

## 11.30/2012 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

計一名

### 質問内容

- (1) 学生実験で合成した化合物（アセトアニリド）の NMR を測定したが、バンドの帰属に今一度確信がないので見てほしい。
- (2) p-Br アニリンを得るためにアニリンを直接臭素化しないで、アセトアニリドにしておいてから臭素化するのはなぜか。
- (3) 臭素化反応で得られた生成物を亜硫酸ナトリウムの水溶液で洗浄する理由は何か。
- (4) 無水酢酸によるアニリンのアシル化反応の反応機構はどのように書けばよいか。

### 回答内容

- (1) 9 個の水素原子を等価な水素の組にグループ分けすると、いくつかのグループに分けられるか、また、各グループの水素が何本に分裂して観測されるかを尋ねたところ、多少の助けは必要であったが、5 つのグループに分けられ、分裂のパターンとバンドの面積から、ベンゼン環の水素（オルト、メタ、パラ位の帰属）、メチル基の水素は正しく帰属できた。残りの水素については、学生が得たスペクトルには 2ppm(?)付近に水素 1 個分に相当するシングルピークがあり、それを窒素に結合した水素と解釈すると、一応アセトアニリドの組成式と合致したスペクトルにはなる、と回答（不純物によるバンドは想定していなかった）。ただ、NHの化学シフトの値を確かめておくようにいった。  
(学生に化学シフトの表ないしは範囲を示した図をもっていないか尋ねたが、もっていないとのことであった。)
- (2) 学生はアミノ基がオルト、メタ配向性だとすると、パラ位を臭素化するには効率が悪くなるからではないか、と尋ねた。もちろんその可能性は否定できないし、置換基効果を習っているだろうから、その方向から考察してみることは大切である。私に言えることは、アミノ基と臭素の反応で臭化水素塩が形成され、ベンゼン環の臭素化が進まないのではないかと、実際化学辞典には各種のハロゲン化水素塩が安定化合物として記載されている、アシル化してブロックしておくことでベンゼン環を臭素化できるので、パラ位を臭素化した後に、アシル基を水素化すれば臭素化されたアニリンが得られるのではないかと、と回答した。

- (3) 化学辞典で亜硫酸ナトリウムが還元剤として働くことを確め、脱塩素剤として用いられることがわかったので、生成物に混在する臭素を取り除くためではないかと、回答した。
- (4) 相談室で利用できる有機化学の本には、アシル化剤として塩化アセチルを用いたアセトアニリドの合成反応例が載っていたので、それを参考に、既に習っていると思うが求電子また求核置換反応の機構を用いて答えればよいのではないかと、回答した。

#### 「反省点」

NMRのスペクトル解析では、図や表に与えられた化学シフトの値が原子（C, N, O, Si, S, P等）または官能基の電気陰性度とどのような関連があるのか、定性的に説明し、化学シフトの図程度は自分で描けるよう準備しておかねばならない。2年前にもアセトアニリドのスペクトルについて同様の質問があったので、その時アセトアニリド誘導体のNMRスペクトルをコピーしておいたが、当日はそのコピーを持っていなかったため、NHのバンドが7ppm付近にブロードなバンドとして測定されることについて適切な回答ができなかった。

それにしても不純物のピークが水素1個分に相当するケースでは、NMRスペクトルだけから化合物を特定することは無理なので、かえって学生にNMRスペクトルの解析が難しいとの印象を持たせているのではないかと思った。

以上