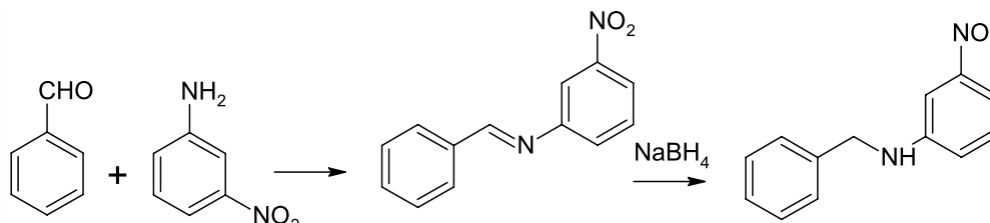


授業でできる有機化学実験！カルボニル化合物の反応を学ぼう 解説

【実験】

次のルートで N-ベンジル-3-ニトロアニリンを合成する。



【実験手順】

25mL の三角フラスコ中,1.1g の *m*-ニトロアニリンを 10mL のエタノールに溶かす。その混合物に 1.5mL のベンズアルデヒドを加え,ときどき振り混ぜる。20分後,フラスコを氷水の浴に浸す。

- ① 冷やすと固体が沈殿するのを確かめ,② 沈殿をガラスフィルターで集める。③ フラスコ内に残った固体をフィルター上に流しこむときは,ろ液を使うとよい。生成物はアルコールに少し溶けるため,フィルター上の固体をアルコールで洗わない。④ 吸引して固体を集め,乾燥させる。
- ⑤ 薄層クロマトグラフィー(TLC)用に,少量の試料をとり分ける。残った固体は 100mL の三角フラスコに入れ,20mL のエタノールで溶かす。ゆっくり振り混ぜながら,0.5g の NaBH₄ を少しずつ溶液に加える。さらに 15 分間フラスコを振り混ぜ続けたあと,⑥ 内容物を 50mL の氷水に注ぎこむ。沈殿をガラスフィルターで集め,冷水で洗う。⑦ 生成物を風乾して秤量する。

【問題】

問1. 出発物質,中間生成物,最終生成物の TLC 展開特性を比較せよ。

- ⑧ヘキサン/酢酸エチル-4:1(体積比)で展開し,シリカプレート上の薄層クロマトグラムを作成せよ。

問2. スポットを可視化するための方法を述べよ。

問3. 中間生成物と最終生成物の純度について考察せよ

[解説]

問 1. 発物質,中間生成物,最終生成物の TLC 展開特性を比較せよ

順相(表面が親水性)のシリカゲル薄層板を使うとして,物質の極性と動きやすさを考える。ふつうの展開溶媒を使う場合,順相クロマトでは極性の大きい分子ほど動きにくく, R_f 値(注目物質の移動距離÷溶媒の移動距離。0~1 の数値)は小さい。したがって R_f 値は次の序列になる。

ベンズアルデヒド>中間生成物>最終生成物>出発物質のアミン

問 2. スポットを可視化するための方法を述べよ

いちばん簡便な可視化法では,蛍光剤入りの TLC 板に紫外線(254nm)を当てる。有機物のある位置だけが光らないのでスポットを確認でき,ほとんどの有機物の検出に使える。第二に,ヨウ素を使うスポットの褐色化がある。容積 30mL ほどの容器に数かけらのヨウ素を入れ,TLC 板も入れて何分か待てば有機物が褐色になり,スポットを確認できる。着色プレートを外にとり出すと数分で色が消えるし,紫外線法より感度も低いため,すばやく記録しよう。

問 3. 中間生成物と最終生成物の純度について考察せよ

スポットの濃さから純度を考察する。TLC はたいへん敏感だから,不純物の量は目視でも見当がつく。本実験は重要な技術をずいぶん含む。問題文中に下線をつけた①~⑧ の補足説明をしておこう。

①「冷やすと固体が沈殿する」

沈殿ができないときは,ガラス棒でビーカーの内壁をこすってみる。ガラスの細かいかけらが核になって結晶化が進む。焼き丸めのやや甘いガラス棒と,ブラシ傷のあるビーカーを使うとよい。それでも結晶が出てこなければ,核になりそうな無機物のかけらを入れる。目的物質の種結晶を入れれば結晶化するが,それは最後の手段となる(本番では減点対象か?)。

②「沈殿をガラスフィルターで集める」

ガラスフィルターではなく「ブフナー漏斗+ろ紙」を使う場合は,いくつか注意が必要になる。まず,ろ紙のサイズ(漏斗いっぱいにならない。必要ならカット)と,ろ紙の裏表(滑らかな表と着日層を接触させる)に注意。吸引ろ過の前にはろ紙を溶媒で湿らせる。吸引口にゴム管が入りにくいなら,ゴム管に水を 1 滴つけて押しこむ。固体はなるべく中央に集め,底が平らなサンプル管などで押しつぶし,結晶のすき間にある液体を押し出す。

③「フラスコ内に残った固体をフィルター上に流しこむときは,ろ液を使うとよい。生成物はアルコールに少し溶けるため,フィルター上の固体をアルコールで洗わない」

ろ液(母液)で洗うのは,有機化学実験の常識的操作となる。溶媒そのもので洗うと,せっかくの生成物が溶け,収率が激減してしまう。母液は生成物の飽和溶液だから,結晶を溶かす心配はない。フラスコの底に残った結晶を洗い流すのにも母液を使う。ただし,粘性の高い濃厚溶

液になり、べとべととして扱いにくいこともあるため、操作に手間どり、溶媒が蒸発して固体が析出し、フィルターやろ紙の目を詰めたり、精製した結晶を汚したりしやすい。見た目は簡単な操作だが、練習して勘どころを押さえよう。

④「吸引して固体を集め、乾燥させる」

ブフナー漏斗を使う吸引ろ過は基本操作のひとつ。アスピレーターの使用かたのちがい(水道水か循環ポンプ型か)、減圧から常圧への戻しなどに注意。水道の場合は最大の水量にする。吸引を終えるとき、水流はそのまま弱めずにゴム管を吸引口から引き抜く。ろ紙の中央に固体が集まっていれば、まず液体を押し出して、ろ紙の端をスパーテルで少し剥がしたあとピンセットで剥がし、ろ紙ごと紙の上かシャーレ(ペトリ皿)に移す(空容器の重さは必ず測っておく)。集めた固体が漏斗の壁まで詰まるほど大量なら、スパーテルの平らな側を壁と固体の間に何度も差しこんで一周させ、紙や容器に移す。ろ紙から集めた固体は、スパーテルなどでこそぎ落とさない(こそぎ落とすと、ろ紙の繊維が混ざってしまう)。ろ紙は注意深く剥がす。真空乾燥器や真空デシケーターが利用できなければ風乾(空気中に放置しておいて自然乾燥)させる。乾燥処理の前には、集めた固体を紙(ろ紙程度に吸水性のもの)で挟み、上から押しつけて液体をできるだけ除く。ろ過した固体を移す作業は、ろ紙やガラスフィルターより面積がずっと大きい紙の上で行う(こぼれたときに処理しやすい)。容器や風袋(ろ紙、薬包紙)の秤量は、最初と最後だけでなく操作の切れ日でも行う(量の変化などに気づいてすぐ対応できる)。

⑤「薄層クロマトグラフィー(TLC)用に、少量の試料をとり分ける」

TLC 板はガラスのものがよい。長さ 5cm、幅 1~1.5cm ほどで十分。展開容器にはジャムのびんなどが使える。底に滑り止め用のろ紙を敷き、壁の内側にろ紙の短冊を貼って蒸発を促す。TLC 枚には、あらかじめ始点と終点の線を鉛筆で軽く引いておく。試料は呈色用反応皿などで溶液にし、先端を平らに切ったキャピラリーで吸い上げ、TLC 板の始点上に 1.5~2mm 間隔でスポットする。スポットは 1 回にとどめる(何度も打つと、展開後にスポットが重なり合って面倒)。展開の前、スポットがきれいにできていることを UV 検出器で確かめる。

⑥「内容物を氷水に注ぎこむ」

氷を浮かべた水をかき混ぜながら、そこに少しずつ注ぐ。一気に入れると、不純物を含んだまま固まってしまう。

⑦「生成物を風乾する」

風乾については上に述べた。秤量までは、ろ紙がついたままでもよい。乾燥前の重量も必ず量っておく。

⑧「薄層クロマトグラムを作成せよ」

クロマトグラフィーは標準物質を使う比較分析だから、必ず複数の試料を同時に展開する

以上