

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

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Aldehydes, Ketones and Carboxylic Acids

Norifumi HASHIMOTO

概要

報告した「アルケンとベンゼン」の論文において、高等学校の化学で扱うアルケンとベンゼンとその誘導体の核磁気共鳴(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た。

この教育方法は、学習指導要領には存在しないが、上記の論文で高等学校でも理解できる内容であることを示した。

この論文では、高等学校の化学で記載されているアルデヒドとケトン及びカルボン酸の 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た。

この教育方法は、与えられた NMR 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, アルデヒド, ケトン, カルボン酸

1. 緒 言

報告した「核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：アルケンとベンゼン」の論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルケンとベンゼンとその誘導体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⁾。

上記の論文における有機化合物は、エチレン、プロピレン、ブタ-1-エン、ブタ-2-エン、分子式が C_5H_{10} で表されるアルケンの幾何異性体を除く各異性体。ベンゼンとその誘導体では、ベンゼン、スチレン、2-フェニルプロパ-1-エン、3-フェニルプロパ-1-エンであった。

* 香川高等専門学校 一般教育科

今回の論文に記載されている有機化合物は、アルデヒドでは、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、2-メチルプロパナール。ケトンでは、アセトン、ブタノン。カルボン酸では、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-メチルプロパン酸。演習問題では、分子式が $C_5H_{10}O_2$ で表されるカルボン酸の各異性体の判別である。

アルデヒドの中で最も基本的な構造であるホルムアルデヒドは、化学実験室では、通常、水溶液の状態であるため、今回の NMR スペクトルでは取り扱わない。

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

カルボニル化合物であるアルデヒド、ケトン及びカルボン酸の炭素の ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、表 1 に示されている。アルデヒドのシグナルは 190~200ppm、ケトンのシグナルは 205~220ppm、カルボン酸のシグナルは 175~185ppm に発現する。

これらのカルボニル化合物の炭素のシグナルは、かなり低磁場に現れることが際立った特徴である。

カルボニル化合物の炭素の周りの電子の環境は、隣の酸素の影響でかなり電子不足の状態であることが、炭素シグナルの低磁場発現の理由である。

ケトンにおいて、カルボニル炭素以外の骨格炭素の数が 5 以上の化合物の場合には、その化合物の末端メチル基の明確な位置特定が困難になることがある。

今回の論文で取り扱うエステルの構造解析に考慮して、カルボン酸のアルキル基の炭素数は、最大で 4 までとする。この理由については、今回のエステルを取り扱う論文で述べる予定である。

また、安息香酸やフェニル基を側鎖にもつ構造のカルボン酸は、エステルの論文以降で取り扱う。

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
	~0.9
	~1.3
	~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
	1~5
	1~5

カルボニル化合物であるアルデヒド及びカルボン酸の水素の ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表 2 に示されている。アルデヒドのシグナルは 9~10ppm、カルボン酸のシグナルは 10~12ppm に現れる。

これらのカルボニル化合物の水素のシグナルは、かなり低磁場に現れることが、これらの化合物を判別するときに極めて有効である。

炭素数に比例して ^1H NMR スペクトルのシグナルは複雑になるため、炭素数の多いカルボニル化合物は取り扱わない。

今回の論文で取り扱うエステルに考慮して、カルボン酸のアルキル基の炭素数は、最大で 4 までとする。この理由については、 ^{13}C NMR スペクトルの説明のところで簡単に示した。

3. アルデヒドとケトン及びカルボン酸の 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。

最初に、アセトアルデヒドの ^{13}C NMR スペクトルと ^1H NMR スペクトルを図1と図2に示す。

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、アセトアルデヒドの ^{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に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である190～200ppmに炭素のシグナルが発現している。

アセトアルデヒドには、化学的環境が異なる炭素は2種類あり、各々の炭素の特徴が如実に表れている。

②図2には、アセトアルデヒドの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数を付記した。

表2に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である9～10ppmにホルミル基の水素のシグナルが発現している。アセトアルデヒドには2種類のHが存在し、ホルミル基のHとメチル基のHの違いは極めて顕著である。

③図3には、プロピオンアルデヒドの ^{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に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である190～200ppm付近に炭素のシグナルが発現している。

プロピオンアルデヒド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、プロピオンアルデヒドの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である9～10ppmにホルミル基の水素のシグナルが発現している。プロピオンアルデヒドにおいて、化学的に非等価のHは3種類のシグナルとして表れている。各シグナルの分裂パターンは、プロピオンアルデヒドの構造を裏付けている。

⑤図5には、ブタナールの ^{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に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である190～200ppm付近に炭素のシグナルが存在する。

ブタナールには化学的環境が異なる炭素は4種類存在し、アルカンの炭素とホルミル基の炭素の化学シフトは、明らかに異なっていることがわかる。

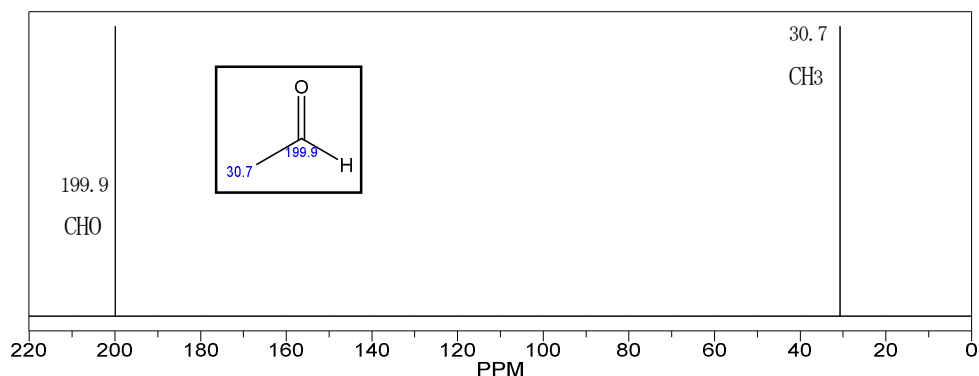


図1 アセトアルデヒドの ^{13}C NMR スペクトル

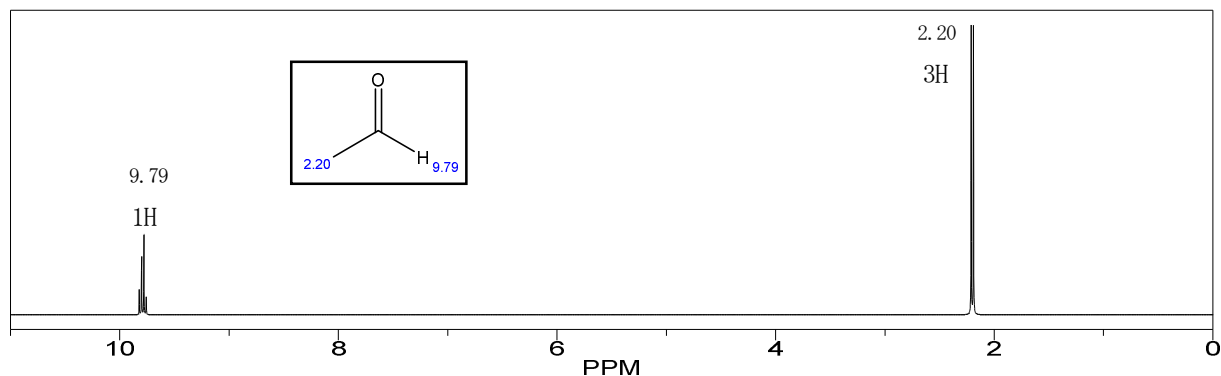


図2 アセトアルデヒドの ^1H NMR スペクトル

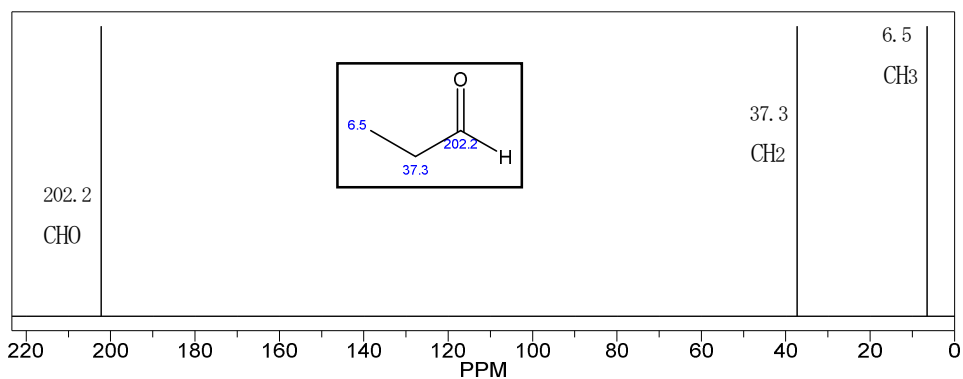


図3 プロピオンアルデヒドの ^{13}C NMR スペクトル

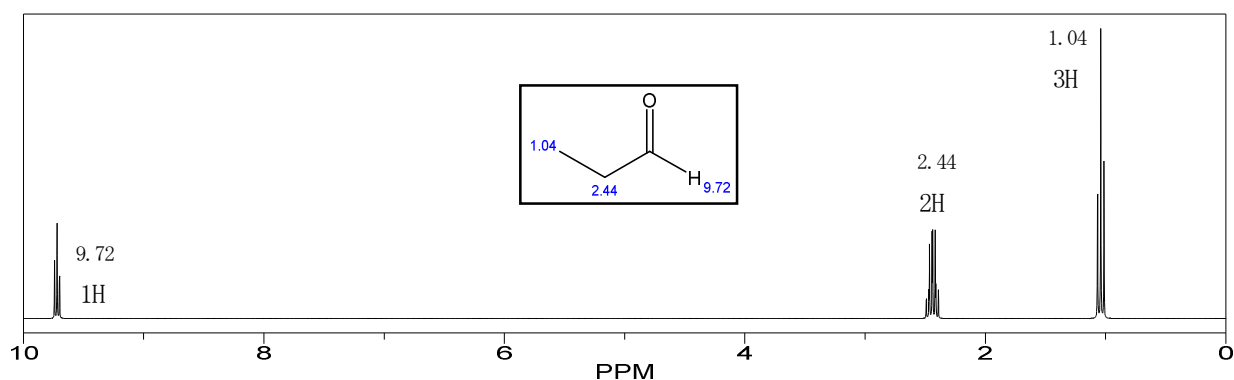


図4 プロピオンアルデヒドの ^1H NMR スペクトル

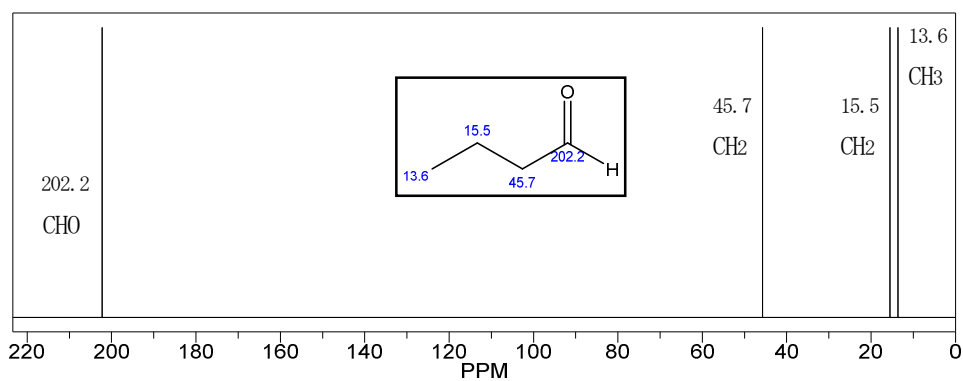


図5 ブタナールの ^{13}C NMR スペクトル

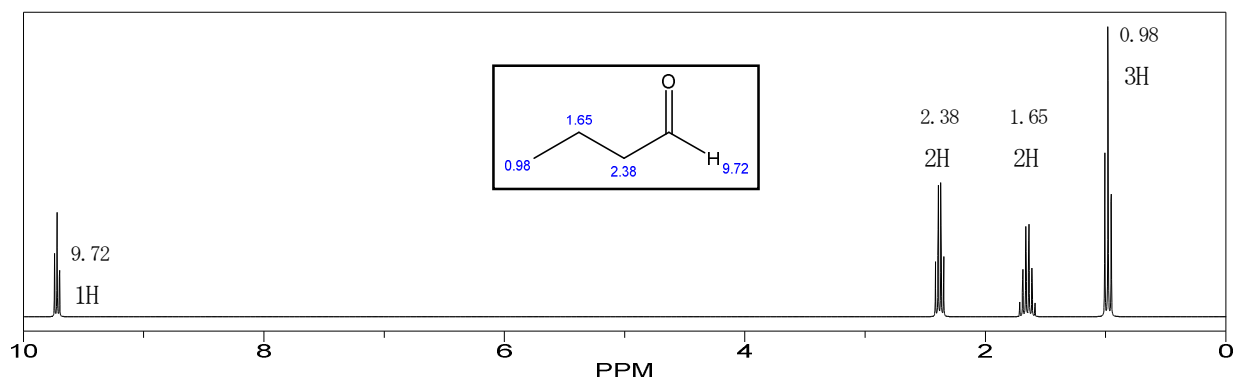


図6 ブタナールの ^1H NMR スペクトル

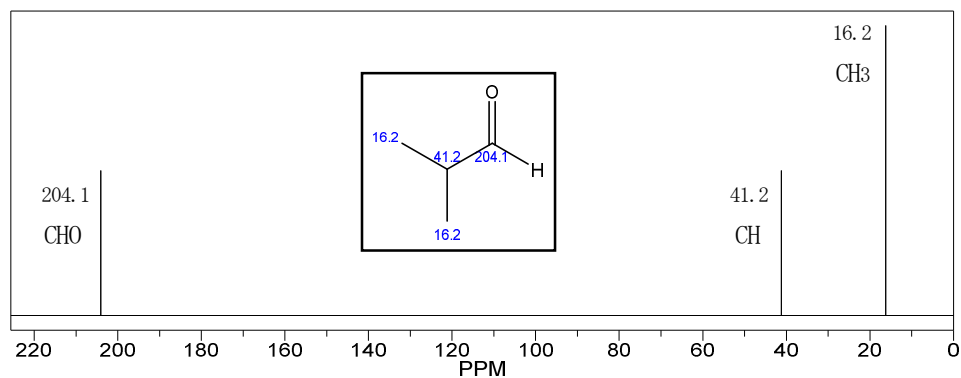


図7 2-メチルプロパナールの ^{13}C NMR スペクトル

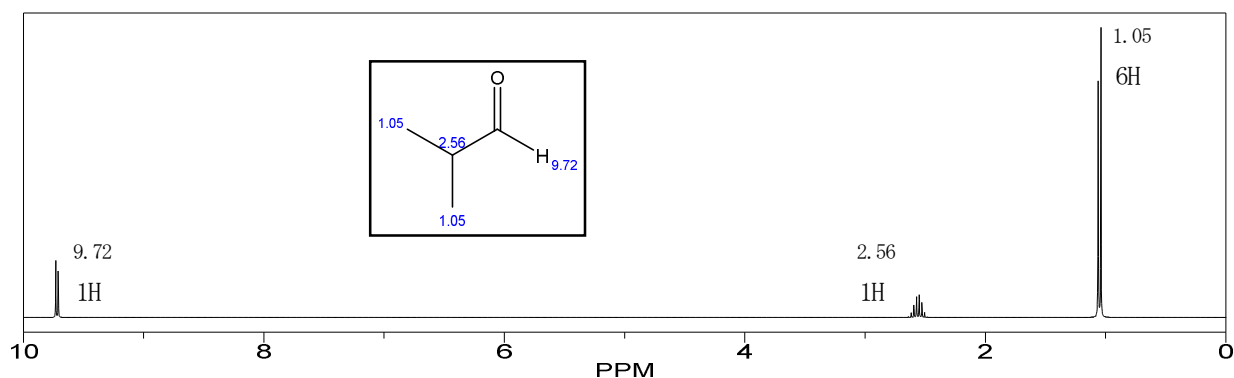


図8 2-メチルプロパナールの ^1H NMR スペクトル

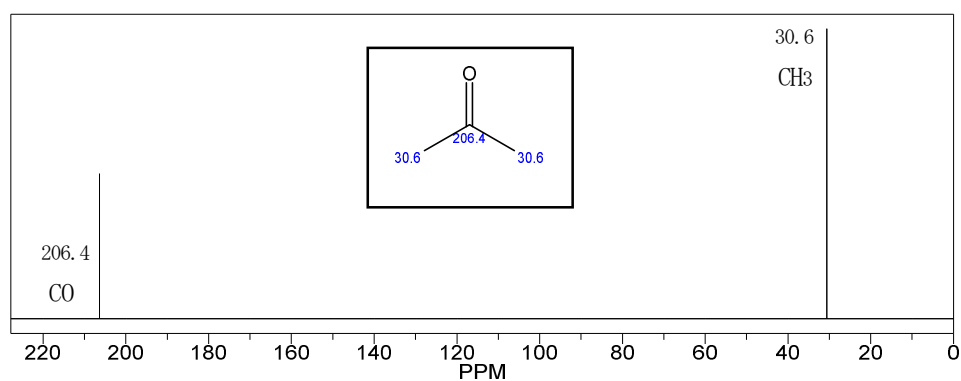


図9 アセトンの ^{13}C NMR スペクトル

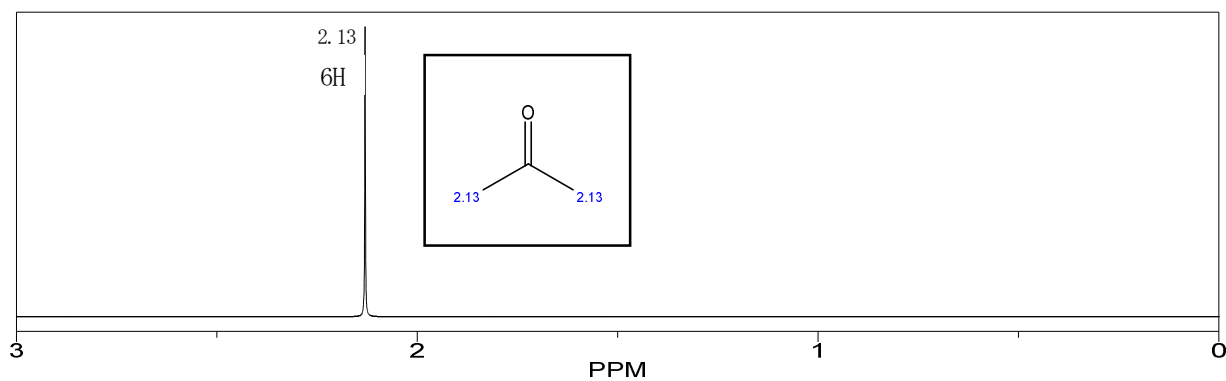


図10 アセトンの ^1H NMR スペクトル

⑥図6には、ブタナールの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である9～10ppmにホルミル基の水素のシグナルが存在している。ブタナールには、4種類のHが存在する。各シグナルの分裂パターンは、ブタナールの構造と一致している。

⑦図7には、2-メチルプロパナールの ^{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に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である190～200ppm付近に炭素のシグナルが発現している。

2-メチルプロパナールは、分子の対称性のため、化学的環境が異なる炭素は3種類となる。

⑧図8には、2-メチルプロパナールの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたアルデヒドの化学シフトの範囲である9～10ppmにホルミル基の水素のシグナルが発現している。2-メチルプロパナールのHは分子構造の対称性により、3種類のシグナルとして表れている。

⑨図9には、アセトンの ^{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に示されたケトンの化学シフトの範囲である205～220ppmに炭素のシグナルが発現している。

アセトンは、分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる炭素は2種類となる。

⑩図10には、アセトンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたケトンのカルボニル基の隣の炭素に結合している水素の化学シフトの範囲である1.5～2.5ppmに水素のシグナルが発現している。アセトンのHは分子構造の対称性により、1種類のシグナルとして表れている。

⑪図11には、ブタノンの ^{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に示されたケトンの化学シフトの範囲である205～220ppmに炭素のシグナルが発現している。ブタノンの各炭素のシグナルとブタノンの構造に矛盾は生じていない。

⑫図12には、ブタノンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表2に示されたブタノンのカルボニル基の隣の炭素に結合している水素の化学シフトの範囲である1.5～2.5ppmに水素のシグナルが発現している。水素のシグナルの種類はブタノンの構造に一致している。

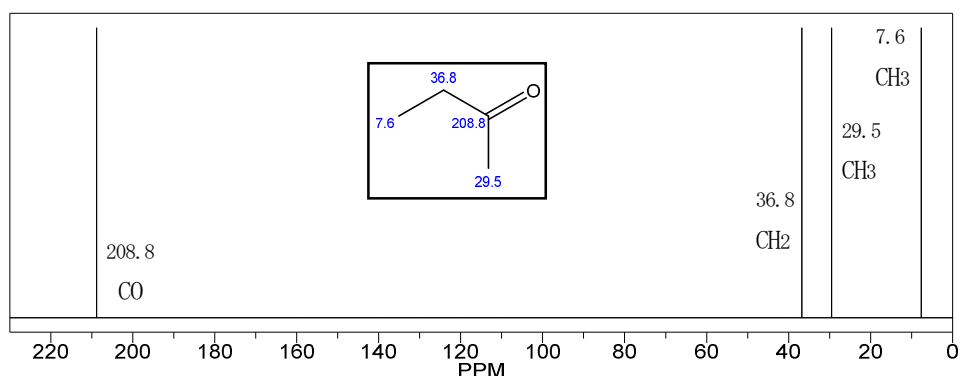


図11 ブタノンの ^{13}C NMR スペクトル

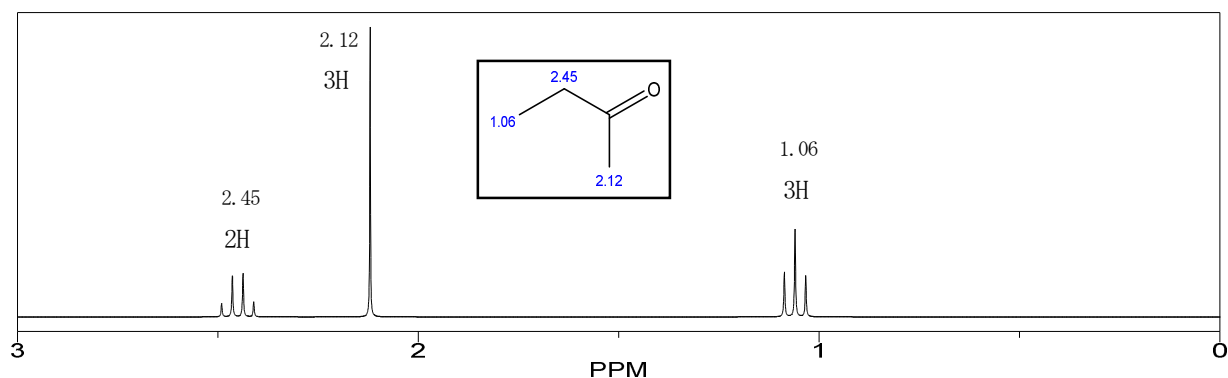


図12 ブタノンの ^1H NMR スペクトル

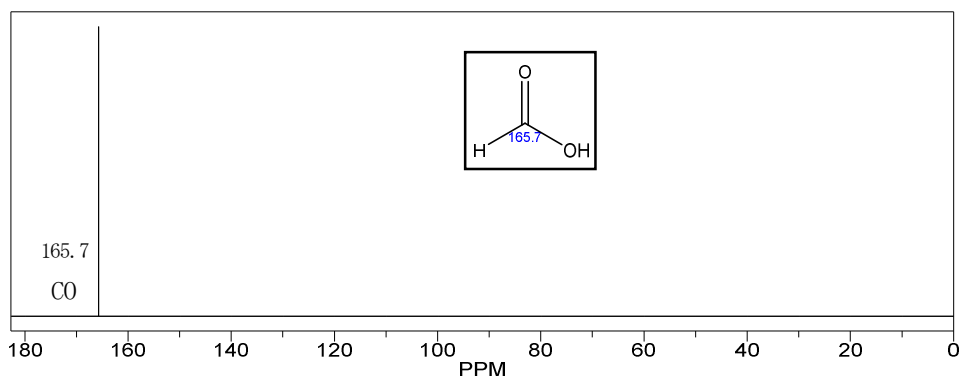


図 13 ギ酸の ^{13}C NMR スペクトル

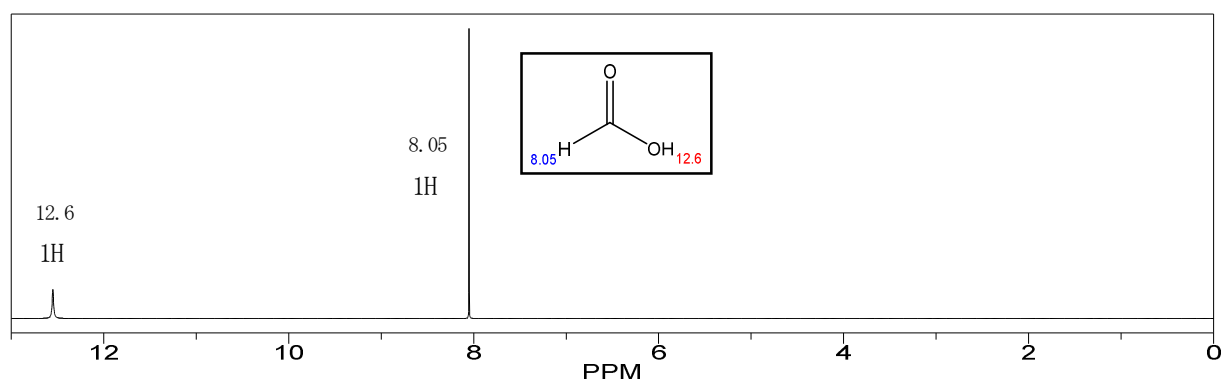


図 14 ギ酸の ^1H NMR スペクトル

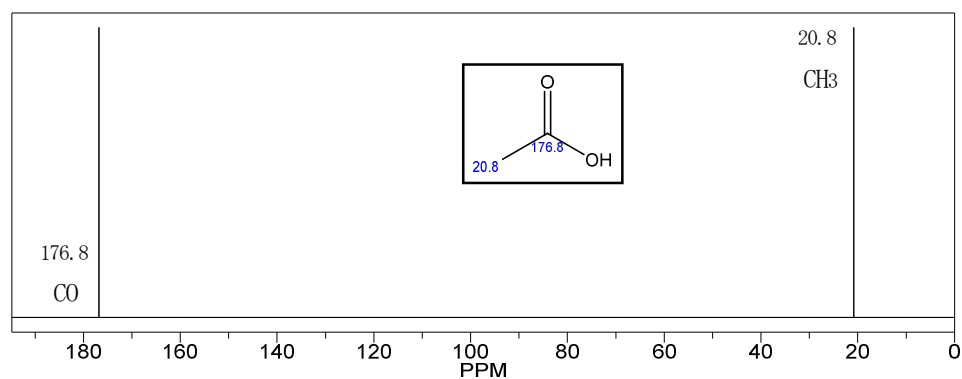


図 15 酢酸の ^{13}C NMR スペクトル

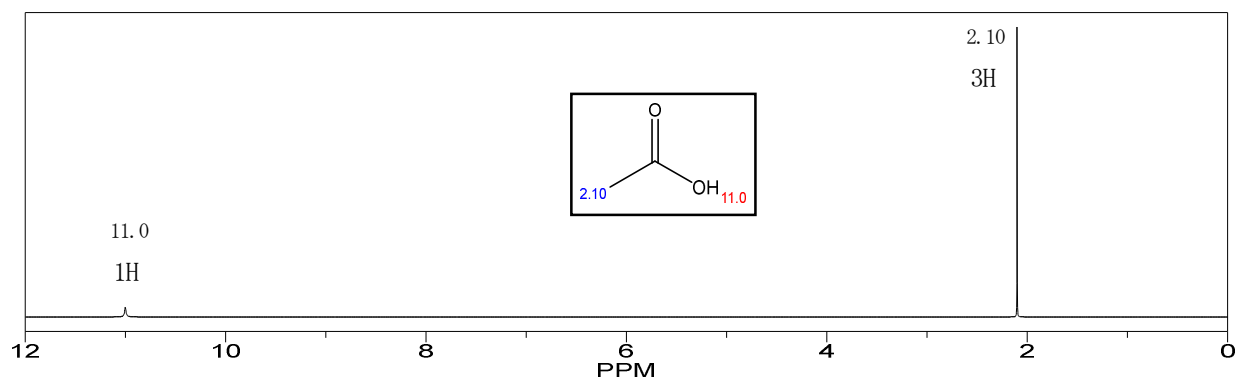
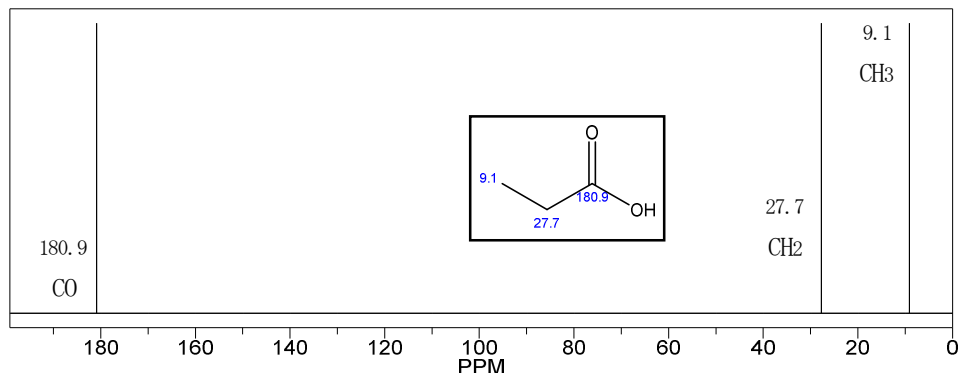
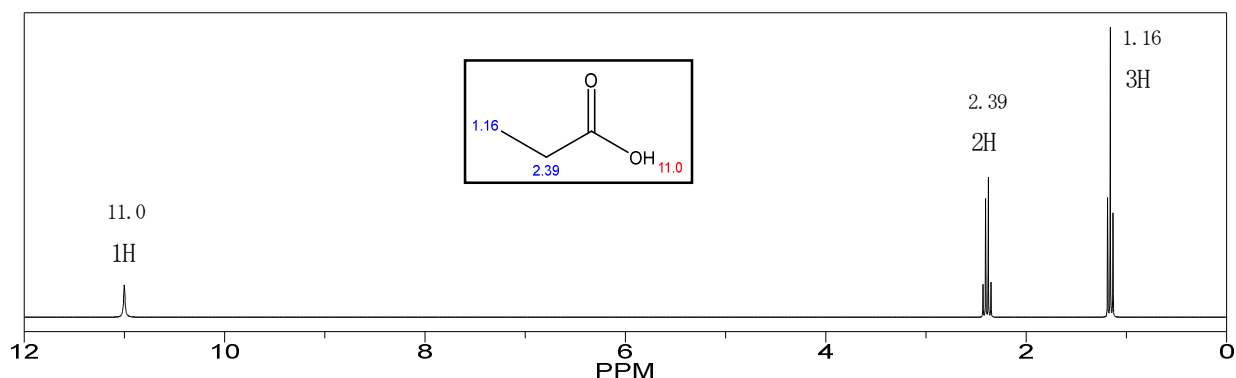


図 16 酢酸の ^1H NMR スペクトル

図 17 プロピオン酸の ^{13}C NMR スペクトル図 18 プロピオン酸の ^1H NMR スペクトル

⑬図 13 には、ギ酸の ^{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 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 175～185ppm にギ酸の炭素のシグナルは入っていないが、この理由は、ギ酸がアルデヒドの性質も保有しているためである。

ギ酸の化学的環境が異なる炭素は1種類だけである。

⑭図 14 には、ギ酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 に示されたカルボン酸及びホルミル基の化学シフトの範囲に、ギ酸の2種類の水素は入っていないが、これも上記で示した理由である。

⑮図 15 には、酢酸の ^{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 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 175～185ppm に炭素のシグナルが発現している。酢酸の各炭素のシグナルと酢酸の構造に矛盾は生じていない。

⑯図 16 には、酢酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が付記されている。

表 2 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 10～12ppm にカルボキシル基の水素のシグナルが存在するが、アルコールの OH 基の水素と同様にシグナル

の位置は不確定であることが多い。

⑰図 17 には、プロピオン酸の ^{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付記されている。

表 1 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 175～185ppm に炭素のシグナルが発現している。プロピオン酸の各炭素のシグナルとプロピオン酸の構造に矛盾は見当たらない。

⑱図 18 には、プロピオン酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が記載されている。

表 2 で示されているようにカルボキシル基の水素のシグナルは、かなり低磁場に存在し、アルキル基の水素はプロピオン酸の構造と一致している。

⑲図 19 には、ブタン酸の ^{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付記されている。

表 1 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 175～185ppm に炭素のシグナルが発現している。ブタン酸の各炭素のシグナルとブタン酸の構造に矛盾は見当たらない。

⑳図 20 には、長いアルキル基をもつブタン酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が記載されている。

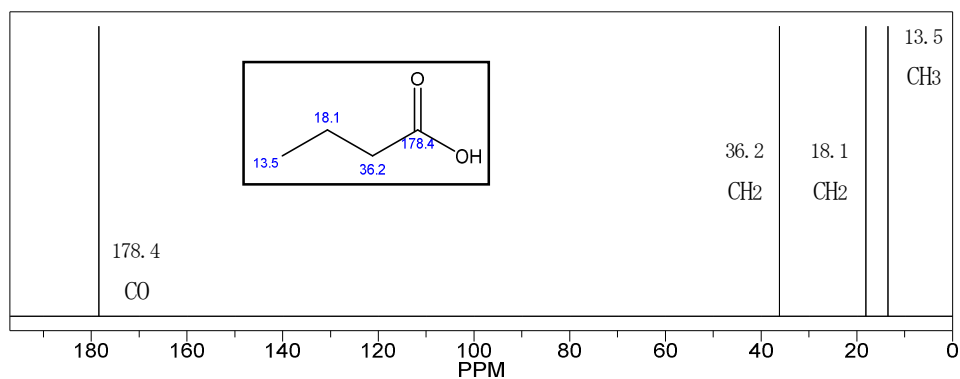


図 19 ブタン酸の ^{13}C NMR スペクトル

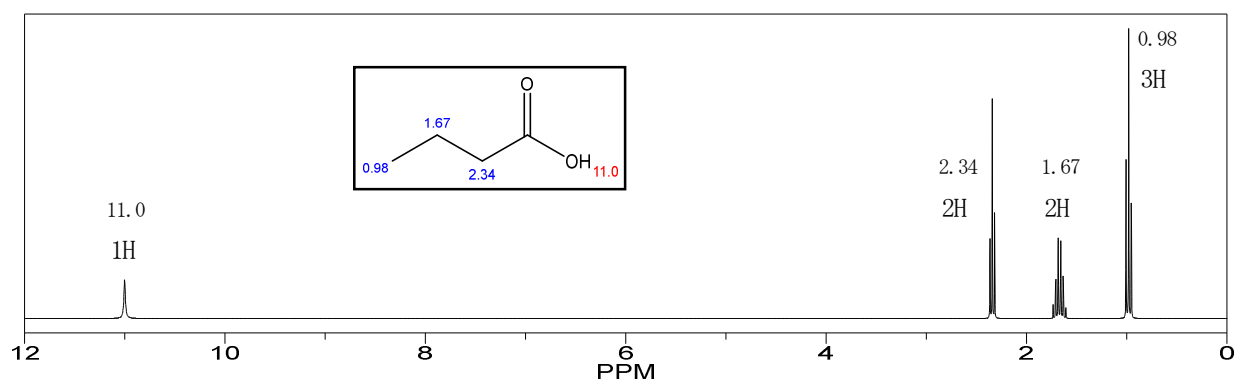


図 20 ブタン酸の ^1H NMR スペクトル

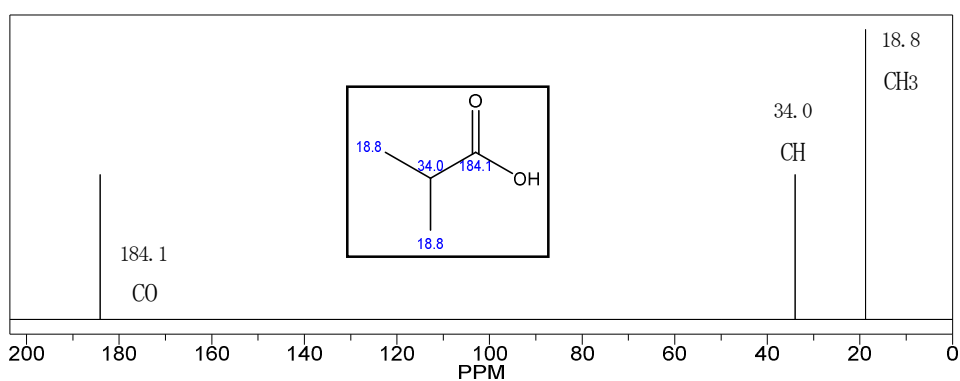


図 21 2-メチルプロパン酸の ^{13}C NMR スペクトル

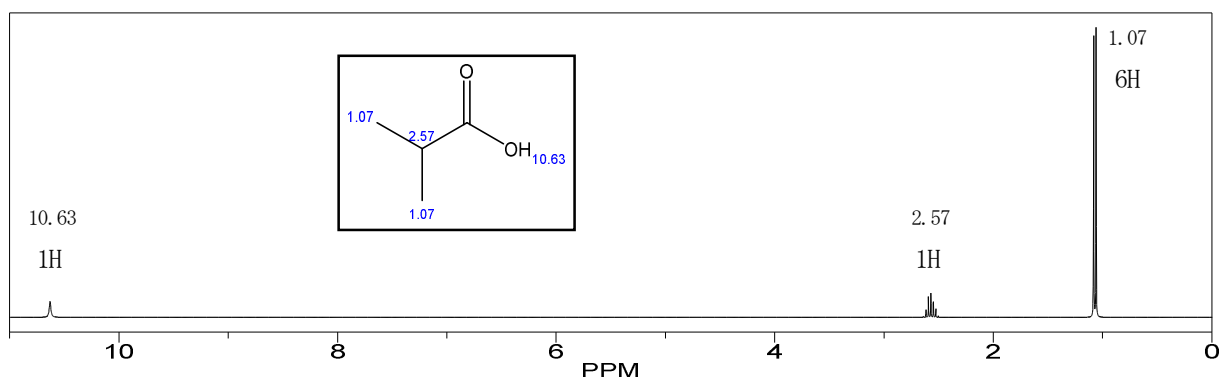


図 22 2-メチルプロパン酸の ^1H NMR スペクトル

表 2 で示されているようにカルボキシル基の水素のシグナルは、かなり低磁場に存在し、直鎖のプロピル基の水素のシグナルはブタン酸の構造と一致している。

②図 21 には、2-メチルプロパン酸の ^{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付記されている。

表 1 に示されたカルボン酸の化学シフトの範囲である 175～185ppm に炭素のシグナルが発現している。2-メチルプロパン酸の対称性により炭素のシグナルと 2-メチルプロパン酸の構造に矛盾は見当たらない。

②図 22 には、2-メチルプロパン酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の数が記載されている。

表 2 で示されているようにカルボキシル基の水素のシグナルは、かなり低磁場に存在し、イソプロピル基の水素の分裂パターンが、よく表れている。

4. 演習： $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ の分子式で表されるカルボン酸を NMR スペクトルによる特定と解説

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。

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ の分子式で表される、カルボン酸として、4 種

類が導出される。

②カルボン酸の候補は、ペンタン酸、3-メチルブタン酸、2-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルプロパン酸。

③ ^{13}C NMR スペクトルにおいて、最初に化学的環境が異なる CH_3 の数から 1 種類のカルボン酸が特定できる。次に、アルカン由来の CH_2 の数から残りのカルボン酸が判別される。

4 種類のカルボン酸の構造確定の補足として、 ^1H NMR スペクトルのシグナルの分裂パターンは重要である。

④化合物 A の図 23 の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 は 1 種類、 CH_2 はカルボン酸の候補の中で最大の 3 種類存在する。このカルボン酸は、ペンタン酸である。

⑤化合物 A の図 24 の ^1H NMR スペクトルにおいて、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ の特徴的なシグナルが 0.93ppm、1.38ppm、1.63ppm と 2.36ppm に現れている。これらのシグナルの分裂パターンと水素の数は、化合物 A の構造の裏付けになっている。

⑥化合物 B の図 25 の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 は 2 種類、 CH_2 と CH は各 1 種類だけ存在する。以上より、2-メチルブタン酸である。

⑦化合物 B の図 26 の ^1H NMR スペクトルにおいて、 CH_2 と CH の特徴的なシグナルの分裂パターンが、分子の構造と一致している。

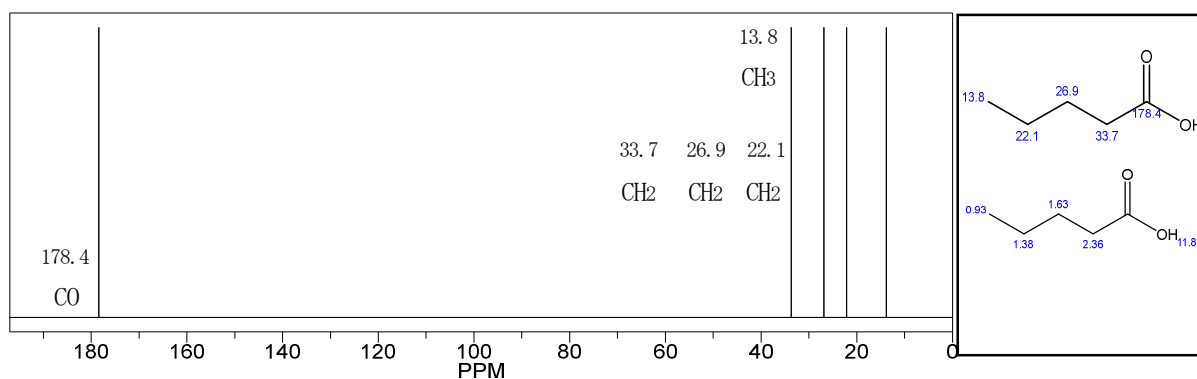


図 23 A ^{13}C NMR スペクトル ペンタン酸

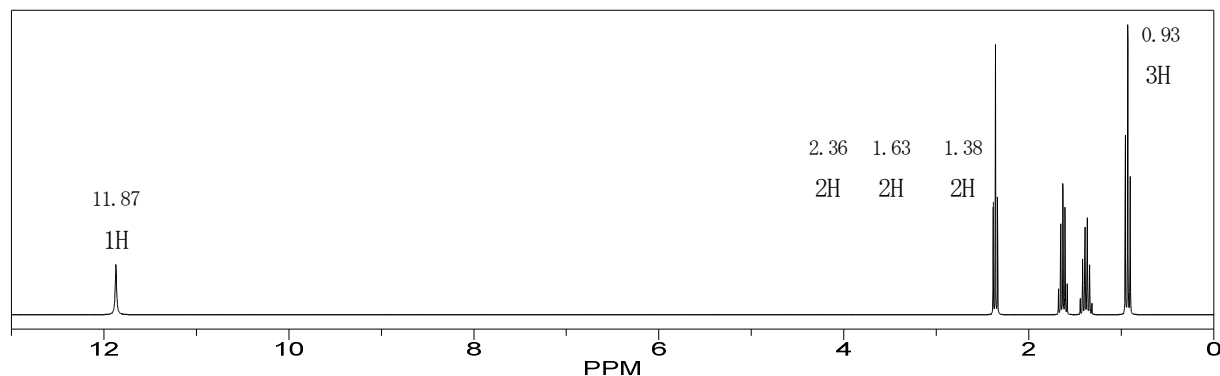


図 24 A ^1H NMR スペクトル ペンタン酸

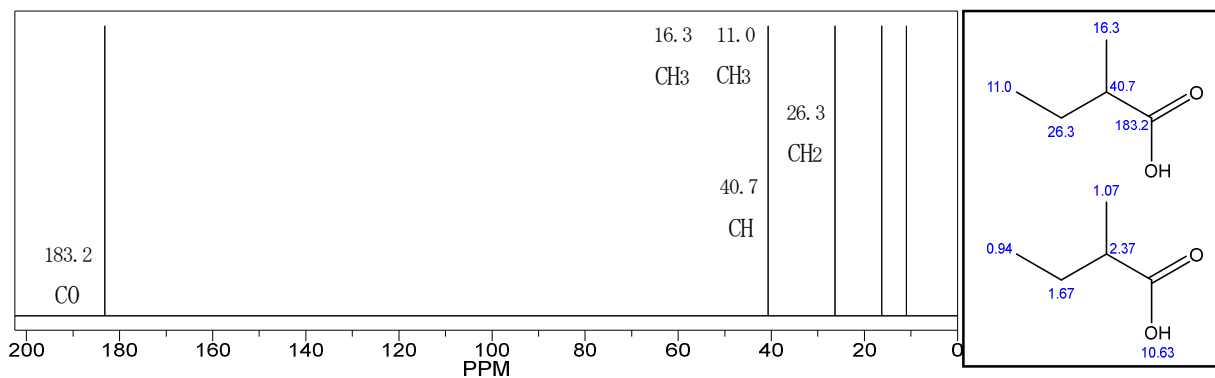


図 25 B ¹³C NMR スペクトル 2-メチルブタン酸

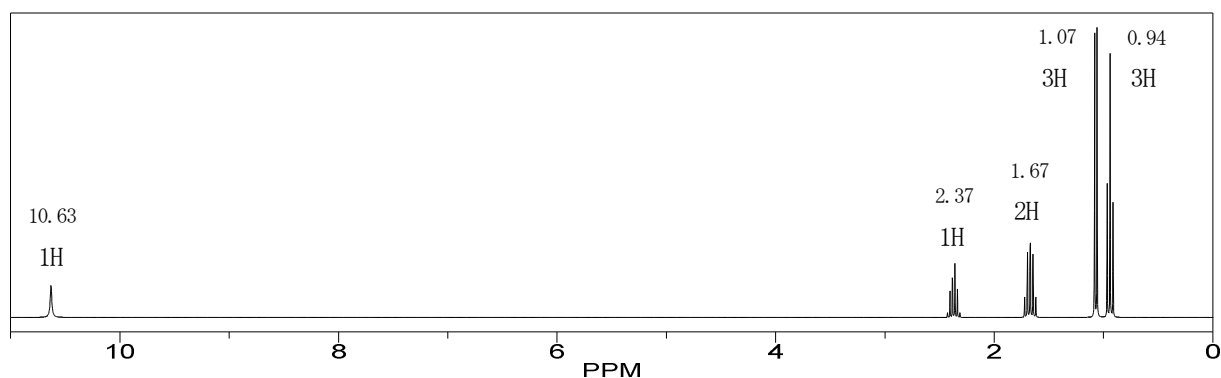


図 26 B ¹H NMR スペクトル 2-メチルブタン酸

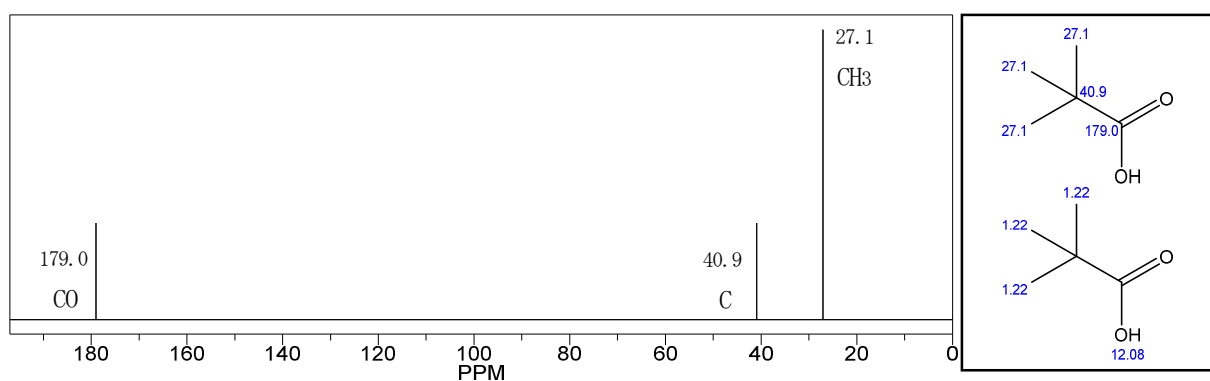


図 27 C ¹³C NMR スペクトル 2,2-ジメチルプロパン酸

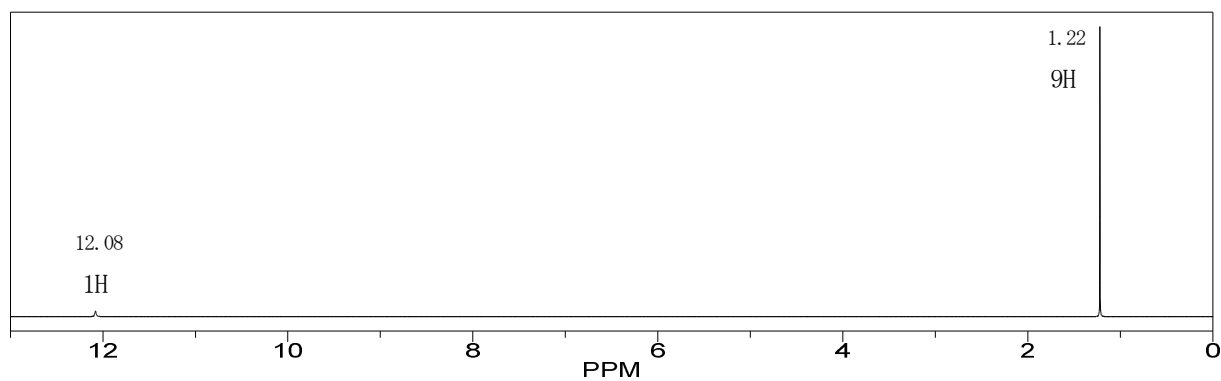
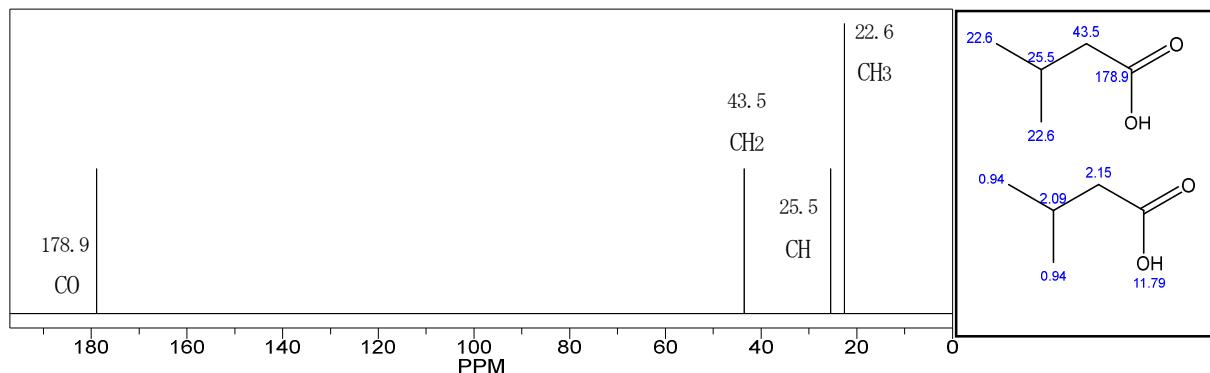
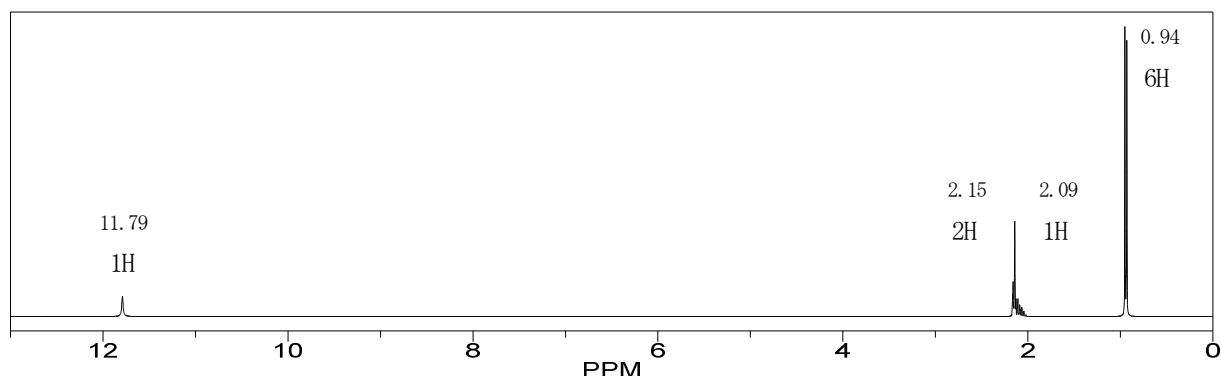


図 28 C ¹H NMR スペクトル 2,2-ジメチルプロパン酸

図 29 D ^{13}C NMR スペクトル 3-メチルブタン酸図 30 D ^1H NMR スペクトル 3-メチルブタン酸

⑧化合物Cの図27の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、化学的環境が異なる CH_3 は1種類のみ。 CH_2 と CH は存在しない。以上より、2,2-ジメチルプロパン酸が確定された。 ^{13}C NMR スペクトルのシグナルの数は、カルボン酸の候補の中で最小である。

⑨化合物Cの図28の ^1H NMR スペクトルにおいて、 ^{13}C NMR スペクトルのシグナルの数と同様に、 ^1H NMR スペクトルのシグナルの数も、カルボン酸の候補の中で最小である。

⑩化合物Dの図29の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_3 、 CH_2 及び CH は各1種類存在する。以上より、このカルボン酸は、3-メチルブタン酸である。

⑪化合物Dの図30の ^1H NMR スペクトルにおいて、分かりにくいイソプロピル基の特徴的なシグナルの分裂パターンが0.94ppmと2.09ppmに現れている。

5. 結 言

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、有機化合物の構造を決定する手順を習得できる。

今後は、エステルの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, 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.
- 2) 各NMR スペクトルは, PerkinElmer の ChemBioDraw を用いて作成した。