

11.26 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子一名

計一名

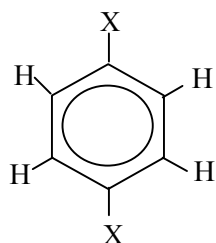
質問内容

1. 合成して試料として提出した化合物の NMR スペクトルの帰属について見て欲しい。溶媒および試料に含まれる不純物によるピークの可能性についても見て欲しい。

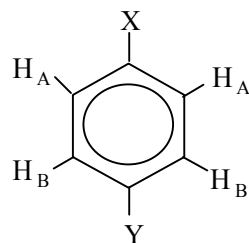
回答内容

1. 試料化合物としては二件あった。両者ともベンゼンのパラ位に置換基を有する化合物であった。

(a) 1つの化合物について、アルキル基、スルホン酸エステル基、およびベンゼン環に由来するプロトンのスペクトルの帰属は、分裂のパターンと強度比を用いて正しくできていた。しかし、ベンゼン環の4つのプロトンが一本のピークでなく複数のバンドに分裂していて、それらをスルホン酸エステル基から見てオルト位またはパラ位いずれかの水素に帰属することはできていなかった。テキストに載っていたアセトフェノンと思われる化合物のスペクトル分裂の帰属を例に説明したが、学生はテキストに講義の板書を書き写していて、それによると下図の2置換体の4つの環プロトンが示すバンドの形を詳しく習っているようであったので、その通りのバンド構造が見られることを説明した。



等価な4つのプロトン



等価でない2組のプロトン

(b) もう一つはアミド基を有する化合物で、NHのプロトンの帰属以外は上記(a)とほとんど同様に正しくできていた。チャートには強度としてプロトン1個に相当するピークが複数あって、帰属に戸惑った。ベンゼン環に結合したアミド基のプロトンがどの辺にできるか即答はできなかったもので、化学シフトを参考書等で詳しく調べるようにいった。(私自身調べておくことにした)

(c) 帰属できないピークが不純物に由来する可能性については、(i)合成の副生成物、(ii)出発物質等が考えられる。出発物質の混入についてはそのNMRスペクトルはわかっているはずであるから、それと比較すればよい。しかし、合成した化合物を再結晶等で

精製し、融点が文献値と一致していれば、私の経験では不純物によるバンドの可能性はほとんどないのではないかと答えた。

(d) 測定に用いた重水素置換溶媒の純度。溶媒として用いた CDCl_3 に重水素置換されていない CHCl_3 が不純物として含まれている可能性は高い。 CHCl_3 のプロトンがどこに出るかは知らないが、2つの化合物についてそれぞれ得られたスペクトルに共通して現れるバンドを探せばよい。実際スペクトルチャートを見比べて、同じ位置に現れるシングルピークを見つけ、それが溶媒の不純物によるものとした。

ピークの形、分裂のパターン、面積比から既知化合物についてバンドの帰属はできるが、化学結合のタイプやできるだけ多くの官能基について、およその化学シフトの値を覚えておいて、その値からバンドの帰属ができるように、できるだけ多くの練習問題を解くことを勧めておいた。

以上