

問題P6 酸性、塩基性および中性有機化合物の分離

この課題では、有機層中の成分を確認しながら抽出操作を行い、4種類までの有機物の混合溶液を分離する実験を通じて、分離に関する化学の基礎を理解する。有機化学の研究において、反応溶液を水で後処理した後、抽出によって有機物を単離する操作は日常茶飯事といえる。抽出操作は、混合溶液に含まれる有機物の1種をイオン化した状態にすることができる場合、特に有用である。多くの場合、イオン化した化合物は水に溶けやすく、水層に抽出可能となる。一方、非イオン性の化合物は有機層に残る。すると、水層と有機層を分離することで、混合物を分離することができる。 pK_a は化合物の酸性度の指標となる。酸塩基反応がどれだけ進行するかは、塩基に対する酸の酸性度と、共役塩基に対する共役酸の酸性度の大小により決まる。

使用する薬品

- 次のうち3-4種類の化合物を含む未知固体試料 750 mg: 安息香酸、4-ニトロアニリン、2-ナフトール、ナフタレン
- クロロホルム 20 cm³
- 20%塩酸(w/w) 42 cm³
- 10%炭酸水素ナトリウム水溶液(w/w) 24 cm³
- 10%水酸化ナトリウム水溶液(w/w) 24 cm³
- 20%水酸化カリウム水溶液(w/w) 30 cm³
- 硫酸ナトリウム無水物 薬さじ2杯分
- ヘキサン/酢酸エチル3:1混合溶媒(TLC展開溶媒) 5 cm³

物質	名称	状態	GHS 危険有害性コード
C ₇ H ₆ O ₂	安息香酸	固体	H315, H318, H372
C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	4-ニトロアニリン	固体	H301, H311, H331, H373, H412
C ₁₀ H ₈ O	2-ナフトール	固体	H302, H332, H400
C ₁₀ H ₈	ナフタレン	固体	H228, H302, H351, H410
CHCl ₃	クロロホルム	液体	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
HCl	塩酸	水溶液	H290, H314, H335
NaHCO ₃	炭酸水素ナトリウム	水溶液	H319
NaOH	水酸化ナトリウム	水溶液	H290, H314
KOH	水酸化カリウム	水溶液	H290, H302, H314, H315, H319
C ₄ H ₈ O ₂	酢酸エチル	液体	H225, H319, H336
C ₆ H ₁₄	ヘキサン (異性体混合物)	液体	H225, H304, H315, H336, H411
Na ₂ SO ₄	硫酸ナトリウム	固体	危険有害性なし

器具・装置

- スタンドとクランプ・カットリング
- マグネティックホットスターラーとPTFEコートスターラーバー
- ロータリーエバポレーター
- アスピレーターもしくはダイヤフラムポンプ(吸引ろ過とエバポレーター用)

- 10 cm³及び20 cm³メスシリンダー
- 50 cm³三角フラスコ(2つ)
- ガラス棒
- TLC展開槽、もしくは代わりのガラス容器と蓋
- TLCプレート(シリカゲル 60 F₂₅₄)(4回分)とキャピラリー
- UVランプ (254 nm)
- 50 cm³ビーカー(1つ)と100 cm³ビーカー(3つ)
- 100 cm³分液漏斗
- pH試験紙
- ブフナー漏斗
- ろ紙
- 100 cm³吸引びんとゴムアダプター
- 50 cm³ナスフラスコ
- スパチュラ
- ピンセット
- ラベル

訳注: 漏斗も必要。

手順

注意: クロロホルムとナフタレンは良く排気されたドラフトチャンバーの中で扱うこと

I. サンプル調製

次の化合物のうち3つか4つを含んだ未知試料750 mgを量り取る(安息香酸、4-ニトロアニリン、2-ナフトール、ナフタレン)。それを50 cm³三角フラスコを用いて20 cm³のクロロホルムに溶かす。

II. TLCによる分析

抽出前のサンプル溶液の成分を確かめる(プレート1)。TLCプレートの下から1 cm程度の位置にクロロホルム溶液をキャピラリーを用いてスポットし、その位置に開始線を引いておく(図 P6)。またTLCの上部にも線を引いておく。展開層に少量の展開溶媒(ヘキサン/酢酸エチル 3:1)をいれ、そこにTLCプレートを立てて入れる。このとき液面が開始線より下になるよう注意する。展開層の蓋をしめ、溶媒がTLCプレートの上部の線まで上がったらピンセットで取り出す。UVランプを当ててスポットを確かめて鉛筆で書きこみ、R_f値を計算する。

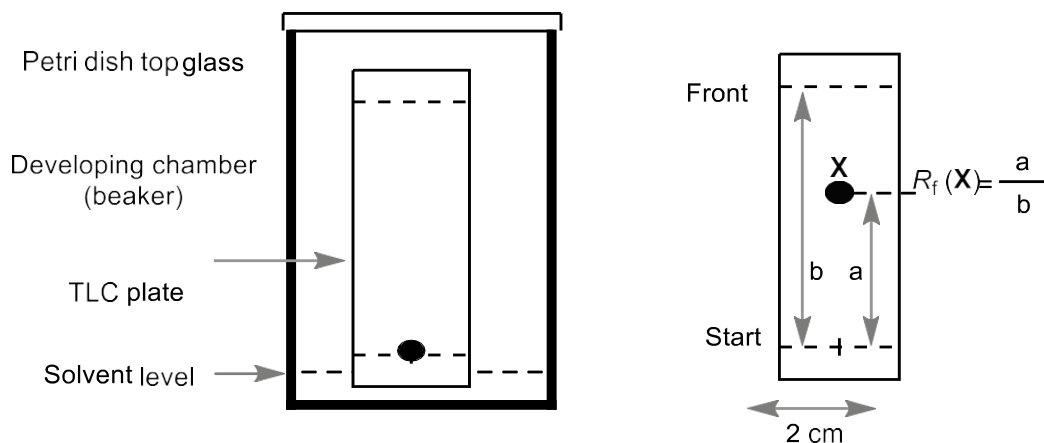


図 P6. TLCプレートの展開(左)、R_f値の計算(右)

Petri dish top glass: ペトリ皿をガラス蓋にしている

Developing chamber (beaker): 展開層(ビーカー)

TLC plate: TLCプレート

Solvent level: 溶媒液面

Front: 前線

Start: 開始線

III. 塩基性化合物Aの分離

1. 分液漏斗のcockをしめてカットリングにのせ、下に50 cm³三角フラスコをおく。漏斗をもちいてクロロホルム溶液を分液漏斗に入れ、メスシリンダーで量り取った6 cm³の20% 塩酸を漏斗を用いている。分液漏斗をゆるやかに回すように振りまぜ、分液操作中のクロロホルムの急激な気化を防ぐ。その後栓をしめる。
2. 片方の手で分液漏斗のcockを押さえ、もう一方の手で栓を押さえるようにして、両手で分液漏斗を持つ。分液漏斗をさかさまにし、すぐにcockを開け内圧を開放する。ガスが出なくなるまで、少し振りまぜてcockを開ける操作を繰り返す。その後分液漏斗を10秒間ずつ5回しっかりと振る。cockが閉まっているのを確認して、分液漏斗を三角フラスコの上に戻し、栓を開放する。
3. 溶液が2層に分かれたら、cockを開けて下の有機層だけ三角フラスコに捕集する。水層を分液漏斗の口から漏斗を用いて100 cm³ビーカーに移す。
4. 有機層を分液漏斗に戻し、もう一度6 cm³の20% 塩酸で抽出する。二回分の水層をまとめてビーカーにラベルで「A」と印をつけておく。
5. 希塩酸で抽出した後の有機層の成分をTLCで分析する。(プレート2)

IV. 酸性化合物BとCの分離

1. 有機層を12 cm³の10% NaHCO₃水溶液で2回抽出し、水層を100 cm³ビーカーにまとめる。ビーカーにラベルで「B」と印をつけておく。
2. 有機層の成分をTLCで分析する。(プレート3)
3. 次に、有機層を12 cm³の10% NaOH水溶液で2回抽出し、100 cm³ビーカーに水層をまとめる。ビーカーにラベルで「C」と印をつけておく。
4. 有機層を50 cm³三角フラスコに回収し、その成分をTLCで分析する。(プレート4)

V. 化合物A, BとCの水層からの単離

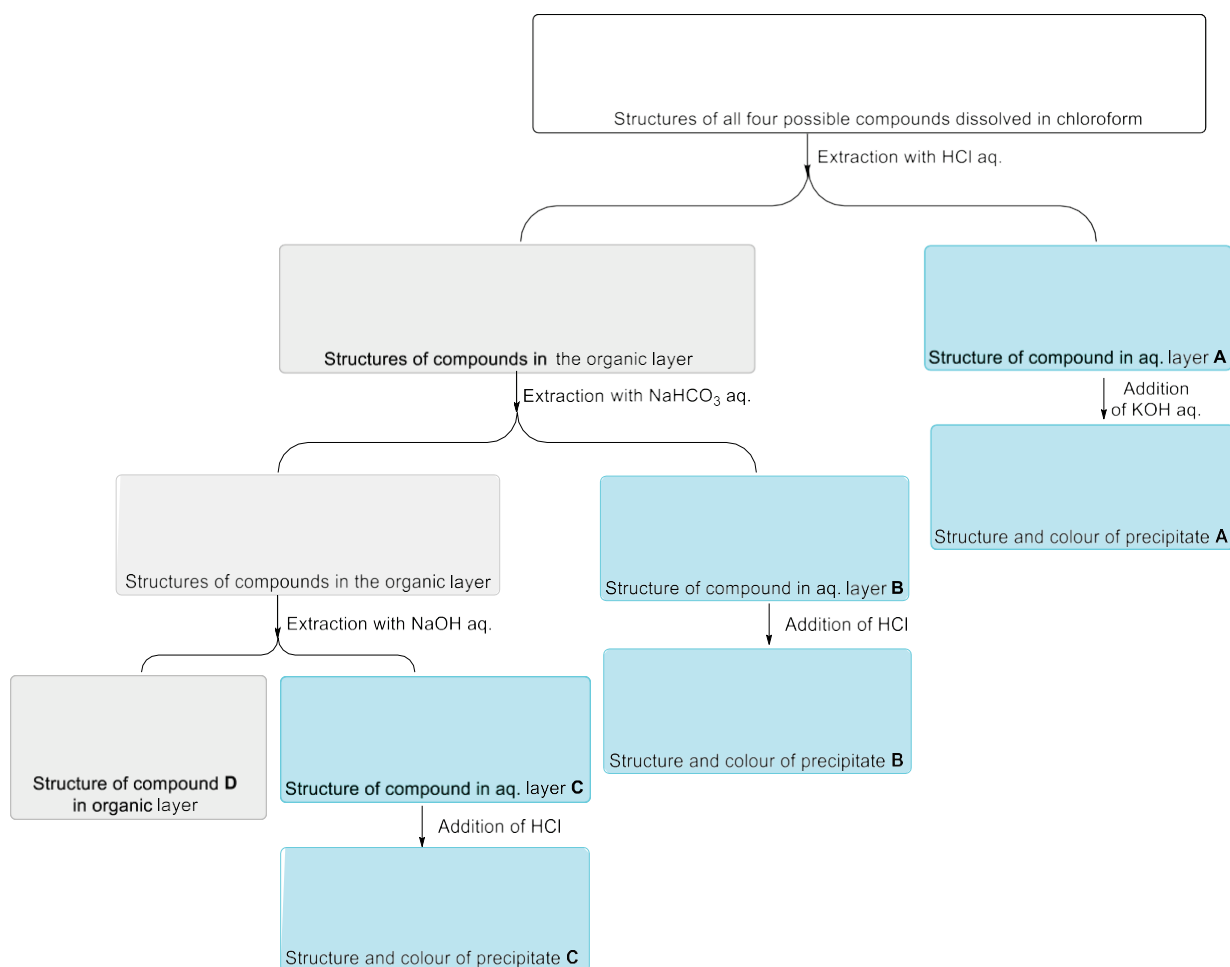
1. Aの印をつけたビーカー内の酸性水溶液を、20% KOH水溶液で塩基性にし、pHを11に合わせる(約12 cm³)。すると黄色沈殿Aが析出する。
2. BとCの印をつけたビーカー内の塩基性水溶液を20% 塩酸を用いて酸性にし、pHを1に合わせる(約12 cm³)。中和の際、炭酸水素ナトリウム水溶液からはCO₂が発生する事に注意せよ。すると、白色沈殿Bとピンク色の沈殿Cがそれぞれ析出する。
3. 全ての沈殿した化合物A, B, Cを吸引ろ過により単離し、風乾して収量を記録する。

VI. 中性化合物Dの有機層からの単離

有機層を無水硫酸ナトリウムで10分間乾燥する。ろ過により乾燥剤を除き、ろ液を重量を測ったナスフラスコに受ける。ロータリーエバポレーターにより溶媒を減圧留去し、化合物Dを得る。収量を記録する。

データ解析と設問

P6.1 未知化合物の構造と沈殿の色を次のフローチャートに全て書き込め。



Structures of all four possible compounds dissolved in chloroform: クロロホルムに溶けている可能性のある4つの全ての化合物

Extraction with ~.: ~による抽出

Structure(s) of compound(s) in ~.: ~中の化合物の構造

Addition of ~.: ~の添加

Structure and color of precipitate **A/B/C**: 沈殿**A/B/C**の構造と色

Organic layer: 有機層

aq. layer **A/B/C**: 水層**A/B/C**

P6.2 実験で得られた4枚のTLCを比較し、その観察結果を説明せよ。

P6.3 分離操作および単離操作での酸塩基反応の反応式を書け。

P6.4 塩基性水溶液を用いた2回の抽出の1回目で、NaOHではなくNaHCO₃を用いた理由を説明せよ。

P6.5 次の表を埋め、化合物A-Dを決定せよ。

化合物	R_f	m (g)	化合物名
A			
B			
C			
D			

訳注: m (g)はここでは収量をさす。

P6.6 サンプル中の化合物の比率を決定せよ。また、最初のサンプルの質量と単離された化合物の合計質量の差について考察し説明せよ。