

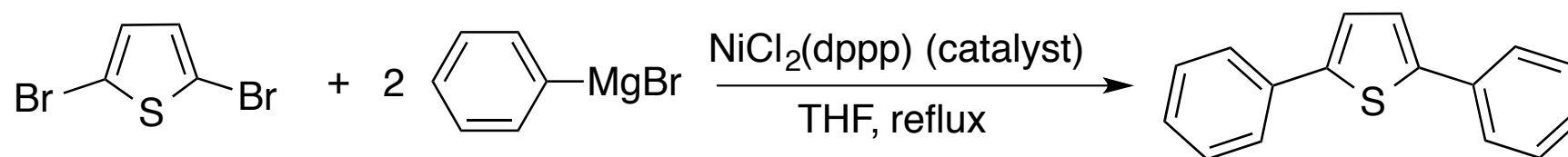
# Cross-Coupling Reaction with Grignard Reagents

## Chemiluminescence with Luminol

忍久保研究室

---

## 実験① Cross-Coupling Reaction with Grignard Reagents



### Kumada–Tamao–Corriu coupling



熊田 誠



玉尾皓平



Robert Corriu

K. Tamao, M. Kumada, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.

R. J. P. Corriu, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 144.

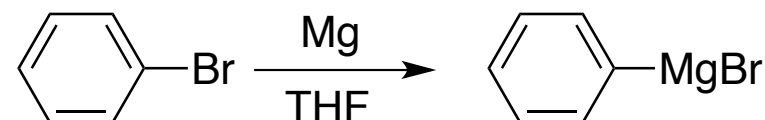
## Grignard reagent



François Auguste Victor Grignard



グリニャール試薬の発見  
(1912年、ノーベル化学賞)



## Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions



鈴木章



根岸英一

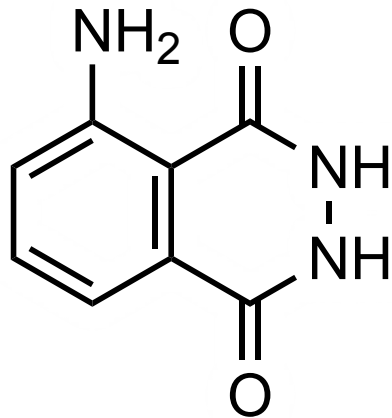


Richard F. Heck



有機合成における  
パラジウム触媒  
クロスカップリング  
(2010年、ノーベル化学賞)

## 実験② Chemiluminescence with Luminol

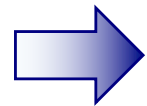


Luminol



血液と反応して青白く光る → 血痕の鑑識に利用

なぜこうなるの？



分子レベルで何が起きたか (= 構造と物性の相関)  
を理解する

**実験① Cross-Coupling Reaction with Grignard Reagents**

**実験② Chemiluminescence with Luminol**

## ○1日目

実験①の途中まで

(“3. Nickel-catalyzed...”, 第一段落終了まで)

## ○2日目

実験①の最後まで

## ○3日目

実験②の最後まで



- レポート
- 報告書
- 論文

研究室や会社に入ると避けて通れない。  
科学が関係する如何に関わらず、本質は同じ。

➡ **「何を行い、何が起き、どう判断したか」  
第三者に対して過不足なく伝える。**

- ・ テキストを知らない人が読んでも分かるレポートを書く。
- ・ 収率の多寡や語彙力は評価に関与しない。「失敗」したとしてもその理由が論理的に考察できれば問題なし。化合物が得られなくても満点はとれる。

- ☐ 表紙にタイトル、学籍番号、名前、実験日、共同研究者、提出日などが正しく記されているか？
- ☐ 表紙、1. 目的、2. 実験操作、3. 結果、4. 考察、5. 課題、6. 結論、7. 参考文献、と階層的に構成され、順序が明確か？  
（「2. 実験操作」は英訳作業ではない。「テキストを参照」はダメ。）
- ☐ 説明文を「だ・である」調で統一しているか？ 時制は正しいか？
- ☐ 説明に冗長な点、逆に簡単すぎる点（例：主語抜け）はないか？
- ☐ 有効数字を考慮した計算結果であるか？  
（収率は有効数字2桁で報告してください。）
- ☐ 考察を十分に行っているか？  
（NMRの帰属、低収率の原因（反応の特性や副反応の可能性））
- ☐ 参考文献は適切か？何かを参考にした以上は出典を明記すること。  
（当然ながらインターネットや先輩のレポートも該当します。）
- ☐ 剽窃（コピペ）が判明した際には厳正に対処します。悪質な場合は0点。

## 提出締切

前半：2023年10月26日（木） 24:00

後半：2023年11月7日（木） 24:00

## 提出方法・提出先

TACT経由で提出。pdf形式にすること。

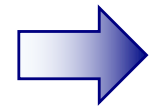
ファイル名は学籍番号と名前がわかるようにすること。

例) 「12345678\_fukui」

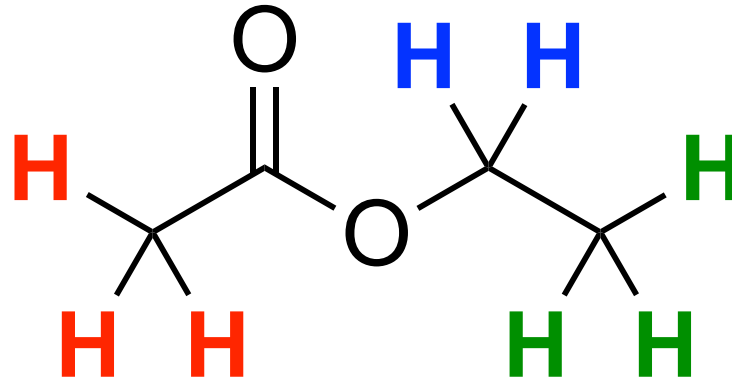
- ・ **実験①と実験②はそれぞれ別のレポートとして作成し、最後に1つにまとめてください。**
- ・ **化学構造式はChemSketchなどの無料ソフトウェアで描画できます。**



何をすればいいの？

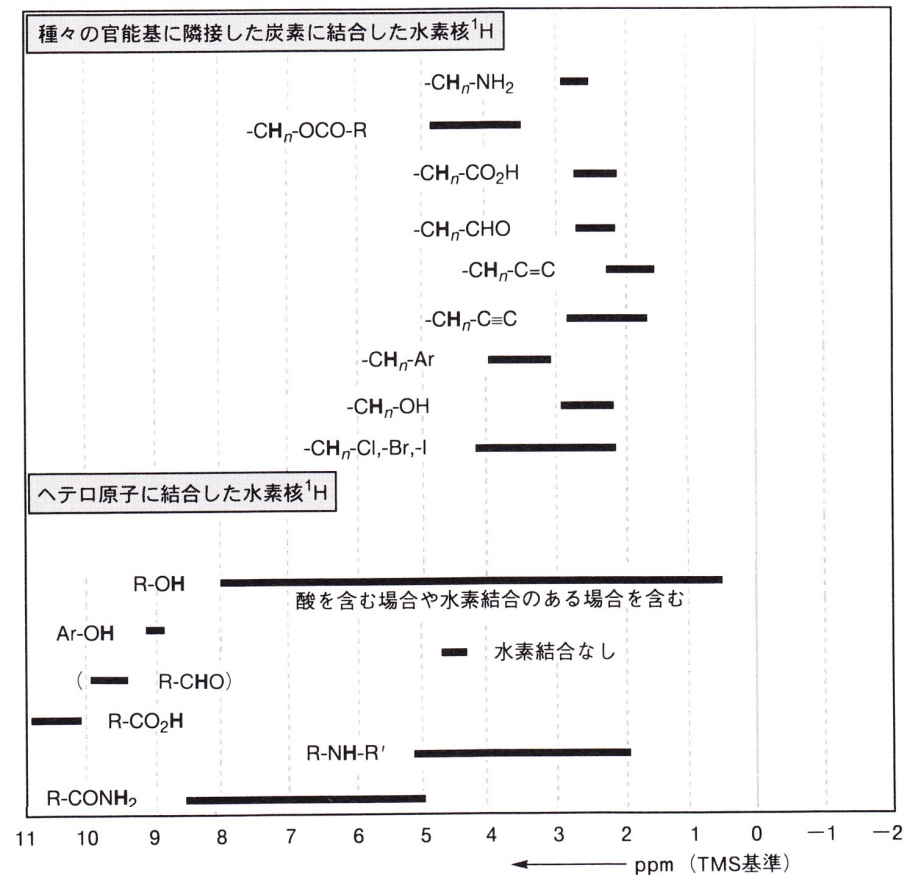


**生成物の構造を予想し、  
その構造から想定されるスペクトルが  
実際のスペクトルと矛盾しないか判断する**



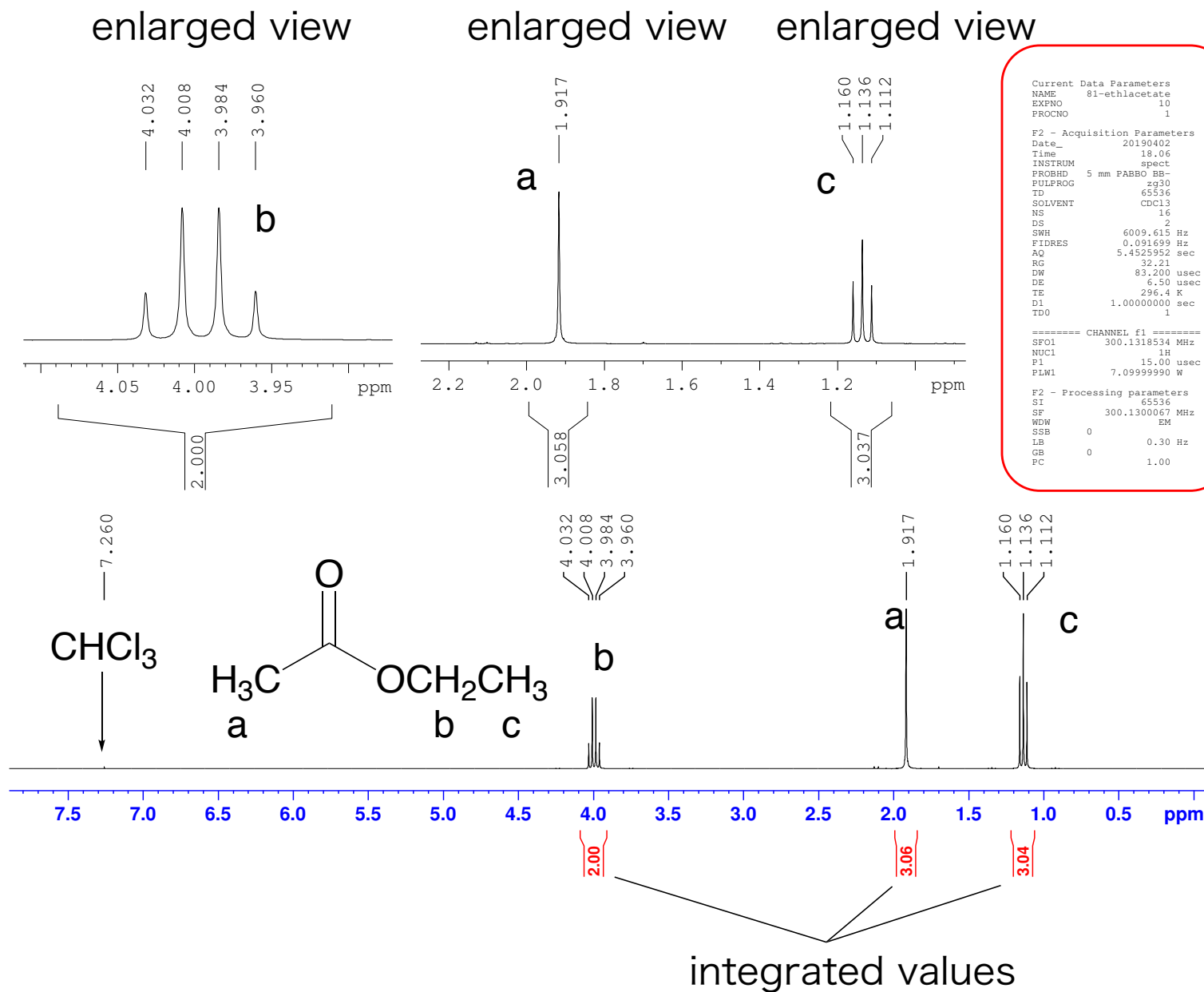
## 基準は3つ

- ・ 化学シフト  
→ 水素の置かれた環境
- ・ スピン-スピンカップリング  
→ 隣接する水素の数や位置
- ・ 積分比  
→ 水素の数



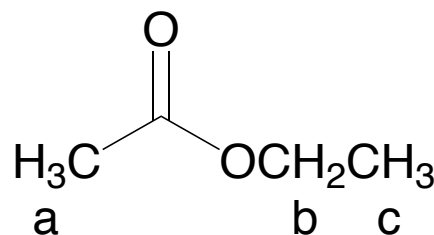
# 帰属の例 (酢酸エチル)

11



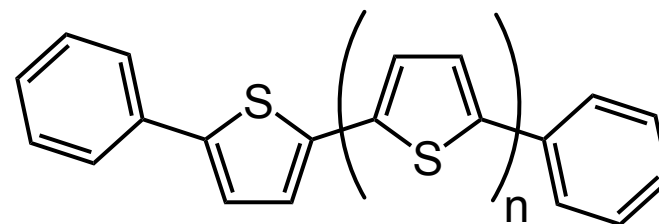
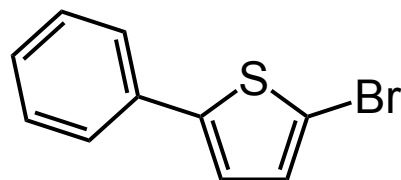
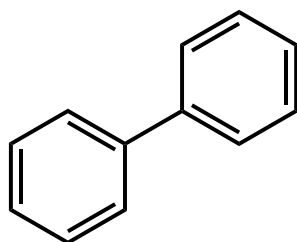
測定条件  
 測定周波数  
 温度  
 etc

1. 参照として配ったNMRスペクトルについて、観測された全てのシグナルに帰属をつける。
2. 化学シフト、スピン-スピンカップリング、積分比を読み取る。
3. 以下の書式に倣い報告する。



$\delta$  4.00 (q, 2H,  $J = 7.2$  Hz, H<sub>b</sub>), 1.92 (s, 3H, H<sub>a</sub>), 1.14 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz, H<sub>c</sub>)  
なお、7.26 ppmに観測されたシングレットは測定溶媒中に残存するクロロホルムに由来すると考えられる。

一部の班では目的化合物が得られなかった。NMRを確認すると7–8 ppmに複数のシグナルが観測された。明確に帰属はできていないが、下記の化合物が副生したと想定される。それぞれが生じる機構を示すとともに、その原因を推定せよ。



(加えた触媒の物質質量以上)