

11.09/2012 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

計一名

質問内容

学生実験の課題で合成した1-フェニルエタノールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、バンドの帰属をしたが、正しくできているか見てほしい。また、生成物には帰属できないバンドが1.5-2.5ppmに2本観測されたがどう考えたらよいか。

回答内容

1-フェニルエタノールの-OH以外のバンドの帰属はバンドの分裂も含めて正しくできていた。-OHの帰属は、面積比で1Hに相当し比較的高磁場にあるシングルバンドとしていた。これには、エタノールのNMRスペクトルを見せながら、-OHのプロトンはプロトン交換により平均的に均一磁場を与えるので、隣接した-CHの-OHのプロトンによる分裂は見られず、かつ-OHのプロトンはシングルピークとして観測されることが多い。完全に脱水するか低温でプロトン交換を抑えると、予期されるとおりに分裂したバンドが観測される。ただ、1-フェニルエタノールの-OHの化学シフトの値を知らないが、帰属されたバンドは-OHとしては少し高磁場にあるように思う。

帰属できないバンドは不純物のものと思われるが、(i)強度が比較的高い、(ii)いずれも高磁場にあるシングルバンドなので、

考え方としては

- (1) 等価なHを多くもつ化合物で芳香環など、低磁場にシフトさせる構造をもたないもの。
- (2) 合成や測定段階で混入が考えられる物質。
- (3) 屈折率が文献値とほぼ一致するので、不純物としては微量。

を基本にしてはどうか、と答えた。

これに基づき、候補としてアセトンが考えられた。学生は、NMRチューブの乾燥にアセトンを用いた班は自分達だけで、自分たちのスペクトルだけに観測されることとも合致すると答え、アセトンの化学シフトの値と一致する不純物バンドをアセトンに帰属した。細くて長い形状の容器は、ドライヤーでは乾燥が難しい。細いチューブを容器の底部まで挿入し、それを通して窒素ガスや乾燥空気を送りこむのが最も効果的である。ドライヤーと細いチューブをくっつけてやればうまく行くかもしれない、と回答。

残るもう一つのバンドには、その強度からできるだけ多くの等価なHをもつものとしてシクロヘキサンはどうかと答えた。化学シフトはほぼ一致するが、混入する可能性はほと

んどない、ということであった。

学生は水ではないか、と考えていたが、水だとすると、ピークの大きさからかなりの量と推測されるので、生成物について測定した屈折率をもっと小さくなるのではないか、水の化学シフトの値を知らないので（少し調べたがその場では見つからなかった）判断しかねると回答した。

後で調べて考えると

- 1) 水の化学シフトは重クロロフォルム中で 1.5ppm 付近にある。
 - 2) (かなりの量の) 水の混入が NMR の測定段階であれば、生成物の屈折率が文献値とほぼ一致していることと矛盾しない。
 - 3) 水の混在は 1-フェニルエタノールの -OH プロトンによる分裂が見られないこととも合致する。
- などから、不純物のピークのもう一つは水と考えてよいのではないかと思う。

以上