

紹 介

有機化合物のスペクトルによる同定法

—R. M. Silverstein, G. C. Bassler 著—について

靈 山 満 佐 子*

1. はじめに

有機化合物を同定し、その構造を明らかにする方法は在来の古典的な方法のほか、できるかぎり多種類の物理的な方法が用いられている。ここにのべる4種のスペクトルによる同定法は、近年とみにめざましい進展をみせた。ことにこのスペクトロメトリーの広義な食品化学部門への応用はわれわれの興味をひくものである。すなわち天然物未知成分の解明、食品添加物の検索などの方法として利用されている。本誌23号においても田中正三教授が総説「微生物の Isoprenoid」の文中で、上記のスペクトロメトリーによる phytoene の同定について述べておられる。

食物学を専攻せられる学生諸姉にとっても、分子スペクトルから有機化合物を解明する方法を学ぶことは、有機構造化学についての最新の概念を理解することと共に重要なことであろう。その意味で R. M. Silverstein, G. C. Bassler 著の「有機化合物のスペクトルによる同定——MS, IR, NMR, UV の併用——」についてその内容を概括的に紹介する。なお分子スペクトルについては数多くの教科書、参考書、文献があることを付記する。

有機化合物の同定にはこれまで一般に化学的に誘導体をつくってその融点を測定するが多かったが、ここに紹介する方法は4種のスペクトルすなわち質量分析法、赤外分光法、核磁気共鳴分光法、紫外分光法によって与えられる互いに補ないあう情報から有機化合物を同定しようとするものである。被検分子はそのまま上記4種の方法によって探られ、それに対する分子からの応答がスペクトルとして記録され、これを用いて有機化合物を同定し、構造を明らかにするのである。

4種のスペクトルについて概要をいうならば**質量分析法**では被検分子の分子量が知れ、分子式が導き出さ

れ、分解パターンより構造の推定も可能である。**赤外分光法**は赤外線の吸収による分子振動を解明することにより、分子中に存在する原子団(基)の存在を知りうる。**紫外分光法**は紫外線吸収による電子の励起に由来するもので、このスペクトルから分子構造に関して共役系の有無などについての情報がえられる。**核磁気共鳴分光法**は核スピンの遷移によるものであるが、これより分子中のすべての水素原子の数、性質、水素原子の周囲の状況などを知ることができるのである。

これらの手法の特徴は迅速であること、試料はミリグラムあるいはマイクログラムで充分であること、被検分子の前歴やその他の物理的、化学的データなしに数多くの同定の問題を満足に解くことができることである。以上、おのおのの方法についてその概要をのべ実例を上げて説明する。

2. 質量分析法 (M S) について

質量分析は被検分子が電子流によって叩かれるとき陽イオンフラグメントのスペクトルとして定量的に記録される。このとき化合物の中性分子から電子一つが脱離して親イオンとなる。この親イオンによって生じるスペクトルを親ピーク(Pピーク)とよび、これが分子量を与える。すなわち、親イオンの質量数は分子量に最も近い整数であって他のすべての分子量測定法で得られる値に比べて非常に精度が高い。親イオンはさらに分解して小さいフラグメントイオンとなり、フラグメントのスペクトルとして定量的に記録される。スペクトル中で最も強いピークを基準ピークとし、これを100%としたとき、親ピークを含む他のピークの強度を%であらわす。

ところで元素の同位体もスペクトルとして観察されるわけであり、同位体によるピークのつよさは親ピークに対してその元素の天然同位体存在比とひとしい強さであらわれる。質量スペクトルデータから可能性あ

* 本学食品化学研究室

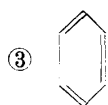
る分子式に到達するとき、この同位体ピークの強度を手がかりとするのは有用である。例えば、S, Cl, Br, I, F, P の存在も同位体ピークのつよさや分解パターンなどから推論できる。ここで用いられる質量は整数 (C=12, N=14 など) であり、C, H, O, N 以外の元素が存在するときはその種類と数を決めてその質量を分子式からさしひく。分子の残りの部分の構造は、J. H. Beynon によってまとめられた表 (C, H, O, N の各種組合せに対しての質量および同位体存在比の一覧表) より決定する。

窒素ルールも分子式を導くために役に立つ。このルールは分子量が偶数ならばNは存在しないかまたは偶数個存在し、分子量が奇数ならば奇数個のN原子が分子中に存在するというものである。

また単結合が切れて偶数質量の分子イオンから奇数質量のフラグメントイオンができ、奇数質量の分子イオンから偶数質量のフラグメントイオンができるとの推論も親ピークの確認に有用である。

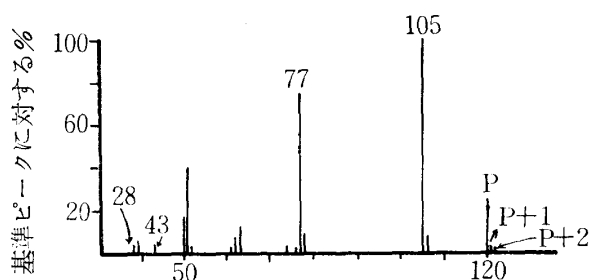
導き出された分子式は原子の種類と数を与えるほか不飽和箇所の数も示してくれる。このことは構造決定に重要な意味をもつ。たとえば、 C_6H_6 と C_6H_{14} を比較するとき、両者はH原子8個の差があり、これは4個の不飽和箇所の存在を示す。1個の不飽和箇所は1個の二重結合 (C=C, C=O など) か、または1個の環を示す。1個の三重結合は2個の不飽和箇所に相当する。とすれば C_6H_6 は次の三通りの構造を書くことができる。

- ① $HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$
- ② $HC\equiv C-CH=CH-CH=CH_2$



また、ここにO原子1個を含む化合物を考えると、不飽和箇所を計算するだけでエーテル (C-O) か、カルボニル (C=O) 化合物かが決定できるのである。質量スペクトルによる解析の実際

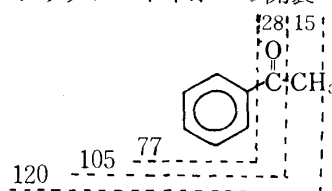
質量スペクトルのデータの一例を第1図に示す。いま、親ピークは120でありこの化合物の分子量は120と知れる。同位体ピーク(P+1, P+2)の強度より S, Cl, Br, I, F, P の存在は否定されるから、分子量120の C, H, O, N からなる物質として前記 Beynon の表より C_8H_6O が分子式であることがわかる。目立つピークについても特徴的なフラグメントイオンが何であるかは、すでにわかっている (原著附録B) ので、それを利用する。

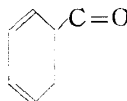


同位体存在量	
m/e	Pに対する%
120 (P)	100
121 (P+1)	8.83
122 (P+2)	0.62

第1図 質量スペクトルデータ

フラグメントイオンの開裂



105 (基準ピーク)  これは親イオンか

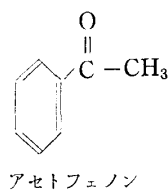
ら $CH_3=15$ のフラグメントが脱離したもの。

77のピークは C_6H_5

43のピークは $CH_3C=O$

28のピークは CO

以上の情報をつなぎあわせれば容易にアセトフェノンであることがわかる。これは着香料としてアイスクリーム、キャンデー、ベーカリー食品、ゼラチンデザート、チューインガムなどに添加することが許されている。



3. 赤外分光法 (IR) について

赤外線は有機分子によって吸収され分子振動のエネルギーに変換される。そして $4000\sim 666\text{cm}^{-1}$ ($25\sim 15\mu$) の間に生じる振動吸収がスペクトルとして観察される。赤外スペクトルは1個の分子全体に対しても特徴的であるが、分子中のある原子団 (基) は、分子の他の部分の構造にあまり関係なく同じ振動数のところに吸収帯を生じる。

分子の振動には伸縮振動と変角振動の二つのタイプがある。分子の振動の概念は、たとえば水分子の中の酸素原子に対して水素原子がバネでつながれており、

そのバネが伸び縮み、横ゆれ、あるいは分子平面に対して垂直にゆれると考えればよい。

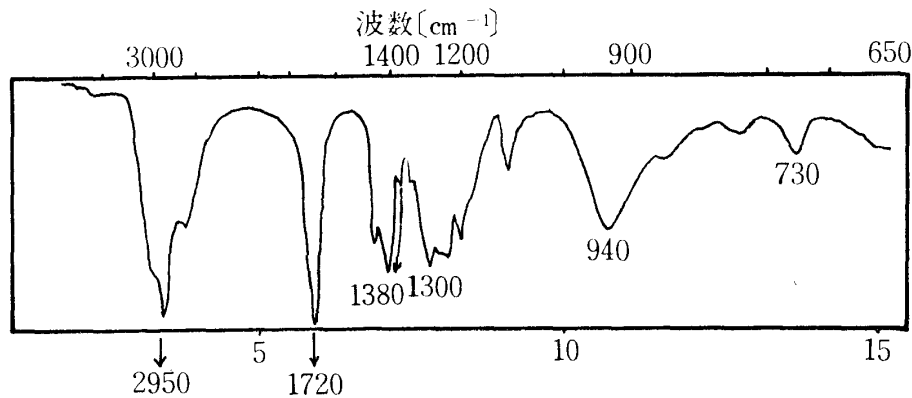
ある基の特性的な振動数は、その基を含む多くの化合物についての検討を経て帰属され、明確な範囲を定められている。この特性基振動数は Colthup によってまとめられており、得られたスペクトルをこれと照合し振動の帰属を行なえばよい。しかしながらある基の正確な振動数はその基の分子内における環境と、その物理状態に依存し、したがって吸収の位置はある範囲をもって移動するものであることを知っていなければならない。

スペクトルの解析は 1300 cm^{-1} 以上の領域と $1300\sim 909\text{ cm}^{-1}$ の領域、 $909\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の領域と三つに分けて考える。すなわち短波長側 (1300 cm^{-1} 以上) の領域は O—H, N—H, C=O のような官能基のスペクトルが見られ、官能基領域とよぶ。この領域に吸収がなければ分子内に上述の基は存在しないということ

になる。例えば $1850\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ に吸収がなければカルボニル基 (C=O) を含む構造は除外されるわけである。中間領域 ($1300\sim 909\text{ cm}^{-1}$) にあらわれる吸収はおそらくどの種類の分子にも独得のものであり、スペクトルの検討には非常に有用である。したがってこの領域はヒトの指紋と同じ意味をもつところから指紋領域とよばれる。長波長領域 ($909\sim 650\text{ cm}^{-1}$) につよい吸収があれば一般に芳香族的な化合物といえ、吸収のタイプは時として置換様式をも暗示してくれる。

赤外線スペクトルによる解析の実際

第2図の如き赤外線吸収スペクトルを示す化合物がある。このスペクトルは少し慣れればまずこの物質が芳香族ではないこと、さらにカルボニル基、水酸基の存在が直ちにわかる。くわしい吸収帯の帰属は吸収の位置と強度から前記 Colthup の表より第1表のごとくなされる。この情報をつなぎあわせると、



第2図 赤外線スペクトル

第1表

波数	帰属
$3,000\text{-cm}^{-1}$ (大, 巾ひろい)	O—H 伸縮振動による吸収帯
$2,950\text{-cm}^{-1}$ (大, 鋭い)	C—H 伸縮振動による吸収帯
$1,720\text{ cm}^{-1}$ (大, 鋭い)	C=O 伸縮振動による吸収帯 この吸収はこの化合物が脂肪酸であることを示している。
$1,300\text{ cm}^{-1}$ 附近	C=O 伸縮振動
940 cm^{-1} (中, 巾ひろい)	水素結合 O—H 変角振動 $1,300\text{ cm}^{-1}$ と 940 cm^{-1} はともに脂肪酸を支持する。
730 cm^{-1} (小, 巾ひろい)	CH ₂ の横ゆれによる吸収帯でこれは CH ₂ が4個以上つながっているものであろう。
$1,380\text{ cm}^{-1}$ (中, 鋭い)	CH ₃ の変角振動, この吸収帯が弱いことより, この物質は直鎖化合物と推定できる。

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n \geq 4$) とかける。ここで質量スペクトルより分子量が 116 と与えられれば $n=4$ と定められ、直ちに、

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ カプロン酸と構造を決定することができる。この化合物も着香料としてアイスクリーム、キャンデー、チューインガム、ベーカリー食品などに添加することが許されている。

4. 核磁気共鳴分光法 (NMR) について

すべての原子核は電荷をもっているが、ある原子核ではこの電荷は原子核の軸上でスピン運動をし、この核電荷が生じることによって軸方向の磁気双極子を生じる。原子核中には固有の核運動量すなわちスピンとよばれる回転モーメントを有するものがあるから、核がスピンを有すれば必ずこれにともなって磁気能率があらわれる。スピンを有する核をコマに例えればコマの軸の両端をNおよびSとする小さい棒磁石とみなすことができる。今、この核を一樣な磁場の中においたとする。これは小さな棒磁石を磁場の中へおいたようなものであるから核コマのN、Sの向きは磁場の向きと平行になろうとするはずである。その結果、磁場の方向を軸として核コマはそれ自身回転しながら才差運動を行なう。この才差運動の振動数と一致する(共鳴する)電磁波を導入するとき導入周波数のエネルギーは原子核に吸収され、その結果がNMRスペクトルとして観察できるのである。

水素の同位元素である ^1H 、 ^2H 、 ^3H などは磁石の性質をもっているが、これに対して有機化合物の骨格をなす炭素原子 ^{12}C は核磁気をもたない。同様に ^{16}O にもない。NMRは核磁気をもった原子核と磁場との間の相互作用に由来する現象であり ^{12}C 、 ^{16}O は磁気的性質をもたないために多くの有機化合物のNMRはと

りもなおさず ^1H のみのNMRである。

すなわち、水素原子を含む原子団を検出した同じ水素核でもその化合状態が異なると標準より少し異なる位置にスペクトルを生じる現象(これを化学シフトという)を利用して、水素が分子内においていかなる環境にあるかを知ることができるのである。

積分計により測定したピークの面積は、ピークがあらわすプロトンの数に正比例することもチャートを解析するに非常に有用な事実である。

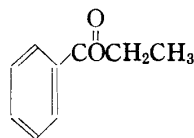
NMRによる解析の実際

NMRのデータの一例は第3図のごとくである。シグナルのあらわれた場所、積分による強度比および化学シフトを解明することにより化合物の構造をしる。

τ 値	強度比	帰属
2.6附近	2	ベンゼン環プロトン
2.7附近	3	
8.7附近	2	メチレンプロトン } エチル基
8.8附近	3	

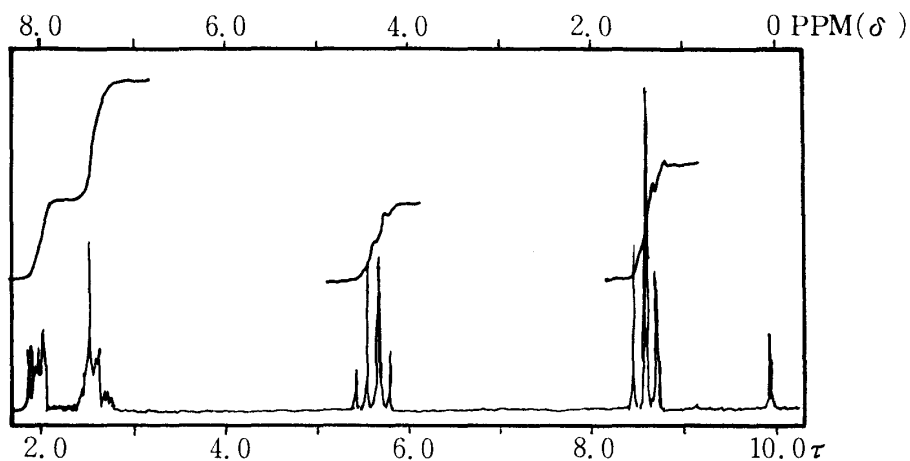
原著中のNMR付録Bの教えをうければベンゼンプロトンは $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 型の一置換体であることがわかる。

同じくメチレンプロトンは $\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})$ 型、メチルプロトンは $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OC}(=\text{O})$ 型とわかり、以上の情報をつなぐと



安息香酸エチル

安息香酸エチルとの推論がなされ、他のスペクトルのたすけなしに解決できる。この物質は防腐剤としてしょう油、酢、清涼飲料水、果実ソース、みそ漬などの食品に添加がゆるされている。



第3図 NMR スペクトル (溶媒: CDCl_3)

なお、 τ 10.0のピークは化学シフトの値を知るための基準物質によるものである。

5. 紫外分光法 (UV) について

紫外分光法は被検物質が電磁波の紫外領域の放射をうけて、より高いエネルギー状態へ変化する現象を吸収スペクトルとして観察するのである。分子吸収は分子の電子構造によって固有のものであり、エネルギー吸収は量子化されている。すなわち、電子状態を低いエネルギー状態からある高さのエネルギー状態に遷移させるのに必要なエネルギーは、その遷移を起させる電磁波の振動数に正比例する。電子は基底電子状態と励起状態間のエネルギー差に対応した波長の光を吸収するわけである。紫外スペクトルでは分子の構造的特性を明らかにしてくれる程度は前記三種のスペクトルよりは少ない。實際上紫外吸収はたいしては共役系の分子に限られている。大部分の比較的複雑な分子は紫外領域で透明、すなわち吸収を起さないことが多いが、紫外吸収は電子の励起によって起るので励起されやすい電子をもった分子、不飽和結合箇所のあるもの、孤電子対をもった分子の吸収はみやすいという有意性もある。つまりケトン、アルデヒド、芳香族化合物は特性的な吸収を示すわけである。

紫外領域の波長は 180~400 μm であるが空気中の酸素が 200 μm 以下の光をつよく吸収するので信頼のおけるデータは 200 μm 以上である。200 μm 以下のデータを得たい時は窒素を装置の中に流しこむか、または分光器を真空中で使用することが必要であり、それゆえ 200 μm 以下を真空紫外領域とよぶ。

一個の分子の全エネルギーは結合エネルギー (電子エネルギー) と運動エネルギー (振動, 回転エネルギー) の和であり、これらのエネルギーの大きさの順は電子エネルギーが一ばん大きく、ついで振動エネルギー, 回転エネルギーの順である。そこで電子エネルギーの変化を起ささせるためには、振動, 回転エネルギーの変化にくらべて大きいエネルギーが必要とされるわけで、電子のエネルギー変化が紫外領域で起るゆえんである。

紫外吸収に選択性があることの利点は、ひろく変化する複雑性のある分子の中から特性基がみつげられることである。

紫外スペクトルのデータは通常最大吸収スペクトルにおけるモル吸光係数 ϵ_{max} , またはその対数 $\log \epsilon_{\text{max}}$ として、用いた溶媒とともに表示される。

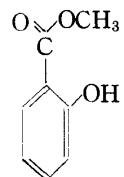
紫外スペクトルの解析の実際

紫外スペクトルデータの一例を次に示す。

Ethanol	
λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$
338	3.95
306	3.62
	pH 7
247	3.87
338	3.79
	pH 13

まず長波長側の吸収帯のほうが強度よわいことと pH7 における吸収の波長位置とからこの化合物はベンゼン置換体と考えられる。さらに pH7 に対して pH13 では吸収帯が長波長へ移動 (シフト) していることからフェノール類ではないかと思われる。このデータをフェノールのデータと比較してみると、この化合物の吸収帯の方が長波長側にあり強度も大である。従って OH 基以外もう一つ置換基をもつものと想像できる。

他のスペクトルのデータより導かれた結論は、サリチル酸メチルであり、紫外スペクトルよりの情報はこの結論をつよく支持している。サリチル酸メチルは防腐剤としてアイスクリーム, キャンデー, ベーカリー, チューインガム, シロップなどに添加を許されている。



サリチル酸メチル

これら4種のスペクトルから与えられる情報の有意性については再びふれるまでもない。未だ解明されていない天然物中の成分や、合成された有機化合物の問題点の解決について、同定というよりむしろ確認の方法として威力をもつものであろう。

紫外および赤外分光計は本学各研究室においても頻繁に利用されている。核磁気共鳴の装置については筆者は京都大学教養部で見学の機会を得た。質量分析計も核磁気共鳴分光計も共に非常に高価な装置であるが、得られる情報の有意性を考慮すれば近い将来、次第に一般に用いられるようになるだろう。紙面の都合上、中途半端な紹介にとどまった。さらに理解を深めるために原著 Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler 著「Spectrometric identification of organic compounds」(荒木, 益子訳) —東京化学同人—を一読されることをおすすめする。なお参考書として筆者の目にふれた範囲のものを挙げる。

参考文献

- 1) John R. Dyer, Application of absorption spectroscopy of organic compounds. (柿沢訳) 東京化学同人
- 2) Carl Dierassi, Dudley H. Williams, Interpretation of Mass spectra of organic compounds. (中川, 大橋, 鈴木訳) 南江堂

- 3) Hilson C. Hill, Introduction to Mass spectrometry. (佐々木訳) 東京化学同人
- 4) 荒木峻, 質量分析法, 東京化学同人
- 5) 日本化学会編, 実験化学講座14, 質量スペクトル, 丸善
- 6) A. D. Cross, Practical infra-red spectroscopy (名取, 千原訳) 東京化学同人
- 7) 中西香爾, 赤外線吸収スペクトル——定性と演習——南江堂
- 8) 日本化学会編, 実験化学講座10, 赤外線吸収スペクトル, 丸善
- 9) Roy H. Bible, Interpretation of NMR spectra An Empirical Approach (湯川, 安藤訳) 広川書店
- 10) 中川直哉, NMR スペクトルの解釈, 共立出版
- 11) 大木道則, 岩村秀, 西田利昭, NMR スペクトル演習, 南江堂
- 12) 日本化学会編, 実験化学講座12, 核磁気共鳴吸収, 丸善
- 13) C. N. R. Rao, Ultra-Violet and visible spectroscopy. Chemical Applications. (中川訳) 東京化学同人
- 14) 広田稜, 紫外・可視スペクトルの解釈, 共立出版
- 15) 日本化学会編, 実験化学講座11, 電子スペクトル, 丸善