

## 化学系実習テキスト（実験 2）

### 実験 2：Grignard 反応によるトリフェニルメタノールの合成

目的：有機金属化合物の取り扱いならびに禁水条件下での反応操作を習得する

#### 実験スケジュール

- 1 日目 Grignard 反応剤の調製および安息香酸エステルへの付加反応
- 2 日目 反応の後処理（分液、濃縮）および再結晶による精製
- 3 日目 生成物の機器分析（ $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  NMR, 融点, GC-MS）

参考教材            スミス有機化学上  
                         有機化学のためのスペクトル解析法 第2版 化学同人  
                         イラストで見る化学実験の基礎知識 第3版 丸善

分液操作等については、実習では詳細な説明しないので、実習に入る前までに下記動画を視聴しておくこと。

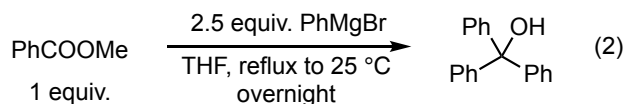
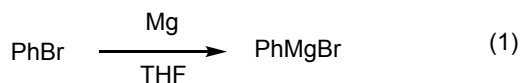
分液操作

ひだ折りろ紙の作り方 & 硫酸マグネシウムによる乾燥



## 化学系実習テキスト（実験 2）

### ● 反応式



必要な薬品、溶媒の量

薬品名	分子量	必要量	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	モル数 (mmol)	当量 (equiv)
安息香酸メチル		mL			1.0
ブロモベンゼン		mL			2.5
削状マグネシウム		g			2.5
テトラヒドロフラン (THF)		mL			

\*予習で空欄部を埋めておくこと。また薬品の性質・物性なども調べておくこと。調べた文献、本の引用情報も記録しておく。安息香酸メチルを 5.00 g 使用する。分子量は有効数字 4 桁、その他は有効数字 3 桁で計算すること。

### ● 実験手順

【事前準備】ジムロート冷却器（写真 1）、平衡型滴下ロート（写真 2）、拡大管（写真 3）のスリ（オス）に薄くワセリンを塗っておく。

【Grignard 反応剤の調製（式 1）】三ツロ丸底フラスコにオーバル回転子（攪拌子）を入れ、セプタム、ジムロート冷却器、拡大管、縮小管、塩化カルシウム管、平衡型滴下ロートを取り付けて、反応器を組み立て、スタンドに耐熱クランプで固定する（写真 4）。この反応器に削状マグネシウム 2.5 当量、100 mL のシリンジで THF 30 mL を加える。これを室温で数分間、マグネチックスターラーで攪拌する。またジムロート冷却器にホースを取り付け、結束バンドで外れないことを確認してから、ジムロート冷却器に水を流す（写真 4）。次に滴下ロートのコックが閉じていることを確認して、10 mL シリンジ（注射器）<sup>1</sup>でブロモベンゼン 2.5 当量と THF 20 mL を滴下ロートに入れる<sup>2,3</sup>。滴下ロートのコックを少し開き、ブロモベンゼン/THF 溶液を 5 mL 程度、ゆっくり滴下して、溶液を沸騰させる<sup>4</sup>。反応の開始が確認できたら、反応溶液の沸騰が穏やかに持続する程度に残りのブロモベンゼン/THF 溶液を少しずつ滴下する。滴下終了後、反応液の発熱が収まるまで攪拌を続ける。

<sup>1</sup> 目盛りの 1/10 まで読むこと。

<sup>2</sup> 反応が暴走する可能性があるため、氷浴（キューブアイス+水）を用意しておくこと。

<sup>3</sup> 滴下ロートの側管（細い管）にブロモベンゼンや THF が入らないように注意すること。

<sup>4</sup> 溶液が沸騰しない場合は、ドライヤーで加熱すること。

## 化学系実習テキスト（実験 2）

【安息香酸エステルへの求核付加反応（式 2）】先ほど調製した Grignard 反応剤の入った三つ口丸底フラスコを氷浴で冷やしながらマグネチックスターラーで 10 分間攪拌する。5 mL シリンジで安息香酸メチル 1 当量と THF 5 mL を滴下ロートに入れて、溶液とし、Grignard 反応剤の THF 溶液へ少しずつ滴下する。滴下終了後、もう一度、THF 5 mL を滴下ロートに入れ、滴下ロート側面に残った安息香酸メチルを残らず滴下する。ジムロート冷却器に冷却水が流れていることをフローモニターで確認して 1 時間程加熱<sup>5</sup>環流する。還流を終えたら、一晚室温で攪拌する。

【後処理 & 分液操作】200 mL 三角フラスコ（A）に底面が覆われる程度のクラッシュアイスを入れ、そこに 1 mol/L 硫酸 50 mL を加える。これにスラリー状になった反応生成物をゆっくりと注ぎ入れて、手で三角フラスコ A を振りながら内容物を攪拌しマグネシウム塩を分解する<sup>6</sup>。この三角フラスコ A の溶液を 200 mL 分液ロートに移し、三角フラスコ A を酢酸エチル（3 mL×3 回）で洗い、これを分液ロートに入れる。分液ロートをよく振り、静置すると二層に分かれる。水層（下層）を三角フラスコ A に戻し、有機層（上層）を 200 mL 三角フラスコ B に移す（最小量の酢酸エチルで何回か洗浄して分液ロート内に生成物が残らないようにする）。三角フラスコ A に入った水層を分液ロートに戻し、さらに酢酸エチル 20 mL<sup>7</sup>を用いて抽出する。水層は三角フラスコ A に入れ、有機層は分液ロート内に残しておく。ここにフラスコ B の有機層を入れ、合わさった有機層をまとめて、1 mol/L の硫酸 20 mL で洗浄し、分離した後、残った有機層に 5%炭酸水素ナトリウム水溶液 30 mL、さらに飽和食塩水 30 mL で洗浄する。有機層を三角フラスコ B に移し、無水硫酸ナトリウムを適量（粉が溶液中で舞う程度）加えて乾燥する。ひだ折りろ紙で濾過して無水硫酸マグネシウムを除いて、ろ液を 200 mL 広口ナスフラスコに集める。この時点で TLC 分析<sup>8</sup>を行う。これをロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、固体が得られる。得られた粗生成物は、熱メタノールで再結晶<sup>9</sup>を行い、吸引ろ過により生成物を得る<sup>10</sup>。生成物は 80 °C のビーズバス<sup>11</sup>で加熱しながら真空乾燥させる。後日、生成物の収量・収率を計算し、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR、GC-MS、融点測定による機器分析により生成物を同定する。

<sup>5</sup> ホットスターラーの加熱ダイヤルは最大限回す。

<sup>6</sup> 三つ口フラスコ内に残渣が残っている場合は、三角フラスコ A の溶液を再び三つ口フラスコに入れて、残渣を全て溶かして、分液ロートに移す。

<sup>7</sup> メスシリンダーでは量らないこと。駒込ピペットの目盛りでおよそ 20 mL 使用する。

<sup>8</sup> 原料、反応系の三点打ち。展開溶媒はヘキサン/酢酸エチル=5:1 (v/v)

<sup>9</sup> フラスコにジムロート冷却（水流なし）を付け、ビーズバス加熱する（ホットスターラーの加熱ダイヤルは最大限回す）。煮沸しながら少しずつ固体が溶けるまでメタノールを加える。

<sup>10</sup> 洗い込みに使用するメタノールは 125 mL の三角フラスコに入れ、氷で冷やしておくこと。

<sup>11</sup> 温度計で温度を測ること。

化学系実習テキスト（実験 2）

写真 1

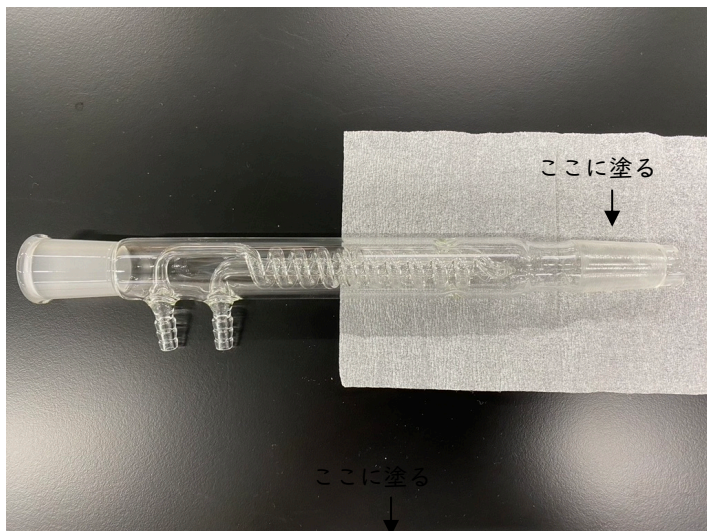


写真 2

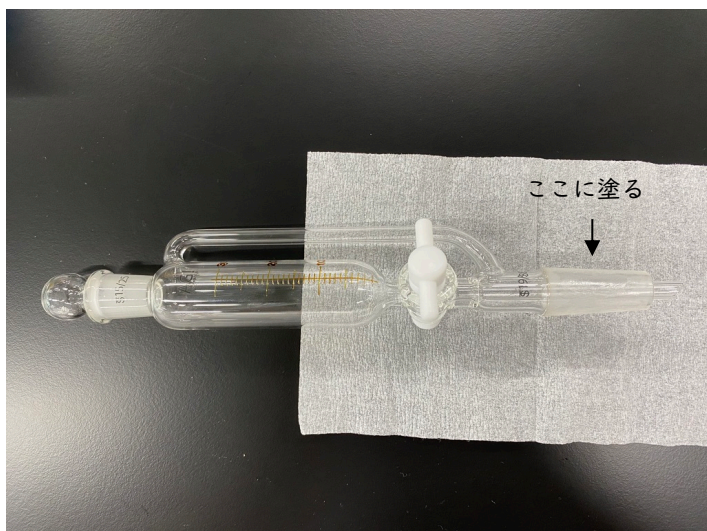


写真 3

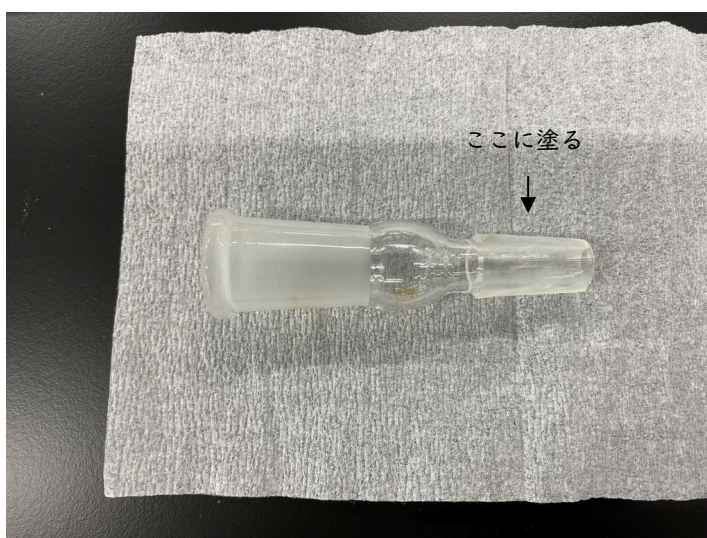
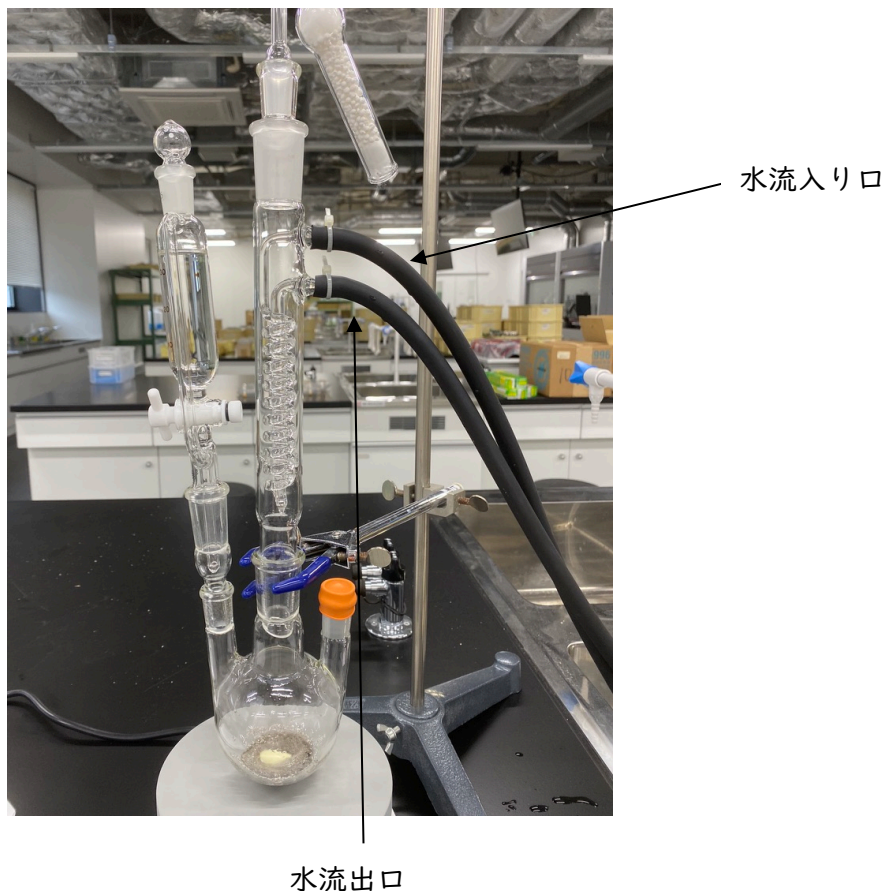


写真 4



#### レポート課題

1. 式 1, 2 の反応機構\*を ChemDraw で描画し、反応の各ステップを文章で説明せよ。
2. トリフェニルメタノールの合成において、Grignard 反応剤の他にどのような有機金属化合物を用いることができるか。その反応剤を ChemDraw で描画し、文章で説明せよ。
3. トリフェニルメタノールを他の方法で合成するにはどうすれば良いか。ChemDraw で描画し、文章で説明せよ。
4. 生成物の純度を確認するためには、 $^1\text{H NMR}$  の他にどのような分析をすればよいか。その具体的な方法を文章で説明せよ。

\*反応機構とは、電子の移動を矢印で示すことである。

## 化学系実習テキスト（実験 2）

### ChemDraw について

ChemDraw は化学構造式描画ソフトです。2号館 2312 コンピュータ自習室にソフトがインストールしてあるので、ここのパソコンを使って作図して下さい（ソフトウェアの個別配布は行いません）。文章作成ソフトで作成したレポート本文にコピー&ペーストで化学構造式を貼り付けて下さい。うまく行かない場合は、画像 (jpeg や png 形式) や PDF に変換して貼り付けて下さい。

ChemDraw の使い方については下記の動画を参照すること。

