

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：Ph基をもつ アルコールとカルボニル化合物

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Alcohols and Carbonyl Compounds with Ph Group

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、ベンゼン環をもつアルコールとベンゼン環をもつカルボニル化合物(アルデヒド、ケトン、カルボン酸)を取り扱う。

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, Ph基, ベンゼン誘導体

1. 緒言

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)}。

上記の論文で取り扱った有機化合物は、炭素数が4までのアルコール、炭素数が4までのエーテル、炭素数が5までのアルケン。加えて、ベンゼンとスチレン。更に、炭素数が4までのアルデヒドとケトン、炭素数が5までのカルボン酸。分子式が $C_6H_{10}O$ で表される異性体であった。

今回の論文で取り扱う有機化合物は、ベンゼン環をもつアルコールとベンゼン環をもつカルボニル化合物(アルデヒド、ケトン、カルボン酸)である。ベンゼン環をもち、酸素原子を含む有機化合物は、有機材料の出発原料として、極めて重要な物質である。

演習問題は、化学式が $C_6H_{10}O$ で表される C_6H_5 基をもつカルボニル化合物の判別である。

高等学校では、ホルミル基の判別に関して、フェーリング反応や銀鏡反応が用いられるが、現在の有機化学において、有機化合物の構造決定に、これらの反応が用いられることはない。演習問題の各化合物の ^{13}C NMRスペクトルと 1H NMRスペクトルを示し、これらの有機化合物の構造決定の方法を示した。

* 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

芳香族化合物は、基本的に、ベンゼン環を含む有機化合物である。ベンゼン環をもつアルコールやカルボニル化合物は、工業製品の出発原料や医薬品の原料として極めて重要である。この論文は、NMR スペクトル解析の入門レベルであるため、ベンゼン環の置換様式は取り扱わない。つまり、 C_6H_5 基(Ph 基)に留める。また、 ^{13}C NMR スペクトルにおいて、Ph 基の全ての炭素の種類と化学シフトはスペクトル上に表記する。

表1に記載されているように、OH 基が結合している炭素の化学シフトは30~80ppm、アルデヒドの炭素の化学シフトは190~200ppm、ケトンの炭素の化学シフトは205~220ppmである。カルボニル基の炭素の判別は極めて容易である。

第一級アルコールを酸化するとアルデヒドを経てカルボン酸になる。一方、第二級アルコールを酸化するとケトンが得られる。酸化反応によって、 ^{13}C NMR スペクトルは劇的に変化する。

 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

Ph 基の全ての水素の ^1H NMR スペクトルの化学シフトと数は、スペクトル上に表記する。

アルコール及びカルボン酸の OH 基の水素の ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表2に示されている。カルボン酸の OH 基の水素の化学シフトは、かなり低磁場に発現する。これらのシグナルの形はブロードシングレットである。

第一級アルコールの酸化によって得られるアルデヒドのホルミル基の水素の判定において、 ^1H NMR スペクトル解析は極めて有効である。

また、ベンゼンの ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表2から判断すると、シグナルは6.5~8ppmに発現する。ベンゼンのシグナルは複雑になりやすいので、シグナルの詳細な解析は行わない。

3. Ph 基をもつアルコールとカルボニル化合物の 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、ベンジルアルコールの ^{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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

表1の酸素原子をもつアルカンの化学シフトの範囲である30~80ppmに炭素のシグナルが発現している。

ベンジルアルコールには、Ph 基を除くと炭素は1種類しかない。CH₂のシグナルは容易に特定できる。

②図2には、ベンジルアルコールの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

表2に示された酸素原子をもつCH₂の化学シフトの範囲である2.5~4ppm付近にCH₂の水素のシグナルが発現している。また、OH基の判別は容易である。

③図3には、2-フェニルエタノールの ^{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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

表1の酸素原子をもつアルカンの化学シフトの範囲である30~80ppmに炭素のシグナルが発現している。

このアルコールには、Ph 基を除くと化学的環境の異なる炭素は2種類ある。各々のCH₂のシグナルの判別は容易である。

④図4には、2-フェニルエタノールの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

表2に示された酸素原子をもつCH₂の化学シフトの範囲である2.5~4ppmにCH₂の水素のシグナルが発現し、他のCH₂の区別は明白である。更に、OH基は容易に判別できる。

⑤図5には、1-フェニルエタノールの ^{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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

CH₃は表1のアルカンの範囲に現れている。一方、CHのppm値は、Ph基とOH基に起因している。

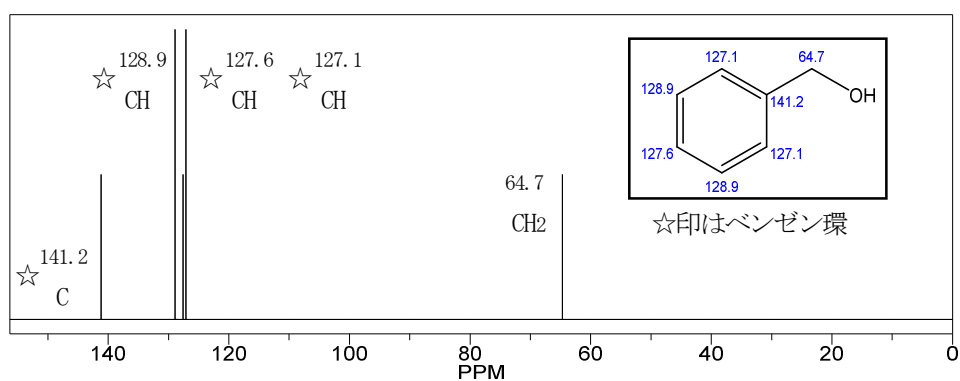


図1 ベンジルアルコールの ^{13}C NMR スペクトル

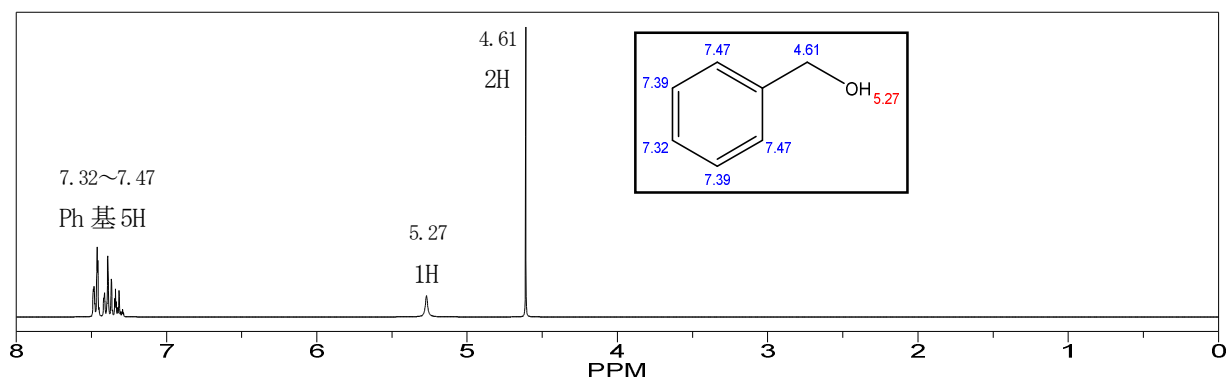


図2 ベンジルアルコールの ^1H NMR スペクトル

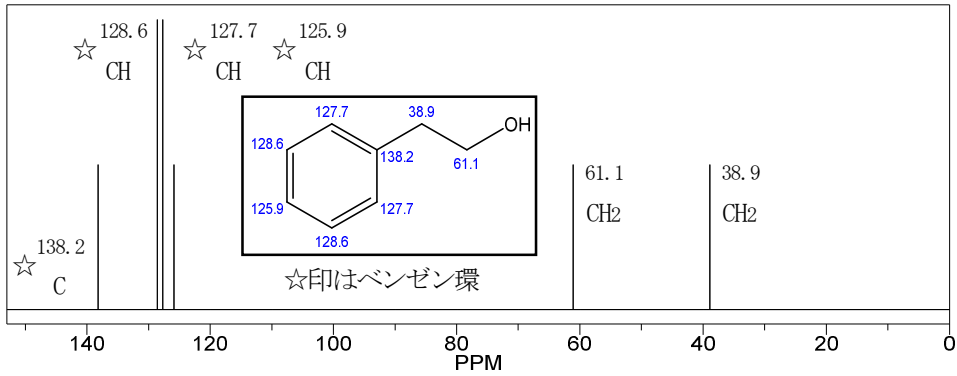


図3 2-フェニルエタノールの¹³C NMR スペクトル

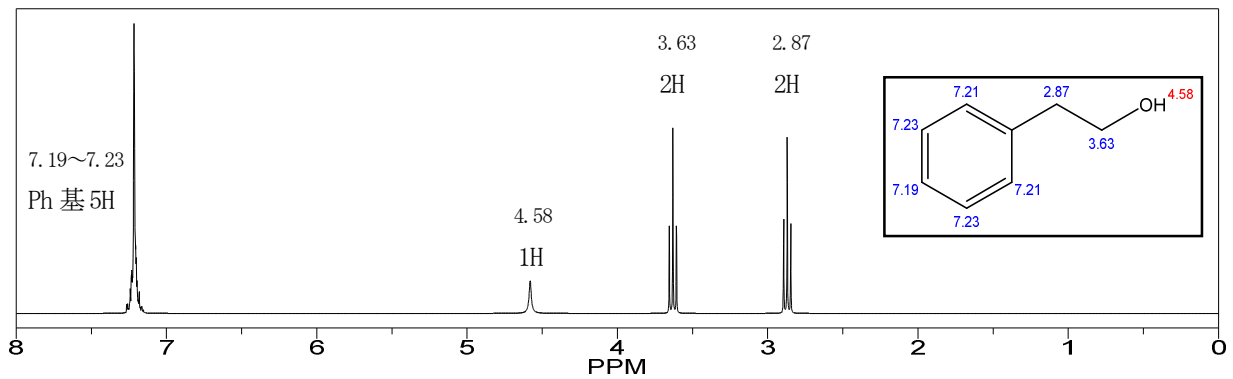


図4 2-フェニルエタノールの¹H NMR スペクトル

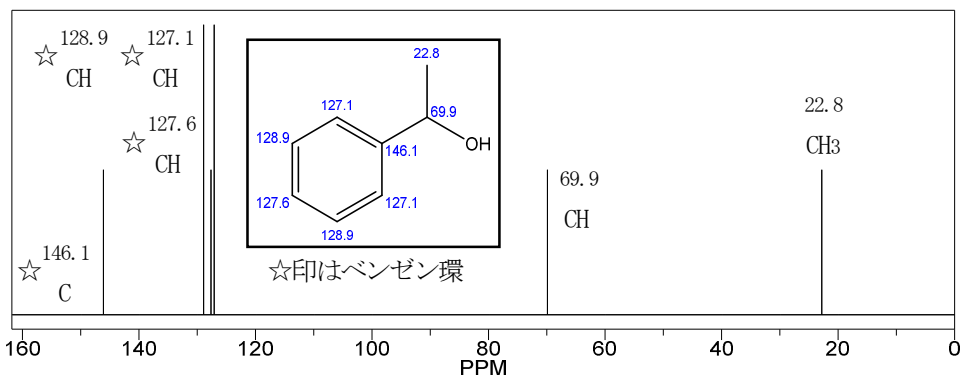


図5 1-フェニルエタノールの¹³C NMR スペクトル

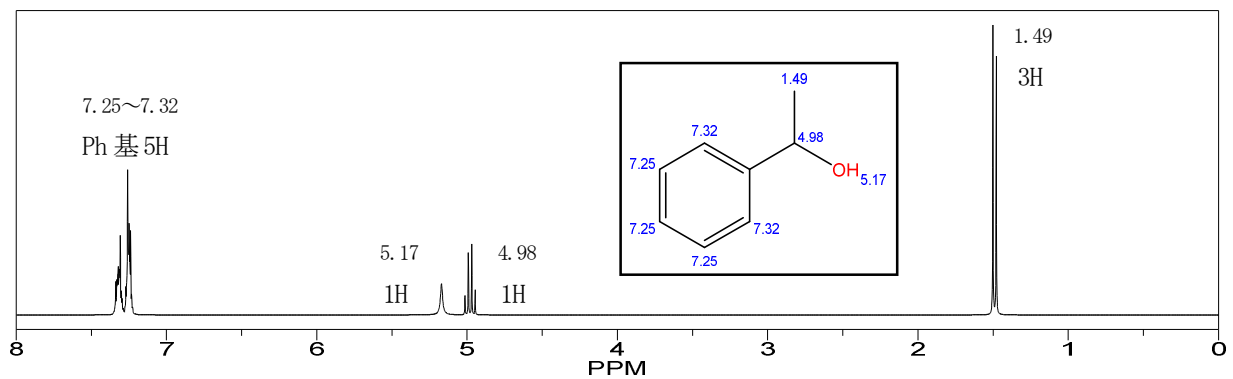


図6 1-フェニルエタノールの¹H NMR スペクトル

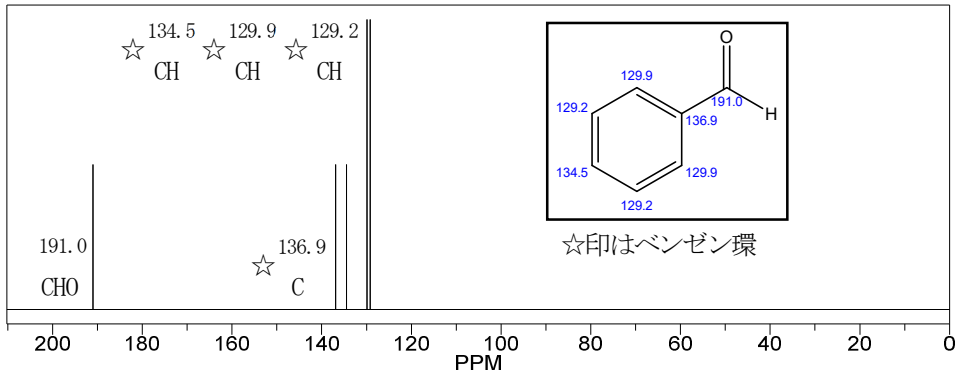


図7 ベンズアルデヒドの ^{13}C NMR スペクトル

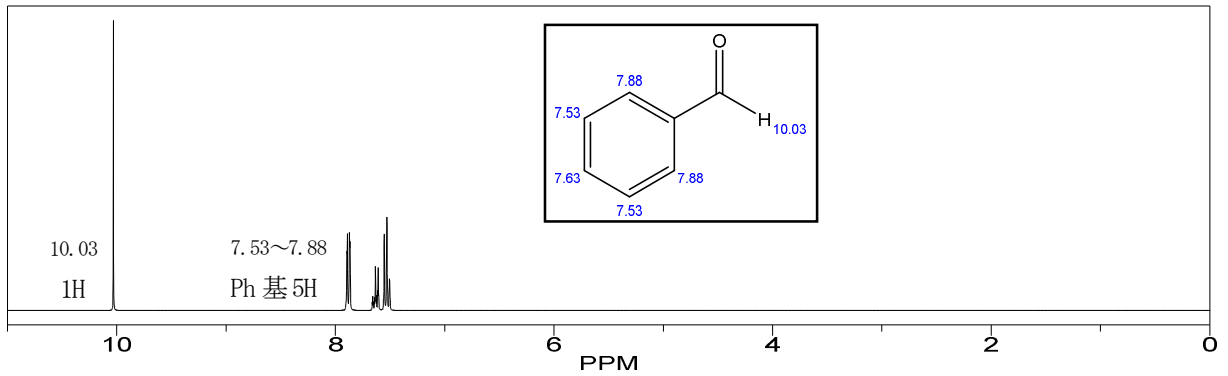


図8 ベンズアルデヒドの ^1H NMR スペクトル

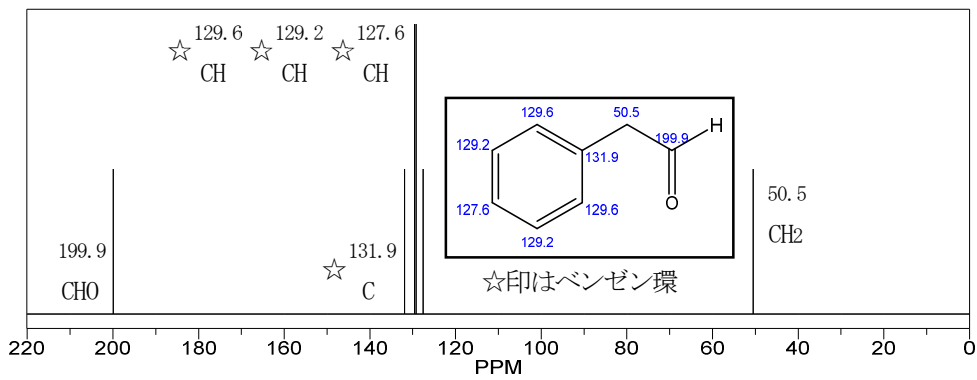


図9 2-フェニルエタナールの ^{13}C NMR スペクトル

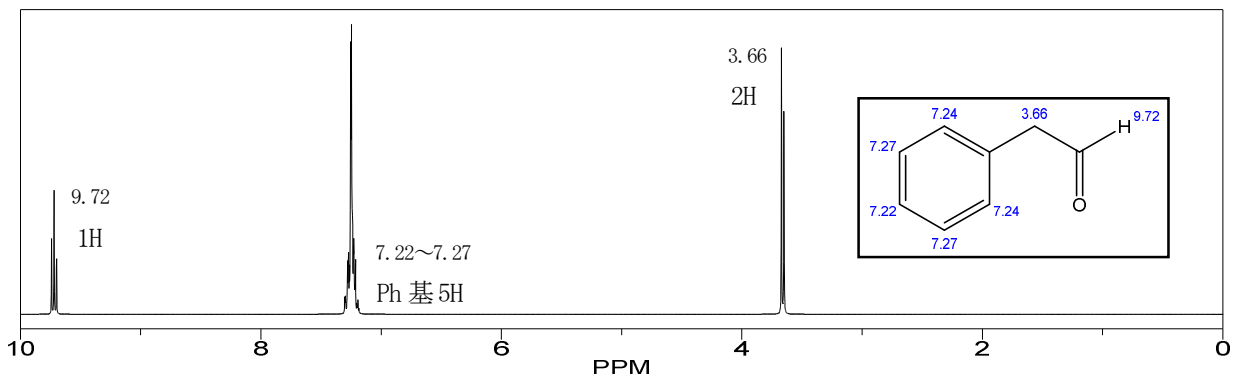


図10 2-フェニルエタナールの ^1H NMR スペクトル

⑥図6には、1-フェニルエタノールの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

CHCH₃に特徴的な分裂パターンが現れている。このアルコールは、光学活性物質であるが、NMR では各々の鏡像体を容易な方法で区別することはできない。

⑦図7には、ベンズアルデヒドの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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

表1の190~200ppmの範囲に、ホルミル基の炭素のシグナルが発現している。一般的に、カルボニル炭素のシグナルは容易に判別できる。

⑧図8には、ベンズアルデヒドの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

表2の9~10ppmの付近に、CHOの水素のシグナルが発現している。CHOの水素のシグナルは、極めて低磁場に発現するため判別は容易である。

⑨図9には、2-フェニルエタノールの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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

ベンズアルデヒドと同様にカルボニル炭素の判別に苦労は伴わない。一方、CH₂の炭素の位置がかなり低磁場な理由は、カルボニル基とPh基が原因である。

⑩図10には、2-フェニルエタノールの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

ベンズアルデヒドと同様に、CHOの水素のシグナルの判別は容易である。一方、CH₂の水素の低磁場側での発現理由も、上記の¹³C NMR と同一である。

⑪図11には、アセトフェノンの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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は全て示している。

表1の205~220ppmの付近に、COの炭素のシグナルが発現している。カルボニル炭素のシグナルは容易に判別できる。CH₃の炭素の判別も容易である。

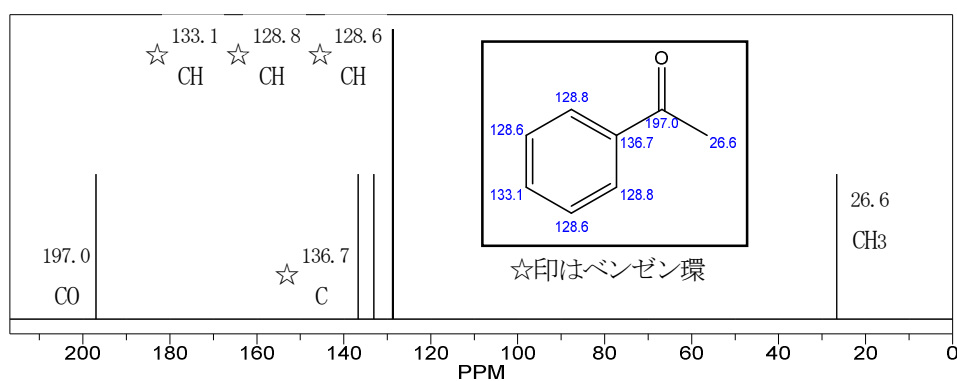


図11 アセトフェノンの¹³C NMR スペクトル

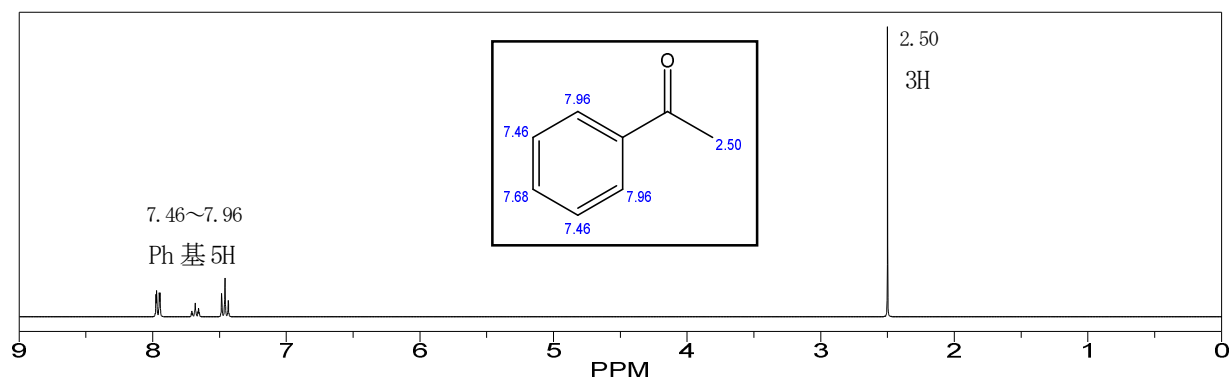


図12 アセトフェノンの¹H NMR スペクトル

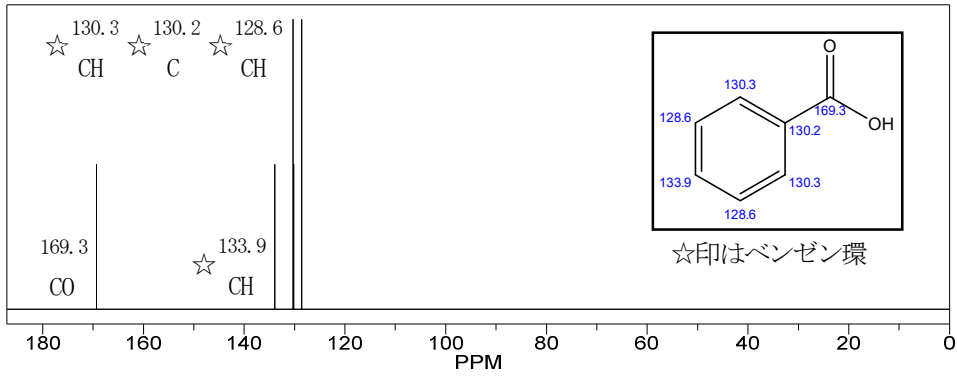


図13 安息香酸の¹³C NMR スペクトル

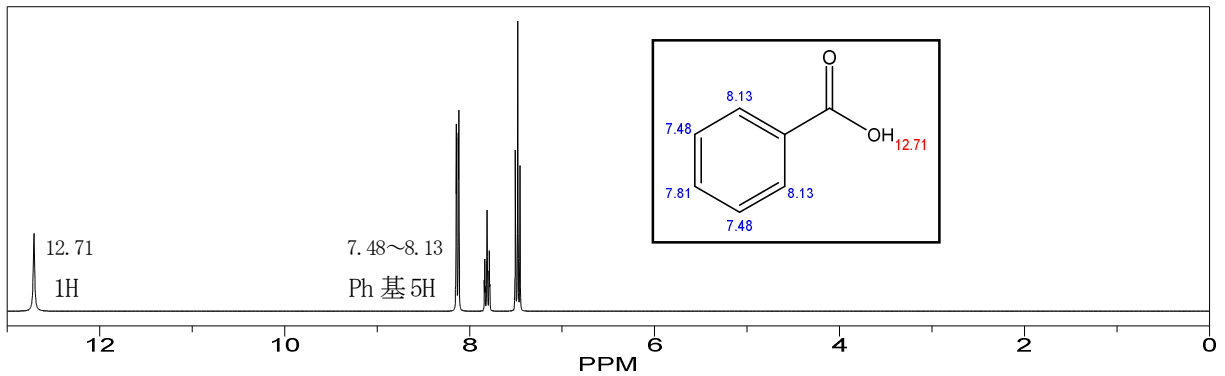


図14 安息香酸の¹H NMR スペクトル

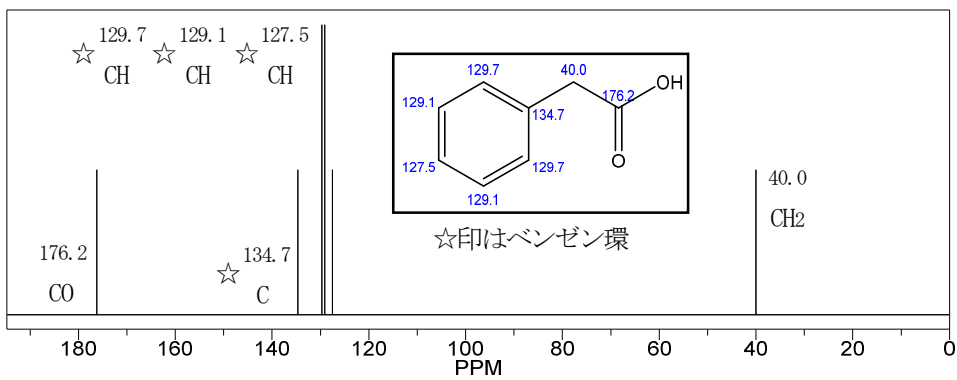


図15 フェニル酢酸の¹³C NMR スペクトル

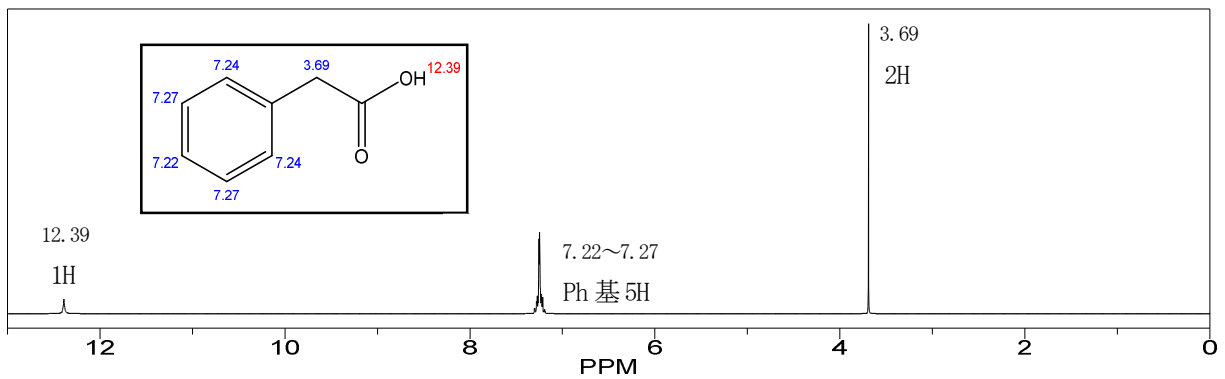


図16 フェニル酢酸の¹H NMR スペクトル

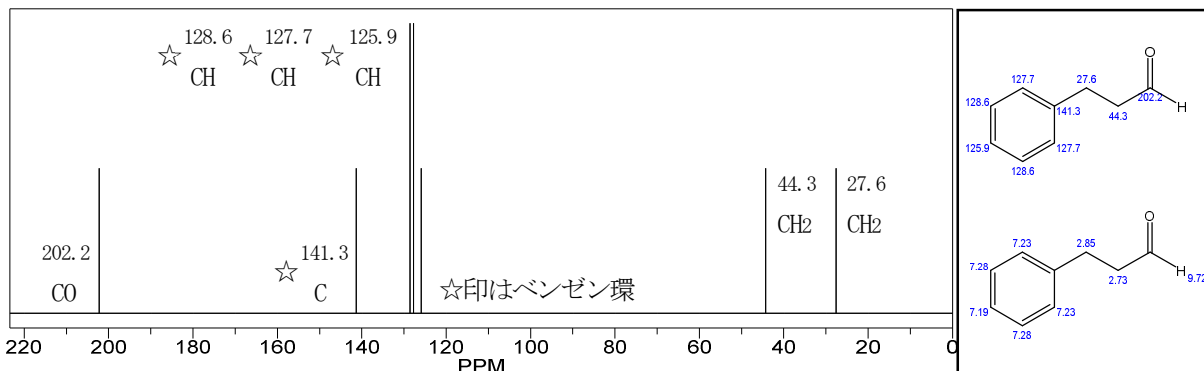


図 17 A ^{13}C NMR スペクトル 3-フェニルプロパナール

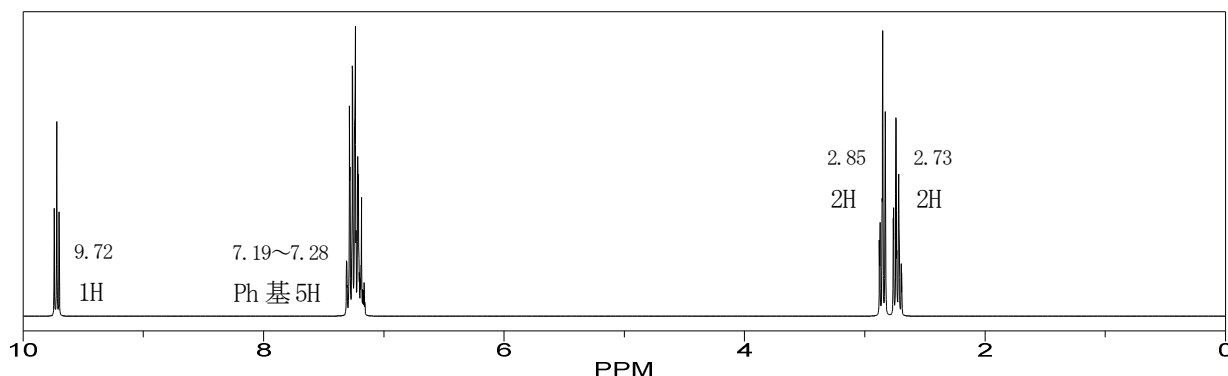


図 18 A ^1H NMR スペクトル 3-フェニルプロパナール

⑫図 12 には、アセトフェノンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

表 2 の 1.5~2.5ppm の範囲に、 CH_3 の水素のシグナルが発現している。

2-フェニルエタナールとアセトフェノンは異性体の関係にある。2つの物質の ^{13}C NMR スペクトルと ^1H NMR スペクトルのシグナルの違いは顕著である。

⑬図 13 には、安息香酸の ^{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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。

表 1 の 175~185ppm 付近に、 COOH の炭素のシグナルが発現している。カルボニル炭素のシグナルは容易に判別できる。

⑭図 14 には、安息香酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は、全て示している。

表 2 の 10~12ppm 付近に、 COOH の水素のシグナルが発現している。

⑮図 15 には、フェニル酢酸の ^{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。Ph 基に所属する炭素のシグナルの情報は、全て示している。

COOH の炭素のシグナルの位置は、安息香酸と同様でかなり低磁場に存在する。

⑯図 16 には、フェニル酢酸の ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。Ph 基に所属する水素のシグナルの情報は全て示している。

COOH の水素のシグナルの位置もまた、安息香酸と同様でかなり低磁場に発現する。

4. 演習: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ の分子式で表される C_6H_5 基をもつカルボニル化合物を 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。

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ の分子式で表される C_6H_5 基をもつカルボニル化合物の候補は 4 種類。

②アルデヒドの候補は、2-フェニルプロパナールと 3-フェニルプロパナール。

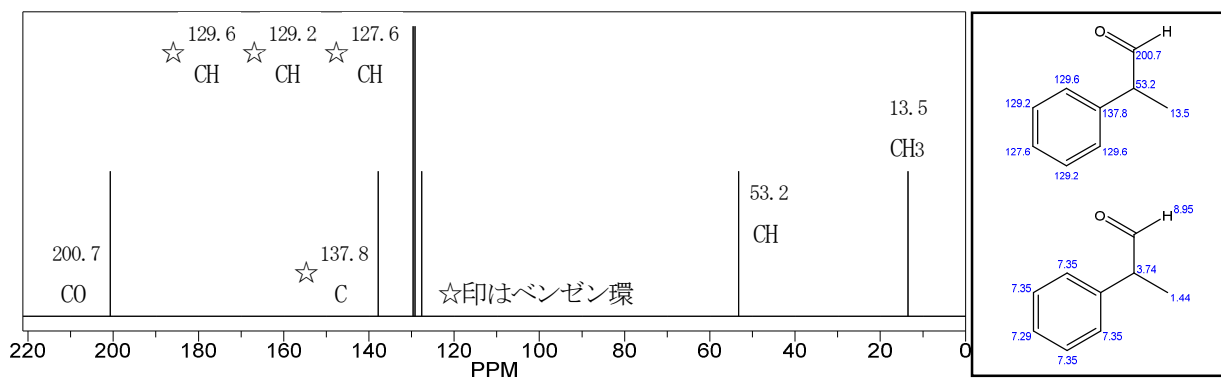


図 19 B ^{13}C NMR スペクトル 2-フェニルプロパナル

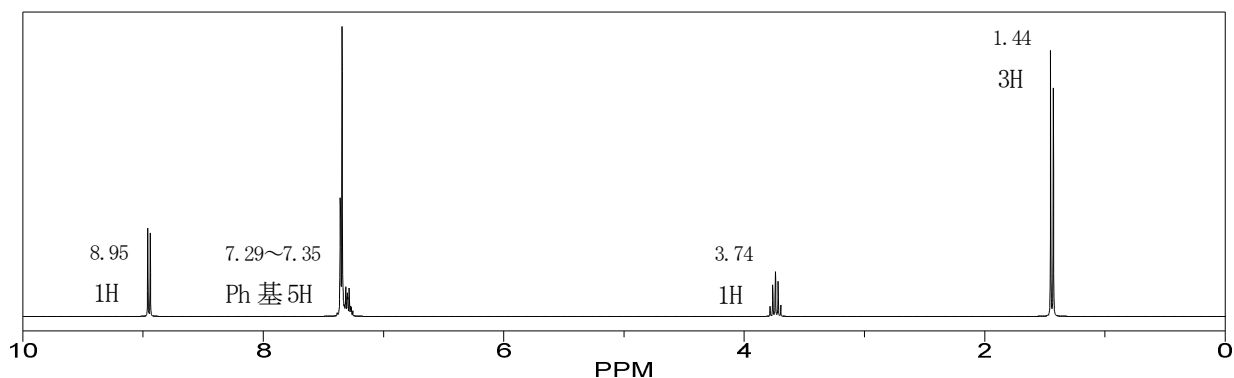


図 20 B ^1H NMR スペクトル 2-フェニルプロパナル

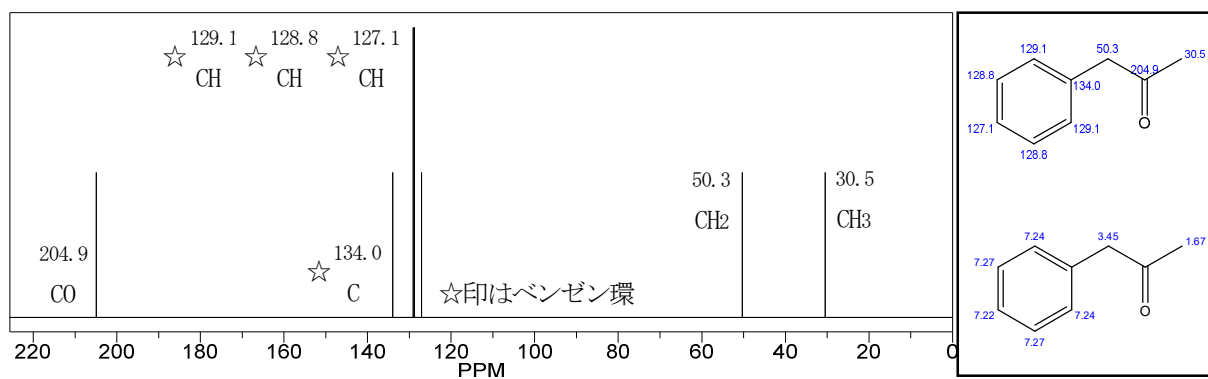


図 21 C ^{13}C NMR スペクトル 1-フェニルプロパン-2-オン

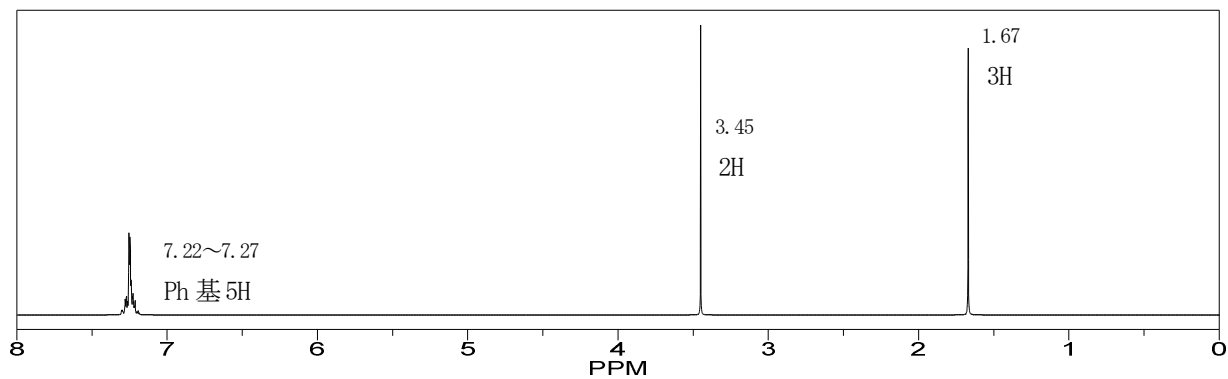


図 22 C ^1H NMR スペクトル 1-フェニルプロパン-2-オン

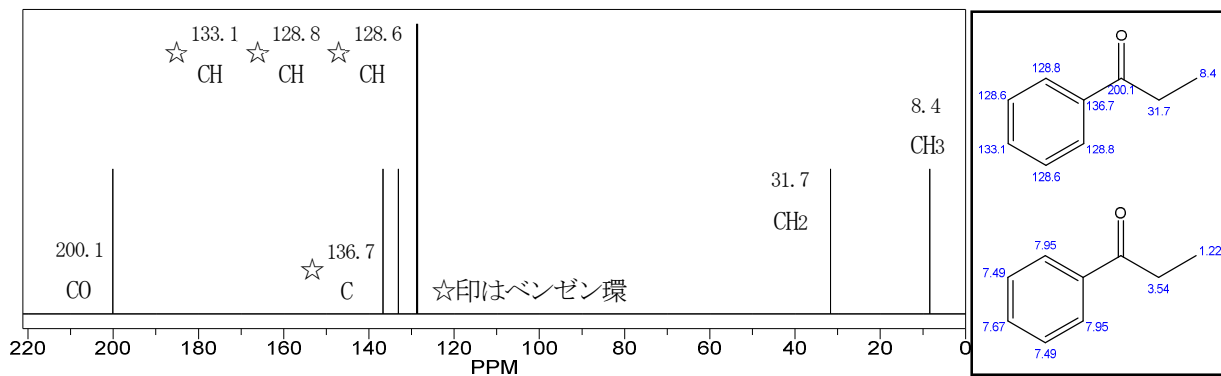


図 23 D ^{13}C NMR スペクトル 1-フェニルプロパン-1-オン

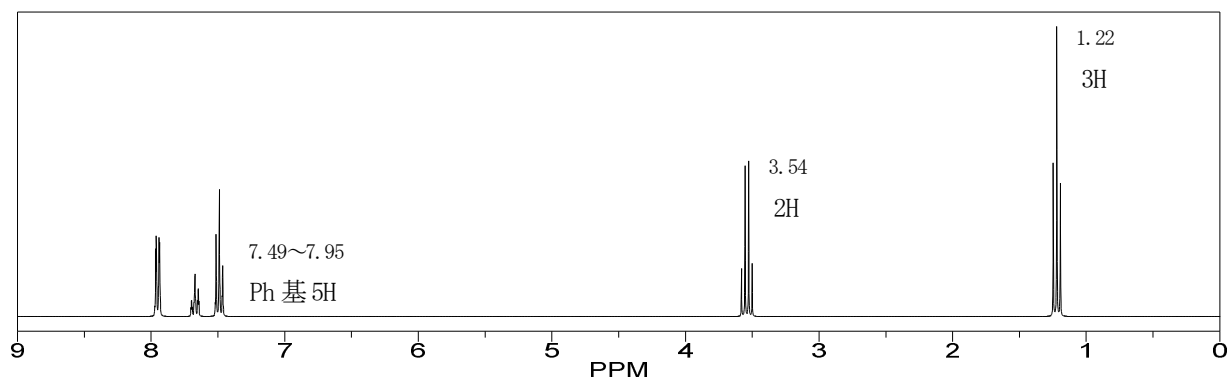


図 24 D ^1H NMR スペクトル 1-フェニルプロパン-1-オン

③ケトンの候補は、1-フェニルプロパン-1-オンと1-フェニルプロパン-2-オン。

④ ^{13}C NMR スペクトルにおいて、 CH_2CH_2 の構造をもつアルデヒドのAは、3-フェニルプロパナールである。

次に、ベンゼン環以外のCHをもつアルデヒドのBは、2-フェニルプロパナールである。

⑤ ^1H NMR スペクトルにおいて、 CH_2CH_3 の構造から、ケトンのDは、1-フェニルプロパン-1-オンである。残りのケトンのCは、1-フェニルプロパン-2-オンである。

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、ベンゼン環を含むフェノールとその誘導体や炭素-炭素二重結合を含むエーテルの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, 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 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ 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。