

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：分子式 $C_5H_{10}O$ の異性体の特定

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Identify Isomers with Molecular Formula $C_5H_{10}O$

Norifumi HASHIMOTO

概要

核磁気共鳴スペクトルデータ (NMR スペクトルデータ) に基づく一連の教育方法は、高等学校の学習指導要領には存在しない。しかし、以前報告した核磁気共鳴スペクトルの基礎演習の論文において、高等学校においても、核磁気共鳴スペクトルデータの解析方法は、理解できる内容であることを示すことができた。

この論文では、分子式が $C_5H_{10}O$ で表される幾何及び光学異性体をもたない OH 基をもつアルケンとカルボニル化合物を特定するために、NMR スペクトルデータを用いる演習問題を示した。

この教育方法は、与えられた NMR スペクトルデータを学生や生徒が分析して、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, アルコール, アルケン, アルデヒド, ケトン

1. 緒言

以前報告した核磁気共鳴スペクトルに関する論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコール、エーテル、アルケン、アルデヒド、ケトン及びカルボン酸の核磁気共鳴スペクトル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てきた¹⁾⁻³⁾。

非破壊的分析の代表例の ^{13}C NMR スペクトル及び 1H NMR スペクトルを用いることで、複雑ではない構造の有機化合物を容易に同定することができた。

今回の論文では、分子式が $C_5H_{10}O$ で表される幾何及び光学異性体をもたない OH 基をもつアルケンとカルボニル化合物を演習問題として選出した。アルコール

* 香川高等専門学校 一般教育科

の官能基である OH 基の H に関する 1H NMR スペクトルの特徴は重要な内容である。

また、アルケンの特徴の一つである異性体の幾何異性体を 2 種類の NMR スペクトルで容易に判定することはできない。今回の演習においても前回と同様に幾何異性体の特定は省略している。

カルボニル化合物の代表物質のアルデヒドとケトンは、有機化学の中核を担う物質であると言っても過言ではない。NMR スペクトルにおいて、カルボニル化合物間の差異の判定は重要な化学の知識である。以上を考慮した演習問題を今回の論文で示していく。

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

^{13}C NMR スペクトルにおいて、高磁場側から低磁場側に関して、炭素の種類による簡単な解説を行う。

右側の高磁場側に現れる官能基をもたない炭化水素のアルカンの炭素は、5~45ppm 付近に発現する。

アルカンよりも左側の ^{13}C NMR スペクトルチャート上に、酸素や窒素が結合した炭素のシグナルが 30~80ppm 付近に現れる。

アルケンの炭素が ^{13}C NMR スペクトルのチャート上で観測される位置は、100~140ppm 付近である。

カルボニル化合物であるアルデヒドとケトンの $\text{C}=\text{O}$ 構造の炭素に関して、アルデヒドの炭素のシグナルは 190~200ppm 付近、ケトンの炭素のシグナルは 205~220ppm 付近に存在する。 $\text{C}=\text{O}$ 構造の炭素の化学シフトの判別は、容易な場合が多い。

今回の演習においても、 ^{13}C NMR スペクトルチャート上に $\text{C}=\text{O}$ 構造の炭素は、区別して記載されている。

シグナルの解析において、シグナルが分裂する ^1H NMR スペクトルよりも ^{13}C NMR スペクトルの方が、構造解析は容易である。

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
R-N-H	1~5

^1H NMR スペクトルにおいて、高磁場側から低磁場側に関して、水素の種類に基づく簡略な説明を行う。

アルカンの炭素に結合している水素は、0.9~2ppm 付近に発現する。加えて、アルキル基に起因するシグナルの分裂パターンは、構造を決定する有効な情報になる場合がある。

アルケンの炭素に結合している水素は、4.5~6ppm 付近に発現する。

C-H の炭素の隣りに、 $\text{C}=\text{C}$ 構造や $\text{C}=\text{O}$ 構造がある場合、水素は 1.5~2.5ppm 付近に現れる。

C-H の炭素に酸素が結合している場合は、水素のシグナルは 2.5~4ppm 付近に現れる。

$\text{C}=\text{O}$ 構造の炭素は電子不足のため、ホルミル基の水素は、かなり低磁場の 9~10ppm 付近に現れる。このため、ホルミル基の水素の特定に困難は生じない。

3. 演習：C₅H₁₀Oの分子式で表される幾何及び光学異性体をもたないOH基を含むアルケンまたはカルボニル化合物の特定

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。

C₅H₁₀Oの分子式で表される幾何及び光学異性体をもたないOH基を含むアルケンまたはカルボニル化合物として、11種類が導出される。

②OH基を含むアルケンの候補は、2-エチルプロパ-2-エン-1-オール、2-メチルブタ-3-エン-2-オール、3-メチルブタ-2-エン-1-オール、3-メチルブタ-3-エン-1-オール、ペンタ-4-エン-1-オールの5種類。

アルデヒドの候補は、2,2-ジメチルプロパナール、3-メチルブタナール、ペンタナールの3種類。

ケトンの候補は、3-メチルブタン-2-オン、ペンタン-2-オン、ペンタン-3-オンの3種類。

③注目する情報として、¹³C NMRスペクトルにおいて、カルボニル化合物のCOのC、カルボニル化合物のCHOのC、CH₃の数、CH₂の数、CHの数、カルボニル基以外のCの数である。情報の項目数として6種類である。

一方、¹H NMRスペクトルにおいて、カルボニル化合物のCHOのH、OHのHである。カルボニル化合物のCHOのHは、かなり低磁場に存在する。OHのHのシグナルの形は、ブロードシングレットであることが際立った特徴である。情報の項目数として2種類である。

④¹³C NMRスペクトルの情報項目の6種類と¹H NMRスペクトルの情報項目の2種類を表3にまとめた。

表3の各情報項目を埋めることで、C₅H₁₀Oの分子式で表される11種類の化合物が、ほぼ確定される。

⑤化合物Aにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCHOのCは1、カルボニル化合物のCHOのHは1、CH₃は1、CH₂は0、CHは0で、カルボニル基以外のCは1である。

化合物Aに関して、¹³C NMRスペクトルと¹H NMRスペクトルの各々のシグナルの種類数は、問題中において、化合物Dと同一で最小である。化合物Aの¹H NMRスペクトルの9Hは問題文中で最大である。

以上より、化合物Aは2,2-ジメチルプロパナールとなる。

⑥化合物Bにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCHOのCは1、カルボニル化合物のCHOのHは1、CH₃は1、CH₂は1、CHは1で、カルボニル基以外のCは0である。

化合物Bの¹H NMRスペクトルにおいて、イソプロピル基の特徴的なシグナルが表れている。¹H NMRスペクトルの各シグナルは、化合物Bの構造と矛盾しない。

以上より、化合物Bは3-メチルブタナールとなる。

⑦化合物Cにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCHOのCは1、カルボニル化合物のCHOのHは1、CH₃は1、CH₂は3、CHは0で、カルボニル基以外のCは0である。

表3 C₅H₁₀Oの分子式の幾何及び光学異性体をもたないOH基を含むアルケンまたはカルボニル化合物

化合物	CO のC	CHO のC	CHO のH	OH のH	CH ₃	CH ₂	CH	カルボニル 基以外のC	化合物の名称
A	0	1	1	0	1	0	0	1	2,2-ジメチルプロパナール
B	0	1	1	0	1	1	1	0	3-メチルブタナール
C	0	1	1	0	1	3	0	0	ペンタナール
D	1	0	0	0	1	1	0	0	ペンタン-3-オン
E	1	0	0	0	2	0	1	0	3-メチルブタン-2-オン
F	1	0	0	0	2	2	0	0	ペンタン-2-オン
G	0	0	0	1	1	3	0	1	3-メチルブタ-3-エン-1-オール
H	0	0	0	1	0	4	1	0	ペンタ-4-エン-1-オール
I	0	0	0	1	1	3	0	1	2-エチルプロパ-2-エン-1-オール
J	0	0	0	1	2	1	1	1	3-メチルブタ-2-エン-1-オール
K	0	0	0	1	1	1	1	1	2-メチルブタ-3-エン-2-オール

化合物Cの¹H NMRスペクトルにおいて、炭素数が多いアルキル基に特徴的なシグナルが表れている。¹H NMRスペクトルの各シグナルは、化合物Cの構造と一致している。

以上より、化合物Cはペンタナールとなる。

⑧化合物Dにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCOのCは1, CH₃は1, CH₂は1, CHは0で、カルボニル基以外のCは0である。

化合物Dに関して、¹³C NMRスペクトルと¹H NMRスペクトルの各々のシグナルの種類数は、問題中において、化合物Aと同一で最小である。化合物Dの¹H NMRスペクトルの4Hと6Hは、化合物Dのよい対称性を表している。

以上より、化合物Dはペンタン-3-オンとなる。

⑨化合物Eにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCOのCは1, CH₃は2, CH₂は0, CHは1で、カルボニル基以外のCは0である。

化合物Eの¹H NMRスペクトルにおいて、2種類のメチル基の特徴的なシグナルが表れている。¹H NMRスペクトルの各シグナルは化合物Eの構造を補完する。

化合物Eは3-メチルブタン-2-オンとなる。

⑩化合物Fにおいて、顕著な情報として、カルボニル化合物のCOのCは1, CH₃は2, CH₂は2, CHは0で、

カルボニル基以外のCは0である。

化合物Fの¹H NMRスペクトルにおいて、プロピル基の特徴的なシグナルが表れている。¹H NMRスペクトルの各シグナルは化合物Fの構造を裏付ける。

以上より、化合物Fはペンタン-2-オンとなる。

⑪化合物Gにおいて、顕著な情報として、OHのHは1, CH₃は1, CH₂は3, CHは0で、カルボニル基以外のCは1である。

化合物Gの¹H NMRスペクトルにおいて、化学的環境の異なる水素の特徴的なシグナルが表れている。¹H NMRスペクトルの各シグナルは化合物Gの構造と一致する。以上より、化合物Gは3-メチルブタ-3-エン-1-オールとなる。化合物Gはイソプレノールと呼ばれる。イソプレノールは二重結合が移動する異性化によって、化合物Jであるプレノールに変換される。

⑫化合物Hにおいて、顕著な情報として、OHのHは1, CH₃は0, CH₂は4, CHは1で、カルボニル基以外のCは0である。

CH₃が0でCH₂が4となる化合物は、化合物Hのみである。¹H NMRスペクトルの各シグナルにおいて、化合物Hの構造を否定する内容は見当たらない。

以上より、化合物Hはペンタ-4-エン-1-オールとなる。

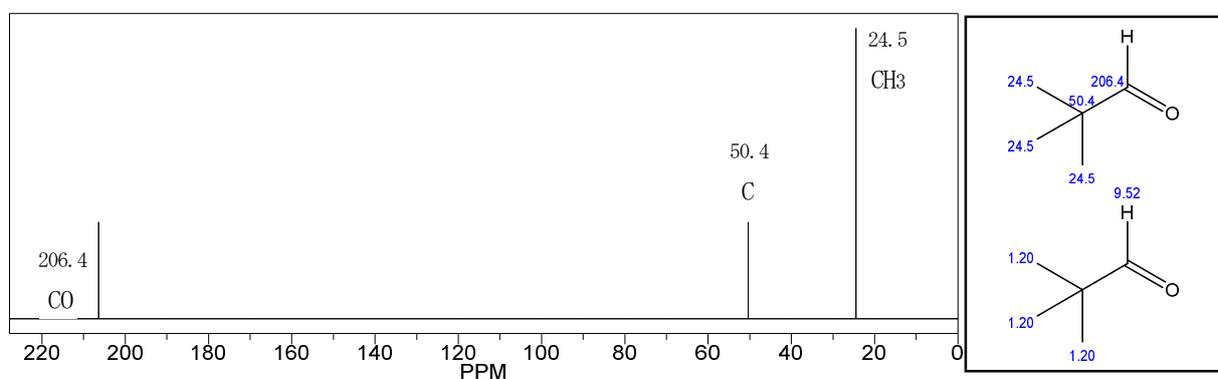


図1 A ¹³C NMR スペクトル 2,2-ジメチルプロパナール

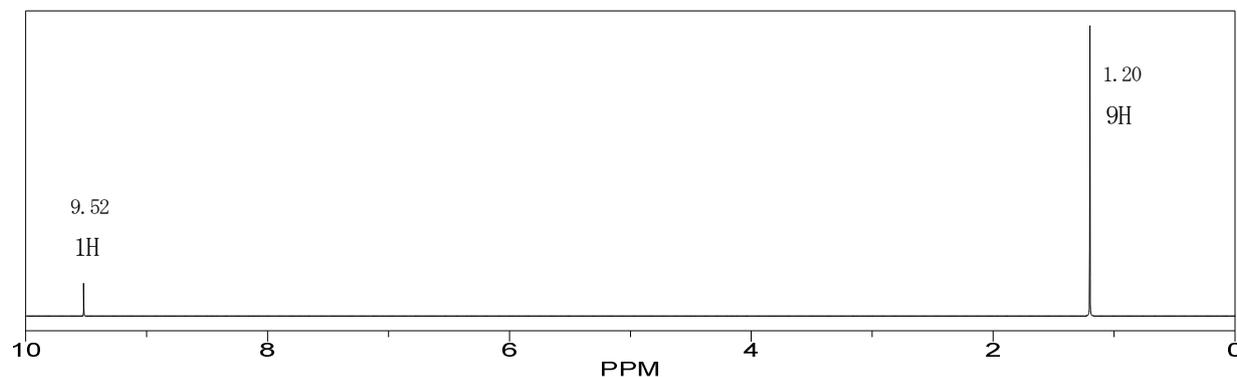


図2 A ¹H NMR スペクトル 2,2-ジメチルプロパナール

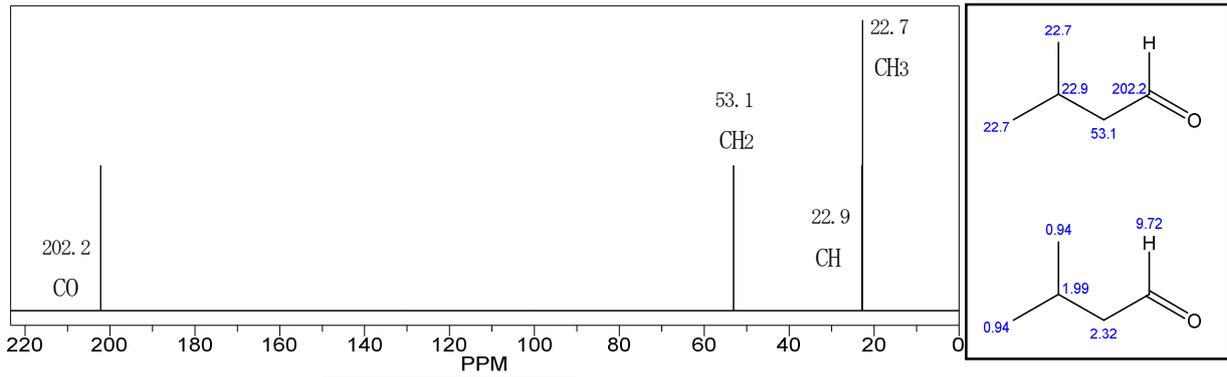


図3 B ¹³C NMR スペクトル 3-メチルブタナール

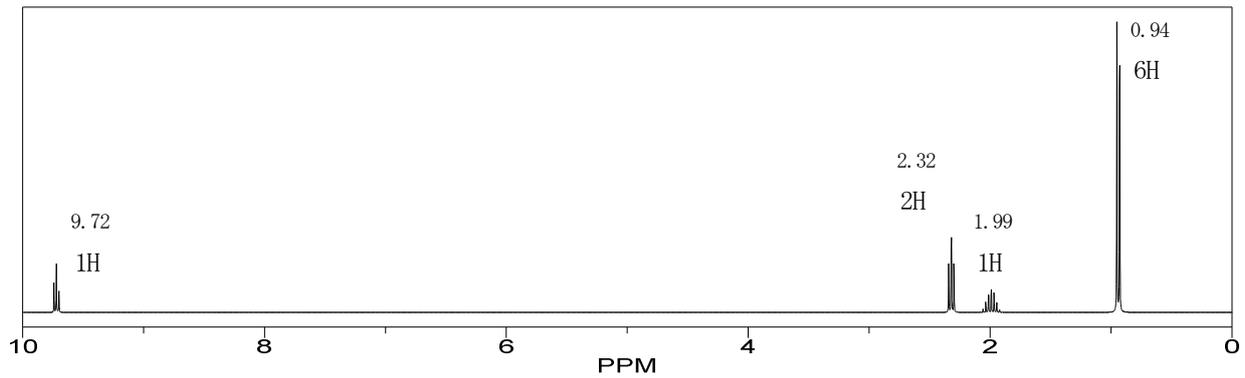


図4 B ¹H NMR スペクトル 3-メチルブタナール

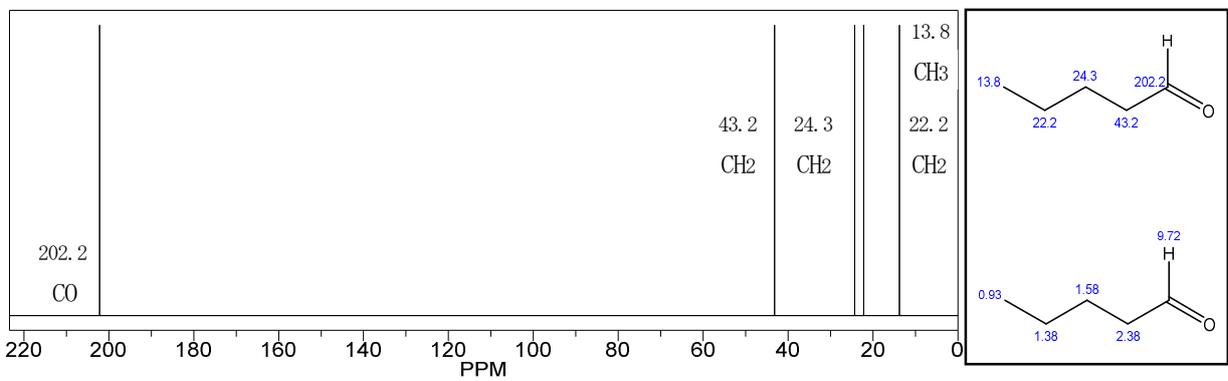


図5 C ¹³C NMR スペクトル ペンタナール

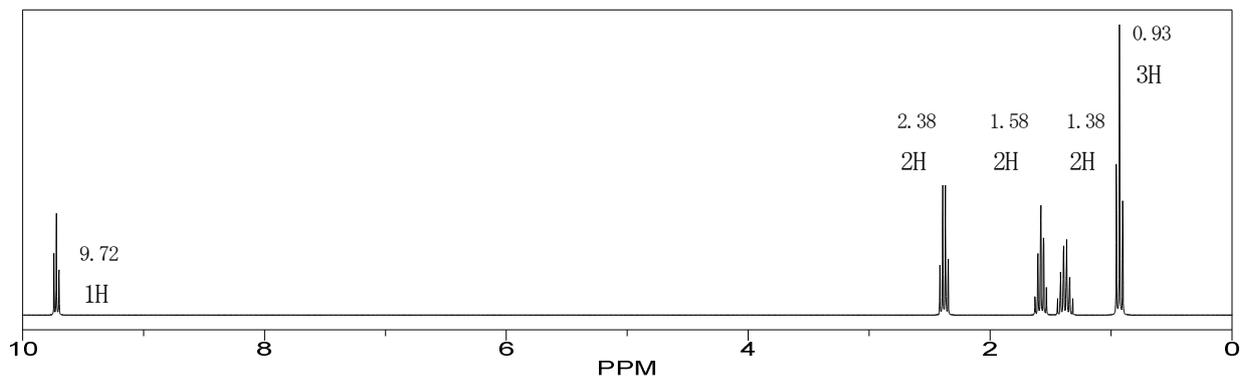


図6 C ¹H NMR スペクトル ペンタナール

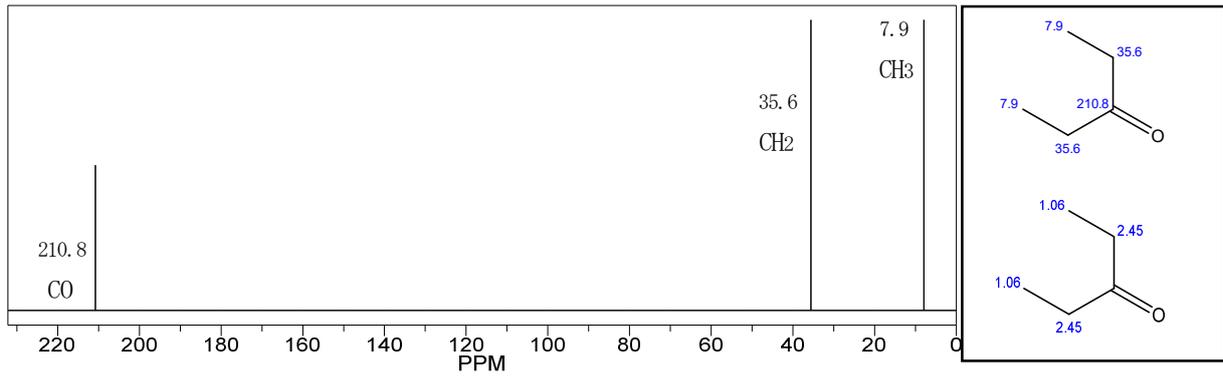


図7 D ^{13}C NMR スペクトル ペンタン-3-オン

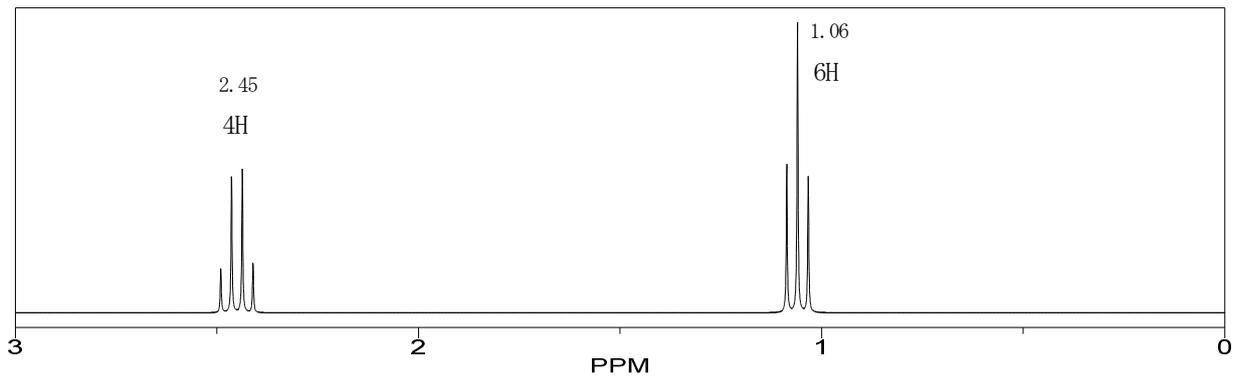


図8 D ^1H NMR スペクトル ペンタン-3-オン

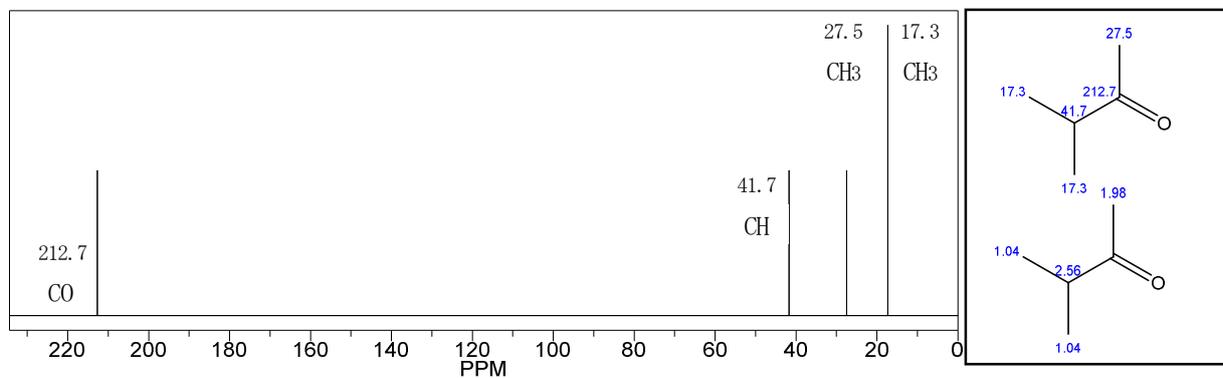


図9 E ^{13}C NMR スペクトル 3-メチルブタン-2-オン

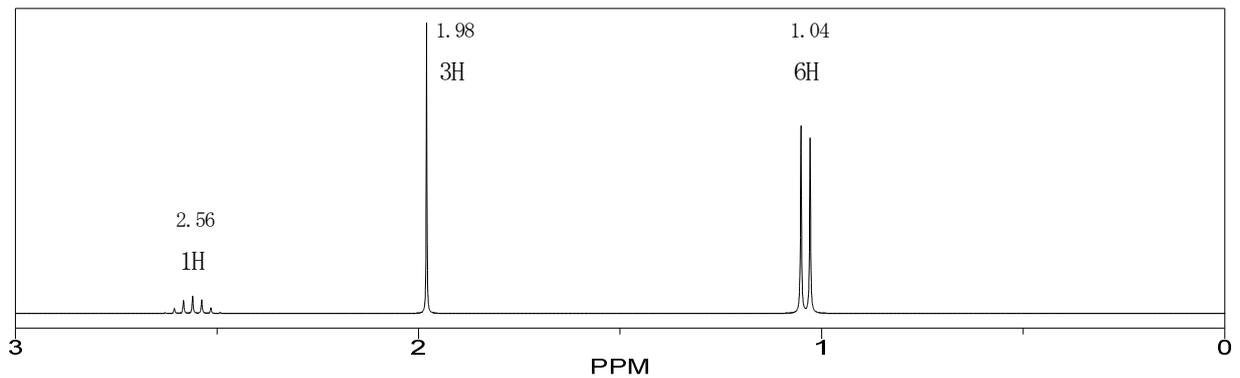


図10 E ^1H NMR スペクトル 3-メチルブタン-2-オン

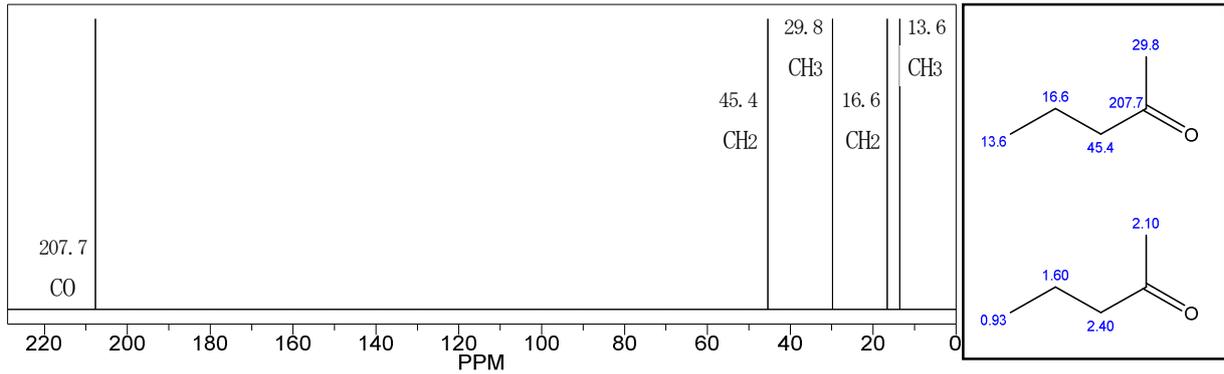


図 11 F ¹³C NMR スペクトル ペンタン-2-オン

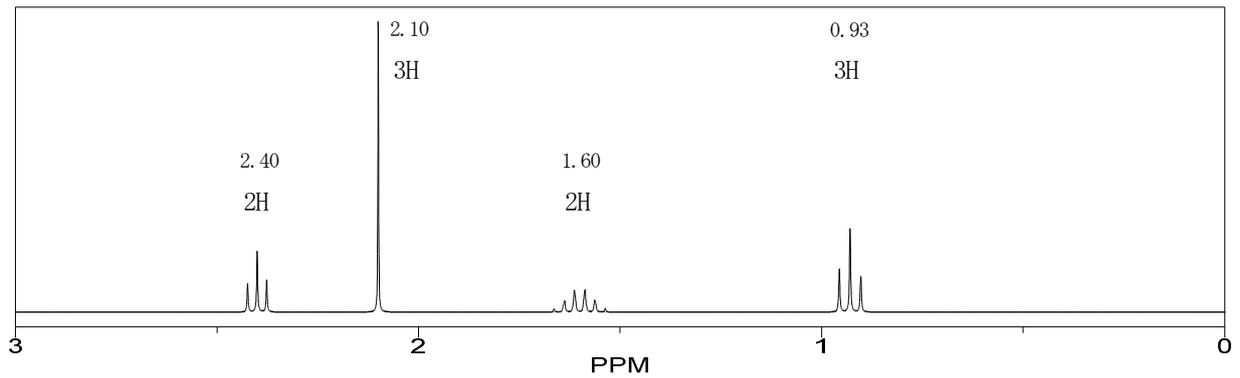


図 12 F ¹H NMR スペクトル ペンタン-2-オン

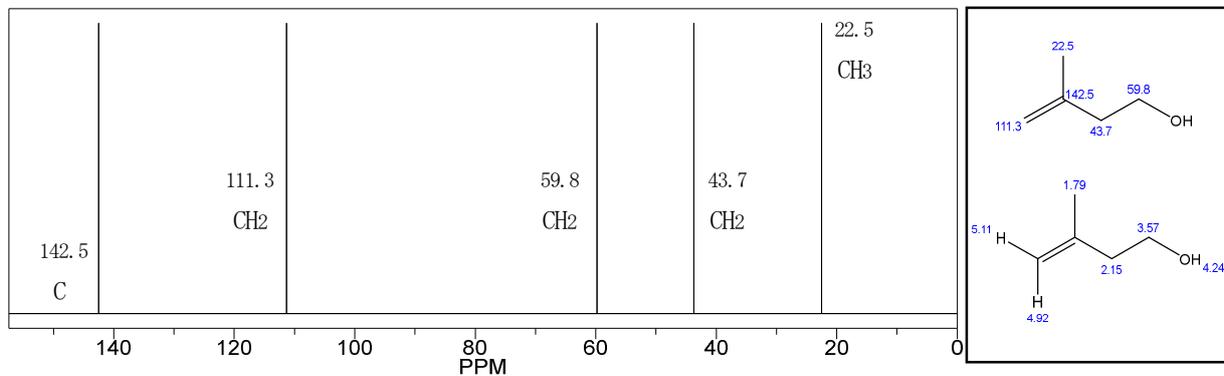


図 13 G ¹³C NMR スペクトル 3-メチルブタ-3-エン-1-オール

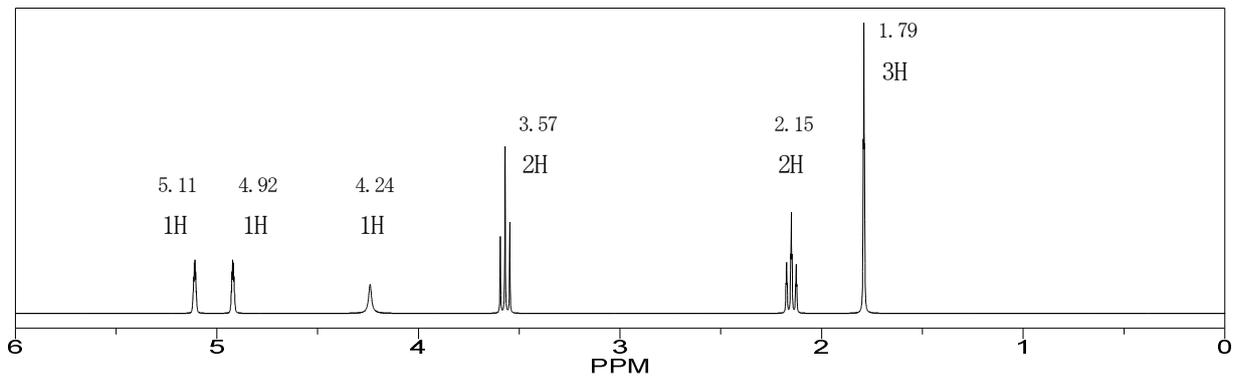


図 14 G ¹H NMR スペクトル 3-メチルブタ-3-エン-1-オール

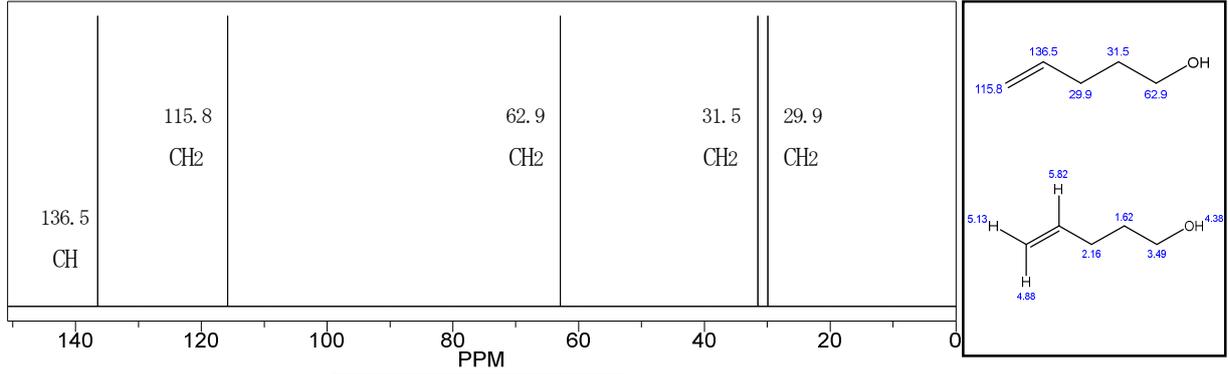


図 15 ^{13}C NMR スペクトル ペンタ-4-エン-1-オール

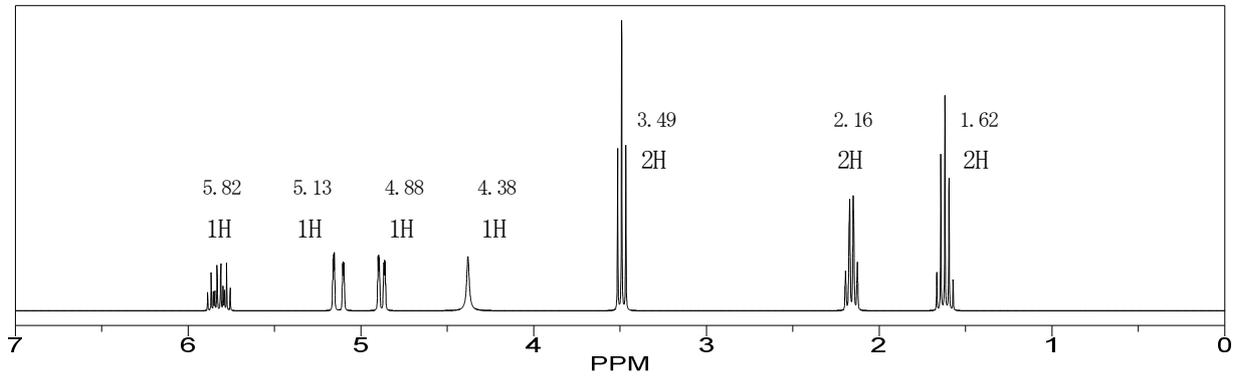


図 16 ^1H NMR スペクトル ペンタ-4-エン-1-オール

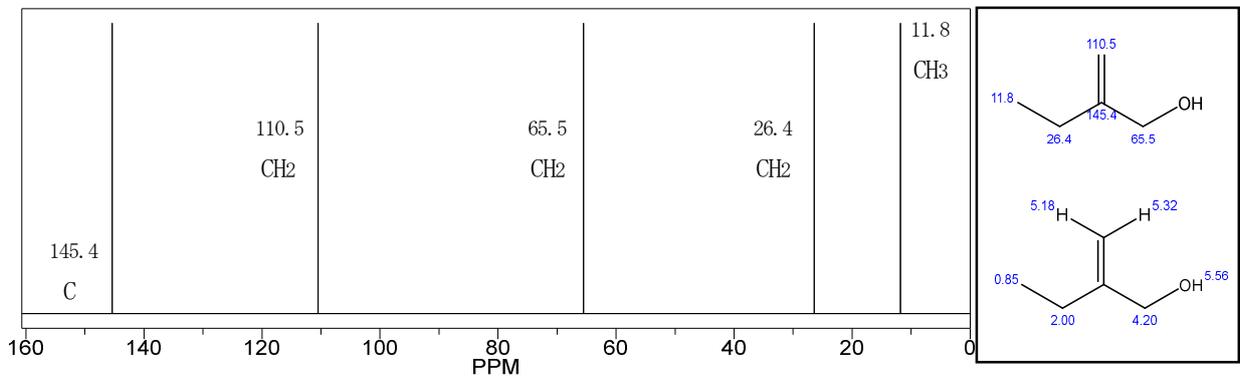


図 17 ^{13}C NMR スペクトル 2-エチルプロパ-2-エン-1-オール

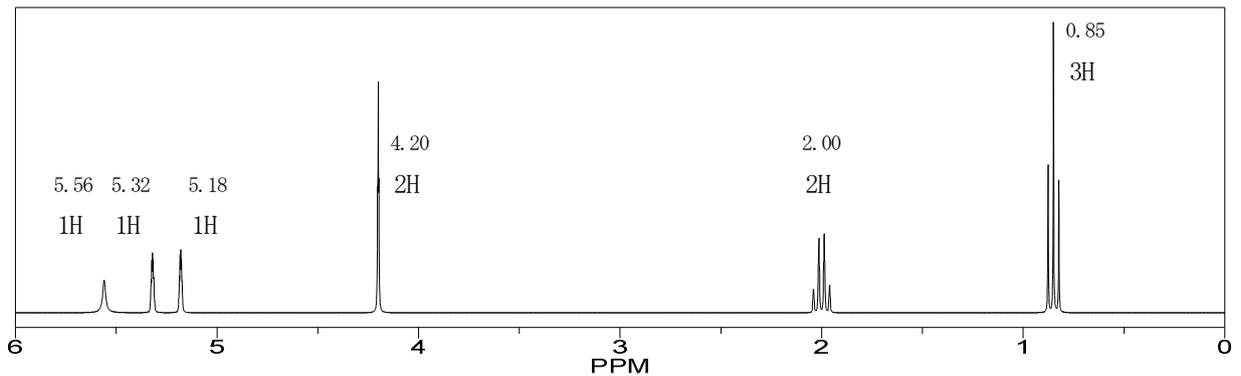


図 18 ^1H NMR スペクトル 2-エチルプロパ-2-エン-1-オール

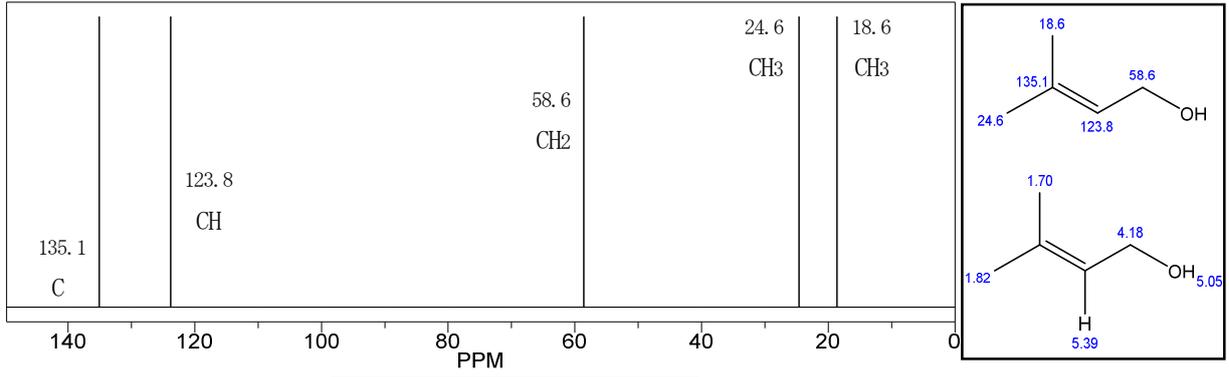


図 19 J ¹³C NMR スペクトル 3-メチルブタ-2-エン-1-オール

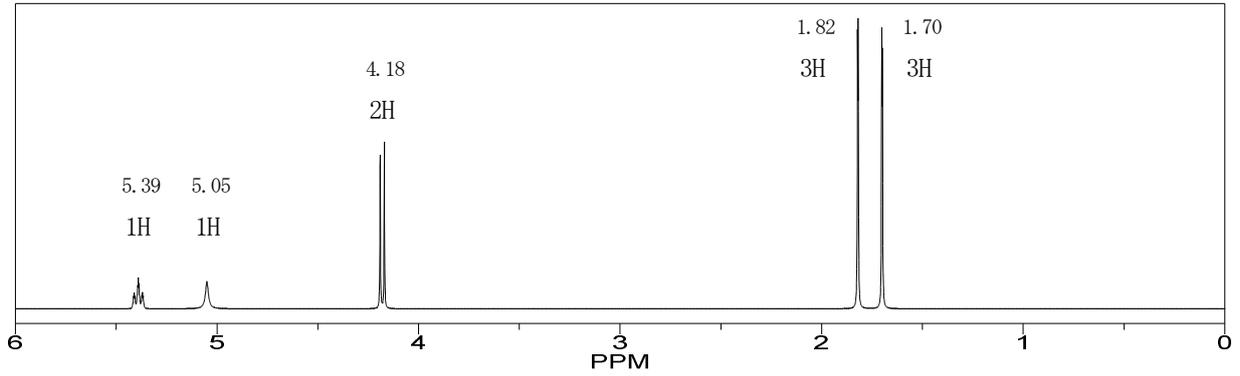


図 20 J ¹H NMR スペクトル 3-メチルブタ-2-エン-1-オール

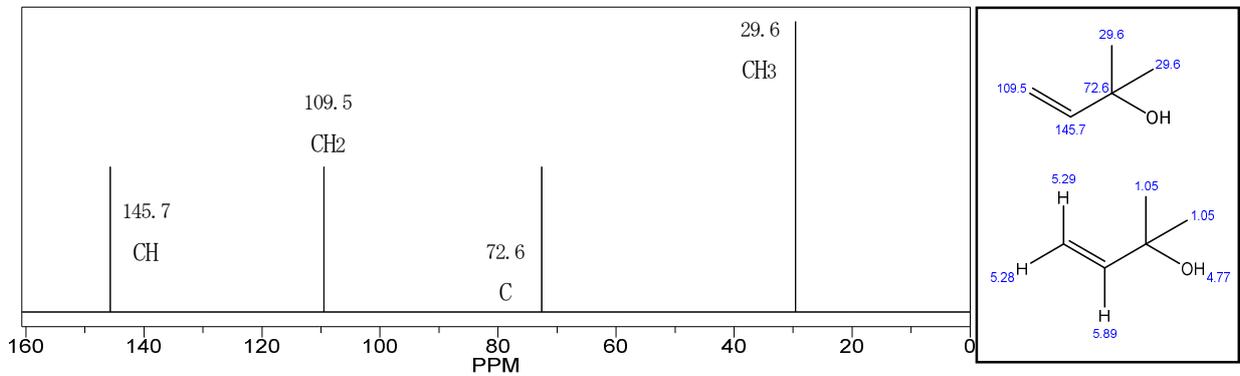


図 21 K ¹³C NMR スペクトル 2-メチルブタ-3-エン-2-オール

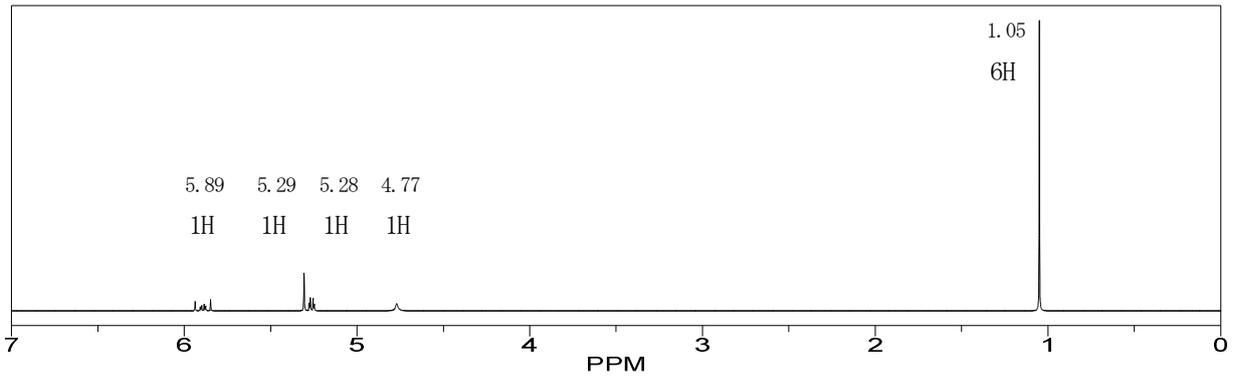


図 22 K ¹H NMR スペクトル 2-メチルブタ-3-エン-2-オール

⑬化合物Iにおいて、顕著な情報として、OHのHは1, CH₃は1, CH₂は3, CHは0で、カルボニル基以外のCは1である。

化合物Iの¹H NMR スペクトルにおいて、3種類のCH₂の水素の特徴的なシグナルが表れている。これらのシグナルは化合物Iの構造と一致する。

以上より、化合物Iは2-エチルプロパン-2-エン-1-オールとなる。

⑭化合物Jにおいて、顕著な情報として、OHのHは1, CH₃は2, CH₂は1, CHは1で、カルボニル基以外のCは1である。

化合物Jの¹H NMR スペクトルにおいて、化学的環境の異なる水素の特徴的なシグナルが表れている。¹H NMR スペクトルの各シグナルは化合物Jの構造と一致する。

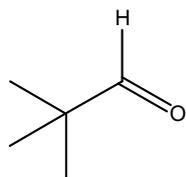
以上より、化合物Jは3-メチルブタ-2-エン-1-オールとなる。化合物Jはプレノールと呼ばれる。プレノールは、果物に含まれている天然の芳香をもつアルコールの一種である。

⑮化合物Kにおいて、顕著な情報として、OHのHは1, CH₃は1, CH₂は1, CHは1で、カルボニル基以外のCは1である。

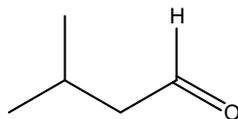
化合物Kの¹H NMR スペクトルにおいて、6Hのメチル基以外の水素は化学的環境が異なり、1Hとして特徴的なシグナルとなっている。¹H NMR スペクトルの各シグナルは化合物Kの構造に対応している。

以上より、化合物Kは2-メチルブタ-3-エン-2-オールとなる。

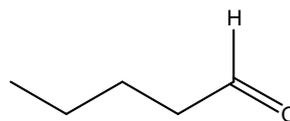
今回取り扱った有機化合物 11 種類の名称と構造式を以下に示す。



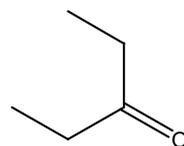
A 2,2-ジメチルプロパナール



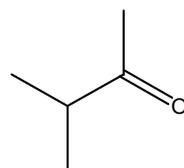
B 3-メチルブタナール



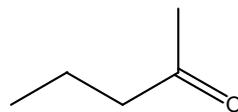
C ペンタナール



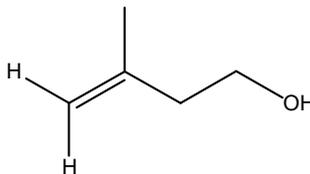
D ペンタン-3-オン



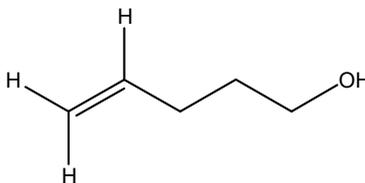
E 3-メチルブタン-2-オン



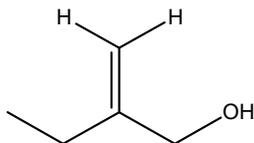
F ペンタン-2-オン



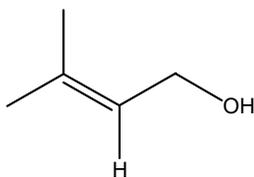
G 3-メチルブタ-3-エン-1-オール



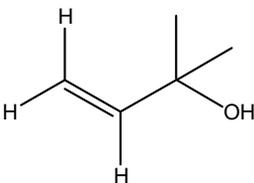
H ペンタ-4-エン-1-オール



I 2-エチルプロパ-2-エン-1-オール



J 3-メチルブタ-2-エン-1-オール



K 2-メチルブタ-3-エン-2-オール

4. 結言

今回の論文では、分子式が C₅H₁₀O で表される幾何及び光学異性体をもたない OH 基をもつアルケンとカルボニル化合物の演習問題及びその解法を示した。この演習問題を解き、その解説を理解することで、学生や生徒は核磁気共鳴スペクトルに関する基本的な知識の確認とスペクトルから得られる多くの情報の取得方法の確認が可能になる。

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) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: アルケンとベンゼン, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 115-125, 2025.
- 3) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: アルデヒドとケトン及びカルボン酸, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 127-138, 2025.
- 4) 各 NMR スペクトルは, PerkinElmer の ChemBioDraw を用いて作成した。