

令和 5 年度 化学生命工学実験 3

グリニャール試薬を用いたクロスカップリング反応、
ルミノールによる化学発光

学籍番号 : 082110424

氏名 : 中村優作

実施日 : 10/26, 27, 31

1 目的

2 操作

2.1 グリニャール試薬を用いたクロスカップリング反応

2.1.1 準備

100mL 2口丸底フラスコに、マグネティックスターラーとマグネシウム 0.16g (6.6mmol) を投入した。丸底フラスコの上にジムロート冷却管を連結し、ジムロート冷却管の上に N_2 を満たしたバルーンを取り付けた。また、もう一方の口にはセプタムラバーを取り付けた。ダイアフラムポンプによりフラスコ内の空気を送り出し、その後コックを回転させ、バルーン内の N_2 を導入した。この操作を 3 回繰り返して、フラスコ内に N_2 を満たした。

2.1.2 グリニャール試薬の精製

12mL シリンジで、1.32M のプロモベンゼンの THF 溶液 5.0mL を吸引した。操作 2.1 で用意したフラスコに、ゴム製セプタムを通して THF 溶液を 1mL 滴下した。反応が始まるまで激しく攪拌し、残りの THF 溶液をすべて加えた。その後マグネシウムが溶け切るまで 30 分ほど攪拌を続けたところ、黄褐色の透明な溶液が調整された。ここで、攪拌を激しくしたことにより、少量のマグネシウムは壁面に残っていた。

2.1.3 ニッケル触媒におけるクロスカップリング反応

12mL シリンジで、操作 2.2 の反応溶液を吸引した。0.75M の 2,5-ジオブロモチオフェンの THF 溶液を 4.0mL を別の 2mL シリンジで加えた。窒素ガスを少し流出した。 $NiCl_2$ を 17.1mg をセプタムを外して加え、蓋をし、窒素ガスのコックを元の位置に戻した。ここでグリニャール試薬を滴下して、30 分間 $90^\circ C$ 程度で加熱した。その後一旦攪拌をしたところ、濃い茶色の液体が得られた。10mL NH_4Cl でクエンチした。酢酸エチル 20mL を加え、吸引濾過をしたところ、不純物は発生していなかった。分液ろうとに溶液を移して有機層を回収し、水層を酢酸エチル 10mL で洗い、有機層に加えた。この操作を 3 回繰り返した。得られた有機層を Na_2SO_4 で乾燥した。TLC で反応の進行を確認した。その後、 SiO_2 を 4.00g を加え、1 分間攪拌した。濾過をして Na_2SO_4 と SiO_2 を除去し、濾液を 100mL 丸底フラスコに入れてエバポレーションをして、溶媒を除いた。30mL のメタノールを加え、吸引濾過をしたところ、0.2g の固体が得られた。溶液と固体それぞれに UV を照射して観察したところ、固体は発光したが、溶液は発光しなかった。

2.2 ルミノールによる化学発光

2.2.1 3-ニトロフタルヒドラジド (III) の合成

アルミホイルで蓋をしたチューブに、2-ニトロフタル酸無水物 0.5g と酢酸 2mL を加えた。その後、 $120^\circ C$ で加熱し、完全に溶解するまで攪拌したところ、黄色の透明な溶液が得られた。室温になるまで冷却し、ヒドラジン水和物 0.14mL を混合物が固まらないように激しく振りながら攪拌した。 $120^\circ C$ で加熱しながら 10 分攪拌した。その後室温まで冷却し、水で複数回、メタノールで一回洗浄しながら吸引濾過をしたところ、黄白色の結晶が得られた。結晶の重さを測ったところ、0.285g であった。

2.2.2 3-アミノフタルヒドラジド (III) の合成

操作 2.2.1 で得られた固体をチューブに入れ、質量パーセント濃度が 10% の NaOH 2.5mL に溶かしたところ、暗赤色の溶液が得られた。白い固体が沈澱しており、スパチュラーで砕いた。その後、亜硫酸水素ナトリウム 1.5g を加え、少量の水でチューブの壁面を洗った。攪拌しながら 5 分間加熱したところ、黄色の溶液が得られた。室温まで冷却した後、1.0mL の酢酸を加えた。流水でチューブを冷却したところ、黄色の沈殿物が形成した。吸引濾過をして、水で洗浄したところ、黄色の固体が得られた。結晶の重さを測ったところ、0.045g であった。

2.2.3 ルミノールの化学発光

操作 2.2.2 で得られた固体を 2%NaOH 10mL に溶かした。この溶液を水 15mL で希釈した。また、別のビーカーに 10% フェリシアン酸カリウム水溶液 2.5mL、10% H_2O_2 2.5mL および水 10mL を混合したところ、黄色透明の溶液が得られた。これらの溶液を暗所で反応させたところ、青色に発光した。

3 結果

3.1 グリニャール試薬を用いたクロスカップリング反応

3.1.1 TLC の確認

TLC で反応の進行を確認したところ、図??のようになった。左に原料、右に反応物、真ん中に両方をブロットした。

3.1.2 UV 照射

最終的に得られた固体と溶液について、UV 照射をしたところ、図??のようになった。固体は緑に発光したが、溶液は発光しなかった。

4 考察

5 設問/課題

6 参考文献

参考文献