

## 1 目的

定性反応を行い、未知試料を特定し、その反応についても各々理解する。

## 2 原理

カルボニル化合物のうち、アルデヒド類およびケトン類は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンやセミカルバジドと脱水反応を起こして、それぞれ 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンやセミカルバゾンを与え、その融点から元のカルボニル化合物の構造を推定できる。各々の反応は次のようになっている。

また、ヨードホルム反応とアルデヒドの還元性を利用した Tollens 試薬との反応により、化合物が持っているカルボニル基の性質を明らかにし、未知の化合物の構造を調べることができる。

さらに、NMR(核磁気共鳴)の測定により、未知化合物の構造決定を行うことができる。

## 3 実験操作

### 3.1 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

試料 2 滴に 2 ml の調整された試薬溶液を加えて、試験管を振り混ぜた。直ちに出てきた結晶を、散らばらないように吸引濾過し、濾紙を取り除いたうえでシャーレ上で自然乾燥させた。その後、融点測定を行った。

### 3.2 セミカルバゾンの生成

5 滴の未知試料に、調整されたセミカルバジド塩酸塩水溶液 5 ml を加え、ピリジンを 2 滴加えた。湯浴で加熱し、放冷して結晶を析出させた。これを吸引濾過後、濾紙を外したうえでシャーレ上で自然乾燥させた。そして融点測定した。

### 3.3 ヨードホルムテスト

この実験操作は、未知試料とアセトフェノンと両方用いて比較しながら行った。

大きめの試験管に、試料物質 4 滴にジオキサンを 5 ml 加えて完全に溶液とした。10% NaOH 溶液 1 ml、 $I_2$ -KI 溶液を加え、極めてよく振盪した。 $I_2$ -KI 溶液は様子を見ながら、少し  $I_2$  の色がつくまで加えた。次に、10%NaOH 溶液を数滴加えて、過剰な  $I_2$  を除いた。その後、水を試験管一杯に入れ、混ぜた後 15 分静置した。ここで結晶の析出具合や溶液の匂いを確認した。

### 3.4 Tollens Reagent

この実験操作は、未知試料とグルコース w 用いて比較しながら行った。

未知試料を入れた試験管を 1 本、グルコース用の空の試験管を 1 本それぞれに、TA の方に Tollens 試薬を入れていただいた。

試料物質を 1 滴試験管にとって、Tollens 試薬を数滴加え、試料物質が良く反応するようによく振盪し、銀鏡ができるかどうかを観察した。

### 3.5 NMR スペクトルの測定

$^1H$ (Proton)の NMR を測定し、未知試料の構造を帰属した。

## 4 実験結果

未知試料は F を用いた。

### 4.1 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

試料に試薬溶液を入れた瞬間、無色からオレンジ色に変わり、結晶が析出した。この結晶は、吸引濾過しても、自然乾燥をさせても、湿り気を帯びていた。

この結晶(2,4-DNPH)の融点測定をしたところ、それは 100°C であった。

### 4.2 セミカルバゾンの生成

手順に述べたように調整を行い、よく振り混ぜたところ、白い結晶が析出した。この結晶は、吸引濾過をしたところ湿気をほとんど含まず、さらさらとしていた。少し刺激臭がした。

この結晶(セミカルバゾン)の融点測定をしたところ、それは 140°C であった。

### 4.3 ヨードホルムテスト

操作に述べたようにしたところ、アセトフェノンの方では黄色い析出物が生じ、刺激臭がした。未知試料については、アセトフェノンよりは薄い色の析出物が生じ、同様に刺激臭がした。

### 4.4 Tollens Reagent

手順に述べたような操作を行ったところ、グルコースの方では銀鏡反応がみられた。一方未知試料の方では見られなかった。

### 4.5 NMR の測定

$^1\text{H}$ (Proton)の NMR 測定データを TA さんにいただいた。これはレポート末尾に添付した。

データは、以下のように表記できた。

$\delta$  1.06(3H, t,  $J = 7.3\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.14(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.46(2H, q,  $J = 7.4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ )

## 5 考察

### 5.1 定性反応による構造決定

はじめに、2,4-DNPH とセミカルバジドの生成より、未知試料はカルボニル化合物であるという確認ができた。また、ヨードホルムテストで陽性、Tollens Reagent で陰性であったことより、アルデヒド基を持たず、アセチル基をもつ化合物であることが分かった。この時点で、教科書の表に記載されている化合物のうち、2-heptanone(2-ヘプタノン)、2-butanone(メチルエチルケトン)、pinacolone(ピナコロン)、2-pentanone(2-ペンタノン)、acetophenone(アセトフェノン)の5つに絞ることができた。

融点について、教科書より、2-heptanone(2-ヘプタノン)に関しては、2,4-DNPH とセミカルバジドともに測定値より 10℃以上低いため未知試料ではないと思われた。pinacolone(ピナコロン)は、2,4-DNPH とセミカルバジドともに測定値より 30℃以上高いため、2-pentanone(2-ペンタノン)に関しては、2,4-DNPH よりセミカルバジドの方が融点は低いため、acetophenone(アセトフェノン)に関しては、測定値より明らかに融点が高いことより、同様に異なると思われた。

以上より、未知のカルボニル化合物は、2-butanone(メチルエチルケトン)であると推測できた。2,4-DNPH の融点は理論値より約 10℃低い、これは 2,4-DNPH の結晶が乾燥しきっていなかったためであると考えられる。

図1 2-butanone(メチルエチルケトン)の構造図

上記のように、H を持つ炭素に番号をふった。

また、末尾に添付した NMR(核磁気共鳴)の測定結果のピークにも番号をふった。3本のピークを持つピークⅠは炭素③に、1本のピークを持つピークⅡは炭素①に、4本のピークを持つピークⅢは炭素②に帰属できた。ピークの本数は、隣の炭素に結合している H の数に1だけ足した数だからである。

2-butanone(メチルエチルケトン)で、電気陰性度が一番高いのは図1において丸で囲ってあるところである。この炭素に結合している炭素①と②の NMR スペクトルのピークⅡと

IIIは低磁場シフトしているのが観測できる。また、ピークIIよりピークIIIの方が磁場が低いのは、炭素②にはさらにメチル基が結合しているからである。

カップリング定数に関して、炭素③に帰属するものは  $J=7.333\text{Hz}$ 、炭素②に帰属するものは  $J=7.360\text{Hz}$  と算出できた。炭素①に帰属するものはピークが1本しかないのではない。

積分比はピークIとピークII、IIIとで0.6:1すなわち3:5と近似できた。これよりIには3H、IIとIIIには5Hあると推測される。ここで、ピークIすなわち炭素③にあるHは3つ、ピークIIすなわち炭素①では2つ、ピークIIIすなわち炭素②のHは3つであるので、改めて構造が2-butanone(メチルエチルケトン)に一致することが分かった。

これより、NMRの測定結果は、結果でも述べたように、

$\delta$  1.06(3H, t,  $J = 7.3\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ), 2.14(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.46(2H, q,  $J = 7.4\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ )

と表記できた。

以上より、未知のカルボニル化合物は、2-butanone(メチルエチルケトン)である。

## 5.2 考察課題

### 1. カルボニル化合物の確認に2,4-DNPHとセミカルバジドを使う理由

2,4-DNPHとセミカルバジドはカルボニル基との反応が早く、すぐに結果が分かる。しかし、他の試薬はカルボニル基との反応に時間がかかるためである。

### 2. 2,4-DNPHやセミカルバゾンを得るための工夫

セミカルバゾンの生成については、始めは実験ベアの相手が行っていた。しかし、結晶が析出しないとのことで、相手が一通り操作を終えた後に私がそのまま引き受けた。

はじめ、私は、未知試料の量を増やしてみることにした。ところが、いくら試薬の量を増やしても、セミカルバジド塩酸塩水溶液やピリジンを入れても、湯浴で加熱しても、セミカルバゾンは析出しなかった。しかし、メタノールを加えた時のみ、白い生成物が生じ、すぐ溶けるのが観測できた。実験時は分からなかったが、これは、メタノールの温度が低かったため、入れた瞬間は溶液の温度が下がり、溶解度も下がったために少量のセミカルバゾンが析出するのを見られたのだと考えられる。

つまり、セミカルバゾンの結晶を得るためには、試薬の量を増やすのではなく、氷水などで冷やすと良いと考えた。これは2,4-DNPHも同様である。

3.  $\text{CHI}_3$  を生成する反応式

4.  $\text{CHI}_3$  を与える官能基

前の 3 で示したような、 $\text{CH}_3\text{-CO-}$  または  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  という構造。

5. ヨードホルム反応について

(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

3 の (ii) の構造持つので陽性である。

(b)  $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$

3 の (i) の構造を持つので陽性である。

(c)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

3 の (i) の構造を持つので陽性である。

(d)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

3 の (i)、(ii) の構造をともに持たないので陰性である。

6. Tollens Reagent の爆発性の強い沈殿

爆発性を持つ沈殿物は雷銀(窒化銀)である。硝酸銀とアンモニアを混ぜるため、雷銀が生成する場合がある。

7. 硝酸銀を用いるとき水道水を用いてはいけない理由

水道水には  $\text{Cl}^-$  が含まれており、塩化銀  $\text{AgCl}$  が生成してしまうため。

8. 銀鏡反応が示しにくいときはよく振るか穏やかに加熱する理由

よく振り穏やかに加熱することで、ジアミン銀(I)イオンが還元されやすくするため。

9. 銀鏡反応が陽性のときわかること

化合物にアルデヒド基が含まれていることが分かる。

## 6 参考文献・HP

- ・『マクマリー有機化学 生体反応へのアプローチ』 東京化学同人
- ・『無機化学 その現代的アプローチ』 東京化学同人
- ・ヨードホルム反応の利用法と反応機構

URL : <https://sci-pursuit.com/chem/organic/iodoform-reaction.html#2>