

実験3

実験題目: アセチル化反応: アセチルサリチル酸の合成

学籍番号: 18111122 名前: 藤原 弘道

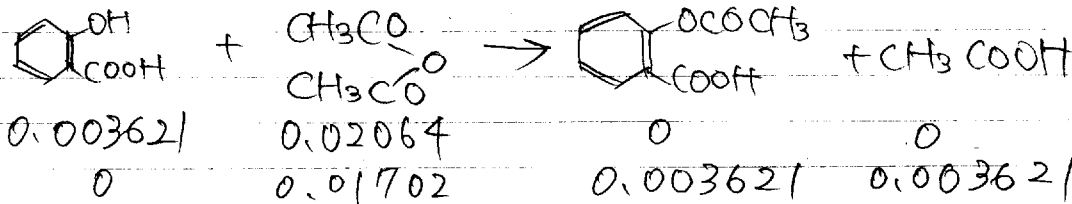
1. 目的

アセチルサリチル酸の合成を通して、アセチル化反応の適用が「ラスク」による吸引、水洗、再結晶の確認をする。また、融点を測定し高純度の目的物の生成を目指す。

2. 実験

2-1 実験準備

実験前に理論生成量計算しておく必要がある。



$$\left( \begin{array}{l}
 \text{サリチル酸の物質量 } m_1 = 0.5 / 138.1 = 0.003621 \text{ mol} \\
 \text{無水酢酸の物質量 } m_2 = 0.8 \times 1.085 / 42.05 = 0.02064 \text{ mol}
 \end{array} \right)$$

よってアセチルサリチル酸の理論生成量  $w_b = 180.2 \times 0.003621 = 0.6524 \text{ g}$  である。

2-2 実験手順と観察結果

- ① 500ml ビーカーに水を入れ、80°C に加熱した。
- ② サリチル酸 0.5g、無水酢酸 0.8ml を 18cm 試験管内で混合したものに、ポリジンを3滴加えたところ、少し暖かい程度に発熱した。サリチル酸と無水酢酸を混合したときポリジンを加えた後も結晶状の固体物はなく透明な溶液であった。この溶液にエルク栓をし持ち帰った。
- ③ ②の18cm 試験管に空気が冷却管についたエルク栓をはめ、振り混ぜた。すると、さらに徐々に暖かくなり、発熱していることが感じられた。
- ④ ①のビーカーを実験台上におき、③の18cm 試験管を水浴内で10分間とまごまご振りながら加熱した。
- ⑤ 室温で10分間放置した。
- ⑥ 純水 2.5ml を加えた。
- ⑦ 攪拌したのち、氷水で冷却した。約1時間後、白色針状の結晶が多量に析出した。

- ⑧ 3回用ガラスくまを用いて吸引し通した。その後、ろ液を用いて全ての結晶を流し出したのち、結晶を2回水洗した。結晶は点で光っているようで、雪の結晶のように白く輝いていた。この一部を融点、測定した。
- ⑨ 粗結晶を薬包紙にとり、50ml コニカルビーカーに入れ、純水10ml を加えた。
- ⑩ ⑨を弱い火で加熱溶解させた。このとき、溶解させた直後コニカルビーカーを倒し内容物を一部こぼしてしました。30%程度は残っているようで、実験を続けられそうだと判断したので、実験を続けた。
- ⑪ 全て溶解後すぐに2つうきろ紙にコニカルビーカー内に通過した。ろ過終了までに結晶が析出したので、ろ液の入ったコニカルビーカーを再加熱したのちろ過した。2回目は析出がなかったので、次に進んだ。
- ⑫ ⑪のろ液の入ったコニカルビーカーを室温にて放置した。
- ⑬ 8分程度放置したのち、氷を冷した。面で光を反射して輝く白色の結晶が析出していた。これは明らかに再結晶前の結晶と又違っていた。このとき、1試験管に水をとって一緒に氷冷しておいた。
- ⑭ ⑬をガラスくまにてろ過し、ろ液を用いて結晶を全てろ過したのち⑬の氷を冷した水を2.5ml使用し洗浄した。
- ⑮ ガラスくまで結晶を押しつけ、できるかぎり溶媒を絞り除いたのち、結晶を薬包紙上にひろげ実験台の中に放置し、風乾した。
- ⑯ 次の実験日4月14日に秤量し収量を求めたところ0.05gであった。
- ⑰ この日、2-3の結果の整理に示す融点それぞれを測定した。

## 2-3 結果の整理

### 2-3-1 再結晶前の結晶の様子

白色針状の結晶で、点で光を反射して光輝いているようにだった。

### 2-3-2 再結晶後の結晶の様子

白色針状であるが、再結晶前の結晶よりも結晶は成長し面で光を反射して光輝いているようにだった。

### 2-3-3 収量

再結晶後の結晶の収量  $w_1 = 0.05g$  であった。

### 2-3-3 収率

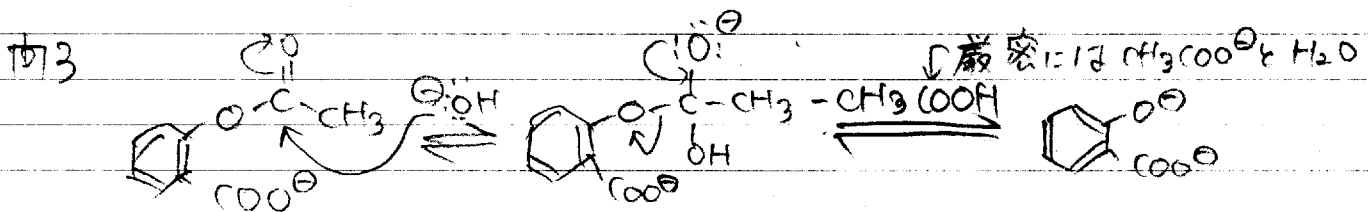
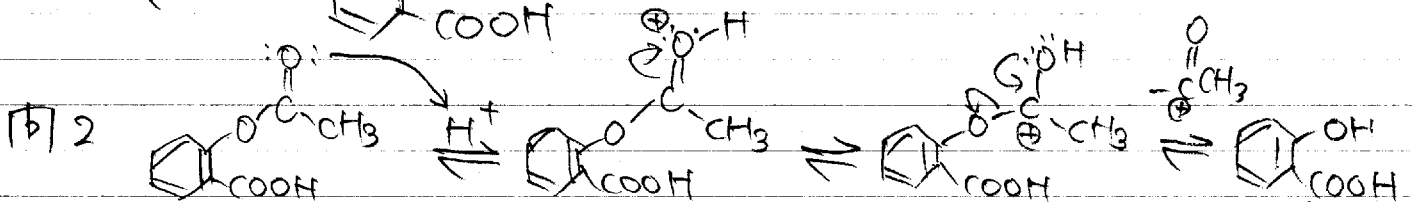
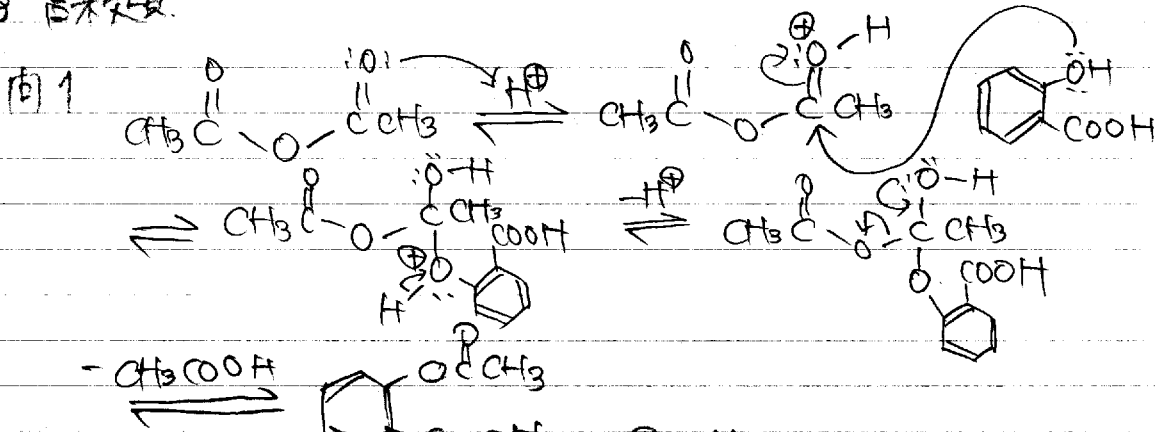
$100 w_1 / w_0$  より  $7.7\% \approx 8\%$  (収量が1ヶタ(なの)1ヶタまでといた。)

### 2-3-4 融点

(1) 再結晶前	bp 124.5 ~ 130.5 °C
(2) サリチル酸	bp 157.1 ~ 159.7 °C
(3) アステリン	bp 132.3 ~ 135.6 °C
(4) サリチル酸とアステリンの混融	bp 118.8 ~ 127.1 °C
(5) 再結晶後	bp 124.0 ~ 124.5 °C
(6) サリチル酸との混融	bp 110.0 ~ 110.5 °C

(7) アセリシンの混溶性 bp 126.0 ~ 127.0 °C

### 3 課題



問4 再結晶前と後では、あまり融点に差はなかった。むしろ、温度は下がっている。この原因には、これは考察で述べよう。

問5 サリチル酸、アセリシン それぞれを混融すると、安易にそれぞれの融点の中間ぐらいの値をとると言う考えやすいが、混融してものはそれぞれの融点より低い値をとっている。したがって、異なる成分を混融すると、融点降下が起こる。

### 4 考察

#### 4-1 結晶の外観

再結晶前と後では外観に明らかな変化があった。これはやはり、再結晶法で十分に精製しないと未反応のサリチル酸が混入しているために、アセリシンのとより強い光輝きが失われたと考えた。これは、粗結晶の方がより長時間氷冷したため、単なる結晶析出の時間が長かったために結晶の成長が進行し大きな結晶となった場合は考えられない点から説明できる。

### 4-2 混融試験

ある結晶性化合物が溶ける温度範囲は、そのものの純度で測る目安によく用いられる。結晶性の2種の異なる純化合物を混融させると非常に広い温度範囲で溶ける。どちらかの純粋な成分の融点より下と低い。言い換えれば、構造や純度がわかっている化合物の標準試料と混融しても降下しなれば、この2つの物質は同一であると見なせる。

#### 4-2-1 再結晶前、再結晶後の純度についての考察

4-2のように、混融試験の結果から再結晶前後の純度について考察したい。

##### 4-2-1.1 再結晶前

再結晶前の結晶は、2-3-4 融点に示すように、木目転移多にかかると温度分布が再結晶後と比較して広がった。また、アステロリンの融点が195とであることを考えると、再結晶前も後もかなり低い値をとっている。以上融点に関する2点と、4-1 結晶の外観より、再結晶前の方が後よりも純度が低いと言える。

##### 4-2-1.2 再結晶後

ここからは、再結晶後の結晶が、どれ程の純度なのかを考察する。

まず、(2)グリチル酸と(5)再結晶後の混融試験結果(6)より、やはりこの結果は理論通り、2種の異なる純化合物を混融させたときと同じように、大きく融点降下していた。この融点降下は、それぞれがかなり純度が高く、異なる構造の化合物であることを示唆している。

次に(3)アステロリンと(5)再結晶後の混融試験結果(7)より、(3)はアステロリンの純化合物、(5)はそれを目指したアステロリン主成分の物質である。しづから、双方ともアステロリンが主成分の物質であるから、これにアステロリンをさらに加えると、アステロリンの占める割合が大きくなり、このために融点降下の割合は減少する。この結果も理論通りの結果であったと考察できる。しかし、(5)再結晶後の融点は決して(3)アステロリンの融点に近いものではない。

以上より、(5)再結晶後の物質は、間違ってもアステロリンが主成分であるが、あまり純度が高いものではない。

### 5 感想

今日、あまり実験結果は望ましいものではなかった。しかし、よく研究者はある程度楽天的でなければやっていけないと言われていいるから、これをあまり気にせず、反省し、次回成功するように努めたい。

### 6 参考文献

化学便覧 改訂4版 H5 9月30日改訂 編者 社団法人日本化学会  
化学工の最新研究 2005年9月30日第6刷 著者 卜部吉庸