

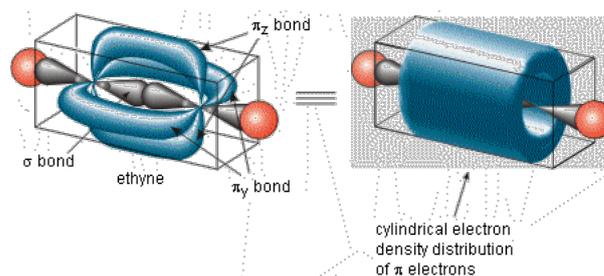
2020年度 有機分析化学 第4回講義 Q&A

Q1. サテライト (微量な ^{13}C とのカップリング) とスピニングサイドバンドは実際はどのように見分けるのでしょうか。実際にスペクトルに現れたらサテライトだと思っていたらどうですか。

A1. スピニングサイドバンドは NMR サンプル管の回転速度に依存してその幅が変わるので、同じ条件、異なるサンプル管回転速度で再度測定を行って比較すれば区別できます。

Q2. エチレンの遮蔽空間は二重結合に対して、垂直であるのに対して、アセチレンの遮蔽空間は三重結合に対して、同一平面にあるのは何故でしょうか。

A2. アセチレンの 2 つの π 結合は互いに直交していますが、分子が直線形であり回転するため、 π 電子は筒状に広がって回転しています。少し細長くなっていますが、これがベンゼンの環状 π 電子と同様に作用して(筒の穴とベンゼンの π 電子の穴の向きを揃えて考える)、C-H 結合方向



は遮蔽領域、 π 電子のまわりは反遮蔽領域になります。(右図 : <https://bit.ly/2Yai6Ft> より引用)

Q3. 芳香族で環電流の流れを考えると内側、外側それぞれの化学シフトの変化が説明されますが、反芳香族で全く逆になることはどのように説明されていますか。

A3. 芳香族化合物では反遮蔽効果・遮蔽効果で環の外側の低磁場シフトと内側の高磁場シフトが説明されますが、これは講義資料 p6 にある遮蔽定数の反磁性項に基づいています。これに対し、反芳香族化合物では HOMO-LUMO gap が小さいことで常磁性項が大きくなり、これが反磁性項とは逆に働くために環外が高磁場シフト、環内が低磁場シフトすると説明されます。さらに興味のある場合は「構造有機化学」(化学同人・2020・中筋一弘・久保孝史・鈴木孝紀・豊田真司 編・ISBN 9784807909575)の p87-92, 4.3.3 芳香族性と磁氣的性質、の項を読めばかなりまとまっています。

Q4. そもそもメーカー側は重水素化溶媒をどうやって手に入れてるんですか？

A4. 水素と重水素を交換する反応を用いて、対応する水素化溶媒から合成、これを蒸留で分離して製造しています。重水素源となる重水(D_2O)や重水素(D_2)は蒸留分離。

Q5. 「 ^1H 以外の核では常磁性項が支配的=化学シフトは電子密度とあまり関係がなくなる」の箇所が難しい。

A5. 常磁性項が化学シフトに与える影響は数十~数百 ppm であり、電子密度の関係する反磁性項の影響(数 ppm 程度)に比べて大きいためです。

Q6. 計算についてですが、Gaussian 等の汎用の量子化学計算ソフトでも NMR の計算ができたように思います。量子化学計算ソフトを使った NMR の解析はそもそも現場では使われますでしょうか？また、もし使われている場合、ChemDraw や SciFinder の計算と比べてどちらの方がまだマシか、といった感覚はありますか？

A6. 広く使用される ^1H および ^{13}C NMR スペクトルではデータベースが充実しているため、量子化学計算による予測を行うことはほとんどありません。精度は ChemDraw や SciFinder で出てくるものと大きな差は無いはずです。一方、多核 NMR (^{29}Si , ^{31}P など) スペクトルにおいては、低酸化状態や高配位状態などの特殊な状況の化合物の中心元素の NMR 化学シフトを予測するのに Gaussian 等のソフトで計算を行うことはあります。

Q7. ^{13}C 核ですと、常磁性項が支配的になり、化学シフトは電子密度とあまり関係なくなるということでした (スライド No.6)。一方、 ^{13}C NMR において、 ^1H NMR と同様に、化学シフトの加成性がみられる (スライド No.8) というのは不思議な気がしました。炭素原子上の電子密度に影響を与える置換基効果が現れると思われるためです。どのように考えたら良いでしょうか？

A7. 加成性はあれども、微妙な差を議論するほどの比例関係は無いということです。

コメント

産業技術総合研究所のスペクトルデータベース(SDBS)は使いやすい

→Google で SDBS と検索すると、様々な化合物の ^1H & ^{13}C NMR, UV-vis, IR スペクトルのデータベースへアクセス可能。分子式や化合物名で検索して実測のスペクトルを見ることができます。

固体 NMR で回転させる時のサンプル管の角度を説明する方が良さそう

→これに従い講義中にコメントしました。