



# 交差アルドール反応の効率化

高等部2年 まっしゅ

# 発表の流れ

1. 研究背景
  - 1.1. 研究動機
  - 1.2. 目的
  - 1.3. 目標
2. 実験手順
3. 結果と考察
  - 3.1. 収率100%越えの謎
  - 3.2. 副反応についての考察
  - 3.3. まとめ
  - 3.4. 今後の課題
4. 最後に
5. 謝辞および参考文献

## 1.1. 研究動機

---

- ▶ 「交差アルドール反応」 …危険性が低い
- ▶ 『Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.167 (1943); Vol. 12, p.22 (1932)』

⇒ 安全面◎、基礎データ存在

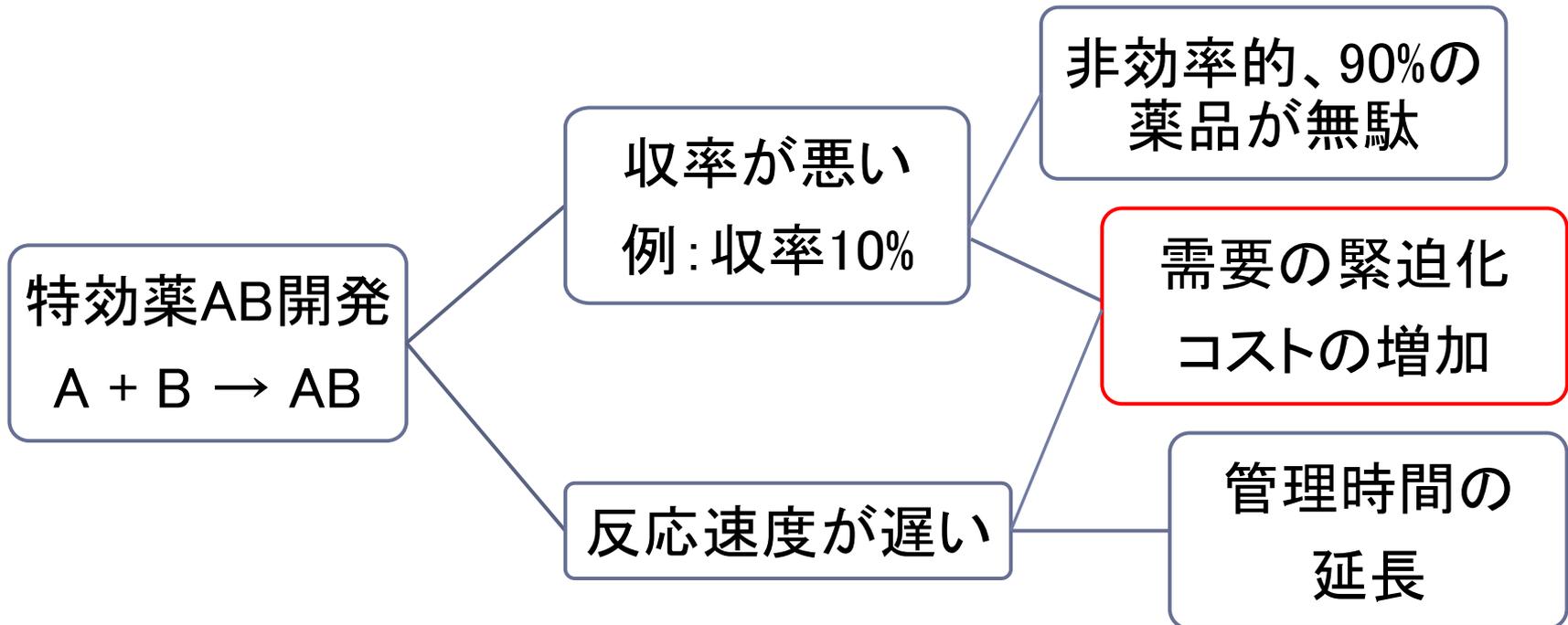
- ▶ 反応のステップ数が少ない
- ▶ 反応に要する時間が15～30分程度

⇒ 本校で実験OK

## 1.2. 目的

- ▶ 収率・反応速度の最適化(=効率化)を目指す

例: 薬の製造会社



## 1.3. 目標

---

- ▶ 生成物の100%の収率は5.4064g(0.02mol)

ちなみに*organic syntheses*では…

- ろ過のみ時収率: 約90~94%
  - 再結晶後収率: 約80%
  - ろ過時平均反応効率: 約3.06 %/分
- 
- ✓ 再結晶時の収率80%
  - ✓ ろ過時の平均反応効率6.0 %/分 (= 15分で収率90%)

## 2. 実験手順

### ▶ 使用した薬品

反応物:  $C_6H_5CHO$ ,  $CH_3COCH_3$

触媒:  $NaOH$  酸塩基指示薬: BTB溶液

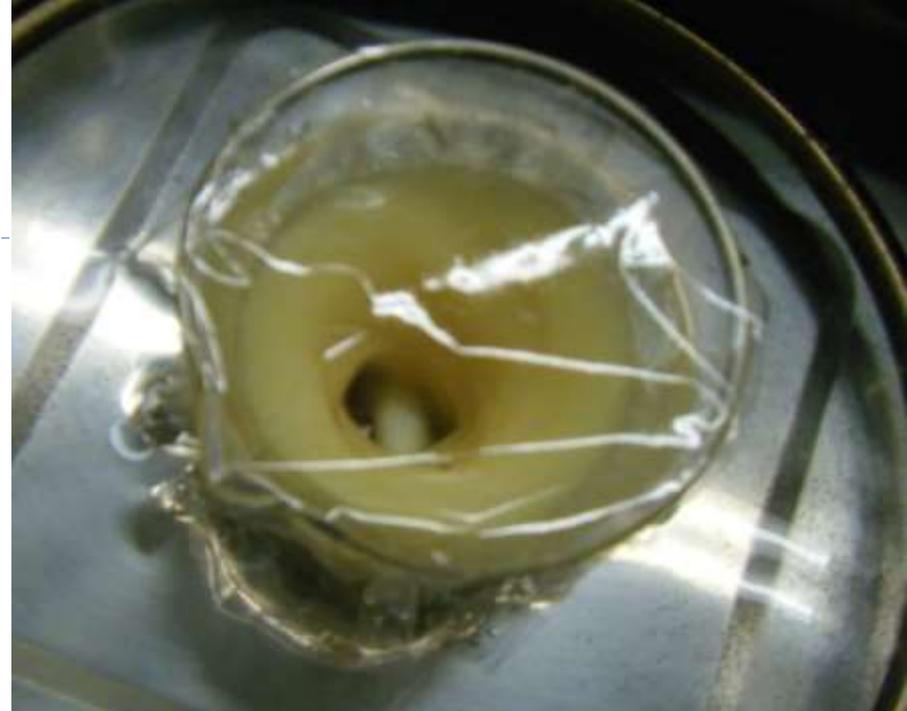
溶液気化防止&両親性溶媒:  $C_2H_5OH$

再結晶用溶媒:  $CH_3COOC_6H_5$

TLC用溶媒:  $CH_3COOC_6H_5$ ,  $CH_3(CH_2)_4CH_3$

### ▶ 使用した器具

試験管、試験管立て、ガラス棒、純水、  
100ml、500mlビーカー、50mlメスシリンダー、  
1000 $\mu$ lマイクロピペット、マイクロキャップ、  
5ml駒込ピペット、1000mlナスフラスコ、  
ウォーターバス、スターラー、攪拌子、  
アルコール温度計、No.5Cのろ紙、ラップ  
電子天秤(小数第3位まで)、ブフナーろうと、  
吸引ビン、アスピレーター、エバポレーター  
TLC用シリカゲル板、ラップ、紫外線ランプ



# 3. 結果と考察

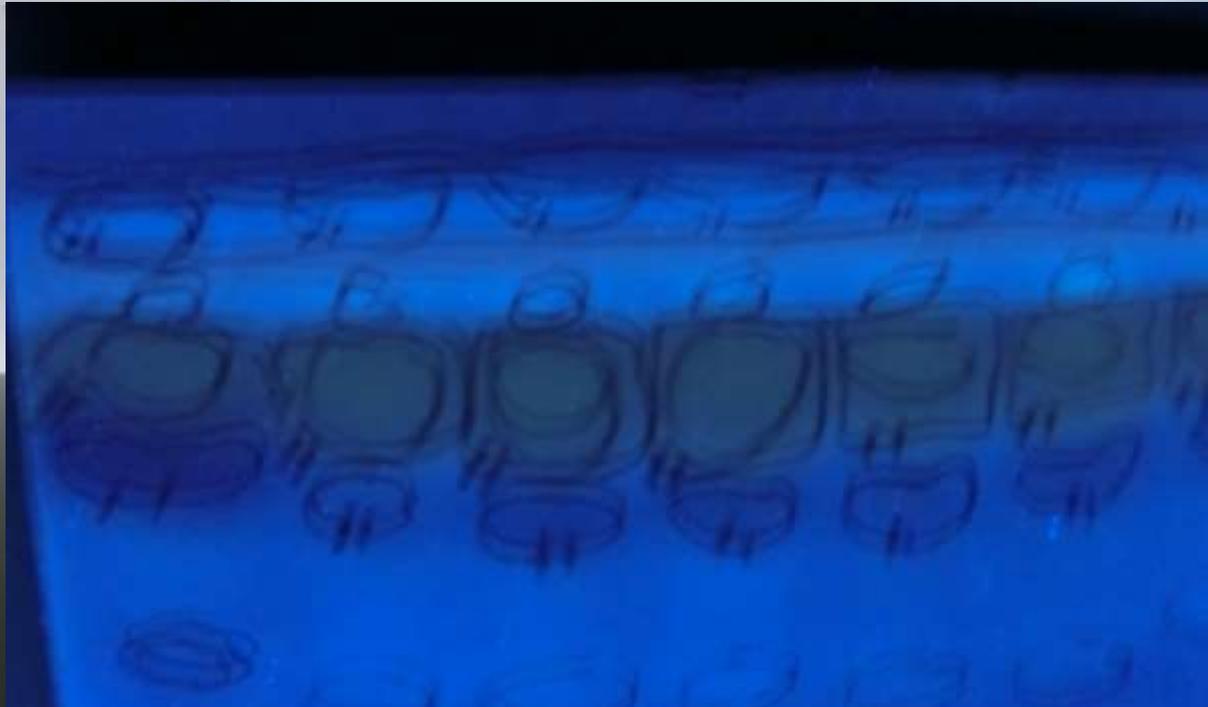
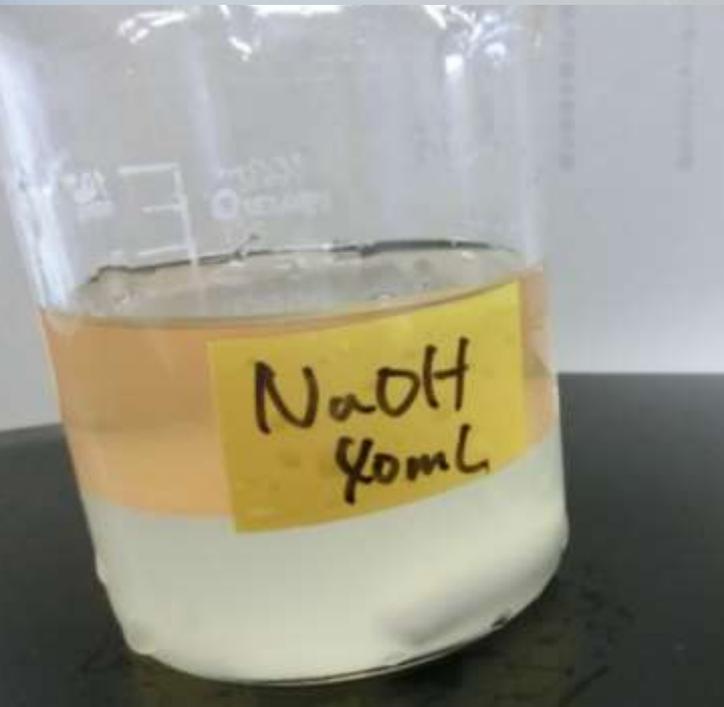
表1 実験群における反応条件と結果

実験名	溶媒	NaOHaq濃度	NaOHaq量	水温	反応時間	生成量<g>	収率(ろ過のみ時)	平均反応効率<%/m>
実験⑭	Et	10%	40ml	0-5°C	15分	5.28	97.70%	6.51
実験⑮	Et	10%	40ml	0-5°C	15分	4.57	84.49%	5.63
実験⑫	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.90	109.04%	7.27
実験⑬	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.85	108.26%	7.22
実験⑯	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.23	96.72%	6.45
実験①	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	4.37	80.83%	5.39
実験②	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	4.73	87.49%	5.83
実験⑰	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	5.15	95.22%	6.35
実験⑥	Et	20%	40ml	20-25°C	15分	4.95	91.60%	6.11
実験⑤	Et	20%	20ml	20-25°C	15分	4.25	78.63%	5.24
実験⑨	Pr	10%	40ml	20-25°C	15分	3.06	56.54%	3.77
実験⑧	Pr	10%	20ml	20-25°C	15分	2.91	53.83%	3.59
実験⑱	Bu	10%	40ml	20-25°C	15分	測定不可		
実験⑱	Bu	10%	20ml	20-25°C	15分			
実験③	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	4.47	82.68%	5.51
実験④	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	3.95	73.14%	4.88
実験⑩	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	2.90	53.66%	3.58
実験⑦	Et	20%	20ml	40-45°C	15分	4.08	75.52%	5.03
実験⑪	Pr	10%	40ml	40-45°C	15分	5.74	106.08%	7.07
学術論文O/S	Et	10%	40ml	20-25°C	30分	約4.87 ~ 5.08	約90~94%	3.07

黄色(異常なし)



橙色(異常あり)



## 3.1. 収率100%越えの謎

---

① 橙色の謎の生成物が生成

→ 他の反応(副反応)

② 2013年夏(7/20, 7/21)の収率高

→ 夏…乾燥しにくい

▶ 収率100%越えの原因は…

① 副生成物の影響

② 湿気[大気中の水蒸気圧]の影響

※ 水蒸気圧

…値が大きいの→ 空気中の水分量が多い

	東京	東京
年月日	平均蒸気圧(hPa)	平均現地気圧(hPa)
2012/9/14	26	1011.3
2012/9/15	27.4	1014.6
2012/9/16	28.9	1014.9
2012/9/17	29.2	1011.3
2012/10/22	14.9	1016
2012/10/23	18	1001.1
2012/10/24	7.6	1011
2012/10/25	10.6	1017.6
2012/10/26	12.4	1018.8
2012/10/27	12.2	1022.4
2012/10/28	13.8	1015.9
2012/10/29	11.7	1006.8
2013/7/20	19.5	1008.3
2013/7/21	19.4	1007.6
2013/7/22	26.7	1005.2
2013/7/23	28.3	1002.3
2013/7/24	27.7	1001.4
2013/7/25	27.9	1000.3
2013/7/26	29.4	1000.2
2013/7/27	28.4	1000.2
2013/7/28	25.4	1002.2
2013/7/29	28.2	999.4
2013/7/30	28.8	996.8
2013/7/31	28.1	999.6
2013/8/1	29.1	1000.1
2013/8/2	24	1004.7
2013/8/3	23.8	1005.2
2013/8/4	27.9	1003.7
2013/8/5	29.5	1002.9

平均平均水蒸気圧 [hPa]  
(実験日～乾燥終了まで)

2012/09/14～2012/09/17  
**27.88**

2012/10/22～2012/10/26  
**12.70**

2012/10/26～2012/10/29  
**12.53**

2013/7/20～2013/7/26  
**25.56**

2013/7/21～2013/8/5  
**27.04**

2013/7/20～2013/8/5  
**27.51**

実験番号	日付	収率
1	2012/09/14	80.83%
2	2012/10/22	87.49%
3	2012/10/22	82.68%
4	2012/10/26	73.14%
5	2012/10/26	78.63%
6	2012/10/26	91.60%
7	2012/10/26	75.52%
8	2013/07/20	53.83%
9	2013/07/20	56.54%
10	2013/07/20	53.66%
11	2013/07/20	106.08%
12	2013/07/21	109.04%
13	2013/07/21	108.26%
14	2013/07/21	97.70%
15	2013/07/21	84.49%
16	2013/07/28	96.72%
17	2013/07/28	95.22%

平均平均水蒸気圧 [hPa]  
(実験日～乾燥終了まで)

~~2012/09/14～2012/09/17~~  
**27.88**

~~2012/10/22～2012/10/26~~  
**12.70**

~~2012/10/26～2012/10/29~~  
**12.53**

~~2013/7/20～2013/7/26~~  
**25.56**

2013/7/21～2013/8/5  
**27.04**

2013/7/20～2013/8/5  
**27.51**

## 3.2. 副反応についての考察

- ▶ プロパノール溶媒・ブタノール溶媒でも上澄み生成  
→ 上澄み副反応にアルコールは関与なし  
→ 橙色副生成物は親油性 (= 極性小さい)



光に当てて放置→



↑ ベンズアルデヒド追加



↑ 10分間放置

エタノールと純水追加→



### 3. 結果と考察 (再掲)

表1 実験群における反応条件と結果

実験名	溶媒	NaOHaq濃度	NaOHaq量	水温	反応時間	生成量<g>	収率(ろ過のみ時)	平均反応効率<%/m>
実験⑭	Et	10%	40ml	0-5°C	15分	5.28	97.70%	6.51
実験⑮	Et	10%	40ml	0-5°C	15分	4.57	84.49%	5.63
実験⑫	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.90	109.04%	7.27
実験⑬	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.85	108.26%	7.22
実験⑯	Et	10%	40ml	10-15°C	15分	5.23	96.72%	6.45
実験①	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	4.37	80.83%	5.39
実験②	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	4.73	87.49%	5.83
実験⑰	Et	10%	40ml	20-25°C	15分	5.15	95.22%	6.35
実験⑥	Et	20%	40ml	20-25°C	15分	4.95	91.60%	6.11
実験⑤	Et	20%	20ml	20-25°C	15分	4.25	78.63%	5.24
実験⑨	Pr	10%	40ml	20-25°C	15分	3.06	56.54%	3.77
実験⑧	Pr	10%	20ml	20-25°C	15分	2.91	53.83%	3.59
実験⑱	Bu	10%	40ml	20-25°C	15分	測定不可		
実験⑱	Bu	10%	20ml	20-25°C	15分			
実験③	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	4.47	82.68%	5.51
実験④	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	3.95	73.14%	4.88
実験⑩	Et	10%	40ml	40-45°C	15分	2.90	53.66%	3.58
実験⑦	Et	20%	20ml	40-45°C	15分	4.08	75.52%	5.03
実験⑪	Pr	10%	40ml	40-45°C	15分	5.74	106.08%	7.07
学術論文O/S	Et	10%	40ml	20-25°C	30分	約4.87 ~ 5.08	約90~94%	3.07

### 3.3. まとめ

#### <平均反応効率で比較>

色と温度

橙色

黄色

(白黄色)

$40\sim 45^{\circ}\text{C} < 20\sim 25^{\circ}\text{C} \leq 0\sim 5^{\circ}\text{C} < 10\sim 15^{\circ}\text{C}$

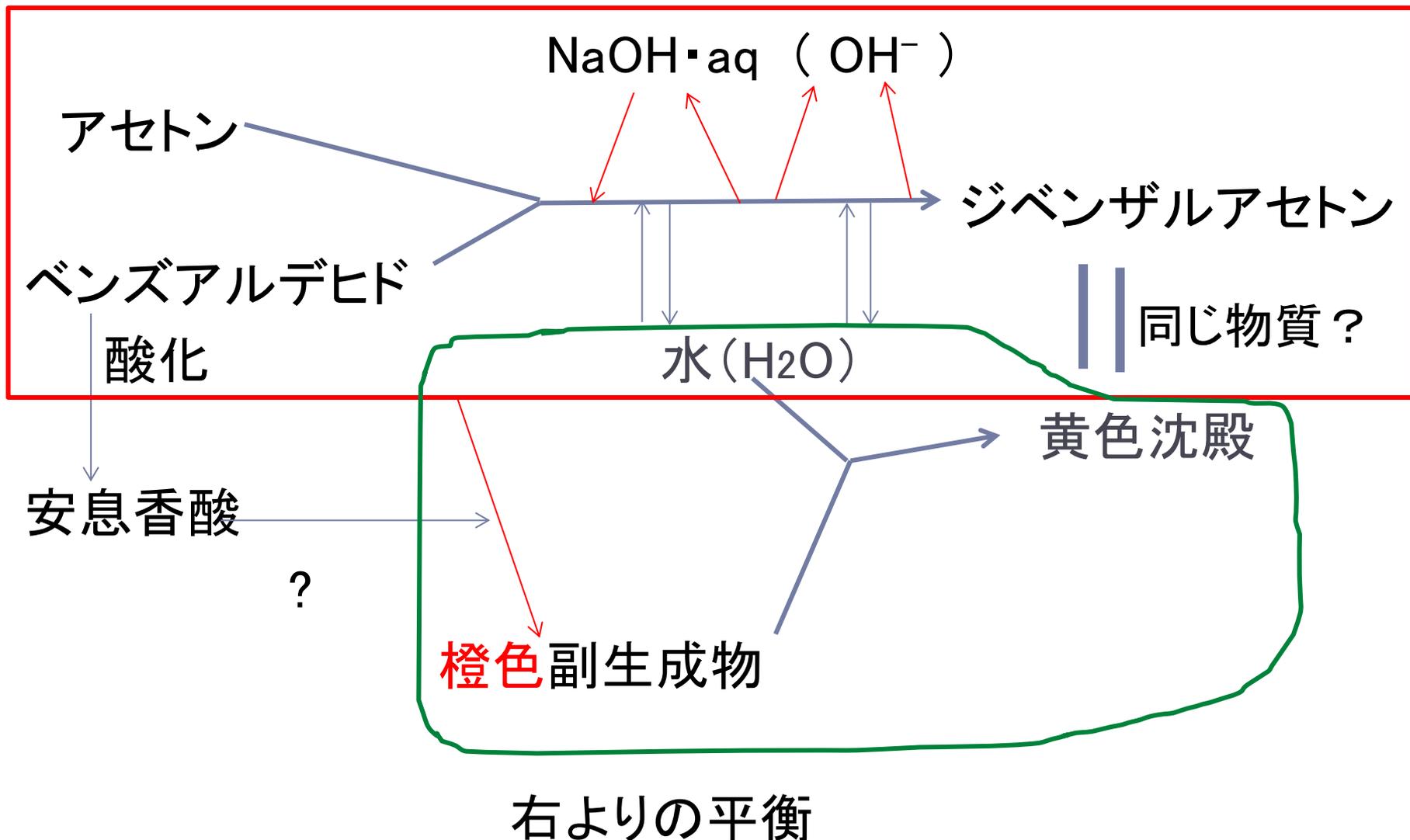
溶媒

ブタノール < プロパノール < エタノール

H<sub>2</sub>Oが多いとよい

- 副生成物と水および黄色沈殿物は平衡関係
- TLCで4スポット＝副生成物3種以上
- 湿度や副生成物が収率100%越えに影響

# 反応予想図



## 3.4. 疑問点と今後の課題

---

- ▶ 副反応に関与する物質

  - 理論で考えず**実験の結果から判断**

- ▶ 純度

  - 再結晶の必要

  - ※収率が $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ かつ純度が同じなら世界で新発見だが…

- ▶ 副生成物の組成

  - 大学の測定機器が必要

## 4. 最後に

---

- ▶ アルドール反応は大変研究が盛ん
  - 金属触媒で高効率の不斉合成も実現
- ▶ 収率が $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C} > 20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ と判明すれば、
  - ・大学基礎合成実験でのカリキュラム変更
  - ・企業での利用価値は見込めない
- ▶ 『Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.167 (1943); Vol. 12, p.22 (1932)』の後継研究

# 謝辞

---

## ▶ 実験協力

顧問 S先生

化学科 K先生

理科の助手さん方

## ▶ アドバイス

ネット上の方々

コーチ T先生

化学科 S先生

# 参考文献

---

- ▶ 『Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.167 (1943); Vol. 12, p.22 (1932)』, <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepcontent.asp?prep=cv2p0167>
- ▶ 清水功雄他,(2011),『ベーシックマスター有機化学』,オーム社
- ▶ 『気象庁ホームページ過去の気象データ 東京』, 2013年8月23日閲覧, <http://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>
- ▶ 『役に立つ薬の情報～専門薬学 アルデヒド・ケトン』, 2013年8月23日閲覧, <http://kusuri-jouhou.com/chemistry/aldehyde.html>

---

ご清聴ありがとうございました。