

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：サリチル酸とアニリン及びクレゾール

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Salicylic Acids, Anilines, and Cresols

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、サリチル酸から合成される物質やアニリンに関連する物質及びクレゾールを取り扱った。

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, サリチル酸, アニリン, クレゾール

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)}。

香川高専の教育研究報告の今回の号において、サリチル酸から合成される物質やアニリンに関連する物質及びクレゾールを取り扱った。これらの化学物質の化学反応式において関連する有機化合物の¹³C NMR スペクトルと¹H NMR スペクトルを示した。

Ph基の二置換体の詳細なNMRスペクトル解析は行わないため、取り扱う物質のベンゼン環の¹³C NMR スペクトルと¹H NMR スペクトルの情報は全て記載している。また、今回の論文では演習問題は省略した。

サリチル酸の二種類の官能基が、二種類の化学反応によって、それぞれ特徴的に変換される。化学反応の前後において、NMRスペクトルデータが劇的に変化することを学生等に示すことは非常に有効である。

加えて、ニトロベンゼンからアニリン、そしてアセトアニリドへの変換においても同様である。

更に、クレゾールのベンゼン環のNMRスペクトルの解析が困難を伴うことも理解できる。

* 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

サリチル酸には、フェノール性の OH 基と酸の COOH 基が存在する。各官能基に関連する ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、表 1 に示されている ppm 値の範囲付近に発現する。特に、COOH 基のカルボニル炭素のシグナルの値は特徴的である。

サリチル酸のメチルエステル化によって、炭素数の増加による ^{13}C NMR スペクトルの変化が生じる。

また、サリチル酸のアセチル化によって、カルボニル基が新たに付け加えられ、カルボニル炭素の ^{13}C NMR スペクトルのシグナルが 1 つ増加する。加えて、無水酢酸の ^{13}C NMR スペクトルも示した。

ニトロベンゼンからアニリンへの変換において、ベンゼン環の 2 位と 6 位及び 4 位の炭素の ^{13}C NMR スペクトルの ppm 値の変化は、ベンゼン環に導入されている置換基が電子吸引基から電子供与基への変化を如実に表している。また、アセトニトリドへの変換は、アセチルサリチル酸への変換と同様である。

3 種類のクレゾールにおいて、 ^{13}C NMR スペクトルでは、3 種類の位置異性体を判別することはできない。

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

サリチル酸には、フェノール性の OH 基と酸の COOH 基が存在する。各官能基に関連する ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表 2 に示されている ppm 値の範囲付近に発現する。特に、COOH 基の水素のシグナルの値は特徴的である。

サリチル酸のメチルエステル化によって、COOH 基の水素のシグナルが消失する。一方、アセチル化によって、OH 基の水素のシグナルが消失し、3H 分のシングレットのシグナルが現れる。

また、ニトロベンゼンからアニリンへの変換において、アミノ基由来の 2H 分のブロードシングレットのシグナルが現れる。また、アセトニトリドへの変換は、アセチルサリチル酸への変換と同様である。

3 種類のクレゾールにおいて、 ^1H NMR スペクトルでは、3 種類の位置異性体を、容易に判別することはできない。

3. サリチル酸とその誘導体および、ニトロベンゼンからアニリン、そしてアセトアニリドへの変化およびクレゾールの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、サリチル酸の ^{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。

サリチル酸は、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は1種類存在する。表1に示されているように、カルボン酸由来の炭素原子は175~185ppm付近にシグナルが発現している。

②図2には、サリチル酸の ^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。

サリチル酸は、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は2種類存在する。フェノール性のOH基と酸のCOOH基の2種類の水素原子は、10ppm付近にシグナルが発現している。

また、Ph基の水素原子の分裂はNMRスペクトル解析の困難度を上昇させていることが理解できる。

③図3には、無水酢酸の ^{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。

無水酢酸は、化学的環境が異なる炭素は2種類存在する。表1に示されているように、カルボニル由来の炭素原子は165~175ppmにシグナルが発現している。一方、アセチル部位の炭素原子は20ppm付近にシグナルが発現している。

④図4には、無水酢酸の ^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。

無水酢酸は、化学的環境が異なる水素は1種類存在する。

⑤図5には、アセチルサリチル酸の ^{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。

アセチルサリチル酸は、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は3種類存在する。表1に示されているように、カルボニル由来の炭素原子は170ppm付近にシグナルが発現している。一方、アセチル部位の炭素原子は20ppm付近にシグナルが発現している。

⑥図6には、アセチルサリチル酸の ^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。

アセチルサリチル酸は、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は2種類存在する。酸のCOOH基の水素原子は10ppm付近に現れ、アセチル部位の水素原子は2ppm付近に現れる。

⑦図7には、サリチル酸メチルの ^{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。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。

サリチル酸メチルは、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は2種類存在する。表1に示されているように、カルボニル由来の炭素原子は165~175ppmにシグナルが発現している。

⑧図8には、サリチル酸メチルの ^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。

サリチル酸メチルは、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は2種類存在する。フェノール性のOH基の水素原子は10ppm付近に現れ、 CH_3 基の水素原子は4ppm付近に現れる。

⑨図9には、ニトロベンゼンの ^{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。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。

ニトロベンゼンは、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は存在しない。ベンゼン環の2位と6位および4位の化学シフトをアニリンと比較しなさい。

⑩図10には、ニトロベンゼンの ^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。

ニトロベンゼンは、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は存在しない。ベンゼン環の2位と6位および4位の化学シフトをアニリンと比較しなさい。

⑪図11には、アニリンの ^{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。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。

アニリンは、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は存在しない。ベンゼン環の2位と6位および4位の化学シフトをニトロベンゼンと比較しなさい。

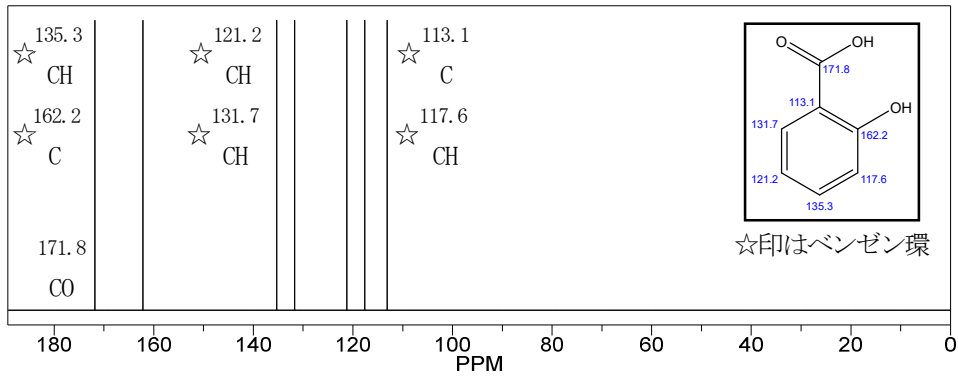


図1 サリチル酸の¹³C NMR スペクトル

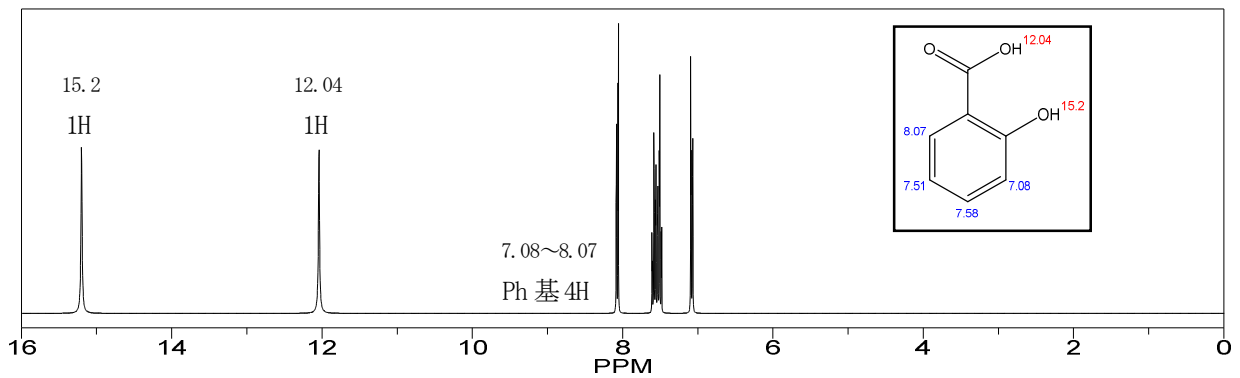


図2 サリチル酸の¹H NMR スペクトル

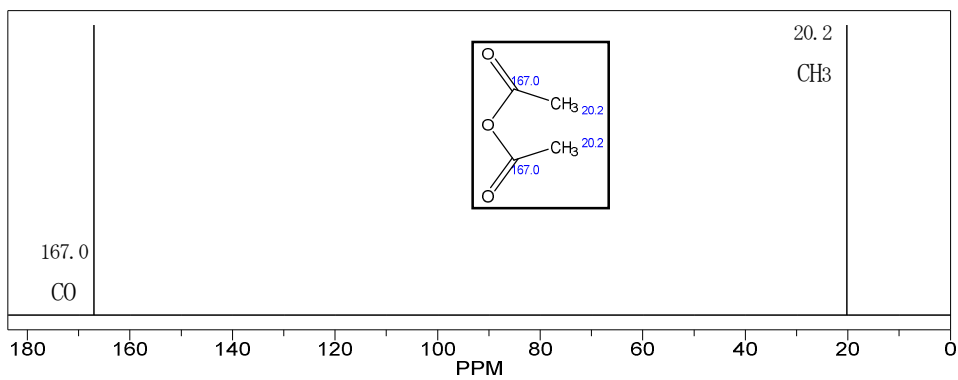


図3 無水酢酸の¹³C NMR スペクトル

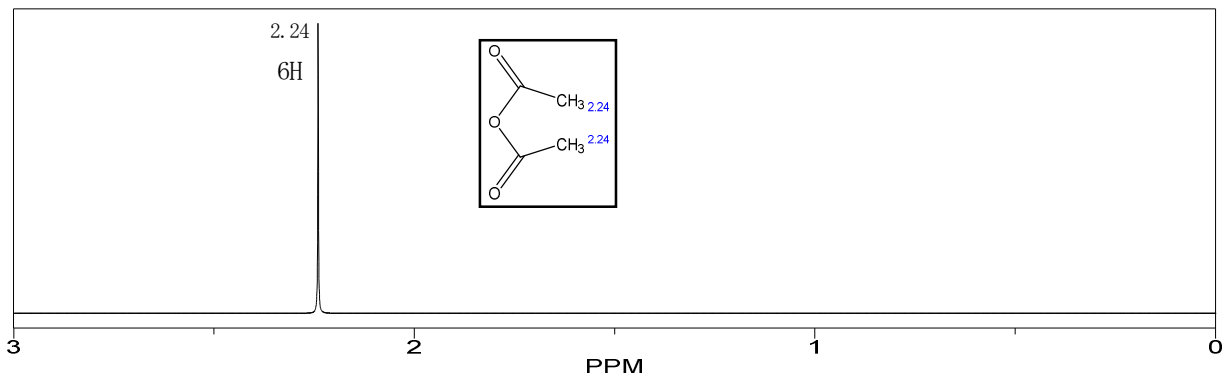


図4 無水酢酸の¹H NMR スペクトル

⑫図 12 には、アニリンの ^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。

アニリンは、Ph 基以外で化学的環境が異なる水素は 1 種類存在する。ベンゼン環の 2 位と 6 位および 4 位の化学シフトをニトロベンゼンと比較しなさい。

⑬図 13 には、アセトアニリドの ^{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。

アセトアニリドは、Ph 基以外で化学的環境が異なる炭素は 2 種類存在する。表 1 に示されているように、カルボニル由来の炭素原子は、170ppm 付近にシグナルが発現している。一方、アセチル部位の炭素原子は 20ppm 付近にシグナルが発現している。

⑭図 14 には、アセトアニリドの ^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。

アセトアニリドは、Ph 基以外で化学的環境が異なる水素は 2 種類存在する。NHCO の水素原子は 10ppm 付近に現れ、アセチル部位の水素原子は 2ppm 付近に現れる。

⑮図 15 には、2-メチルフェノール(*o*-クレゾール)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。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。

2-メチルフェノールは、Ph 基以外で化学的環境が異なる炭素は 1 種類存在する。

⑯図 16 には、2-メチルフェノールの ^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。

2-メチルフェノールは、Ph 基以外で化学的環境が異なる水素は 2 種類存在する。OH 基の水素原子は 10ppm 付近に現れ、ベンジル位の水素原子は 2ppm 付近である。

3 種類のクレゾールにおいて、ベンジル位の水素原子の化学シフト値の明確な差はない。更に、Ph 基のシグナルの分裂パターンは、1 種類の異性体を除き、複雑である。

⑰図 17 には、3-メチルフェノール(*m*-クレゾール)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。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。

3-メチルフェノールは、Ph 基以外で化学的環境が異なる炭素は 1 種類存在する。

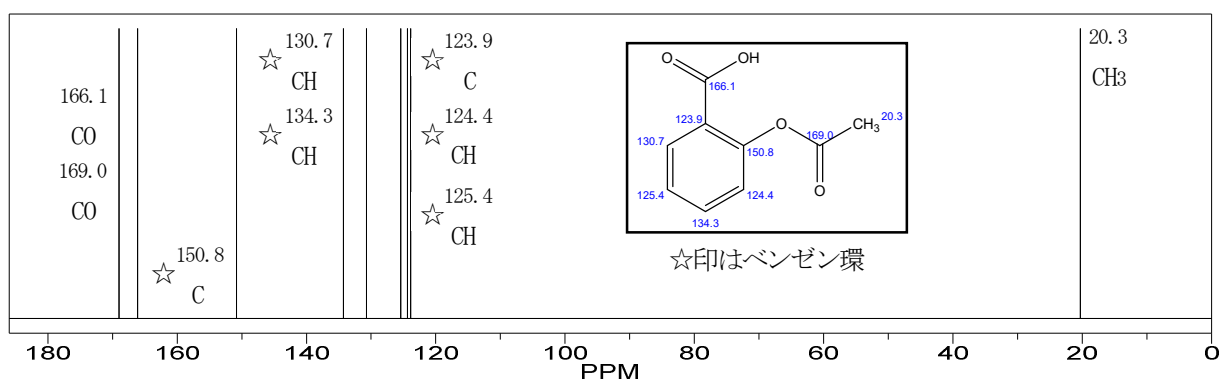


図 5 アセチルサリチル酸の ^{13}C NMR スペクトル

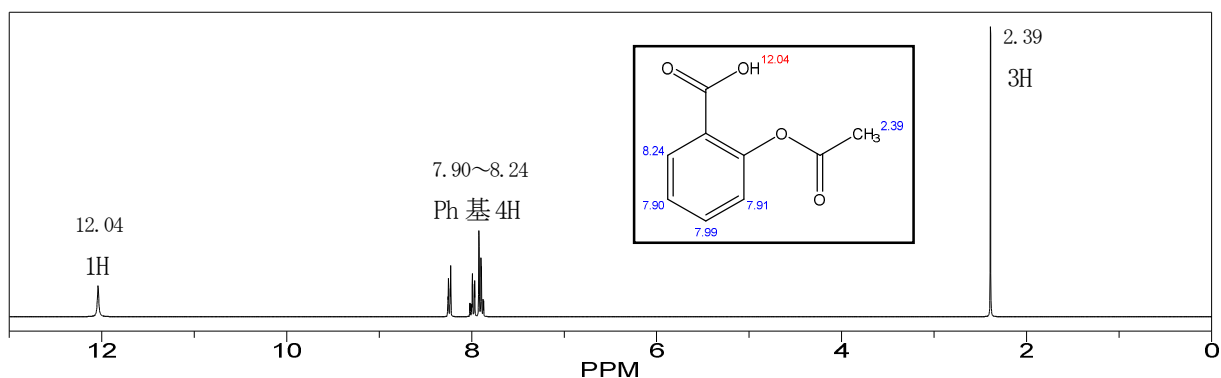


図 6 アセチルサリチル酸の ^1H NMR スペクトル

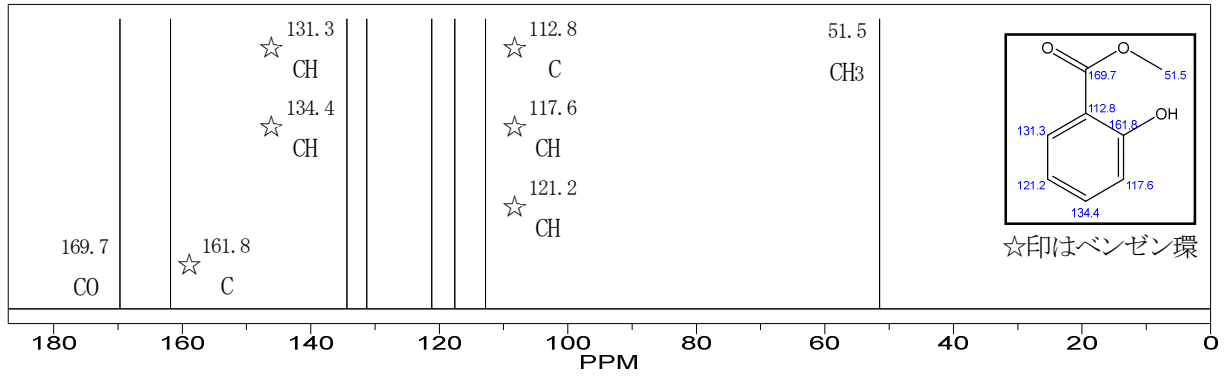


図7 サリチル酸メチルの¹³C NMR スペクトル

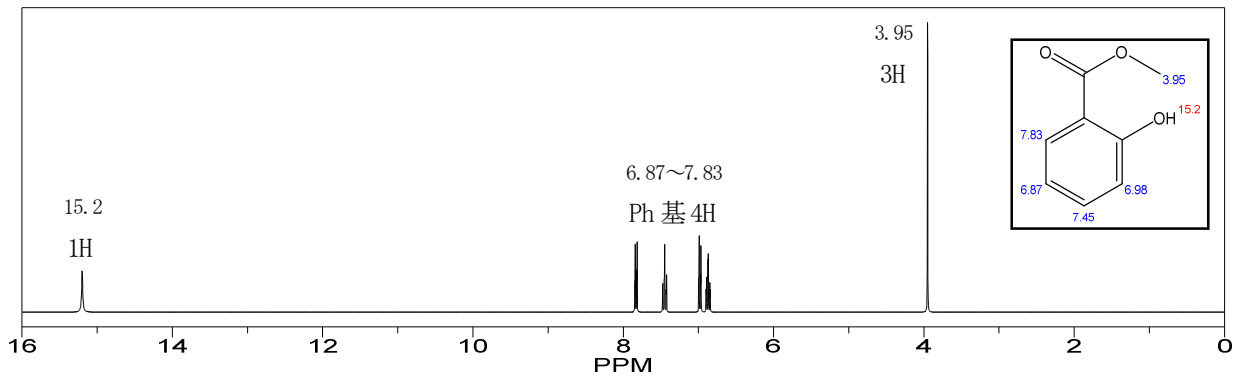


図8 サリチル酸メチルの¹H NMR スペクトル

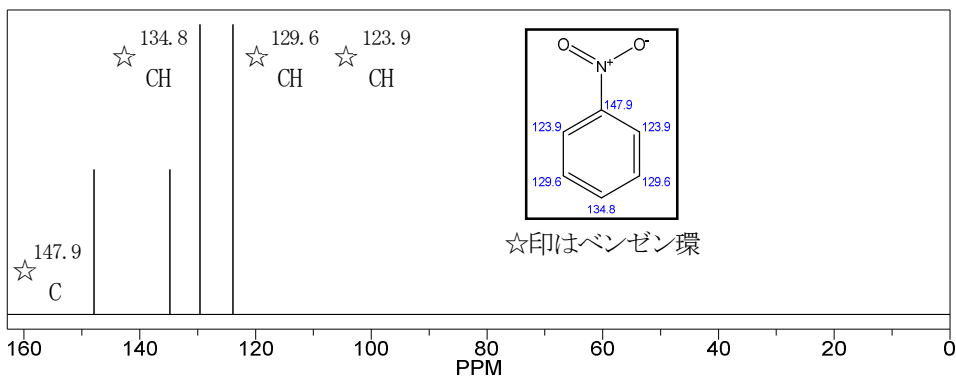


図9 ニトロベンゼンの¹³C NMR スペクトル

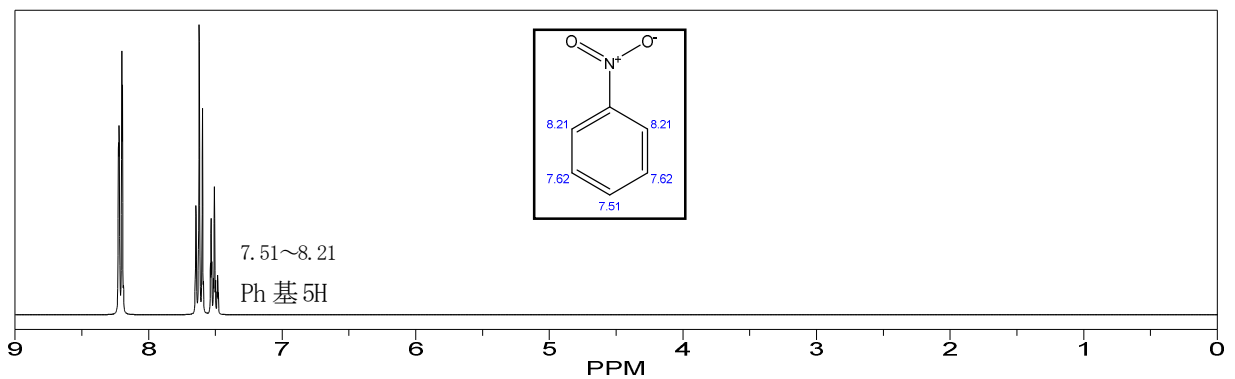


図10 ニトロベンゼンの¹H NMR スペクトル

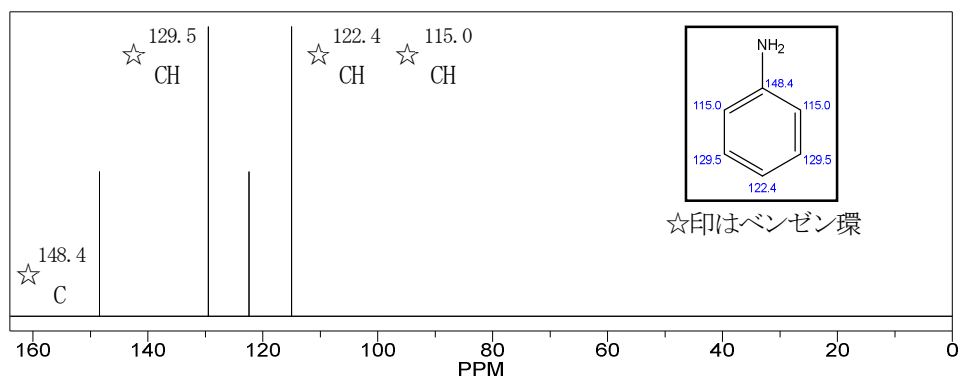


図 11 アニリンの¹³C NMR スペクトル

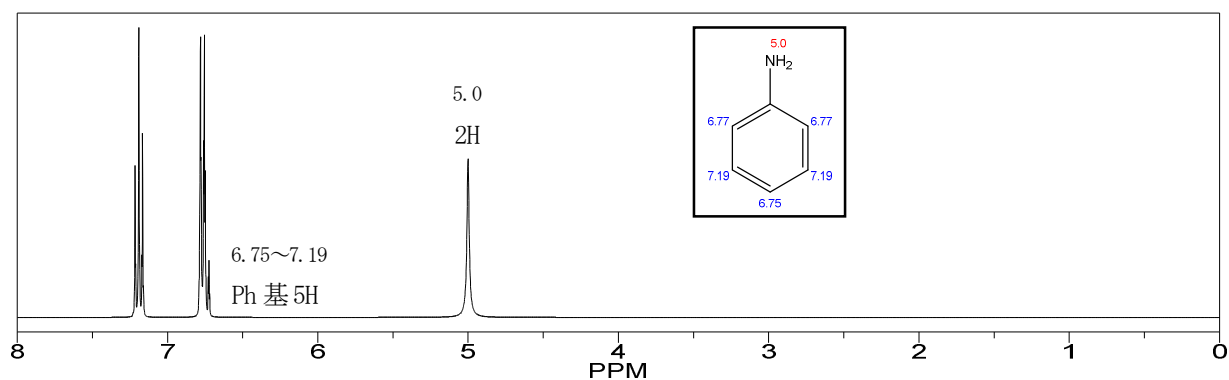


図 12 アニリンの¹H NMR スペクトル

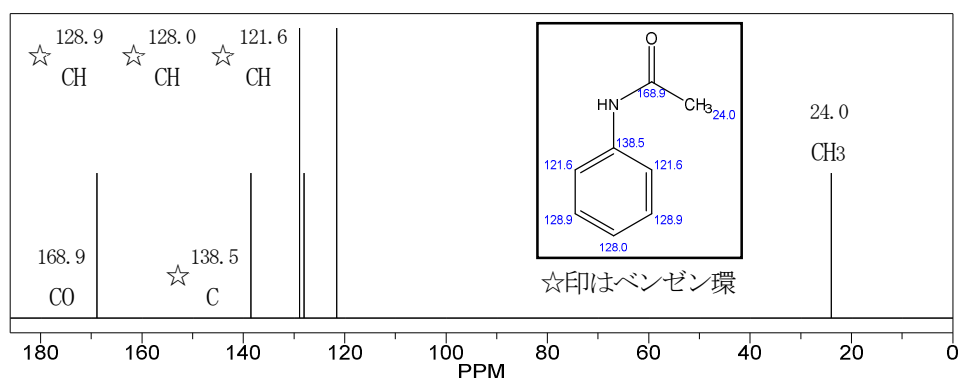


図 13 アセトアニリドの¹³C NMR スペクトル

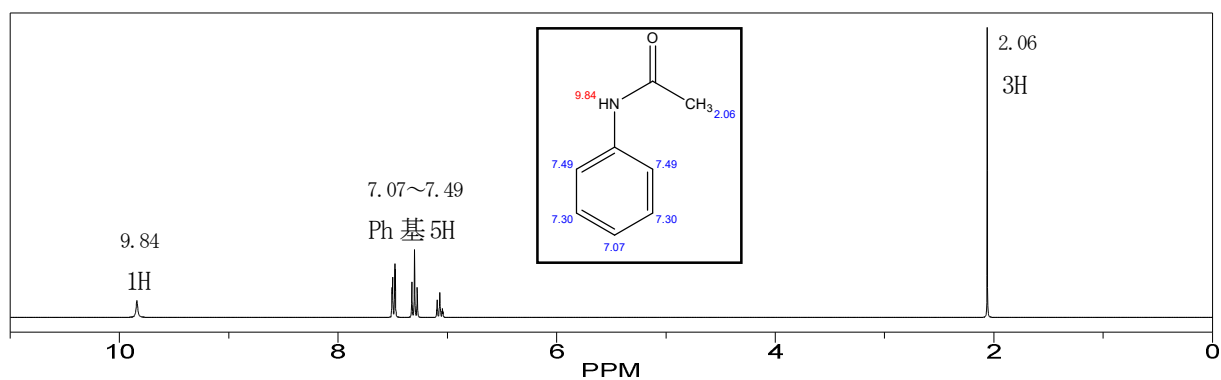


図 14 アセトアニリドの¹H NMR スペクトル

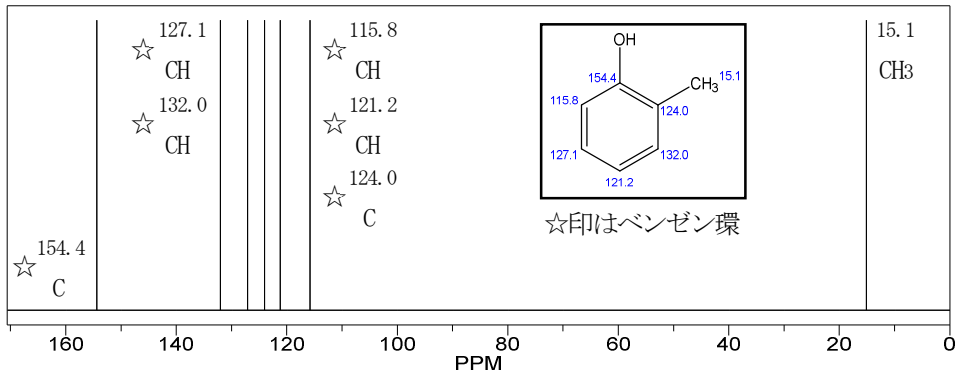


図15 2-メチルフェノールの¹³C NMR スペクトル

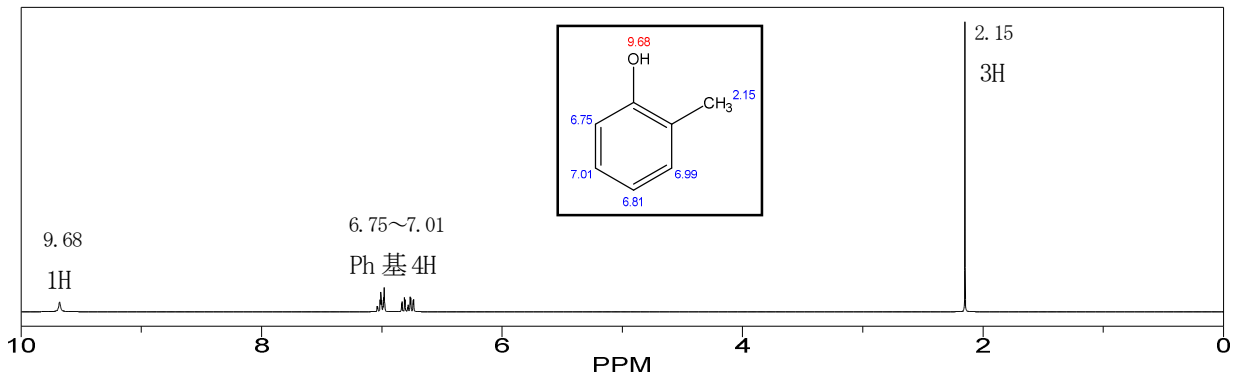


図16 2-メチルフェノールの¹H NMR スペクトル

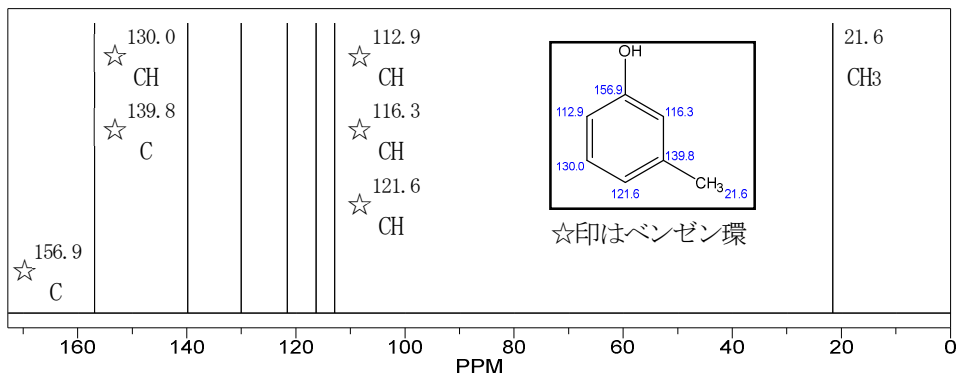


図17 3-メチルフェノールの¹³C NMR スペクトル

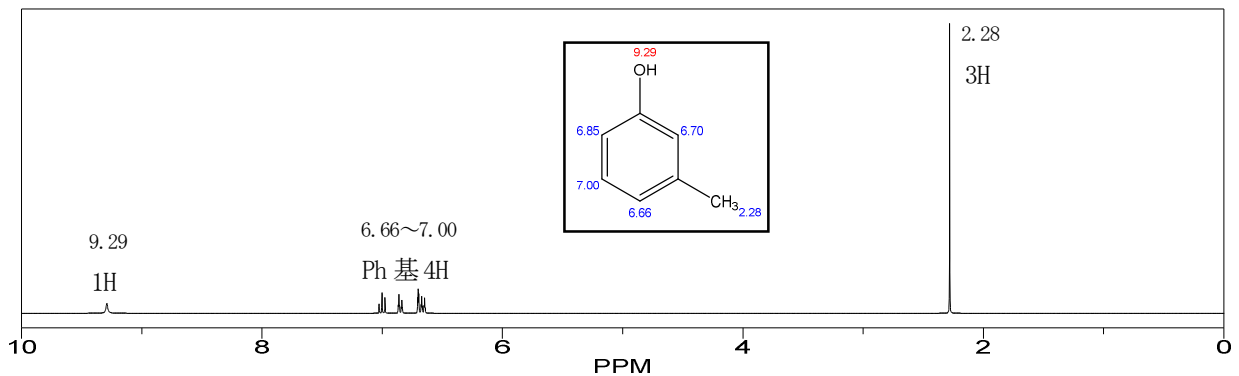
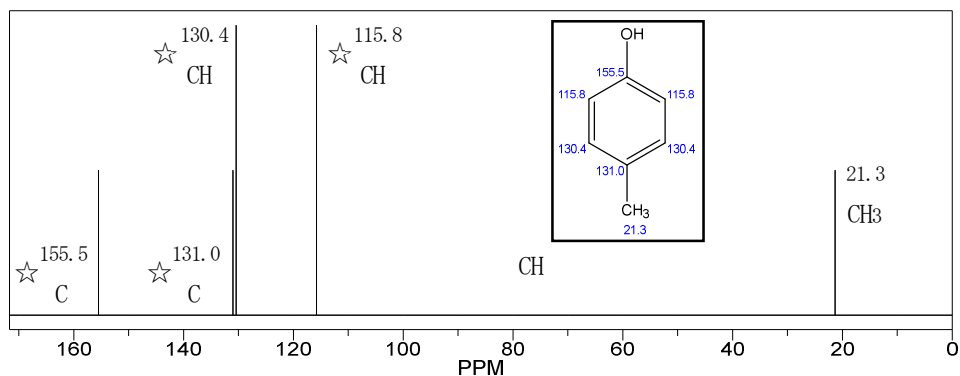
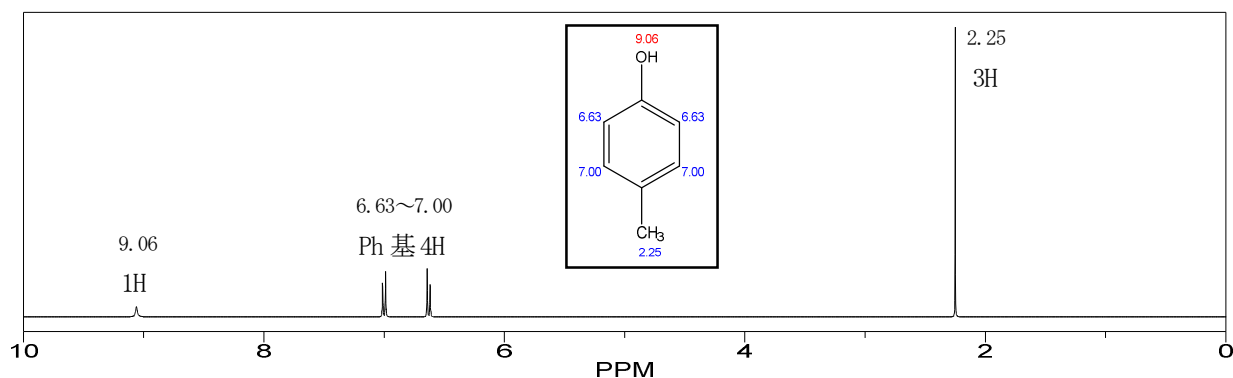


図18 3-メチルフェノールの¹H NMR スペクトル

図19 4-メチルフェノールの ^{13}C NMR スペクトル図20 4-メチルフェノールの ^1H NMR スペクトル

⑱図18には、3-メチルフェノールの ^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。

3-メチルフェノールは、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は2種類存在する。OH基の水素原子は10ppm付近に現れ、ベンジル位の水素原子は2ppm付近である。

3種類のクレゾールにおいて、ベンジル位の水素原子の化学シフト値の明確な差はない。

⑲図19には、4-メチルフェノール(*p*-クレゾール)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。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。

4-メチルフェノールは、Ph基以外で化学的環境が異なる炭素は1種類存在する。

⑳図20には、4-メチルフェノールの ^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。

4-メチルフェノールは、Ph基以外で化学的環境が異なる水素は2種類存在する。OH基の水素原子は10ppm付近に現れ、ベンジル位の水素原子は2ppm付近である。

3種類のクレゾールにおいて、ベンジル位の水素原子の化学シフト値の明確な差はない。分子の対称性がよい4-メチルフェノールだけが、Ph基のシグナルの分裂パターンが対称形である。

4. 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、ベンゼン環を含むエステルやベンゼン環を含まないエステル、塩素原子を含む飽和炭化水素と不飽和炭化水素の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 $C_8H_{10}O$ 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。