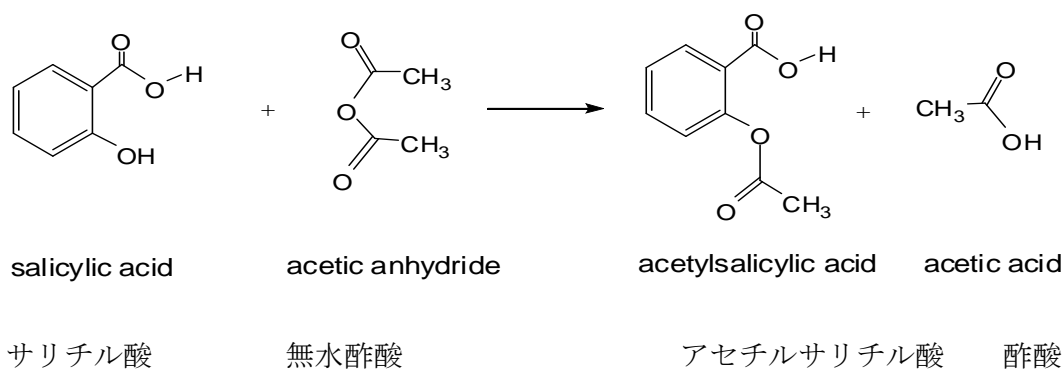
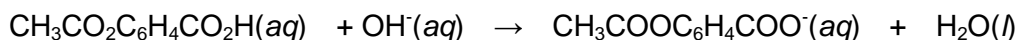


問題 34 アスピリンの合成と分析

アスピリン（アセチルサリチル酸ともいう）は有機エステルであり有機酸である。アスピリンは鎮痛剤や痛み止め、解熱剤として薬剤に広く使用されている。これは一般に以下の反応式に示すような、サリチル酸と無水酢酸の反応によって合成される。



アセチルサリチル酸は水酸化ナトリウムのような強塩基を用いる滴定によって定量できる。



しかし、アセチルサリチル酸はエステルであるため、容易に加水分解する。したがって、強塩基を用いる滴定では、アルカリ性溶液においてアセチルサリチル酸が分解されるため、分析における誤差が生じる。そのため、逆滴定という方法が用いられる。これは、最初に、溶液中に存在するエステル [訳者註：原文のacid（酸）は間違い] を過剰の強塩基、例えばNaOHによって完全に加水分解させる。アスピリン/NaOHの酸塩基反応では、1モルのアスピリンに対して1モルの水酸化物イオンが消費される。アスピリン/NaOHの遅い加水分解反応においても同様に、1モルのアスピリンに対して1モルの水酸化物イオンが消費される。したがって、加えられたNaOHのモル数はアスピリンの2倍以上となるはずである。次に、酸性標準溶液を用いて滴定することによって過剰の水酸化物イオンの量が求められる。

この実験では、アセチルサリチル酸を合成する。存在する酸の全量は逆滴定によって求める。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

試薬

- サリチル酸, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$
- 無水酢酸, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{O}_3\text{CH}_3$
- リン酸, H_3PO_4 または濃硫酸, H_2SO_4
- エタノール, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 水酸化ナトリウム, NaOH $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 塩酸, HCl $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- フェノールフタレイン指示薬

化合物	状態	R フレーズ	S フレーズ
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	固体	22 36 37 38 41 61	22 26 36 37 39
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{O}_3\text{CH}_3$	液体	10 20 22 34	26 36 37 39 45
H_3PO_4	高濃度	23 24 25 35 36 37 38 49	23 30 36 37 39 45
H_2SO_4	高濃度	23 24 25 35 36 37 38 49	23 30 36 37 39 45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	液体	11 20 21 22 36 37 38 40	7 16 24 25 36 37 39 45
$\text{NaOH}(\text{aq})$	$0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	35	26 37 39 45
$\text{HCl}(\text{aq})$	$0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	23 25 34 38	26 36 37 39 45

器具とガラス器具

- ビーカー, 100 mL,
- 三角フラスコ, 250 mL (2)
- ピペット, 5 mL and 10 mL
- メスシリンダー, 50 mL
- ビューレット, 50 mL
- 攪拌棒
- 時計皿
- ブフナー濾斗
- ろ紙
- 減圧吸引ビン
- 融点測定用毛細管
- 温度計, 110°C
- 融点測定装置
- 洗ビン



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

A. アスピリン (アセチルサリチル酸) の合成

1. サリチル酸 3.00 g をきっちりとはかりとり、100 mL の三角フラスコに入れる。
2. 無水酢酸を 6.0 mL とリン酸を 4~8 滴フラスコに加え、フラスコを振って中味がよく混ざるようにする。
3. 15 分間程度フラスコをお湯につけて、溶液を 80-100°C に温める。
4. 2 mL の冷水を、無水酢酸の分解が完了するまで 1 滴ずつ加える。その後、40 mL の水を加え、溶液を氷水浴で冷やす。結晶が出てこないときは、フラスコの壁を攪拌棒でこすり、結晶化を促す。
5. ろ過に使用するろ紙の重量を量る。ブフナー濾斗を用い吸引ろ過で固体をろ過する。約-5 °C [訳者註：+5 °C の間違いと思われる] の氷水を数ミリリットル用いて結晶を洗う。
6. 再結晶のため、10 mL のエタノールを用いて結晶をビーカーに溶かし入れ、続いて 25 mL の温水を加える。
7. 時計皿をビーカーの上にかぶせる。結晶化が始まったら、ビーカーを氷水浴に入れて再結晶を完結させる。
8. ステップ 5 と同様な操作で吸引ろ過を行う。
9. 生成物とろ紙を時計皿上に置き、100 °C のオーブン中で 1 時間程度乾燥させる。その後、重量を量る。
10. 純度を確認するため、融点(135 °C)を測定する。

アセチルサリチル酸を定量する

1. 250 mL三角フラスコ中でアスピリン0.5 g を15 mLのエタノールに溶解する。
2. 0.50 mol·L⁻¹ の NaOH 溶液を 20 mL 加える。
3. 加水分解反応を加速するため、フラスコ中に沸石を2~3個入れ、水浴中で時々攪拌しながらサンプルを15分間程度加熱する。
注意：サンプルが分解するかもしれないので、沸騰させることは避ける。
4. サンプルを室温まで冷やし、フラスコ中に 2-4 滴のフェノールフタレイン指示薬を加える。溶液の色は薄いピンク色のはずである。もし溶液が無色ならば、0.50 mol·L⁻¹ NaOH 溶液を 5 mL 加え、ステップ 3 とステップ 4 を繰り返す。
5. 加えた 0.50 mol·L⁻¹ NaOH 溶液の量を記録する。
6. 0.30 mol·L⁻¹ HCl 溶液を、溶液のピンク色が消えて濁るまで滴下し、溶液中の過剰の塩基を滴定する。
7. 加えた 0.30 mol·L⁻¹ HCl 溶液の量を記録する。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

8. 新しいサンプルを用い、さらに 2 回滴定を繰り返す。

データ処理

1. アスピリンの収率を求めよ。
2. アスピリンのサンプルに存在するアセチルサリチル酸を定量せよ。
3. アスピリンの純度を計算し、重量パーセントで表せ。