

2020年度 有機分析化学 第9回講義 Q&A

Q1. p5 の trans-p-(1-propenyl)anisole のトランスはどこで見分けるのですか？

A1. 第5回資料 p6 にあるように、アルケンの置換基の cis/trans はカップリング定数の違いで見分けます。12 Hz を超えてくると trans です。次回からはカップリング定数も記載します。今回の化合物は 16 Hz です。

Q2. ^{13}C NMR の化学シフトの違いで電子密度の違いを議論しても良いか？

A2. 一般的にはダメです。やらない方が良いです。

以下、前回第8回の小テストに関する質問

Q3. 問題(1)の δ 4.2 付近ピークはなぜ、dq と分かるのですか。

A3. 高さが 1:3:3:1 になる 4 重線を見分けるとわかりやすいです。

Q4. 問題(2)の NMR を見たときにどのピークが F とカップリングしている C のものか分かりませんでした。カップリング定数が大きく quartetなどでピークが離れてあるときに判断する方法を教えてください。

A4. ^1H NMR スペクトルの 4 重線(quartet)のように、 CF_3 の ^{13}C NMR シグナルも高さは 1:3:3:1 になります。それぞれのシグナルのおおよその強度比から見分けましょう。

Q5. -OH に対してオルトとメタの炭素で、メタの方が低磁場なのは、「共鳴を書いたときにメタ位の炭素に負電荷がくるから」であっていますか。

A5. 共鳴を書いた際に負電荷が来るのは-OH のオルト位ですね。電子密度が高くなるためこれが高磁場シフトと考えることもできなくはないですが、A2 で答えたように、 ^{13}C NMR においては電子密度と化学シフトを直接考えない方が良いですので、これらの区別はできなくても良いです。

Q6. カップリング定数を求めるときに回答とは違うピーク同士で考えても大丈夫ですか。

($^1J_{\text{FC}}=(122.11-116.74)\times 75\text{ MHz}=402.75\text{ Hz}$ など)

A6. もちろん OK です。ただしカップリング定数は有効数字を考えて、整数にするように四捨五入しましょう。

Q7. quartet などの化学シフトの数値はどう求めていますか。重心を求めますか。→ CF_3 の C : $(127.51+122.11)/2=124.81$ で合っていますか。

A7. 合っています。化学シフトは常に重心で求めます。