

2020年度 有機分析化学 第8回講義 Q&A

Q1. ホウ素核の NMR 測定時には、NMR 管は通常のものを使用しても問題ありませんか？

A1. 通常の NMR 試料管はパイレックスガラス(ホウケイ酸ガラス)製なのでホウ素を含んでおり、それがかなり幅の広いシグナルとして観測されます(^{29}Si 核でも同様)。そのためホウ素を含まない石英製の NMR 試料管(高価！1本 7000円程度)を用いて測定を行います。

Q2. スライド 5 で、金属に配位したアルケンの結合は長くなるとありましたが、なぜですか。また、 $\text{B}=\text{B}$ の場合は、金属に配位すると短くなるのはなぜですか。

A2. アルケンは金属に配位する際に π 結合の電子を使うため、錯形成することにより π 結合が無くなり、 $\text{C}-\text{C}$ 単結合になって長くなります。 $\text{B}=\text{B}$ 二重結合はホウ素の上に空軌道があり、これに金属からの逆電子供与が起こることで新しく π 結合ができ、 $\text{B}-\text{B}$ 間の結合は強くなるので短くなります。詳しくは参考文献を読んでみましょう。

Q3. 可能であれば、前回の小テストの解説をお願いしたいです。

A3. 問題(1)はまず不飽和度を求めると5になります(NH_3 と CH_4 の関係を考えて、 N を C に置き換えて H を1個足すと C_8H_8 と同じ不飽和度になることを理解する必要あり)。 ^1H NMR スペクトルの 5.2~6.5 ppm のところに 3H 分あり、 $\text{H}-\text{H}$ COSY ではこれらのシグナルの間にクロスピークがあることから、末端ビニル構造があることが予測できる。DEPT135°においても下向きの CH_2 が観測されることと矛盾無し。また ^1H NMR スペクトルの 7.0~8.4 ppm あたりに p-2 置換ベンゼンのパターンが見えるが、窒素が入っていることを考えると、4位に置換基の入ったピリジン環だと予測できる。合わせると 4-vinylpyridine になる。

問題(2)は分子式より不飽和度 1 が求められる(酸素は不飽和度に影響を与えない)。 ^1H NMR スペクトルの 4.8~5.8 ppm に 3H 分があり、 $\text{H}-\text{H}$ COSY ではこれらのシグナルの間にクロスピークがあることから、末端ビニル構造があることが予測できる。また、 ^1H NMR スペクトルの D_2O で消失するシグナルから OH 基の存在が推定される。 ^1H NMR スペクトルの 1.3~3.5 ppm の $2\text{H}\times 4$ 種において、 $\text{H}-\text{H}$ COSY で順にクロスピークが観測されることから、これらが鎖状アルカン、3.5 ppm の 2H 分はその化学シフトから末端は酸素に置換しているとわかる。これらを総合すると、 C_6 の分子で両末端に二重結合と水酸基を有する 5-hexen-1-ol だと帰属可能。