

## 実験上での一般的な注意事項

- ・自分の手に負えない事態が発生したら**声を出し、周りに助けを求める**。無理をしない。
- ・火が出たら声を上げる。水をかけると事態が悪化する可能性が高いので、**消火器で対処**する。
- ・万が一、衣服に火がうつったら地面に転がって叩き消す。間違っても走り回らない。緊急シャワーは各階のトイレ前に設置してある。
- ・プラッツはできる限りきれいにしてから使う。ガラス器具を置きっぱなしで使うと割ってしまう可能性が高く、怪我もしやすい。
- ・アルコールを飲んだら実験しない。
- ・**新人は1人では絶対に実験しない**。
- ・ガラス器具を割ってしまったときは、あわてずに周りの人に手伝ってもらい、怪我をしないよう気をつける。
- ・ガラス器具は修理できることが多い。小さなヒビ程度なら、捨てる前に一度、ガラス器具係に修理可能か尋ねるように。
- ・共通のスペースにガラス器具、試薬などを放置しない。
- ・ヒートガン使用時は保護メガネをする。
- ・冷蔵試薬は基本的に室温に戻したうえで使用する。冷えたまま取り扱っていると、空気中の水分を取り込みやすく、試薬がすぐダメになってしまう。
- ・Overnightでrefluxするときは**クールエースもしくは水流ポンプ+バケツ**を使用し、水道から流しっぱなしにしない（漏水事故の防止のため）。なるべくならドラフト内で行うこと。
- ・真空にせずにはトラップを液体窒素につけて長時間放置すると液体酸素がたまり、危険。真空解除の際は液体窒素から外に出す。
- ・臭いのある化合物をエバポするときはドラフト内のエバポを使う。強酸やシアン系化合物をエバポするときも同様であり、それに加えて**KOH**トラップもしくは**次亜塩素酸トラップ**をつけること。
- ・ラボを無人にするときは、**熱源（ホットプレート、水浴、蒸留塔など）と水**をチェックし、鍵をする。5階はガスの元栓もチェック。
- ・キャピラリーを作る際は、火を扱うので周囲に可燃性の溶媒がないことを十分に確認する。また、保護メガネ着用を忘れない。
- ・ラボ内は走らない。
- ・共用の試薬、備品が無くなりそうだったら、自分で注文するか、担当の係に知らせる。備考欄に”4/5F Common Use”と書いて発注。

## ラボをきれいに保つために

- ・使ったものは元あった場所に戻す。
- ・共有スペースは自分のスペース以上に気を遣って使う。
- ・やむを得ずドラフトに物を置く際には必ず中身がわかるように記載し、置いた人の名前を明記する。
- ・ごみを放置しない。共用溶媒ポリは気づいた人が補充する。
- ・廃液をやらない学年は、毎週月曜日朝 10時からラボ内の掃き掃除をする。
- ・**古い有機金属試薬は購入した人が責任をもって廃棄する。共通分は最大2本までとし、100mLを超える量は原則として注文しないこと（自分で使いきれる場合を除く）**。必要以上の量を購入していることが判明した場合、余分な購入をした者を追跡し、廃棄担当に指定する。
- ・ラボから卒業していく人は、サンプルを引き継げる人がいない限り、手持ちの試薬（購入品含む）はすべて捨てていくようにする。使いかけのものは、場所だけ取って役に立つことがほとんどない。

## 実験手順・安全管理・危険試薬の取扱

**ブチルリチウム**：強塩基。使用時は必ず保護メガネを着用する。危険度は  $n\text{BuLi} < {}^{\text{sec}}\text{BuLi} < {}^t\text{BuLi}$ 。とくに  ${}^t\text{BuLi}$  は空気中で簡単に火が出るので、使用前に簡易消火器を手元に用意する。試薬をつぶす際には、ヘキサンで薄めて  $-78^\circ\text{C}$  で酢酸エチルを滴下する。

**Grignard 試薬**：冷凍庫から出したばかりの市販溶液は沈殿していることが多く、そのままだと正確な濃度で用いる事が出来ない。必ずアルゴンバルーンをつけて超音波をかけるなどして、溶解させてから使う。自前で調製する場合は暴走に注意。

**金属ヒドリド (LAH、NaH、 $\text{CaH}_2$  など)**：水やメタノールのようなプロトン性溶媒と反応して水素を発生する。使用時は十分注意し、ドラフトで行う。特に LAH は反応性が高く、頻繁に発火事故を起こすので、クエンチ時や試薬添加時には十分に注意して行う。NaH はミネラルオイルフリーにすると簡単に発火するので使用注意。LAH や DIBAL はワークアップ方法がやや特殊なので、使用経験のある人に尋ねるのがベター。

**Swern 酸化**：爆発性の中間体が系中でできる。論文どおりに低温をしっかりと守れば大丈夫。ただし、反応終了後に悪臭物質ジメチルスルフィドが発生するので、必ずドラフトで行う。

**オスミウム酸化**：オスミウムは揮発性がある有毒化合物なので、必ずドラフトで取り扱う。廃液は他のものと混ぜてはいけない。

**IBX、デス・マーチン試薬(DMP)**：酸化剤。衝撃もしくは高温で爆発を起こす可能性がある。大量スケールは防爆板を利用し、ドラフトで行う。金属のスパークは使わず、プラスチック製のものをを用いる。

**DEAD 系、ジアゾ系化合物**：爆発の可能性有。ドラフトで行い、スケールによっては防爆板を用いる。

**アジド系化合物**：爆発の可能性有。ドラフトで行い、スケールによっては防爆板を用いる。アジド置換の反応溶媒にジクロロメタンを用いると、爆発性の高いジアジドメタンが発生するため、決して使ってはいけない。金属のスパークは使わず、プラスチック製のものをを用いる。

**過酸(mCPBA など)**：爆発性。乾固させると危ないので、ポンプアップなどは行わない。固体の場合は金属のスパークは使わず、プラスチック製のものをを用いる。後処理にはチオ硫酸ナトリウム水溶液などの還元剤を用い、過酸が残らないように注意する。特に大量合成のあとには残存過酸が無いかを念入りにチェックするよう心がける。過酸を検出できる試験紙(ヨウ素系試験紙)もあるので活用したい。

**HF**：ガラスを溶かしてしまうのでプラスチック製の容器およびシリンジを用いる。強い腐食性であるため、使用時には手袋、保護メガネは必須。HF 等価体は多くの場合猛毒である(体内でフッ化カルシウムを形成する)。大量に手につくと生命にまで危険が及ぶ。取り扱いにはくれぐれも注意すること。廃液はフッ素廃液(緑色ポリタンク)に捨てる。

**スルフィド・アミン・リン・スズ・セレン類**：悪臭を放つため、ドラフトで使う。また、S はパラジウムの触媒毒になるため、硫黄反応を行ったバルーンは使わないなど、気をつける。スズは強い慢性毒なので、取り扱いには注意すること。猛毒の硫化水素が発生する可能性のある時は特に注意する。硫化水素は試験紙で検出可能。セレンは毒物。リンは緑色ポリタンクに廃棄。使用後の悪臭ガラス器具は希釈次亜塩素酸水溶液 (Bleach) に浸しておく臭いが取れる。

**水銀類**：ジアルキル水銀は猛毒であるため、使用は控える。水銀系化合物は廃液が別(黄色ポリタンク)になるので注意すること。

**シアン系化合物**：強毒性。必ずドラフトで行う。大量使用時はシアン検出器を用いながら行う。反応終了後、シアンを含む廃液は次亜塩素酸で処理する。

**臭素**：防護手袋・メガネをして気を付けて取り扱う。手などに大量に付着させてしまった場合は、すぐに病院に行く。

**パラジウムカーボン**：使用后乾燥させすぎると火が出る。ひっぱりすぎないこと。また水素雰囲気下で使用中にパラジウムカーボンを追加すると確実に火が出るため、絶対に行わないこと。試薬を追加したときは一度水素をアルゴンに置換してから行う。

**ラネーニッケル**：活性の高いものはほぼ確実に発火する。ワークアップの時はなるべく乾燥させないで行う。フラスコの底に強力な磁石をあてがうとくっつく性質は上手く使いたい。最後は塩酸で潰す。

**ナトリウム**：水と激しく反応して発火するので、水源から離れたところで扱う。ナトリウム専用ナイフはオープンなどに入れてよく乾燥したものを用いる。古くなったナトリウム・THF 蒸留塔の廃棄物はエタノールに少しずつ加えて潰す（水・メタノールは反応性が高すぎて危険）。

**THF 蒸留塔**：使用前に系がオープンになっていることを確かめる。最後の使用者は必ずオイルバスを切り、リフラックスが終わったことを確認する。青色がなくなった場合は、ナトリウムとベンゾフェノン を適量加えて再び還流させる。それでもだめなら、作り直す。THF の古い瓶は過酸化物を生じて危なくなっている可能性があるため、出来る限り新しいものを買ったら数カ月のうちに使い切る。

**オゾン酸化**：中間体や副生成物として爆発性のあるものが多くできてくる。大量で行うことは避ける。

**金属の過塩素酸塩**：高い爆発性がある。大量スケールの使用は避ける。

**アルキル化剤**(MeI、MOMCl、ジメチル硫酸など)、**Michael アクセプター**(MVK、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなど)：生体分子の求核性部位(S や N など)と反応して高毒性を示す化合物なので、特に低沸点・揮発性のものは取り扱いには注意すること。

**ベンジルブロマイド、アリルブロマイド**：催涙性化合物なのでドラフトで取り扱う。ワークアップの時につぶしきれてないと辛い思いをするので注意する。炭酸カリウム-メタノールを加えて攪拌すると速やかに潰れてくれる（塩基性水溶液を加えるだけでは混ざりにくいのでなかなか潰れない）。

**ベンゼン**：発がん性物質。溶媒として使う場合・エバポで飛ばすときは取り扱いに気をつける。

**四塩化炭素**：毒性が強いので最近市販されなくなりつつある。使うときは直接触れないようにすること。

**ヘキサン**：そこまで強毒ではないが、神経毒性があることは留意しておく。

**DMF**：そこまで強毒ではないが、催奇形性があることは留意しておく。

**HMPA**：毒性化合物。

**ジエチルエーテル**：極めて引火性・発火性が高い低沸点溶媒。火の近くでは絶対に使わない。大量に使う前は換気のよいところを選び、バーナーを使っている人が周りにいないかどうか入念に確かめること。また酸化されて爆発性を示すため、通常の廃液には出せない。桶にためてドラフトで蒸発させる。

**水素**：引火によって爆発を引き起こすので使用時には十分気をつけ、ドラフトで行う。風船を膨らませる際に捨てる水素も、ドラフトに吸わせる。レギュレータが他のものと違うので注意。

**ガスボンベ全般**：高压にガスが充填されているため非常に危険。扱う際は保護メガネを忘れずに着用し、ボンベは必ず固定可能な場所に置く。倒れたときヘッド部が折れないように、ボンベ用ヘルメットを予め付けて、カートを使って運ぶ。長距離転がして運ぶようなことはしない。ヘルメットを外して使うときは、倒れないようかならずチェーンで固定する。

**シリカゲル**：粉塵を吸い込むと有害。必ずマスクをして扱う。また、舞い上がらないように注意し、袋詰め作業はドラフト内で行う。

**クロム系化合物**：有毒。とくに六価のクロムは毒性が強いので、注意して扱う。

**液体窒素**：超低温なので、体にかからないように注意する。とくに目に入ると失明の恐れがあるので、保護メガネをかけること。エレベーターで運搬時には漏洩によって窒息の危険が伴う。

**一酸化炭素**：猛毒ガスなので必ずドラフト内で扱う。レギュレータが他と違うので注意。

### 特殊な処理が必要な廃液・廃棄物

**シアン**：水溶液は次亜塩素酸水溶液で処理する。シアンがつぶれたら、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤で次亜塩素酸をつぶし、廃液へ。

**オスミウム**：チオ硫酸ナトリウム水溶液で処理後、漏えいの危険がない容器に保存する。

**タリウム・ベリリウム**：現状処理方法が確立されて無いため、環境安全センターでは引きとって欲しくない。猛毒でもあるので使わないようにしたい。

**パラジウムカーボン・ラネーニッケルなど**：乾燥させないように湿らせ、漏えいの恐れがない容器に保存する。廃棄に当たっては事前登録が必要。

**水銀**：水銀金属そのものは年に数回収があるので、中身が分かるよう、ラベルをしたうえで保存しておく。水銀系廃液は専用の黄色廃液ポリがあるのでそこに捨てる。通常のポリや流しには絶対に捨てない。

**フッ素・リン**：緑色の廃液ポリに捨てる。HMPA や TBAF などを大量に使った場合は留意する。

**強酸・強塩基水溶液**：廃液として捨てる前に必ず中和しておく。安価な塩酸 or 水酸化ナトリウム水溶液である程度まで中和し、その後はクエン酸 or 炭酸水素ナトリウムなどの弱酸・弱塩基で中性に導くとよい。発熱に注意。

**過酸・次亜塩素酸・臭素・ヨウ素**：廃棄前にチオ硫酸ナトリウムで必ず潰しておく。

## How to Store Organometallic Reagents

1. Seal with Teflon tape followed by parafilm.



2. Cap the bottle followed by wind parafilm around it.



3. If it has outside can, substitute inside with Ar, then seal with vinyl tape.



4. If you made syringe holes, just repeat 1~3 to seal them again.

**Those who cannot follow this procedure are not allowed to use !**

This is our standard way to keep the reagent as long as possible.

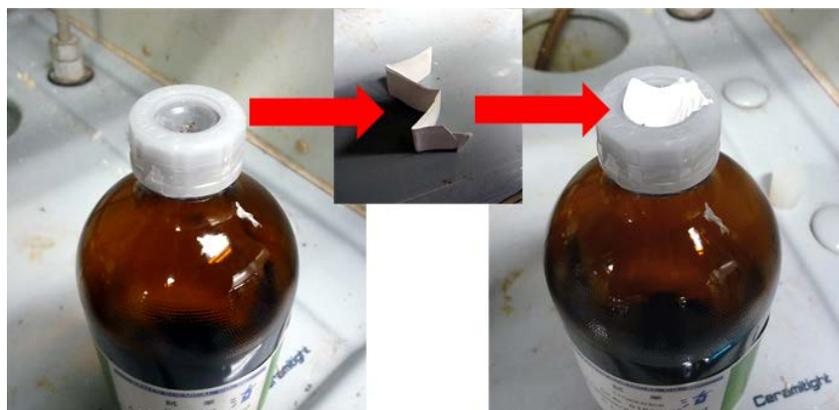
**DON'T syringe the reagent before warming up to room temperature.**

Cold reagents easily absorb air/moisture and will be dead.

## How to Store Anhydrous Solvent Bottle

---

1. Put folded Teflon tape on the top of cap (to cover syringe holes).



2. Seal with Teflon tape followed by wind parafilm around it.



3. Cap with rubber septum followed by seal with parafilm.
4. When you use, remove only rubber septum, put Ar balloon, then syringe.



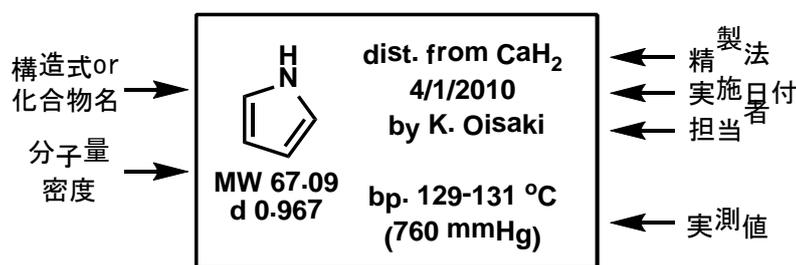
5. If you made syringe holes, just repeat 2~3 to seal them again.

**Those who cannot follow this procedure are not allowed to use !**

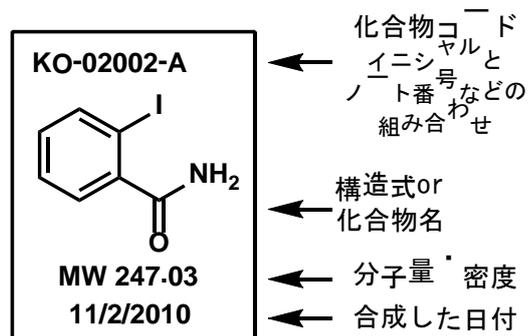
This is our standard way to keep the reagent as long as possible.

## 試薬ラベルの書き方：例

蒸留・昇華などで精製した場合



自分で合成した化合物の場合



誰がいつ作ったものか分かるように、  
イニシャルと日付は必ず入れる

## シリンジの扱い

- ・ ニードル、シリンジは疑似感染物質なので、分別して指定された場所に捨てる。不燃ごみと混ぜてはいけない。
- ・ ガスタイト型ガラス製シリンジはオープンで乾燥させてはいけない。膨張して目盛りが狂う。必ず真空引きで乾燥させる。針は高温乾燥 OK だが、危なくないように。
- ・ 精度を必要とする実験の場合は、重量で量り取る。
- ・ 針部分の dead volume (>50 μL) に注意。基本的に dead volume は全て満たして試薬を量り取る。
- ・ 一定量の液体を移しとるときは 3.5mL-0.0mL というふうにはなく、4.0mL-0.5mL というように使う。
- ・ TfOH などの強酸はプラ製の disposable syringe を溶解してしまうので、かならずガラス製シリンジで量り取る。逆にフッ化水素酸はガラスを溶解してしまうことに留意する。

## 論文執筆に必要な化合物データ

**<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR/多核 NMR**：化学シフトは小数点以下第 2 位まで記載。カップリング定数(*J*値)は小数点以下一桁。対応する水素数も書く。JACS では生チャートの提出が必須。

**IR**：整数値。官能基が帰属できるものを主に集める。broad(br), very strong(vs), strong(s), middle(m), weak(w), shoulder (sh) も書く。

**低分解能質量分析 LRMS**：整数値。Calcd MS も書く。フラグメントピークもあれば。

**高分解能質量分析 HRMS**：小数点以下第 4 位。ACS 規定は±5ppm。Calcd MS も書く

**元素分析**：ACS 規定は±0.4%。HRMS があれば不要。計算値+測定値

**HPLC**：保持時間および 条件（カラム、溶媒系、温度、測定波長）

**融点**：固体試料のみ

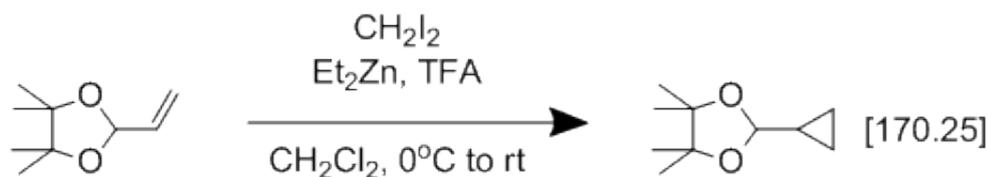
**旋光度**：光学活性化合物のみ

**X線 CIF ファイル**：checkCIF(<http://journals.iucr.org/services/cif/checkcif.html>)で A・B エラーがなく  
なるまで refine すること

# 実験ノートへの書き方：例

2/28/2011

ref) Shi, Y. et al. *TL* **1998**, 39, 8621.



① SM [156.22, d 0.926]	1.68 mL	10 mmol	1 eq
② $\text{CH}_2\text{I}_2$ [267.84, d 3.325]	1.61 mL	20 mmol	2 eq
③ $\text{Et}_2\text{Zn}$ [1.09 N in hex]	18.3 mL	20 mmol	2 eq
④ TFA [114.02, d 1.535]	1.48 mL	20 mmol	2 eq
⑤ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40 mL	0.25 M to ①	

flame-dried 200 mL flask, Ar balloon

[20 min]  
hex/AcOEt = 6/1, AdPMA

③ in ⑤  
0 °C

21:40 ④, dropwise carefully *precipitation formed*  
*stirring inhibited*  
0 °C, 20 min

22:05 ② *precipitate dissolved*  
0 °C, 20 min

22:20 ①  
rt *clear soln.*

22:40 satd.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aq.  
e/w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (x3), w/w  $\text{H}_2\text{O}$ , brine  
d/o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

filt, evap

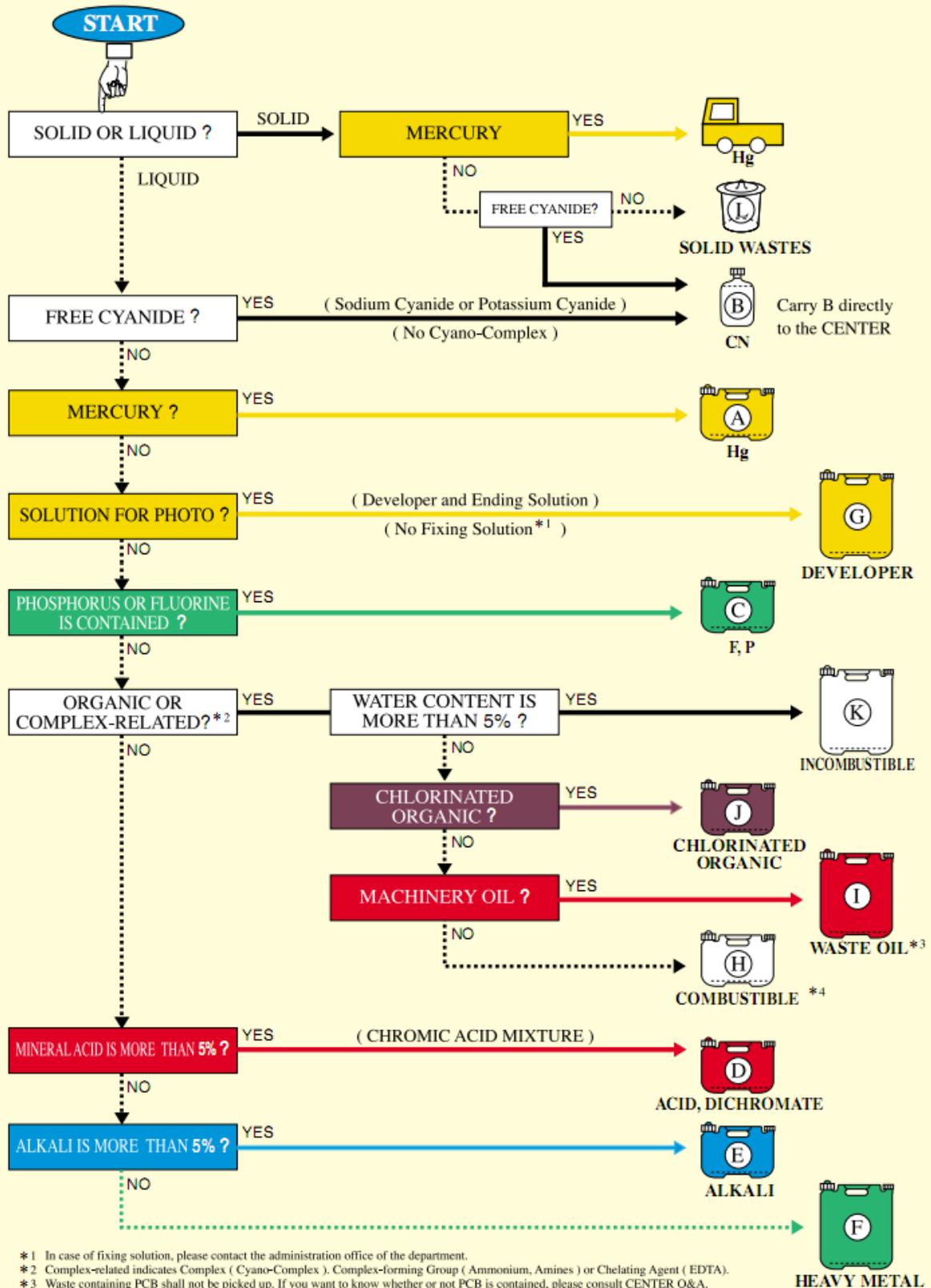
column  $\text{SiO}_2$  (10 g)  
pentane/ether = 7/1

colorless oil  
1.46 g (y. 85%)  
 $^1\text{H}$  NMR, xx-xx  
 $^{13}\text{C}$  NMR, xx-xx  
ESI-MS, xx-xx

rxn  
x  
SM

※赤字は実験状況に応じ追記した箇所  
※再現性が取れるように情報を書く  
※実験ノートは研究室の財産。  
他人が見る事を想定して書いておく。  
※外国人研究者も見つため、  
なるべく英語で書くように。

ENVIROMENTAL SCIENCE CENTER, THE UNIVERSITY OF TOKYO  
**HOW TO SORT LAB WASTES**



\*1 In case of fixing solution, please contact the administration office of the department.  
 \*2 Complex-related indicates Complex ( Cyano-Complex ), Complex-forming Group ( Ammonium, Amines ) or Chelating Agent ( EDTA ).  
 \*3 Waste containing PCB shall not be picked up. If you want to know whether or not PCB is contained, please consult CENTER Q&A.  
 \*4 In case of waste solvent containing Peroxides or Explosive chemicals, please consult CENTER Q&A.

For further information, please consult CENTER Q&A. (<http://www.esc.u-tokyo.ac.jp/>)

