

## 実験5

実験題目: フリーデルクラフト反応と薄層クロマトグラフィー

学籍番号: 18111122

名前: 藤原 弘道

## 1. 目的

フリーデルクラフト反応、第一級アミンとケトンの反応と薄層クロマトグラフィーの機構と手順について学ぶ。

## 2. 実験

## 2-1 準備

## 2-1-1 各試薬の生成反応機構

向 1, 2, 4 に記述した。

## 2-2 実験手順と観察結果

## 2-2-1 粗アセトフェンと精製アセトフェン

① 無水  $AlCl_3$  0.3g を加えた 18cm 試験管にベンゼン 1mL を加え振り混ぜたが、無水  $AlCl_3$  の黄色固体は溶けたり反応したりする様子は見られなかった。

② 無水酢酸 10 滴を加え 3 分間振り混ぜると、溶液はレニチー色となり一部は溶けるが反応しなかったが全て反応した訳ではなく、沈殿してしまっているものもあった。このとき、この溶液は弱く発熱しているように感じた。直角管付エルクレンをはめ、アスピレーターにつなぐ。

③ グリセリン浴中で 80℃ に 15 分間加熱し続けた。1 分目には、溶け残った無水  $AlCl_3$  から気泡が発生していた。3 分目には、全体が深緑色となり、2 分後まで泡は発生し続けた。

④ アスピレーターをつけたまま水道水で冷却し、その後、アスピレーターをはずし、直角管付エルクレンをはずした。このとき、試験管表面に油膜のようなものが発生しており虫歯色に輝いていたのを確認した。

⑤ 2mol/L HCl 1mL を 3 度に分け少量ずつ加えた。1 度目に加えたとき、かなり強い発熱とともに、背脂の正味白い脂肪系の物質が析出し、同時にシンナーのようなにおいが出た。2 度目に加えたとき、試験管内はまた発熱して溶液の色は深緑からオレンジ色に変化した。このとき、先程は溶液が暗かったせいか白い脂肪系の物質と視認したが、沈殿は黄色と白いようなものだった。3 度目では、オレンジ色溶液と黄色脂肪状のドロドロした物質に 2 分した(図 1)。

⑥ 2 層の上層を他の小試験管に入れ、これに純水 2mL を加え振ったところ、シンナー系のおいが出た。上層がオレンジ色、下層は透明

溶液であった(図2)。この上層を小試験管2本に半量ずつ分けて

- ⑦ 一方の小試験管に2,4-ジニトロフラジリン溶液を加えたところ、滴加したとき量が多すぎたので、もう一方の試験管で13滴加えて試料をこぼし、十分な沈殿が生じたので、後者を採用することにした。このとき、スキ用品に用いるフックスにルキTにおいを感じ、溶液は黄色、沈殿物は灰色のとて良い蛍光オレンジの色をしいた。
- ⑧ こので一時間程度静置したのち、ガラスくまりによる吸引ろ過を行い、濾液の40%エタールで洗浄し、粗アセトフェンの赤土のような沈殿物を取った。一部を葉包紙、それ以外は小試験管に入れた。
- ⑨ ⑧の試験管にクロホルムをごく少量加え、52~57°Cの湯浴にて加熱し、さらにクロホルムを完全に溶解するまで加えた。溶液は、結晶と同じ赤土の色をしいた。
- ⑩ これを放置し結晶を析出させ、ろ過を行い、T=精製結晶は、蛍光オレンジの針状結晶をしいた。

2-2-2 シクロヘキサノールとベンズアルデヒド

- ① シクロヘキサノール0.1 mLを小試験管にとり、2,4-ジニトロフラジリン溶液を沈殿が生じなくなるまで加えたところ、卵黄のような魚肝かな黄色沈殿が析出した。弱いシナーのにおいがあった。
- ② 吸引ろ過し、エタールで洗浄した。
- ③ ベンズアルデヒド0.1 mLに同様に沈殿を生成させ、吸引ろ過した。沈殿物は強く甘いにおいがあり、黄褐色をしいた。

2-2-3 薄層クロマトグラフィー

- ① 以上の4つの試料(1.粗アセトフェン 2,4-ジニトロフェニルドラリン, 2.精製アセトフェン 2,4-ジニトロフェニルドラリン, 3.シクロヘキサノール 2,4-ジニトロフェニルドラリン, 4.ベンズアルデヒド 2,4-ジニトロフェニルドラリン)を少量のクロホルム溶液に溶解させた。溶液は固本と同じ色(表1)
- ② 試料1,2,3,4を図のようにスポットし、展開液ベンゼン-ヘキサノール8:2を用い展開させた(図5,表2)。

2-3 結果の整理

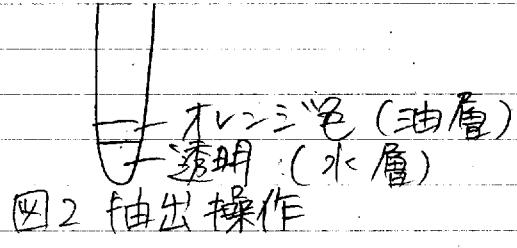
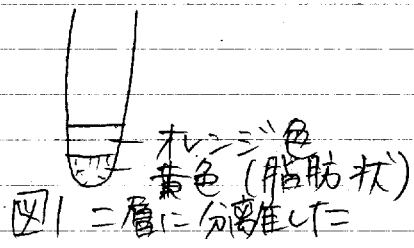
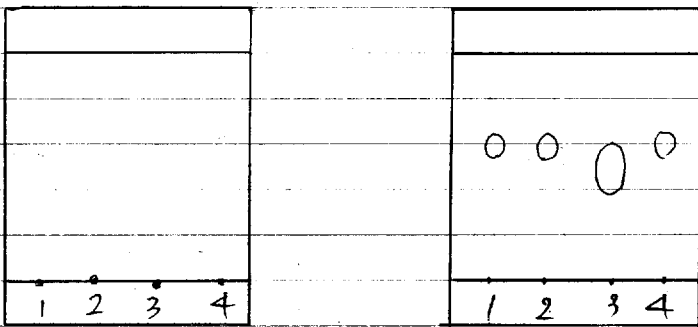


表1 試料1~4のクロロホルム溶液(結晶も同じ)の色・臭い

試料	色	臭い
1	オレンジ色	シスター系の臭い
2	蛍光オレンジ	シスター系の臭い
3	卵黄の色	弱いシスター系の臭い
4	黄褐色	強く甘い臭い



試料3, 2, 1, 4の順に  
色が濃くついた。(黄色)

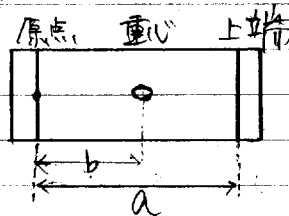
④ 4点の位置に  
スポットさせた

⑤ 展開後

表2  $b$  [cm] と  $R_f = b/a$  の関係

試料	$b$ [cm]	$R_f$
1	1.95	0.500
2	1.95	0.500
3	1.69	0.433
4	1.88	0.482

$$(a = 3.90 \text{ (cm)})$$





問5 ① n-ヘキサンのみとした場合

試料3が最もRf値が大いため、1,2,4は小さくなる。

② n-ヘキセンのみとした場合

①と逆の結果になる。

この理由は薄層クロマトグラフィーの原理を考えると分かる。移動相に構造の似ている分子など、より溶媒和しやすき展開液を用いることで分離に差が生じる。したがって、n-ヘキサンは試料3と構造が比較的に似ており、1,2,4はn-ヘキセンに比較的似ているため、本実験と比べてこのような結果になる。

## 4. 考察

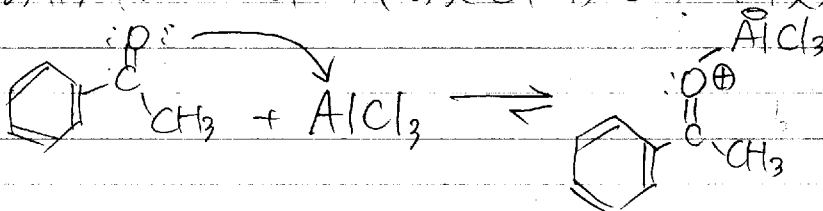
### 4.1 フリーデルクラフト反応

n-ヘキセンに無水AlCl<sub>3</sub>を混ぜても、反応する様子はなかった。これは、問1にあるように、まず、一段階目に無水酢酸と無水AlCl<sub>3</sub>の反応を経てからでないと反応が進行しなかったためである。

15分間加熱した際、やはり反応が促進された。このとき発生した泡は塩化水素である。したがってアセレーターで吸引した。塩化水素は、無水AlCl<sub>3</sub>の残りとして、副生成物の錯体と最終生成物のアセトベンゼンと同時に発生したH<sup>+</sup>との反応で生成したものである。

### 4.2 塩酸、純水による抽出

まず、塩酸が未反応の無水AlCl<sub>3</sub>と反応させ、n-ヘキサアアルミニウム(III)イオンを生成させる。これは、配位子置換反応の一種である。六配位八面体錯体の配位子置換反応では、H<sub>2</sub>O > Cl<sup>-</sup>の順に配位しやすい。そのため、[AlCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]と生成したアセトベンゼンが有機金属錯体の形成をとっているため、酸(HCl)を用いて後処理する。他には、



無水酢酸と酢酸へ変換し、副生成物の酢酸と一緒に純水を加えたのちこれらの物質を水層へ落とす。

### 4.3 イミン誘導体

1~4の試料はすべて2,4-ジニトロフェニルドラミン誘導体であるが、色など化学的性質は異なっている(表1)。

### 4.4 薄層クロマトグラフィー

試料3がテーリングしてしまった。これはスポットの際、多く出し過ぎた

ためのものである。試料1, 2で差が出ると思っていたが、どうやら  
 あまり不純物が少なかったようでRF値に差はなかった。試料3は他に  
 比べて最もRF値が小さかった。これは、開液の通り、展開液がヘキサン  
 よりもベンゼン濃度が高かったためによるものである。次に、試料1, 2  
 に対して4のRF値が小さいのは、アルデヒド基中のC-H結合の電気陰  
 性度の差が、アセトフェノンのアシル基中のC-C結合の電気陰  
 性度の差より大きいため、極性固定相(シリカゲル)に比較的  
 吸着した。色の強さの違いが出たのは、キトとの展開液の色と、  
 スポットした量の差の影響だと考えられる。

## 5 参考文献

- 化学便覧 改訂4版 H59月30日改訂 社団法人日本化学会
- ポリハルトシエー現代有機化学(第A版) [下] 2007年9月20日第5刷 化学同人
- 定量分析基礎と応用-2006年12月15日第3刷 舟橋重信 朝倉書店
- 化学選書錯体化学 2000年2月20日改訂第5版 吉川友雄 裳華房