

# 化学教育におけるNMR(核磁気共鳴スペクトル)の利用<sup>1)</sup>

The Use of NMR in the Initial Study of Organic Chemistry<sup>1)</sup>

楠山 芳章, 根来 武司 (教育学部化学教室)

Yoshiaki KUSUYAMA and Takeshi NEGORO

(Department of Chemistry, Faculty of Education)

[抄録]

核磁気共鳴スペクトルは一般に高度な研究機器と受け止められているが、高等学校教科書に掲載されている有機化合物の炭素-13核磁気共鳴スペクトル(<sup>13</sup>C NMR)は単純で、原理を理解しなくとも、高校生や大学前期学生にとっても容易に解析できるもので、有機化合物の構造や性質の理解に役立つ。

[abstract]

Even high school students can assign the <sup>13</sup>C NMR spectra of organic compounds appeared in the textbook without the study of the NMR principles. The analyses of the <sup>13</sup>C NMR spectra become an aid for understanding of organic chemistry.

キーワード： 核磁気共鳴スペクトル, <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, 有機化学, 異性体, 課題研究

## 1 はじめに

核磁気共鳴(NMR)は物質を磁場中に置くと物質内の原子核が特有の周波数を吸収する性質で、得られたNMRスペクトル(以下スペクトルと云う)は<sup>1</sup>H NMRの測定が容易であるため主として有機化合物の構造決定に用いられ、高度な研究機器として発達してきた<sup>2)</sup>。NMRの原理や<sup>1</sup>H NMRスペクトルの解析が難解であること、さらに、NMR装置が高額で操作も複雑なためにこれまでは主として大学院学生以上の研究者が用いる研究機器であった。しかしながら近年、教育学部にもコンピューター付き高分解能NMR装置が配置されつつあり、操作も容易になり、学部学生が測定し、スペクトル解析を行えることから教育機器として利用できる段階に入ったと思われる。また、近年<sup>1</sup>H以外の核種(多核又は他核)の測定が容易になり<sup>3)</sup>、特に<sup>13</sup>C NMRは通常の測定においては各炭素に対応して1本の吸収線を与える事から、スペクトルが単純なため、有機化合物の構造決定が容易で学部学生にも解析できる<sup>4-5)</sup>。

平成9年3月に和歌山大学教育学部化学教室において理科系高校生を対象とした先端科学技術講座を開講し、NMRによる簡単な有機化合物の構造解析を行ったが、生徒たちは興味と強い関心を示し、原理<sup>6)</sup>以外は充分理解して学習意欲も旺盛であった。本報ではこの講座と高校化学教科書において掲載されている若干の有機化合物のNMRによる理解について報告する。

## 2 実験

NMRの測定装置は日本電子社製「Lambda 400」を用い、5 mmの試料管で測定した。使用した有機化合物は市販品(東京化成)をそのまま用いた。測定用試料は溶媒として重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ , アルドリッチ社)を用い、約15%の濃度(V/V)に調整した。

$^1\text{H}$  NMR測定条件： 観測周波数, 400 MHz； スペクトル幅, 8000 Hz； 繰り返し時間, 6秒； パルス幅,  $5\ \mu\text{s}$  ( $45^\circ$ )； 積算回数, 4-8回； データポイント, 8000。  $^{13}\text{C}$  NMR測定条件： 観測周波数, 100 MHz； スペクトル幅, 27000 Hz； 繰り返し時間, 1.8秒； パルス幅,  $4.4\ \mu\text{s}$  ( $45^\circ$ )； 積算回数, 500-1000回； データポイント, 32000。 固体 $^{13}\text{C}$  NMR測定条件： 観測周波数, 100 MHz； スペクトル幅, 40000 Hz； 繰り返し時間, 5秒； パルス幅,  $5.0\ \mu\text{s}$  ( $90^\circ$ )； 積算回数, 256回； データポイント, 1000。

## 3 実習と結果

### 3.1. 講座受講生に対する説明

- ① 化合物中のほとんどの原子核は磁場内において特有の周波数を吸収する。
- ② 同種の原子核においてもその原子の周りの環境(電子密度等)により吸収周波数はわずかに異なる。これをケミカル(化学)シフトと呼び、基準物質のピークからの距離( $\delta$ )をppmであらわす。基準物質には通常テトラメチルシラン( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Siを用いる。
- ③  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルにおいては通常各炭素原子に相当する信号が1本ずつ現れる。したがって有機化合物の骨格が容易に決定できる。
- ④ 有機化合物の構造決定はさらに $^1\text{H}$  NMRを用いる。
- ⑤ 電気陰性度の大きい酸素原子に結合した炭素原子のピークは低磁場に現れる。

以上の説明の後、生徒達が合成した酢酸エチルの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを測定し、各自に配布した(図1)。

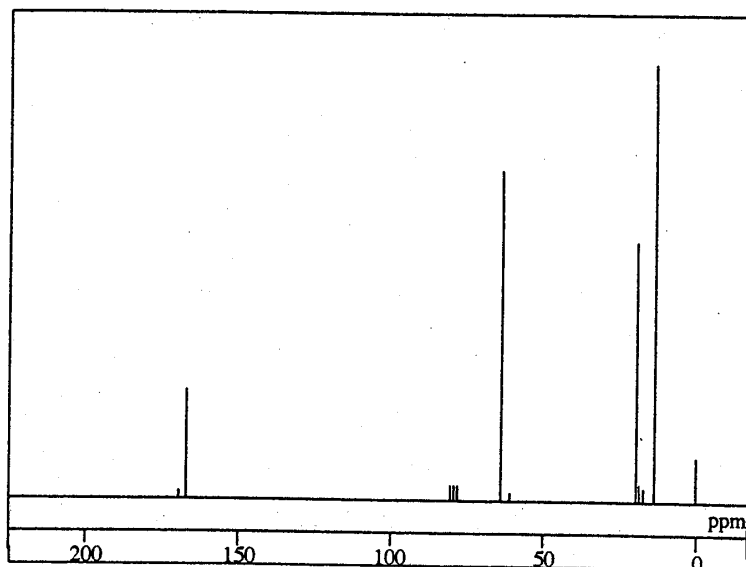


図1. 高校生が合成した酢酸エチルの炭素-13核磁気共鳴(NMR)スペクトル。

### 3. 2. スペクトル解析

$\delta$  76.8, 77.1, 及び77.4の三重線は溶媒( $\text{CDCl}_3$ )のシグナルである。酢酸エチルのシグナルは3本検出され、 $\delta$  14.3に $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ),  $\delta$  21.0に $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ),  $\delta$  60.5に $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  171.3にCOの吸収がる。この試料は充分精製されていないので不純物のシグナルが認められる。 $\delta$  18.4( $\text{CH}_3$ )及び $\delta$  57.4( $\text{CH}_2$ )にエタノールの,  $\delta$  20.5( $\text{CH}_3$ )及び174.0 (CO)に酢酸のシグナルが検出された( $^1\text{H}$  スペクトルを解説した後プロトン-カップリングしたスペクトルを示しC( $\text{CH}_3$ )が四重線のC( $\text{CH}_2$ )が三重線のピークを与えることを解説した)。

次に $^1\text{H}$  NMRのスペクトルを提示した(図2)。近隣炭素原子上的の水素原子によりシグナルが分裂することを説明し、帰属を行わせた。 $\delta$  1.26に三重線,  $\delta$  4.11に四重線が検出されエチル基のものと帰属できる。 $\delta$  2.04に単一線がありメチル基( $\text{CH}_3\text{CO}$ )のものである。

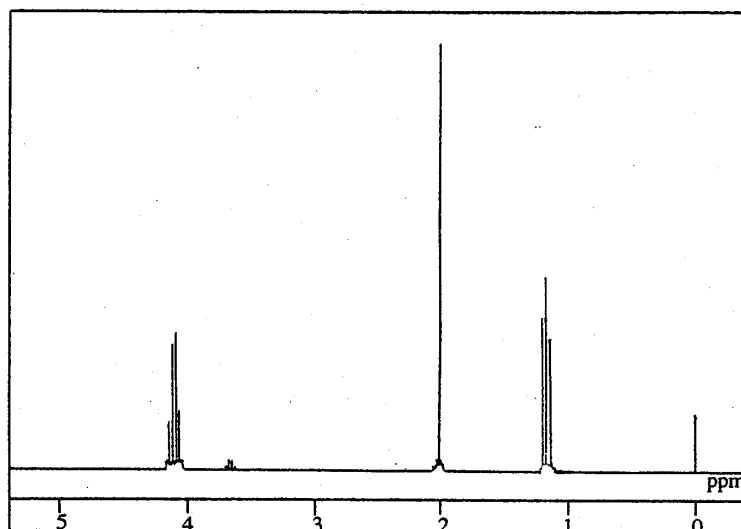


図2. 高校生が合成した酢酸エチルの水素( $^1\text{H}$ )核磁気共鳴(NMR)スペクトル。

### 3. 3. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ のNMRスペクトル

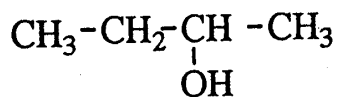
有機化合物の構造と異性体の存在を理解させるために $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ の各異性体の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを提示しピークを帰属させた。

#### 1-ブタノール



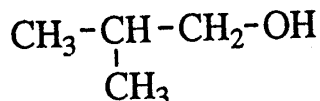
$\delta$  13.94 ( $\text{CH}_3$ ), 19.00 ( $\text{CH}_2$ ), 34.87 ( $\text{CH}_2$ ), 62.28 ( $\text{CH}_2$ )

2-ブタノール (*sec*-ブチルアルコール)



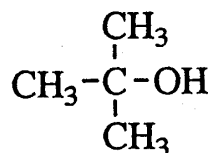
$\delta$  10.04 (CH<sub>3</sub>), 22.84 (CH<sub>3</sub>), 32.05 (CH<sub>2</sub>), 69.31 (CH)

2-メチル-1-プロパノール (*iso*-ブチルアルコール)



$\delta$  19.05 (CH<sub>3</sub>, 2個), 30.87 (CH), 69.34 (CH<sub>2</sub>)

2-メチル-2-プロパノール (*tert*-ブチルアルコール)



$\delta$  31.23 (CH<sub>3</sub>, 3個), 69.04 (COH)

1-ブタノール及び2-ブタノールには4種類の炭素原子が存在するため4本のピークが、2-メチル-1-プロパノールには3種類の炭素が存在するため3本のピークが、2-メチル-2-プロパノールには2種類の炭素原子が存在するため2本のピークが検出された。1-ブタノールと2-ブタノールのピークは同数でこれだけでは両者を識別できないが、<sup>1</sup>H NMRにおける低磁場のCH<sub>2</sub>のピークが1-ブタノールでは( $\delta$  3.58)三重線であり、2-ブタノールの低磁場のCHピークでは( $\delta$  3.70)六重線であるので識別できる。また<sup>13</sup>C NMRにおいてCH<sub>3</sub>およびCHのピークを上方に、CH<sub>2</sub>のピークを下方に示す方法(DEPT法)があり、これによっても識別できる。以上のように簡単なNMRスペクトルは高校生においても解析できるもので課題研究として利用できる。

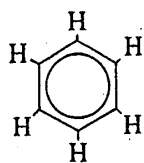
#### 4 NMRスペクトルによる有機化合物(高校教科書記載)の理解(例)

3で述べたようにNMRは教育機器としても役立つものである。さらに高校生あるいは大学初年生に対する有機化学理解のために簡単な例を示す。

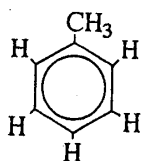
##### 4. 1. 芳香族炭化水素の構造と異性体

ベンゼンC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>の<sup>13</sup>C NMR ( $\delta$  128.36)及び<sup>1</sup>H NMR ( $\delta$  7.30)はそれぞれ単一のピークを与える。6個の炭素原子及び水素原子は等価であり、正六角形の平面分子であることを理解

するのに役立つ。

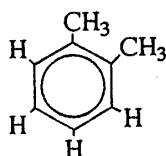


トルエンの $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta$  125.33 (CH), 128.25 (CH), 129.06 (CH), 137.87 にベンゼン環炭素の4本のピークが現れ6員環に置換基( $\text{CH}_3$ )が1個ついていることが理解できる。



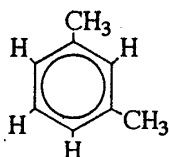
キシレンには $o$ -,  $m$ -, 及び $p$ -体の3種類の異性体が存在する。ベンゼン環の $^{13}\text{C}$  NMRのピークは

$o$ -体



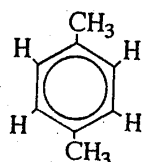
$\delta$  125.83 (CH), 129.62 (CH), 136.43

$m$ -体



$\delta$  126.08 (CH), 128.18 (CH), 129.93 (CH), 137.74

$p$ -体



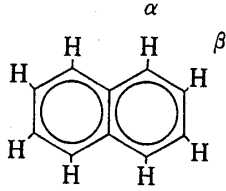
$\delta$  128.95 (CH), 134.65

$o$ -体は3本の,  $m$ -体は4本の,  $p$ -体は2本のピークを与え, 構造式に対応していることがわかる。

またナフタレンの<sup>13</sup>C NMRは3本のピークを与える。

$\delta$  125.83 (CH,  $\beta$ ) , 127.90 (CH,  $\alpha$ ) , 133.47

教科書に示された平面構造を取っていることを指示する。



#### 4. 2. グルコース (ブドウ糖) $C_6H_{12}O_6$ とスクロース (ショ糖) $C_{12}H_{22}O_{11}$ の<sup>13</sup>C NMR

グルコースは白色粉末状の結晶で6員環構造をとっている ( $\alpha$ -グルコース)。粉末 $\alpha$ -グルコースの<sup>13</sup>C NMRスペクトルにおいては6本のピークが検出される ( $\delta$  63.74, 70.59, 71.66, 72.68, 73.11, 92.98) <sup>7-8)</sup>。このものを重水 ( $D_2O$ ) 中に溶かして<sup>13</sup>C NMRを測定したところ12本のピークが検出された ( $\delta$  61.43, 61.58, 70.47, 70.45, 72.22, 72.28, 73.57, 74.93, 76.55, 76.71, 92.88, 96.69; 図3) <sup>9)</sup>。

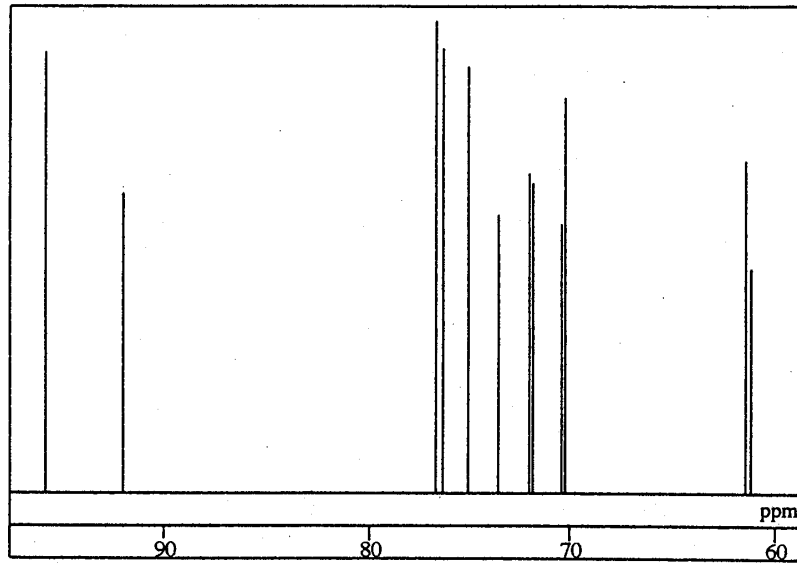
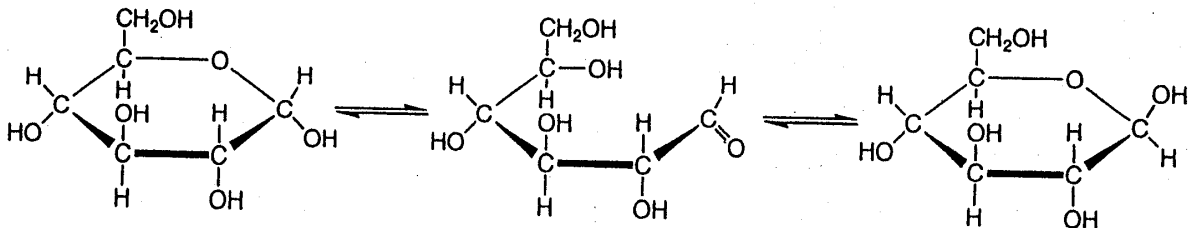
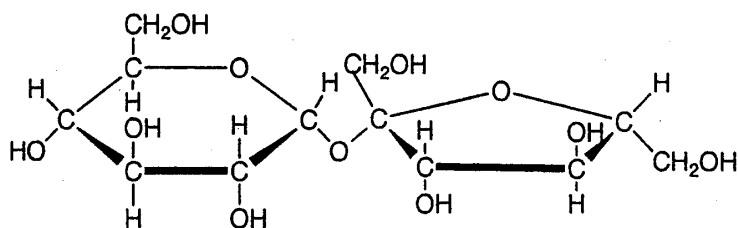


図3. 重水( $D_2O$ )中のグルコースの炭素-13核磁気共鳴(NMR)スペクトル。



このスペクトルから $\alpha$ -グルコースが水溶液中で $\beta$ -グルコースに変わることが理解できる。NMRの測定回数（パルス数）を数万回にすると小さいピーク（環状構造のもの約5%の高さ）が検出され、鎖状構造のものと同様に推定されるがケミカルシフトを確認することはできなかった。

スクロースの $D_2O$ 中の $^{13}C$  NMRにおいては12本のピークが検出された。 $\delta$  60.97, 62.19, 63.18, 70.04, 71.86, 73.18, 73.39, 74.83, 77.26, 82.16, 92.96, 104.47。固体（粉末）の $^{13}C$  NMRにおいて、11本のピークが検出されたが内1本は2個の炭素のピークが重なったものと考えられる。 $\delta$  58.30, 59.66, 64.42, 66.55, 70.24, 71.31, 72.19, 80.15, 81.32, 91.62, 101.04<sup>10)</sup>。



## 5 おわりに

参考文献・ノート6)で述べているように本報ではあえてNMRの原理には触れていない。このような自然科学系論文について価値を認めない化学者も少なくない。NMRは学部学生に難解な分析機器として受け止められているが、これは原理及びその説明が難解なためと著者は受け止めている。上述のように、 $^{13}C$  NMRスペクトルは $^1H$  NMRスペクトルに比べて単純で、丁寧に解説すれば高校生、大学前期学生にも充分理解出来るものであり、高校に於ける課題研究や大学生の有機化学の理解におおいに役立つものである。

## 6 参考文献・ノート

- 1) 平成9年度日本理科教育学会近畿支部学会（大阪大会），平成10年2月14日（大阪教育大学），口頭発表。
- 2) 竹内敬人，速水紀久子，化学と教育，45，282（1997）。
- 3) 宗像恵，北川進，柴田進，「多核NMR入門」講談社（1991）。
- 4) 例えば，R.T.Morrison，R.N.Boyd 著，中西香爾，黒野昌康，中平靖弘 訳，「モリソン ボイド 有機化学（中）」第6版，第17章，東京化学同人（1994），807頁。
- 5) G.C.Levy，G.L.Nelson 著，田中雅之他 訳，「有機化学者のための炭素-13核磁気共鳴」東京化学同人（1973）。
- 6) 本報告においては核磁気共鳴吸収に関する原理には触れない。化学の教育実践においては原理を省略，あるいは理解していなくとも実行できるものも多い。NMRの場合，原理が特に難解なため，学部学生は有機化学への利用も難しいと云う先入観をもっていると思われる。
- 7) 本文中記載の化学シフトの値は著者らが測定した値であるが（固体のグルコースを除く），文献5及び次の文献を参考にした。E.Breitmaier，W.Voelter，「Carbon-13 NMR

- Spectroscopy」 第3版, VCH (1987)。
- 8) 日本電子社, 「JEOL FT NMR, SOLID NMR SPECTRA」 GSH 270。
  - 9) 帰属については文献5, 第8章, 157頁参照のこと。
  - 10) 帰属についてはL.F.Johnson, W.C.Jankowski, 「Carbon-13 NMR Spectra」 443頁, wiley (1972)。