

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

試薬：

物質名	物質の状態、物性	備考	GHS 危険有害性情報
ジエチルエーテル (Et ₂ O)	液体、沸点 34.6 °C, 分子量 74.12 g/mol	可燃性	H224, H302, H336; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P270, P271, P280, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340, P312, P330, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
エタノール (EtOH)	液体、沸点 78.2 °C, 分子量 46.07 g/mol	可燃性	H225, H319; P210, P233, P240, P241, P242, P305, P351+P338
酢酸エチル (EtOAc)	液体、沸点 77.1 °C, 分子量 88.11 g/mol	可燃性	H225, H319, H336; P210, P233, P240, P305+P351+P338, P403+P235
ヘキサン	液体、沸点 68.73 °C, 分子量 86.18 g/mol	可燃性	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411; P201, P210, P273, P301+P310, P303+P361+P353, P331
塩酸 (HCl, 6 M の 水溶液)	液体	腐食性	H290, H314, H335, P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338
硫酸マグネシウム (MgSO ₄)	固体	吸湿性	CLP 規則 (EC) No. 1272/2008 の定める有害物質ではない
水素化ホウ素ナト リウム (NaBH ₄)	固体、 分子量 37.84 g/mol	可燃 性、腐 食性	H260, H301, H311, H314; P223, P231, P232, P280, P301+P310, P370+P378, P422
飽和食塩水	液体		CLP 規則 (EC) No. 1272/2008 の定める有害物質ではない
水酸化ナトリウム (NaOH)	固体、 分子量 40.00 g/mol	腐食性	H290, H314; P234, P260, P280, P303+P361+P355, P304+P340+P310, P305+P351+P338
バニリン	固体、 分子量 152.15 g/mol		H302, H317, H319; P280, P305+P351+P338
脱イオン水	液体、沸点 100 °C, 分子量 18.02 g/mol		CLP 規則 (EC) No. 1272/2008 の定める有害物質ではない

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

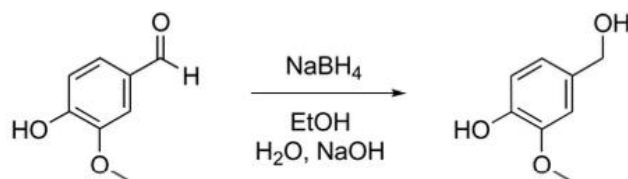
実験器具：

器具・装置	数
100 mL 分液ろうと (栓付き)	1
25 mL 丸底フラスコ	1
100 mL 丸底フラスコ	1
攪拌子	2
攪拌子リムーバー (磁石で良い)	1
pH 試験紙	指定なし
ガラスろうと	2
脱脂綿 (綿栓)	2
10 mL メスシリンダー	3
スパチュラ・薬さじ	3
天秤	1 (生徒間で共用)
薬包紙	2
25 mL ビーカー	1
スターラー付きホットプレート	1
実験スタンド	1
クランプ	1
コルク製フラスコ台 (25 mL 丸底フラスコ用)	1
パスツールピペット	4
スポイト (パスツールピペット用)	1
ブフナーろうと	1
ろ紙	1
吸引ビン+ゴムアダプター+真空ホース	1
氷水浴	1
TLC 展開槽	1
バイアル (サンプル用)	3
TLC キャピラリ	2
TLC 板 (約 10 cm × 4 cm)	1
ピンセット	1
鉛筆	1
フェルトペン (防水)	1
定規	1
UV ランプ	1 (生徒間で共用)

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

はじめに：

この実験の目的物であるバニリルアルコールは、香料として知られるバニリンと同様に、ラン科の植物であるバニラ (*Vanilla planifolia*) の莢果 (きょうか) に含まれている。以下の実験では水素化ホウ素ナトリウムを使ってアルデヒドをアルコールに変え、バニリンからバニリルアルコールへの変換を行う。



実験手順：

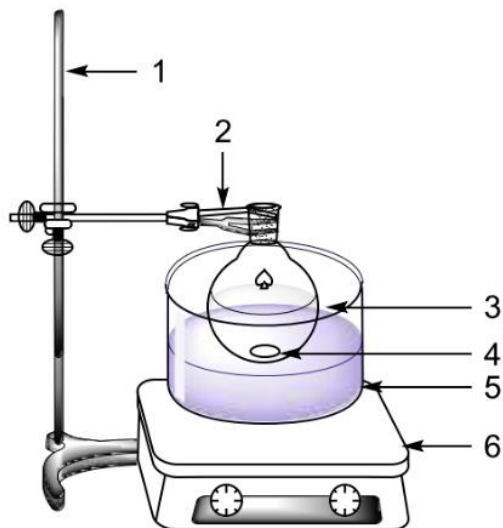


図 1: 1 = 実験スタンド、2 = クランプ、3 = 丸底フラスコ、4 = 攪拌子、5 = 氷水浴、6 = スターラー付きホットプレート

1. 後で行う TLC 分析のために、バニリンをスパチュラでひとかけら取り、バイアルに保存しておく。
2. 25 mL 丸底フラスコをクランプでスタンドに固定し、フラスコに攪拌子を入れる。
3. フラスコにバニリン 2.0 g を入れ、続いてエタノール 8 mL を加える。
4. バニリンが完全に溶解するまでスターラーで攪拌する (数分かかる)。
5. クランプの位置を調整してフラスコを一旦持ち上げ、氷水浴を下に置いてフラスコを浸した状態で固定し、冷却する。
6. パストゥールピペットを使って 25 mL ビーカーに 1M の NaOH 水溶液を 4 mL とる (この水溶液は事前に調製しておく)。

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

- このビーカーに NaBH_4 0.5 g を加え、ビーカーを静かに振って溶解させる。
- パスツールピペットを使い、 NaBH_4 溶液を 10 分以上かけてバニリン溶液に滴下する。
- 氷水浴を取り外し、溶液をスターラーで 10 分間攪拌する。
- 再びフラスコを氷水浴に浸けて冷却する。
- 溶液をスターラーで攪拌しながら、パスツールピペットを使って 6 M 塩酸を気体が発生しなくなるまで一滴ずつフラスコに加える (5 mL 程度)。
- パスツールピペットを使って溶液を少量とり、pH 試験紙に付けて溶液の pH を確認する。溶液が酸性 (pH 7 以下) であればそれ以上塩酸を加えない。塩基性ならば、溶液がわずかに酸性になるまで塩酸を加える。
- 蒸留水 20 mL を反応溶液に加え、1 分間攪拌する。
- 100 mL 分液ろうとをクランプで固定し、上部にガラスろうとを乗せる。ガラスろうとの細くなっている部分に脱脂綿を詰めておく。
- ガラスろうとを使って反応溶液を分液ろうとに注ぐ。このとき、反応溶液は脱脂綿によってろ過される。
- 丸底フラスコを酢酸エチル 20 mL で洗い、洗液も同様に分液ろうとに加える。
- 分液ろうとをしっかりと振って中身を十分に混ぜる。始めと途中で必ず、分液ろうとの注ぎ口をドラフト内に向けた状態でコックを開け、数回排気する。
- 振とうが終わったらもう一度排気し、コックを閉めてスタンドに分液ろうとを固定する。栓を外し、下層 (水層) と上層 (有機層) が十分に分離するまで待つ。分離には時間がかかることがある。
- 分液ろうとの下層 (水層) を反応に使った 25 mL 丸底フラスコに流し出し、有機層 (酢酸エチル溶液) は分液ろうとの上の口から 50 mL ビーカーに移す。
- 手順 15-19 をさらに 2 回繰り返す、フラスコ内の水層を抽出する。抽出に用いる酢酸エチルの量は (1 回目と同じ 20 mL ではなく) 各回 5 mL とし、分液後の有機層は同じ 50 mL ビーカーに移す。
- ビーカーに集めた酢酸エチル層を分液ろうとに戻し、飽和食塩水 20 mL を加えて手順 17-19 を再度行う。
- ビーカーの酢酸エチル層 (生成物が溶解している) に MgSO_4 を薬さじで 2~3 回加え、攪拌子を入れてスターラーで 5 分間攪拌する。その後、磁石を用いて攪拌子を取り除く。
(訳注: MgSO_4 は水を吸収すると固まるので、 MgSO_4 を加えていって固まらずサラサラと流れるようになったら十分に脱水できた合図である。加えた分がすべて固まる場合は MgSO_4 をさらに追加する。)
- 100 mL 丸底フラスコをクランプでスタンドに固定し、新しいガラスろうとを乗せる。このガラスろうとにも、細い部分に脱脂綿を詰めておく。

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

24. ガラスろうとを使い、酢酸エチル溶液を綿栓でろ過しながら丸底フラスコに注ぐ。ビーカーを酢酸エチル 5 mL で洗い、洗液も同様にフラスコに加える。
25. ロータリーエバポレーターまたは蒸留装置を用い、溶媒 (酢酸エチルとエタノール) を留去する。
26. 溶媒が蒸発し切ったら、フラスコを氷水浴に浸けて粗生成物を結晶化させる。
27. 結晶化した生成物にジエチルエーテル 5 mL を加え、結晶をスパチュラでよく砕く。補遺 (課題 9・A) を参考に吸引ろ過を行い、固体を回収する。
28. ブフナーろうとに回収した固体を 5 mL のジエチルエーテルで 3 回洗い、吸引したまま 2、3 分放置して生成物を乾燥させる。その後、吸引を停止する。
29. 乾燥させた生成物を用いて TLC 分析を行う。
 - (a) 最初に用意したバニリンのバイアル (手順 1) に酢酸エチルを 1 mL 加え、希薄溶液とする。
 - (b) ブフナーろうとから生成物をスパチュラでひとかけら取り、別のバイアルに入れて酢酸エチル 1 mL に溶解させる。
 - (c) 補遺 (課題 9・B) を参考に、バニリン (出発物) とブフナーろうと上の固体 (生成物) の TLC 分析を行う。展開溶媒にはヘキサンと酢酸エチルを 2:1 で混合したものをを用いる。
 - (d) TLC の展開が終了したら、TLC プレートを乾燥させてから UV ランプでスポットを確認する。確認できた全てのスポットの輪郭を鉛筆で優しくなぞり、印をつける。
30. 乾燥した生成物をスパチュラを使って新しいバイアルに移し、フェルトペンで「最終生成物」とラベルする。

(訳注: NaBH_4 は塩基性水溶液として扱える程度に安定ではあるが、潜在的に発火の危険を有する試薬である。固体の NaBH_4 が付着した薬包紙などは大量の水にさらして十分に分解してから廃棄すること。)

課題 6. バニリンからバニリルアルコールへの変換

課題：

1. 最終的な生成物に不純物は存在したか。TLCの結果をもとに答えよ。
 はい いいえ
2. この実験におけるバニリンの変換は、以下のどの反応に分類されるか選べ。
 酸化反応
 還元反応
 酸化還元反応ではない
3. バニリンを NaBH_4 と反応させた後に塩酸を加えると、気体が生じる。発生した気体の分子式を書け。
4. 上記の手順では、用いたバニリンと NaBH_4 の物質量は等しかった。もし NaBH_4 をバニリンの 0.5 等量しか使用しなかった場合、バニリンの変換反応は完了するか。