

# 高等学校の化学への核磁気共鳴スペクトルの導入－1

橋本 典史\*

## Introduction of Nuclear Magnetic Resonance Spectra into High School Chemistry - 1

Norifumi HASHIMOTO

### 概要

新高等学校学習指導要領は、平成34年度(令和4年度)から年次進行で実施される。高等学校学習指導要領(平成30年告示)解説の理数編の「理数科における探究的な学習の③分析・考察・推論」において、得られたデータを分析し推論する一連の思考過程の重要性が挙げられている。

現在、高等学校の化学の有機化合物の構造解析では、ヨードホルム反応や銀鏡反応などの実験が教科書に記載されている。現在の有機化学の構造解析では、これらの実験を行って分子の構造を決定することはない。大学や研究機関等における有機化合物の構造解析には、核磁気共鳴スペクトルデータが必須である。この核磁気共鳴スペクトルデータに付随する内容は高度であるが、内容を厳選すれば高等学校レベルでも十分理解できる。

この論文では、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示し、未知の有機化合物の構造を決定する教育方法を述べている。この教育方法は、与えられた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, 新高等学校学習指導要領

### 1. 緒言

医薬品の合成やプラスチックの製造の基となる化学分野は、「有機化学」である。目標の有機化合物が狙い通りに合成(目標の構造になっている)されているかどうかを確認するために、その有機化合物を分析することは重要な手続きである。

高等学校レベルの化学の教科書等において紹介されている有機化合物の分析方法として、ヨードホルム反応、フェーリング反応、銀鏡反応、オゾン分解などがある。生徒や学生は、これらの分析方法が現在でも「有機化学」の分析方法として使用されていると思っている。残念ながら、有機化合物の構造決定において、これらの分析方法を用いることはない。

現在の有機化合物の構造決定は、NMR(核磁気共鳴と呼ばれる)スペクトルを解析する分析方法が主流である。 $^{13}\text{C}$ の炭素核と $^1\text{H}$ の水素核から得られる情報を基にして、有機化合物の構造を解析する。

NMRを高等学校レベルの教育課程に取り入れる試みは報告されているが、内容が高度なため、実際に報告例に沿った学習を行うのは困難であると思われる<sup>1-2)</sup>。

新学習指導要領には、得られたデータを分析し推論する一連の思考過程の重要性が挙げられている。この論文では、NMRの基本と代表的な有機化合物のNMRスペクトル<sup>3)</sup>( $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルと $^1\text{H}$  NMRスペクトル)を解説し、与えられた未知のNMRスペクトルから、その有機化合物の構造を決定することを目指す。

\* 香川高等専門学校 一般教育科

## 2. NMRの基本とNMRスペクトルの解説

有機化合物の分子において、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで得られる情報は、分子中の化学的環境が異なる炭素の数と種類である。

$^1\text{H}$  NMR スペクトルで得られる情報は、分子中の化学的環境が異なる水素の数と種類である。更に、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、シグナルが分裂するものがあり、分裂のパターンや分裂したシグナルの間隔からも水素に関する情報が得られる。この論文では、シグナルの間隔についての情報は扱わない。加えて、シグナルの積分と分子式から、そのシグナルのHの数が算出される。

化学シフトとは、 $^{13}\text{C}$  または  $^1\text{H}$  のシグナルが、それぞれのスペクトル上で表示される位置のことである。単位は p p m。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの  $^{13}\text{C}$  の化学シフトからカーボン(炭素)の種類が推定できる。例えば、カルボニル基の炭素であるなど。一方、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの  $^1\text{H}$  の化学シフトからプロトン(水素)の種類が推定できる。例えば、ベンゼン環の水素であるなど。ここで使用している「カーボン」とは  $^{13}\text{C}$  の炭素核のことであり、「プロトン」とは  $^1\text{H}$  の水素核のことである。

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

学生や生徒に提示するスペクトルデータに関して、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは各シグナルに、化学シフト値と炭素に結合している水素の情報(C, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )を付記し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは各シグナルに化学シフト値とシグナルの積分によるHの数を付記した。

$^{13}\text{C}$  の化学シフトおよび  $^1\text{H}$  の化学シフトを各々表1と表2に示す。これらの表は、有機化合物の構造解析に大いに役立つ。これら2つの表の数値を学生や生徒には記憶させない。実際の授業や試験では、これら2つの表を示し、学生や生徒に利用させて、未知化合物の構造を決定させる。

取り扱わない内容として、脂環式化合物、ベンゼン環以外の芳香環の環状物、ベンゼン環の3以上の置換体、シス-トランスの異性体の区別、直鎖状炭素骨格の炭素原子数が5以上のもの、複素環化合物。

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
$\text{RO-H}$	1~5
	1~5

### 3. 分子式 $C_xH_yO$ の NMR スペクトルの解説

NMR の専門書とは異なり、分子式  $C_xH_yO$  で表される有機化合物の  $^{13}C$  NMR スペクトルと  $^1H$  NMR スペクトルを最初に取り扱う。酸素原子を 1 つ含む有機化合物には、アルコール、エーテル、アルデヒドおよびケトンがある。これらは有機化合物の根幹物質である。

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シグナルの化学シフト値と炭素の種類を記入したメタノールの  $^{13}C$  NMR スペクトルの図 1 を示す。

②メタノールの  $CH_3O$  の炭素核の化学シフト値が表 1 の  $^{13}C$  NMR の化学シフト値の範囲に入っていることを確認する。メタノールには化学的環境が異なる炭素は 1 種類しかないので、これで終了する。

③各シグナルの化学シフト値と水素数を記入したメタノールの  $^1H$  NMR スペクトルの図 2 を示す。

④  $CH_3$  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とを伝える。一方、OH の H は独特な形をしていることをシグナルを拡大して示す。

⑤メタノールの  $CH_3$  と OH の水素核の化学シフト値が表 2 の  $^1H$  NMR の化学シフト値の範囲に入っていることを確認する。メタノールには化学的環境が異なる水素は 2 種類しかないので、これで終了する。

⑥シグナルの化学シフト値と炭素の種類を記入したエタノールの  $^{13}C$  NMR スペクトルの図 3 を示す。

⑦エタノールの  $CH_3CH_2O$  の炭素核の各化学シフト値が表 1 の記載内容と矛盾しないことを確認する。エタノールには化学的環境が異なる炭素は 2 種類しかないので、これで終了する。

⑧各シグナルの化学シフト値と水素数を記入したエタノールの  $^1H$  NMR スペクトルの図 4 を示す。

⑨  $CH_3$  の H、 $CH_2$  の H は化学的に等価である。これらの隣接する 2 種類の H は、カップリングという現象を引き起こす。 $CH_3$  の H は隣の  $CH_2$  の H が 2 個あるため、 $CH_3$  のシグナルは、 $2+1$  の 3 本に分裂する。一方、 $CH_2$  の H は隣の  $CH_3$  の H が 3 個あるため、 $CH_2$  のシグナルは、 $3+1$  の 4 本に分裂する。この現象は、 $n+1$  則と呼ばれている。 $n$  は隣接する等価な H の数を表す。

⑩エタノールの  $CH_3$ 、 $CH_2$  および OH の水素核の各化学シフト値が表 2 の記載内容と矛盾しないことを確認する。OH の H の形状はメタノールと同様で、OH 基の特徴である。エタノールには化学的環境が異なる水素は 3 種類、各シグナルの積分値も矛盾しないので、これで終了する。

⑪エタノールの分子式  $C_2H_6O$  は NMR スペクトルの情報によって、 $CH_3CH_2OH$  の構造であると確定された。

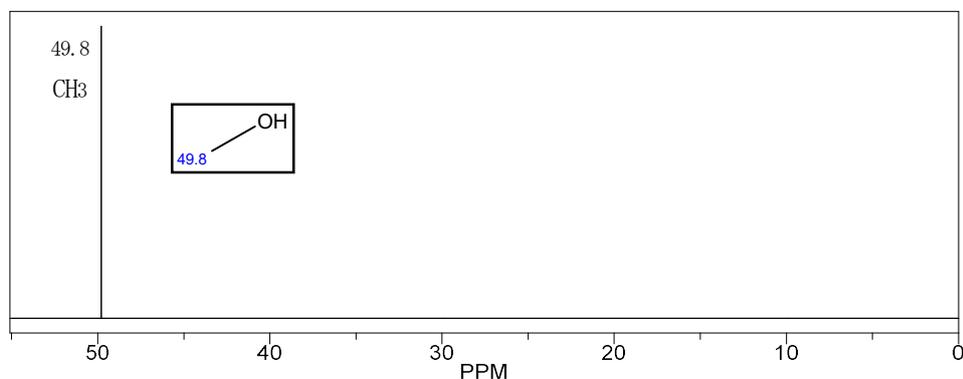


図 1 メタノールの  $^{13}C$  NMR スペクトル

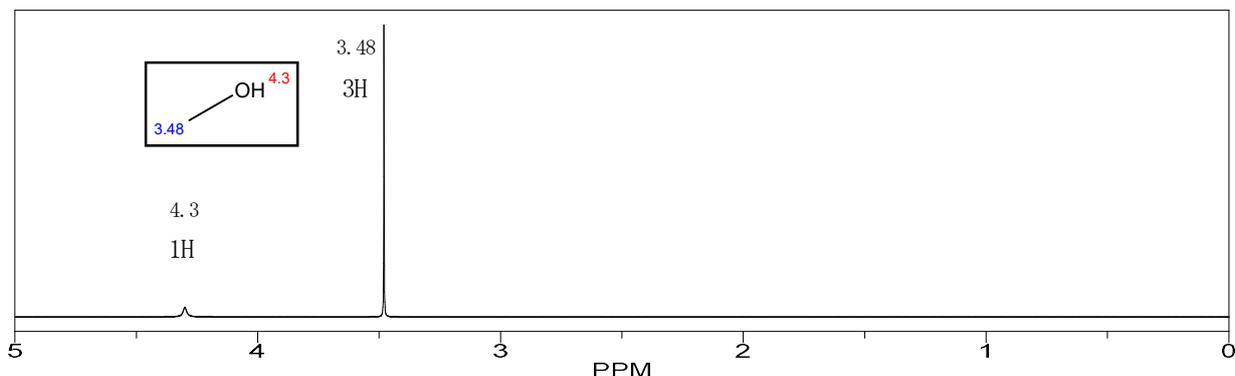


図 2 メタノールの  $^1H$  NMR スペクトル

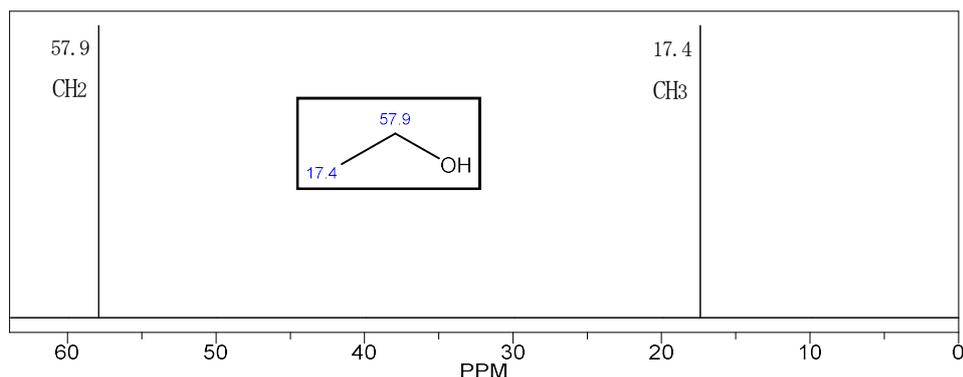


図3 エタノールの<sup>13</sup>C NMR スペクトル

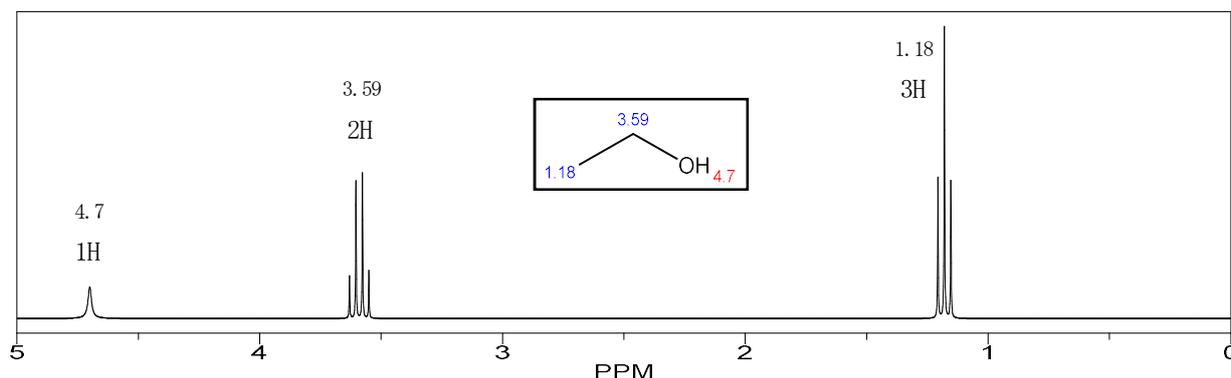


図4 エタノールの<sup>1</sup>H NMR スペクトル

#### 4. 分子式 $C_xH_yO$ のNMRスペクトルの講義内演習

①分子式 $C_3H_8O$ のアルコールに関して、シグナルの化学シフト値と炭素の種類を記入した<sup>13</sup>C NMR スペクトルとシグナルの化学シフト値とその水素数を記入した<sup>1</sup>H NMR スペクトルである図5と図6および図7と図8を講義内演習①として学生や生徒に示す。各図の四角に囲まれた分子式と名称は、当然隠した状態にする。

②図5と図7の<sup>13</sup>C NMR スペクトルから、2種類のアルコールの構造が容易に推定できる。化学的環境が異なる炭素は、図5のアルコールは3種類、図7では2種類である。各化学シフト値は表1を満足している。

③各シグナルの化学シフト値と積分値を記入した<sup>1</sup>H NMR スペクトルの図6と図8のシグナルの分裂様式は、 $n+1$ 則を満足している。各化学シフト値は表2の範囲に存在している。

④図5と図6は、1-プロパノールであり、図7と図8は、2-プロパノールであることが結論付けられる。

⑤NMR測定は試料を破壊しない測定である。試料を破壊するヨードホルム反応による構造解析は全く意味が無いことが容易に理解できる。

⑥次に、分子式 $C_4H_{10}O$ のアルコールに関して、 $C_3H_8O$ のアルコールと同様な情報を付記した2種類のNMRス

ペクトルである図9～図16を講義内演習②として学生や生徒に示す。

⑦各アルコールの<sup>13</sup>C NMR スペクトルから、化学的環境が異なる炭素に関して、図9は4種類、図11は4種類、図13は3種類、図15は2種類。特に、図9と図15のアルコールの分子構造は極めて容易に決定できる。つまり、図9と図10は、1-ブタノールであり、図15と図16は、2-メチル-2-プロパノールである。

⑧図11と図13のアルコールの顕著な違いが明確に示されているのは、2種のアルコールの<sup>1</sup>H NMRに関するCHのシグナルの分裂様式である。図12のCHのHは6本に分裂しているため、CHはCH<sub>2</sub>とCH<sub>3</sub>が隣接していると予想される。一方、図14のCHのHは明らかに6本以上に分裂しているため、CHに隣接しているCには多くのHが存在していると予想される。つまり、図11と図12は、2-ブタノールであり、図13と図14は、2-メチル-1-プロパノールである。

⑨全てのスペクトルの化学シフト値は、表1と表2の範囲に存在し、各<sup>1</sup>H NMRの各シグナルの積分値から算出された水素数とそのシグナルに関連する分裂様式に矛盾がないため、分子式 $C_4H_{10}O$ のアルコールの4種類の構造が特定される。

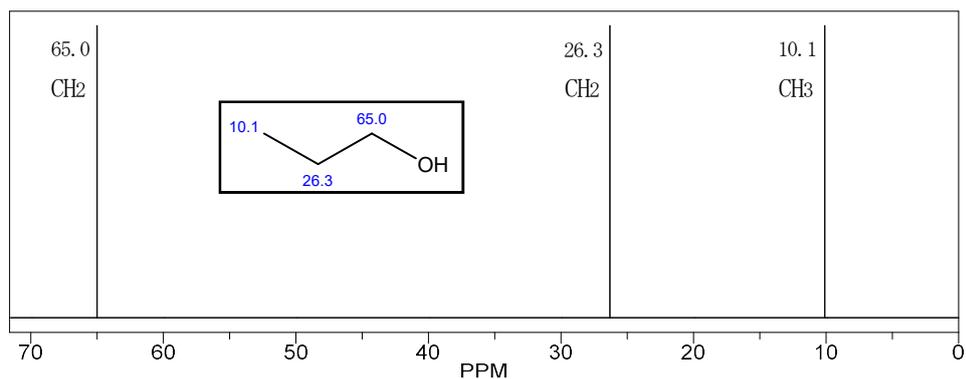


図5  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習①) 1-プロパノール

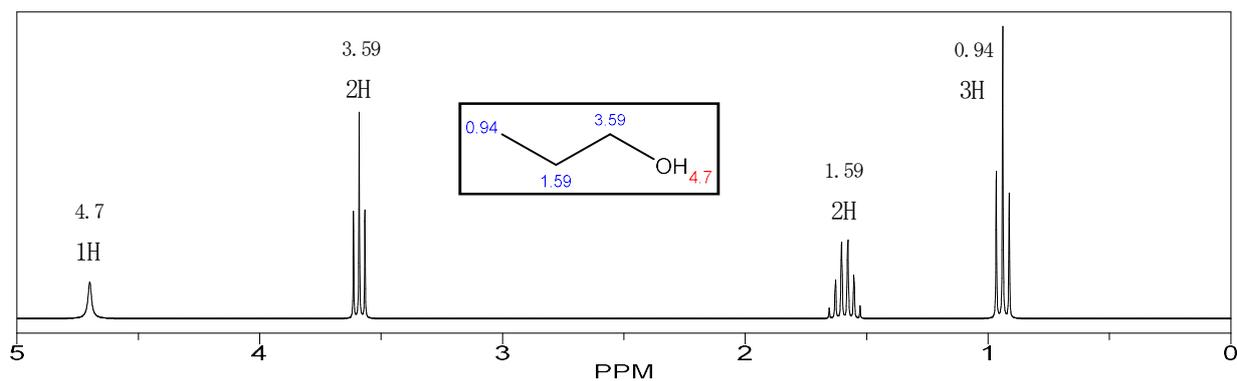


図6  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習①) 1-プロパノール

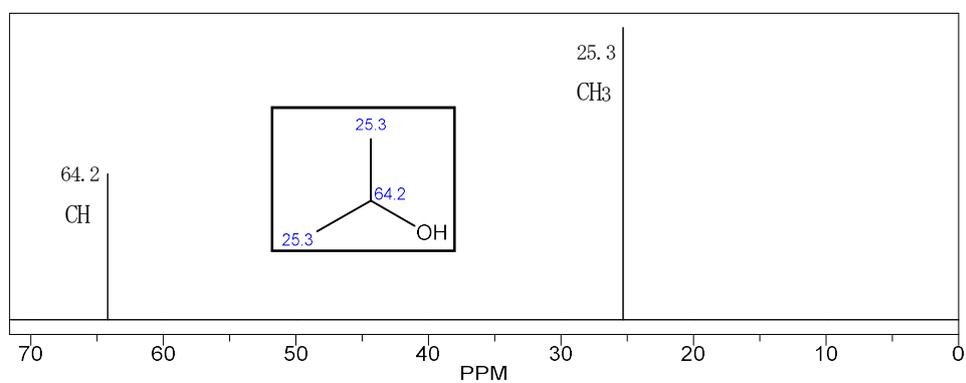


図7  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習①) 2-プロパノール

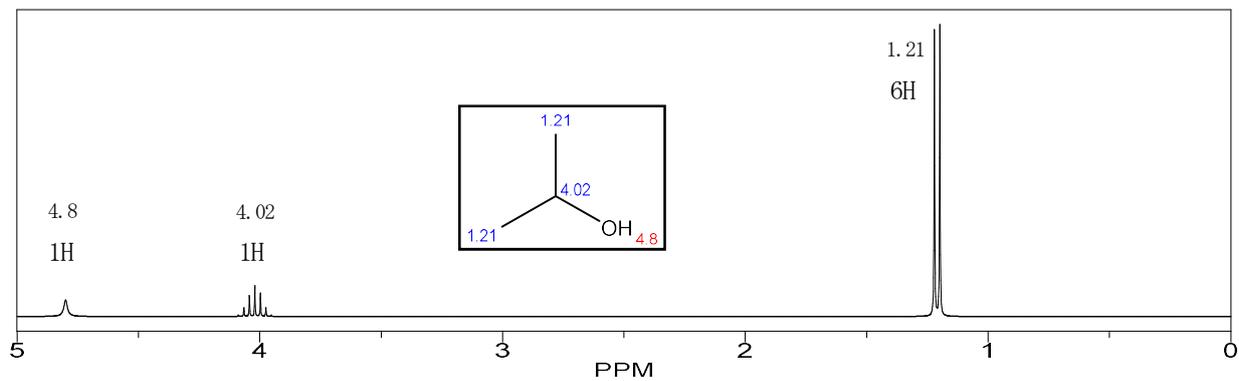


図8  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習①) 2-プロパノール

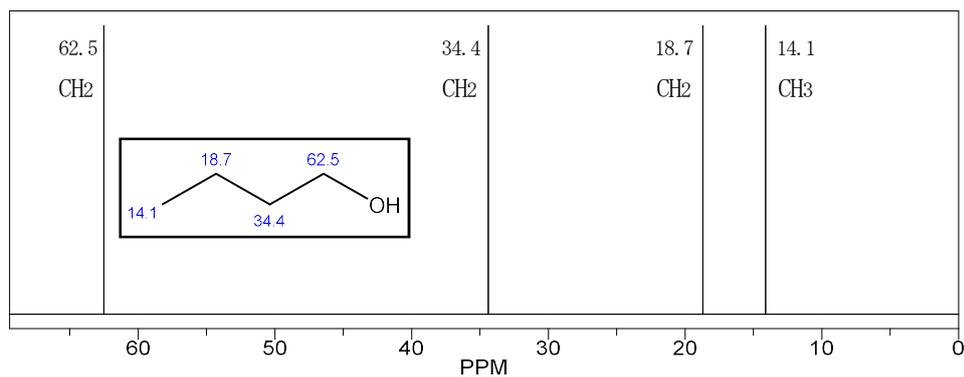


図9  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 1-ブタノール

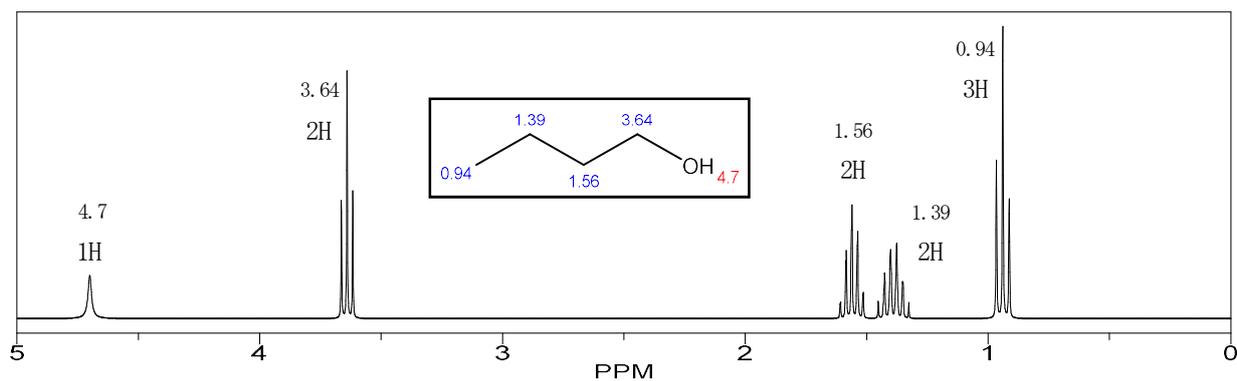


図10  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 1-ブタノール

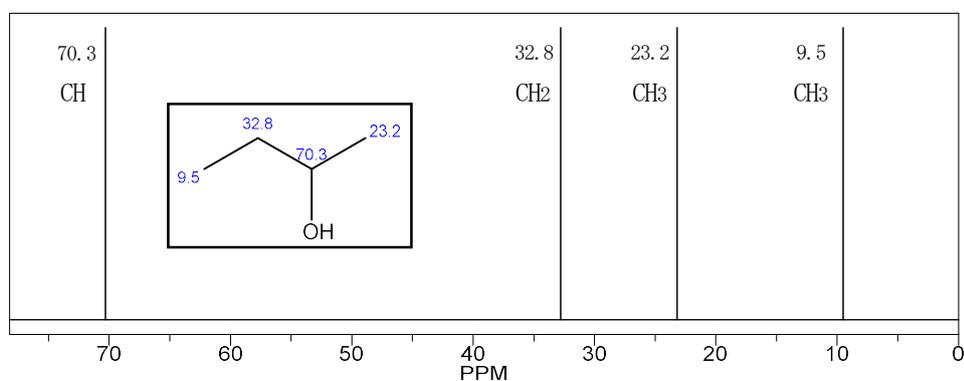


図11  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-ブタノール

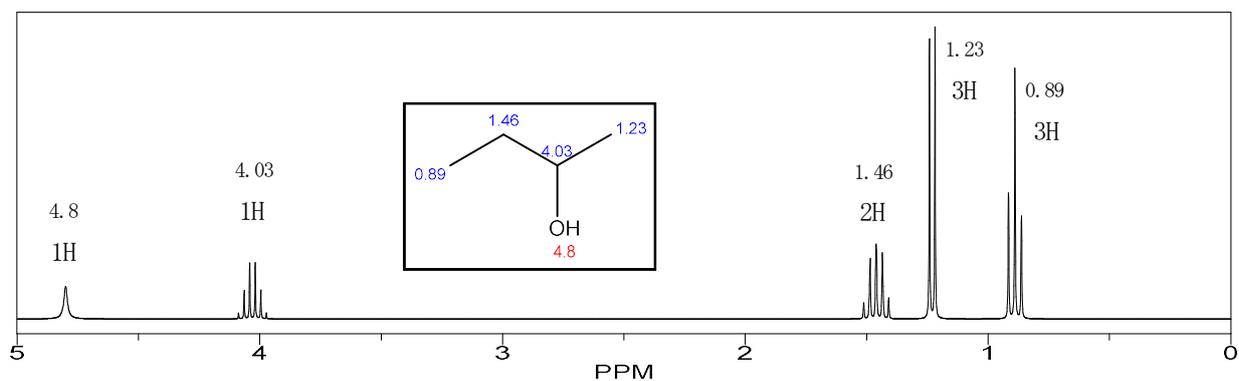


図12  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-ブタノール

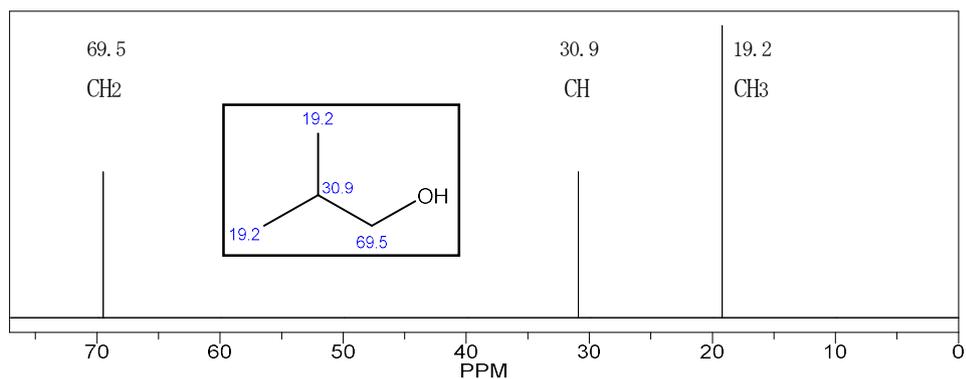


図 13  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-メチル-1-プロパノール

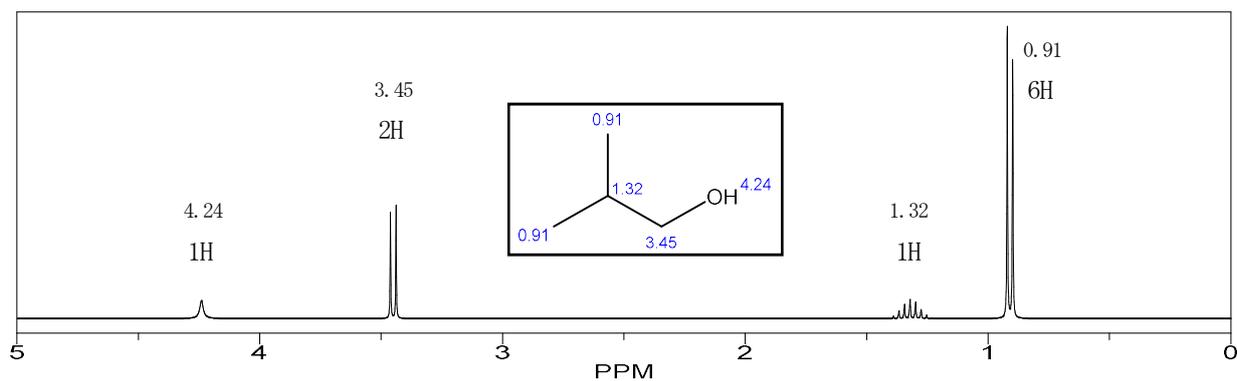


図 14  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-メチル-1-プロパノール

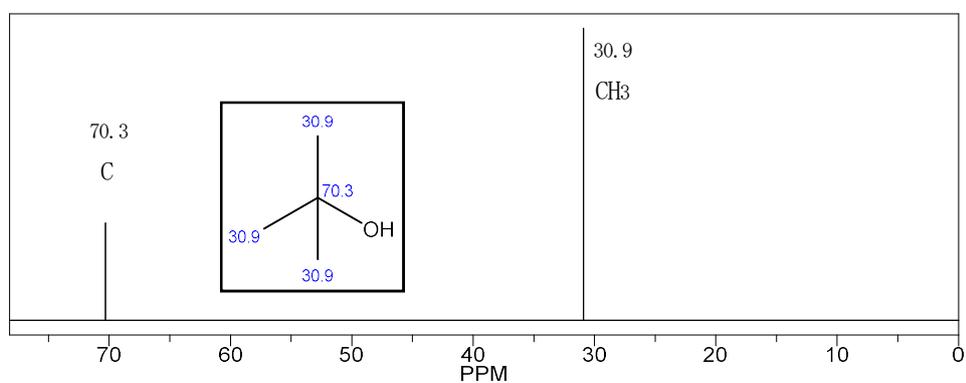


図 15  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-メチル-2-プロパノール

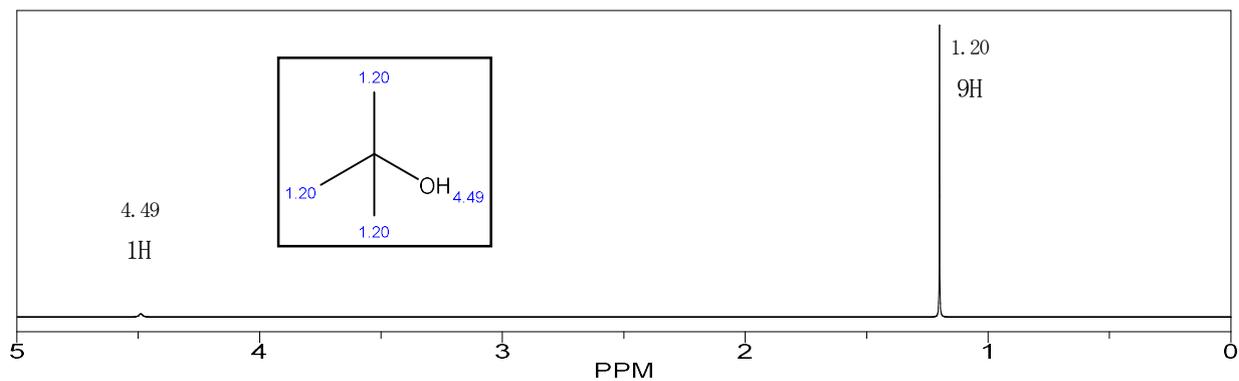


図 16  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (講義内演習②) 2-メチル-2-プロパノール

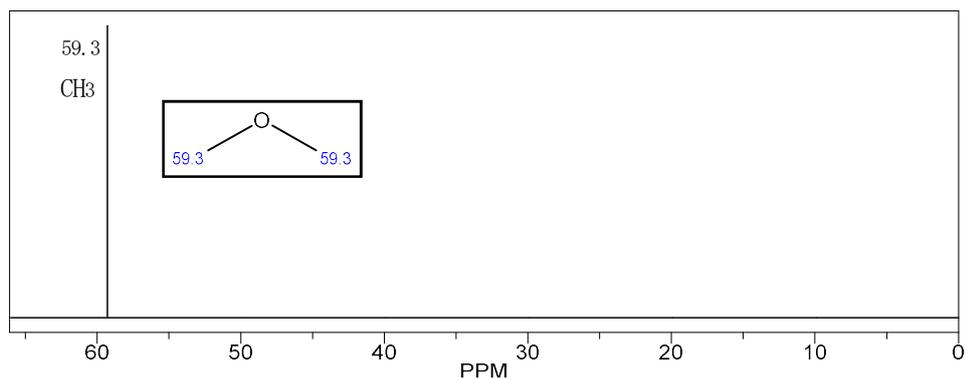


図 17  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (自宅演習) ジメチルエーテル

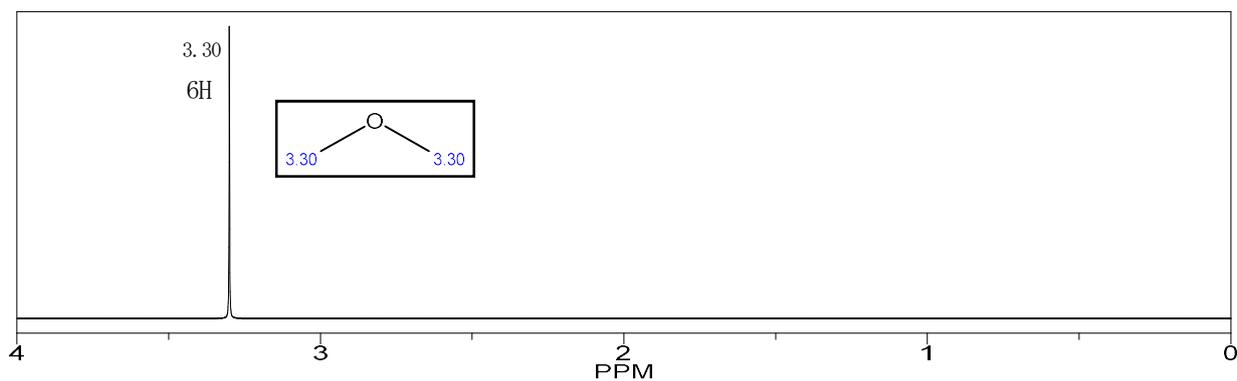


図 18  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (自宅演習) ジメチルエーテル

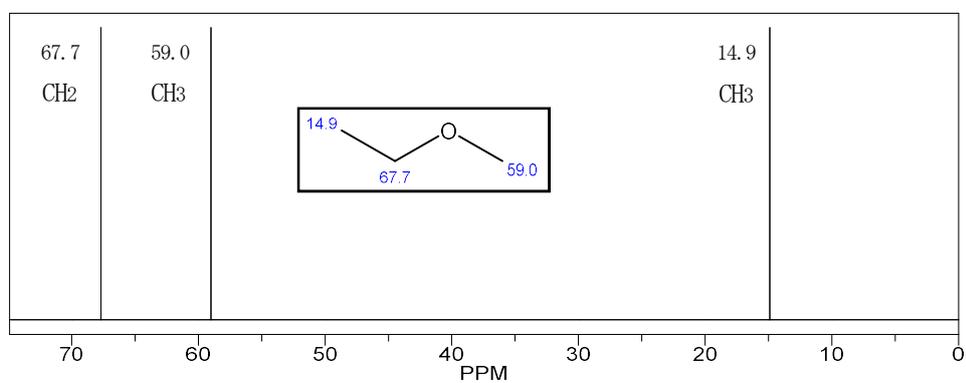


図 19  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (自宅演習) エチルメチルエーテル

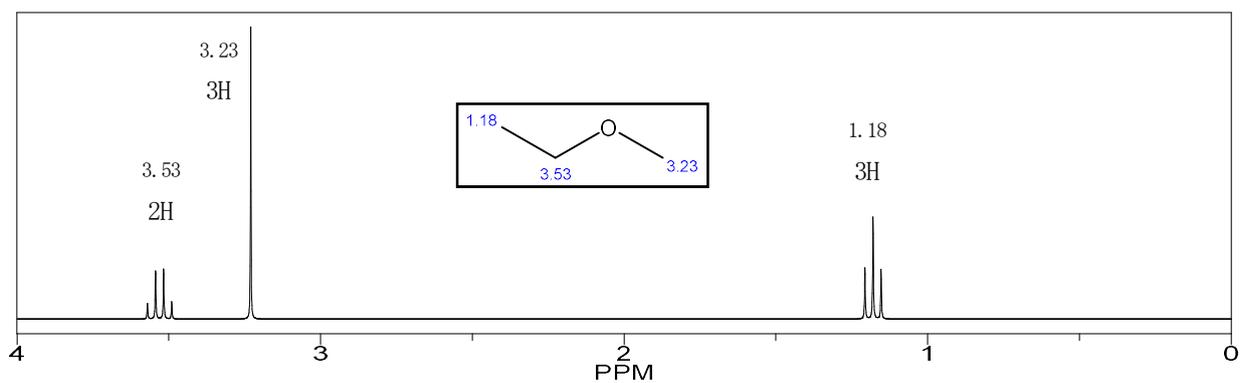


図 20  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (自宅演習) エチルメチルエーテル

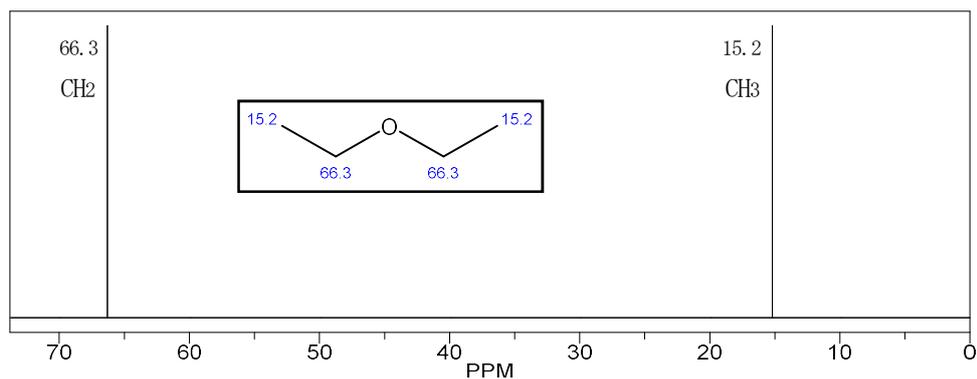


図 21  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (自宅演習) ジエチルエーテル

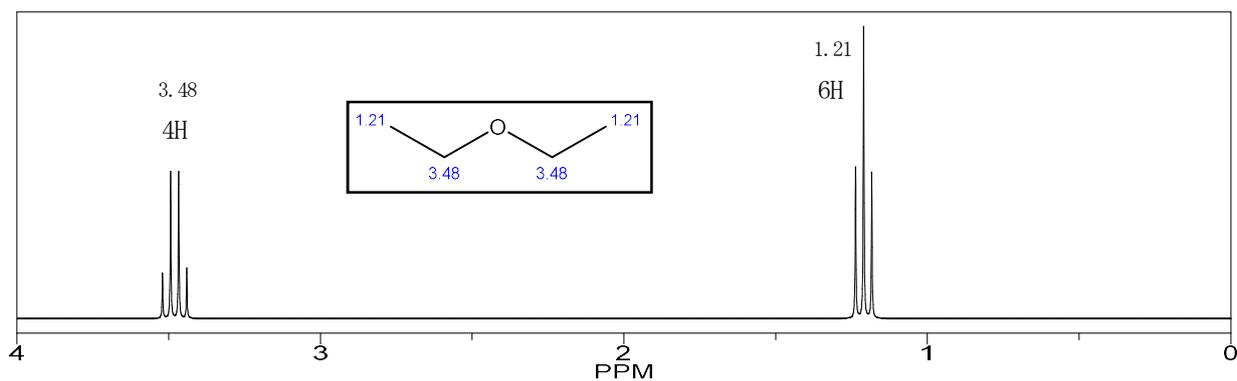


図 22  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (自宅演習) ジエチルエーテル

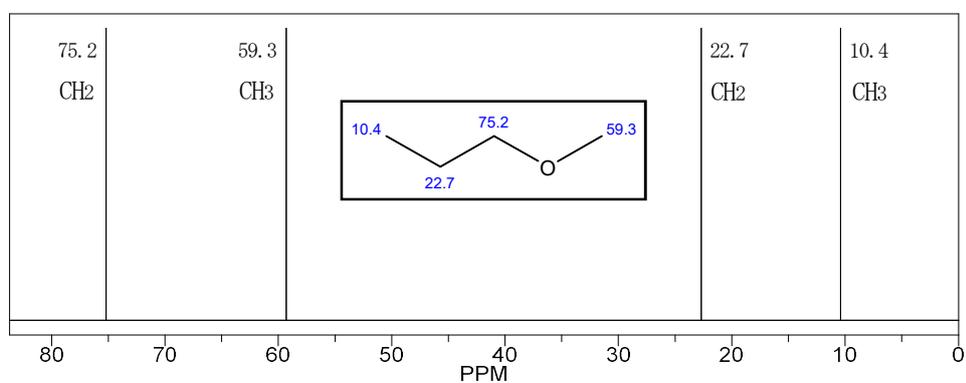


図 23  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (自宅演習) メチルプロピルエーテル

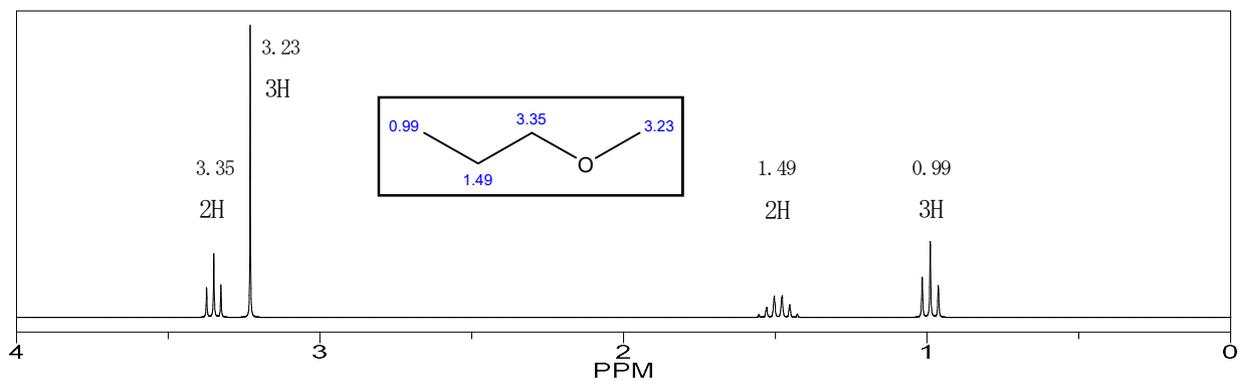


図 24  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (自宅演習) メチルプロピルエーテル

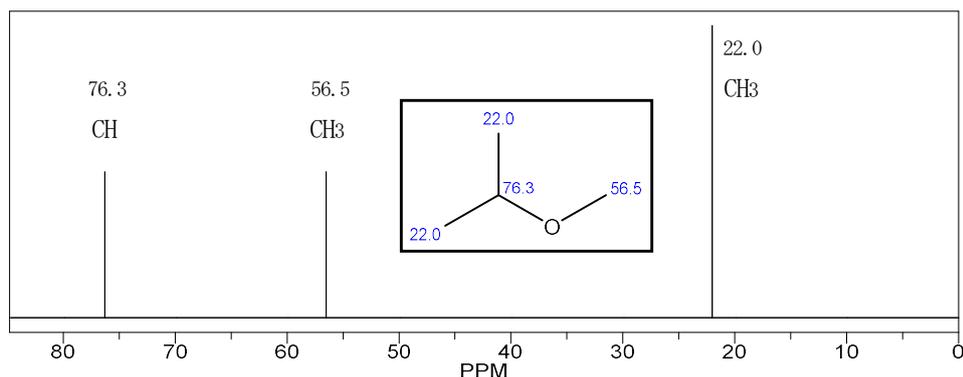


図 25  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (自宅演習) メチルイソプロピルエーテル

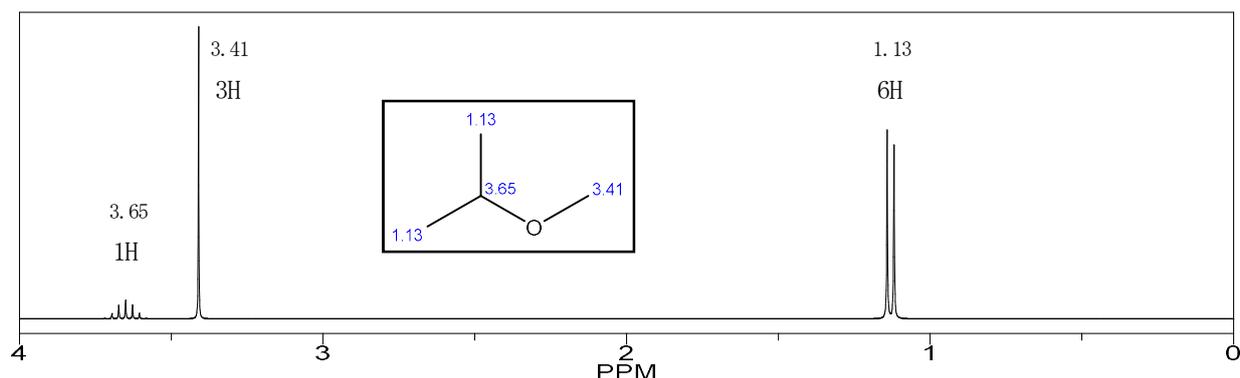


図 26  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (自宅演習) メチルイソプロピルエーテル

## 5. 分子式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ で表されるエーテルの自宅演習

①図 17～図 26 に分子式  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$  のエーテル(炭素数は 2～4)の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルと  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを自宅演習として学生に配布する。各図の四角に囲まれた分子式と名称は、当然隠した状態にする。

②エーテルでは OH 基特有のシグナルが  $^1\text{H}$  NMR スペクトル上に現れないが、学習したシグナルの分裂様式の  $n+1$  則と表 1 と表 2 で各スペクトルの化学シフト値を確認できる。

## 6. 結 言

今回示した教育方法によって、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。つまり、この教育方法は、新学習指導要領の目標の一つである「学生や生徒が、得られたデータを分析し推論する一連の思考過程の形成」に役立つ内容である。

今回は、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、その有効性を示したい。

## 参考文献

- 1) 楠山芳章, 根来武司, 化学教育における NMR(核磁気共鳴スペクトル)の利用, 和歌山大学教育学部実践研究センター紀要, 8, 157-164, 1998.
- 2) 伏見圭司, 谷俊雄, 熊野善介, 化学教育における有機化合物の構造決定の手法を応用した教育教材-NMR パズル, 日本理科教育学会東海支部大会研究発表要旨集, 58, A11, 2012.
- 3) 各 NMR スペクトルは, PerkinElmer の ChemBioDraw を用いて作成した。