

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：クロロアルケン

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Chlorinated Alkenes

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、一つの塩素原子を含むアルケンのクロロアルケンを取り扱う。ただし、演習問題において、不斉炭素原子を含む光学活性物質と幾何異性体は取り扱わない。

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 : 高等学校の化学, 核磁気共鳴スペクトル, クロロアルケン

1. 緒言

有機化合物の構造解析において、単純な炭素骨格から形成された有機化合物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルデータから得られる基本情報を理解することは重要であると考えている。

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^{1) - 4)}。

香川高専の教育研究報告の今回の号では、一つの塩素原子を含む不飽和炭化水素のクロロアルケンを取り扱う。

演習問題では、分子式が C_6H_9Cl で表され、骨格末端が、 $CH_2=C$ の構造を含み、不斉炭素原子をもたない物質を取り扱う。

核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおいて、不斉炭素原子をもつ光学活性物質の各鏡像体を判別することは、一般的にはできない。加えて、幾何異性体の判別も容易な方法で決定できない。このことから、今回の論文においても演習問題では取り扱っていない。

水酸化ナトリウムの工業的製法の過程で、副産物として得られる物質が塩素である。塩素を含む有機化合物は、私たちの豊かな生活には、欠かすことが出来ない物質である。水道管のポリ塩化ビニルや包装材のポリ塩化ビニリデンが、典型的な例として挙げられる。

* 香川高等専門学校 一般教育科

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

表1において、アルケンを構成する2つの炭素の ^{13}C NMR スペクトルのシグナルは100~140ppmに発現する。一方、アルカンを構成する2つの炭素の ^{13}C NMR スペクトルのシグナルは5~45ppmであり、顕著な違いが発現する。

一般に、電気陰性度が大きい塩素が結合することで、 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、塩素が結合していない場合よりも化学シフトは低磁場側にシフトする。

今までの論文において述べてきたように、 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトから、幾何異性体を判別することはできない。幾何異性体が存在しないように、この論文では、骨格末端が、 $\text{CH}_2=\text{C}$ の構造をもつ物質を取り扱った。

加えて、今回の有機化合物では、不斉炭素原子が存在するアルケンの確率が上がるが、通常のNMRスペクトルから、光学異性体のどちらかを判別することは不可能である。このため、この論文においても、光学異性体を扱うことは極力避けている。

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

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。

一般的に、電気陰性度が大きい塩素が結合することで、 ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、塩素が結合していない場合よりも、化学シフトは低磁場側にシフトする。

^1H NMR スペクトルの化学シフトから、幾何異性体の判別は困難を伴うため、今回の論文でも幾何異性体の問題は取り扱っていない。このため、この論文では、骨格末端が、 $\text{CH}_2=\text{C}$ の構造をもつ物質を取り扱った。

3. 幾何異性体をもたないクロロアルケンの 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、クロロエテンの ^{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。

クロロエテンにおいて、化学的環境が異なる炭素が2種類現れている。

②図2には、クロロエテンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

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付近に水素のシグナルが発現している。クロロエテンの3つのHは、化学的に非等価であることが顕著に現れている。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。

③図3には、3-クロロプロパ-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。

3-クロロプロパ-1-エ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、3-クロロプロパ-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種類が付記されている。

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。3-クロロプロパ-1-エンのHは、4種類の化学的に非等価なグループに分類される。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、2-クロロプロパ-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存在する。

2-クロロプロパ-1-エンには、化学的環境が異なる炭素は3種類存在する。

⑥図6には、2-クロロプロパ-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種類が付記されている。

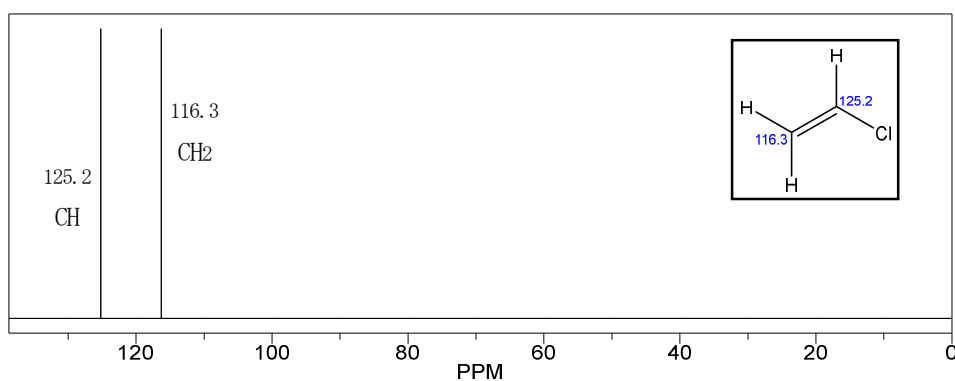


図1 クロロエテンの ^{13}C NMR スペクトル

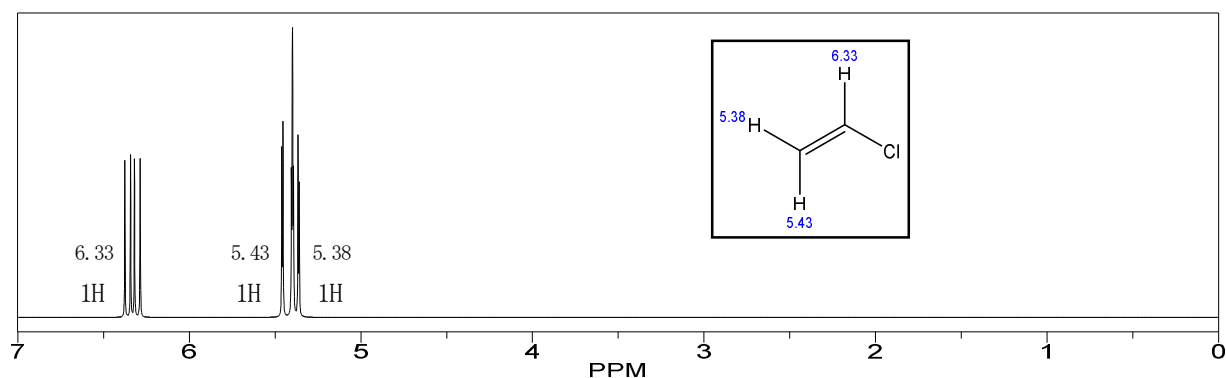


図2 クロロエテンの ^1H NMR スペクトル

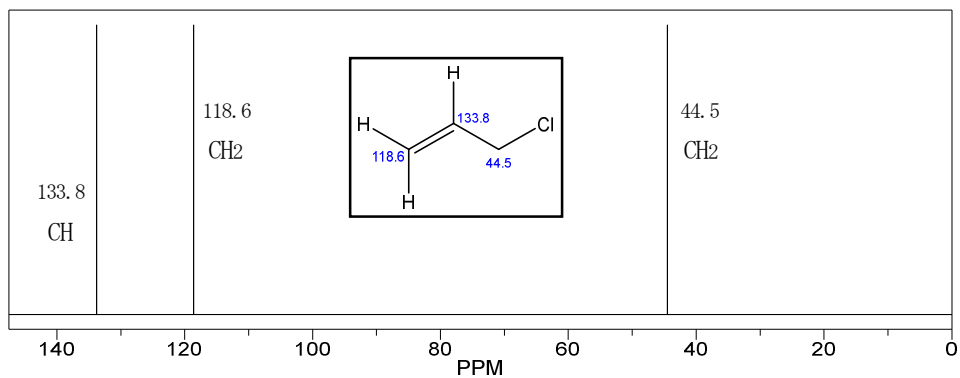


図3 3-クロロプロパ-1-エンの¹³C NMR スペクトル

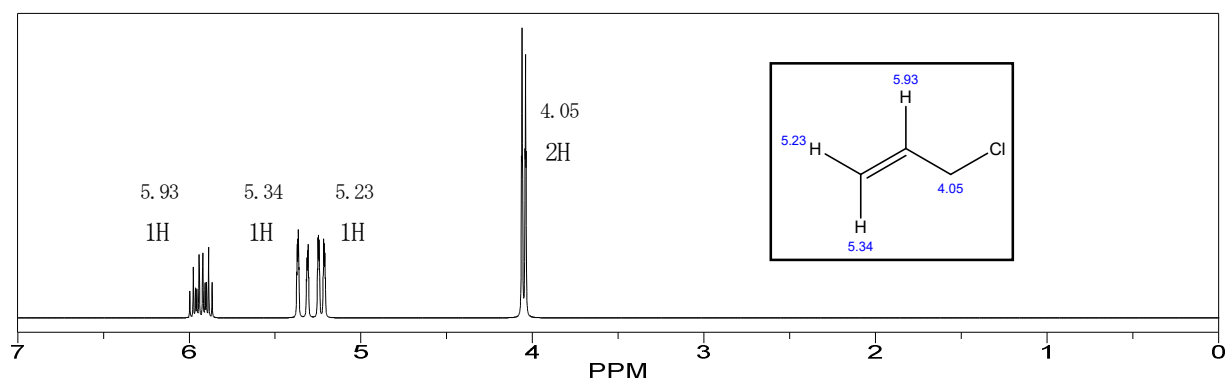


図4 3-クロロプロパ-1-エンの¹H NMR スペクトル

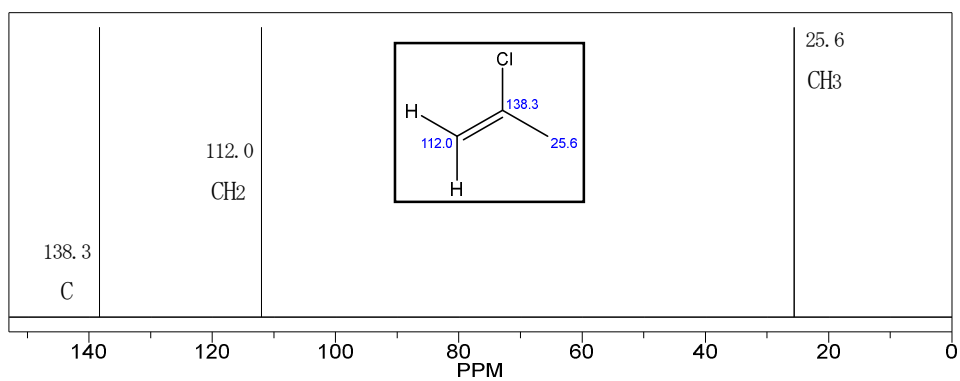


図5 2-クロロプロパ-1-エンの¹³C NMR スペクトル

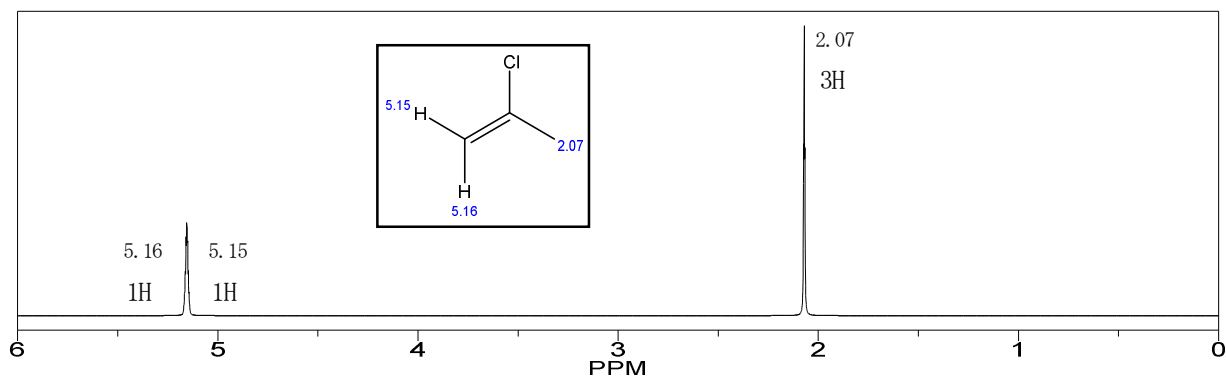


図6 2-クロロプロパ-1-エンの¹H NMR スペクトル

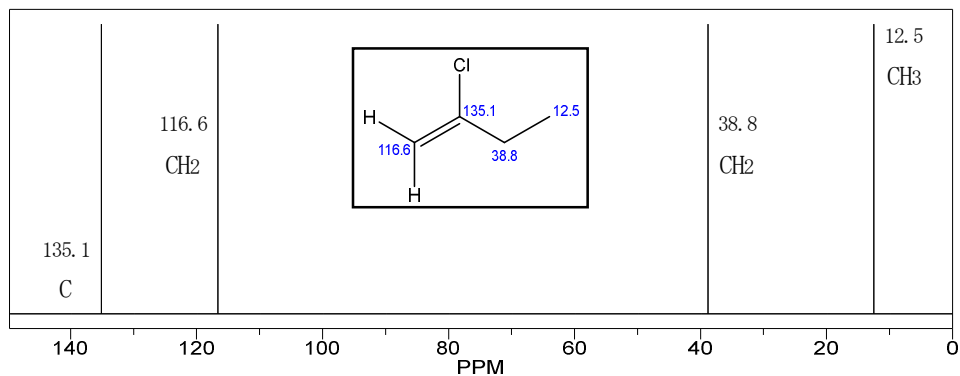


図7 2-クロロブタ-1-エンの¹³C NMR スペクトル

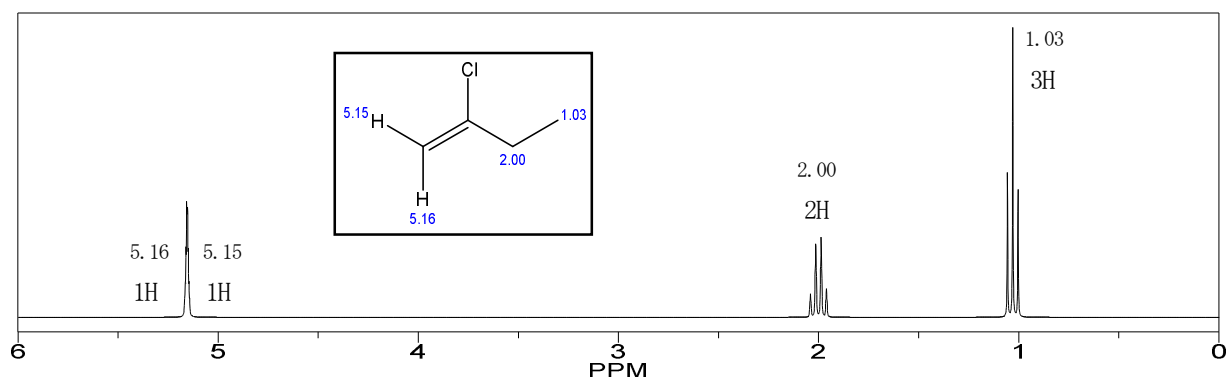


図8 2-クロロブタ-1-エンの¹H NMR スペクトル

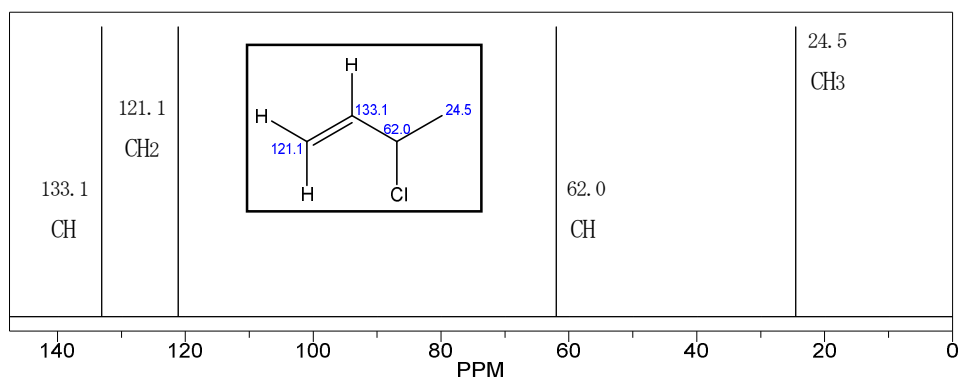


図9 3-クロロブタ-1-エンの¹³C NMR スペクトル

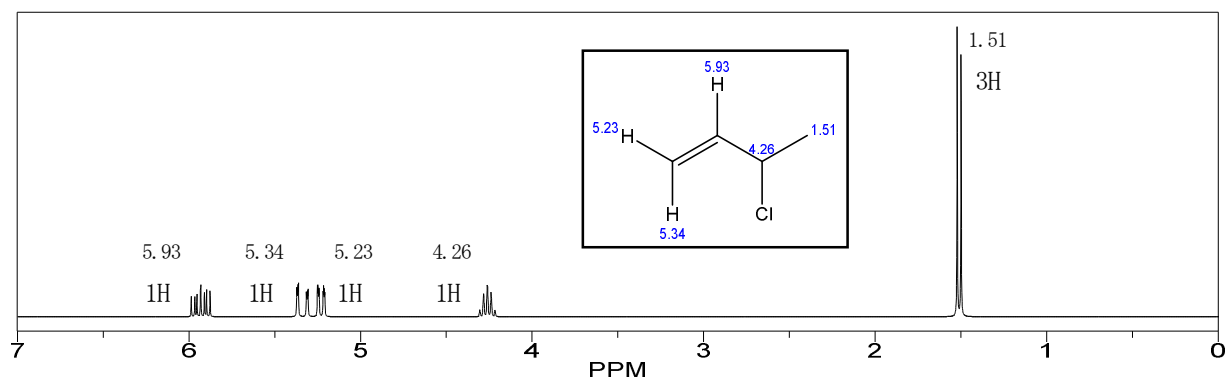


図10 3-クロロブタ-1-エンの¹H NMR スペクトル

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。

2-クロロプロパ-1-エンには、化学的に非等価な H が 3 種類存在する。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。

⑦図 7 には、2-クロロブタ-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載されている。

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。

全ての炭素が化学的に非等価であることが、容易に理解できる。

⑧図 8 には、2-クロロブタ-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種類が付記されている。

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。

特徴的なエチル基の分裂シグナルが現れている。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。

⑨図 9 には、3-クロロブタ-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載さ

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。

このクロロアルケンには、2 種類の CH が存在するが、これらの判別は容易である。

⑩図 10 には、3-クロロブタ-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種類が付記されている。

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。

CHCH_3 のシグナルが現れている。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。

⑪図 11 には、4-クロロブタ-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載されている。

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。

このクロロアルケンには、3 種類の CH_2 が存在することがスペクトル上に現れている。

⑫図 12 には、4-クロロブタ-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種類が付記されている。

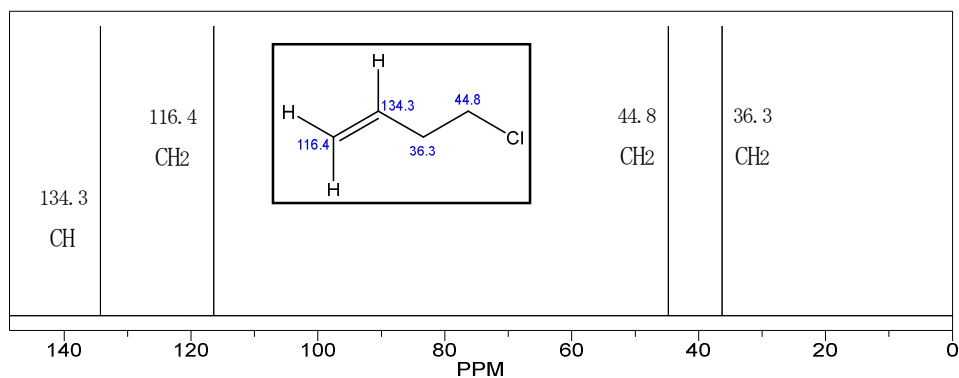


図 11 4-クロロブタ-1-エンの ^{13}C NMR スペクトル

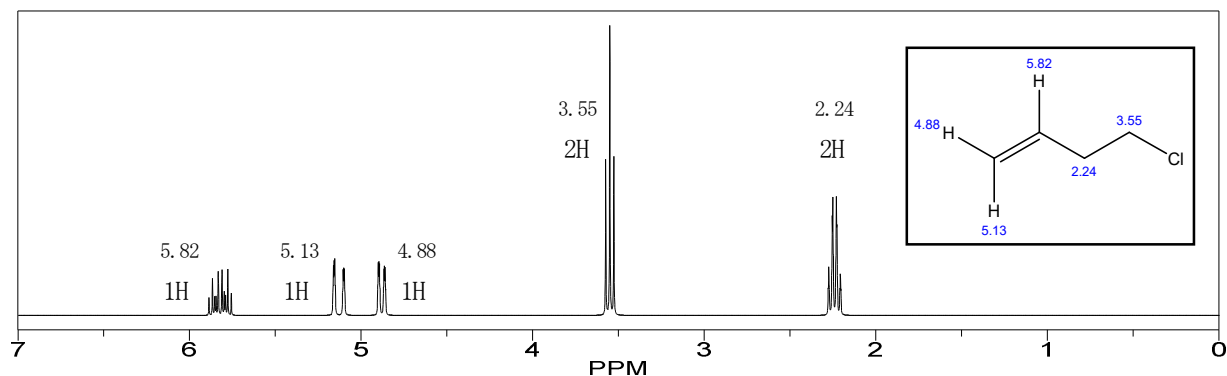


図 12 4-クロロブタ-1-エンの ^1H NMR スペクトル

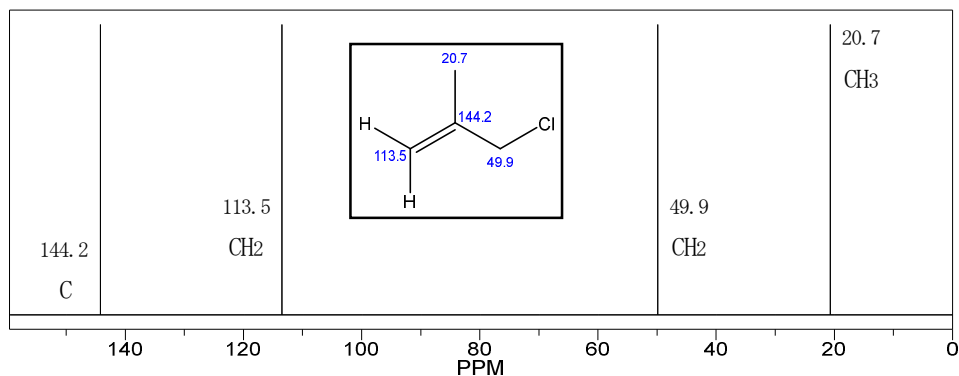
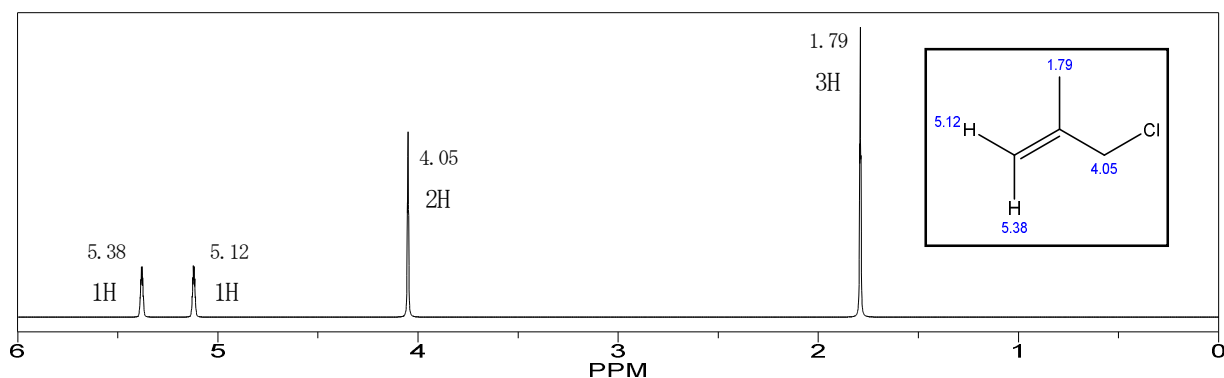
図13 3-クロロ-2-メチルプロパ-1-エンの¹³C NMR スペクトル図14 3-クロロ-2-メチルプロパ-1-エンの¹H NMR スペクトル

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。

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の特徴的な分裂シグナルが現れている。 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の左側の CH_2 は、カルテットとなり、右側の CH_2 は、トリプレットになっている。この論文では、5ppm付近の水素のシグナルの正確な帰属は省略する。

⑬図13には、3-クロロ-2-メチルプロパ-1-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。

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発現している。

このクロロアルケンには、2種類の CH_2 が存在することがスペクトル上に現れている。

⑭図14には、3-クロロ-2-メチルプロパ-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種類が付記されている。

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。

アルカンの CH_2 と CH_3 はシングレットとして現れている。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。

4. 演習：分子式 $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$ 、骨格末端が $\text{CH}_2=\text{C}$ であり、不斉炭素原子をもたない各異性体の特定

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。 $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$ の分子式で、骨格末端が $\text{CH}_2=\text{C}$ であり、不斉炭素原子をもたないクロロアルケンとして、6種類が導出される。表3に各異性体のNMRデータをまとめた。

② $\text{CH}_2=\text{CCl}$ の構造のクロロアルケンには2種類、2-クロロペンタ-1-エンと2-クロロ-3-メチルブタ-1-エン。

$\text{CH}_2=\text{CH}$ の構造のクロロアルケンには2種類、5-クロロペンタ-1-エンと3-クロロ-3-メチルブタ-1-エン。

$\text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の構造の CH_3 のHをClに置換したクロロアルケンが合計で2種類、2-クロロメチルブタ-1-エンと4-クロロ-2-メチルブタ-1-エン。

③¹³C NMRスペクトルにおいて、最多の4種類の CH_2 をもつクロロアルケンのBは、5-クロロペンタ-1-エンである。この結果、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ の構造の残りのクロロアルケンは3-クロロ-3-メチルブタ-1-エンである。

以上で、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ の構造のクロロアルケンは、判別できた。

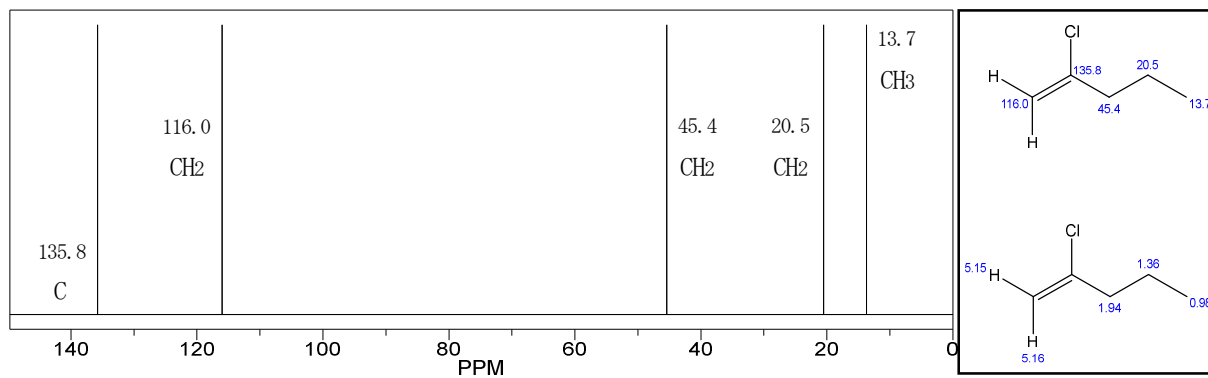


図 15 A ^{13}C NMR スペクトル 2-クロロペンタ-1-エン

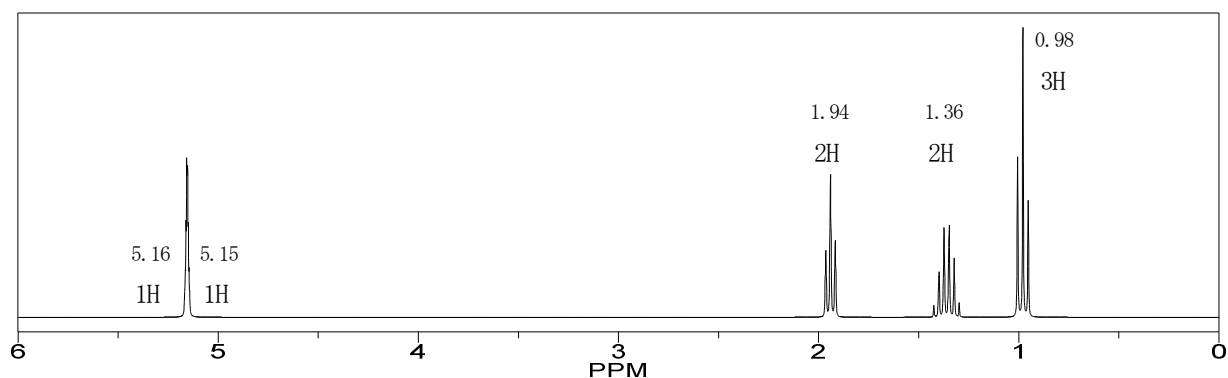


図 16 A ^1H NMR スペクトル 2-クロロペンタ-1-エン

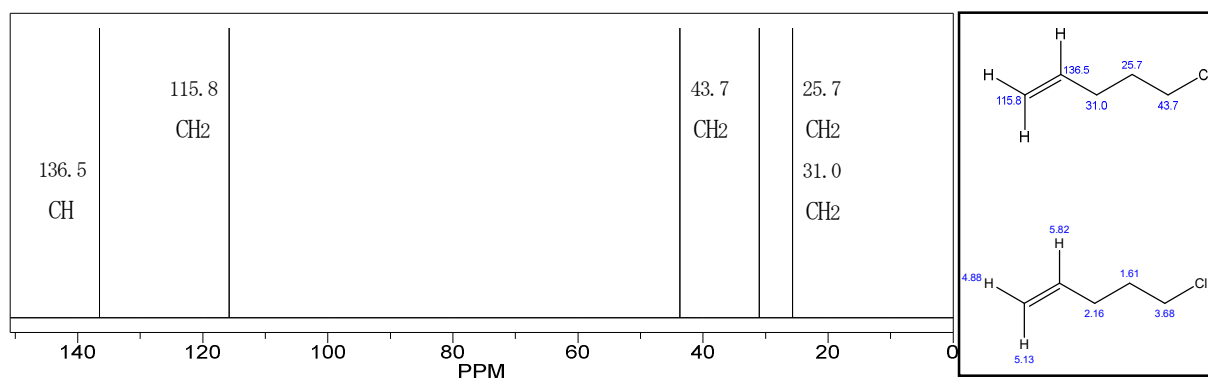


図 17 B ^{13}C NMR スペクトル 5-クロロペンタ-1-エン

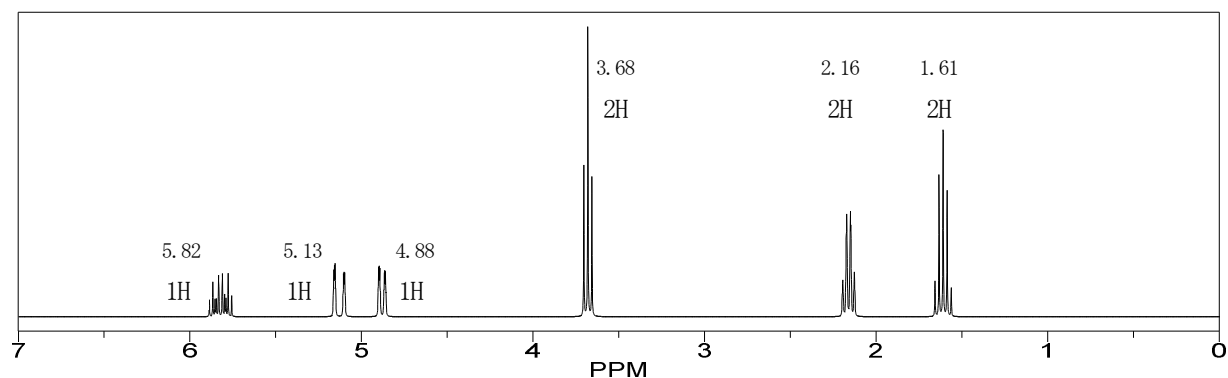


図 18 B ^1H NMR スペクトル 5-クロロペンタ-1-エン

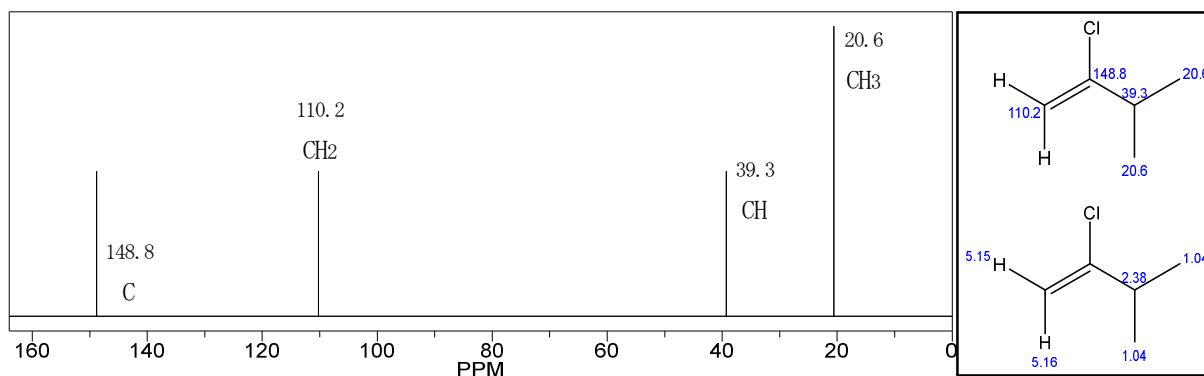


図 19 C ^{13}C NMR スペクトル 2-クロロ-3-メチルブタ-1-エン

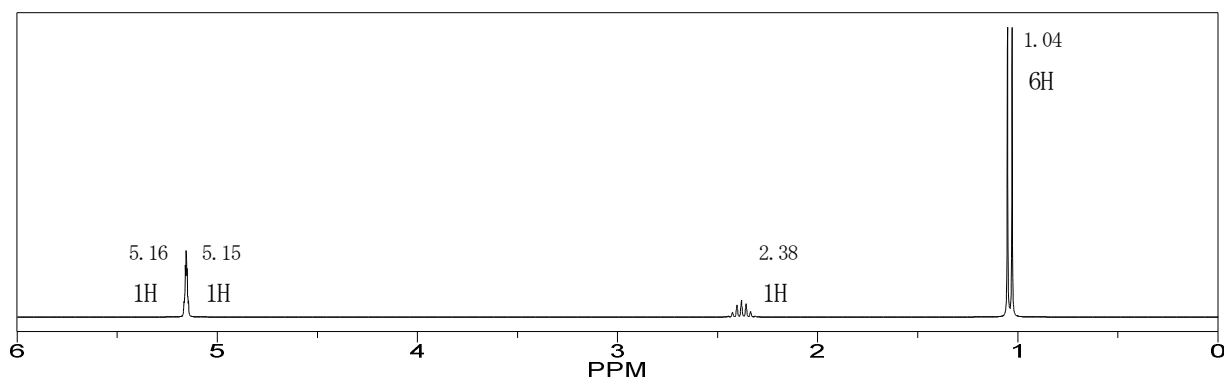


図 20 C ^1H NMR スペクトル 2-クロロ-3-メチルブタ-1-エン

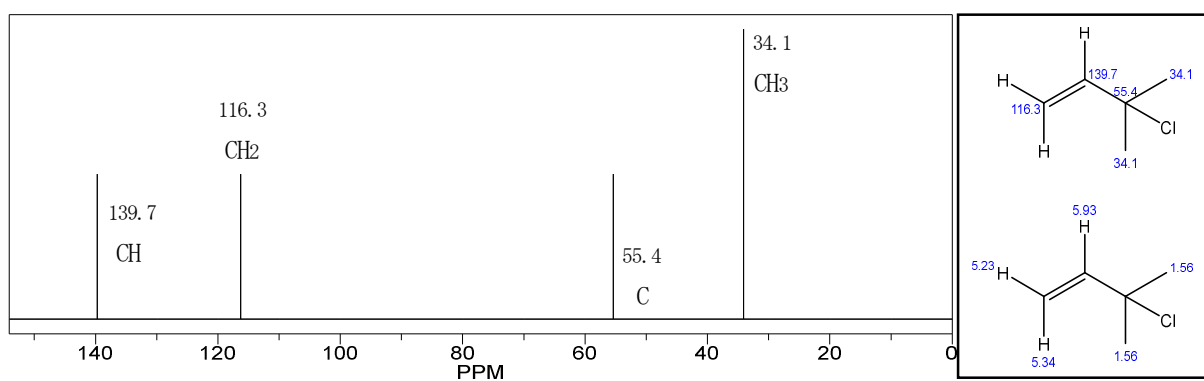


図 21 D ^{13}C NMR スペクトル 3-クロロ-3-メチルブタ-1-エン

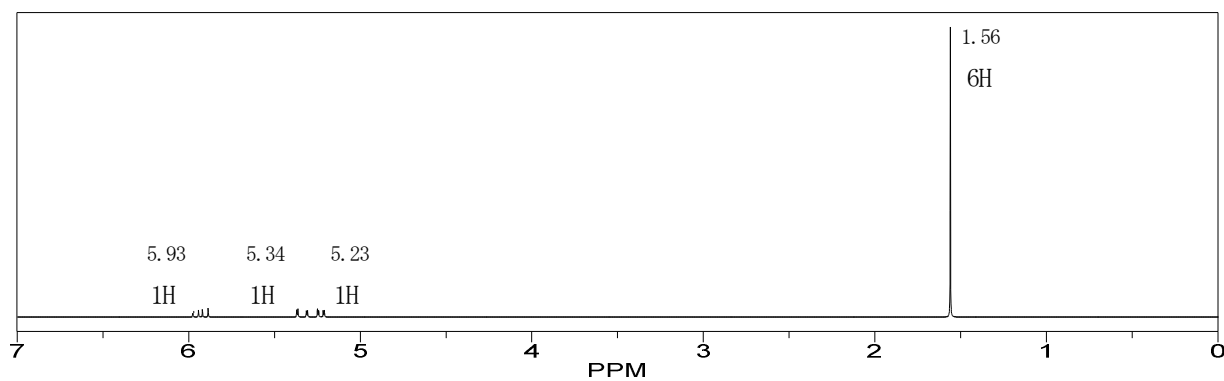


図 22 D ^1H NMR スペクトル 3-クロロ-3-メチルブタ-1-エン

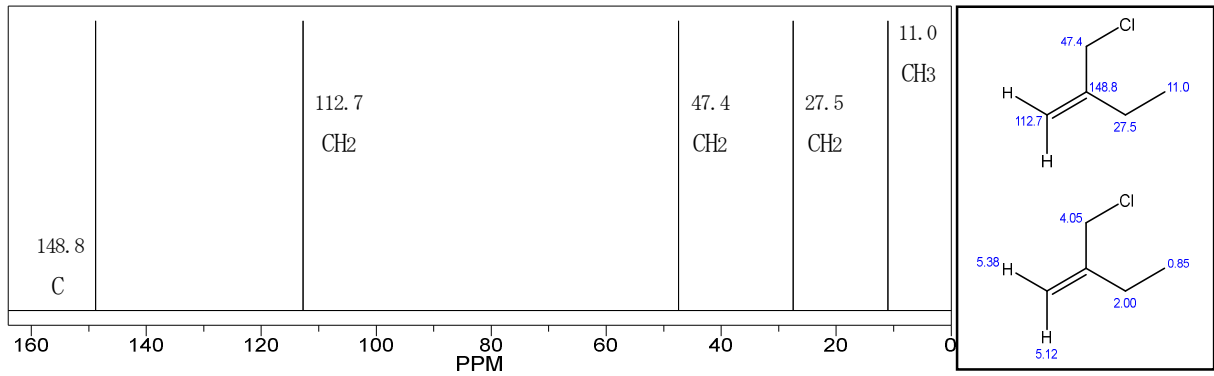


図 23 E ^{13}C NMR スペクトル 2-クロロメチルブタ-1-エン

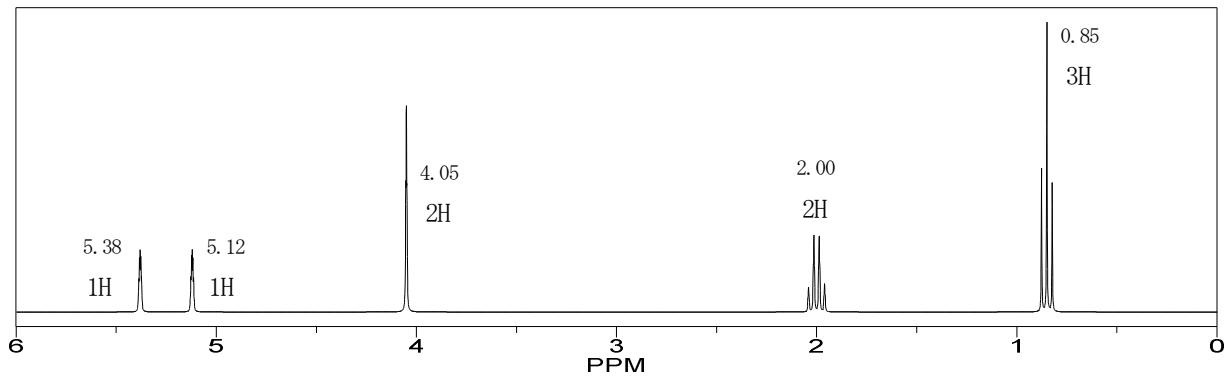


図 24 E ^1H NMR スペクトル 2-クロロメチルブタ-1-エン

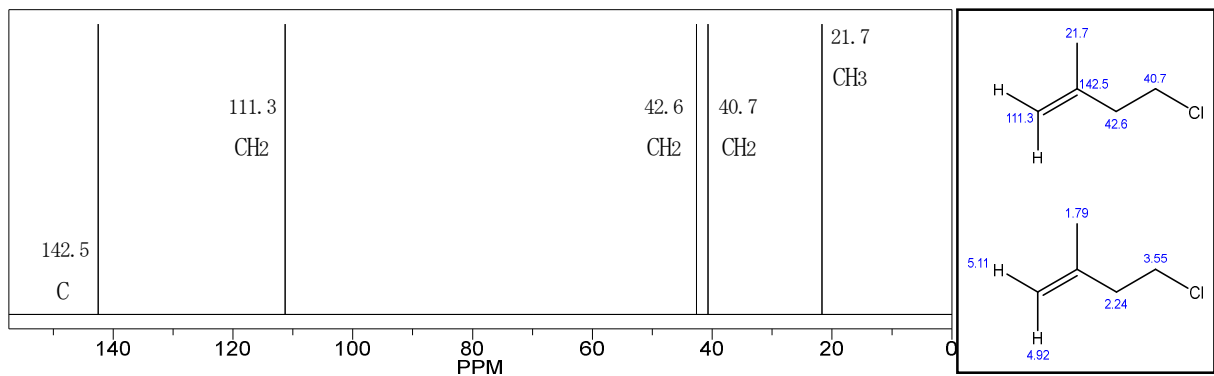


図 25 F ^{13}C NMR スペクトル 4-クロロ-2-メチルブタ-1-エン

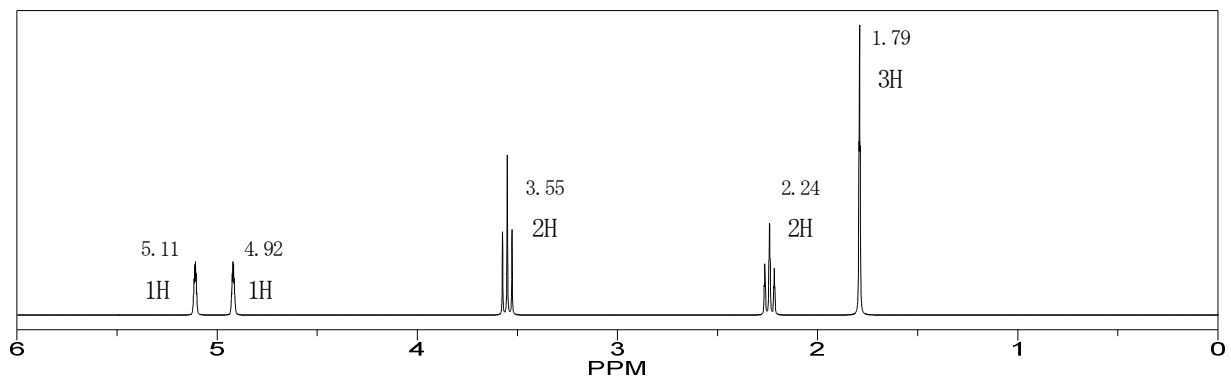


図 26 F ^1H NMR スペクトル 4-クロロ-2-メチルブタ-1-エン

表3 分子式C₅H₇Cl, 骨格末端がCH₂=Cであり, 不斉炭素原子をもたない各異性体

化合物	CH ₂ =CH の CH	CH ₃	末端CH ₂ で はないCH ₂	全ての CH	C	化合物の名称
A	0	1	2	0	1	2-クロロペンタ-1-エン
B	1	0	3	1	0	5-クロロペンタ-1-エン
C	0	1	0	1	1	2-クロロ-3-メチルブタ-1-エン
D	1	1	0	1	1	3-クロロ-3-メチルブタ-1-エン
E	0	1	2	0	1	2-クロロメチルブタ-1-エン
F	0	1	2	0	1	4-クロロ-2-メチルブタ-1-エン

④CH₂=CHのCHと無関係なCHをもつクロロアルケンのCは, 明らかに, 2-クロロ-3-メチルブタ-1-エンである。

⑤残りの3種類のクロロアルケンである, A, EおよびFは, 表3に示されているように, ¹³C NMR スペクトル単独では区別できない。

⑥¹H NMR スペクトルのシグナルの情報を用いて, 3種類のクロロアルケンのA, EおよびFを特定していく。

⑦クロロアルケンのEにおいて, CH₂CH₃に特徴的な分裂パターンであるトリプレットのCH₃とカルテットのCH₂が現れている。このことから, クロロアルケンのEは, 2-クロロメチルブタ-1-エンである。

⑧クロロアルケンのFにおいて, CH₂CH₂Clに特徴的な分裂パターンである2種類のトリプレットのCH₂が現れている。このことから, クロロアルケンのFは, 4-クロロ-2-メチルブタ-1-エンである。

⑨クロロアルケンのAにおいて, CH₂CH₂CH₃の分裂パターンと実際のスペクトルに矛盾は生じていない。最後のクロロアルケンのAは, 2-クロロペンタ-1-エンである。

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) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: 分子式C₅H₁₀O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。

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, 塩素原子を含むカルボニル化合物(アルデヒド)のNMRスペクトルの教材を開発していきたい。