

実験4

実験題目: フェノール酢酸の合成

学籍番号: 18111122 名前: 藤原 弘道

1. 目的

フェノール酢酸の合成を通して複雑な抽出機構やその手順について学ぶ。

2. 実験準備

2.1 実験準備

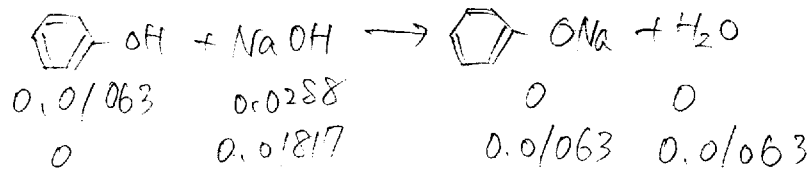
2.1.1 計算

$$\text{フェノール } m_1 = \frac{1.0}{94.11} = 0.01063 \text{ mol}$$

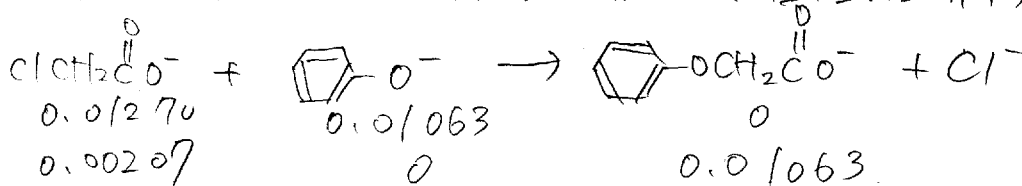
$$\text{クロロ酢酸 } m_2 = \frac{1.2}{94.50} = 0.01270 \text{ mol}$$

$$\text{水酸化ナトリウム } m_3 = 8 \times \frac{3.6}{1000} = 0.0288 \text{ mol}$$

2.1.2 フェノールと水酸化ナトリウムの反応



2.1.3 フェノールイオンとクロロ酢酸の反応 (塩基性溶媒中)



2.1.4 HClとフェノール酢酸イオンとの反応

3 課題中の問2にて解答する。

2.1.5 理論収量

$$\text{フェノール酢酸 } w_0 = 152.1 \times 0.01063 = 1.6168 \text{ g}$$

2.1.6 HClの必要量

後述可也。

2-2 実験手順と観察結果

- ① 原料 1.0g (色付き茶色に白結晶) と 33% NaOH 3.6 mL を混合した。溶解すると茶色の溶液となった。
- ② 酢酸 1.2g に 純水 2 mL を加えて溶解させたものを ① に 純水 4 mL を用いて流し込んだ。すると、溶液の具のにおいが発生しながら加熱した。
- ③ 空気を冷却管をつけ、95°C のグリセリン浴内で1時間加熱した。また溶液は茶色だった。酢酸のにおいが少ししていた。
- ④ 加熱後、すぐに純水 10 mL を加えた。すると固体が生じたので、そのまま攪拌し溶解させた。固体は白色だった。
- ⑤ 1時間程度スタントに固定したまま空気を乾燥させた。
- ⑥ 水蒸気にて冷却後、氷冷しながら 2 mol/L HCl を 6.12 mL を加えた。色がどうなるかに注意しながら加えていくと沈殿が生成しているのがわかり、こぼした。こぼすやめた。このとき、pH 試験紙の色は、オレンジであった。
- ⑦ 酢酸エチル 15 mL を加え、攪拌して溶かしたのを静置し様子を見る。2層に分かっていた(図1)。これを分液漏斗に入れた。
- ⑧ 抽出操作を行ない、下層を三角フラスコにとりおいた。
- ⑨ 純水 7 mL で抽出操作を2回行った(図2)。下層は同じ三角フラスコにとりおいた。
- ⑩ 5% NaHCO₃ 15 mL に2抽出操作を行った(図3)。下層を新しい三角フラスコにとり、pH を確認したところ、塩基性であった。
- ⑪ 氷冷しながら 2 mol/L HCl を 4.5 mL を加えた。白色沈殿が生成すると茶色の油状物は消えた。液性は弱酸性であった。
- ⑫ フラスコで吸引し、純水 5 mL で2回水洗い、ガラス棒で水抜きをし、薬包紙上に結晶を移した。一部を融点測定し、それ以外を 50 mL エニカルターカに移動した。
- ⑬ ⑫ に 純水 10 mL を加え、溶かしたのを水 3 mL を加えてしまったが、これは加熱してから溶解しおける水であった。
- ⑭ 50~60°C に加熱すると完全に溶解した。空温にて実験台上に静置すると、白色の針状結晶で、長さ 4.5 mm 程度の結晶が析出していた。
- ⑮ 10分氷冷すると、エニカルターカ内は結晶がほとんどない溶液が残り少なくなっていた。
- ⑯ フラスコで吸引し、液を洗浄し、ガラス棒により水抜きを行った。
- ⑰ 薬包紙上にとり、次の実験日まで引出しの中で風乾させた。
- ⑱ 再結晶後の結晶の融点測定を行った。

2.3 発酵果の整理

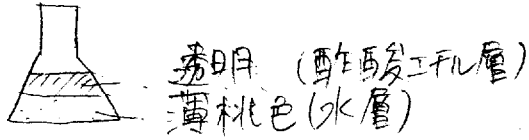


図1. 二層に分離した

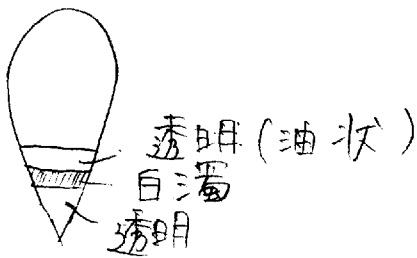


図2.1 一度目に、純水7mLを加え、激しく振った後。

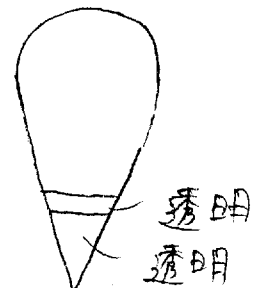


図2.2 図2.1を静置した物の (土層が減少した)

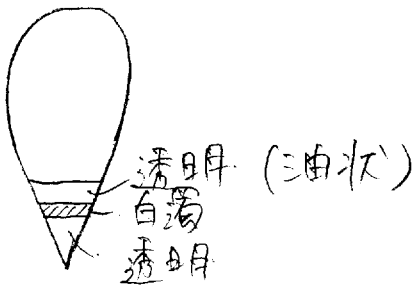


図2.3 二度目に、純水7mLを加え、激しく振った後

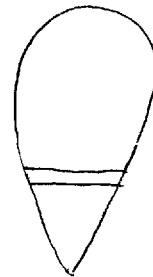


図2.4 図2.3を静置した物の。一度目の分離は早かった。油層はさらに減少した。

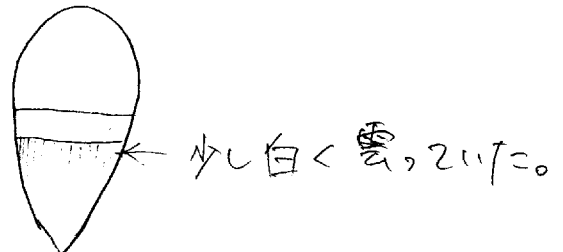
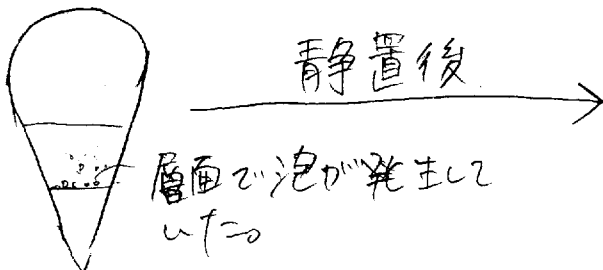


図3 5% NaHCO₃ 15mLを加えたときの図。油層が水に侵食されていくのが見えた。

表1 粗結晶と精製結晶の融点

物質	融点, m.p. [°C]
粗結晶	98.1 ~ 99.1
精製結晶	99.7 ~ 100.5
理論値	101

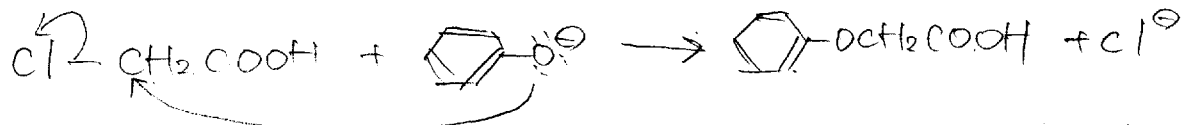
(化学便覧)

収量 $w_1 = 0.4997 \text{ g}$

よって、収率は、 $\frac{w_1}{w_0} \times 100 = \frac{0.4997}{1.617} \times 100 = 30.9\%$

3 課題

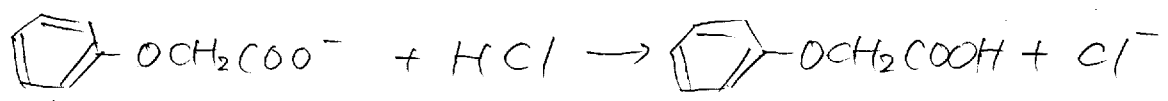
問1 フェノキシ酢酸の生成反応機構



このように、 S_N2 反応で進行する Williamson エーテル合成法の一例である。

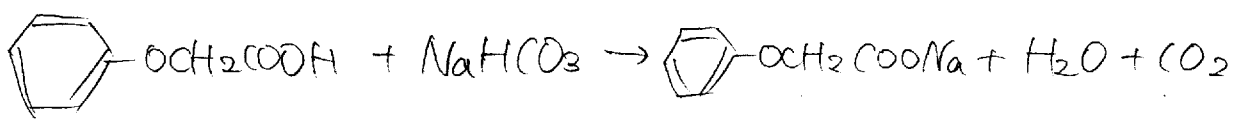
問2

今回の実験では、塩基性条件下で反応を行なったため、多量酸であるフェノキシ酢酸は塩として水層中に存在する。ゆえに、フェノキシ酢酸は、水への溶解度は高くない。このため、フェノキシ酢酸よりも強い多量酸を用いてプロトン化することにより、(粗)結晶化、沈殿させる。



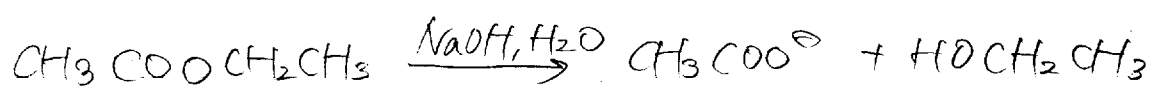
問3

フェノキシ酢酸の pK_a (2.93) は NaHCO_3 の pK_a (10.35) より小さい。このため、水層に微量、酢酸エーテル層に多量に存在するフェノキシ酢酸が遊離した HCO_3^- イオンをプロトン化する。炭酸は極めて不安定なため、水分子と二酸化炭素に分解する。



この後、 γ -ブチロ酸塩は水層に移動する。

問4. NaHCO_3 の代わりに NaOH 水溶液を用いると、有機層の酢酸エチルはエステルなので、加水分解してしまう。そのため、弱塩基を用いる必要がある。



4. 考察

4.1 結晶の外観

粗結晶は精製結晶と比べて明らかに異なっていた。粗結晶は、まず精製結晶よりも光澤がたつ点、と粉末に近い結晶から所々、こぼれ油色を呈していた点で異なっていた。精製結晶は、同じ結晶が成長し薄くフィルムのように析出していた。色は無色に近い白色（おそらく薄いため）であった。

4.2 抽出機構

γ -ブチロ酸を抽出するために、かなり複雑な抽出操作を行っている。まず、 HCl を加え、 γ -ブチロ酸を沈殿させると共に溶媒を酢酸に換え、酢酸エチルを加えた。この操作により、 γ -ブチロ酸は油層へ移行。これは γ -ブチロ酸の水への溶解度は $0.9 \text{ g}/100 \text{ mL}$ であるため、水に約 10 mL に対し、 0.00019 mol/L の溶解度しかない。よって水層を捨てたと考える。

次に、水で洗浄した。このとき、白濁した層があり、 HCl を多く加えた場合（ほぼ分離に時間がかかった。以上より、油層に不純物として残っている γ -ブチロ酸と γ -ブチルをそれぞれ除去し、さらに液性を弱酸性程度にし、 γ -ブチロ酸はアニオン化をあまりせず、次の NaHCO_3 溶液の操作に活かすための準備であったと考えた。また2回操作を行うのは、同じ水量で1回で抽出するよりも効率が良く、また、弱酸性である γ -ブチロ酸は良いが弱酸性の γ -ブチルをより多く除去するためである。

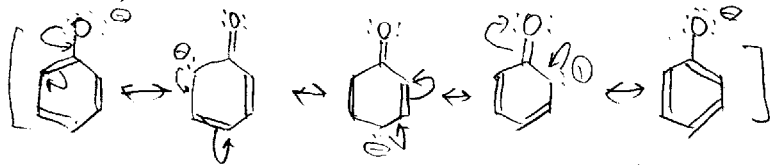
次に、 NaHCO_3 を加える。今、分液漏斗内には γ -ブチロ酸、 γ -ブチルが微量残っている。ここで、 NaHCO_3 を加えることにより、まず弱酸性の γ -ブチロ酸 ($\text{pKa} = 2.93$) が反応し尽くし、塩となって水層へ落ちる。ここで、 γ -ブチル ($\text{pKa} = 9.87$) も少し反応するが、 γ -ブチロ酸に比べてプロトン化された炭酸 ($\text{pKa} = 6.37$) の方が系には多くなる。そのため、 γ -ブチルは炭酸よりも弱い酸であるため、油層に残る。しかも、炭酸イオンは CO_2 となって系から除かれる。このため、 γ -ブチロ酸が水層に落ちたことにより

図3のように上層が減少した。白く濁っていたのはおそらくCO₂が少量溶けこいて、細かい気泡によるものだろう。
このようにして、分離したと考えた。

4.3 収率

30.9%と低かった。これは、必要HClの量(後述ある)や、途中でフェニル由来の給の臭のにおいがあるなどによるものである。

また、今回は、Williamsonのエーテル合成法によりフェニルアルコールを合成した。これは、S_N2反応で進行するため、E2反応と競争的に反応する他に以下のようフェニルアニオンの共鳴安定化の寄与が考えられる。



これにより、負電荷は分散され、求核性は低下する。また、フェニル基の立体障害により求核性はさらに低下する。

また、共鳴構造のために、O、P-位に置換する場合も考えられる(参考文献① p774 図16.64)。

以上の様に収率が悪くなった理由が考えられる。

よって、収率を上げるには、過剰のHClを加え沈殿させることが有効である。

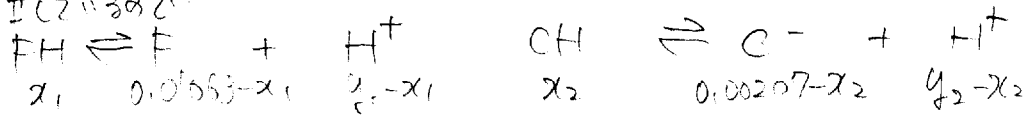
4.4 融点

理論値に精製結晶の方が近い結果により、温度分布も精製結晶の方が狭くなっていった。このことから、精製結晶の方が純度が高い結晶と推定していることがわかった。

4.5 HClの必要量

HClを加えて、フェニルアルコールを99.9%の収率で得ようとする。

HClの総消費物質量 y は、残留NaOH中和分 y_1 、フェニルアルコール中和分 y_2 、 α -ナフトール中和分 y_3 の $y = y_1 + y_2 + y_3$ である。
フェニルアルコールFH, α -ナフトールCHの間に以下の平衡が成立している。



フェニルアルコールを99.9%沈殿させるためには

$$\frac{[FH]}{[FH] + [F^-]} = 0.999$$

$$\therefore \frac{x_1}{0.01063} = 0.999 \quad \text{--- ①}$$

また、

$$\frac{[F^-][H^+]}{[FH]} = K_F \quad \text{--- (2)}$$

$$\frac{[C^-][H^+]}{[CH]} = K_C \quad \text{--- (3)}$$

より

$$\frac{[CH][F^-]}{[FH][C^-]} = \frac{K_F}{K_C}$$

∴
$$\frac{x_2(0.01063 - x_1)}{x_1(0.00207 - x_2)} = 10^{-0.27} \quad \text{--- (4)}$$

① ~ ④ より

HCl は $y = y_1 + y_2 + y_3 = 2.395$

2 mol/L HCl $2.395 \times 500 = 1.2 \text{ L}$

とほろ、しかし、1.2 L 必要なわけではなく、フェリキニ酢酸の水への溶解度は、おおよそ 0.1 ~ 0.5 g/100 mL である (参考文献②)。よって 0.3 g/100 mL のとき、このときの系には約 10 mL の水が存在するから、0.0001935 mol のフェリキニ酢酸が水へ溶解し、それ以降では左/キニ酢酸は沈殿子として系から除かれ平衡は生成系へ移動する。このため、 y_1 の値が変更され、反応は、次のように進むと考えられる。

1. NaOH を中和... 0.00547 mol

2. フェリキニ酢酸の水への溶解が最大となる②式より 0.0002153 mol

3. 左/キニ酢酸の沈殿子が生成する

0.01063 - 0.0001935 = 0.01044 mol だけ左/キニ酢酸は残っているから、その等量の HCl を加えればよい。

4. クロ酢酸の生成量は④式の x_1 が 0.0001935 のときだから 2.041×10^{-5} mol

以上より 2 mol/L HCl $y = 0.00547 + 0.0002153 + 0.01044 + 2.041 \times 10^{-5}$
 $\approx 0.01633 \text{ mol}$
 $\approx 0.01633 \text{ mol}$

よって、 $0.01633 \times 500 = 8.165 \text{ mL}$
 $\approx 8.2 \text{ mL}$

よって、8.2 mL HCl を加えることで、完全に左/キニ酢酸を沈殿子とせよことができる。実験では 6.12 mL を加えたが、共同実験者と考えた行なったためによるものである。

5. 感想

今回もとても興味深い実験ばかりだった。収量を向上させたため、何度も条件を変えてトライしたいと思った。

6. 参考文献

- ① ショーンズ有機化学(F)第2版 1刷 2000年11月10日 東京化学同人
- ② Chemfinder Com (<http://chemfinder.cambridgesoft.com/>)
- ③ 化学便覧改訂4版 H5 9月30日改訂 社団法人日本化学会
- ④ 化学I, IIの新研究 2005年9月30日第6刷 ト部吉廣
- ⑤ 定量分析 2006年12月15日第3刷 舟橋重信 朝倉書店
- ⑥ 現代有機化学ポルハルトショア(F)2007年9月20日第5刷 化学同人