

多分野融合実践実習（有機系）2018/7/18, 19

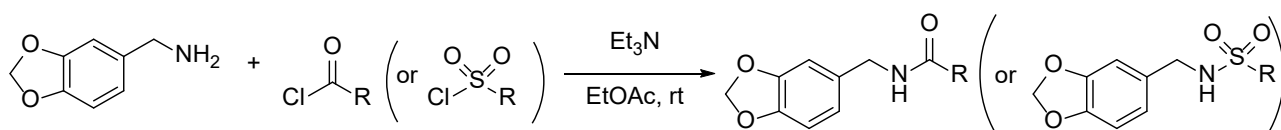
*** 当日は実験メガネ、白衣、筆記用具を持参すること**

【目的】

有機合成化学の基本的な反応の一つである縮合反応によるアミド結合形成反応を行い、基本的な有機化学実験の操作を学ぶ。また、スペクトル解析による有機化合物の構造同定法を習得する。

【方法】

アミンとカルボン酸（またはスルホン酸）の縮合により Alda-1 の類縁化合物を合成する。一つの班を二つに分けて同じ反応を二つ並行して行う。縮合反応には反応性の高い酸クロリドを用いる。



1日目 午前 有機系実習の理解・器具の取り扱い

- ・アミド結合形成反応についての理解
- ・試薬の調製（飽和重曹水、飽和食塩水）
- ・器具の使い方（シリンジ、分液漏斗、カラム、展開層（20 mL パイアル））

1日目 午後 縮合反応によるアミド結合の形成

1. ターゲット化合物を決め、対応する酸クロリドとして必要なものを選ぶ。
 2. 50mL ナスフラスコ（フラスコの重さ：_____g）に攪拌子と下記の試薬を順次入れて攪拌する。
 - ①3,4-メチレンジオキシベンジルアミン（1.2 mmol, Mw = 151.17, d = 1.22 g/mL, 150 μ L）
 - ②酢酸エチル（10 mL）
 - ③トリエチルアミン（1.5 equiv., Mw = 101.19, d = 0.726 g/mL, 250 μ L）
 3. 酸クロリド（1.0 equiv., 1.2 mmol, Mw = _____, d = _____, _____ mg or μ L）をゆっくり加えて室温で攪拌する。**酸クロリドは湿気に弱いので、試薬のフタはすぐに締めること!!**
 4. TLC にて反応を追跡し、原料の消失を確認したら飽和重曹水（sat. NaHCO₃ aq.）10 mL を加えて反応を停止させる。飽和重曹水を入れた後は、5~10 分程度攪拌しておく。
 5. 反応液を 50 mL 分液漏斗に酢酸エチル 20 mL で洗い込んで分液抽出を行い、有機層をさらに飽和重曹水 10 mL で十分に洗浄後、さらに飽和食塩水（brine）15 mL で洗浄する。TLC で有機層と水層を分析し、目的物が十分抽出できたか、極性はどの程度かについて確認しておく*。
 6. 有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過をして 200 mL ナスフラスコに受けた濾液をエバポレーターで濃縮する。濃縮後、洗浄した 50 mL ナスフラスコに移し替えて再度濃縮を行う。
 7. 真空ポンプで乾燥し、粗生成物の重さを秤量する。（_____ mg, _____ %）
- (※ TLC の結果からカラムクロマトグラフィーの溶出溶媒を決定しておく。Rf = 0.2 を目安とする。)

2日目 午前 カラムクロマトグラフィーによる精製

1. シリカゲルをカラムに充填してヘキサンを加えて膨潤させる。（目安の高さ：6 cm~8 cm）
2. カラムクロマトグラフィーによる精製を行う。

3. 各フラクションを TLC で分析し、目的物の含まれているフラクションを合わせて濃縮・乾燥する。

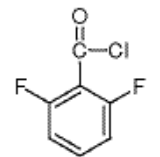
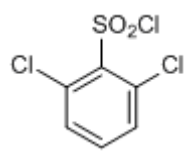
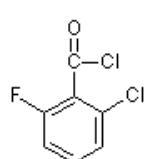
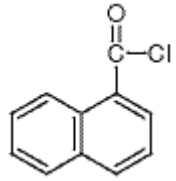
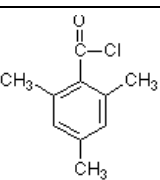
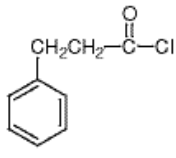
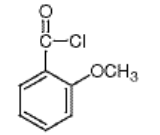
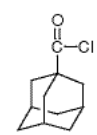
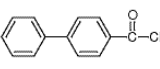
2日目 午後 スペクトル測定及び構造解析

4. 精製後の目的物の重さを秤量する。(_____ mg, _____ %)

5. ^1H NMR、マススペクトルによる構造解析及び純度検定を行う。

6. 乾燥重量を測ったバイアル瓶に移し替え、デシケーターで乾燥を行う。(バイアルの重さ: _____ mg)

酸クロリドの物性値と比重

試薬	分子量	比重	試薬	分子量	比重
	176.55	1.41 g/mL		245.50	
	193.00	1.43 g/mL		190.63	1.27 g/mL
	182.65	1.10 g/mL		168.62	1.14 g/mL
	170.59	1.27 g/mL		198.69	
	216.66				

[考察のポイント]

反応や精製について

- 各実験操作や手順がどのような意味を持つか理解できているか。
- 反応はどの程度進行したか。精製過程で問題はなかったか。低収率の場合は考えられる理由は何か。
- 生成物の物性（結晶性、極性、水溶性等）はどうか。それらの物性は構造的特徴と結び付けられるか。

化合物の構造確認

- ^1H NMR スペクトルで観測されるピークの帰属および目的物の純度はどうか。
- マススペクトルで観測される主なイオンピークの帰属 (H^+ , Na^+ , NH_4^+ 等によるイオンピーク、フラグ

メンテーション、溶媒和、多量体、ハロゲンを含む場合は同位体比など)。