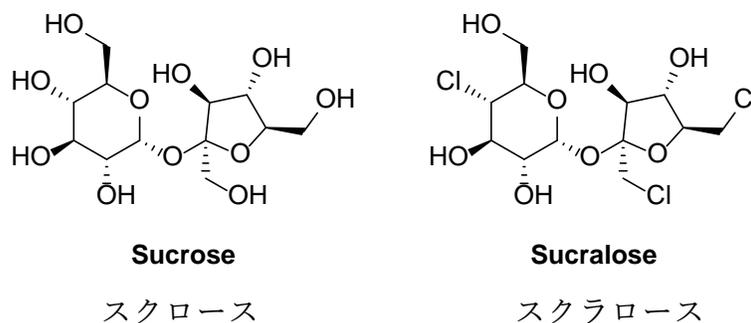
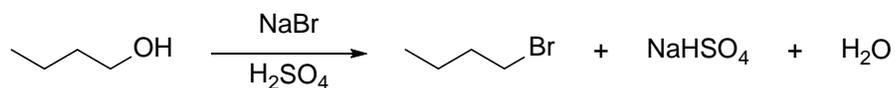


実験問題 P4. 1-ブロモブタン

求核置換反応は有機化学の官能基変換において最も基本的な反応である。この反応では、電気陰性度の大きな原子や電子吸引性の原子団が、ほかの原子や原子団で置換される。ヒドロキシ基の置換反応は、炭水化物の化学に不可欠であることから、特に重要である。炭水化物には甘味を有するものが多く、一例としてスクロースは私たちの日常生活でよく使われている。スクロースが消化されるとき、余剰のカロリーは体内で脂肪として貯蔵される。スクロースの過度の摂取による脂肪の蓄積を避けるため、スクロースを置換反応によりスクラロースという合成甘味料に変換して用いることが行われている。スクラロースにはダイエット効果があり、スクロースに比べて格段に甘い。



置換反応は私たちの日常生活にとっても重要なものであることから、この設問ではS_N2反応による1-ブタノールからの1-ブロモブタンの合成を取り上げる。いくつかの方法があるが、ここでは臭化ナトリウムの水溶液と過剰の硫酸を用いる方法で行う。



試薬

化合物	名称	状態	GHS による危険性の分類
C ₄ H ₉ OH	1-ブタノール	液体	H226, H302, H315, H318, H335, H336, P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352, P305 + P351 + P338 + P310

H ₂ SO ₄	硫酸	水溶液	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
NaBr	臭化ナトリウム	固体	危険性はない
NaOH	水酸化ナトリウム	水溶液	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
CaCl ₂	塩化カルシウム	固体	H319, P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313

ガラス器具と実験装置

- メスシリンダー 10 mL 1個
- メスシリンダー 50 mL 1個
- ひょう量皿 1個
- はかり (0.01 g の精度) 1個
- 薬さじ 1個
- スタンド 2個
- 温度計 1個
- マグネチックスターラー 1個
- ムッフ、クランプ
- 冷却器 1個
- 還流冷却器 1個
- 丸底フラスコ 100 mL 1個
- 滴下ロート 1個
- 連結管 (ト字管) 1個
- アダプター (蒸留用) 1個
- 三角フラスコ 50 mL 1個
- 分液ロート 100 mL 1個
- 氷浴

実験手順

1. 100 mL の丸底フラスコに臭化ナトリウム (13.3 g)、水 (15 mL)、1-ブタノール (10 mL) を加える。

- 上記の混合物を氷浴で冷却する。
- 上記の混合物を冷やしてかく拌しながら、濃硫酸（11.5 mL）をゆっくり加える。
（注意：濃硫酸の扱いには十分に注意すること）
- フラスコをホットプレートに乗せてしっかり固定し、還流冷却器を取り付ける。
溶液を沸点まで加熱し、還流が安定して活発に続くように温度を調節する。

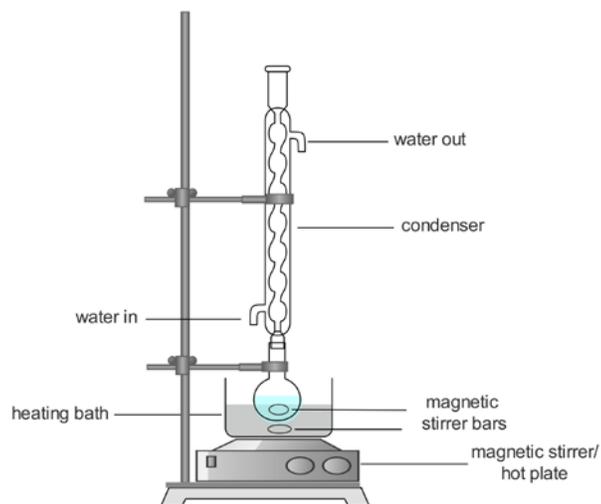


図 P4-1. 還流装置

water in: 冷却水入り口、water out: 冷却水出口、condenser: 還流冷却器、heating bath: ヒーティングバス、magnetic stirrer bars: 磁気かく拌子、magnetic stirrer/hot plate: マグネチックスターラー／ホットプレート

- 還流を 45 分間続けたのちにヒーティングバスを外し、還流が収まるまで数分間待つ。
- 還流冷却器を取り外して連結管と冷却管を取り付け、アダプターを 50 mL 三角フラスコに挿入して、蒸留装置を組み立てる。ガラス器具の連結部分をクランプでしっかり固定する。

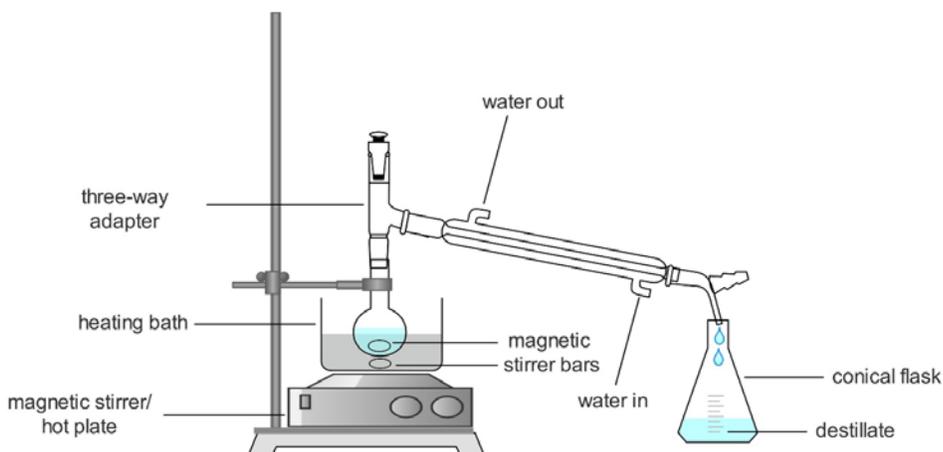


図 P4-2. 蒸留装置

tree-way adapter: 連結管（ト字管）、heating bath: ヒーティングバス、magnetic stirrer/hot plate: マグネチックスターラー／ホットプレート、magnetic stirrer bars: 磁気かく拌子、water in: 冷却水入り口、water out: 冷却水出口、conical flask: 三角フラスコ、distillate: 蒸留物

7. 透明な水の液滴が出てくるまで蒸留を続ける。
8. 蒸留物を分液ロートに移し、約 10 mL の水を加えて振とうする。このとき、*n*-臭化ブチル（1-ブロモブタン）が下層になることに留意すること。1-ブロモブタン層のピンクの着色は、少量の亜硫酸水素ナトリウムを加えてもう一度振とうすることで解消することができる（分液ロートを使った抽出操作の詳細は P5.5 を参照）。
9. 下層の 1-ブロモブタンをきれいなフラスコに移し、分液ロートを洗って乾かしてから、1-ブロモブタンをきれいな分液ロートに戻す。
10. 10 mL の濃硫酸をあらかじめ冷やしてから分液ロートに加え、振とうして、層が分離するまで 5 分間待つ。（注意：濃硫酸の扱いには十分に注意すること）
11. 各層を分離したのち、1-ブロモブタンを 10 mL の 3 M 水酸化ナトリウム水溶液で洗うことで、残存する酸を除去する。
12. 濁っている 1-ブロモブタンに粒状の無水塩化カルシウム（約 1 g）を加え、液が透明になるまでかく拌することで脱水する。
13. 5 分後、デカンテーションまたはろ過により、25 mL フラスコに乾燥させた液体を移す。

14. 蒸留装置を使い、沸点が 99–103 °C にある生成物を得る。

問題

- P4.1.** 手順 8 で有機層に少量の亜硫酸水素ナトリウムを加えた理由を説明しなさい。
- P4.2.** 反応における臭化ナトリウムと硫酸の役割を説明しなさい。
- P4.3.** この反応は強酸が存在しなくても進行するかどうか、答えなさい。
- P4.4.** CDCl_3 中で測定した 1-ブタノールと 1-ブロモブタンの ^1H NMR スペクトルをピークの数と多重度の観点から比較しなさい。
- P4.5.** この反応で他に副生成物が生じる可能性があるか。あるとすれば、それは何か答えなさい。