１目的

　比較的安定なヒドリド反応剤である水素化ホウ素ナトリウムを用いて、ベンゾフェノンをヒドリド還元してベンズヒドロールを合成する。



図1.本実験の反応式(Benzhydrolの合成)

２薬品

1. 使用した薬品の物性

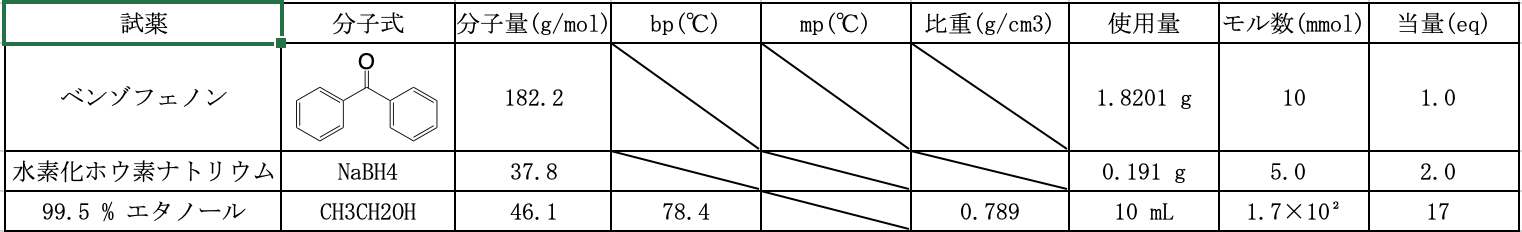


表１．使用した薬品の物性

1. 使用した薬品の取り扱い注意点

水素化ホウ素ナトリウム

* 湿気に弱い

３実験

1. 使用器具

　すり合わせナスフラスコ(100 mL)、薬包紙、薬さじ、ミクロスパーテル、メートルグラス、撹拌子、スターラー、スタンド、クランプ、ジョイントクリップ２つ、異径アダプター、塩化カルシウム管、シリカゲルTLCプレート、キャピラリー、展開槽、磁石、UVランプ(254 nm)、エバポレーター、ヌッチェ、吸引瓶、真空ポンプ、ろ紙、ロート、脱脂綿

1. 実験操作
2. ベンズヒドロールの合成

　100 mLのすり合わせナスフラスコに器壁を滑らせるようにして撹拌子を入れ、図２のような装置を組み立てた。いったんナスフラスコから塩化カルシウム管と異径アダプターを取り外し、ベンゾフェノン(1.8201 g, 9.99mmol)と99.5% エタノール(10 mL, 1.7×102 mmol)を順に加えた。塩化カルシウム管と異径アダプターをナスフラスコに付け、スターラーを用いてナスフラスコの内容物を撹拌した。再び塩化カルシウム管と異径アダプターを取り外し、ナスフラスコに水素化ホウ素ナトリウム(0.1905 g, 5.04mmol)をすみやかに加え、塩化カルシウム管と異径アダプターを付け直した。スターラーを用いてナスフラスコの内容物が器壁に飛び散らないように穏やかに30分間室温で撹拌した。



図２．反応装置[1]

1. 原料の消失確認

　ダブルスポット法で、シリカゲルTLCプレートにベンゾフェノン標準液と反応液をスポットした。展開槽に展開溶媒(ヘキサン:酢酸エチル=4:1)を底から3 mm 程度注ぎ、ピンセットを用いて準備したシリカゲルTLCプレートを入れ、展開槽の蓋を閉めた。プレートの上部まで溶媒が移動したことを確認し、プレートを取り出し、UVランプ(254 nm)を用いて原料の消失を確認した。

1. 抽出

　磁石を用いて撹拌子を取り出し、エバポレーターを用いて反応液を半量以下に濃縮した。これに水15 mLを加えてかき混ぜ、結晶をヌッチェで吸引ろ取し、水で3回洗浄した。ろ紙を用いて、得られた結晶の水分を十分に取り除いた。結晶をろ紙の上に広げ、ロートを上から被せ、そして、ロートの細い脚に脱脂綿を少量詰め、結晶を5日間風乾させた。結晶の収量を量り、収率を求めた。1回目のダブルスポット法では合成したベンズヒドロールのRf値を求めていなかったため、析出した結晶を溶かして２度目のダブルスポット法を行い、Rf値を求めた。

1. 収量の計算式

　ベンズヒドロールの分子量は184.24[2]であるので、粗収量をw g とすると、粗収率は

で求められる。

４実験結果

1. 結晶の状態

　得られた結晶は粉状の白い結晶だった。

1. 収量，収率

　収量は1.698 g, 収率は92%だった。

1. ダブルスポット法による反応チェック
2. 1回目の反応チェック

　反応液中に微量の未反応物のスポットが確認されたが、そのスポットがとても薄かったため、完全に反応したとみなし、抽出操作へ進んだ。



図３．UVランプを用いた吸収の様子のスケッチ

（左から順に、ベンゾフェノン標準液，ベンゾフェノン標準液＋反応液，反応液）

1. 2回目の反応チェック

　ベンゾフェノン標準液のRf値は0.69,結晶溶液のRf値は0.38であった。



　図４．UVランプを用いた吸収の様子のスケッチ

（左から順に、ベンゾフェノン標準液，ベンゾフェノン標準液＋結晶溶液，結晶溶液）

1. 反応の様子

　合成のための加熱30分間行ったあと、ナスフラスコには無色透明な液体が得られ、固体は確認できなかった。

　反応液の濃縮後、受フラスコには無色透明な液体，ナスフラスコには白色の固体の塊が得られた。

５考察

1. 得られた結晶について

　本項では本実習で得られた結晶は何であるかということを明らかにする。

　図４より、UVランプ(254 nm)を用いて結晶溶液の吸収が確認できた。文献によると、ベンゼンとその誘導体の電子スペクトルの吸収は250〜290 nm にある[3]。よって、結晶溶液の吸収の存在は、反応液にベンゼン環を持つ化合物が含まれていたということを示している。そして、本実験において生じうるベンゼン環を持つ化合物は出発物質であるベンゾフェノンと目的物質であるベンズヒドロールであり、図４にあるように結晶溶液の吸収のスポットからの高さはベンゾフェノン標準液のそれとは異なるため、得られた結晶はベンズヒドロールであったと考えられる。

　得られた結晶がベンズヒドロールであることを確認するためには、得られた結晶の赤外吸収スペクトルを調べ、ベンズヒドロールの標準品の赤外吸収スペクトルと一致するかということを調べる必要がある。

1. 収率について

　本実験では、92 ％という高い収率でベンズヒドロールを得ることができた。しかし、このベンズヒドロールの合成反応は不可逆反応であり、理論上は収率100 %となるはずである。そこで本項では、より高い収率を目指すために、実験において改善すべき点について考察する。

　　図４より、得られた結晶溶液のスポットには一切出発物質であるベンゾフェノンの吸収が確認できなかったことから、結晶に未反応物のベンゾフェノンが含まれていないことがわかる。よって、合成反応は完全に反応したことがわかるので、本実習ではベンゾヒドロールの合成工程において改善点はなかったと考えられる。

　　反応液の濃縮段階において、反応液が突沸してしまい、反応液の一部がトラップ球に溜まってしまった。この反応液に含まれているベンズヒドロールがロストしてしまい、収率が下がってしまったことがわかる。手でナスフラスコの内圧を微調節する実験者が反応液の突沸に注意して、場合に応じて内圧調節することが、改善点として考えられる。

　　抽出工程の濃縮後に水を加えて結晶を吸引ろ過する段階において、反応液の濃縮をしすぎてしまい、析出した結晶がナスフラスコの器壁にこびりついてしまっていた。このこびりついてしまった結晶分だけ結晶をロストしてしまったので、ここで収率が下がってしまった。改善策として、反応液を濃縮し過ぎないことが考えられる。反応液を濃縮し過ぎないために、濃縮の終わりごろから手でナスフラスコの内圧を微調節することで、適切な濃縮ができる。

　　結晶をろ紙から薬包紙に移して収量を量る段階において、ろ紙の表面がザラザラとしていて、粉状の結晶が若干ろ紙の表面に残ってしまった。改善策として、ろ紙のザラザラしている面を使うのではなく、その裏側の表面が滑らかな面を使うことが考えられる。

６感想

　今まで有機化学で勉強してきたヒドリド還元を実際に実験することができて心が弾んだ。また、たったひとつの反応を遂行するのに想定以上に時間がかかったことに驚いた。これから有機化学で新たな反応を学ぶときには、反応の発見者に尊敬する気持ちを持って有機化学の授業を受けたいと思った。

７課題

１．一般に、水素化ホウ素ナトリウムはケトンに対して0.5 モル当量用いれば充分である。本実験の化学反応式を化学量論的に記し、説明せよ。

水素化ホウ素ナトリウムのヒドリドの一つがケトンのカルボニル炭素に付加することで、同時にエタノールの水素原子によってカルボニル酸素はプロトン化する。このようにして、ケトンから生成したアルコールとエトキシ水素化ホウ素ナトリウムが生成する。文献によると、この１当量のエトキシ水素化ホウ素ナトリウムは同様にしてあと３当量のケトンをヒドリド還元することができる[4]ので、次のような化学反応式が書ける。



したがって、0.5 モル当量の水素化ホウ素ナトリウムは最大2 モル当量のケトンと反応できるので、用いる量は充分といえる。

８参考文献

[1]:静岡県立大学薬学部，「化学系薬学実習Ⅰ 平成30年度」，p27

[2]:玉虫伶太・ほか編，「エッセンシャル化学辞典」，p512，1999 年，東京化学同人

[3]:村橋俊一訳，「ボルハルトショアー現代有機化学(第6版)[下]」，p835，2011 年，化学同人

[4]:村橋俊一訳，「ボルハルトショアー現代有機化学(第4版)[上]」，p324，2010 年，化学同人