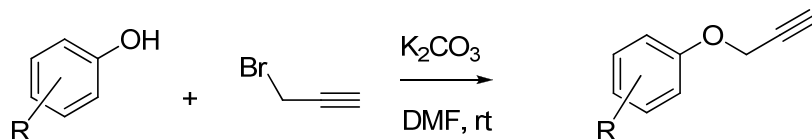


問題 3 6

フェノールのプロパルギル化 : 1-ニトロ-4-(2-プロピニル オキシ)ベンゼンと(2-プロピニルオキシ)ベンゼンの合成

わずかに塩基性の条件下で、 S_N2 タイプの反応によって、プロパルギル基をフェノール化合物に導入することができる。生成物は引き続きヒュスゲン双極子環化付加反応に用いることができる。



R: H, 4-nitro

この実験では、同様の条件で二つの実験を平行して行う。一方の実験ではフェノールの反応を、もう一方の実験では 4-ニトロフェノールの反応を行う。これら二つの実験とも、以下の手順に従って 3 時間で反応を停止する。

化学薬品

- フェノール, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
- 4-ニトロフェノール, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
- プロパルギルブロマイド, $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$
- トルエン, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
- DMF, ジメチルホルムアミド, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$
- 炭酸カリウム, K_2CO_3
- 酢酸エチル, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- ヘプタン, C_7H_{16}
- エーテル, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
- 飽和食塩水
- 無水硫酸ナトリウム, Na_2SO_4



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

Substance (化合物)	Phase (状態)	Rフレーズ (有害化学物質のリスクの内容を示す分類番号)	Sフレーズ (有害化学物質の安全な取り扱いを示す分類番号)
C_6H_5OH	liquid (液体)	24 25 34 R36/37/38.	28 45
$NO_2C_6H_4OH$	solid (固体)	23 24 25 34	28
$CH\equiv CCH_2Br$	liquid	11 20 25 36/37/38 63 67	16 26 28A 37/39
$C_6H_5CH_3$	liquid	11 20 48 63 65 67	16 25 29 33
$(CH_3)_2NCHO$ (原文誤り)	liquid	20 21 36 61	45 53
K_2CO_3	solid	22 36 37 38	-
$CH_3COOC_2H_5$	liquid	11 36 66 67	16 23 29 33
C_7H_{16}	liquid	9 11 20 22	9 16 23 29 33
$C_2H_5OC_2H_5$	liquid	12 19 22 66 67	9 16 29 33

器具およびガラス器具

- 丸底フラスコ、50 mL
- ピペット
- マグネチック (磁石式) スターラー (訳注: 磁気攪拌子も使用されると思われる)
- TLC 板 (シリカゲル PF-254 が基板上に塗布されている)
- UVランプ
- フラッシュカラムクロマトグラフィー、シリカゲル 60 の入った厚肉ガラス管

実験を始める前の問題

実験を始める前に、より早く反応するであろうフェノール化合物を推定せよ。また、そのように推定した理由を説明せよ。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

1. 1.0 mL の DMF の入った 50 mL 丸底フラスコに、1.0 mmol の 4-ニトロフェノール（あるいはフェノール）を加える。混合物を室温で 5 分間かきまぜ、1.2 mmol のプロパルギルブロマイド（80 重量%のトルエン溶液として）と 1.2 mmol の炭酸カリウムを加える。
2. さらに混合物を室温で 3 時間かきまぜる。TLC を用いて反応が終了していることを確かめる。TLC にはシリカゲル PF-254 がガラス板上に塗布されている TLC 板を用い、UV 光でスポットを確認する。展開液としては酢酸エチル：ヘプタン（1：3）の混合液を用いる。
3. 反応混合物に 1.0 mL の水を加え、10.0 mL のエーテルで抽出する。有機相を 1.5 mL の飽和食塩水で 3 回洗浄し、さらに無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥する。
4. 溶媒を留去することで、粗生成物であるプロパルギルエーテルが得られる。得られた生成物の質量を量る。
5. 粗生成物の（2-プロピニルオキシ）ベンゼンをフラッシュクロマトグラフィーにより生成する。フラッシュクロマトグラフィーにはシリカゲル 60 の入った厚肉ガラス管を用いる。

データの取り扱い

1. 4-ニトロフェノールと 1-ニトロ-4-(2-プロピニルオキシ)ベンゼンの Rf 値を計算せよ。同様にフェノールと (2-プロピニルオキシ)ベンゼンの Rf 値も計算せよ
2. 固体として得られた 1-ニトロ-4-(2-プロピニルオキシ)ベンゼンの収率を計算せよ。この化合物の融点を測定せよ。
3. (2-プロピニルオキシ)ベンゼンの収率を計算せよ。