

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：アルケンとベンゼン

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Alkenes and Benzenes

Norifumi HASHIMOTO

概要

「高等学校の化学への核磁気共鳴スペクトルの導入-1」の論文において、高等学校の化学で扱うアルコールとエーテルの核磁気共鳴スペクトルデータの基本となる解説とそれらの化合物に関連する演習問題を示した。

この教育方法は、学習指導要領には存在しないが、この教育方法は高等学校でも十分理解できる内容である。

この論文では、高等学校の化学で扱う単純アルケンとベンゼン及びベンゼン環を含むアルケンの核磁気共鳴(NMR)スペクトルデータの基本となる解説とそれらの化合物に関連する演習問題を示した。

この教育方法は、NMRスペクトルデータを学生等が分析して、有機化合物の構造を決定する一連の思考過程の形成に役立つ内容である。

Keywords : 高等学校の化学, 核磁気共鳴スペクトル, アルケン, ベンゼン

1. 緒言

以前報告した「高等学校の化学への核磁気共鳴スペクトルの導入-1」の論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコールとエーテルの核磁気共鳴スペクトルデータの基本となる解説とそれらの化合物に関連する演習問題を示した¹⁾。

上記の論文の有機化合物は、アルコールでは、メタノール、エタノール、1-プロパノール(プロパン-1-オール)、2-プロパノール(プロパン-2-オール)、分子式がC₄H₁₀Oで表されるアルコールの各異性体。エーテルでは、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、分子式がC₄H₁₀Oで表されるエーテルの各異性体であった。

今回の論文で取り扱う有機化合物は、アルケンでは

* 香川高等専門学校 一般教育科

エチレン(エテン)、プロピレン(プロペン)、化合物の骨格の末端に二重結合があるブタ-1-エン、化合物の骨格の中央に二重結合があるブタ-2-エンである。

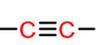
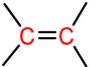
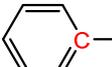
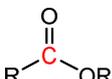
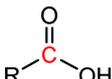
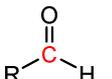
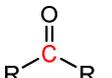
ブタ-2-エンで説明したが、核磁気共鳴スペクトルを用いて、幾何異性体を判別することは難しい。

演習問題では、分子式がC₅H₁₀で表される幾何異性体をもたないアルケンの各異性体の判別を取り扱った。

ベンゼン及びベンゼン環を含むアルケンでは、ベンゼン、スチレン、2-フェニルプロパ-1-エン、3-フェニルプロパ-1-エンである。

上記の全化合物の¹³C NMRスペクトルと¹H NMRスペクトルを示し、解説を行った。

2. ^{13}C NMR 及び ^1H NMR の重要な化学シフト表1 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフト

^{13}C の種類	化学シフト/ppm
	5~45
	30~80
Z = N, O, X	
	65~100
	100~140
	120~150
	165~175
	175~185
	190~200
	205~220

アルケンの ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、表1に示されている。シグナルは100~140ppmに発現する。

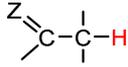
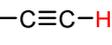
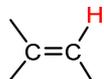
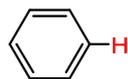
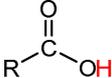
また、ベンゼンの ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、表1から、シグナルは120~150ppmに現れる。

前回の論文で取り扱った OH 基や OR 基に直結している炭素の化学シフトは 30~80ppm である。アルケンとベンゼンの化学シフトは、明らかに低磁場側に存在していることが容易にわかる。

アルケンの幾何異性体は、重要な異性体であるが、残念ながら、 ^{13}C NMR スペクトルのシグナルから幾何異性体を判別することはできない。この論文では、幾何異性体の例として、ブタ-2-エンを用いて説明する。これ以降の化合物では幾何異性体は取り扱わない。

一連の論文では、ベンゼンの置換様式が容易に判別できるように情報をシグナルに付記している。この論文で取り扱う ^{13}C NMR スペクトルの解析では、ベンゼンは一置換体までに留める。つまり、Ph 基である C_6H_5 の構造までとし、ベンゼンに属する炭素の情報は、全て提供する。

表2 ^1H NMR スペクトルの化学シフト

^1H の種類	化学シフト/ppm
	0.9~2
RCH_3	~0.9
R_2CH_2	~1.3
R_3CH	~1.7
	1.5~2.5
Z = C, O	
	~2.5
	2.5~4
Z = O, X	
	4.5~6
	6.5~8
	9~10
	10~12
RO-H	1~5
	1~5

アルケンの ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表2に示されている。シグナルは4.5~6ppmに現れる。

アルケンの幾何異性体は、重要な異性体であるが、残念ながら、 ^1H NMR スペクトルのシグナルから幾何異性体を容易に判別することはできない。この論文では、幾何異性体の例として、ブタ-2-エンを用いて説明する。これ以降の化合物では幾何異性体は取り扱わない。

また、ベンゼンの ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表2から判断すると、シグナルは6.5~8ppmに発現する。ベンゼンのシグナルは複雑になりやすいので、シグナルの解析は行わない。この論文で取り扱う ^1H NMR スペクトルの解析では、ベンゼンは一置換体までに留める。つまり、Ph 基である C_6H_5 の構造までとし、ベンゼンに属する水素の情報は、全て表示する。

3. アルケンとベンゼン及びその誘導体の NMR スペクトルの解説

前回の論文と同様に NMR の専門書のような高度なスペクトル解析は行わない。

最初に、エチレン(エテン)の ^{13}C NMR スペクトルと ^1H NMR スペクトルを図1と図2に示す。

また、各 NMR スペクトルの化学シフト値の基準となる物質のシグナルは省略している。

①図1には、エチレン(エテン)の ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類を記入した。

表1に示されたアルケンの化学シフトの範囲である100~140ppmに炭素のシグナルが発現している。

エチレン(エテン)には化学的環境が異なる炭素は1種類しかない。2個のCH₂は1種類として現れる。

②図2には、エチレン(エテン)の ^1H NMR スペクトルのシグナルに、化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルケンの化学シフトの範囲である4.5~6ppmに水素のシグナルが発現している。エチレン(エテン)のHは化学的に等価であるため、1本のシグナルとして表れている。この1本のシグナルが4H分となる。

③図3には、プロピレン(プロペン)の ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

表1に示されたアルケンの化学シフトの範囲である100~140ppmに炭素のシグナルが発現している。

プロピレン(プロペン)には化学的環境が異なる炭素は3種類存在する。

④図4には、プロピレン(プロペン)の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルケンの化学シフトの範囲である4.5~6ppmに水素のシグナルが発現している。プロピレン(プロペン)のHは化学的に非等価であるため、4種類のシグナルが表れている。この論文では、5ppm付近の水素のシグナルの正確な帰属は省略する。

⑤図5には、ブタ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

表1に示されたアルケンの化学シフトの範囲である100~140ppm付近に炭素のシグナルが存在している。

ブタ-1-エンには化学的環境が異なる炭素は4種類存在し、アルカンのCH₃とCH₂とアルケンのCHとCH₂の炭素の化学シフトは明らかに異なっていることがわかる。

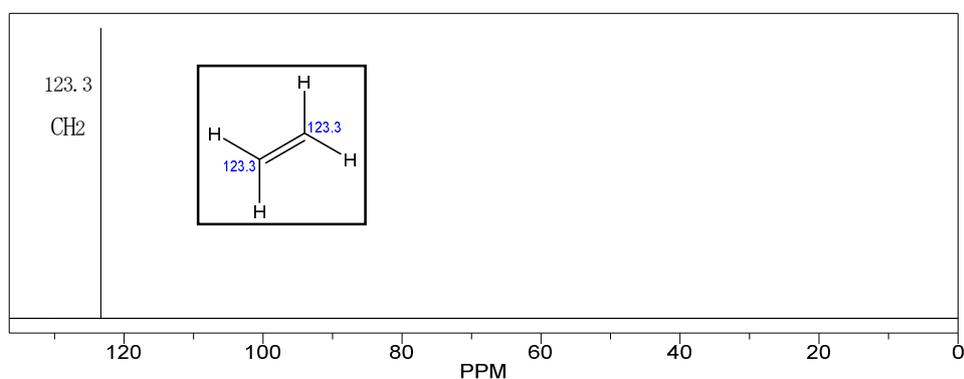


図1 エチレン(エテン)の ^{13}C NMR スペクトル

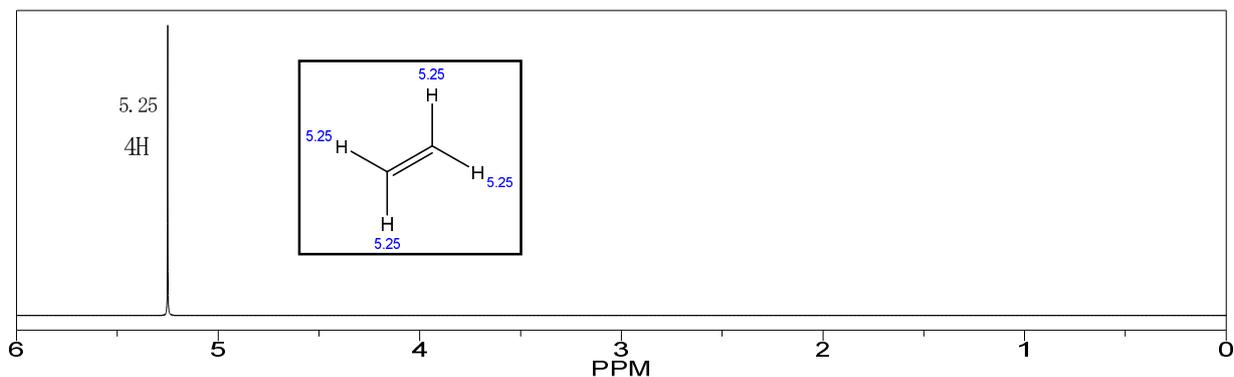


図2 エチレン(エテン)の ^1H NMR スペクトル

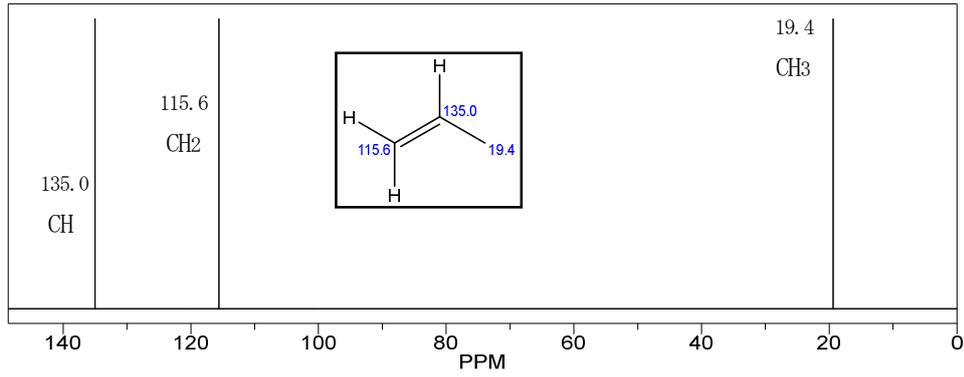


図3 プロピレン(プロペン)の ^{13}C NMR スペクトル

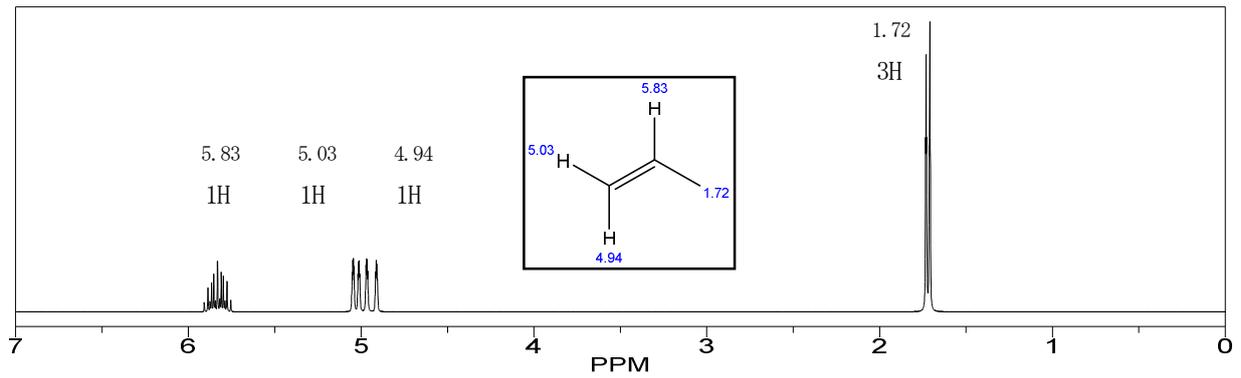


図4 プロピレン(プロペン)の ^1H NMR スペクトル

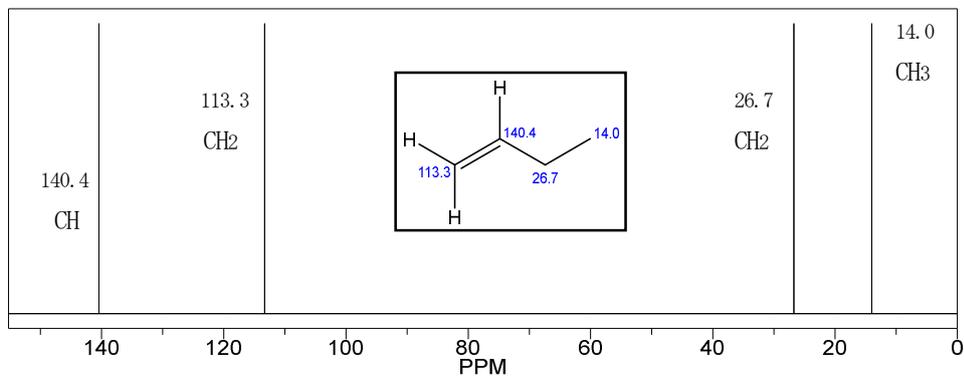


図5 ブタ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトル

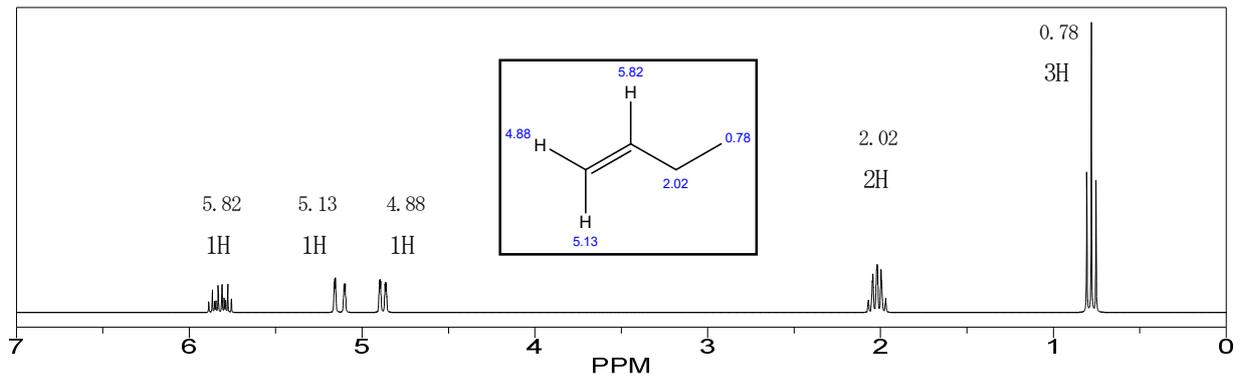


図6 ブタ-1-エンの ^1H NMR スペクトル

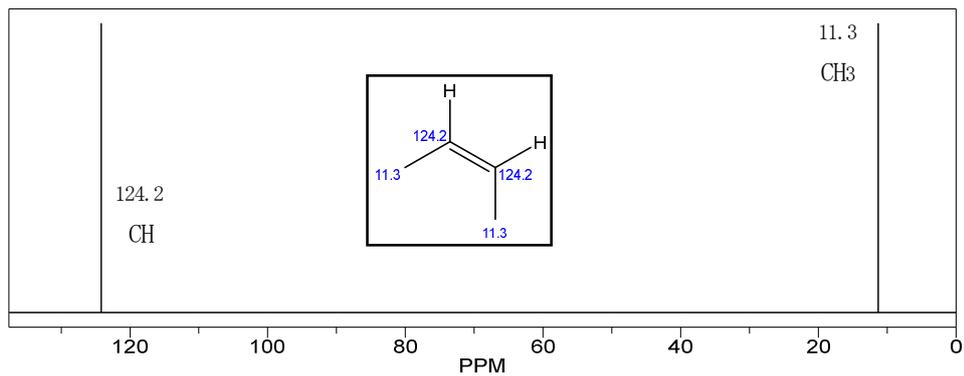


図7 (2Z)-ブタ-2-エンの ^{13}C NMR スペクトル

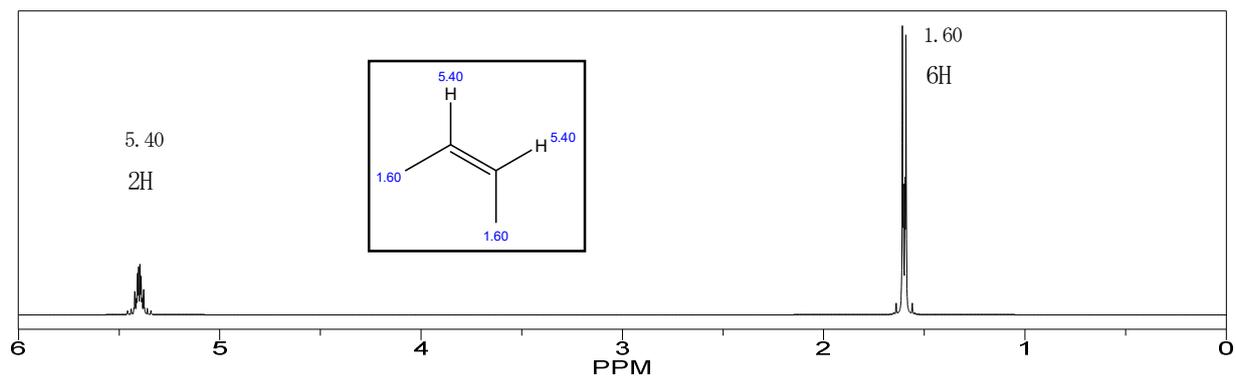


図8 (2Z)-ブタ-2-エンの ^1H NMR スペクトル

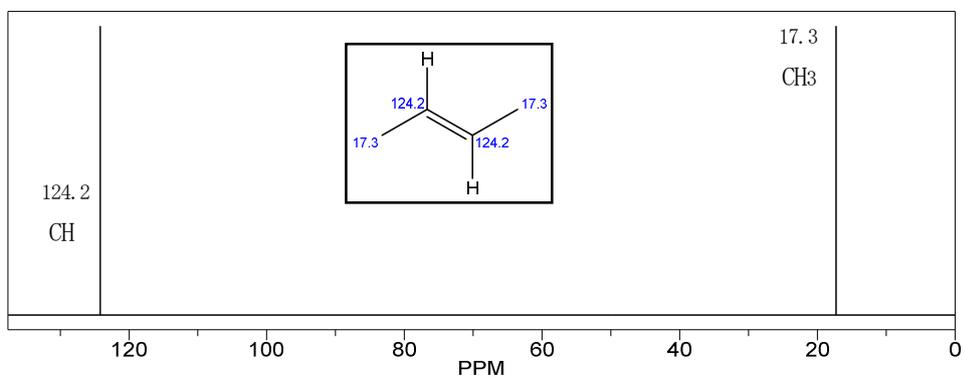


図9 (2E)-ブタ-2-エンの ^{13}C NMR スペクトル

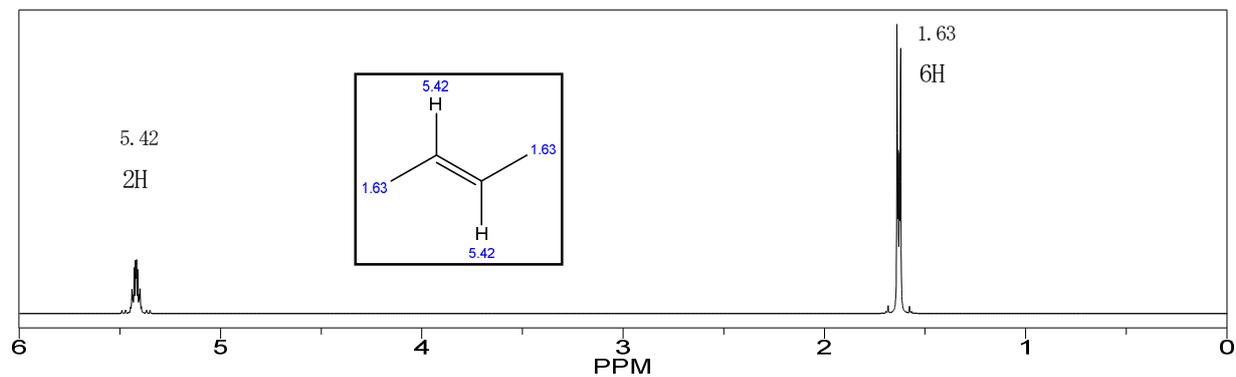


図10 (2E)-ブタ-2-エンの ^1H NMR スペクトル

⑥図6には、ブタ-1-エンの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルケンの化学シフトの範囲である4.5~6ppmに水素のシグナルが存在している。ブタ-1-エンのHは化学的に非等価であり、5種類のシグナルになっている。この論文では、5ppm付近の水素のシグナルの正確な帰属とその説明は省略する。

⑦図7には、(2Z)-ブタ-2-エンの¹³C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。(2Z)-とは、*cis*-のことである。この論文では、国際名に統一するため上記の名称を用いる。

表1に示されたアルケンの化学シフトの範囲である100~140ppmに炭素のシグナルが発現している。

(2Z)-ブタ-2-エンは、分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる炭素は2種類となる。

⑧図8には、(2Z)-ブタ-2-エンの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルケンの化学シフトの範囲である4.5~6ppmに水素のシグナルが発現している。(2Z)-ブタ-2-エンのHは分子構造の対称性により、2種類のシグナルとして表れている。

⑨図9には、(2E)-ブタ-2-エンの¹³C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。(2E)-とは、*trans*-のことである。この論文では、上記で示した同一の理由で上記の名称を用いる。

表1に示されたアルケンの化学シフトの範囲である100~140ppmに炭素のシグナルが発現している。

(2E)-ブタ-2-エンは、分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる炭素は2種類となる。

⑩図10には、(2E)-ブタ-2-エンの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルケンの化学シフトの範囲である4.5~6ppmに水素のシグナルが発現している。(2E)-ブタ-2-エンのHは分子構造の対称性により、2種類のシグナルとして表れている。

⑪(2Z)-ブタ-2-エンと(2E)-ブタ-2-エンは、幾何異性体の関係にある。これら2種類の化合物の¹³C NMR スペクトルのシグナルと¹H NMR スペクトルのシグナルには顕著な差を見出すことはできない。

NMR スペクトルにおいて、幾何異性体の判別は容易ではないことは周知の事実である。この論文では幾何異性体の判別は取り扱わない。

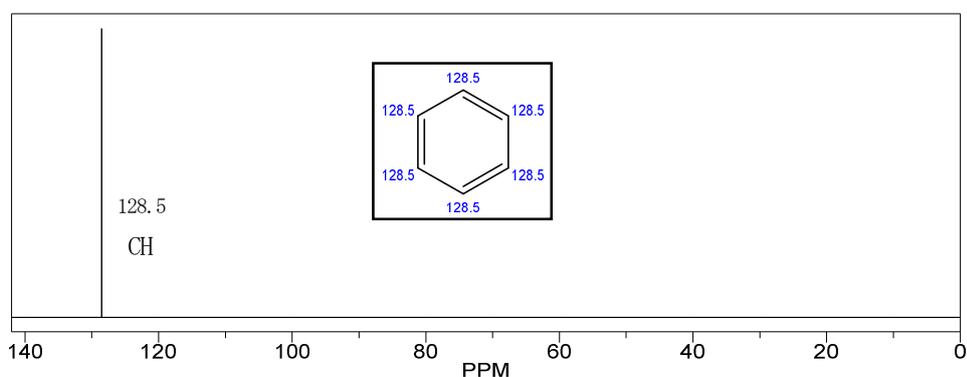


図11 ベンゼンの¹³C NMR スペクトル

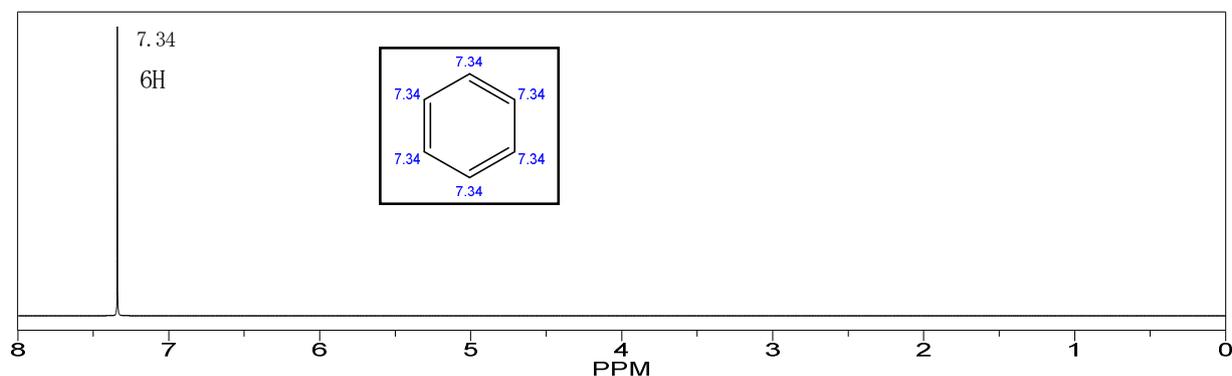


図12 ベンゼンの¹H NMR スペクトル

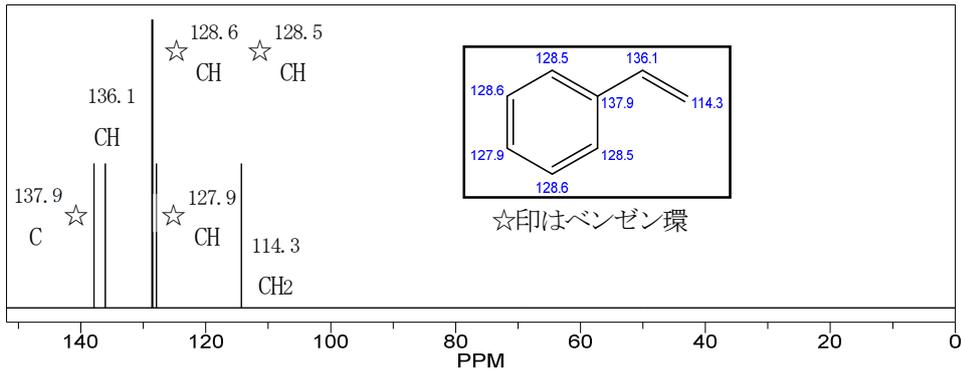


図 13 スチレンの¹³C NMR スペクトル

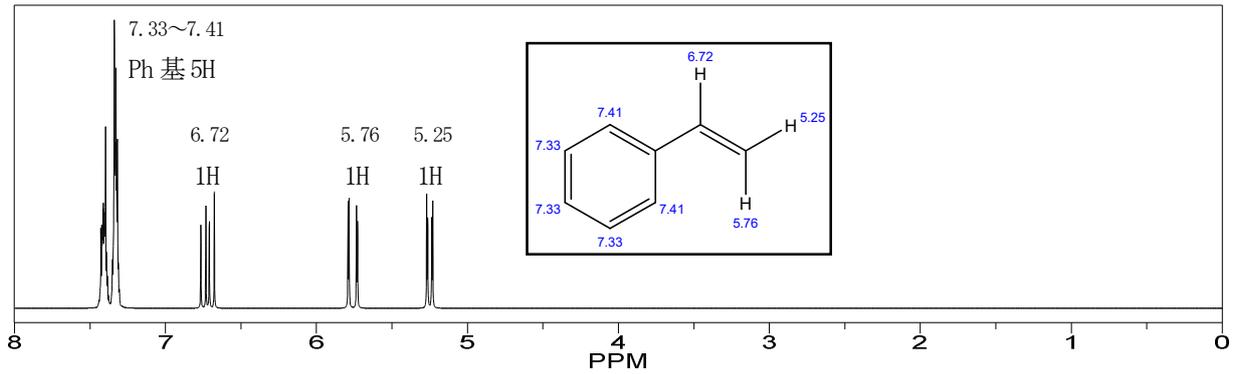


図 14 スチレンの¹H NMR スペクトル

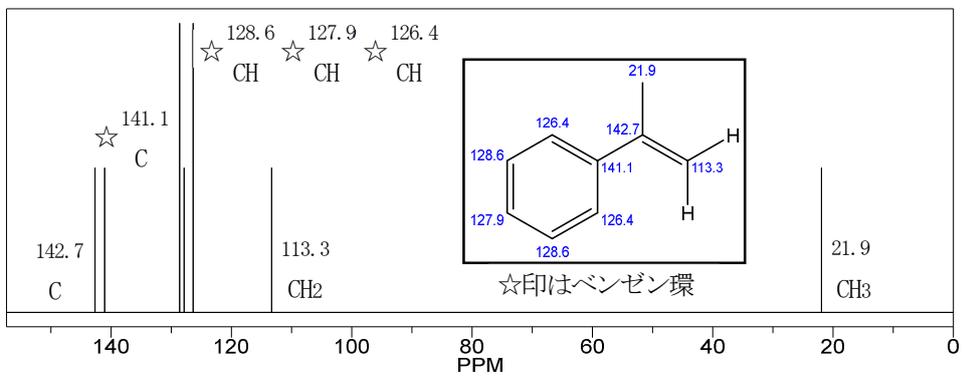


図 15 2-フェニルプロパ-1-エンの¹³C NMR スペクトル

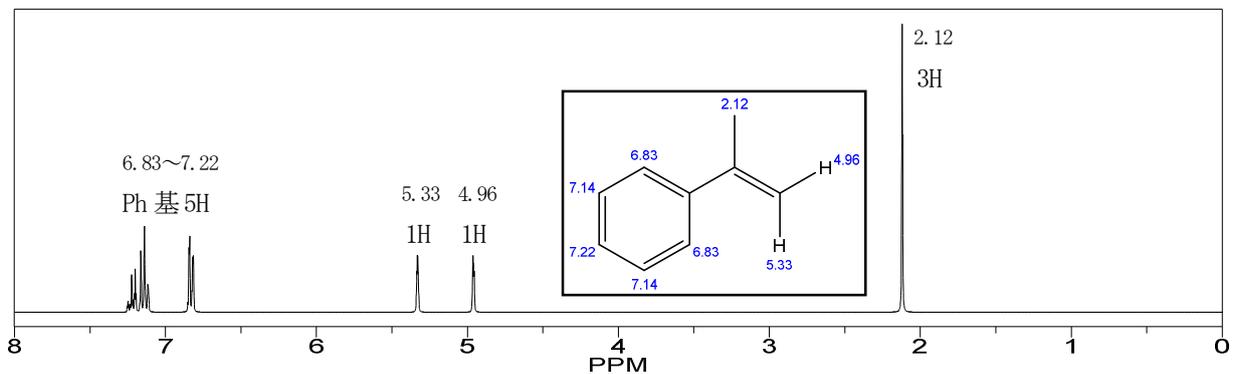


図 16 2-フェニルプロパ-1-エンの¹H NMR スペクトル

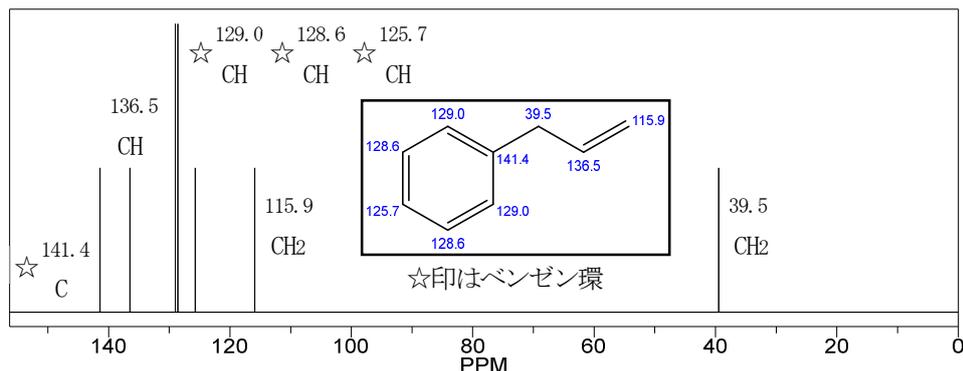


図 17 3-フェニルプロパ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトル

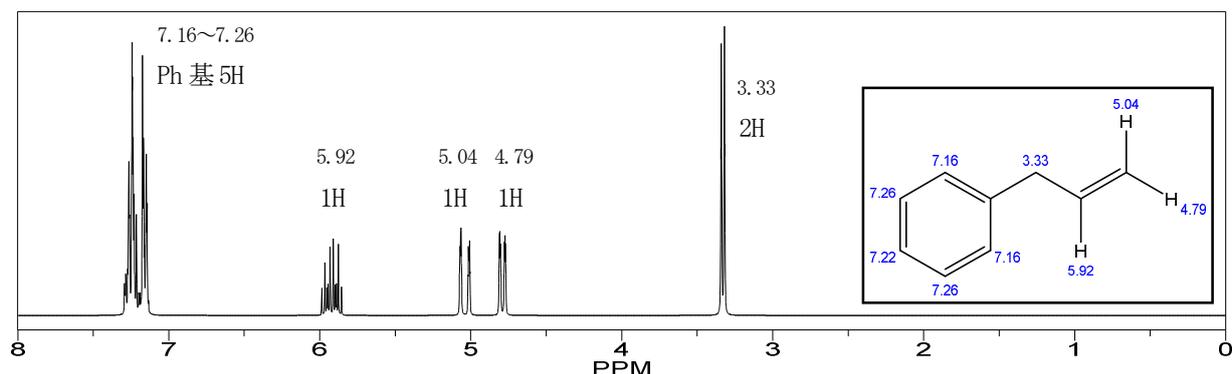


図 18 3-フェニルプロパ-1-エンの ^1H NMR スペクトル

⑫図 11 には、ベンゼンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。

表 1 に示されたベンゼンの化学シフトの範囲である 120~150ppm に炭素のシグナルが存在している。

ベンゼンは、分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる炭素は 1 種類だけである。

⑬図 12 には、ベンゼンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 に示されたベンゼンの化学シフトの範囲である 6.5~8ppm に水素のシグナルが発現している。ベンゼンの H は分子構造の対称性により、1 種類のシグナルとして表れている。

⑭この論文で取り扱う NMR スペクトルの解析では、ベンゼンは一置換体までに留める。つまり、Ph 基である C_6H_5 の構造までとする。加えて、Ph 基の炭素であることを NMR スペクトル上に記載する。

⑮図 13 には、スチレンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。

表 1 からわかるように、スチレンの炭素はアルケンとベンゼンの双方の化学シフトを示している。

スチレンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる炭素は 2 種類存在する。

⑯図 14 には、スチレンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 からわかるように、スチレンの水素はアルケンとベンゼンの双方の化学シフトを示している。

スチレンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる水素は 3 種類存在する。

⑰図 15 には、2-フェニルプロパ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。

表 1 からわかるように、2-フェニルプロパ-1-エンの炭素はアルカン、アルケン及びベンゼンの化学シフトを示している。

2-フェニルプロパ-1-エンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる炭素は 3 種類存在する。

⑱図 16 には、2-フェニルプロパ-1-エンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 からわかるように、2-フェニルプロパ-1-エンの水素はアルカン、アルケン及びベンゼンの化学シフトを示している。

2-フェニルプロパ-1-エンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる水素は 3 種類存在する。

⑱図 17 には、3-フェニルプロパ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記載されている。

表 1 からわかるように、2-フェニルプロパ-1-エンと同様に3-フェニルプロパ-1-エンの炭素はアルカン、アルケン及びベンゼンの化学シフトを示している。

3-フェニルプロパ-1-エンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる炭素は3種類存在する。

⑳図 18 には、3-フェニルプロパ-1-エンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 からわかるように、2-フェニルプロパ-1-エンと同様に3-フェニルプロパ-1-エンの水素はアルカン、アルケン及びベンゼンの化学シフトを示している。

3-フェニルプロパ-1-エンは、Ph 基以外には化学的環境が異なる水素は4種類存在する。

4. 演習： C_5H_{10} の分子式で表される幾何異性体をもたないアルケンを NMR スペクトルによる特定と解説

①各 NMR スペクトルにおいて、四角に囲まれた分子式と名称は、当然隠した状態で学生に問題を提示する。 C_5H_{10} の分子式で表される、幾何異性体をもたないア

ルケンとして、明らかに4種類が導出される。

②候補は、3-メチルブタ-1-エン、2-メチルブタ-1-エン、2-メチルブタ-2-エン、ペンタ-1-エンである。

③ ^{13}C NMR スペクトルにおいて、最初に化学的環境が異なる CH_3 の数から2種類のアルケンを特定できる。 CH_3 が1つと CH_3 が3つの物質。次に、アルカン由来の CH_2 から、残りの2種類のアルケンが判別される。

4種類のアルケンの構造確定の補足として、アルケン由来の CH_2 及び CH は重要である。

④化合物 A の図 19 の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 は1種類、 CH_2 はアルケン由来の1種類だけ存在する。このアルケンは、3-メチルブタ-1-エンである。

判別の補足として、 CH は2種類存在するが、それぞれのシグナルは、アルカンとアルケンに該当する。最も低磁場に現れている CH はアルケン由来である。

⑤化合物 A の図 20 の ^1H NMR スペクトルにおいて、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ の特徴的なシグナルが 0.86ppm と 2.38ppm に現れている。 CH_2CH の化学的環境の異なる3種の水素は、化合物 A の構造の裏付けになっている。

⑥化合物 B の図 21 の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 は2種類、 CH_2 はアルカンとアルケンに該当する各1種類だけ存在する。以上より、このアルケンは、2-メチルブタ-1-エンである。

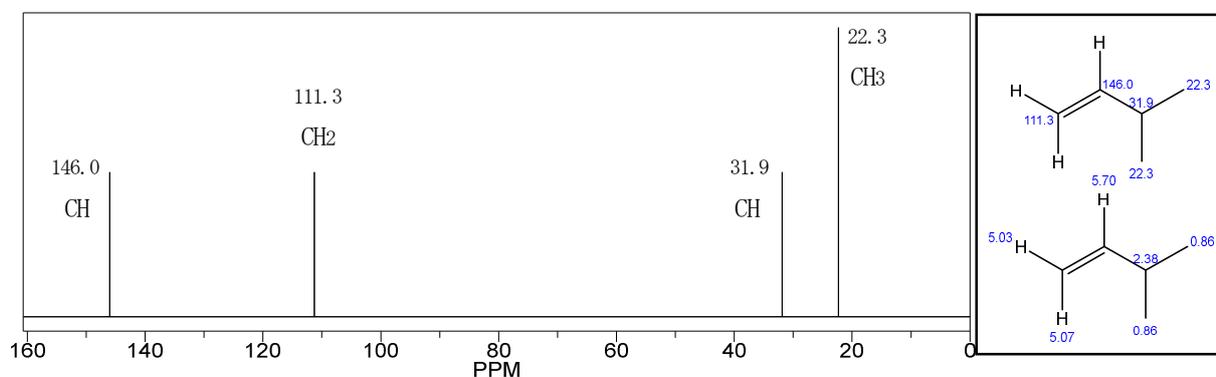


図 19 A ^{13}C NMR スペクトル 3-メチルブタ-1-エン

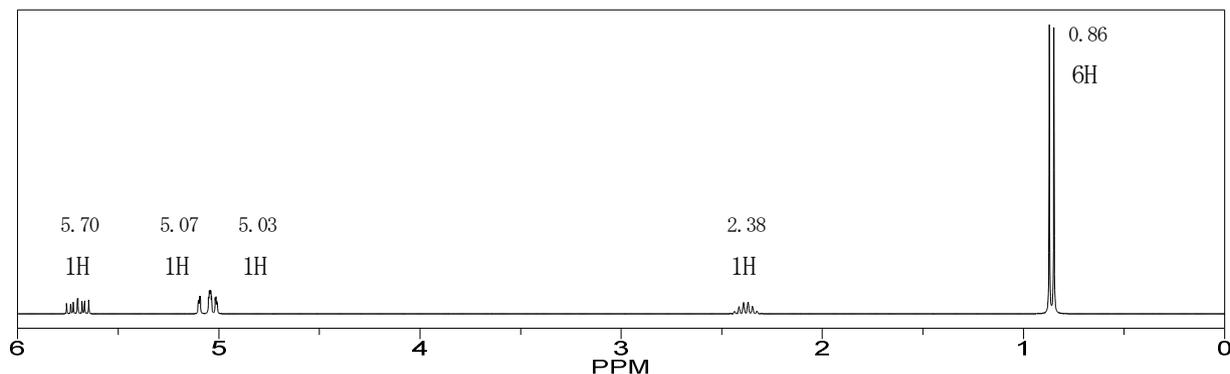


図 20 A ^1H NMR スペクトル 3-メチルブタ-1-エン

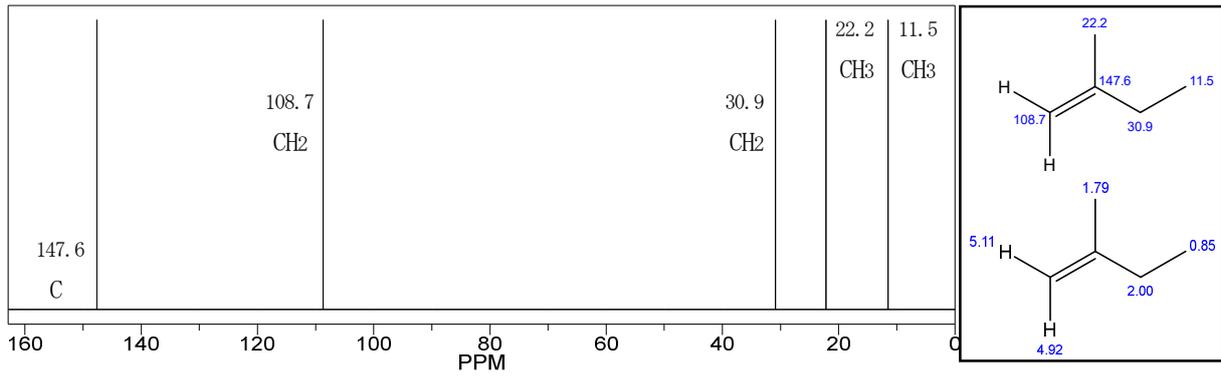


図 21 B ^{13}C NMR スペクトル 2-メチルブタ-1-エン

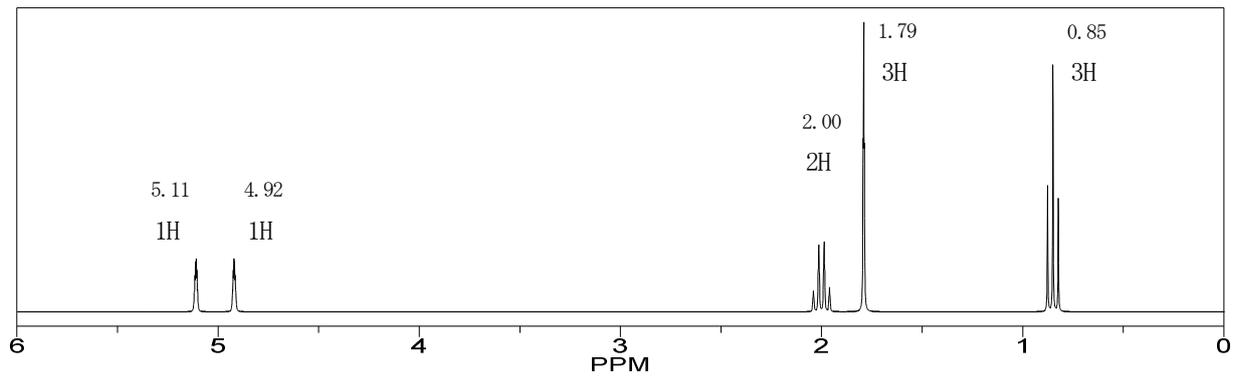


図 22 B ^1H NMR スペクトル 2-メチルブタ-1-エン

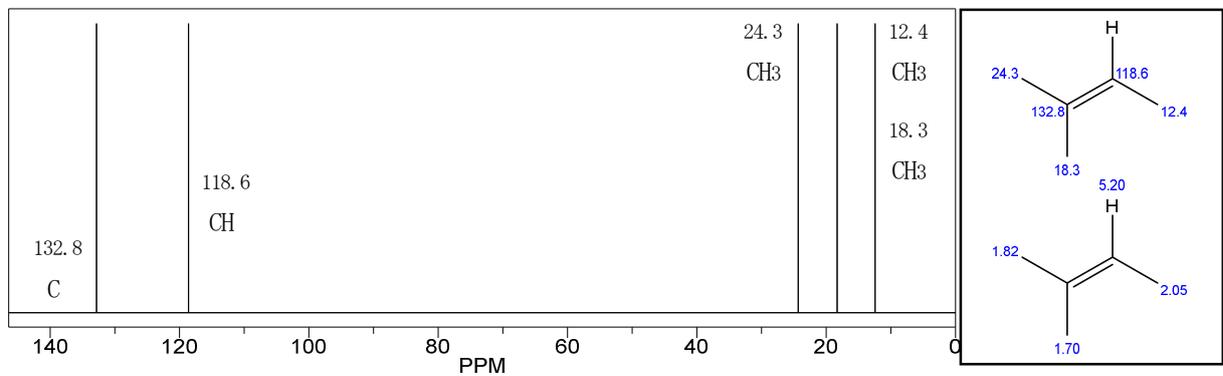


図 23 C ^{13}C NMR スペクトル 2-メチルブタ-2-エン

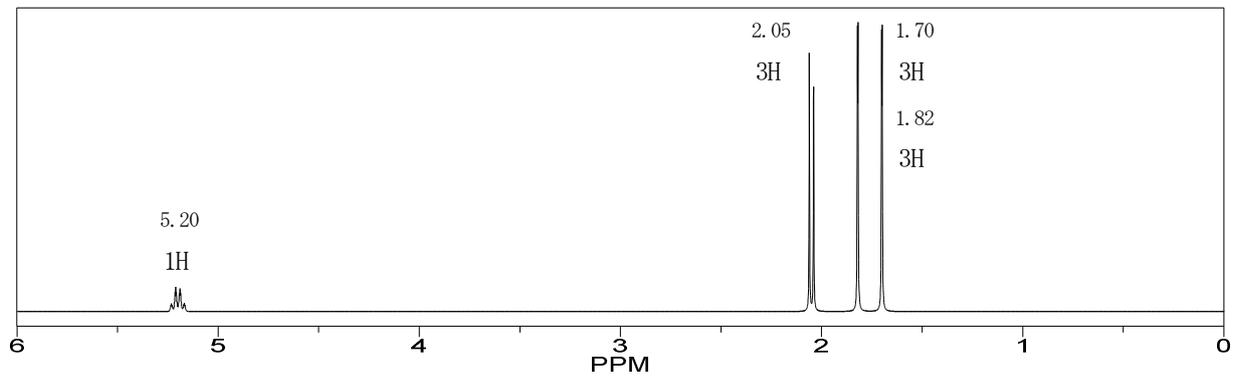
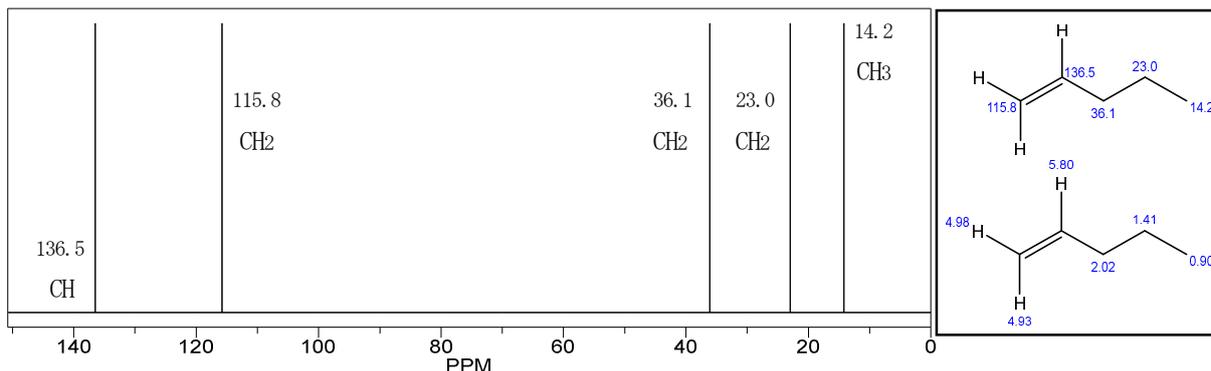
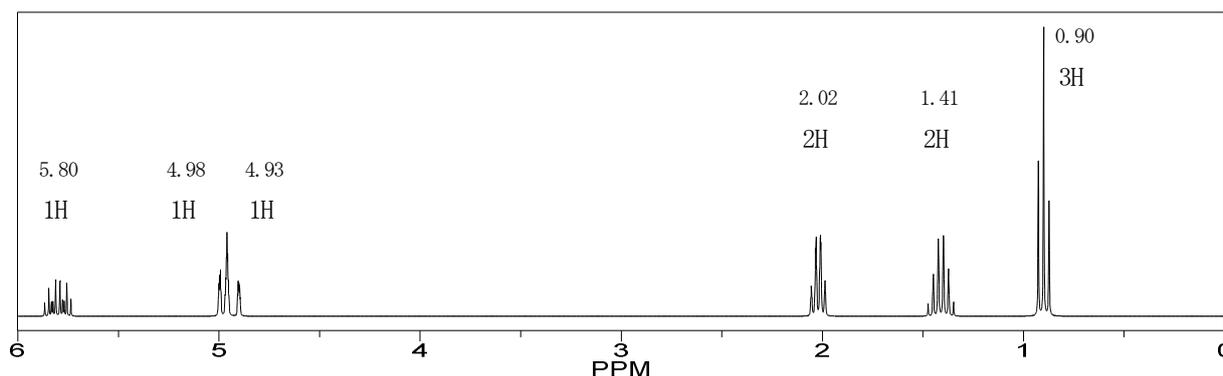


図 24 C ^1H NMR スペクトル 2-メチルブタ-2-エン

図 25 D ^{13}C NMR スペクトル ペンタ-1-エン図 26 D ^1H NMR スペクトル ペンタ-1-エン

⑦化合物Bの図22の ^1H NMR スペクトルにおいて、 CH_3CH_2 の特徴的なシグナルが 0.85ppm と 2.00ppm に現れている。1.79ppm の CH_3 は、隣の炭素に水素が存在しないためシングレットになる。アルケンの CH_2 もまた、隣の炭素に水素が存在せず、加えて、それぞれ化学的環境が異なるため、それぞれシングレットとして出現する。

⑧化合物Cの図23の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、化学的環境が異なる CH_3 は 3 種類。CH はアルケン由来の 1 種類だけ存在する。以上より、このアルケンは、2-メチルブタ-2-エンである。

⑨化合物Cの図24の ^1H NMR スペクトルにおいて、 $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ の CH_3 は、隣の炭素に水素が存在しないため各々シングレットになっている。

⑩化合物Dの図25の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 は 1 種類。アルカン由来の CH_2 は 2 種類、アルケン由来の CH_2 は 1 種類存在する。以上より、このアルケンは、ペンタ-1-エンである。

⑪化合物Dの図26の ^1H NMR スペクトルにおいて、 $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ に含まれる CH_3 と 2 種類の CH_2 の各シグナルが 0.90ppm, 1.41ppm 及び 2.02ppm に現れている。

5. 結言

1 回目の論文と同様に、この教育方法によって、学生や生徒は、核磁気共鳴スペクトルの基本的な内容と代表的な有機化合物のスペクトルデータを理解し、有機化合物の構造を決定する手順を習得できる。

今後は、アルデヒド、ケトン、カルボン酸の NMR スペクトルの教材を開発していきたい。

参考文献

- 1) 橋本典史, 高等学校の化学への核磁気共鳴スペクトルの導入-1, 香川高等専門学校研究紀要, 13, 135-144, 2022.
- 2) 各 NMR スペクトルは, PerkinElmer の ChemBioDraw を用いて作成した。