

有機機器分析 —Spectroscopic Methods in Organic Chemistry—

1. 有機機器分析の概略

目的

- ・ NMR, IR, MS スペクトルから有機化合物の構造を確実に決定する
(テキストを見ながらでも良い)
- ・ 構造決定ができるようになることが重要
細かい原理は不要 (一応解説しますが...)
- ・ テキストの使い方を学ぶ
「有機化学のためのスペクトル解析法」
M. Hesse *etc.* 著、野村正勝 監訳、化学同人 ISBN4-7598-0848-5
- ・ 参考図書
「有機化合物のスペクトルによる同定法」 ISBN4-8079-0506-6
R. M. Silverstein *etc.* 著、荒木峻 ら 訳、東京化学同人
「やさしい最新の NMR 入門」
W. Kemp 著、培風館 ISBN4-563-04508-X
「高分解能 NMR」
E. D. Becker 著、東京化学同人 ISBN4-8079-0220-2

主に利用するスペクトル

- ① 核磁気共鳴スペクトル (NMR) (^1H , ^{13}C)
主な利用法 基本構造の推定、官能基の有無の判別
- ② 赤外吸収スペクトル (IR)
主な利用法 官能基の有無の判別
- ③ マススペクトル (MS)
主な利用法 分子量の推定
- ④ 旋光度 (光学活性化合物の絶対配置決定)
主な利用法 既知化合物の絶対配置の決定

稀に利用価値があるスペクトル

- ① 核磁気共鳴スペクトル
DEPT, NOE, H-H COSY, C-H COSY, 多核 NMR (^{19}F , ^{31}P , *etc.*)...
- ② 紫外吸収スペクトル (UV)
- ③ 円二色性分散スペクトル(CD)、旋光分散スペクトル(ORD)

2. 赤外吸収 (IR) スペクトル (テキスト p 27)

(1) 何を観測し、何がわかるか？

- ・ 観測するモノ 分子が吸収する赤外線 (波数: 400–4000 cm^{-1})
- 分子の振動 (結合の性質) 伸縮振動、変角振動
- ・ わかること 特定の官能基の有無

(2) 基本原理

(a) 二原子分子の振動

分子を調和振動子でモデル化

おもり … 原子 バネ … 結合

そのポテンシャルエネルギー V は

$$V(x) = (1/2)kx^2 = 2\pi^2\nu^2x^2$$

x : 伸ばした距離 (= Δr)

k : バネ定数 (結合の力の定数)

μ : 換算質量 (= $m^1m^2/(m^1+m^2)$)

片方のおもり(原子)を定点に固定したとする場合に、もう片方のおもり(原子)の見かけ上の質量

ν : 振動子(二原子分子の結合)の振動数

すると

$$(1/2)k = 2\pi^2\nu^2\mu$$

すなわち、このモデルにおける二原子分子の振動数 ν は

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2} \quad (1) \quad (\text{テキスト p.28})$$

となる。

(b) 調和振動子の Schrödinger 方程式

調和振動子について Schrödinger

方程式をたてると

$$d^2\Psi/dx^2 = -(8\pi^2\mu/h^2)[E - V(x)]\Psi$$

これを解くと

$$E = (n + 1/2)h\nu \\ = (h/2\pi)(k/\mu)^{1/2}(n + 1/2) \\ (n = 0, 1, 2, \dots)$$

振動遷移に必要なエネルギーは

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (2)$$

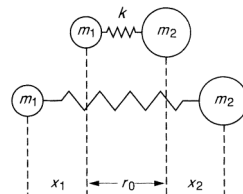


図 2.1 振動する二原子分子の力学的モデル
伸ばした距離: $\Delta r = x_1 + x_2$

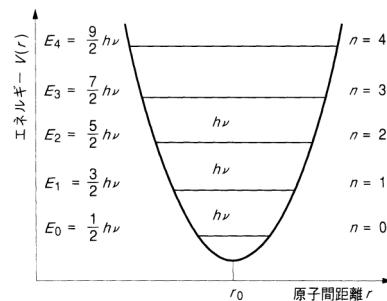


図 2.2 不連続な振動準位 E_n をともなう調和振動子のポテンシャルエネルギー曲線

従って、分子の振動遷移に伴い、振動数 ν の電磁波が吸収
よって、式(1), (2)から、以下のことがわかる。

1. 力の定数 k が大きくなると、 ν は大

結合力が強いと、吸収される電磁波の振動数 (波数) は大

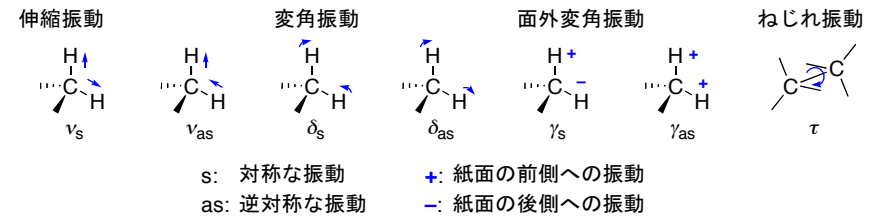
$$\text{例: } \tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) \approx 2200 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) \approx 1640 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}(\text{C}-\text{C}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$$

2. 原子量が大きくなると、 ν は小

原子が大きいほど、吸収される電磁波の振動数 (波数) は小

$$\text{例: } \tilde{\nu}(\text{C}-\text{H}) \approx 3000 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}(\text{C}-\text{D}) \approx 2100 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}(\text{C}-\text{C}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$$

(c) 振動の種類



- ・ 伸縮振動 (ν) … 結合長の変化
 - ・ 変角振動 (δ) … 結合角の変化 (同一平面内)
 - ・ 面外変角振動 (γ) … 結合角の変化
 - ・ ねじれ振動 (τ) … 二面角(ねじれ角)の変化
- 二原子分子の振動と同様に考えることができる。
- ・ 特定の波長の電磁波を吸収

(d) 選択則

赤外吸収には、

「分子の双極子モーメント」と「光の電氣的スペクトル」の相互作用が必要である。

そのためには、

- ・ 非対称な分子(官能基)である
- ・ (対称中心を持つ分子の場合)逆対称な振動である

必要がある。

(3) 赤外吸収(IR)スペクトルの実際

(a) 一般的なサンプルの調製法

注. サンプルの調整法によりスペクトルの形が変わることがある。

(i) 液膜法 (液体試料の場合)

作成法

NaCl 板に試料を 1 滴(数 mg)落とし、別の NaCl 板で挟む。
(2 枚の NaCl 板の間に、試料の薄膜ができる。)

特徴

簡単。液体試料の一般的な測定法。

ウラ技 (固体の場合)

固体試料を CHCl_3 に溶解。(NMR のサンプル(CDCl_3 溶液)を使ってもよい)
NaCl 板に 1 滴落とし、 CHCl_3 を蒸発。(数回、繰り返す)

(ii) ヌジオール法 (固体試料の場合)

作成法

数 mg の試料をメノウ乳鉢ですりつぶす。
ヌジオール(パラフィン油の一種)を 1 滴加え、ペースト状にする。
NaCl 板に塗りつける。

特徴

簡単

ヌジオールのピークが現れる ($2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$)

(iii) KBr 錠剤法 (固体試料の場合)

作成法

試料数 mg と KBr 約 100 mg をメノウ乳鉢ですりつぶす。
錠剤形成器に入れ、減圧下、加圧する。
錠剤を専用ホルダーに移し、測定。

特徴

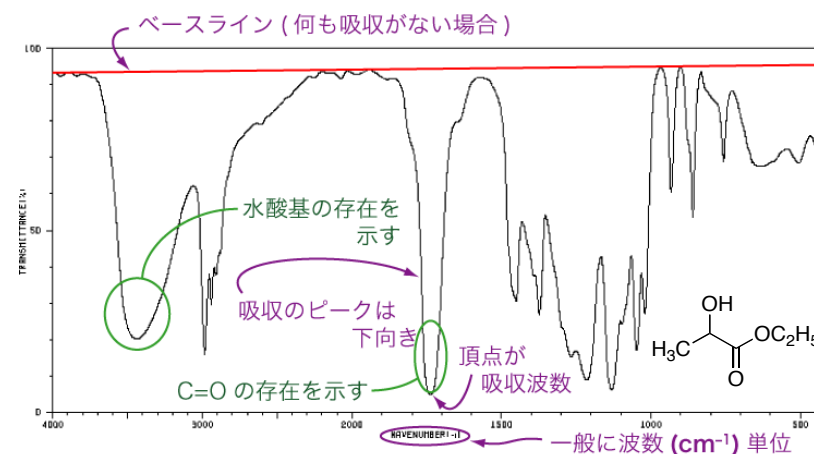
固体試料の一般的な測定法。
分子間相互作用の影響が出やすい。
きれいな錠剤を作るのが難しい。

(iv) 溶液法 (固体 or 液体)

- ・溶液(CHCl_3 or CCl_4)を作成し、専用セルで測定。
- ・分子間相互作用の影響が小さく、化合物の性質に関する厳密な議論には最適。

(b) 実際の IR スペクトルとその見方

例. 乳酸エチルの IR スペクトル (液膜)



- ・特徴的な特性吸収から官能基の存在を予測。
- ・他の手法で予想される構造の確認 (本で確認しながら行う)。

(c) 特性吸収 (テキスト p. 37-49)

官能基特有の赤外吸収

(i) 特に重要な赤外吸収 (要暗記)

吸収の波数領域(cm^{-1})	ピーク強度、幅	存在が示唆される官能基
3600 - 3200	強、広 (鈍)	アルコール (O-H)
3500 - 3300	中、広 (鋭)	アミン、アミド (N-H)
3000 - 2900	強、狭	C-H (末端アセチレン以外)
3200 - 2500	中、広	カルボン酸 (O-H)
2300 - 2100	中、狭	アセチレン、ニトリルなどの三重結合 (X=X) or アレン (C=C=C) etc.
2000 - 1900	中、狭	金属カルボニル (M-C=O)
1800 - 1650	強、狭	ケトン、エステル etc. (C=O)

(ii) 知っている则便利な赤外吸収

- ・ベンゼン環の C-H 面外変角振動 ($900\text{--}680\text{ cm}^{-1}$, p 48, 表 2.16)
ベンゼン環の置換パターンが判別できる。
- ・O-H, N-H 伸縮 ($3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, p 42)
水素結合の状態により大きく変化する。

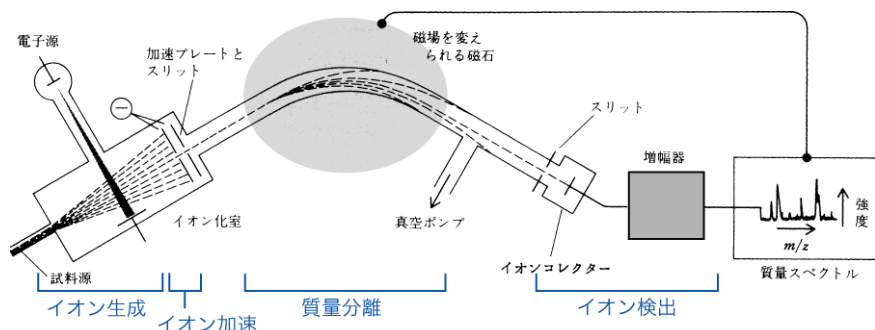
3. マススペクトル (テキスト p 213)

(1) 何を観測し、何がわかるか？

- ・観測するもの 試料のイオン化で発生するイオンの分子量
- ・わかること 試料の分子量 (わからない場合もある)
組成、部分構造、Cl, Br の有無 *etc.*

(2) 測定原理

(a) 基本的な質量分析計



分析の流れ

(i)イオン生成 → (ii)イオンの加速 → (iii)質量分離 → (iv)検出

(i) イオン生成

一番重要な部分。目的に応じ方法を選択する。

- ・ EI 法 気化した試料に電子ビームを照射。
 反応 $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$ (M: 分子)
 ・フラグメントが発生しやすい。
 ・分子イオンピークが検出できない場合がある。
- ・ CI 法 試料と反応ガスの混合物に電子ビームを照射。
 反応ガス $CH_4, H_2O, \text{希ガス } \textit{etc.}$
 反応 $CH_4 + e^- \rightarrow [CH_4]^+ + 2e^-$
 $[CH_4]^+ + CH_4 \rightarrow [CH_5]^+ + CH_3^{\cdot}$
 $M + [CH_5]^+ \rightarrow [M+H]^+ + CH_4$
 反応ガスが He の場合は
 $M + [He]^+ \rightarrow M^+ + He$
 ・分子イオンピークを検出しやすい。(ソフトなイオン化)
 ・反応ガスが CH_4 の場合、 $[M+H]^+$ が分子イオンピークになる。

- ・ FAB 法 試料/マトリックス薄膜に希ガスのビームを当てる。
 マトリックス グリセリン、3-ニトロベンジルアルコール *etc.*
 原理 Xe^0 (or Ar) のビームが試料/マトリックス薄膜に当たり、試料とマトリックスのイオンが発生する。
 ・分子イオンピークの検出が容易である (主に $[M+H]^+$ として)。
 ・試料を気化させる必要がないので、高分子量化合物の分析に利用できる (max. 3,000 程度)
- ・ ESI, MALDI 法 高分子量化合物の分析に威力を発揮
 ・フラグメントがほとんど発生しない。
 ・100,000 程度の化合物の分析も可能。
 ・タンパク質、DNA の分析に利用。

(ii) イオンの加速

高真空の状態で、発生したイオンに電場をかける (電位 2-10 kV)。スリットを通し、分析するイオンの進行方向をそろえる。

- ・電位と速度の関係

$$zU = mv^2/2 \quad (1)$$

$$v = (2zU/m)^{1/2} \quad (2)$$

z: イオンの電荷 (通常は 1)

m: イオンの質量 (これを測定)

v: イオンの速度

U: 加速電圧 (加速のための電場の電位)

(iii) 質量分離法

目的に応じ、いろいろな方法がある。

- ・磁場偏向型 (磁場単独)

原理

一定方向に進行する電荷は垂直磁場により進路が曲がる。

これを利用し、湾曲半径 r_m からイオンの質量を求める。

質量 m , 電荷 z 初速度 v のイオンの場合、

垂直磁場 B による湾曲半径 r_m は、

$$r_m = mv/zB \quad (3)$$

(3)の両辺を二乗し、式(2)を代入すると、

$$r_m^2 = m^2(2zU/m)/z^2B^2 = 2mU/zB^2$$

$$m/z = r_m^2 B^2 / 2U \quad (4)$$

通常 $z = 1$ なので、式(4)に $z = 1$ を代入するとイオン質量 m は

$$m = r_m^2 B^2 / 2U$$

加速電圧 U の値は既知なので、イオン質量 m は

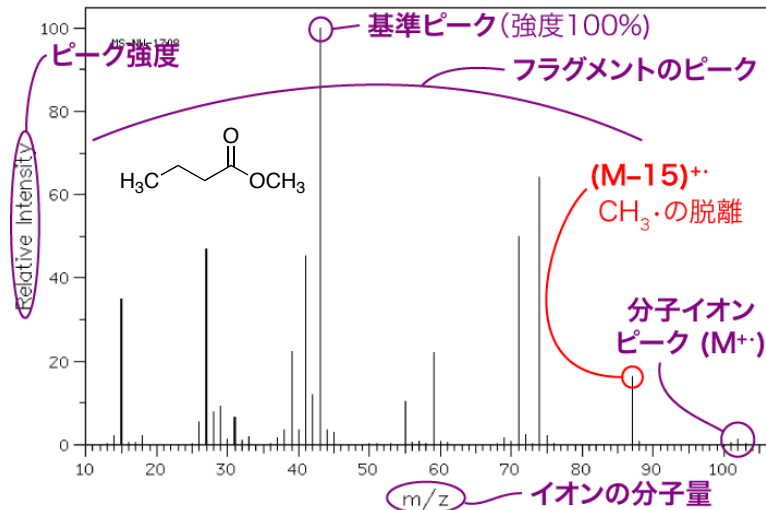
- ① 磁場の強さが固定の場合、 r_m を測定
- ② 磁場が可変の場合、検出器を固定し、イオン検出時の磁場の強さを記録すれば、測定できる。

・他に、四重極イオンストレージ型、飛行時間型(TOF)がある。
ESI, MALDI イオン化法などと組み合わせて用いられる。

(3) マス(MS)スペクトルの実際

(a) 実際の MS スペクトルとその見方

例 酪酸メチルの MS スペクトル (EI)

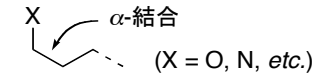


- ・一番右に現れるピークが構造決定に極めて重要。
(分子イオンピークである可能性大)
- ・フラグメントのピークが構造決定の決め手となる場合もある。
- ・最大ピークを基準ピーク(100%)として、他ピークは相対強度で記録される

(b) 様々なフラグメンテーション

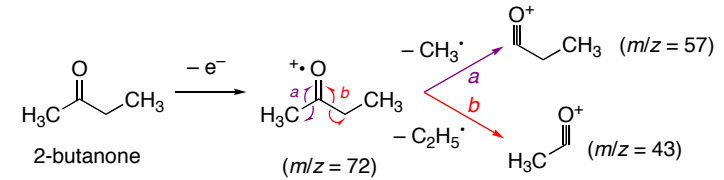
(i) α -開裂

ヘテロ原子の α 結合の開裂。
ヘテロ原子側のフラグメントにイオンが発生する。

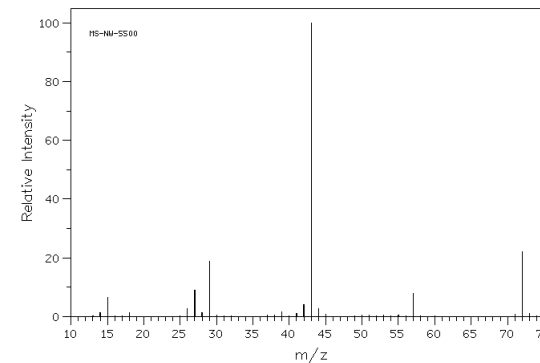


例 (1) 2-Butanone

α -開裂によるフラグメントの発生



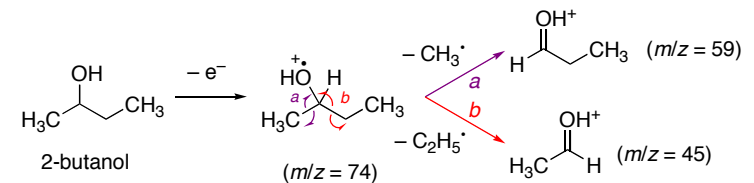
実際の 2-Butanone の MS スペクトル



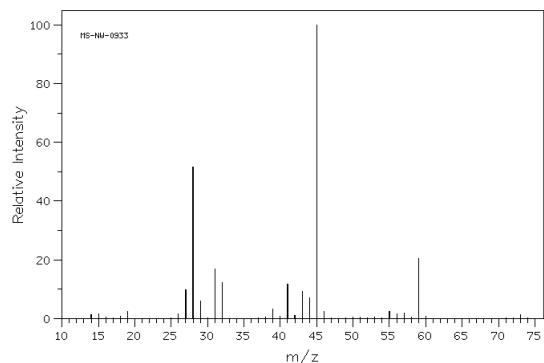
- ・分子イオンピーク $m/z = 72$ が検出される。
- ・上記で予言される $m/z = 57, 43$ にフラグメントのピークが検出。
- ・ $m/z = 43$ が基準ピーク。

(2) 2-Butanol

2-Butanone と同様にフラグメンテーションを起こす

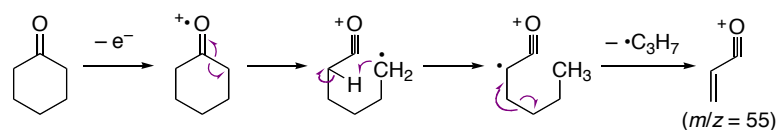


実際の 2-Butanol の MS スペクトル

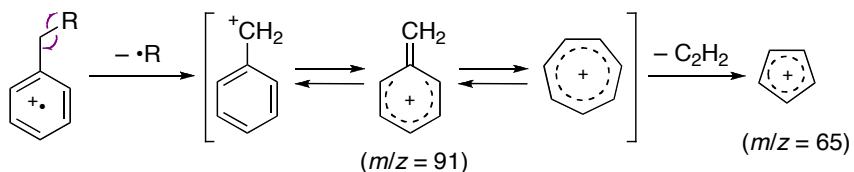


- ・分子イオンピークは見えない。代わりに $m/z = 73 (M - H)^+$ 。
- ・予言どおり $m/z = 59, 45$ にフラグメントのピークが検出。

(3) Cyclohexanone (γ -開裂を伴う場合)

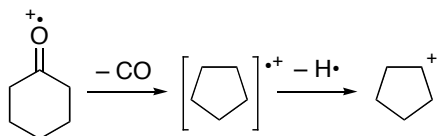


(ii) ベンジル開裂



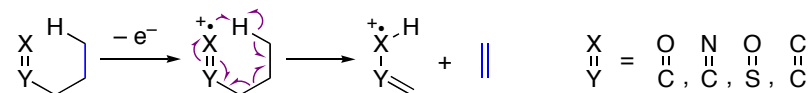
ベンジル開裂によるフラグメントは基準ピークとなることが多い。

(iii) カルボニル (CO) の脱離 ($M^+ - 28$ or $M^+ - 29$ のピーク)

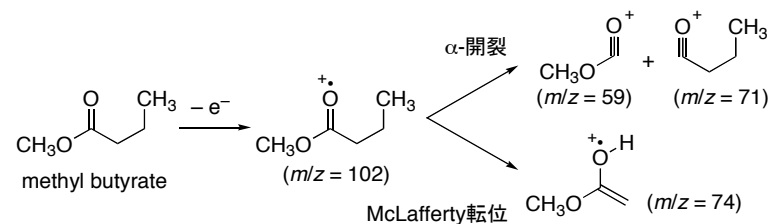


環状カルボニル化合物やフェノール(テキスト p. 238)で起こる。

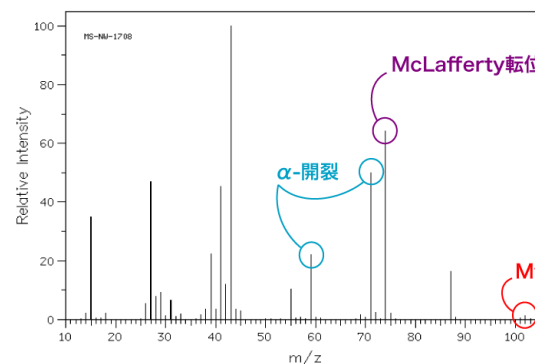
(iv) McLafferty 転位



- ・逆エン反応、Norrish II 型反応に対応。
 - ・水素原子以外の転位はほとんど起こらない。
- 例 酪酸メチル



酪酸メチルの MS スペクトル



(c) MS スペクトル解析で念頭に置くべき熱分解

- ・カルボン酸の脱炭酸
- ・1,2-ジカルボニルの脱一酸化炭素
- ・逆アルドール反応
- ・逆 Diels-Alder 反応
- ・不均化反応 (芳香族安定化を伴う脱水素化)

(d) 同位体について

(i) 有機ハロゲン化合物

Cl, Br の同位体存在比

Cl ^{35}Cl 76%, ^{37}Cl 24%

Br ^{79}Br 51%, ^{81}Br 49%

従って、

塩素原子 1 個を持つ化合物では

$$M^+ : [M+2]^+ = \text{約 } 3 : 1$$

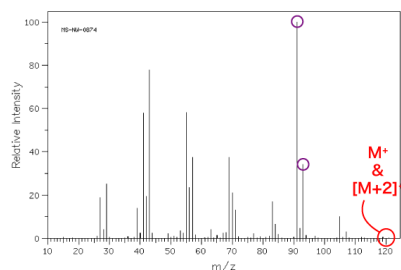
臭素原子 1 個を持つ化合物では

$$M^+ : [M+2]^+ = \text{約 } 1 : 1$$

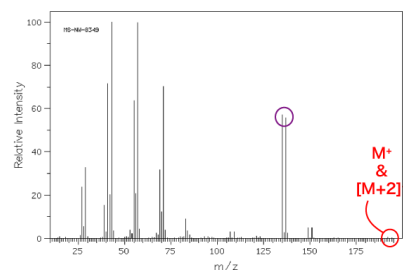
の強度比で現れる。

例 1-Chlorooctane と 1-Bromooctane

1-Chlorooctane ($M_w = 148.67$)



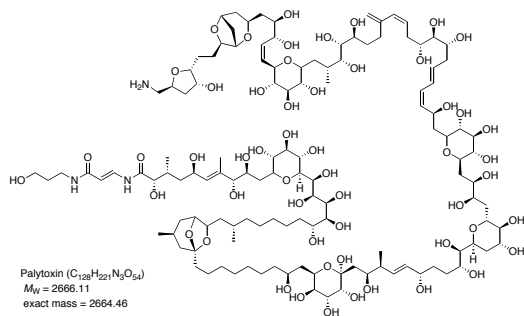
1-Bromooctane ($M_w = 193.12$)



(ii) 分子イオンピークのシミュレーション

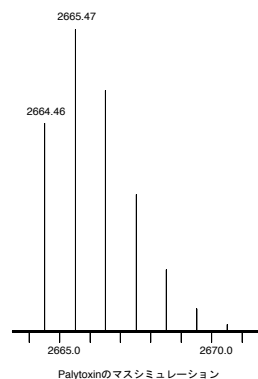
天然同位体存在比が 1% の同位体も多数集まれば無視できない。
シミュレーションが必要。

例 Palytoxin (ハワイ生息のイワシナギンチャクから単離、猛毒)



Palytoxin ($\text{C}_{128}\text{H}_{221}\text{N}_3\text{O}_{54}$)
 $M_w = 2666.11$
exact mass = 2664.46

- M^+ は $m/z = 2664.46$ に現れるはず。
- $[M+1]^+$ が M^+ より大きく現れる。



(e) 高分解能マススペクトル (HRMS)

- マススペクトルの分解能を向上させることにより、各ピークの m/z を 0.0001 amu の位まで測定可能。
(許容誤差は通常 0.0030 amu)
- 分子イオンピークを検出できれば、分子式も決定できる。

例

$$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow (\text{分子量}) = 12 \times 6 + 1 \times 14 = 86$$

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \rightarrow (\text{分子量}) = 12 \times 5 + 1 \times 10 + 16 = 86$$

通常の MS スペクトルでは区別できない。

しかし、小数点以下 4 桁まで測定すると...

$$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow (\text{分子量}) = 12.00000 \times 6 + 1.00783 \times 14 = 86.1096(2)$$

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \rightarrow (\text{分子量}) = 12.00000 \times 5 + 1.00783 \times 10 + 15.99491 = 86.0732(1)$$

従って、0.003 amu の精度があれば十分に分子量を決定可能。