

中部大学応用生物学部

2RST

有機化学実験

担当教員・学校連絡先

堤内 要:0568-51-6295 (FR)

大場 裕一:0568-51-9332 (FS, FT)

305A 実験室:0568-51-6498

第一実験準備室:0568-51-6354

学籍番号 _____ 氏名 _____

目次

1. 目的	3
2. 実験内容の概要	3
3. 日程とグループ分け	4
4. 機器・器具・試薬・実験方法	
2回目『アセチルサリチル酸の合成』	6
3回目『サリチル酸メチルの合成・アセチルサリチル酸の精製』	10
4回目『サリチル酸メチル合成の後処理・アセチルサリチル酸の融点 および赤外線吸収スペクトル測定 (IR 測定) -1 』	16
5回目『減圧蒸留によるサリチル酸メチルの精製・アセチルサリチル酸の IR 測定 -2 』	24
6回目『アセチルサリチル酸、サリチル酸メチルの薄層クロマトグラフィー および官能基定性分析・アセチルサリチル酸の融点および IR 測定-3・サリチル酸メチルの IR 測定 -1 』	29
7回目『サリチル酸メチルの HPLC 分析・アセチルサリチル酸の IR 測定 -4・サリチル酸メチルの IR 測定 -2 』	34
5. レポート作成	38
6. 参考資料	38
7. 参考文献	44

有機化学実験における注意事項

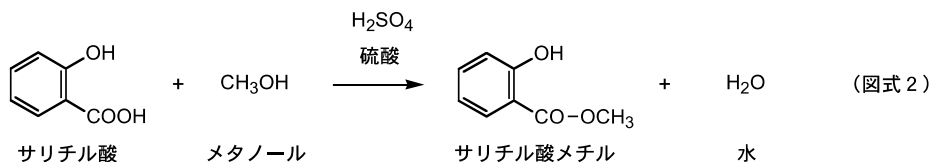
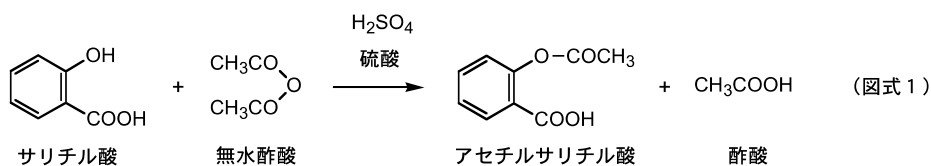
- 開始時間の厳守
 - 特に指示のない限り、集合場所は5階の学生実験室である。
 - 30分以上遅刻した人は欠席扱いとする。
 - 病気・その他の理由で遅刻・欠席することがわかっている人は事前に堤内 (FR 担当、0568-51-6295、tsutsu@isc.chubu.ac.jp) 大場 (FS, FT 担当、0568-51-9332、yoba@isc.chubu.ac.jp) に連絡すること。
- 白衣・メガネを着用すること。
- 安全には十分気をつける (実験中はふざけない)。
- 試薬・器具等を持って帰らない。
- 実験終了後も次回の説明を行うので帰らない。

1. 目的

炭素化合物の化学として定義される有機化学は、生命科学の基盤をなす重要な学問分野である。生命現象にかかわりをもつ分子や分子集合体の働きとその作用機構の解明にあたってはもとよりのこと、地球環境や資源・エネルギー問題を解決する上でも、有機化合物の構造や性質、反応性に関する知識は必要不可欠なものである。有機化合物を取扱い、化学反応によって新たな物質を作り出す技術は、応用生物学部で習得すべき実験技術の基礎をなす必須のものである。有機化学実験では、有機化合物の取扱い方についての基本事項をしっかりと身につけるために、簡単な有機化合物を合成し、生成物の単離、精製、定性分析、機器分析を行って、有機化合物の合成、精製、同定に用いられる器具や装置の取扱い方、蒸留や再結晶などの実験操作、およびその原理を学ぶ。それとともに、実験を通じて有機化合物の性質や反応についての知識を一層深めるようにする。

2. 実験内容の概要

本実験で行う有機合成反応はサリチル酸のエステル化である。サリチル酸はベンゼン環にカルボキシル基とヒドロキシル基とがオルト位で結合した2官能性の化合物である。図式1および2に示してあるように、異なる2つの条件で反応を行い、2種類のサリチル酸誘導体（サリチル酸のエステル化物）を合成する。



いずれも酸触媒として硫酸を用いる反応であるが、サリチル酸と反応させる化合物として無水酢酸を用いるかメタノールを用いるかによって、アセチルサリチル酸とサリチル酸メチルとを作り分けることができる。ちなみに、アセチルサリチル酸はアスピリンという登録商標で古くから知られる医薬品であり、鎮痛剤、解熱剤、消炎剤として広く利用されている化合物である。一方、サリチル酸メチルは医薬品（鎮痛剤、消炎剤）や香料（ウインターグリーンオイル）として利用されている。

3. 日程とグループ分け

1回目『有機化学実験説明』

講義等

- 試薬や溶媒の取扱いに関する注意
- ガラス器具の取扱いに関する注意
- 機器の取扱いに関する注意
- 実験終了後の器具の洗浄・試薬や溶媒の廃棄に関する注意
- 災害発生時の行動に関する指導
- 実験ノートのとり方に関する指導
- アセチルサリチル酸の合成実験の説明

2回目『アセチルサリチル酸の合成』

個人実験

- アセチルサリチル酸の合成反応
- 結晶化・ろ過・(真空加熱乾燥機に入れて乾燥)

講義等

- アセチルサリチル酸の再結晶による精製法の説明
- サリチル酸メチルの合成実験の説明

3回目『サリチル酸メチルの合成・アセチルサリチル酸の精製』

個人実験

- アセチルサリチル酸粗結晶の秤量
- アセチルサリチル酸の再結晶 (アセトン-ヘキサンを用いた結晶化)
- ろ過 (真空加熱乾燥機に入れて乾燥)

グループ実験 (1班 4~5名)

- サリチル酸メチルの合成反応 (メタノール還流)
- 終了後、反応容器に栓をして反応液を保存

講義等

- アセチルサリチル酸の融点測定法の説明
- アセチルサリチル酸の IR 測定の説明

4回目『サリチル酸メチル合成の後処理・アセチルサリチル酸の融点および赤外線吸収スペクトル測定 (IR 測定) - 1 』

個人実験

- アセチルサリチル酸の結晶の秤量
- アセチルサリチル酸の融点測定 - 1
- アセチルサリチル酸の IR 測定 - 1

グループ実験 (1班 4~5名)

- サリチル酸メチル合成の後処理 (分液操作・有機相の乾燥)

講義等

- 減圧蒸留によるサリチル酸メチルの精製の説明

5 回目『減圧蒸留によるサリチル酸メチルの精製・アセチルサリチル酸の IR 測定 - 2』

個人実験

- アセチルサリチル酸の IR 測定 - 2

グループ実験 (1 班 4~5 名)

- 常圧蒸留による抽出溶媒 (ヘキサン) の留去
- 減圧蒸留によるサリチル酸メチルの精製
- 精製サリチル酸メチルの秤量

講義等

- アセチルサリチル酸・サリチル酸メチルの薄層クロマトグラフィーおよび官能基定性分析の説明

6 回目『アセチルサリチル酸、サリチル酸メチルの薄層クロマトグラフィーおよび官能基定性分析・アセチルサリチル酸の融点および IR 測定 - 3・サリチル酸メチルの IR 測定 - 1』

個人実験

- 薄層クロマトグラフィーを用いたアセチルサリチル酸・サリチル酸メチルの確認
- 塩化鉄(III)を用いたフェノール性ヒドロキシル基の検出
- Griess 試薬 (スルファニル酸・1-ナフチルアミン・亜硝酸ナトリウム) を用いたカルボキシル基の検出
- アセチルサリチル酸の融点測定 - 2
- アセチルサリチル酸の IR 測定 - 3

グループ実験 (1 班 4~5 名)

- サリチル酸メチルの IR 測定 - 1

講義等

- サリチル酸メチルの HPLC 分析の説明

7 回目『サリチル酸メチルの HPLC 分析・アセチルサリチル酸の IR 測定 - 4・サリチル酸メチルの IR 測定 - 2』

個人実験

- アセチルサリチル酸の IR 測定 - 4

グループ実験 (1 班 4~5 名)

- サリチル酸メチルの HPLC 分析
- サリチル酸メチルの IR 測定 - 2

講義等

- 有機化学実験まとめ

8 回目『有機化学実験のまとめ』

講義等

- HPLC のデータ処理方法の解説
- 実験結果の報告および考察
- レポート作成について

4. 機器・器具・試薬・実験方法

2回目『アセチルサリチル酸の合成』

器具

200 mL 三角フラスコ	1 個/人
ミクロスパーテル	1 本/人
ロート	1 個/人
試験管	1 本/人
30 mL ビーカー	1 個/人
ろ紙	1 枚/人
アルミホイル	1 枚/人
サニメント手袋	1 双/人
ステンレス容器	
300 mL プラスチックビーカー	

共通ケース

軍手	1 双/班
----	-------

機器

真空加熱乾燥器・ダイヤフラムポンプ等真空ポンプユニット一式
(各自の実験操作では使用しない。生成させた結晶の乾燥に使用する)

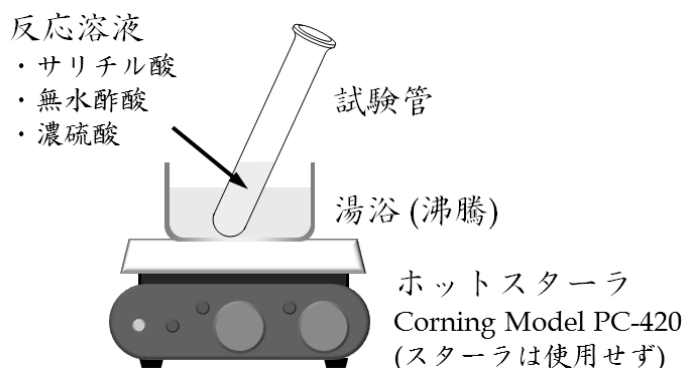
電子上皿天秤

ホットスターラー

試薬

サリチル酸 (白色粉末, 分子量 138)	1.0 g (7.2 mmol)/人
無水酢酸 (無色液体, 比重 1.08, 分子量 102)	2.0 mL (2.2 g, 21 mmol)/人
濃硫酸 (無色液体, 比重 1.84, 分子量 98)	2 滴 約 30 μ L (0.06 g, 0.6 mmol)/人

反応装置外観



実験方法

1. 各実験台に用意されたホットスターラーの上に、水道水を半分ほど入れたステンレス容器をのせ、heat のダイヤルを 5 にし沸騰するまで待つ。
⇒非常に熱くなるので、十分注意すること。ステンレス容器に触れる場合には軍手を使用すること。沸騰するまでの間に 2. - 8. の操作を進める。
2. 200 mL 三角フラスコを使って試験管を立てておけるようにして、電子上皿天秤のところに行く。はじめに、三角フラスコのみを電子上皿天秤の上へのせ、Tare ボタンを押して、表示を 0.00 にする。次に、その三角フラスコに試験管を立て、試験管の重さを実験ノートに記録する。電子上皿天秤から試験管および三角フラスコを下ろす。バランストレイを電子上皿天秤へのせ、サリチル酸 1.0 g (7.2 mmol) を量り、粉末ロートを使って試験管の中へ入れる。
⇒入れにくい場合は、置いてあるガラス棒で押し込むと良い。
なお、サリチル酸の秤量の手順は時間の節約のため、指示された取り決めに従って効率よく行う。
3. 試験管の中へサリチル酸を入れ終わったら、再び、三角フラスコのみを電子上皿天秤の上へのせ、Tare ボタンを押して、表示を 0.00 にする。その三角フラスコに試験管を立て、その重さを実験ノートに記録する。先ほど測定した試験管のみの重さとの差から、試験管に入っているサリチル酸の量を算出する。なお、物質量 (mol) も計算しておくこと。
⇒この値は 1.00 g でなくても構わない。反応に用いた試薬の量を正確に把握することが重要である。
4. 手袋を着用し、無水酢酸を、用意されているメスピペットを使って 2.0 mL (2.2 g, 21 mmol) 量りとり、サリチル酸の入った試験管に入れ、よく振り混ぜる。
⇒サリチル酸で汚染されるのを防ぐため無水酢酸のピペットの先端は試験管の中に入れていないよう注意すること。
5. 濃硫酸を、パストゥールピペットを使って 2 滴 [約 30 μ L (0.06 g, 0.6 mmol)] サリチル酸と無水酢酸の入った試験管に加え、よく振り混ぜる。
⇒濃硫酸が皮膚につくと強い脱水作用のため火傷したり、衣服などの可燃物と接触すると焦げた状態となるなど、非常に危険な試薬である。使用中は試薬がこぼれたりして、周囲に広がらないよう細心の注意を払うこと。
使用したパストゥールピペットは横向きにせず、用意されている三角フラスコ内に立て掛ける。
6. 試薬の計量に用いて、試薬が付着した手袋は指示に従い廃棄する。試薬が付着していないものについては、20. のガラス器具の洗浄操作で使用するので白衣のポ

ケットに入れて保管しておく。

7. 試験管にサリチル酸・無水酢酸・濃硫酸を加え終わったら、反応を始める前に、300 mL プラスチックビーカーに氷を半分ほど入れ、水道水を7分目くらいまで加えて氷水を作っておく。
8. 反応終了後に反応液からアセチルサリチル酸を取り出す際に用いる脱イオン水を30 mL ビーカーにおよそ20 mL の目盛まで注いでおく。
9. 氷水と脱イオン水の用意ができたなら、試薬の入った試験管をホットスターラー上の沸騰水の中に入れ、反応液が飛び出してこないよう注意しながら、よく振り混ぜる。なお、沸騰していない場合は適宜、heat ダイアルを調節すること。
10. 反応液の様子をよく観察しながら、約 **5 分間** 振り混ぜ続ける。この時の内容物の変化を観察し、記録すること。
11. 5分経過したら、試験管を湯浴（沸騰水）から取り出し、速やかに氷水につけて冷却する。
⇒ホットスターラーは最後の人が使い終わったら、**heat のダイアルを0にする。**
12. 反応液が室温程度まで冷却されたら、脱イオン水を入れた30 mL ビーカーに反応液を全て加える。
13. ビーカーを割らないように注意しながら、**マイクロスポーテルのヘラ部分**を使って脱イオン水と反応液をかき混ぜる。最初は水と油のように相分離するが、やがて白いガム状のものへと変わる。さらに、このガム状のものをビーカーの内壁につけながら押し延ばすように練り続ける。この操作はできるだけ長く続けるのが好ましい。次第にガム状のものが白色の固体状物質へと変化する(30分から1時間)。
14. ガム状のものがほとんど全て白色固体状へ変化したら、ステンレス容器に氷水を入れ、ビーカーを氷水につけて10分ほど冷やし、完全に結晶を析出させる。(冷やしている間に15. の操作を進める。)
15. 結晶をろ過して取り出すために、ろ紙をひだ状に折っておく。また、得られた結晶の重さが調べられるように、**ろ紙だけの重さを電子上皿天秤で量り**、ノートに記録しておく。
16. 200 mL 三角フラスコにロートをのせ、ロートにひだ折にして重さを量ったろ紙をおく。そこへ、冷やして十分に結晶を析出させた、アセチルサリチル酸を含む懸濁液を、ろ紙からあふれないように注意しながら注ぎ、白色固体をろ別する。注ぎ終わったビーカーに脱イオン水をおよそ10 mL 注ぎ、ビーカーの壁面についた結晶をマイクロスポーテルでできるだけかき出し、上記ろ紙上に加えてろ過する。
17. 液体が十分に落ちきったところでろ紙を取り上げ、**水気を軽く絞る**。この際、ろ紙を破かないよう注意する。水気を絞ったろ紙を、結晶化に用いた30 mL ビーカーの中に入れる。アルミホイルでビーカーにフタをして、アルミホイルのフタに

各自の学籍番号、名前を、油性ペンを使って記入しておく。

18. アルミホイルが簡単に外れないことを確認し、中央実験台に用意された画鋸で小さな穴をたくさん開け、用意された指定のタッパーの中に提出する。
19. 200 mL 三角フラスコに残った結晶化の上澄み液は、本来は実験完了まで各自で保存しておくべきであるが、実験の簡略化のため本実験では所定の容器（廃水溶液用容器）に集めることとする。
20. 以下はガラス器具の洗浄操作である。まず、洗浄の際に皮膚が侵されないよう、また手の油脂成分がガラス器具につかないよう、各自に配布された手袋を着用する。
21. 試験管・ミクロスパーテル・ロートを各班の乾燥かごに入れ、ドラフトのところまで行く。掲示してある方法に従い、アセトンを用いて洗浄をする。アセトンは今回用いた試薬や生成するアセチルサリチル酸などをよく溶かす有機薬品である。**器具は必ず各班の乾燥かごに入れて持ち運ぶこと。**
22. 手袋を外し、操作 21. で洗った器具および 200 mL 三角フラスコ・ステンレス容器・300 mL プラスチックビーカーを洗剤で洗い、最後に脱イオン水で 2 回すすぐ。**手袋は以後の実験でも使用するので、白衣のポケットに入れて保管しておく。**
23. 洗った器具は指定の場所に返却する。
24. 実験台の上を整理整頓する。（消しゴムのくず・使用したキムワイブ等は各実験台の回収用タッパーに回収し、産業廃棄物用の箱に捨てる）。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退室する。実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

3回目『サリチル酸メチルの合成・アセチルサリチル酸の精製』

器具

200 mL 三角フラスコ	1 個/人
ミクロスパーテル	1 本/人
ロート	1 個/人
ガラス栓	1 個/班
300 mL プラスチックビーカー	1 個/班
キムワイプ	1 箱/2 班
薬包紙	1 枚/人
25 mL メスシリンダー	1 本/班
スターラーチップ	1 個/班
ケッククリップ	1 個/班
シリコンチューブ	2 本/班
ステンレス容器	1 個/班

還流装置

100 mL スリ付ナス型フラスコ	1 個/班
スリ付玉入り冷却器 (アリン型冷却器)	1 本/班
ムッフ	1 個/班
クランプ	1 個/班

共通ケース

軍手	1 双/班
----	-------

機器

真空加熱乾燥器・ダイヤフラムポンプ等真空ポンプユニット一式
(各自の実験操作では使用しない。生成させた結晶の乾燥に使用する)

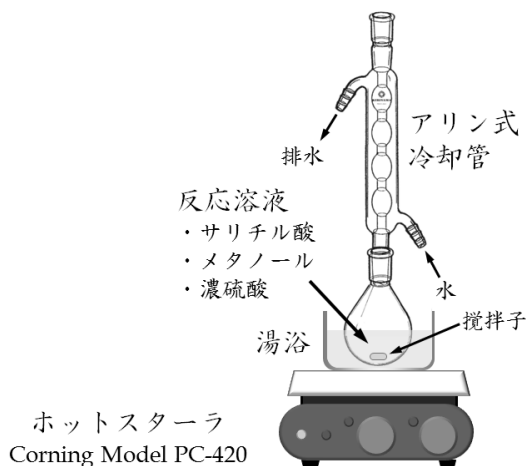
電子上皿天秤

ホットスターラー

試薬

サリチル酸 (白色粉末, 分子量 138)	8.3 g (60 mmol)/班
メタノール (無色液体, 比重 0.79, 分子量 32)	24 mL (19 g, 0.59 mol)/班
濃硫酸 (無色液体, 比重 1.84, 分子量 98)	9.0 mL (17 g, 0.17 mol)/班
前回合成したアセチルサリチル酸粗結晶	1 つ/人
アセトン (アセチルサリチル酸再結晶用)	約 5 mL/人
ヘキサン (アセチルサリチル酸再結晶用)	約 20 mL/人

実験装置外観



実験方法

※ ○印はグループ実験，△印は個人実験

サリチル酸メチルの合成

- 1. 300 mL プラスチックビーカーに、100 mL スリ付ナス型フラスコを上向きに入れ、ナス型フラスコが立った状態を保てるようにして電子上皿天秤のところに行く。
- 2. はじめに、プラスチックビーカーのみを天秤の上へのせ、Tare ボタンを押して、表示を 0.00 にする。次に、そのプラスチックビーカーにナス型フラスコを立て、ナス型フラスコの重さを実験ノートに記録する。電子上皿天秤からプラスチックビーカーおよびナス型フラスコを下ろす。バランストレイを電子上皿天秤へのせ、そこへ薬さじを使ってサリチル酸 8.3 g (60 mmol) を量り取る。粉末ロートを使ってナス型フラスコの中へ入れる。バランストレイ、薬さじ、粉末ロートは電子上皿天秤のところにおいてあるものを使う。入れにくい場合はガラス棒が置いてあるので、それを用いて押し込むと良い。
なお、サリチル酸の秤量の手順は時間の節約のため、取り決めに従って効率よく行う。
- 3. ナス型フラスコの中へサリチル酸を入れ終わったら、再び、プラスチックビーカーのみを電子上皿天秤の上へのせ、Tare ボタンを押して、表示を 0.00 にする。そのプラスチックビーカーにナス型フラスコを立て、その重さを実験ノートに記録する。先ほど測定したナス型フラスコのみ重さとの差から、ナス型フラスコに入っているサリチル酸の量を算出する。なお、物質質量 (mol) も計算しておくこと。
⇒この値は **8.30 g** でなくても構わない。反応に用いた試薬の量を正確に把握することが重要である。

- 4. ナス型フラスコにスターラーチップを入れる。
- 5. メタノールを 10 mL 駒込ピペットで 25 mL メスシリンダー に 24 mL (19 g, 0.59 mol) 量りとり、サリチル酸の入ったナス型フラスコに加え、溶解させる。
- 6. サリチル酸の入ったナス型フラスコを、氷水浴をのせたスターラーの上に、スタンドに取り付けたクランプを用いてナス型フラスコを固定する。スターラーのダイヤルを回し、スターラーチップが回転して、内容物が攪拌されていることを確認する。
- 7. 手袋を着用し、そばに置いてある濃硫酸を、用意されている 5 mL 駒込ピペットで約 9.0 mL (約 17 g, 約 0.17 mol) とり、ナス型フラスコの中にゆっくりと滴下してゆく。この際、固体が析出してくる。また、激しい発熱を伴うので、濃硫酸を一気に加えると、メタノールが沸騰してきて危険である。十分注意して行うこと。約 9.0 mL を数 mL ずつ 4 回に分けて入れると良い。**使用した駒込ピペットは横向きにせず**、用意されている三角フラスコ内に立て掛ける。
- 8. クランプを使って、スリ付玉入り冷却器（アリン型冷却器）をスリの部分が下側になるように垂直に取り付ける。
- 9. 実験台中央の水道の蛇口にシリコンチューブの一端をつなぎ、もう一方チューブの端を玉入り冷却器の下側の冷却水取入れ口につなぐ。
- 10. もう 1 本のシリコンチューブの一端をスリ付玉入り冷却器の**上側の冷却水排出口**につなぎ、他方の端先を流しに導く。
⇒排水が流し（シンク）以外のところにゆかないよう、注意すること。また、上下 2 本のシリコンチューブが折れ曲がっていないことを確認する。
- 11. 反応溶液が入ったスリ付ナス型フラスコをスリ付玉入り冷却器に取り付け、ケッククリップで落ちないように固定する。
⇒**ナス型フラスコが脱落しないよう、細心の注意を払うこと**。また、ガラス器具を破損させないようにケッククリップはゆっくり押し込む。
- 12. クランプの取り付け位置を調節して、ナス型フラスコの下にホットスターラーが十分入るように高さを調節する。
- 13. ステンレス容器に水道水を 2 分の 1 ほど入れる。
- 14. ナス型フラスコの下に、ステンレス容器をのせたホットスターラーを設置する。
- 15. クランプの取り付け位置を調節して、ナス型フラスコの下部をステンレス容器の水の中につかるようにする。
⇒**ステンレス容器とナス型フラスコが直接触れないよう注意すること**。（局所的に高温になるので危険である。）
- 16. 蛇口をゆっくりとあけ、玉入り冷却管内を水道水がめぐるようにする。急に蛇口をあけるとシリコンチューブが外れたり、流しに導いていたシリコンチューブの先が思わぬところへ動き、大きな漏水へとつながる可能性があるため、十分注意するこ

と。

- 17. ホットスターラーの stir を 5 に、heat を 6 にして水浴を加熱する。**メタノールが沸騰するようになった時刻**を実験ノートに記録し、還流させていた時間がわかるようにする。また、内容物の状態変化を観察し、経過時間と共に記録する。
- 18. サリチル酸メチルの合成反応は、このまま還流の状態でも 90 分以上反応を続けるので、この間に前回の実験で得たアセチルサリチル酸の精製を行う。

※注意事項※

- 湯浴の沸騰が激しすぎたりした場合は、適宜、heat ダイアルを調節すること。
- 湯浴の湯の量が少なくなってきたら、水を足してやること。
- 玉入り冷却管が結露してくるので、キムワイプで水滴を**こまめにふき取る**こと。(水が反応液中に入るとサリチル酸メチルの合成を阻害してしまう)

アセチルサリチル酸の精製

- △ 19. 実験ノートと筆記用具と共に、電子上皿天秤のところへ乾燥させた結晶の入ったビーカーを持ってゆき、まず 30 mL ビーカーのみをのせ、Tare ボタンを押して表示を 0.00 にする。
- △ 20. そこへアセチルサリチル酸の結晶が入ったろ紙をのせ、重さを量る。実験ノートに重さを記録し、前回量ったろ紙のみの重さを差し引いて、得られた粗結晶の収量を求める。(30 mL ビーカーのフタに用いていたアルミホイルは捨てずに保管しておく。) なお、各自で得られた粗結晶の物質質量 (mol) と粗収率 (%) を計算すること。
- △ 21. 各自の実験台に戻り、ミクロスパーテルを使ってろ紙についたアセチルサリチル酸の結晶を 30 mL ビーカーにかき出す(ビーカーの下に薬包紙を敷くとよい)。このとき、ろ紙にいくらかアセチルサリチル酸の結晶が残ってしまうがそのまま次の操作にすすむ。
- △ 22. 200 mL の三角フラスコを持って、中央の共通実験台に行き、アセトン 5 mL を、置いてある 5 mL 駒込ピペットを用いて三角フラスコにとる。
- △ 23. アセチルサリチル酸の結晶が入った 30 mL ビーカーの上で、溶液がビーカーに入るようにロートをもち、その上にろ紙をのせる。アセトン約 5 mL をろ紙の上から注ぎ、ろ紙に付着したアセチルサリチル酸の結晶を 30 mL ビーカーに洗いこむ。ろ紙は再度使用するので捨ててはいけない。
- △ 24. ミクロスパーテルでかき混ぜながら全てのアセチルサリチル酸の結晶を溶かす。
- △ 25. 先ほどまでアセトンが入っていた 200 mL 三角フラスコを持って、中央の共通実験台に行き、ヘキサン 15 mL を、置いてある 10 mL 駒込ピペットを用いて三角フラスコにとる。

- △ 26. 各自の実験台に戻り、アセチルサリチル酸の結晶を溶かしたアセトン溶液に 15 mL のヘキサンを全て加え、ミクロスパーテルでよくかき混ぜ、しばらく放置(およそ 10 分程度)する。
- △ 27. およそ 10 分間放置したら、200 mL 三角フラスコにロートをのせ、その上に、先程アセトンで洗いこみをしたろ紙をおく。そこへ、十分に結晶を析出させた、アセチルサリチル酸を含む懸濁液を、ろ紙からあふれないように注意しながら注ぎ、白色固体をろ別する。注ぎ終わったビーカーを持って中央実験台に行き、ヘキサン 5 mL を、置いてある 10 mL 駒込ピペットを用いてビーカーにとる。ビーカーの壁面やミクロスパーテルについての結晶を、ミクロスパーテルを使ってできるだけかき出し、再度ろ過する。
- △ 28. 液体が十分に落ちきったところでろ紙を取り上げ、結晶化に用いた 30 mL ビーカーの中に入れる。保管しておいたアルミホイルでビーカーにフタをし、中央実験台に用意された所定のタッパーの中に提出する。
- △ 29. 200 mL 三角フラスコに残った結晶化の上澄み液は、本来は実験完了まで各自で保存しておくべきであるが、**実験の簡略化のため本実験では所定の容器(廃有機溶媒用容器)に集めることとする**。そしてこの後、再びサリチル酸メチルの合成実験に戻る。
- 30. サリチル酸メチルの合成反応を **90 分以上**続けたら、ホットスターラーの stir および heat ダイアルを 0 にして加熱をやめる。
- 31. クランプの位置を 10 cm ほど上げ、湯浴を取り外す。軍手を使用すること。
- 32. 湯を捨て、ステンレス容器に氷水を入れる。100 mL スリ付ナス型フラスコを水浴につけ、反応液を冷却する。
- 33. 100 mL スリ付ナス型フラスコが素手で触れるくらいに冷えたら、ナス型フラスコが脱落しないように注意してスリ付玉入り冷却管から外し、倒れないように 300 mL プラスチックビーカーに入れる。
- 34. 反応液の入った 100 mL スリ付ナス型フラスコにガラス栓を取り付け、ケッククリップで外れないように固定する。
- 35. 次回の実験で自分達のサンプルがどれかわかるように、油性ペンでナス型フラスコに**直接、学科と班名を記入**しておく。その後、300 mL プラスチックビーカーごと中央の共通実験台に用意されている青色のプラスチックケースに提出する。
36. 以下はガラス器具の洗浄操作である。まず、前回同様、**各自白衣のポケットに保管していた手袋**を着用する。
37. ミクロスパーテル・ロート・200 mL 三角フラスコを各班の乾燥かごに入れ、ドラフトのところまで行き、掲示してある方法に従い、アセトンを用いて洗浄する。
38. 操作 37. で洗った器具およびステンレス容器、25 mL メスシリンダーは洗剤で洗い、

最後に脱イオン水で2回すすぐ。

39. シリコンチューブは水を切り実験台の流しの内側の棚にかけておく。
40. 洗った器具は指定の場所に返却する。
41. スリ付玉入り冷却器(アリン型冷却器)は洗浄の必要はない。指示に従い片付ける。
42. 実験台の上を整理整頓する。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退室する。
実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

4回目『サリチル酸メチル合成の後処理・アセチルサリチル酸の融点および赤外線吸収スペクトル測定 (IR 測定) - 1』

各自で用意するもの

USB フラッシュメモリ	1 個/人
パソコン (当日 IR 測定を行う班のみ ; 測定順は別途指示する)	1 台/班

器具

200 mL 三角フラスコ	1 個/班
ロート	1 個/班
ミクロスパーテル	1 本/人
ピンセット	1 本/班
200 mL 分液ロート	1 個/班
ムッフ	1 個/班
カッターリング	1 個/班
ステンレス容器	1 個/班
25 mL メスシリンダー	1 本/班
30 mL ビーカー	1 個/班
100 mL スリ付三角フラスコ	1 個/班
磁石	1 個/班
14 mL サンプル瓶	1 本/人
葉包紙	1 枚/人

試薬

前回行ったサリチル酸メチル合成反応液	1 つ/班
ヘキサン (分液用)	40 mL/班
飽和炭酸水素ナトリウム水溶液	60 mL/班
無水硫酸ナトリウム	5.0 g/班
前回再結晶した精製アセチルサリチル酸	1 つ/人

機器

電子上皿天秤
融点測定装置
赤外吸収 (IR) 分光光度計

実験方法

※ ○印はグループ実験, △印は個人実験

アセチルサリチル酸の重量測定

- △ 1. 実験ノートと筆記用具と共に、電子上皿天秤のところへ再結晶後乾燥させた結晶の入ったビーカーを持ってゆき、まず 30 mL ビーカーのみをのせ、Tare ボタンを

押して表示を 0.00 にする。

- △ 2. そこへアセチルサリチル酸の入ったろ紙をのせ、重さを量る。実験ノートに重さを記録し、最初に量ったろ紙のみの重さを差し引いて、得られた結晶の収量を求める。なお、各自で得られた結晶の物質質量 (mol) と収率 (%) を計算すること。
- △ 3. 実験台に戻り、ミクロスパーテルを使って、ろ紙についてアセチルサリチル酸を 30 mL ビーカーにかき出す(ビーカーの下に薬包紙を敷くとよい)。残ったろ紙は産業廃棄物用の段ボール箱に廃棄すること。
- △ 4. さらに、1 人に 1 つずつ用意されている 14 mL サンプル瓶に取り出した精製アセチルサリチル酸を移す。また、今後の実験で自分のサンプルがどれかわかるように、サンプル瓶の側面に油性ペンで直接自分の学籍番号・名前を記入しておく。
- △ 5. このあと、各自の精製した結晶が本当にアセチルサリチル酸であるかを確認するために、融点測定と IR 測定を行う。(班ごとに順番に行うので時間の都合上、1 日で全員のサンプルの確認を終えることができない。サンプルは全員中央の共通実験台に用意されている専用のタッパーに提出すること。) なお、これらの使用法は今回の実験方法の最後に記してあるので、それらに従うこと。IR 測定の試料調製用器具は IR の横に用意されたものを使用する。融点測定装置と赤外分光光度計の台数に限りがあるため、順番に効率よくこれらの機器を使ってゆくこと。今回で全員が測定を完了することはできないが、融点および IR 測定は第 6 回目にも行うことができる。)

サリチル酸メチル合成の後処理

- 6. 先回の実験で行ったサリチル酸メチルの合成反応液が各実験台に配布されていることを確認する。
- 7. カットリングの上ののっている 200 mL 分液ロートの下部のガラス管の真下に、ステンレス容器を伏せて置き、その上に 200 mL 三角フラスコを用意する。分液ロートのガラス管の先が三角フラスコの口から中に少し入るように、カットリングの高さを調節する。
- 8. 200 mL 三角フラスコをステンレス容器の台から下ろし、三角フラスコに脱イオン水をおよそ 100 mL 取る。分液ロートの**コックがゆるんでおらず、かつ横向きであることを確認した後**、上部の栓をとり、ロートを乗せる。先ほど取った 100 mL の脱イオン水を上部のロートから分液ロートに入れ、空になった 200 mL 三角フラスコはステンレス容器の台とともに再び分液ロートの下に設置する。
- 9. 次に、上部のロートから 100 mL スリ付ナス型フラスコ中の反応液を分液ロートに注ぐ。

⇒磁石を用いてスターラーチップが脱落しないようにする。尚、脱落した場合は、ピンセットを用いてスターラーチップを取る。

空になったスリ付ナス型フラスコは 300 mL プラスチックビーカーに戻し、立てておく。

- 10. 25 mL メスシリンダーを持って中央の共通実験台へ行き、ヘキサンを 20 mL 量り、ナス型フラスコに注ぎ込む。ヘキサンと共にナス型フラスコに残っていた反応液を洗いこむ。
- 11. ロートを外し、上部にガラス栓をつける。このとき**空気穴がふさがっていることを確認すること**。外したロートは実験台の上に置いておく（ロートをナス型フラスコにのせると、ロートの重みでナス型フラスコが転倒してしまい、器具破損の原因となる）。
- 12. 分液ロートの振とう操作は以下に従って行うこと
 - 窓側の通路に出て行う。
 - ビデオ説明に従って、分液ロートのコック部分が液面より上になるように傾け、ガラス管の先に人がいないこと、窓際の機器に向いていないことを確認してからコックを開け、ガス抜きを行う。
 - ガス抜きを行ったら、1~2 分ほど上下に振とうする。振とう中の気体の内部圧力の上昇を緩和するため、途中 1~2 回と最後に 1 回、ガラス管の先に人がいないことを確認してからコックを開け、ガス抜きを行う。
- 13. 分液ロートをカッターリングの上ののせ、静置する。分液ロート上部のガラス栓をひねり、**空気穴を開通させておくこと**。また、**先ほど空になった 200 mL 三角フラスコ**が分液ロート下部のガラス管の真下にあることを確認すること。
- 14. 水層とヘキサン層がきれいに分離するのを待つ間に、25 mL メスシリンダーを持って中央の共通実験台へ行き、ヘキサンを 20 mL 量りとる。
- 15. しばらくして下部の水層と上部のヘキサン層とにきれいに分離したら、コックを縦に開いて下層の水層を三角フラスコに取る。水層が残り少なくなってきたら、一旦コックを閉じる。次に、コックを少しあけ、ゆっくりと慎重に残りの水層を出す。最後、水層がなくなる寸前にコックを横にして閉じる。分液ロート下のガラス管に水層の溶液が入ったままの場合は、ビデオ説明に従い、分液ロートを傾けガラス管の先端を少し三角フラスコ内の液面につけると流れ出るので、できるだけ出し切ること。
- 16. 分液ロート下の 200 mL 三角フラスコを外し、代わりに 100 mL スリ付三角フラスコを置く。再びコックを縦にして開き、ヘキサン層を全て 100 mL スリ付三角フラスコに注ぐ。
- 17. 分液ロートのコックを横にして閉じ、上部のガラス栓をとり、ロートをのせる。

ここから先程 200 mL 三角フラスコにとった水層を全て分液ロートに入れる。

- 18. 次いで、25 mL メスシリンダーにとってきた 20 mL のヘキサンを分液ロートに注ぎ込む。
- 19. ロートを外し、上部にガラス栓をつける。このとき空気穴がふさがっていることを確認すること。
- 20. 操作 12・13・15 と同様に分液操作を行う。
- 21. 200 mL 三角フラスコに溜まった水層は一旦、廃水溶液用容器に捨てる。その後、再び分液ロートの下に設置する。
- 22. 分液ロートのガラス栓をとり、ロートをのせる。ついで、操作 16 で 100 mL スリ付三角フラスコにとったヘキサン層を分液ロート内のヘキサン層に加える。
- 23. 30 mL ビーカーを持って中央実験台に行く。用意されている飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 mL をビーカーに直接取り、少しずつ分液ロートに加えては軽くゆすり動かし、二酸化炭素を発泡させる。
⇒一気にたくさんの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素の発泡が激しくなりすぎ、溶液が分液ロートから溢れ出す恐れがあるので、十分注意する。
- 24. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 30 mL 全て加え終わったあとロートを外し、ガラス栓をする。このとき空気穴がふさがっていることを確認すること。
- 25. 操作 12・13・15 と同様に分液操作を行う。
⇒今回は二酸化炭素が多量に発生するので、1 回振とうする毎に、コックを開け、ガス抜きを行う。しばらくこの操作を繰り返し、二酸化炭素の発生がかなり治まってから 1~2 分ほど上下に振とうする。最後にもう 1 度ガス抜きを行い、分液ロートをカットリングの上ののせ、静置する。上部のガラス栓をひねり、空気穴を開通させておくこと。また、先ほど水層をとった 200 mL 三角フラスコが分液ロート下部のガラス管の真下にあることを確認すること。
- 26. 再び 30 mL ビーカーに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 30 mL とってきて、少しずつ分液ロート内のヘキサン層に加えては軽くゆすり動かし、二酸化炭素を発泡させる。今回も前回ほどではないが、二酸化炭素の発泡が考えられるので十分注意すること。
- 27. 操作 25 と同様に分液操作を行う。
- 28. 分液ロート下の 200 mL 三角フラスコを外し、代りに 100 mL スリ付三角フラスコを置く。再びコックを縦にして開き、ヘキサン層を全て 100 mL スリ付三角フラスコに注ぐ。
- 29. ヘキサン層の入った 100 mL スリ付三角フラスコを電子上皿天秤のところに持って

ゆく。そこで無水硫酸ナトリウム 5.0 g を秤量トレーに量りとり、粉末ロートを
用いてヘキサン層の入っている 100 mL スリ付三角フラスコの中に入れる。

- 30. 三角フラスコに油性ペンで**直接班名を記入する**。提出場所（青色のプラスチック
ケース）の横に置かれたキムワイプで 100 mL スリ付三角フラスコのスリ部分を拭
い、ガラス栓をして、ケッククリップで固定する。その後、倒れないように 300 mL
プラスチックビーカーに入れ、指定された場所に提出する。
- 31. 分液操作で生じた水層は本来なら目的物の精製が完了して、収量を求めるまで各
各自で保存しておくべきであるが、実験の簡略化のため本実験では**廃水溶液用容器
に集めることとする**。
 - 32. 以下はガラス器具の洗浄操作である。まず、前回同様、各自白衣のポケットに保
管していた手袋を着用する。
 - 33. ロート・200 mL 三角フラスコ・飽和炭酸水素ナトリウムを取ってきた 30 mL ビー
カーは、はじめに少量の脱イオン水で 2 回すすぎ洗いをする。すすぎ洗いの洗液
は廃水溶液用容器に捨てること。
 - 34. 100 mL スリ付ナス型フラスコ・スターラーチップ・25 mL メスシリンダー・アセ
チルサリチル酸の精製に用いた 30 mL ビーカー・ミクロスパーテルを各班の乾燥
かごに入れ、ドラフトのところまで行き、掲示してある方法に従い、アセトン
を用いて洗浄する。
 - 35. 操作 33・34 で洗った器具および、ステンレス容器を洗剤で洗い、最後に脱イオン
水で 2 回すすぐ。
 - 36. 100 mL スリ付ナス型フラスコ・スターラーチップ・25 mL メスシリンダー・30 mL
ビーカー・ステンレス容器は指定の場所に返却する。
 - 37. 200 mL 分液ロートはアセトン洗浄後、**水ですすぎ**、指定の場所に返却する。
 - 38. 実験台の上を整理整頓する。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退室す
る。実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

融点測定の方法

1. 得られた結晶がアセチルサリチル酸であるかどうか、またその純度はどれほどで
あるかを調べるために結晶の融点測定を行う。参考までに**アセチルサリチル酸の
融点は 134-136°C、サリチル酸の融点は 158-161°C**である。融点は化合物ごとに特
有の値を有することから、化合物を同定する際のデータとして非常に重要である。
また、若干の不純物が混入している場合はこれよりも低い値となることから、結
晶の純度を知る目安としても、融点測定は大きな意味をもつ。
2. 精製アセチルサリチル酸の入ったサンプル瓶、実験ノート、筆記用具、ミクロス
パーテルをもって融点測定装置のところへ行く。（カバーガラス、ピンセット、冷

却ブロックなどが置いてある。) カバーガラスを 2 枚とり、1 枚の上にマイクロスペーテルを用いてアセチルサリチル酸の結晶を**極少量**とる。そこへもう 1 枚のカバーガラスをのせ、2 枚のカバーガラスをすり合わせて結晶を細かく砕く。

3. ピンセットを用いて、試料を 2 枚のカバーガラスごと融点測定装置の加熱台の上ののせる。蓋ガラス板をのせ、試料の見える位置にルーペを持ってくる。TRS./RFL 切り替えスイッチが RFL となっていることを確認し、TRS. となっていた場合は RFL とする。SOURCE スイッチを ON にする。投光器が点灯するのでその光が試料を照らすようにルーペで確認しながら、投光器の向きを調節する。試料が見やすいように輝度調節レバーを Bright 側へ回し、投光器の明るさを調節する。
4. ルーペを見ながらファインダーを見たときに温度計の温度が読み取れるように、滑動子の位置を合わせる。
5. 電圧調節ツマミ [ROUGH ADJ. (粗調整用) と FINE ADJ. (微調整用) がある。] が共に 0 になっていることを確認し、0 になっていなかった場合には 0 にする。HEATER/BLOWER 切り替えスイッチを HEATER にする。
6. はじめに ROUGH ADJ. ツマミを 90 として温度をあげる。滑動子を動かしながら、絶えず結晶と温度を観察し続ける。温度が約 120°C に達したところで ROUGH ADJ. ツマミを 60~70 とする。しばらくすると昇温速度が遅くなるので、そこから FINE ADJ. ツマミを使って、**1~2°C/分の速度で温度が上昇するように調節**する。
7. **結晶が融解し始めたら、そのときの温度計の温度を記録 (記憶) する。**そして、そのまま注意深く観察を続け**全て融けきった温度を実験ノートに記録する。**(純度の高い結晶になるほど融解開始温度と完了温度に差がなくなることから、単一の温度であっても構わない。)
8. 融点が測定できたら ROUGH ADJ. ツマミと FINE ADJ. ツマミを共に 0 に戻し、HEATER/BLOWER 切り替えスイッチを中間の OFF にする。
9. 輝度調節レバーを DARK のほうへ回して明るさを最小とする。ルーペを加熱台の上からずらし、蓋ガラス板をとる。ピンセットを用いて 2 枚のカバーガラスごと試料を取り出す。取り出した試料はカバーガラスごと専用の廃棄用容器の中に入れる。
10. HEATER/BLOWER 切り替えスイッチを BLOWER にして、冷却ブロックをのせる。
11. 温度が 60°C 以下になったら、冷却ブロックをとり、HEATER/BLOWER 切り替えスイッチを中間の OFF にする。
12. SOURCE スイッチを OFF にする。
13. 次の測定者と交代する。

アセチルサリチル酸の赤外線吸収スペクトルの測定方法

得られた結晶がアセチルサリチル酸であるかどうかを調べるために試料の赤外線吸収スペクトルの測定を行う。分子はそれぞれ固有の振動をしている。そのような分子に波長を連続的に変化させて赤外線 (infrared; IR) (周波数領域は主に $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$) を照射してゆくと、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線が吸収され、分子の構造に応じたスペクトルが得られる。このスペクトルから分子の構造を解析することを赤外線吸収スペクトル法という (p. 41 6. 3. 赤外線吸収スペクトル法 参照)。ここでは、各自の実験で得られたアセチルサリチル酸の IR スペクトルを測定して、アセチルサリチル酸の固有の振動が認められるかを調べ、化合物の同定を行う。なお、結晶性の固体試料であるアセチルサリチル酸の IR 測定には測定操作が簡便な全反射測定法 (attenuated total reflection, ATR) を用いて測定する。FT-IR の操作は TA の指示に従うこと。

1. 精製アセチルサリチル酸の入ったサンプル瓶と USB フラッシュメモリを持って IR のところまで行く。
2. ATR プリズム測定面が清浄であることを確認し、装置のレバーを下げる。
汚れている場合は、アセトンで測定面を拭く。
3. PC 画面の「OPUS ウィザード」にある〈取得〉タブの[測定]をクリックする。
4. PC 画面の「測定」ダイアログボックスでサンプル名を入力し、[バックグラウンド測定]をクリックする。すると、IR 分光光度計がサンプルがない状態での IR スペクトルを測定し、本体メモリーに記憶をする。
5. バックグラウンド測定が終了したら、装置の場所に置いてあるプラスチック製のスパーテルを使って、装置の ATR プリズム測定面にサンプルを少量置き、レバーを下げて試料を密着させる。
6. PC 画面の「測定」ダイアログボックスの[サンプル測定]をクリックし (しばらくすると右側にスペクトルが表示される)、右画面下部の測定開始ボタンをクリックすることでサンプル測定が開始され、積算が始まる。
7. サンプル測定が終了すると、PC 画面にスペクトルデータが表示される。(なお、ここで表示されるのは、先に測定したサンプルがない状態での IR スペクトルの吸収分を差し引いたスペクトルであるため、全ての吸収は試料に由来していると解釈してよい。)
8. 「OPUS ウィザード」にある〈解析〉タブの[ピークピッキング]をクリックし、スペクトルにおける吸収波数 (単位, cm^{-1}) の数値を表示させる。
9. PC に USB フラッシュメモリを差し込んだ後、PC 画面の上部の印刷をクリックし、続いて「クイック印刷」を選択する。「ファイル名を付けて保存」というウィンドウが開くので、ウィンドウ左側のリストから自分の USB フラッシュメモリを選択

し、保存先に指定する。ファイル名に「AcSA-学籍番号」を入力して「保存」をクリックする。なお、この操作で USB フラッシュメモリにスペクトルデータが xps ファイルとして保存される。このデータをレポート作成時に、レポートに貼り付け、特性吸収の帰属や考察に利用すること。

10. 装置のレバーを上げて、ATR プリズム測定面とその上部の試料が接触した面とプラスチックスパテルをアセトンで湿らせたキムワイプで拭き、試料を取り除く。1 回で拭きとれない場合は、2 回行うこと。
11. 次の測定者と交代する。

5 回目『減圧蒸留によるサリチル酸メチルの精製・アセチルサリチル酸の融点および赤外線吸収スペクトル測定 (IR 測定) - 2 』

各自で用意するもの

USB フラッシュメモリ	1 個/人
パソコン (当日 IR 測定を行う班のみ ; 測定順は別途指示する)	1 台/班

器具

スパーテル	1 本/班
ロート	1 個/班
1 mL 用ニップル	1 個/班
14 mL サンプル瓶	1 本/班
パスツールピペット	1 本/班
磁石	1 個/班
ろ紙	1 枚/班
キムワイブ	1 箱/2 班
300 mL プラスチックビーカー	2 個/班
減圧蒸留装置	1 セット/班
クランプ	1 個/班
カットリング	1 本/班
ムッフ	2 個/班
テフロン製温度計アダプター	1 個/班
100°C 温度計	1 本/班
200°C 温度計	1 本/班
ステンレス容器	2 個/班
ジャッキ	1 台/班
スターラーチップ	1 個/班
100 mL スリ付ナス型フラスコ	1 個/班
スリ付クライゼン型蒸留塔	1 個/班
スリ付二又減圧用アダプター	1 個/班
スリ付リービッヒ冷却器	1 本/班
50 mL スリ付ナス型フラスコ	1 個/班
25 mL スリ付ナス型フラスコ	1 個/班
シリコンチューブ	2 本/班
肉厚シリコンチューブ	5 本/班
分岐型チューブジョイント	2 個/班
調節バルブ	1 個/班

デュワー瓶	1 本/班
トラップ	1 本/班
油回転真空ポンプ	1 台/班
デジタルマンノメーター	1 台/班
ケッククリップ	5 個/班
ホットスターラー	1 台/班

共通ケース

軍手 1 双/班

機器

電子上皿天秤

試薬

前で行ったサリチル酸メチル合成反応液 1 つ/班

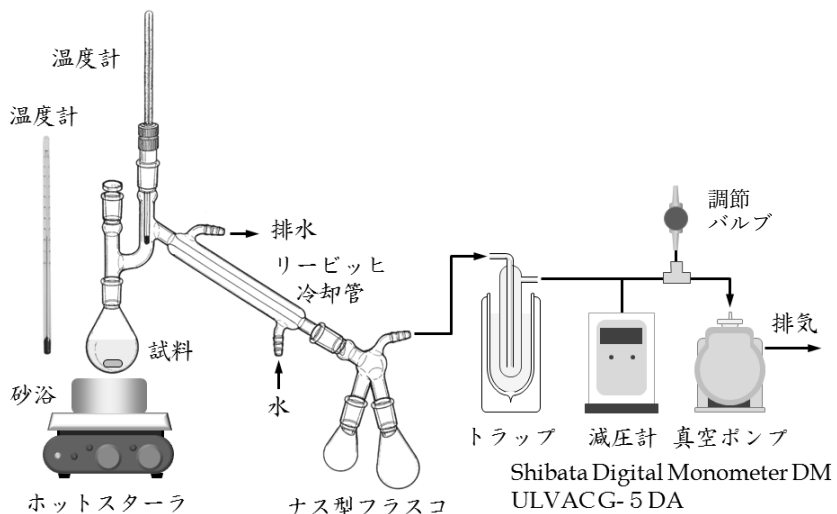
ヘキサン（結晶洗浄用） 10mL/班

海砂

冷却用エタノール

ドライアイス

実験装置外観



実験方法

1. サリチル酸メチルはアセチルサリチル酸と異なり室温で液体の化合物である。従って、今回は蒸留による精製を行う。本来ならば、各自が蒸留装置を組み立てるべきであるが、実験時間の制約上、あらかじめ装置を組み立ててある。
2. 前回の実験で提出した、サリチル酸メチルを含むヘキサン溶液が入った 100 mL スリ付三角フラスコを 300 mL プラスチックビーカーから出して置く。また、三角フラスコに取り付けられていたガラス栓は、ビデオの説明に従い、蒸留装置の上部に取り付けて置く。
3. 300 mL プラスチックビーカーに 100 mL ナス型フラスコを上向きに入れる。
4. 硫酸ナトリウムをろ別できるように、ろ紙をひだ状に折っておく。その後、100 mL ナス型フラスコにロート、ろ紙をのせる。三角フラスコに入っているヘキサン溶液をろ紙からあふれないように注意しながら注ぎ、ろ液を 100 mL ナス型フラスコにとる。溶液を全てろ過したあと、多量の硫酸ナトリウムの粉末が三角フラスコに残るが、それはそのままよい。その三角フラスコを持って、中央の共通実験台にあるヘキサンのところへ行く。そこにある 10 mL 駒込ピペットを用いて、約 10 mL のヘキサンを三角フラスコにとる。
5. 残った硫酸ナトリウムとヘキサンを十分に振り混ぜ、できるだけサリチル酸メチルを溶かし出した後、再びヘキサン溶液をろ紙に注意しながら注ぎ、ろ液を 100 mL ナス型フラスコにとる。ろ過した後のろ紙は廃棄物入れに廃棄する。
6. 50 mL スリ付ナス型フラスコを用意されている 300 mL プラスチックビーカーに入れ、電子上皿天秤を用いてフラスコのみを重さを量り、実験ノートに記入しておく。重さを量った 50 mL スリ付ナス型フラスコは実験台の邪魔にならないところへ置く。
7. 先ほどヘキサン層を移し終えた 100 mL スリ付三角フラスコのスリ部分についている**粉末をキムワイプできれいに落とし**、スリ付き二又減圧用アダプターの奥側に 100 mL スリ付三角フラスコを取り付けケッククリップで固定する。
8. 次に 100 mL ナス型フラスコにスターラーチップを入れ、蒸留装置に装着する。
9. ジャッキのダイヤルを回してホットスターラーと砂浴を上昇させ、100 mL ナス型フラスコの下部が砂浴に埋まるようにする。(砂が邪魔になるのでスパークルを用い砂をよけながら、砂浴をあげる。高さを調節した後で砂とフラスコをなじませると良い。)
10. ガラス栓を用いてふたをした後、リービッヒ冷却器につながっている**蛇口をゆっくりと開け**、水道水が流れるようにする。急にあげるとシリコンチューブが外れたり、流しに導いていたシリコンチューブの先が思わぬところへ動き、大きな漏水へとつながる可能性があるため、十分注意すること。

11. **真空ポンプにつながっている調節バルブが開いていることを確認する。**
12. 砂浴に温度計を差し込んでおく。なお、温度計が落ちて割れないようにすること。
13. ホットスターラーの stir を 6 に、heat を 7 にして砂浴を加熱する。蒸留装置に装着された温度計や砂浴に差し込まれた温度計に注目し、ヘキサン溶液が沸騰し始めた時や初留が流出し始めた時などのそれぞれの（内部）温度を実験ノートに記録しておく。**温度が一定となった時の内部の温度（沸点）は必ず実験ノートに記録しておくこと。**なお、ヘキサンの沸点は 69℃である。蒸留が始まらない場合は、綿でナスフラスコを被い、保温すると良い。ただし、スターラーに直接接触れると焦げるので注意すること。
14. ヘキサンが留出し終わると温度が下がり出す。ヘキサンがほとんど留出してこなくなるまで蒸留したら、ホットスターラーの heat を 0 にして砂浴の加熱を止める。
15. もう一つのステンレス容器に氷水を入れておく。ジャッキのダイヤルを回し、ホットスターラーを下げて、砂浴を氷水浴に置き換える。ジャッキを上昇させる際は一旦ホットスターラーを降ろし、少し上昇させておいてから再びホットスターラーを乗せ、高さを調節すること。この操作は軍手をして行うこと。以下の減圧蒸留の準備ができるまでそのまま蒸留液を冷却しておく。砂浴は氷水を入れた桶に入れ、**手で砂が触れる程度【50℃以下】まで冷却しておく。この時、砂浴に水を入れないように注意すること。また、砂浴は必ず冷やしてから机などに置くこと。**
16. ヘキサンの溜まった 100 mL スリ付三角フラスコを取り外し、25 mL ナス型フラスコを取り付け、25 mL ナス型フラスコがついていたところに 50 mL スリ付ナス型フラスコを取り付け、ケッククリップで固定する。
17. 水浴を砂浴に戻し、ジャッキのダイヤルを回してナス型フラスコの下部が砂浴に埋まるようにする。100 mL ナス型フラスコ内部のスターラーチップがきちんと回転しているのを確認する。
18. ホットスターラーの stir を 6 にしてから、真空ポンプの電源を入れ、蒸留装置の調節バルブを徐々に閉めて内部を減圧する。この際に、**一気に調節バルブを閉めて減圧すると激しく沸騰するので、100 mL ナス型フラスコ内の様子を見ながら徐々に圧力を下げる**こと。調節バルブを完全に閉じ、沸騰しなくなったら、ホットスターラーの heat を 7 にして砂浴を加熱する。デジタルマノメーターや蒸留装置に装着された温度計、砂浴に差し込まれた温度に注目し、常圧蒸留で残った液体が沸騰し始めた時や初留が流出し始めた時などの減圧度やそれぞれの温度を実験ノートに記録しておくことよい。（ただし、しばしば沸騰することなく、初留が溶出することがある。）

19. 加熱しても初留が出て来ない場合は、クライゼン型蒸留塔の部分を脱脂綿で覆い、保温するとよい。
20. 25 mL スリ付ナス型フラスコに初留が数滴溜まったところで、リービッヒ冷却器とスリ付二又減圧用アダプターとのスリ合わせ部分をまわし、50 mL スリ付ナス型フラスコに留出液が滴下するようにする。主留が留出しているときの減圧度、経過時間および蒸留温度（内部）は必ず実験ノートに記録しておくこと。また、40ページの沸点換算表を用いて、サリチル酸メチルの常圧での沸点を求めること。
21. 100 mL ナス型フラスコ内部の液体が少なくなり、目的物が留出し終わると温度が下がり出すので、ホットスターラーの heat を 0 にして砂浴の加熱を止める。stir も 0 にする。
22. 調節バルブを開いて減圧を解除し、速やかに真空ポンプのスイッチを切る。
23. 最後にサリチル酸メチルの入った 50 mL スリ付ナス型フラスコを外し、電子上皿天秤でフラスコごと重さを量り、あらかじめ測定しておいた 50 mL ナス型フラスコのみ重さとの差から、得られた目的物の収量を求める。なお、各自で得られた目的物の物質質量 (mol) と収率 (%) を計算すること。
24. パスツールピペットを用いて各班に配布された 14 mL サンプル瓶に移してフタをする。次回の実験で自分達のサンプルがどれかわかるように、14 mL サンプル瓶の側面に直接学科と班名を記入する。中央の共通実験台に用意されたタッパーに提出する。
25. ヘキサン層のろ過に用いた使用済みの無水硫酸ナトリウムは、できる限り指定のバケツに回収する。どうしても 100 mL スリ付三角フラスコに残る場合は用意されているお湯で溶解し、廃水溶液用容器に集める。
26. 以下はガラス器具の洗浄操作である。まず、前回同様、各自白衣のポケットに保管していた手袋を着用する。
27. 100 mL スリ付三角フラスコ・ガラス栓・100 mL スリ付ナス型フラスコ・スターラーチップ・50 mL スリ付ナス型フラスコ・25 mL スリ付ナス型フラスコ・ロート・パスツールピペットを各班の乾燥かごに入れ、ドラフトのところまで行く。掲示してある方法に従い、アセトンを用いて洗浄する。
28. その他の蒸留装置は担当教員の指示に従う。
29. 操作 27. で洗った器具および氷水浴に用いたステンレス容器・300 mL プラスチックビーカー・1 mL 用ニップルを洗剤で洗い、最後に脱イオン水で 2 回すすぐ。
30. 100 mL スリ付三角フラスコ・ガラス栓・100 mL スリ付ナス型フラスコ・スターラーチップ・50 mL スリ付ナス型フラスコ・25 mL スリ付ナス型フラスコ・パスツールピペット・ケッククリップは指定の場所に返却する。
31. 実験台の上を整理整頓する。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退室す

る。実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

6 回目『アセチルサリチル酸、サリチル酸メチルの薄層クロマトグラフィーおよび官能基定性分析・アセチルサリチル酸の融点および IR 測定 - 3・サリチル酸メチルの IR 測定』

各自で用意するもの

定規

鉛筆(シャープペンシルはなるべく避けたほうがよい)

USB フラッシュメモリ

1 個/人

パソコン(当日 IR 測定を行う班のみ；測定順は別途指示する)

1 台/班

器具

ミクロスパーテル

1 本/人

1 mL 用ニップル

1 個/班

試験管

4 本/人

50 mL サンプル瓶

1 本/人

3 mL サンプル瓶

2 本/人

パスツールピペット

1 本/班

ガラス毛细管(キャピラリー)

2 本/人

ピンセット

1 本/班

共通ケース

試験管立て

1 個/2 人

機器

ハンディー紫外線ランプ

融点測定装置

赤外吸収 (IR) 分光光度計

試薬

前回蒸留した精製サリチル酸メチル((M))

1 つ/班

精製アセチルサリチル酸((A))

1 つ/人

酢酸エチル：エタノール (9：1) 混合溶媒

2 mL/人

エタノール

2 mL/人

アセトン

2 mL/人

塩化鉄(III)水溶液

2 滴/人

スルファニル酸・1-ナフチルアミン溶液

2 mL/人

亜硝酸ナトリウム水溶液

2 滴/人

薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレート (3×5 cm)

1 枚/人

標準サリチル酸メチル(M)・標準アセチルサリチル酸(A)・標準サリチル酸(S)

実験方法

※ ○印はグループ実験，△印は個人実験

薄層クロマトグラフィーによる定性分析

- 1. 50 mL サンプル瓶に薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレートが入るかどうか確認する。入らない場合は交換を申し出る。
- 2. 中央の実験台においてある酢酸エチル：エタノール (9：1) 混合溶媒の場所に 50 mL のサンプル瓶を持ってゆき、用意されている 2 mL メスピペットを用いて 2 mL いれる。酢酸エチル：エタノール (9：1) 混合溶媒を入れたらすぐふたをして、10. の作業までふたを閉めたままにしておく。
- 3. ビデオ説明に従い、薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレートの一端から 8 ～10 mm のところに等間隔で 5 点、鉛筆で印をつける。シリカゲルプレートのもう一端には鉛筆で A、(A)、S、(M)、M と記入し、その下に横線を引いておく。
- 4. 1 人に 3 mL サンプル瓶が 2 本用意されているが、1 つには (A)、もう 1 つには (M)、また、それぞれに氏名を油性ペンで記入しておく。
- 5. これまでの実験で得られた各自のアセチルサリチル酸と各班のサリチル酸メチルが各自の実験台に配布されていることを確認する。
- 6. (A) と記した 3 mL サンプル瓶と試験管 2 本には各自の精製したアセチルサリチル酸の試料をミクロスパーテルで 1 杯分ずつ加え、(M) と記した 3 mL サンプル瓶と試験管 2 本には各班の蒸留により得られたサリチル酸メチルをパスツールピペットで 1 滴ずつ加える。
- 7. アセチルサリチル酸とサリチル酸メチルの入った 3 mL サンプル瓶を持ち、中央の共通実験台にあるアセトンのところまで行く。そこに置いてある駒込ピペットを用いて、それぞれのサンプル瓶に 1 mL のアセトンを加え溶液とする。
- 8. 各自の実験台に戻り、1 人に 2 本ずつ用意されたガラス毛細管をそれぞれのサンプル瓶にいれる。ビデオ説明に従い、薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレートの (A) と記した場所に対応する印に、アセチルサリチル酸のアセトン溶液を ((A) 印をつけた) サンプル瓶から取り出した毛細管を用いて 2・3 回スポットする。また同様に、(M) と記した場所に対応する印に、サリチル酸メチルのアセトン溶液を ((M) 印をつけた) サンプル瓶から取り出した毛細管を用いて 2・3 回スポットする。
- 9. 次に、その薄層クロマトグラフィー用シリカゲルプレートをもって後方の実験台へゆく。既に構造が確認されているアセチルサリチル酸およびサリチル酸メチルと原料のサリチル酸のアセトン溶液がサンプル瓶に作ってあるので、そこに差し込まれている毛細管を用いて、アセチルサリチル酸は A と記した場所に対応する印に、サリチル酸メチルは M と記した場所に対応する印に、サリチル酸は S と記した場所に対応する印に 2・3 回スポットする。

- 10. ビデオ説明に従い、酢酸エチル：エタノール（9：1）混合溶媒が入った 50 mL サンプル瓶の中にシリカゲルプレートを入れて、サンプル瓶のフタを閉じ、静置させる。すると、毛細管現象により酢酸エチル：エタノール（9：1）混合溶媒がゆっくりと吸いあがっていく。なおこの作業を展開させると言う。
- 11. 溶媒があらかじめプレートに引いておいた横線のところまできたらフタを開け、ピンセットでプレートを取り出す。
- 12. プレート上の溶媒が蒸発したら、各実験台に置いてあるハンディー紫外線ランプのところまで持ってきて、紫外線（Short Wave, 254 nm）を照射し、サンプルが展開した様子を、鉛筆を用いてプレートにその場で書き込む。
- 13. 各自の実験台に戻り、プレートの実物大の図をノートに記録する。それぞれの R_f 値を計算する。
- 14. シリカゲルプレート、ガラス毛細管はガラス専用の廃棄物入れに廃棄する。

呈色反応による官能基分析

次に、以下の手順に従い呈色反応を利用した官能基分析を行う。尚、呈色反応試薬は全てサイド実験台にある。

- △ 15. 4 本全ての試験管に各自の名前を書き、それぞれ 1 本ずつに『 (A) OH』、『 (M) OH』、『 (A) COOH』、『 (M) COOH』と油性ペンで記入しておく。
- △ 16. 既に試料を入れてある 4 本の試験管のうち、OH と記した試験管 2 本にはそれぞれにエタノールを 1 mL ずつを駒込ピペットで加え、溶液とする。
- △ 17. 塩化鉄(III)水溶液を 1 滴ずつ滴下する。しばらく振り混ぜた後、試験管立てに静置し、その色の様子を実験ノートに記録する。
- △ 18. COOH と記した試験管 2 本にはそれぞれにスルファニル酸・1-ナフチルアミンのエタノール溶液を 1 mL ずつを駒込ピペットで加え、次いで亜硝酸ナトリウム水溶液を 1 滴ずつ加える。しばらく振り混ぜた後、試験管立てに数分間静置して、その色の様子を実験ノートに記録する。呈色反応を利用した官能基分析はこれで完了である。試験管内の溶液はドラフト内の廃有機溶媒用容器に捨てること。**スルファニル酸・1-ナフチルアミンは発がん性の為、手袋を着用すること！**
- 19. 全ての実験が終わった人はサリチル酸メチルをそれぞれ所定場所の容器に入れること。
- 20. 以下はガラス器具の洗浄操作である。まず、前回同様、各自白衣のポケットに保管している手袋を着用する。
- 21. 試験管・ミクロスパーテル・3 mL サンプル瓶・パスツールピペットを各班の乾燥かごに入れドラフトのところまで行き、掲示してある方法に従い、アセトンを用いて洗浄する。

22. 操作 21. で洗った器具およびピンセット・1 mL 用ニップルを洗剤で洗い、最後に脱イオン水で2回すすぐ。
23. 試験管立てはそのまま共通ケースに戻す。
24. 50 mL のサンプル瓶は中の溶媒のみを廃有機溶媒用容器に捨てて、洗わずにろ紙を入れたままにして専用のかごに返却する。
25. 洗った器具は、指定の場所に返却する。
26. ガラス毛細管はガラス専用の廃棄物入れに廃棄する。
27. 実験台の上を整理整頓する。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退室する。実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

サリチル酸メチルの IR スペクトルの測定方法

得られた液体がサリチル酸メチルであるかどうかを調べるために試料の IR スペクトルを測定して、サリチル酸メチルの固有の振動が認められるかを調べ、化合物の同定を行う。なお、液体試料であるサリチル酸メチルの IR 測定には液膜法を用いて測定する。FT-IR の操作は TA の指示に従うこと。尚、操作 2. ~4. までは事前にスタッフがやっている。

1. 試料の入った 14 mL サンプル瓶と USB フラッシュメモリを持って IR のところまで行く。
2. 錠剤成形器の台座にリングをセットし、そこにディスクをのせ、中央の穴に臭化カリウム (KBr) のプレート (5 x 5 mm) を 1 枚置き、その上に錠剤成型器のフタをのせる。
3. 錠剤成型器をミニプレスの上に置き、レバーを押し下げてプレスする。これにより KBr プレートが押し伸ばされ、ディスク中央の穴に KBr の錠剤が固定される。
4. 錠剤成型器からディスクを取り出し、測定開始までデシケーターに入れておく。
5. KBr の板を固定したディスクを試料ホルダーにセットして、さらに装置試料室の試料台にセットし、フタを閉める。
6. PC 画面の「OPUS ウィザード」にある〈取得〉タブの[測定]をクリックする。
7. PC 画面の「測定」ダイアログボックスでサンプル名を入力し、[バックグラウンド測定]をクリックする。すると、IR 分光光度計がサンプルがない (KBr だけの) 状態での IR スペクトルを測定し、本体メモリーに記憶をする。
8. 次に、試料ホルダーを取り出し、横にする。操作 4. ~6. で作成しておいたディスクの中央 KBr 錠剤部分に、未使用ラベルのビーカーに入っていたパスツールピペットで極少量のサンプル(1 滴)を滴下し、薄く広げる。
9. ディスクを IR 測定用ホルダーにセットして、ホルダーを透過測定用の試料台にセットしてフタを閉める。

10. PC 画面の「測定」ダイアログボックスの[サンプル測定]をクリックする。サンプル測定が開始される。
11. サンプル測定が終了すると、PC 画面にサリチル酸メチルの IR スペクトルが表示される。(なお、ここで表示されるのは、先に測定したサンプルがない状態での IR スペクトルの吸収分を差し引いたスペクトルであるため、全ての吸収は試料に由来していると解釈してよい。)
12. 「OPUS ウィザード」にある〈解析〉タブの[ピークピッキング]をクリックし、スペクトルにおける吸収波数(単位, cm^{-1})の数値を表示させる。
13. PC に USB フラッシュメモリを差し込んだ後、PC 画面の上部の印刷をクリックし、続いて「クイック印刷」を選択する。「ファイル名を付けて保存」というウィンドウが開くので、ウィンドウ左側のリストから自分の USB フラッシュメモリを選択し、保存先に指定する。**ファイル名に「MS-学籍番号」を入力して「保存」**をクリックする。なお、この操作で USB フラッシュメモリにスペクトルデータが xps ファイルとして保存される。このデータをレポート作成時に、レポートに貼り付け、特性吸収の帰属や考察に利用すること。
14. 測定用ホルダーを試料台から取り出し、測定用ホルダーからディスクを取り出す。取り出したディスクは産廃入れへ、使用したパスツールピペットは**使用済み**ラベルのビーカーへ入れる。
15. 次の測定者と交代する。

7回目『サリチル酸メチルの HPLC 分析・アセチルサリチル酸の融点および IR 測定 - 4・サリチル酸メチルの IR 測定 - 2』

各班で用意するもの

ノートパソコン	1 台/班
USB フラッシュメモリ	1 本/人

器具

3 mL サンプル瓶	3 本/班
ディスポーザブルメンブレンフィルター	1 個/班
50 μ L マイクロシリンジ	1 本/2 班+1 本/HPLC
1 mL ガラスシリンジ	1 本/2 班
50 mL サンプル瓶(廃液用)	1 本/2 班+1 本/HPLC
ニードルポートクリーナー付き 1 mL ガラスシリンジ	1 本/HPLC
100 mL ビーカー	1 個/2 班+1 個/HPLC
キムワイプ	1 箱/HPLC

機器

高速液体クロマトグラフ (HPLC)
精密天秤

試薬

前々回蒸留した精製サリチル酸メチル	1 つ/班
標準サリチル酸メチル (0.10 mg/mL)	1 本/HPLC
標準アセチルサリチル酸 (0.10 mg/mL)	1 本/HPLC
標準サリチル酸 (0.10 mg/mL)	1 本/HPLC
蒸留水-アセトニトリル (4:6) 混合液 (100 mL ビーカー入り)	1 個/2 班

実験方法

サリチル酸メチルの高速液体クロマトグラフィー分析

①測定前準備 ※スタッフが行っているため②の手順から開始する

1. HPLC 装置 (主電源、ポンプ、UV 検出器) の電源を入れる。
2. 装置上部においてある溶媒が 500 mL 褐色瓶に半分以上入っていることを確認したら、ポンプの PUMP ON/OFF ボタンを押して、溶媒を流し始める。なお、今回の測定における溶出液の設定は溶媒 A (蒸留水) が 40%、溶媒 B (アセトニトリル) が

60%、流速は 0.80 mL/min である。

UV 検出器の波長 (WL) が 254 nm であることを確認し、吸光度 (ABS) の値が安定するまで待つ。なお HPLC 測定では、溶媒を流し始めてからしばらくはカラムの汚れが溶出するなどの理由で吸光度の値が大きく変動するため、少し (30 分程度) 待つ必要がある。

データ収集装置 (midi LOGGER) の MENU ボタンを押し、メニュー画面を開く。AMP というシート上で下向きのボタン▼ を押し、CH1 のところで、ENTER を押し。それぞれ入力を off から電圧に変更して ENTER を押し、確定する。次に、右へのボタン▶ を押して電圧レンジのところでも ENTER を押し、1V を選択して ENTER で確定する。最後に CH1 以外のチャンネルが off になっていることを確認する。

②試料調製

3. 50 μ L マイクロシリンジを各班で合成したサリチル酸メチルで 3 回以上共洗いをする。
4. 3 mL サンプル瓶、50 μ L マイクロシリンジと各班で合成したサリチル酸メチルを持って精密天秤の場所へ行く。
5. 精密天秤の扉を開け、試料台のところに 3 mL サンプル瓶を置いて数値が安定したら、0/T ボタンを押して表示を 0.0000 g とする。
6. 50 μ L マイクロシリンジを用いて各班で合成したサリチル酸メチルを 10 μ L とり、3 mL サンプル瓶に入れて静置する。表示された質量をメモして実験台に戻る。なお、50 μ L マイクロシリンジは 2 班で使用するので、実験台に戻ったら、針をキムワイプで拭いた後、蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を 50 μ L 吸い上げ、廃液用の 50 mL サンプル瓶に排出する作業を 3 回以上繰り返して洗浄すること。
7. 3 mL サンプル瓶に採取されたサリチル酸メチルの濃度が 10 mg/mL となるように、1 mL ガラスシリンジを用いて蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を加える。
8. 操作 7 で調製した 10 mg/mL のサリチル酸メチル溶液を用い 3 回以上共洗いをした 50 μ L マイクロシリンジで、調製した 10 mg/mL のサリチル酸メチル溶液を正確に 10 μ L とり、新しい 3 mL サンプル瓶に入れる。使用した 50 μ L マイクロシリンジは、使用後速やかに蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を用いて 3 回洗浄しておくこと。
9. そこへ 1 mL ガラスシリンジを用いて蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を 1.0 mL 加えてサリチル酸メチルの濃度が 0.10 mg/mL の試料溶液とする。
10. サリチル酸メチルの濃度が 0.10 mg/mL の試料溶液 1 mL を同じ 1 mL ガラスシリンジで吸い取り、そのままガラスシリンジの先端にディスポーザブルメンブレンフィルターをしっかりと取り付ける。シリンジのピストンを押してフィルターで溶液をろ過し、新しい 3 mL サンプル瓶にろ液を採取する。ろ液を採取したサンプ

ル瓶に蓋をして、測定まで各実験台で保管する。以上で、試料溶液の調製は完了である。

11. 次に、midi LOGGER に USB メモリを差し込む。
12. 次に、MENU ボタンを押し、DATA のシートに移動し、サンプリング間隔を 1 sec に設定する。また、収録先ファイル名を開くとデータ保存先を選択できるのでフォルダを開き、収録先を本体メモリから USB デバイスに変更する。データ保存先指定の画面のまま、ファイル形式を CSV に変更する。
13. OK を選択すると初めのメニュー画面に戻る。以上で USB メモリへのデータ収録設定は完了である。
14. まず、サリチル酸メチル標準溶液(試料濃度 0.10 mg/mL)から測定を開始する。各標準溶液の測定は指定された班が行う(どの標準溶液を測定するかは別途指示する)。ニードルポートクリーナーが取り付けられている 1 mL ガラスシリンジを用いて、蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を空気が入らないように 0.5 mL 程吸い取り、HPLC 装置のインジェクションポートに押し当て、0.5 mL の溶媒を流して洗浄する。
15. 50 μ L マイクロシリンジで蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を 50 μ L 吸い上げ、廃液用の 50 mL サンプル瓶に排出する。この操作を 3 回繰り返した後、サリチル酸メチル標準溶液(試料濃度 0.10 mg/mL)でも同様の操作を行う(共洗い)。共洗い後、サリチル酸メチル標準溶液(試料濃度 0.10 mg/mL)を 30 μ L ほど吸い上げ、針先をインジェクションポートに挿入する。この時、空気を混入させないように注意する。針先の先端がしっかりと奥まで突き当たったらインジェクションポートのレバーを上側 (LOAD) に上げ、そのまま 30 μ L ほどの試料溶液を全量注入する。なお、このインジェクションポートには 20 μ L 以上の試料溶液はサンプルループから排出され、次の操作で正確に 20 μ L の試料溶液が注入される。
16. midi LOGGER の START/STOP ボタンを押し、データの取り込み開始を聞いてくる画面を出しておく。HPLC 装置の UV 検出器のオートゼロ (A/Z) ボタンを押して表示を 0.0000 にする。
17. その後、midi LOGGER の ENTER を押してデータの取り込みを開始し、その 5 秒後にインジェクションポートのレバーを下側 (INJECT) に倒し、20 μ L の試料溶液をカラムに注入する。
18. 測定を開始したら 50 μ L マイクロシリンジを抜き、針先をキムワイプでぬぐったあと蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液を 50 μ L 吸い上げ、廃液用の 50 mL サンプル瓶に排出する。この操作を 3 回繰り返すことで、次の測定に向けたシリンジ洗浄とする。
19. インジェクションポートのレバーが下側 (INJECT) のまま、ニードルポートクリ

ーナーを取り付けた 1 mL ガラスシリンジに蒸留水 - アセトニトリル(4:6)混合液を 0.5 mL ほど吸い取り、インジェクションポートに押し当て、溶媒を流して洗浄を行う（この操作は 1 回）。

20. 8 分間測定したら midi LOGGER の START/STOP ボタンを押し、データの取り込み停止を聞いてくるので OK を選択し、ENTER を押して、データの取り込みを停止する。
21. 測定およびデータの保存が終了したら、USB メモリを取り外し、ノートパソコンにデータを移す。移し終わったら**速やかに**ファイルの名前を**サリチル酸メチル標準溶液は「methyl_salicylate_standard_班名_測定者名」とすること。**
22. MS-Excel の散布図作成機能を利用して X 軸に No を、Y 軸に V を設定してクロマトグラムを作成する。なお、保存する時は別名保存し、ファイルの拡張子を xls(xlsx)に変更すること。（データ処理方法については別に説明する。）
23. midi LOGGER に次の測定者の USB メモリを差し込む。
24. 以降、操作 14. から 18. を繰り返して、アセチルサリチル酸標準溶液、サリチル酸標準試料溶液を指定された班が、各班で合成したサリチル酸メチル試料溶液（それぞれ試料濃度 0.10 mg/mL）の HPLC 測定を行う。なお、**それぞれのデータのファイル名は「acetylsalicylic_acid_standard_班名_測定者名」、「salicylic_acid_standard_班名_測定者名」、「methyl_salicylate_product_班名_測定者名」とすること。**

③測定後の片づけ

25. 全ての測定が終了したら、装置の電源は入れたまま片付け作業に入る。
26. シリンジ類は全て蒸留水-アセトニトリル(4:6)混合液で洗浄し、そのまま所定の場所に戻す。
27. 試料溶液および廃液は全て廃有機溶媒用容器に捨てる。各自白衣のポケットに保管している手袋を着用する。3 mL サンプル瓶を各班の乾燥かごに入れ、ドラフトのところまで行き、掲示してある方法に従い、アセトンを用いて洗浄する。
28. 操作 27. で洗浄した器具を洗剤で洗い、最後に脱イオン水で 2 回すすぐ。
29. 実験台の上を整理整頓しておく。実験台の上を雑巾で拭き、チェックを受けて退出する。実験室の掃除を担当することになっている人は担当の掃除を行う。

5. レポート作成 (結果・考察・課題)

レポートの書式は別紙資料により指示するので、それに従い各自で作成すること。
担当教員の指示に従い第 8 回目終了後、1 週間以内に指定された場所に必ず提出すること。

6. 参考資料

6. 1. 使用する試薬および生成する化合物の物性値

化合物	分子量 (式量)	融点, °C	沸点, °C	p <i>K</i> _a	Log P _{o/w}	溶解度, mg/L	蒸気圧, mmHg
サリチル酸	138.12	158	–	3.0	2.26	2240	< 0.0001
アセチルサリチル酸	180.16	135	–	3.5	1.19	4600	< 0.0001
サリチル酸メチル	152.15	–8	222	9.9	2.55	700	0.034
硫酸	98.08	10	290	-3.0			< 0.3
無水酢酸	102.09	–73	140	–	–0.58		5.1
メタノール	32.04	–97	65	15	–0.77		127
アセトン	58.08	–95	56	20	–0.24		232
ヘキサン	86.18	–95	69	–	3.9	9.5	151
酢酸	60.05	17	118	4.8	–0.17		16

6. 3. 赤外線吸収スペクトル法

6. 3. 1. 赤外線吸収スペクトル法とは

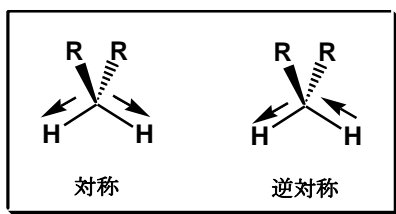
分子はそれぞれの構造に由来して様々なエネルギーを吸収する。従って、紫外線・可視光・赤外線などの光を分子は吸収し、分子構造を反映したスペクトルを示す。『赤外線(infrared; IR)を照射した際に得られるスペクトルをもとに、分子構造の情報を獲得する方法』それが赤外線吸収スペクトル法なのである。詳細については、本文の最後に記されている参考図書で学習することを勧める。

6. 3. 2. 赤外線吸収スペクトルでは何が見えているのか

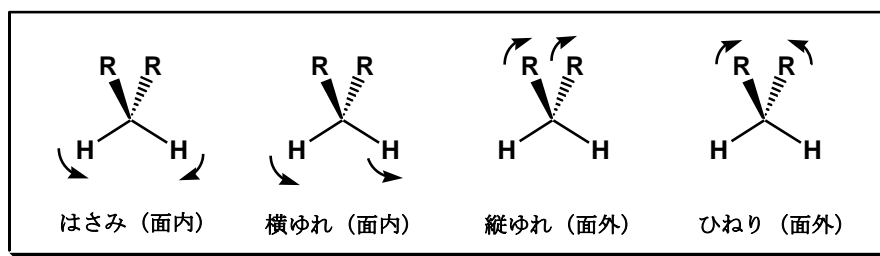
赤外線吸収スペクトル(IR スペクトル)では何が見えているのであろうか。簡単にいえば分子の振動である。一般に分子構造を表す際に、原子と原子を結ぶ共有結合を線で表すため、原子の配置が完全に固定しているかのように考えてしまいがちだが、実は、下図に示したメチレン基の振動のように、各原子は絶えず振動をしている。共有結合をバネのようなものと考えると理解しやすいであろう。

メチレン基の振動モード

伸縮振動



変角振動



振動モードには伸縮振動と変角振動があり、原子の種類と結合の多重度及びその周辺環境などにより、それぞれ特有の振動数を示す。従って、次の表に示すように、それぞれの結合に

6. 3. 3. 試料の調製方法

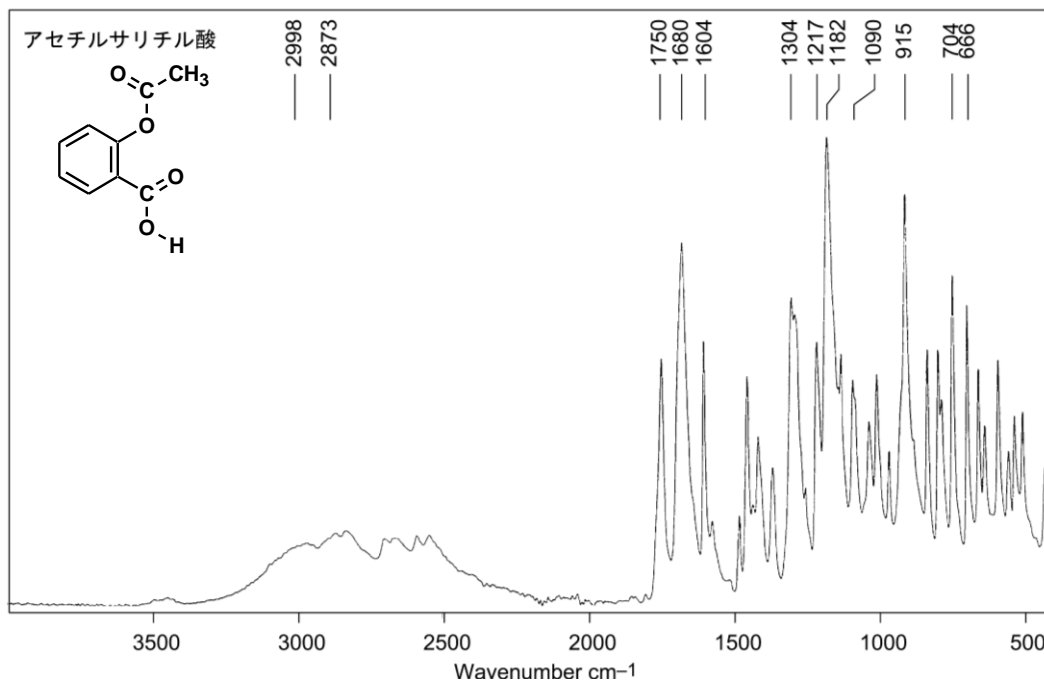
下の表に、IR 測定における一般的な測定方法と使用器具をまとめた。通常 IR 測定に用いられる試料は液体か固体であるが、気体も測定できる。なお、試料はよく脱水乾燥されていなければならない。それぞれの測定方法についての詳細は参考図書を参照のこと。

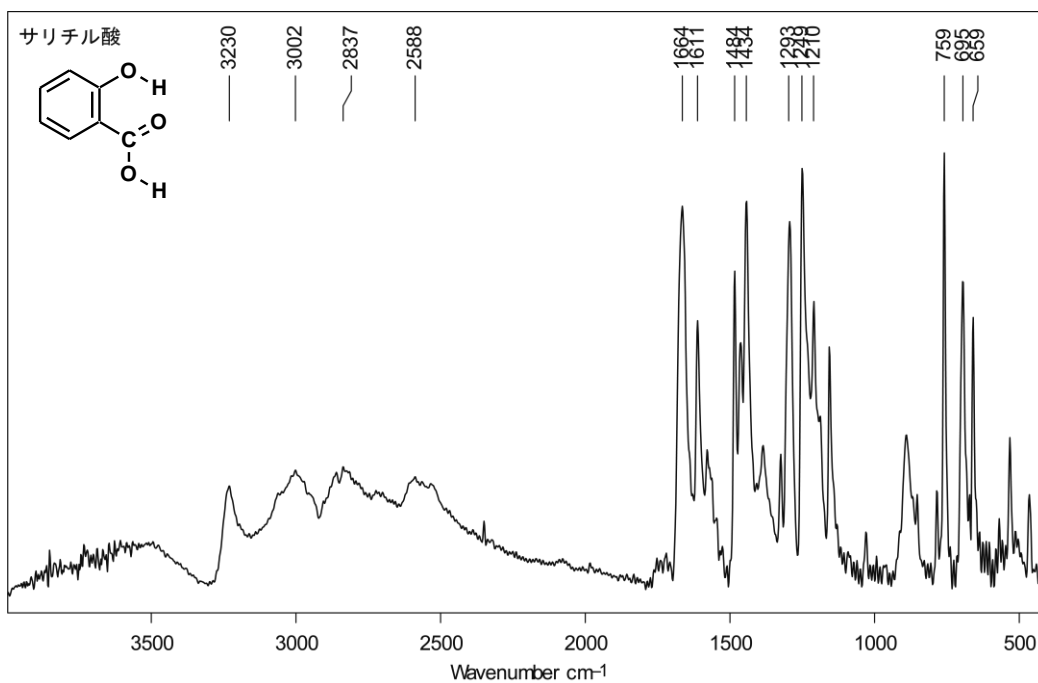
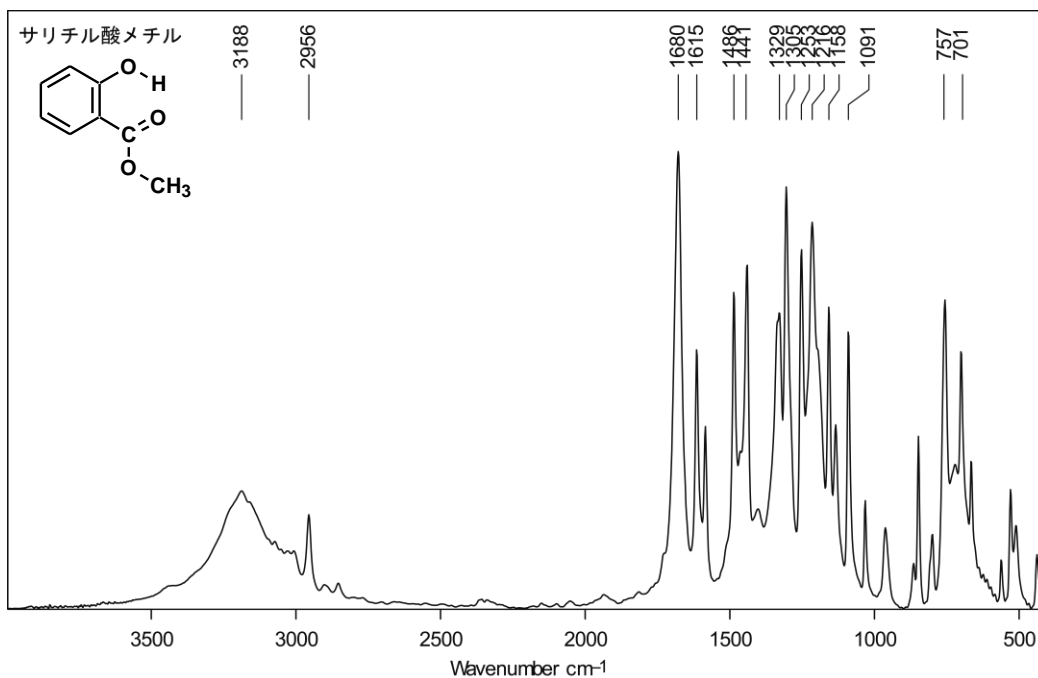
IR 測定における一般的な測定方法と使用器具

測定方法	使用器具	試料	特徴
液膜法	組立セル	低揮発性液体	定性分析が簡易に行える
溶液法	固定セル	溶液 高揮発性液体	膜厚が一定で密封できる。定量分析にも用いられる。
ヌジヨール法	組立セル	固体（粉砕）	固体試料の簡易な測定に用いる。
KBr 法	錠剤成型器及びホルダー	固体（粉砕）	固体試料の標準測定法

『機器分析のてびき①（増補改訂版）[化学同人]』より転載

6. 3. 4. 参考データ





7. 参考文献

1. 実験で学ぶ化学の世界 3 有機・高分子の化学 (日本化学会編)
2. 機器分析のてびき (増補改訂版) (化学同人)
3. 有機化合物のスペクトルによる同定法 第7版 (東京化学同人)
4. 実験化学講座 第5版 20-1 巻 分析化学 (日本化学会編)