

# 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：フェノールと Ph 基をもつエーテルと炭素-炭素二重結合をもつエーテル

橋本 典史\*

## Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Phenol, Ethers with Ph Group, and Ethers with C-C double bond

Norifumi HASHIMOTO

### 概要

これまでに発表した核磁気共鳴スペクトルの基礎演習の論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコール、エーテル、アルケン及びカルボニル化合物の核磁気共鳴(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てきた。

NMR スペクトルデータに基づく一連の教育方法は、高等学校レベルでも十分理解できる内容であることも示した。

今回の論文では、フェノールと Ph 基をもつエーテルと炭素-炭素二重結合をもつエーテルを取り扱う。

この教育方法は、与えられた NMR の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十分役立つ内容である。

**Keywords** : 核磁気共鳴スペクトル, フェノール, Ph 基, エーテル, 炭素-炭素二重結合

### 1. 緒言

有機化合物の構造決定において、非破壊分析の核磁気共鳴(NMR) スペクトルのデータ解析方法を取り入れた教育方法の開発は極めて重要である。

今までに報告した核磁気共鳴スペクトルの論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコール、エーテル、アルケン及びカルボニル化合物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。<sup>1) - 4)</sup>

香川高専の教育研究報告の今回の号において、フェノールと Ph 基をもつエーテルと炭素-炭素二重結合

をもつエーテルを取り扱った。

今回の論文で取り扱う有機化合物は、フェノール、アニソール、エチルフェニルエーテル、フェニルプロピルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、ベンジルメチルエーテル、ベンジリエチルエーテル、1-メトキシ-1-フェニルエタン、1-メトキシ-2-フェニルエタン。<sup>13</sup>C NMR スペクトルと <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、ベンゼン環の各炭素原子と水素原子はスペクトル上に示している。

演習問題では、分子式が C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O で表され、骨格末端が CH<sub>2</sub> であり、CH<sub>2</sub>=C-O-の構造ではないエーテルの各異性体の判別を取り上げた。

\* 香川高等専門学校 一般教育科

## 2. $^{13}\text{C}$ NMR 及び $^1\text{H}$ NMR の重要な化学シフト

表1  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの化学シフト

$^{13}\text{C}$ 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  $^{13}\text{C}$  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 付近に発現する。

また、ベンゼンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの化学シフトは、表1から判断すると、シグナルは 120~150ppm 付近に現れる。

以前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 付近である。

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。

この論文においても、ベンゼン環は、Ph 基の状態であり、一置換体であることに限定し、炭素原子の状態をスペクトル上に記載している。

演習問題で取り扱った、分子式が  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  で表され、骨格末端が  $\text{CH}_2=\text{C}-$  であり、 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-$  の構造ではないエーテルを選んだ理由は、炭素-炭素二重結合の炭素に結合する酸素を出発原料とする化合物は、通常存在しないためである。

表2  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの化学シフト

$^1\text{H}$ の種類	化学シフト/ppm
	0.9~2
$\text{RCH}_3$	~0.9
$\text{R}_2\text{CH}_2$	~1.3
$\text{R}_3\text{CH}$	~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
$\text{RO}-\text{H}$	1~5
$\text{R}-\text{N}-\text{H}$	1~5

アルケンの  $^1\text{H}$  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 付近に現れる。

また、ベンゼンの  $^1\text{H}$  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 付近に発現する。この論文においても、ベンゼン環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。

加えて、以前の論文で述べたように、幾何異性体を取り扱わない理由は、通常の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの解析で幾何異性体の厳密な区別は、困難を伴うためである。

### 3. フェノールとPh基をもつエーテルの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。

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、フェノールの $^{13}\text{C}$  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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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付近に炭素シグナルが発現している。

フェノールの化学的環境が異なる炭素の4種類を見出すことができる。

②図2には、フェノールの $^1\text{H}$  NMRスペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

一方、OHの水素は、かなり低磁場に見出される。

③図3には、アニソールの $^{13}\text{C}$  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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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付近に炭素シグナルが発現している。

アニソールには、化学的環境が異なる炭素の5種類を見出すことができる。

④図4には、アニソールの $^1\text{H}$  NMRスペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。この論文では、7ppm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、エチルフェニルエーテルの $^{13}\text{C}$  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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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付近に炭素のシグナルが発現している。

エチルフェニルエーテルには、化学的環境が異なる6種類の炭素を確認できる。

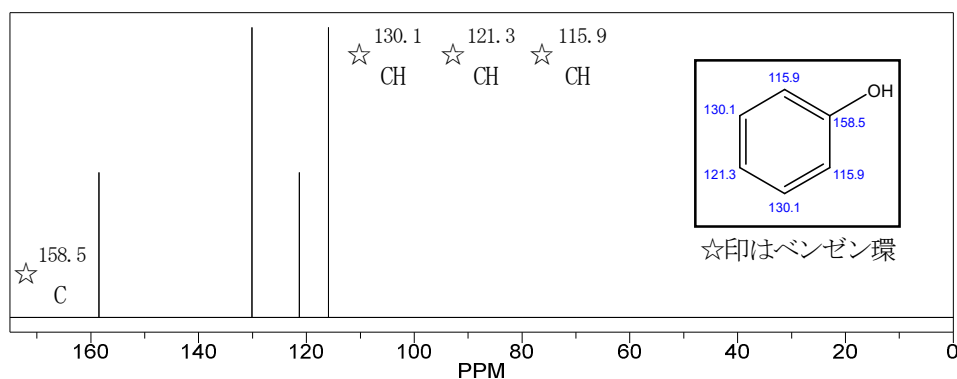


図1 フェノールの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

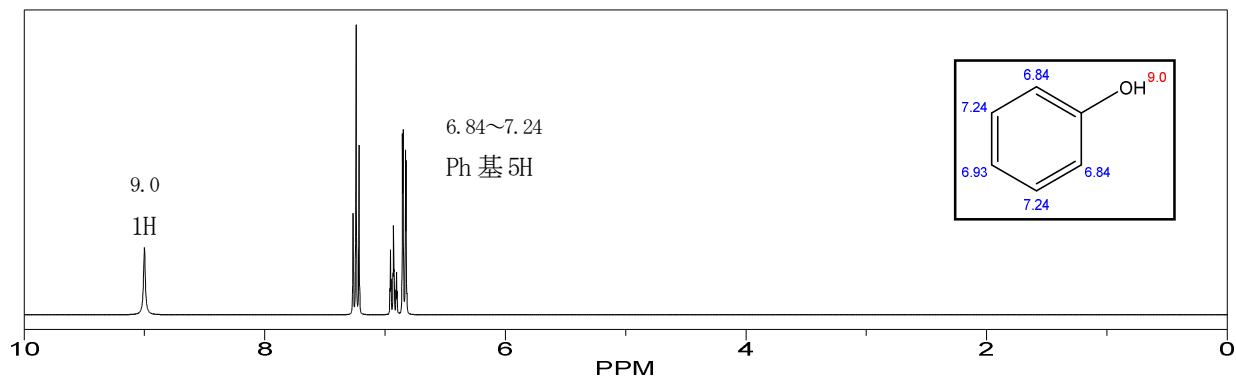


図2 フェノールの $^1\text{H}$  NMRスペクトル

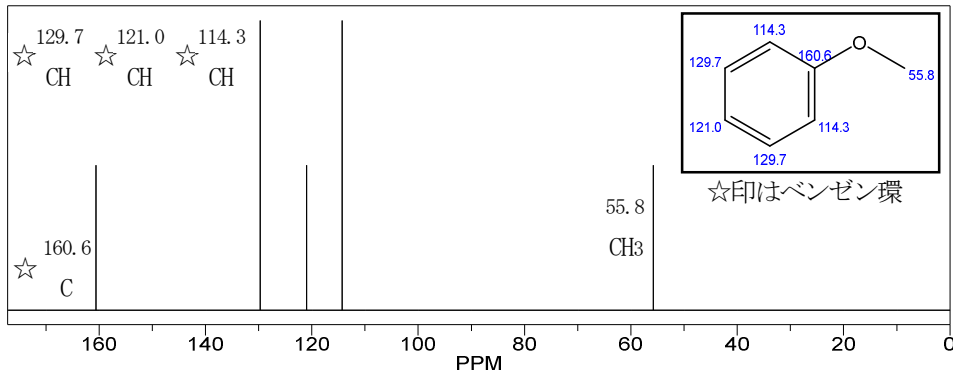


図3 アニソールの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

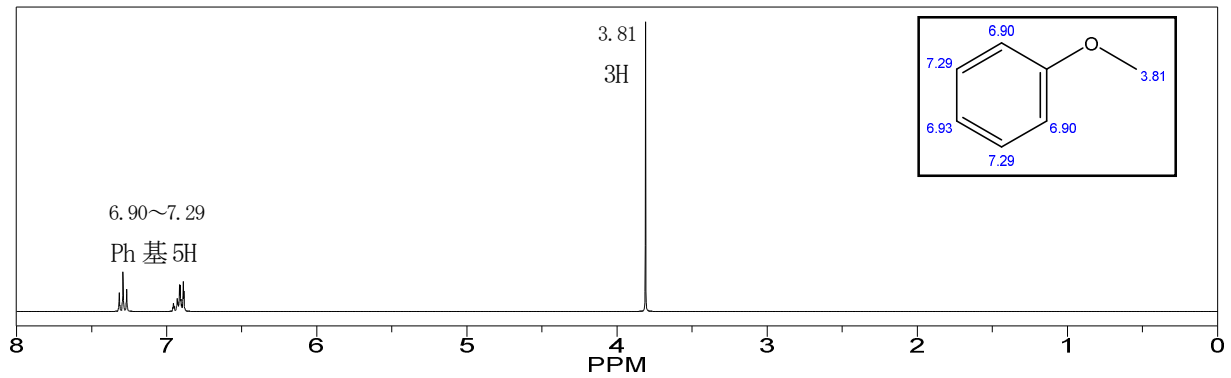


図4 アニソールの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

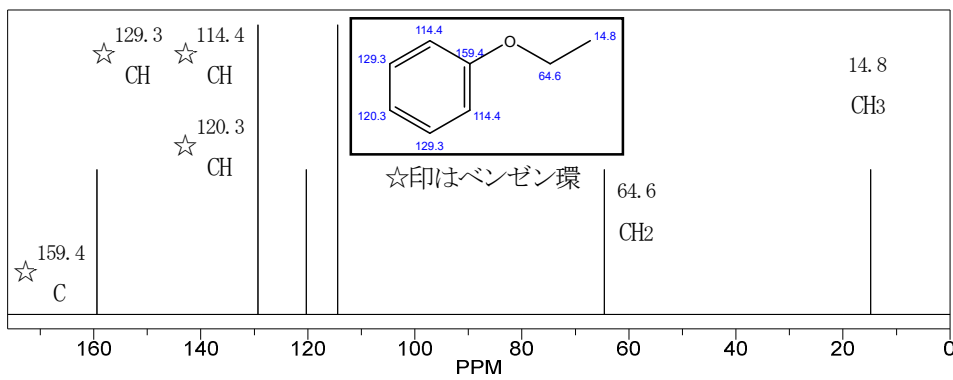


図5 エチルフェニルエーテルの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

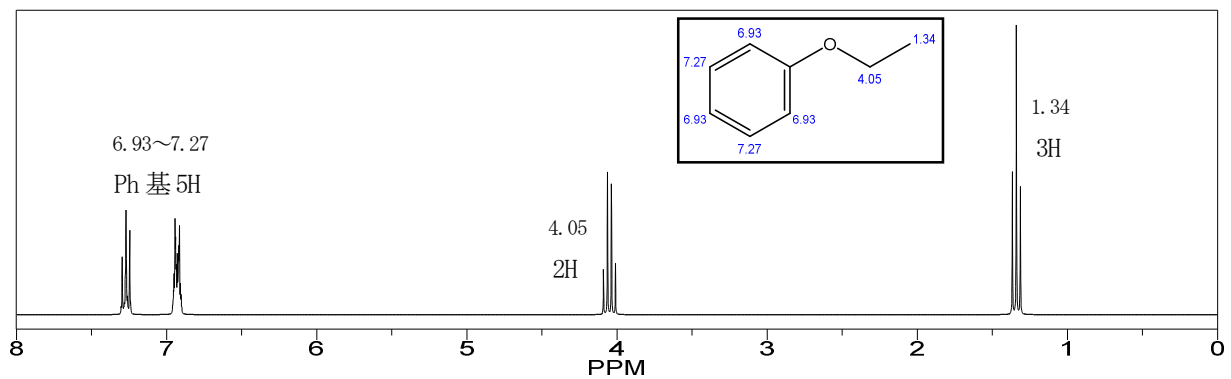


図6 エチルフェニルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

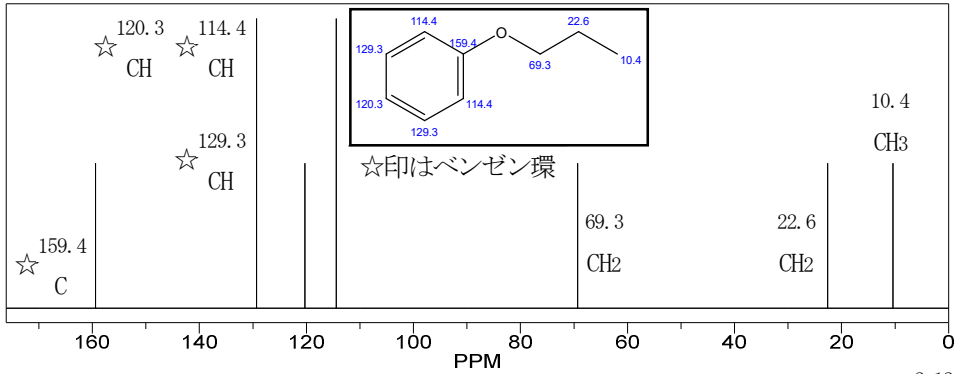


図7 フェニルプロピルエーテルの $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

2.12  
3H

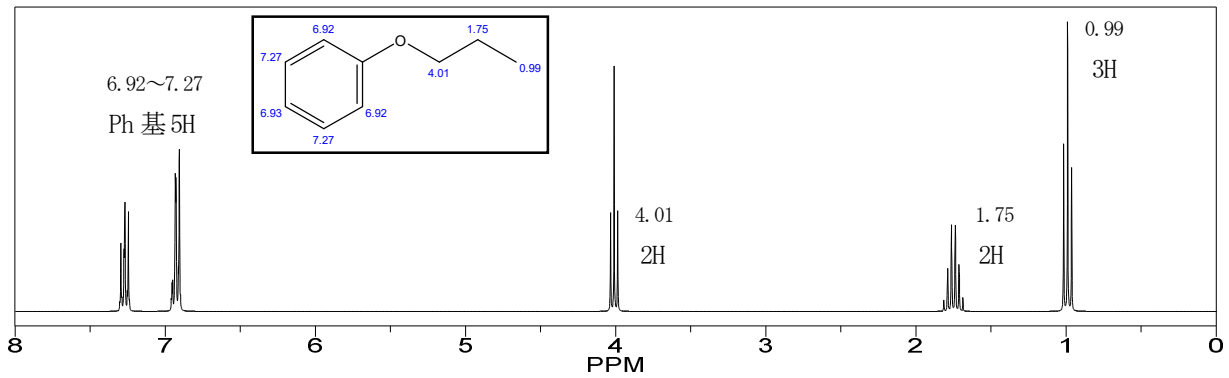


図8 フェニルプロピルエーテルの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

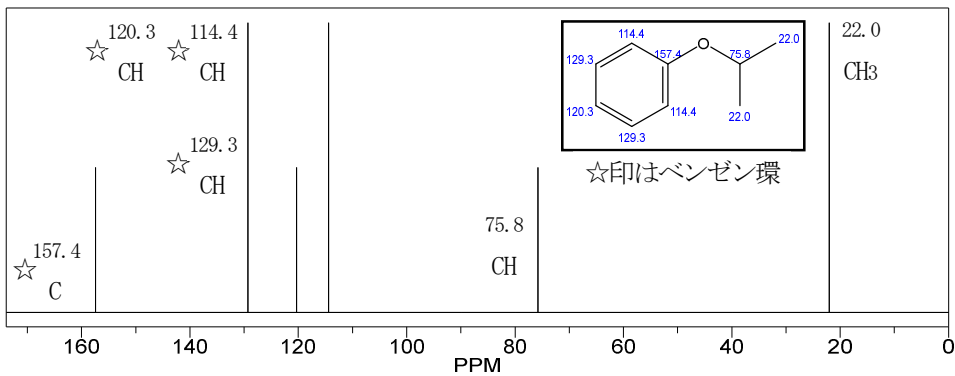


図9 イソプロピルフェニルエーテルの $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

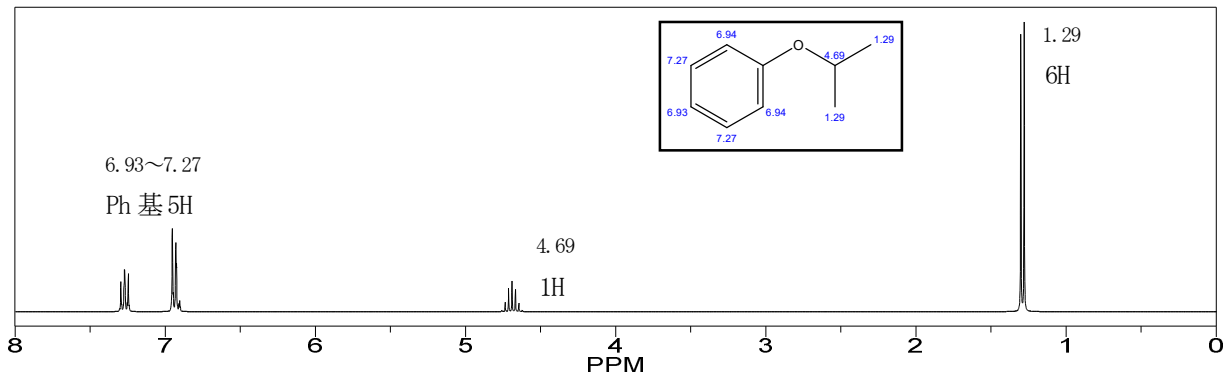


図10 イソプロピルフェニルエーテルの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

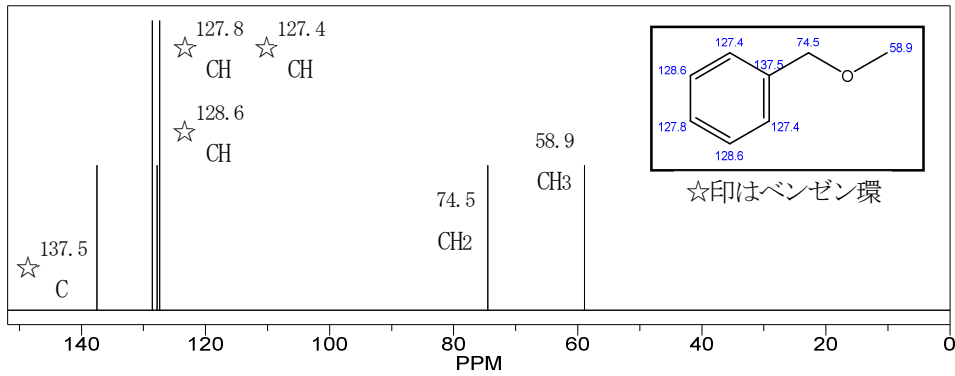


図 11 ベンジルメチルエーテルの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

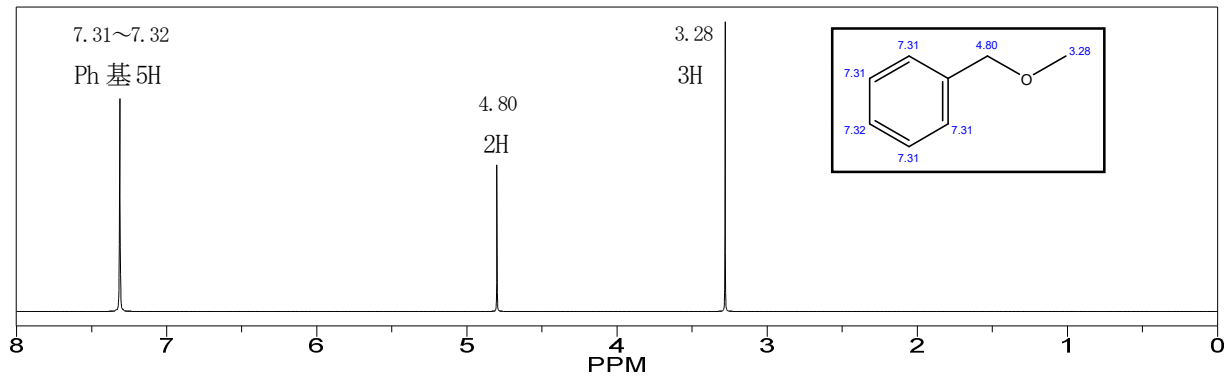


図 12 ベンジルメチルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

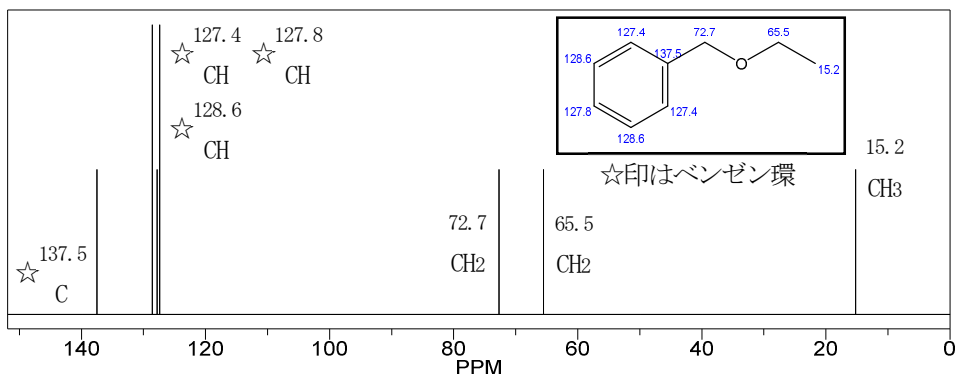


図 13 ベンジルエチルエーテルの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

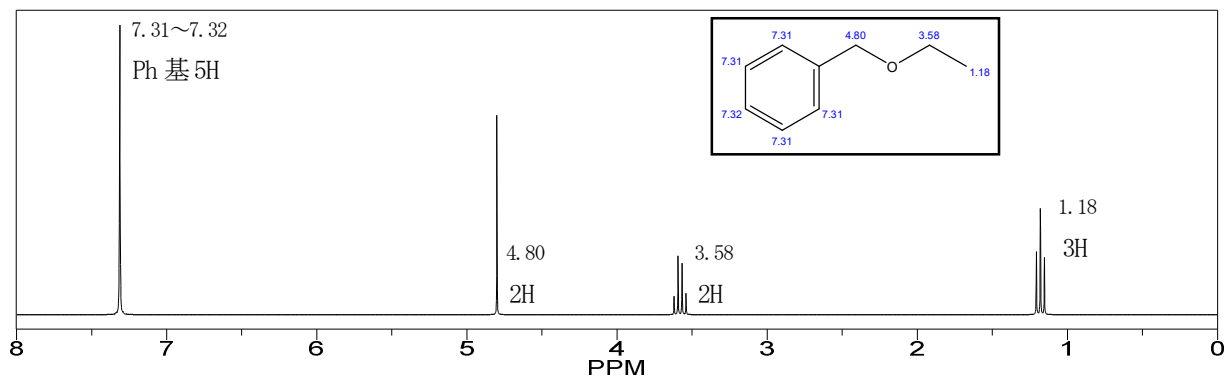


図 14 ベンジルエチルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

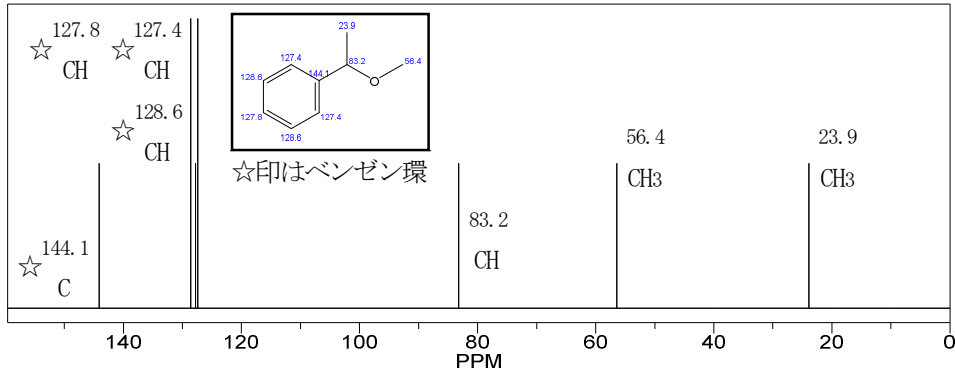


図15 1-メトキシ-1-フェニルエタンの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

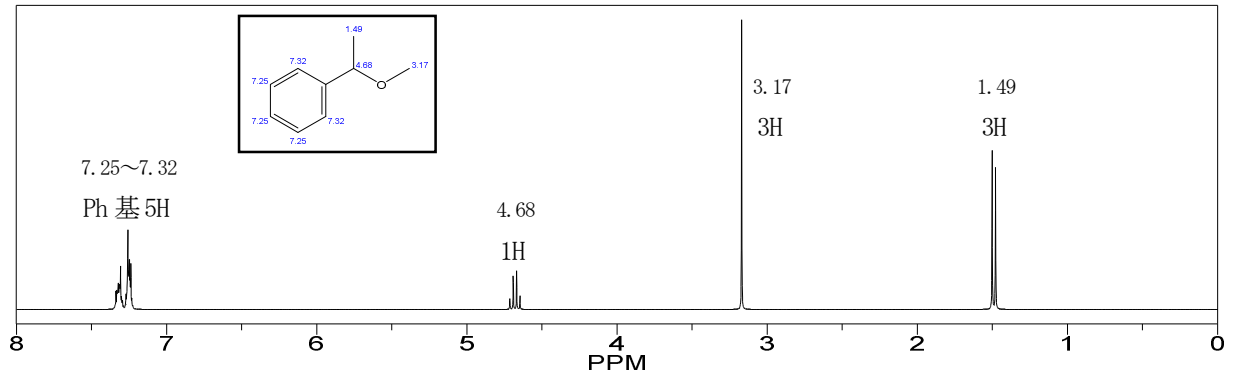


図16 1-メトキシ-1-フェニルエタンの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

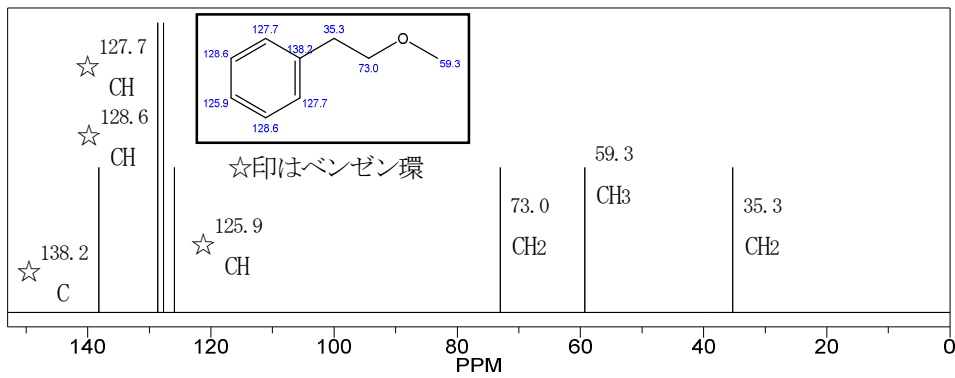


図17 1-メトキシ-2-フェニルエタンの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

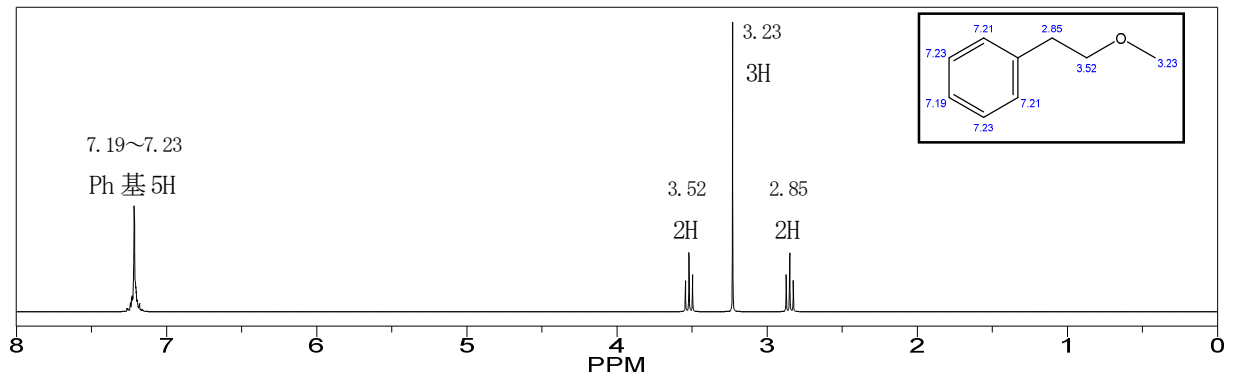


図18 1-メトキシ-2-フェニルエタンの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

⑥図6には、エチルフェニルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

エチル基の分裂パターンが明確に現れている。

⑦図7には、フェニルプロピルエーテルの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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付近に炭素のシグナルが発現している。

フェニルプロピルエーテルには、化学的環境が異なる7種類の炭素を確認できる。

⑧図8には、フェニルプロピルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

プロピル基の分裂パターンが明確に現れている。

⑨図9には、イソプロピルフェニルエーテルの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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付近に炭素のシグナルが発現している。

イソプロピルフェニルエーテルには、化学的環境が異なる6種類の炭素を確認できる。

⑩図10には、イソプロピルフェニルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

イソプロピル基の分裂パターンが明確に現れている。

⑪図11には、ベンジルメチルエーテルの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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発現している。

ベンジルメチルエーテルには、化学的環境が異なる6種類の炭素を確認できる。

⑫図12には、ベンジルメチルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

メチレン部位とメチル基の水素は、それぞれ、シングレットで現れている。

⑬図13には、ベンジルエチルエーテルの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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発現している。

ベンジルエチルエーテルには、化学的環境が異なる7種類の炭素を確認できる。

⑭図14には、ベンジルエチルエーテルの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

エチル基の分裂パターンが明確に現れている。

⑮図15には、1-メトキシ-1-フェニルエタンの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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発現している。

1-メトキシ-1-フェニルエタンには、化学的環境が異なる7種類の炭素を確認できる。

⑯図16には、1-メトキシ-1-フェニルエタンの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

CH<sub>3</sub>CHの分裂パターンが明確に現れている。

⑰図17には、1-メトキシ-2-フェニルエタンの<sup>13</sup>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。Ph基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。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発現している。

1-メトキシ-2-フェニルエタンには、化学的環境が異なる7種類の炭素を確認できる。

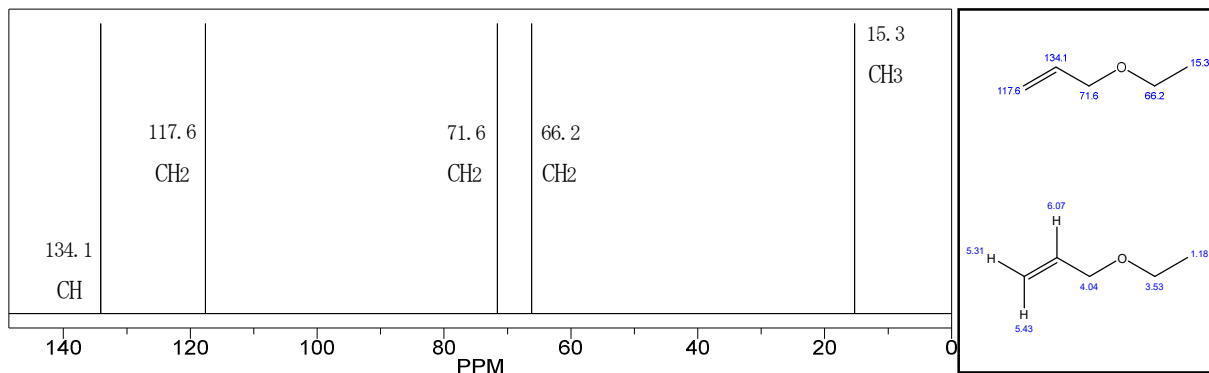


図 19 A  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル 3-エトキシプロパ-1-エン

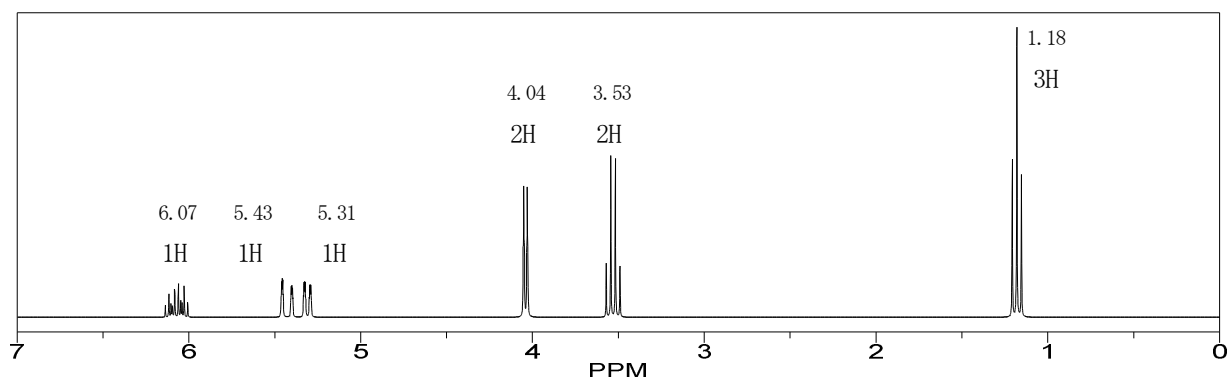


図 20 A  $^1\text{H}$  NMR スペクトル 3-エトキシプロパ-1-エン

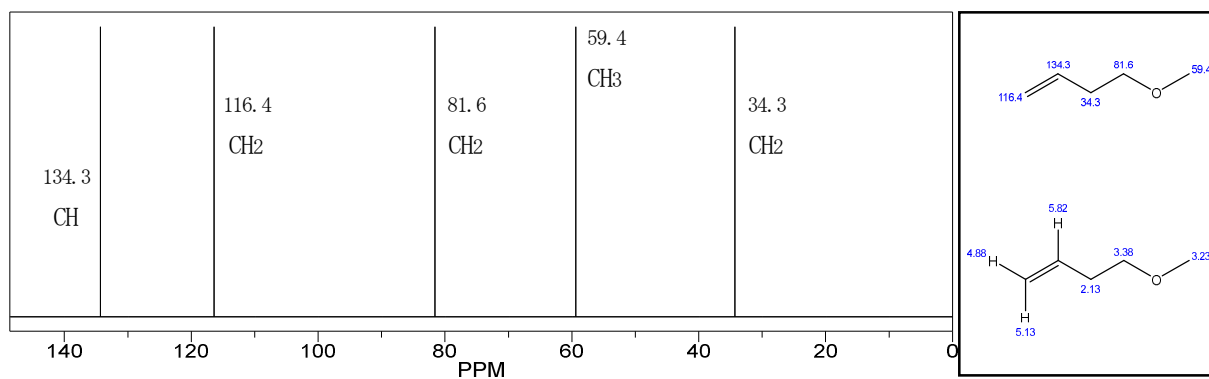


図 21 B  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル 4-メトキシブタ-1-エン

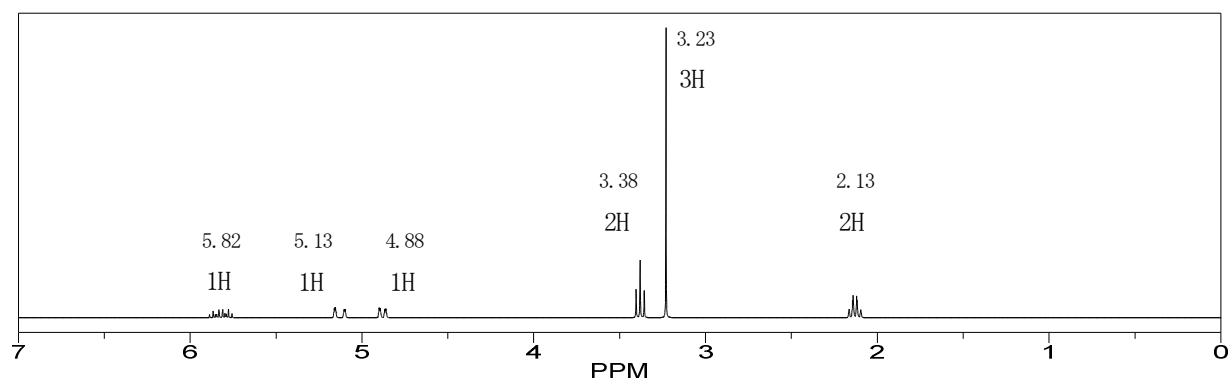


図 22 B  $^1\text{H}$  NMR スペクトル 4-メトキシブタ-1-エン

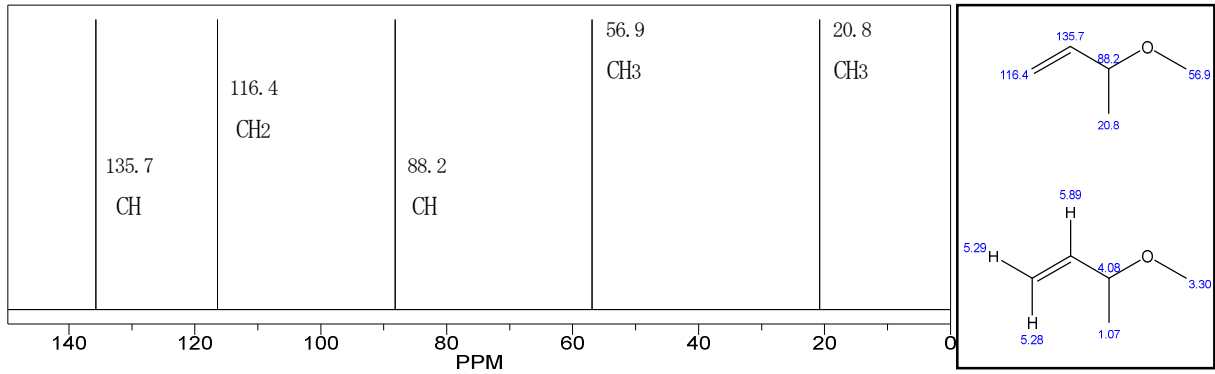


図 23 C  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル 3-メトキシブタ-1-エン

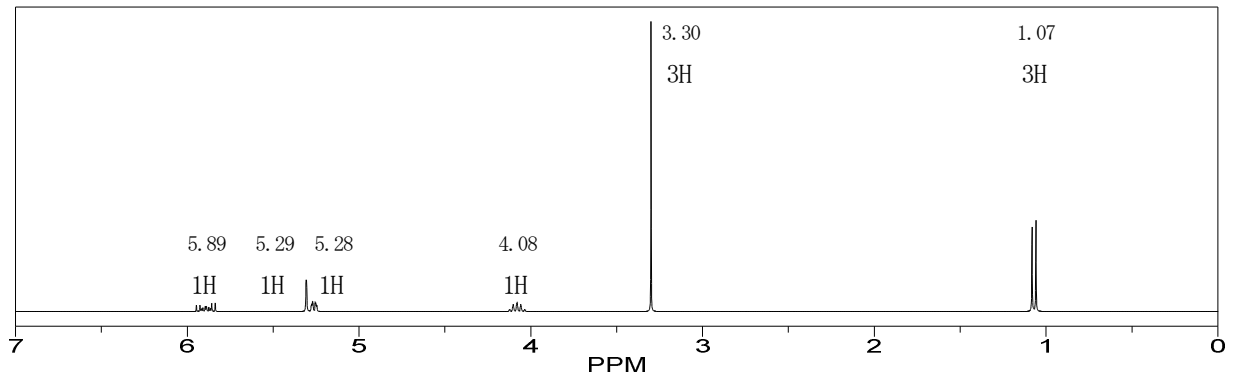


図 24 C  $^1\text{H}$  NMR スペクトル 3-メトキシブタ-1-エン

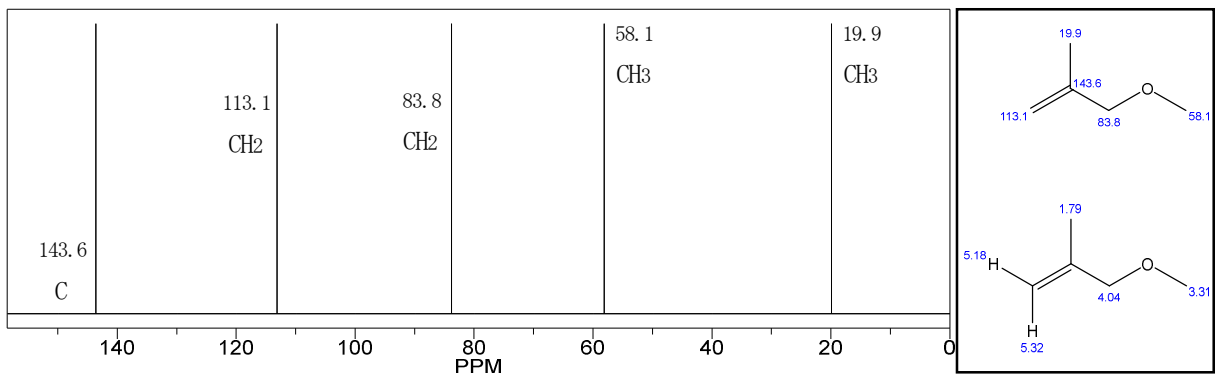


図 25 D  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル 3-メトキシ-2-メチルプロパ-1-エン

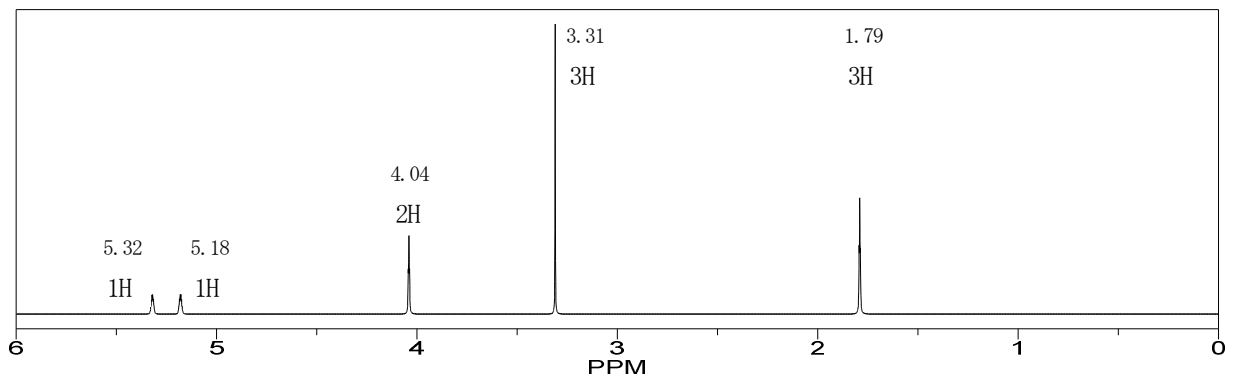


図 26 D  $^1\text{H}$  NMR スペクトル 3-メトキシ-2-メチルプロパ-1-エン

⑱図18には、1-メトキシ-2-フェニルエタンの<sup>1</sup>H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。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にベンゼン環の水素のシグナルが発現している。

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>の分裂パターンが明確に現れている。

#### 4. 演習：分子式はC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O、骨格末端がCH<sub>2</sub>であり、CH<sub>2</sub>=C-O-の構造ではないエーテルの各異性体の特定

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。

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Oの分子式で表され、骨格末端がCH<sub>2</sub>であり、CH<sub>2</sub>=C-O-の構造ではないエーテルは4種類ある。

3-エトキシプロパン-1-エン、4-メトキシブタン-1-エン、3-メトキシブタン-1-エン、3-メトキシ-2-メチルプロパン-1-エン。表3にNMRスペクトルの結果をまとめた。

②<sup>13</sup>C NMRスペクトルにおいて、末端CH<sub>2</sub>ではないCH<sub>2</sub>をもたないエーテルは、Cの3-メトキシブタン-1-エンである。Cには光学異性体が存在するが、今回の問題では各鏡像体の判別は行わない。

また、CHが存在しないエーテルは、Dの3-メトキシ-2-メチルプロパン-1-エンである。

③<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおいて、OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>の構造をもつエーテルが、Aの3-エトキシプロパン-1-エンである。

OCH<sub>3</sub>の構造をもつエーテルが、Bの4-メトキシブタン-1-エンである。

#### 5. 結言

今までに発表した論文と同様に、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、未知の有機化合物の構造を決定する手順を習得できる。

今後は、ベンゼン環の二置換体であるサリチル酸とその2種類の誘導体やクレゾール及びアニリンの合成に関連する化合物等の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) 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) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: 分子式C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Oの異性体の特定, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 139-149, 2025.
- 5) 各NMRスペクトルは, PerkinElmerのChemBioDrawを用いて作成した。

表3 分子式はC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O、骨格末端がCH<sub>2</sub>であり、CH<sub>2</sub>=C-O-の構造ではないエーテルの各異性体

化合物	末端CH <sub>2</sub> のCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	末端CH <sub>2</sub> ではないCH <sub>2</sub>	CH	C	化合物の名称
A	1	1	2	1	0	3-エトキシプロパン-1-エン
B	1	1	2	1	0	4-メトキシブタン-1-エン
C	1	2	0	2	0	3-メトキシブタン-1-エン
D	1	2	1	0	1	3-メトキシ-2-メチルプロパン-1-エン