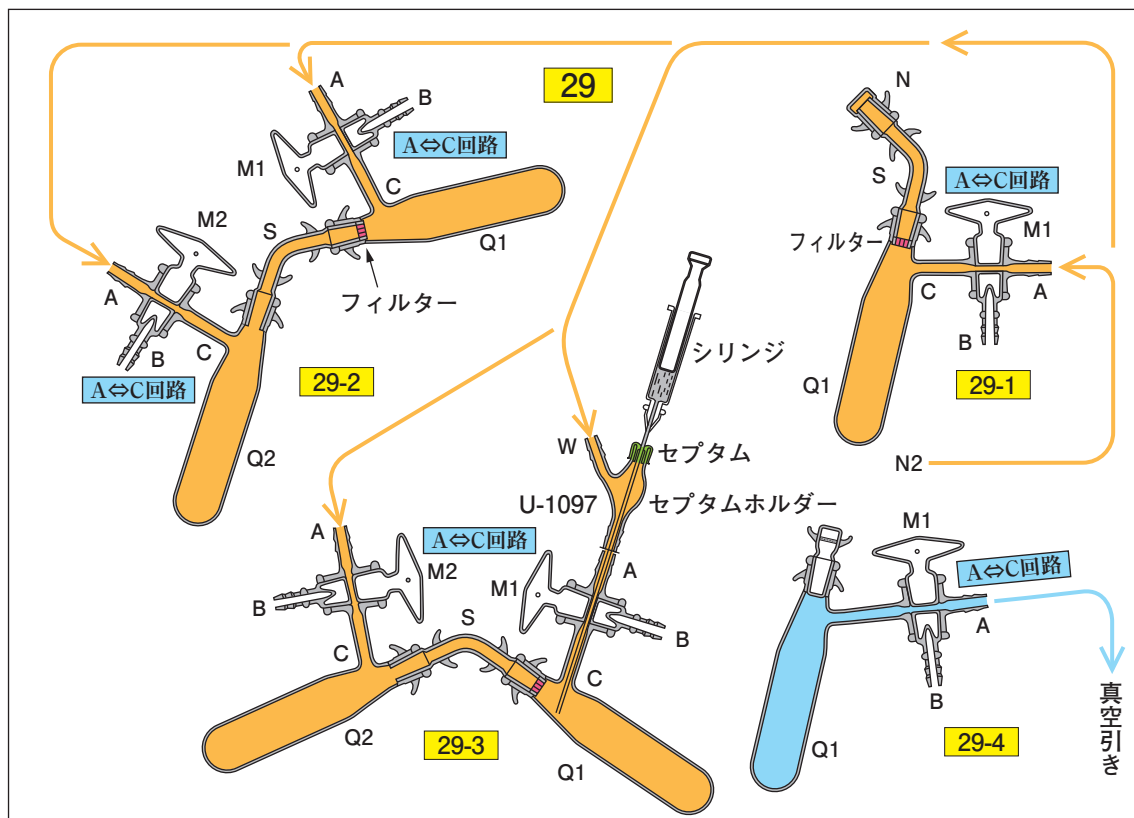
但し、この方式は、溶媒の気化によってガラスフィルターXが詰まる可能性があるため、一般には加圧濾過の方が好ましいでしょう。

- ① 接続するN₂ガスラインのV11を閉じておきます。
- ② Q1側においては、栓Nを閉じM1をA⇔B回路に回して外部と遮断しておき、2方コックZを開けます。
- ③ Q2側においては、M2をA⇔C回路に回しておき、セレクトーの中栓をⅡの状態に回してV21を開けて真空引きしてX上の懸濁液を吸引します。一度減圧にしたらM2をA⇔B回路に回して真空引きを遮断して構いません。これによりガラスフィルターの詰まりをかなり防止できます。また必要に応じてA1からQ1にN₂ガスを小量導入することもできます。なお、実験に先立ちコールドトラップなどが配備されていることを必ず確認しておいて下さい。

4. 《Tube》を操作して濾過する方法

◎濾液が欲しい場合

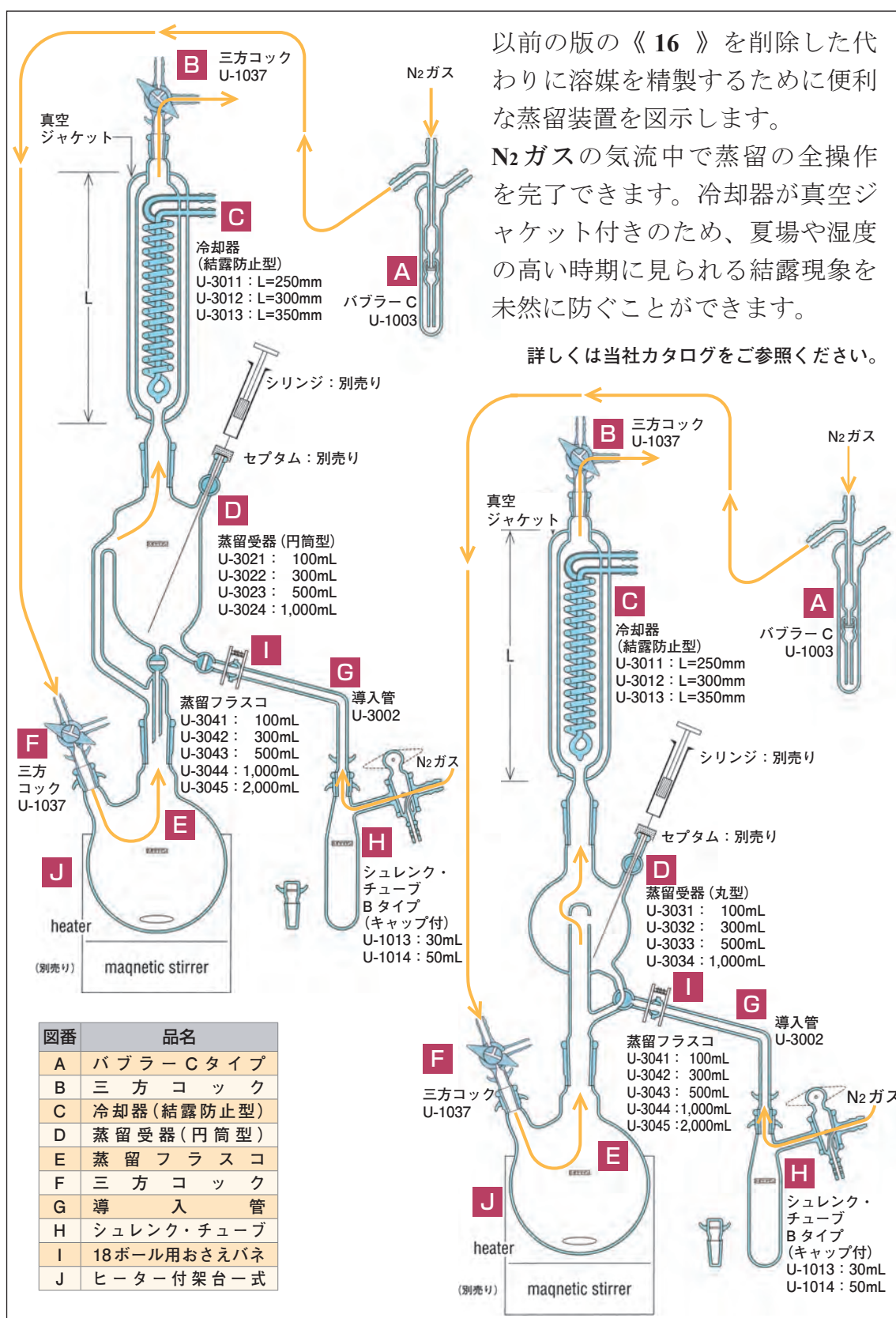
- ① **A⇔C回路**に回してQ1内にN₂ガスを流しながら栓Nを外し、⇒ **29-1**
- ② フィルター付き120°アダプターSを介して、移送元Q1と（既にN₂ガス置換を済ませた）Q2とを連結し **29-2**、M2は**A⇔C回路**へ回してN₂ガスを流しておき、Q1⇔S⇔Q2の連結体を（図では）右から左へ傾けてやれば自然流下で濾過することができます。



◎固体が欲しい場合

- ① 固体（結晶）が必要な場合はQ1⇔S⇔Q2の連結体を傾けて濾過 **29-2** します。M1の枝管Aに繋がったセプタムホルダーの枝管WからN₂ガスを流しつつ、上部のセプタムに刺したシリンジのニードルをM1の**A⇔C回路**を貫通させ、Q1内に届けさせ溶媒を注入してよく振ることで容易に固体を洗浄できます **29-3**。洗浄液は **29-2** と同様にQ2に移します。なお、
- ② Q1⇔S⇔Q2の連結体からSとQ2を外し、Q1を栓N₂で閉じてM1を**A⇔B回路**に回して固定し、枝管Aからセプタムホルダーも外します。その後、M1を**A⇔C回路**へ回してAから真空引きして **29-4** 乾燥すれば結晶を回収することができます。

《 17 》 改・溶媒無水精密蒸留装置



商品ページはこちら

《 18 》 合成反応の操作例

$\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ の合成を例にとって、合成反応における操作法を説明します。

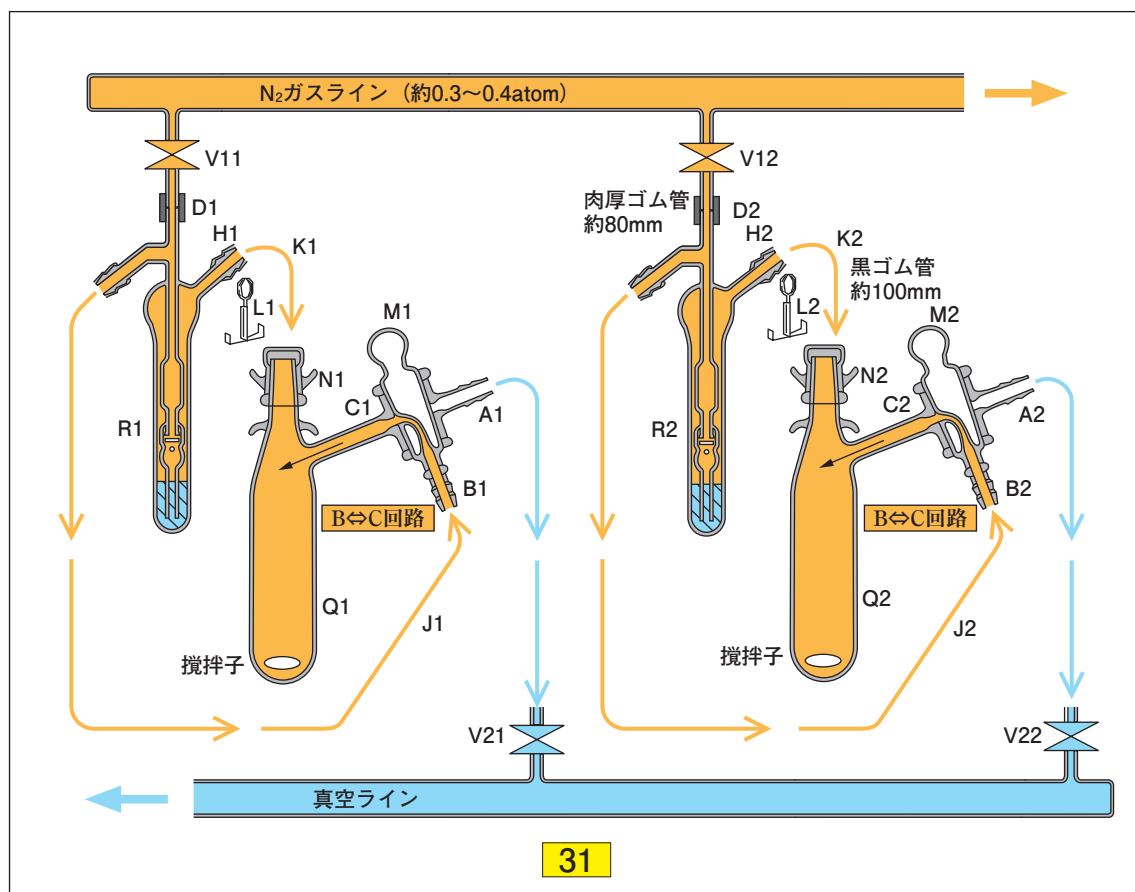


出発物質の PEt_3 及び目的生成物の $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4$ は共に酸素に極めて敏感で、前者は強烈な悪臭がするばかりでなく有毒でもあるため、 N_2 ガス雰囲気下・・・それもドラフト中で行う必要があります。そのためには、ドラフト内にも《Bubl》を備えた N_2 ガス配管をしておく必要があります。

PEt_3 は当然 N_2 ガス雰囲気下で保存されているはずですが、一般的に言えば、反応・再結晶・抽出・洗浄に用いる溶媒や試薬等は、 N_2 ガス流下での蒸溜、真空蒸溜、脱気操作等によって事前に酸素を除去しておく必要があります。

操作方法

① Q1 及び Q2 の底部にマグネチックスターラー用攪拌子を入れます。



② Q1 においては、栓 N1 を外し、 KOH (0.7 g ; 12.5 mmol 、これは湿気を吸収し潮解するが酸素で分解することはないので、 N_2 ガス雰囲気下では保存してありません) を入れ、容器内を N_2 置換します。

これに（脱気した上で別の《Tube》内にN₂ガス雰囲気下で保存してある）水1 mLとEtOH 30mLを加え、マグネチックスターラーにかけて攪拌・溶解します。

次いで、（脱気した上で別の《Tube》内にN₂ガス雰囲気下に保存してある）PEt₃を3.0 mL（20 mmol）加えてさらに攪拌します。

- ③ Q2においては、栓N2を外し、K₂PtCl₄（1.5 g; 3.6 mmol：これは酸素で分解することはないので、N₂ガス雰囲気下では保存してない）を入れ、内部をN₂ガスに置換し、脱気した水10 mLを加えて溶液にします。

- ④ この溶液を、Q2の口からN₂ガス流が溢れ出る状態でシリンジを用いて抜き取り、栓N2を嵌めてV12を閉じます。

N1を外し、先ほどから攪拌してきたQ1内の溶液に、5分間かけてこの溶液をゆっくり加えます。

この際V11は開けたままで、Q1の口からはN₂ガス流が溢れ出る状態になっています。N₂ガス流量が少な過ぎるとN1から空気が混入する恐れがありますが、やたらに多量に流す必要ありません。

指でN1部分を塞いでN₂ガスを逆流させて、K1から排出して行く時のR1内のバブリング状況を見ながらV11を操作して調節すると良いでしょう。

- ⑤ 5分間かけてこの溶液を加え終わったら、N1を閉じて室温で1時間攪拌し、次いで60℃で3時間、加熱・攪拌し、Q1のM1を回し、真空引きしつつ反応溶液を攪拌して減圧下に溶媒を留去します。

溶媒を留去すると、一部固体を含むオレンジ色のオイルが得られます。

- ⑥ 次いで、M1を回しQ1内にN₂ガスを導入し常圧に戻し、N1を開けて脱気したヘキサン15mLを加えてよく攪拌し抽出します。

- ⑦ 例えば 27 図のように、フィルター付きシュレンクチューブ=f-《Tube》Q1を《Tube》Q2の上に連結し、ここに抽出液を移送して系内を完全にN₂ガス雰囲気としておきます。

- ⑧ 次いで⑥で得られた抽出液を濾過し、Q1に濾液を貯めます。この操作を再度行って濾過し、同じQ1内に濾液を足し込みます。

- ⑨ f-《Tube》を外して抽出液を7～8mL程度に留去した後、その《Tube》内にN₂ガスを導入し常圧に戻し、新たなPEt₃を0.5 mL（3.4 mmol）加え、-78℃に冷却すると、目的生成物の無色固体が析出されます。

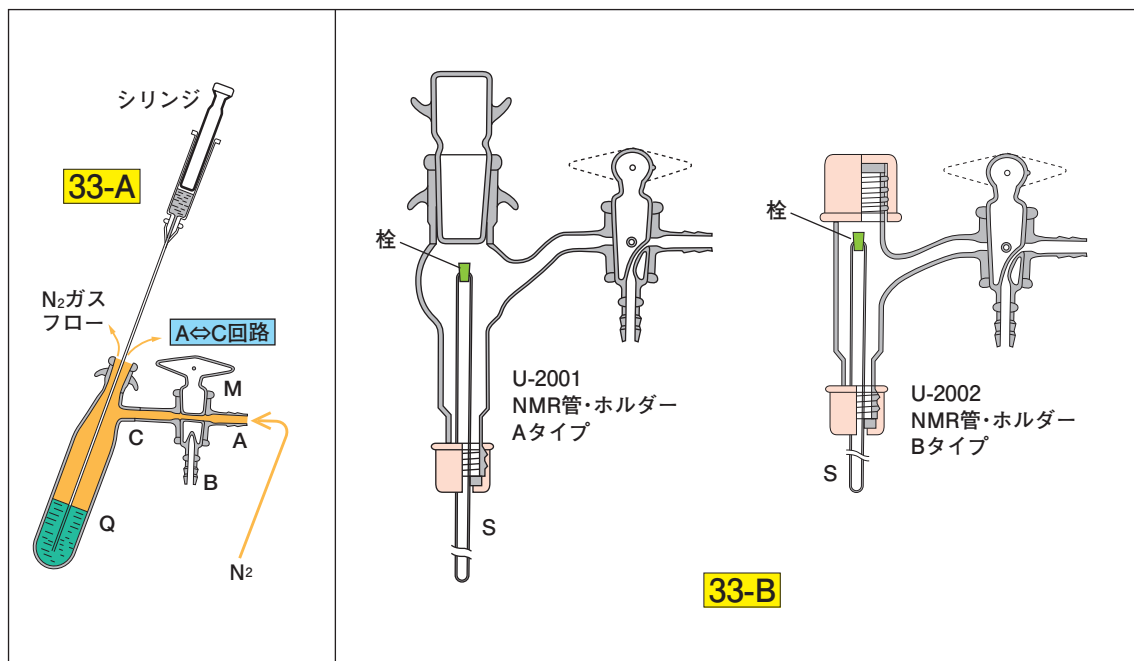
- ⑩ シリンジで上澄み液を抜き取り、-78℃に冷却した脱気済みのヘキサン3 mLで固体を洗浄し、洗浄液もシリンジで抜き取ります。

同様の洗浄・抜き取り操作を再度繰り返し、真空ポンプに接続して-40℃で乾燥した後、N₂ガスで常圧に戻します。

かくして通常2.0～2.2 gの目的生成物が得られます。

《 19 》 NMRチューブへのサンプルの導入

- ① 《NMR管ホルダー》(U-2001) の下部スクリーキャップの孔からNMRチューブSを挿入してきつく締め付けます。こうするとSはスクリーキャップ内側のゴムパッキンによって気密にシールされ、しっかり固定されて《NMRチューブ付きのシュレンクチューブ》に変身します。
- ② 後は **10** に示した方法と操作によって《Cock》を回し、《NMR管ホルダー》内をN₂ガス置換します。
- ③ **33-A** の図に従い、上部の栓を外して、N₂ガスを通気します。
シリンジを用いてQで調製しておいたサンプルを採取し、これをSに注入します。
- ④ Sのプラスチック栓が♂型の場合には、ピンセットでつまんでSの口に挿入してしっかり閉じ、《NMR管ホルダー》の下部スクリーキャップを弛めてSを引き抜き、さらに念のためその栓とSの口の接続部にパラフィルムを伸ばして巻き付けてシールし、気密性を確保したうえでNMR測定に供します。
- ⑤ Sのプラスチック栓が♀型の場合には、あらかじめ《NMR管ホルダー》の内部空間にその栓も一緒に入れてN₂ガス置換し、その栓の内部の空気も忘れずに排除しておいてからピンセットでつまんでSの口にかぶせてしっかり閉じ、④と同様の操作を行ないます。
- ⑥ 《NMR管ホルダー》から外した後の栓とSの口の接続部の気密性の保持は、厳密な意味からは完全ではありませんので、長時間を要する測定の場合にはくれぐれも気をつけて下さい。



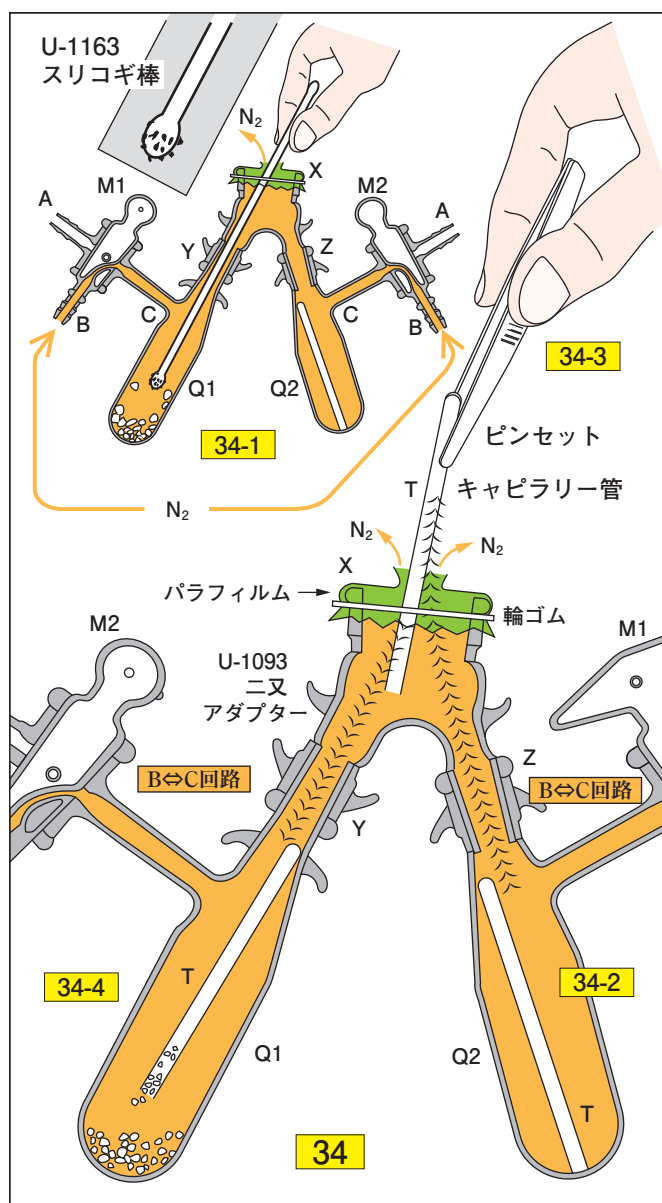
- ⑦ そこで、Sの中で反応を行い、反応温度も変えて経時的変化を追跡するような場合には、より厳密な手法を採る必要があります。

その場合は**S**と同じ材質・肉厚・径のガラス管の足が付いた《NMR管ホルダー》を用意し、この部分にあらかじめ**S**を溶接しておき、上記②と③に説明した要領でサンプルを導入した後、前後左右が対称になるようバランスをとって**S**の頭頂部を溶封すれば、完全に厳密に気密性を保持したNMR測定ができます。

《20》不活性ガス中での融点測定

有機金属錯体を合成している際に、空気に不安定な錯体の融点を測定しなければならない場合があります。この時は二又アダプター類 (U-1091 ~ 1094) の中から最適なものを用いて操作します。

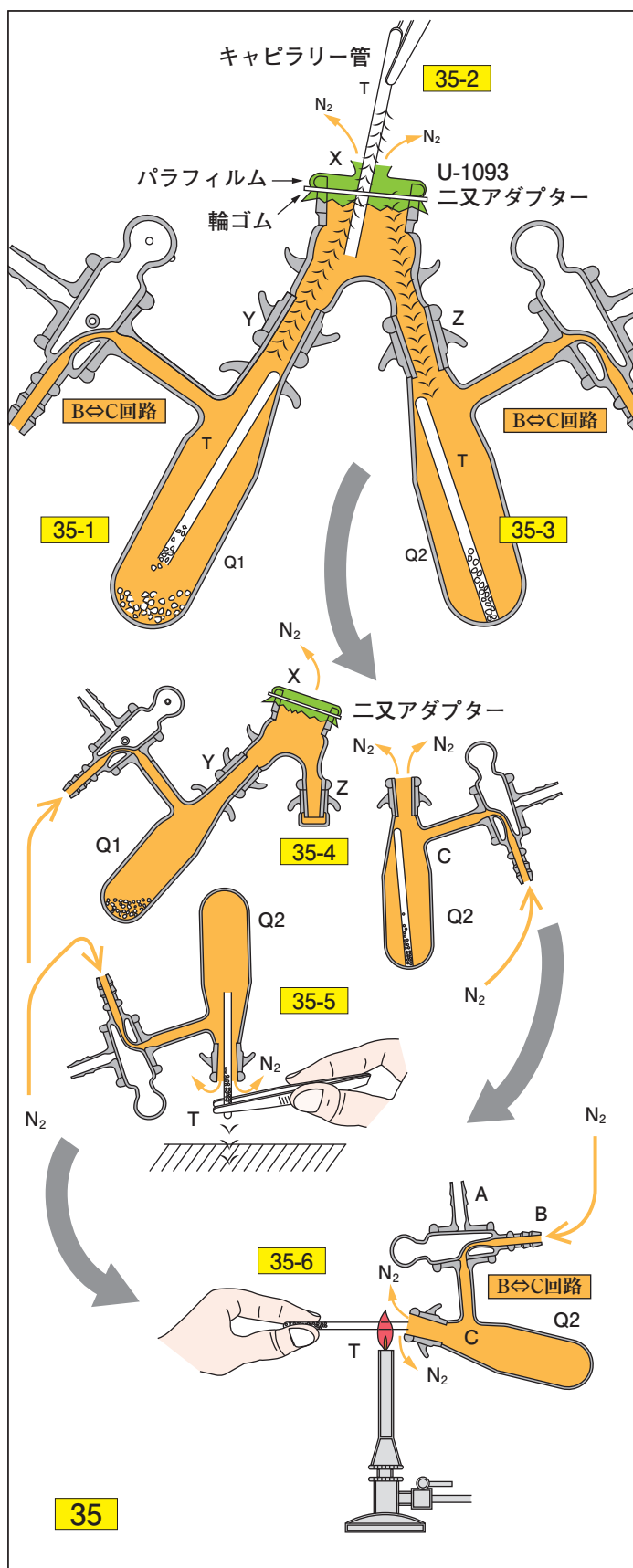
まず、N₂雰囲気下でサンプルの固体が入った**Q1**と空の**Q2**を用意します。



以下、**34** を参照しつつ、

- ① **Q1** 中の固体サンプルは、あらかじめガラス製のスリコギ棒を突っ込んで細かく砕いて粉末状にしておきます。⇒ **34-1**
- ② 一端を溶封したキャピラリー管**T**を、開口端を下に向けて**Q2** 内に入れ、《Cock》を回し、空の**T** の入った **Q2** 内を N₂ ガス置換します。
- ③ これら **Q1** と **Q2** を二又アダプターに接続します（空気を入れないように操作して下さい）。次いで **34** のように、二又アダプターの頭頂部にパラフィルム**X**をかぶせて輪ゴムなどで密に締め付けます。
- ④ 次に**X**の中央に小さな孔を開け、キャピラリー管**T**をピンセットで掴んで固体サンプルの入った**Q1**に移し、粉末状にしておいた固体サンプルを押し込みます。

以上の連続操作を **34-2** と **34-3**、**34-4** に図示します。



この先のプロセスは **35** を参照しつつ操作して下さい。

⑤次は逆にキャピラリー管TをQ2に戻してやります。

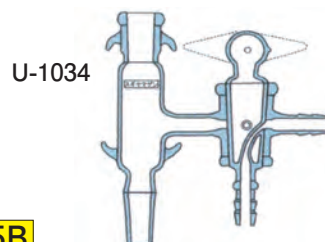
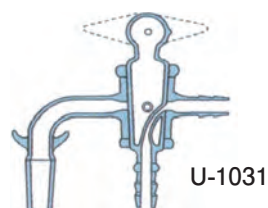
それらの連続操作を **35-1**、**35-2**、**35-3** に図示します。

⑥次にQ1とQ2を二又アダプターから外して栓を嵌め、

⑦Q2を逆さに立ててやるとTの開口端は上向きになり、Q2の口から20mmほど下ろして管に軽く振動を与え、サンプルを底の方に落とし込んでやります。⇒ **35-5**

この間、Tの開口端は逆さになったQ2内部のN₂ガス流中に位置しており、外気にはいっさい晒されていません。

⑦次に、Q2を水平に持ち直し、Tの底部をピンセットでつかんで横に引き出し、開口端から20 mmほど下がった胴部を素早く溶封して操作を完了します。⇒ **35-6**



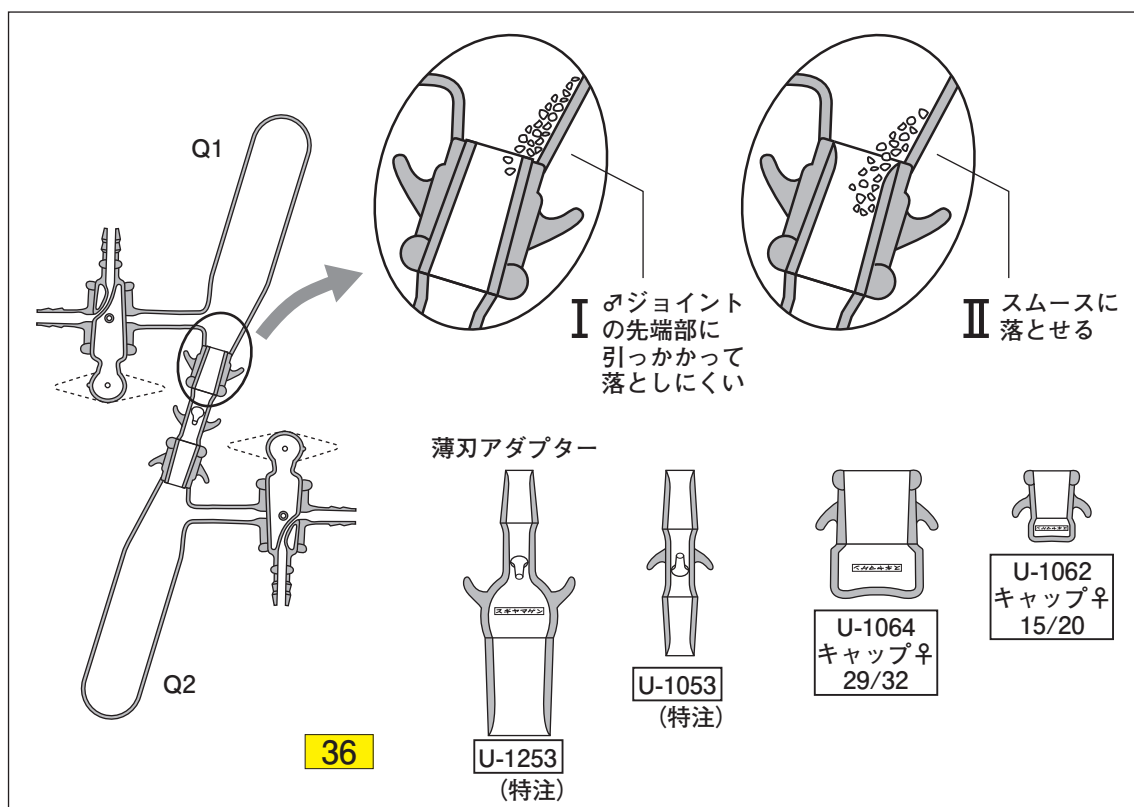
35B

(この図は次頁の《21》用です)

《 2 1 》 薄刃アダプター

液体の場合とはともかく、固体のサンプルを《Tube》間で移送する場合に標準的なアダプターを用いると、肉厚なジョイントの先端部に固体が引っかかってしまい、手際よく移送できません。

例えば **36** のように、反応・濾過・乾燥を行った後の固体サンプルを、♀ズリの口を持った《Tube》Q1からQ2に移す場合に何らかのアダプターが必要ですが、こうした場面で標準的な直型アダプター（U-1053）を用いたのでは、ジョイント部分の肉厚が壁となって、ここに貴重な固体や結晶が引っかかってしまい、スムーズに落とせません。その際、**36** に示したようなジョイント部分の肉厚を刃のように薄くした薄刃アダプター（特注でご用意します）を用いると便利です。これらを取り付ける前に、予め《Tube》の♀ズリの口付近のグリースはティッシュで丁寧にふき取っておいて下さい。刃こぼれし易いので、使わないときはキャップ（U - 1062、1064）を被せて保護しておきます。



《 2 2 》 フラスコをシュレンクチューブ型反応器に早変わりさせるには

実験の途中で、大きな3つ口フラスコを《Tube》型の3つ口フラスコとして使いたい場面や、あるいは何らかの操作をしている最中にどうしてももう一つ《Cock》が欲しい場面が出てきます。その際、重宝するのがコック付きアダプター類（U - 1031 ~ 1034）です。

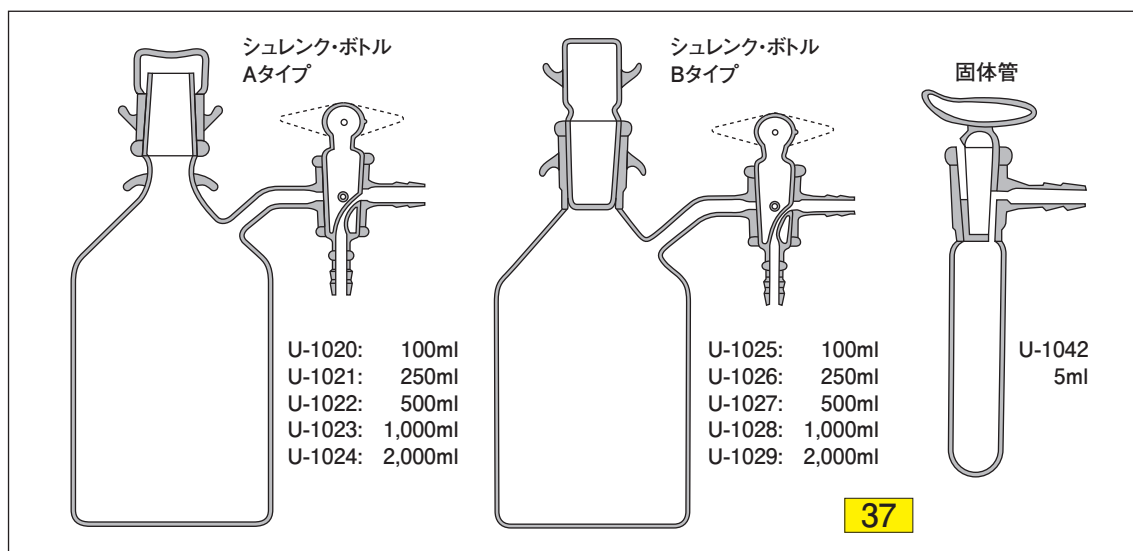
編集の都合により、前ページに図示しましたのでご参照下さい。⇒ **35B**

《 2 3 》 その都度蒸留するのが面倒な場合の溶媒容器

多くの研究室では、(例えばスギヤマゲン製の《溶媒無水精密蒸留装置》のような) 窒素気流下で還流・蒸留するための装置を常備し、一般的によく用いられる溶媒を厳密に作られていることでしょう。しかし、時々しか使わないものを含め**10～20**種類の溶媒について、そのつど還流・蒸留する訳にも行きません。また再結晶の際などに、普段あまり使わない溶媒が急に必要になる場面が出てきますが、脱気操作で済む程度の少量であればまだしも、その場になって還流・蒸留しては大きなタイムロスを生じてしまいます。

そうした場合、何種類もの溶媒類や水などがシュレンクボトル **37** に保存・常備されていれば、**09** で説明した溶媒や試薬の脱気に関する煩瑣な操作をカットでき、実験を**簡単・確実・迅速**に進行させられます。

《Tube》を扱うのと同様に厳密に操作すれば、シュレンクボトルに保存した溶媒はほとんど無期限に使えます。必要量を取って栓を閉じる際に空気を混入させないように、**07** で説明した「所定の操作」を徹底して行って下さい。



シュレンクボトルに保存した溶媒を何人かで共用するには、メンバー間の信頼が必要不可欠です。操作要領を省略しがちな、あるいは責任感の希薄なメンバー間での共用は絶対に避けるべきです。

U-1020～1024らのシュレンクボトルは、口を♂ズリにしてあり、キャップ側の♀ズリはこれより幾分短くしてあって、塗布したグリースがボトル内へ滲み出すのを極力排除するよう配慮されています。⇒ **06** U-1120～1124のように、グリースレスバルブが付けられたものもあります。シュレンクボトルは大きな平底のガラス容器であるため、真空引き時に破裂を考慮して、念のため、口を縛るひもの付いた布袋の中に入れてから真空引きすることをお勧めします。

《 2 4 》 固体の保存容器

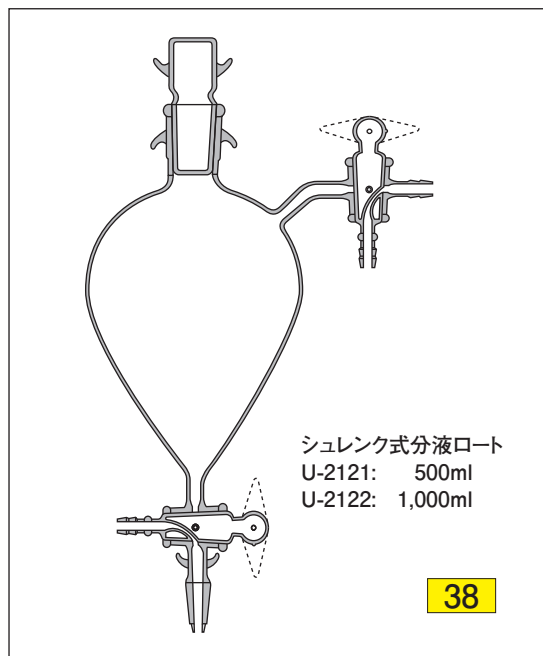
37 に図示した固体容器 (U-1042) は、酸素や湿気で分解するサンプルや試薬の保存容器です。栓を兼用するコックの回転のみで N_2 ガスの流れを切り替えられる単純構造で、場所も取らず簡便で安価です。

この容器から別の容器にスパチュラを挿入して移送する際、♀ズリにサンプルを付着させてしまった場合はティッシュで拭き取り、真空排気・窒素導入に関する「所定の操作」を徹底して行って容器内を完全に N_2 ガス置換して下さい。サンプルを保存する際は、栓を図の位置から 180 度回してしっかり締めて外気と遮断します。

こうして、 $Pd(PPh_3)_4$ 程度の化合物で結晶を大きく作っておけば、数年間の保存にも問題はありません。但し極めて厳密な管理を要する化合物には不向きです。厳密な管理を要する場合は U-1042 より《Cock》が付いている U-1015 の《Tube》を用いて下さい。

《 2 5 》 分液ロート

38 に示す分液ロートを使うのは大量の抽出や洗浄の場合に限られます。少量の抽出や洗浄の場合には、《Tube》やシュレンクフラスコの中に抽出溶媒や洗浄の水を加え、振るなり攪拌するなりしてから静置し、その後シリンジで抜き取るやり方の方が遙かに楽で、また厳密性にも問題はありません。



《 2 6 》 乾燥剤やカラムクロマトグラフィー用のシリカゲル等の処理

上記の抽出や洗浄の場合、どちらかの層は水層であることが多く、有機層が必要な場合には乾燥する必要があります。その場合の乾燥剤や、カラム用のシリカゲルやアルミナにも酸素が含まれているので、そのまま加えたのでは酸素が混入してしまいます。そのため、あらかじめ《Tube》型容器にシリカゲルやアルミナを入れ 100 ~ 150°C くらいの温度に加熱して数時間真空引きして脱酸素し (コールドトラップを忘れずに装備すること)、 N_2 ガスで戻してから用いる必要があります。その際水分も除去されてしまうため、カラムに用いるシリカゲルやアルミナは活性が非常に高くなる (吸着力が大きくなる) ので、脱酸素して冷めた後に、脱気した適当量の水を加えて活性を落とす必要があります。

(2018 Spring)



株式会社スギヤマゲン

〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目34番9号
TEL:03-3814-0285(代) FAX:03-3815-3045
<http://www.sugiyama-gen.co.jp>
e-mail:mail@sugiyama-gen.co.jp