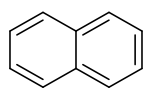


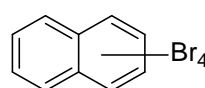
## 問題 9. NMR —対称性と構造解析—

ハロゲン化ナフタレン：様々な応用のある、重要な化合物群

ベンゼンに加え、ナフタレンはよく知られた芳香族炭化水素である。ナフタレン **1** の化学は詳しく研究され、これまで数多くのナフタレン誘導体が合成されてきた。中でもハロゲン化誘導体は、他の多くの誘導体への変換が可能であるため重要である。このためほぼ全てのハロゲン化誘導体は何らかの文献に記述されている。対称性を持つ化合物の  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは特徴的で、対称性を持たない化合物である可能性を排除できる。ナフタレンのテトラブロモ異性体 **2** について考察しよう。

**1**

Naphthalene

**2**

Naphthalene tetrabromides

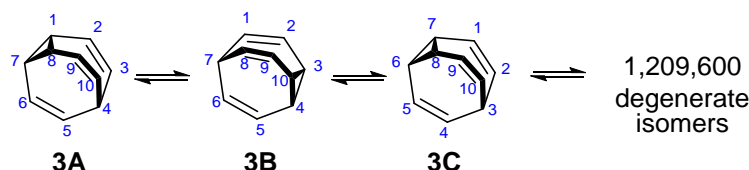
注 Naphthalene: ナフタレン Naphthalene tetrabromides: テトラブロモナフタレン

- 9.1.  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで 3 本のシグナル、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで 1 本のシグナル (singlet) が観測されるテトラブロモナフタレンの構造式をすべて書け。
- 9.2.  $^{13}\text{C}$  NMR で 5 本のシグナルが観測されるテトラブロモナフタレンの構造式をすべて書け。
- 9.3.  $^{13}\text{C}$  NMR で 6 本のシグナル、 $^1\text{H}$  NMR で 2 本のシグナル (doublet,  $J = 8\text{--}9\text{ Hz}$ ) が観測されるテトラブロモナフタレンの構造式をすべて書け。
- 9.4.  $^{13}\text{C}$  NMR で 6 本のシグナル、 $^1\text{H}$  NMR で 2 本のシグナル (doublet,  $J = 1.5\text{--}2.0\text{ Hz}$ ) が観測されるテトラブロモナフタレンの構造式をすべて書け。

**動的 NMR**：NMR に見られる互変異性体間的高速変換と核の等価性

ブルバレン(**3**)は縮退コープ転位 (訳者注：転位後の生成物が転位前と一致する転位を縮退転位という) の好例である。10 個の炭素原子を区別して考えると、ブルバレンの原子価互変異性体 (訳者注：原子価 2 以上の原子同士の結合が変化する互変異性

体)は鏡像異性体を区別して  $10!/3 = 1,209,600$  通り存在する。(訳者注:原文では Without counting enantiomers, ...とあるが、鏡像異性体を区別して数えていると思われる。)十分高温では、この転位によってブルバレンの全ての炭素原子や水素原子は NMR の時間スケールで等価に見え、 $^1\text{H}$  NMR と  $^{13}\text{C}$  NMR のどちらを用いても平均化されたただらかな 1 本のシグナルしか観測されない。一方で  $-60^\circ\text{C}$  ではコープ転位が起こらないため、アルケン水素と脂肪族水素は別々に観測される。



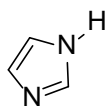
Bullvalene

注 Bullvalene: ブルバレン degenerate isomers: 縮退異性体

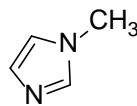
9.5. ブルバレンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを低温で観測すると、何本の炭素原子のシグナルが観測されるか。ただしコープ転位は起こらないものとする。

等価な炭素原子を構造式に a, b, c... と同一のアルファベットを振ることで示せ。

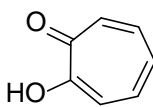
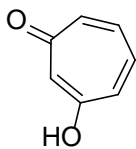
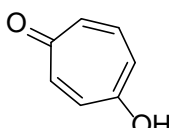
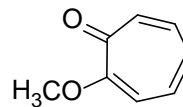
9.6. 高速な互変異性のため、いくつかの分子は見かけの対称性によってより単純なスペクトルを与えることがある。これをもとに、以下の分子の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで何本のシグナルが現れるかそれぞれ予想せよ。



1H-imidazole



1-methyl-1H-imidazole

 $\alpha$ -tropolone $\beta$ -tropolone $\gamma$ -tropolone

2-methoxtropone

注

1H-imidazole: 1H-イミダゾール

1-methyl-1H-imidazole: 1-メチル-1H-イミダゾール

$\alpha$ -tropolone:  $\alpha$ -トロポロン

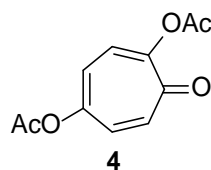
$\beta$ -tropolone:  $\beta$ -トロポロン

$\chi$ -tropolone:  $\chi$ -トロポロン

2-methoxtropone: 2-メトキシトロポン

9.7. ある文献によると、トロポロンの二酢酸誘導体 **4** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルのシグナル数が見掛けの対称性により、構造式から予想される数より少なくなる。

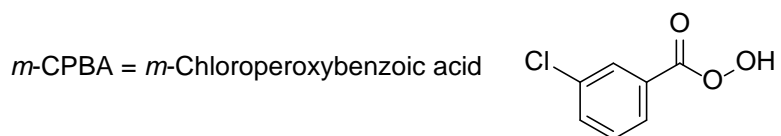
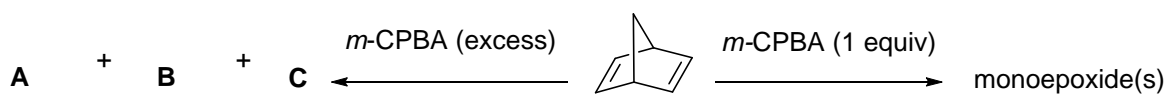
この対称性の原因である共鳴構造式あるいは変換を書け。この分子の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは何本のシグナルが観測されるか。



ビスクロアルケンのエポキシ化反応の立体化学

9.8. 次の情報を参考にしながら、以下の反応条件で生成し得る立体異性体の構造をすべて書け。

ヒント：A、B、Cは互いに異性体で、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルでAとBでは3本のシグナル、Cでは4本のシグナルが観測される。



注 monoepoxide: モノエポキシド excess: 過剰量 1 equiv: 1 等量

9.9. 以下の反応条件で生成する立体異性体の構造をすべて書け。それぞれのエポキシド生成物について  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにて何本のシグナルが観測されるか答えよ。

