

# 酸素を含有する有機化合物を特定する 一般的かつ有効な分析方法

橋本 典史\*

General and Effective Analytic Methods Recognize Organic Compounds with Oxygen Atom  
Norifumi HASHIMOTO

## Abstract

There are many detective reactions such as iodoform reaction, Fehling's reaction, and silver mirror reaction in chemistry textbooks. They are out-of-date analytic methods. This paper shows general and effective analytic methods recognize organic compounds with oxygen atom.

Keywords: Detective Reaction, Iodoform Reaction, Fehling's Reaction, Silver Mirror Reaction

## 1. 緒言

高等学校の化学の教科書には、有機化合物の検出方法が多く記載されている<sup>1)~7)</sup>。しかしながら、それらの方法は時代遅れなものも多く、現実的なものではないのが実情である。現在の有機化学の分析では使用されていない分析方法を高校の化学の教科書に載せて、入試問題に使用する行為は非常に遺憾なことである。この論文で取り上げる酸素を含有する有機化合物の検出方法は、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ または $\text{CH}_3\text{CO}-$ を検出するヨードホルム反応、アルデヒドを検出するフェーリング反応と銀鏡反応である。この論文では、有機化合物の構造決定において必須の方法である核磁気共鳴(NMR)分光法を用いることで、上記の官能基が容易に判別できることを実際の有機化合物のスペクトルを用いて示していく<sup>8)</sup>。

## 2. 「百害あって一利なし」のヨードホルム反応

有機化学では、合成後、単離精製された有機化合物の正確な構造を決定するために、非破壊的な分析方法が用いられる。核磁気共鳴分光法は、その代表的な分析方法である。この分析方法では、有機化合物中の炭素原子と水素原子の情報が得られ、これらから正確な有機化合物の構造が決定できるため、現在の有機化学では、必須の分析方法になっている。

ヨードホルム反応は $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ または $\text{CH}_3\text{CO}-$ を検出する方法であると高校の化学の教科書には記載されている。しかしながら、ヨードホルム反応の反応条件は強塩基のために、単離された有機化合物の正確な構造が変化する可能性がある。特に、種々の官能基を有する複雑な有機化合物の決定においては、この分析方法は絶対に使われない。また、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ と $\text{CH}_3\text{CO}-$ の区別ができない点も、この分析方法の重大な欠点である。化合物中に含まれている官能基が、OH基かCO基かの差は、有機化学の世界では、雲泥の差である。最後に、生成するヨードホルムは特有な臭いをもつ有機ハロゲン化合物である。周知のとおり、有機ハロゲン化合物は環境汚染物質の典型物質である。以上のことから、この分析方法は、「百害あって一利なし」である。

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ と $\text{CH}_3\text{CO}-$ の差は、非常に大きいことを、これらの部分構造をもつ実際の有機化合物のNMRスペクトルを示して解説する。この解説は、かなり簡略化されていることに注意していただきたい。<sup>1</sup>H NMRでは有機化合物の水素原子の情報が得られる。<sup>1</sup>H NMRスペクトルに現れる各ピークの分裂数は、注目する水素原子に隣接する水素原子の数に依存する。また、ピークの位置によって注目する水素原子近傍の電子密度の情報も得られる。一方、<sup>13</sup>C NMRでは有機化合物の炭素原子の情報が得られる。<sup>13</sup>C NMRスペクトルのピークは分裂することが無いため、ピークの解析が容易である。ピークの位置によって炭素原子の種類が容易に特定でき、注目する炭素原子近傍の電子密度の情報も得られる。

\*香川高等専門学校 高松キャンパス 一般教育科

1-プロパノールの化学式:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 2-プロパノールの化学式:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$   
 プロピオンアルデヒドの化学式:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$   
 アセトンの化学式:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$   
 プロピオン酸の化学式:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

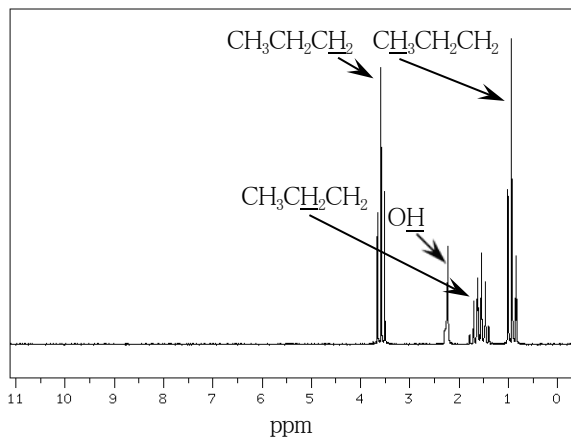


図-1 1-プロパノールの  $^1\text{H}$  NMR

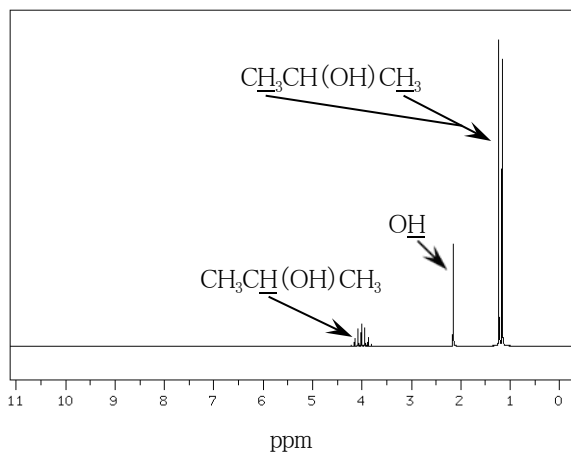


図-2 2-プロパノールの  $^1\text{H}$  NMR

$^1\text{H}$  NMR のスペクトルにおいて、現れたピークの数、化学的環境の異なる水素原子の種類に一致する。また、ピークの位置が右側に行くほど、その水素原子近傍の電子密度は高くなる。これらの特徴は  $^{13}\text{C}$  NMR においても同様であるため、炭素原子の種類が特定される。

以上のことから、図-1の1-プロパノールの  $^1\text{H}$  NMR から、化学的環境の異なる水素原子の数が4種類あることがわかる。電気陰性度の大きい酸素原子に近い水素原子は電子密度が低くなるため、各炭素原子に結合した水素原子の順序は、上記に示したようになる。加えて、各ピークの分裂数の情報は、以下ようになる。メチル基の水素は隣のメチレン基の2個の水素原子によって、3つに分裂する。メチル基の隣のメチレン基の水素は、隣のメチル基の3個の水素原子と隣のメチレン基の2個の

水素原子によって、6つに分裂する。OH 基が結合したメチレン基の水素は隣のメチレン基の2個の水素原子によって、3つに分裂する。最後に、OH 基の水素原子は、富士山型のピークになっている。

図-2の2-プロパノールの  $^1\text{H}$  NMR においても同様に考える。化学的環境の異なる水素原子の数が3種類あることがわかる。各炭素原子に結合した水素原子の順序は、左記に示したようになる。2つのメチル基の化学的環境は同一であるため、メチル基の水素は、メチン基によって2つに分裂する。メチン基の水素は、2つのメチル基によって7つに分裂する。最後に、OH 基の水素原子は、富士山型のピークになっている。

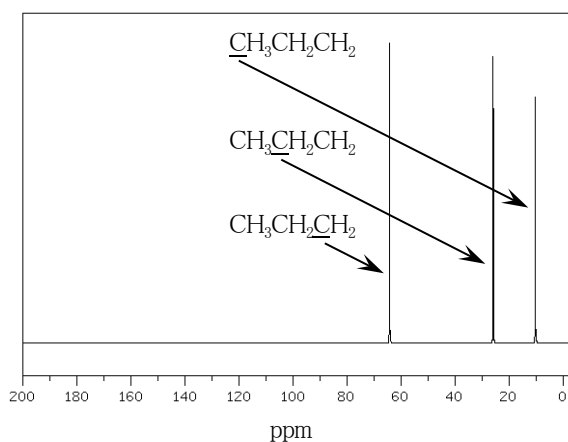


図-3 1-プロパノールの  $^{13}\text{C}$  NMR

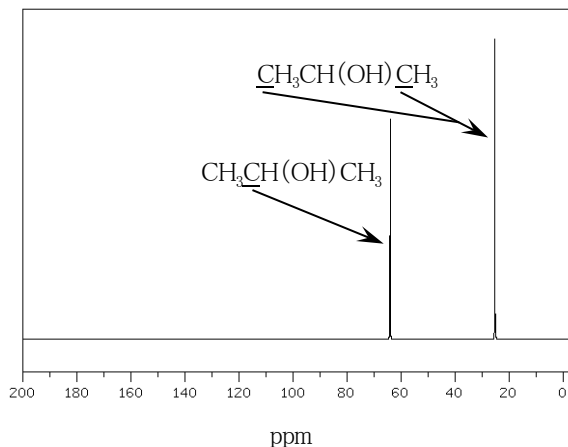


図-4 2-プロパノールの  $^{13}\text{C}$  NMR

次に、図-3の1-プロパノールの  $^{13}\text{C}$  NMR から、化学的環境の異なる炭素原子の数が3種類あることがわかる。電気陰性度の大きい酸素原子に近い炭素原子は電子密度が低くなるため、各炭素原子の順序は、上記に示したようになる。

図-4の2-プロパノールの  $^{13}\text{C}$  NMR から、化学的環境の異なる炭素原子の数が2種類あることがわかる。電

気陰性度の大きい酸素原子に近い炭素原子は電子密度が低くなるため、各炭素原子の順序は、上記に示したようになる。

以上のように、互いに異性体である1-プロパノールと2-プロパノールの NMR スペクトルは明らかに異なっており、容易に異性体を特定できる。目的物を破壊して分析するヨードホルム反応の優位な利点はない。

続いて、1-プロパノールの1段階目の酸化で得られるプロピオンアルデヒドと2-プロパノールを酸化して得られるアセトンの NMR スペクトルの比較を行う。

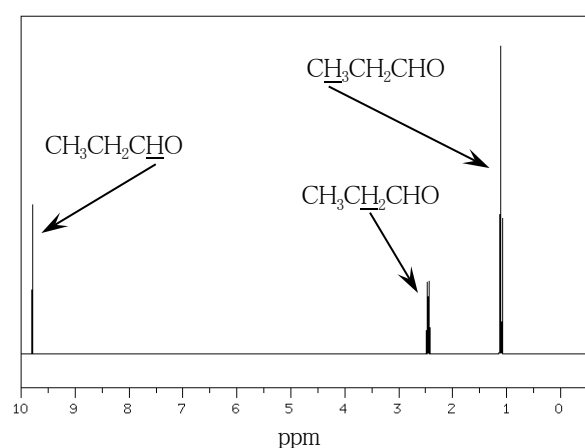


図-5 プロピオンアルデヒドの<sup>1</sup>H NMR

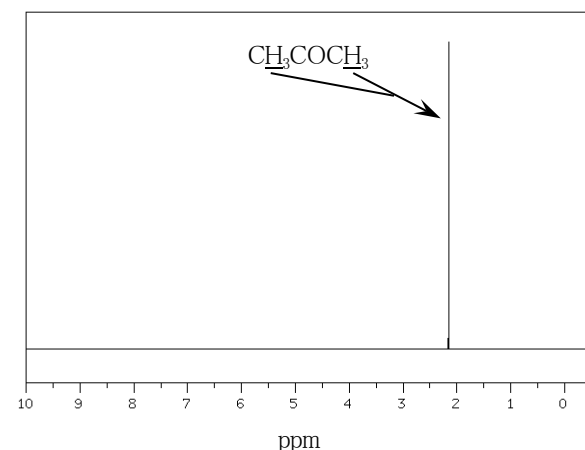


図-6 アセトンの<sup>1</sup>H NMR

互いに異性体の関係にあるカルボニル化合物の図-5のプロピオンアルデヒドと図-6のアセトンの対応する<sup>1</sup>H NMR のスペクトルの差は歴然である。この差は、プロピオンアルデヒドに含まれている化学的環境の異なる水素原子の種類は3種類、アセトンでは1種類であることに起因している。今回の場合でも、ヨードホルム反応による判別法は無用であることは明らかである。

次の図-7のプロピオンアルデヒドと図-8のアセトンの<sup>13</sup>C NMRにおいても同様であり、プロピオンアルデヒド

に含まれている化学的環境の異なる炭素原子の種類は3種類、アセトンでは2種類である。特に注目すべき点は、200 ppm付近のピークである。これはカルボニル化合物に特徴的なピークである。有機化学において、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ と $\text{CH}_3\text{CO}-$ の差は非常に大きい。<sup>13</sup>C NMR スペクトルは、その差を非常に分かり易く提供してくれる。このことからヨードホルム反応による判別法は、全く利点がないことは容易に理解できる。

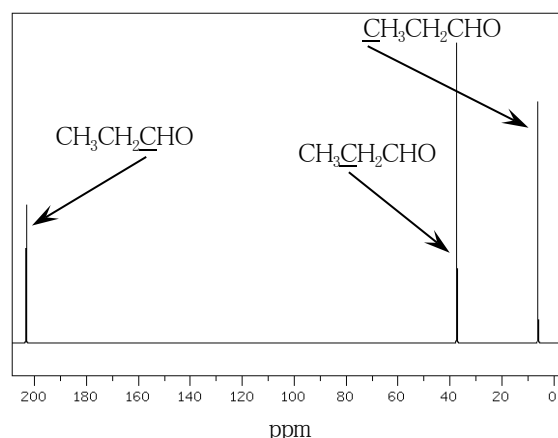


図-7 プロピオンアルデヒドの<sup>13</sup>C NMR

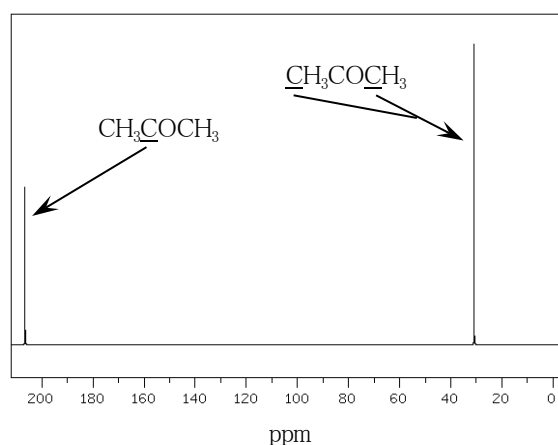


図-8 アセトンの<sup>13</sup>C NMR

### 3. 「百聞は一見にしかず」のCHO基の検出

高等学校の教科書に記載されているCHO基の判別方法としてフェーリング反応と銀鏡反応がある。CHO基のNMRスペクトルの特徴は、<sup>1</sup>H NMRの9 ppm付近の1本のピークと<sup>13</sup>C NMRの200 ppm付近のピークである。プロピオンアルデヒドの<sup>1</sup>H NMRの図-5と<sup>13</sup>C NMRの図-7はCHO基の存在を明らかにしている。周知の通り、ベンズアルデヒド: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ はフェーリング反応陰性であるが、銀鏡反応陽性である。これらの事実を記憶する必要はない。ベンズアルデヒドの<sup>1</sup>H NMRの図-9と<sup>13</sup>C

NMRの図-10から、CHO基の存在は疑う余地がない。フェーリング反応と銀鏡反応は、重金属を含む廃液が発生する。NMRでは、その廃棄物は発生しない。これら2つの分析方法は塩基性で行われるため、ヨードホルム反応と同様に、近年の有機化学では絶対に使用されない。NMRスペクトルほどCHO基の存在を明確に表示する分析方法は存在しない。「百聞は一見にしかず」である。

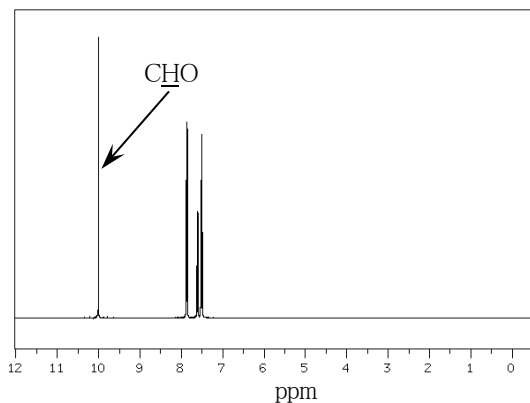


図-9 ベンズアルデヒドの<sup>1</sup>H NMR

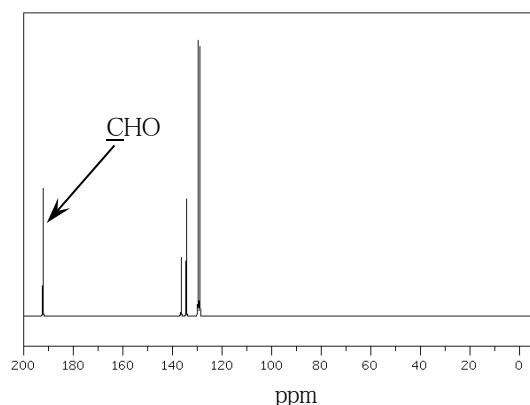


図-10 ベンズアルデヒドの<sup>13</sup>C NMR

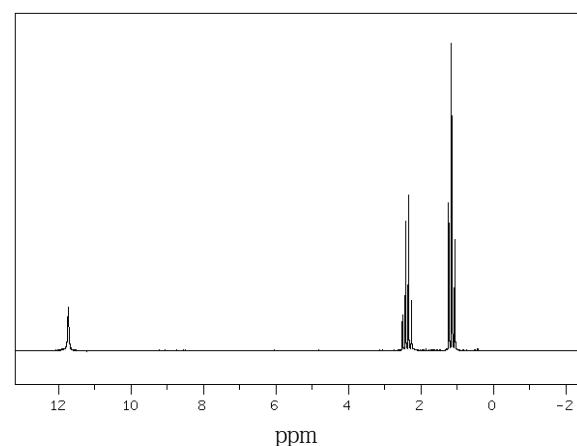


図-11 プロピオン酸の<sup>1</sup>H NMR

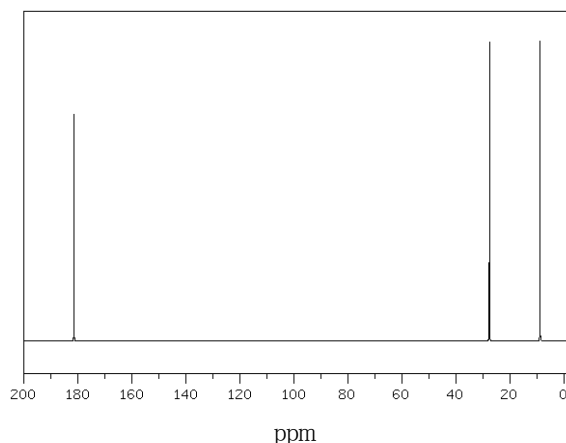


図-12 プロピオン酸の<sup>13</sup>C NMR

最後に、プロピオン酸:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  の<sup>1</sup>H NMR(図-11)と<sup>13</sup>C NMR(図-12)を示す。

#### 4. 結言

入試問題における有機化合物の構造決定問題を解くときに必須の  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$  または  $\text{CH}_3\text{CO}-$  を検出するヨードホルム反応、アルデヒドを検出するフェーリング反応と銀鏡反応は、NMR を用いれば、極めて容易に検出できることを示した。加えて、NMR は非破壊的分析方法であり、有機ハロゲン化合物や重金属の廃液が発生しない。入試だけにしか通用しない内容を、今後も学生に教え続ける意味はどこにあるのか？

高等専門学校の学生に対する教育目標の一つに「グローバル人材の育成」がある。上記に示した分析方法のヨードホルム反応、フェーリング反応及び銀鏡反応を取り入れた教科書を使って学生を教育することは、グローバル人材の育成にとっては、足枷以外の何ものでもない。時代遅れな高等学校の化学の教育内容は早急に刷新すべきである。

#### 参考文献

- 1) 竹内敬人(代表), 化学, 東京書籍, 平成24年.
- 2) 竹内敬人(代表), 新編化学, 東京書籍, 平成24年.
- 3) 井口洋夫(代表), 化学, 実教出版, 平成24年.
- 4) 井口洋夫(代表), 新版化学, 実教出版, 平成24年.
- 5) 齋藤烈(代表), 化学, 啓林館, 平成24年.
- 6) 辰巳敬(代表), 化学, 数研出版, 平成24年.
- 7) 山内薫(代表), 高等学校 化学, 第一学習社, 平成24年.
- 8) 全ての NMR スペクトルは公開されている有機化合物スペクトルデータベースSDBSから引用した。