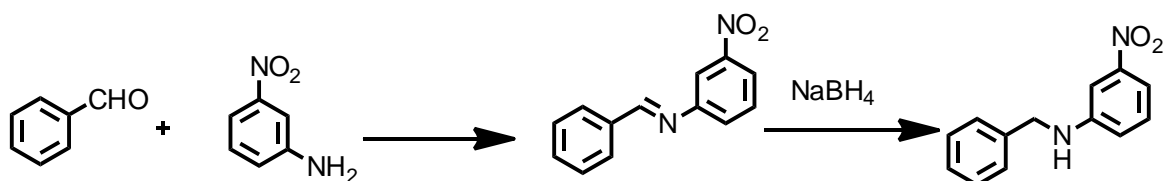


問題 36: *N*-ベンジル-3-ニトロアニリンの合成

一部、原文を改題している。

(1) 実験の部

以下の反応スキームに従って、*N*-ベンジル-3-ニトロアニリンの簡便合成を行う。



まず、25 mLの三角フラスコ中で1.1 g の*m*-ニトロアニリンを20 mLのエタノールに溶かしなさい。溶解しづらいときは、多少加熱してもよい。次に、この溶液に1.5 mLのベンズアルデヒド（密度1.041 g/mL）を加えなさい。そのフラスコを室温で20 分間かき混ぜ続けなさい。その後、フラスコを氷浴に浸けると、固形物の沈殿が見られる。沈殿物を吸引ろ集によりろ集しなさい。このとき、フラスコ内に残った固形物をブフナーロート上に流し込むのにろ液を用いてもよい。しかし、生成物はある程度エタノールに溶解するので、フィルタ上で洗浄操作をしてはいけない。吸引を続け、生成物を乾燥させなさい。

薄層クロマトグラフィー (TLC)による確認のために少量の試料を取り分けておきなさい。

残りの固体物質を100 mLの三角フラスコにとり、20 mLのエタノールで溶かしなさい。かき混ぜを行いながら、ゆっくりと0.5 gのNaBH₄を少量ずつこの溶液に加えなさい。

さらに15 分間フラスコをかき混ぜた後に、内容物を氷水50 mLの入ったビーカーに空けなさい。生成する沈殿物を吸引ろ集によりろ集し、冷水で洗浄しなさい。生成物を風乾し、秤量しなさい。

(2) 実験器具

△共通使用分

100 mL メスシリンダー (graduated cylinder)

ダイヤフラムポンプ

△個人使用分

25 mL 三角フラスコ (Erlenmeyer flask)

100 mL 三角フラスコ

100 mL ビーカー

5 mL メスピペット (Graduated pipette) およびスポイト

パスツールピペット3本およびスポイト

ステンレス製薬さじ

氷浴

ブフナーロート (Büchner funnel) およびゴムジョイント

ろ過びん (Büchner flask)

定性ろ紙 3 (必要なのは2枚。予備で1枚)

ホットスターラー

磁気回転子 (20 mm)

薄層クロマトグラフ板 3 (three plates for thin layer chromatography、2枚提出、1枚予備)

キャピラリー2

展開槽 (下にろ紙が敷いてある)

提出用シャーレ

2 mL サンプル瓶 4

(3) 試薬リスト

△共通使用分

ベンズアルデヒド

m-ニトロアニリン

エタノール

水素化ホウ素ナトリウム

氷

ヘキサン : 酢酸エチル = 4:1 混合溶媒

以下の問いに答えなさい。回答は枠内に行うこと。

- (1) 収量を答えなさい。また、通し収率を求めなさい (途中の計算過程を略さずに示しなさい)。
- (2) (途中で取り分けた) 中間生成物、および最終生成物のTLC展開を行いなさい。反応の進捗状況がわかるように工夫せよ。なお、展開溶媒には、ヘキサン:酢酸エチル=4:1 (体積比) を用いよ。TLC展開後、成分が確認された場所を鉛筆で黒くなぞり、 R_f 値を計算しなさい。また、展開後のTLCの様子を図示しなさい。
- (3) TLCの結果について、中間生成物と最終生成物の純度の観点から論じなさい。

		R phrases	S phrases
<i>m</i> -ニトロアニリン	固体	23/24/25-33-52/53	28-36/37-45-61
ベンズアルデヒド	液体	22	24
NaBH ₄	固体	15-24/25-34	22-26-36/37/39-43-45
エタノール	液体	11	7-16
ヘキサン	液体	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
酢酸エチル	液体	11-36-66-67	16-26-33

訳注:

R phrases(Risk Phrases):試薬を扱う際の危険性についての分類番号.

S phrases(Safety Phrases):試薬を扱う際の安全予防措置方法についての分類番号.

R phrases

- 11 強い引火性
- 15 水との接触により非常に引火性の高い気体が発生
- 22 飲み込むと有害
- 23/24/25 吸入したり、皮膚に触れたり、飲み込むと有毒
- 24/25 皮膚に触れたり、飲み込むと有毒
- 33 蓄積の危険性あり
- 34 火傷の危険性あり
- 36 目に対する刺激性あり
- 38 皮膚に対する刺激性あり
- 48/20 有害：長時間の吸入により健康への重大な損害の危険性あり
- 51/53 水生生物に有毒：水生環境に対し長期間の汚染を生じる可能性あり
- 52/53 水生生物に有害：水生環境に対し長期間の汚染を生じる可能性あり
- 62 生殖機能を害するリスクの可能性あり
- 65 有害：飲み込むと肺に損傷が生じる可能性あり
- 66 暴露の繰り返しにより皮膚の乾燥やひび割れを生じる可能性あり
- 67 蒸気により眠気やめまいを引き起こす可能性あり

S phrases

- 7 容器を密閉する
- 9 容器を換気のよい場所に置く
- 16 着火源から離すー禁煙
- 22 ダストを吸入しない
- 24 皮膚との接触を避ける
- 26 目に入った場合は、すぐに大量の水で目を洗浄し医師の診断を受ける
- 28 皮膚に付いた場合は、すぐに大量の水で洗浄する
- 29 流しに流さない
- 33 静電気に対する予防措置を講じる
- 36/37 適切な防護服と手袋を着用する
- 36/37/39 適切な防護服と手袋、保護めがね／フェイスガードを着用する
- 43 火災の際の注意（適切な消火用具の表示をおこなう。水の使用により被害が増大する場合は「注水禁止」を追加）
- 45 事故の際や使用中に体の具合が悪くなった際には、ただちに医師の診断を受ける（可能ならば医師にラベルを見せる）
- 61 大気中に放出しない <特記事項／安全シートの記載を参照>

62 飲み込んだ場合は吐かせないで、ただちに医師の診断を受ける（その際に医師に容器またはラベルを見せる）