

2008 年度_岩澤

実験ノートの付け方

1. コクヨ B 中横罫 6mm×35 行 (30 枚または 50 枚) のキャンパスノートを使用。
2. 表紙には「実験ノート、使用開始年月日 (例えば 2008 年 4 月 1 日)、漢字氏名、巻番号 (何冊目か)、開始実験番号」の 5 点を必ず記す。
3. 実験番号はイニシャル (名のイニシャルと姓のイニシャル) に番号を付ける。例えば西本宜記 (にしもとよしき) の 100 番目の実験番号は「YN100」とする。
4. 見開き 2 ページを 1 つの実験番号相当にする。TLC の図は右下にまとめる。
5. 必須記載項目の代表例は、実験番号、日付、開始時の天候、参考にした引用文献、スペクトル ID 番号 (NMR, MS, EA など)、TLC の図。別紙参照。 実験番号はスペクトル生データ、卒業・修士論文、週報、残保管試薬全てにおいて一対一対応させる。

スペクトルデータの処理方法 : ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ;

- ①. NMR データの Lot 番号は「実験番号-1」のように通し番号にすること。そうすればチャート番号を見ただけでどの実験番号のデータかが即わかる。例えば亀井俊徳 (イニシャル TK) の実験番号 TK220 における ^1H NMR ならば「HMR 220-1, HMR 220-2, HMR 220-3, や CMR 220-4」等に統一する。
- ②. 右下空欄にチャートの Lot 番号、スキーム、定性、定量 (%y, 00 mg 等)、粗生成物か精製済か等を分かりやすく記す。
- ③. 原則全てのデータについて、パソコン上に保存するだけでなく必ず印刷版をファイルに綴じる。
- ④. 原則として、化学シフト値の幅は固定する。
- ⑤. 必ず測定直後に解析し、スペクトルデータをノートに書きつける。表記方法は ACS (アメリカ化学会) 誌投稿規程に従う。 新規化合物は当然のこと、既知化合物でも実験者にとって初めての化合物ならば必ず書きつける。

スペクトルデータの処理方法 : MS ;

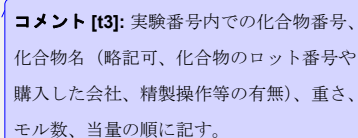
- ①. Lot 番号 (実験番号) 化合物の構造式、組成式、ExactMass 値を小数点以下 4 桁まで (ChemDraw の Analysis 機能を使う) の 4 点を必ずチャートに書きつける。
- ②. フラグメンテーションを調べる。
- ③. その他、基本事項は上記 NMR データに関する事項と同じ。

- 以上、わからないことがあれば必ず岩澤まで尋ねてください。
- 続く別紙に具体例を示します。

K328

コメント [t1]: 実験番号

コメント [t2]: 日付



コメント [t4]: 自分にとって初めての化合物ならば分子量、沸点、融点、密度 density、等をアルドリッチのカタログを見て調べる。

fine

コメント [t5]: 反応系の条件や、用いたフラスコ等を記載

- コメント [t6]: 実験操作時刻を記載

コメント [t7]: 節目になる実験操作を記載

コメント [t8]: 定性を必ず記載

コメント [t9]: 定量を必ず記載

コメント [t10]: マスバランスのチェック
を必ず記載

コメント [t11]: クルードの NMR 番号、実験番号+通し番号

コメント [t12]: column chromatography
の略記。

コメント [t13]: カラム条件を必ず記載

コメント [t14]: 精製操作後化合物の NMR
番号、実験番号+通し番号、

コメント [t15]: 定性と定量を記載

コメント [t16]: 再結晶操作を行った場合は必ず用いた溶媒量や溶解度を記載

コメント [t17]: このように書く。用いた重
溶媒、周波数、化学シフト値等。

10 : 15

quench 14:10

workup 14:55

crude yellow solid materials, 1.29 g (>896 mg)

HMR 328-1

purification c.c. (SiO₂, 65 g, ×50 倍, eluent Hexane/EtOAc=4/1, クロマト管直径 3.1 cm, シリカ高 12 cm)

HMR 328-2 colorless needles, 690 mg (77%)

Recrystallization from ethanol (8 mL)

yellow oil 459 mg (51%)

HMR 328-3 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 11.2 (s, 1H), 10.6 (s, 2H, CHO), 8.56 (s, 1H), 8.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.11 (dd, *J* = 6.6 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.8 Hz, 2H).

CMR 328-4 ^{13}C NMR (dmso- d_6 , 100 MHz) δ 164.5, 151.3 – 150.9 (broad), 36.8, 31.1, 30.1,

lit) Iwasawa, T.; Hooley, R. J.; Rebek, J., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 10655-10656.

PMR 328-5 26.3, 22.0, 13.7.
MS 328-1 ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 142.7.
MS 328-2 MS (EI) m/z : 135 (MH^+).
MS 328-3 ESI-MS m/z : 1525 (M^+), 1548 ($\text{M}+\text{Na}^+$).
EA **HRMS** (ESI, m/z , MH^+) Calcd For $\text{C}_{130}\text{H}_{159}\text{N}_8\text{O}_{15}$: 2072.1919. Found: 2072.1859 (error 2.9 ppm).
Anal. Calcd. For $\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$: C, 75.55; H, 8.72; N, 3.67. Found: C, 75.32; H, 8.84; N, 3.65.

引用文献は右上部の空白部分に記す。

コメント [t18]: 高分解能 MS の場合の書き方。元素分析と同じように書き、誤差を最後に書く。5ppm 以下が望ましい。

コメント [t19]: 元素分析データの書き方。そっくり真似ること。誤差 0.4 以下が望ましい。

余白には当該実験の反応機構や、収率を出す時の計算等、実際のデータ・考え等を書いてよい。

TLC (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}=19/1 \times 1$, ハネシアン、 Δ)

コメント [t20]: TLC の定性を書く。

コメント [t21]: シリカかアルミナどちらか。

コメント [t22]: 展開溶媒、とその比。

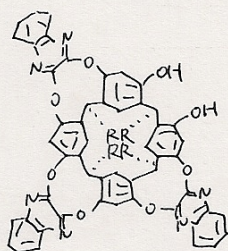
コメント [t23]: 何回展開の結果か。2 回、3 回の時は、 $\times 2$ 、 $\times 3$ としていく。随時下欄にも書き込んでいく。詳しくは上級生のノート参照。

コメント [t24]: 用いた発色液を書く。

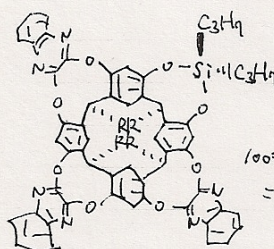
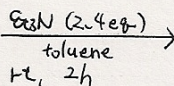
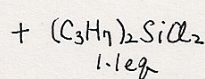
コメント [t25]: 加熱したら Δ と書く。

No. YN84

Date Dec 7 '07



R = C₁₁H₂₃
C₉₆H₁₁₈N₆O₈
1482.90



R = C₁₁H₂₃
C₁₀₂H₁₃₀N₆O₈Si
1594.97

100% yield
= 159 mg

- | | | | |
|---|------------------|-----------|--------|
| ① 3 small cavitated | 148 mg | 0.1 mmol | 1 eq |
| ② (C ₃ H ₇) ₂ SiCl ₂ (185.17, d 1.017, bp 165-166°C, Alfa Aesar) | 20 mg (0.020 mL) | 0.11 mmol | 1.1 eq |
| ③ Et ₃ N (101.19, d 0.726, bp 89°C, 関東) | 24 mg (0.033 mL) | 0.24 mmol | 2.4 eq |
| ④ toluene (dist, under Ar) | 2 mL | | |

cloudy 10:00

[under Ar, Shlenk-tube]

10:51

① in Shlenk-tube, Ar flush x3 / toluene (2 mL) ↓
do 6 min, rt (odorless soln)

10:57

The mixture was added ③ (0.033 mL)
do 11 min, rt (yellow soln)

11:08

② (0.020 mL) ↓ (加えた直後に白煙が生じた)
do 2 h, rt (pale yellowish white susp)

workup

filtr (12 mL = 濾) / washed with toluene (20 mL)
/ evapo

14:20 crude

pale yellowish white viscous materials, 203 mg (2/148+20=168 mg)

purification

/6:20

short-plug C.C. (S: O₂, 関東), CH₂Cl₂ only
evapo / (white viscous materials, 182 mg)

reprecipitation

16:59

The materials were dissolved in CHCl₃ (0.5 mL + 1 mL)
/ To the mixture was added MeOH (6 mL + 3 mL) dropwise over 10 min
/ do 10 min (gummy ~~生じた~~)

18:00

filtr (9 mL) / washed with MeOH (50 mL)
真空ボツで乾燥 rt, 70 min

HMR TN84-01

white powders, 126mg (79%)

TN84-02

TN84-03

TN84-04-tol

CMR TN84-05

-C-512

TN84-05-C-512, ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 153.2, 153.0, 152.8, 152.7, 152.4, 152.3, 150.4, 140.0, 139.9 (2 peaks are overlapped), 136.8, 136.1, 134.4, 132.3, 129.4, 129.3, 129.1, 128.0, 127.9, 127.8, 124.0, 122.8, 118.8, 115.8 (以上芳香族炭素24種分), 34.9, 34.4, 34.1, 32.7, 32.6, 32.4, 32.2

(many peaks are overlapped), 30.0 (many peaks are overlapped), 29.6 (many peaks are overlapped), 28.3, 28.1, 22.9 (many peaks are overlapped), ~~14.5~~ 18.0 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$), 17.8 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$), 16.2 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$), 15.8 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$), 15.3 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$), 14.3 (many peaks are overlapped), 13.6 ($\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_7$),

HMR TN84-03

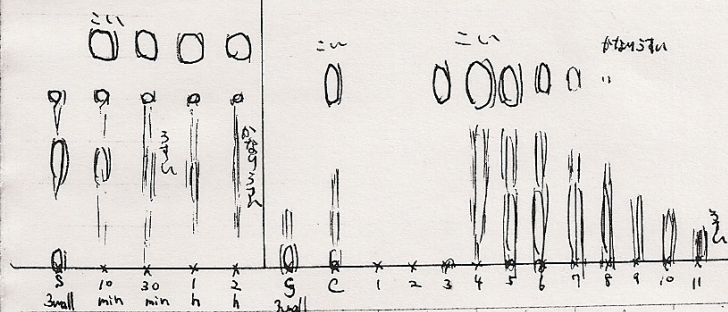
^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8.25 (d, 2H), 7.89-7.84 (m, 4H), 7.64 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.57-7.42 (m, 6H), 7.31 (d, 2H), 7.13 (d, 4H), 5.72 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, opposite OH's), 5.65 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, center), 4.53 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 1H, close to OH's), 2.35-2.16 (m, 8H), 1.66 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 8.5Hz, 2H, CH_3 out), 1.54-1.21 (m, 12H), 1.09 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H, CH_3 out), 1.00-0.88 (m, 16H, in CH_2 & out SiCH_2 各8個), 0.43 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H, CH_3 in), -0.087 (t, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, SiCH_3 in),

HMR TN84-04-tol

^1H NMR (400MHz, toluene- d_8) δ 8.69 (d, 2H), 7.97 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.69-7.52 (m, 10H), 7.48 (d, 2H), 7.22 (dd, $J=7.3\text{Hz}$, 7.3Hz, 2H), 6.16 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, center), 6.06 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, opposite OH's), 4.83 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, close to OH's), 2.53-2.33 (m, 8H), 1.67 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 7.3Hz, 2H, CH_3 out), 1.60-1.25 (m, 12H), 1.06 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H, CH_3 out), 1.00-0.90 (m, 12H), 0.79 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, SiCH_2 out), 0.71 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 7.3Hz, 2H, CH_3 ~~in~~), 0.081 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 3H, CH_3 in), -0.77 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, SiCH_3 in).

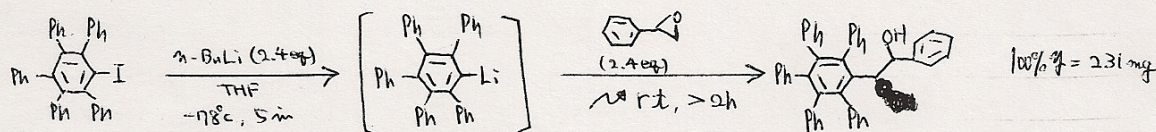
TLC (SiO_2 , UV, Hanessian, Δ) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}=1/1$ CH_2Cl_2 only

fr. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11



No. TK 110

Date Dec. 18. 07



$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{I}$
584.10

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}$
578.26

① iodide (TKSS.56)	234 mg	0.4 mmol	1 eq
② n-BuLi (1.6 M in Hex)	0.5 mL	0.8 "	2 "
③ THF (obs. 40%)	6.6 mL		
④ styrene oxide (FW = 120.15, d = 1.054)	0.109 mL (11.5 mg)	0.96 "	2.4 "

fine		[under Ar atmosphere]
	10:00	To the flask charged with ① was added ③ /dipped into pre-heated oil-bath (65°C) /dissolved /[colorless soln] /db (>10 min) /rt
	12:10	↳ -78°C /db (>10 min) / To the soln was added ② dropwise over 3 min / [yellow soln] /db (5 min)
	12:31	→ -78°C / To the soln was added ④ dropwise over 3 min. / [yellow soln → yellow soln] /db (2.5 h) / [yellow soln]
quench	15:00	↳ -78°C / To the soln was added water (10 mL) /db (>30 min) /rt
work up	16:30	To the mixture was transferred into a separatory funnel with CH_2Cl_2 (20 mL) /org-phase was separated /water-phase was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL x 3) and CHCl_3 (20 mL x 2) /combined org-phase was washed with Brine (30 mL) /dried over Na_2SO_4 /filt /washed with CH_2Cl_2 (20 mL) and CHCl_3 (20 mL) /evapo /concentrated in vacuo (110°C, >1h)
crude		[pale yellow solid] 218 mg (<231 mg)
HMR (TK 110-01)		

Purification

C.C. (SiO₂, Hexane/CH₂Cl₂ = 1/1, 3117 80 倍 17g)

/[red. M, white solid] 63 mg (34%), [TM, white solid] 106 mg (46%)

(46%)

HMR

(TK110-02)

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz)

δ: 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.29-7.23 (m, 1H), 7.16-7.06 (m, 10H)

6.90-6.76 (m, 15H), 6.56 (dd, J = 2.3 Hz, 7.8 Hz, 2H)

4.46 (ddd, J = 3.2 Hz, 5.0 Hz, 10.0 Hz, 1H, CH(OH)), 2.99 (dd, J = 3.2 Hz, 4.2 Hz, 1H)

2.89 (dd, J = 10.0 Hz, 4.2 Hz, 1H), 1.61 (d, J = 5.0 Hz, 1H, OH)

CMR

(TK110-03)

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz)

δ: 145.0, 141.9, 141.1, 140.8, 140.7, 140.6, 139.9, 133.7 (以上 4°)

131.9, 131.4, 131.33, 131.26, 131.0, 128.2, 127.7, 127.0, 126.7

126.5, 125.4, 125.1, 74.1 (以上 3°)

41.9 (2°)

MS

MS (ESI) m/z: 613 ([M+Cl]⁻)MS (ESI) m/z: 578 (M⁺)~~MS~~MS (EI) m/z: 560 (M-H₂O)⁺, 576 (M-H₂)⁺

Anal. Calcd

Anal. Calcd Found C₄₄H₃₄O: C, 91.31; H, 5.92.

Found: C, 91.22; H, 6.08.

Recrystall from ProH ~~100%~~ (12 mL/30 mg = 0.4 mL/mg)
/filtr (100%)-IL)TLC (SiO₂, Hex/CH₂Cl₂ = 2/1, 611711 Δ)