

## ■天然有機化合物の構造解析

天然有機化合物の物理恒数（融点または沸点・屈折率・比重・旋光度・分子量）と分光学的情報の記載例

図 1

**Neocaesalpin A (1)** Colorless prisms from acetone, mp 267-270°C.  $[\alpha]_D^{22}$   $-37.2^\circ$  ( $c=0.175$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Ir  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3576, 3501, 2992, 2938, 1738, 1715, 1649, 1269, 1242, 1173, 1036, 862. Uv  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 213 (4.06).  $^1\text{H Nmr}$  (500 MHz,  $d_6$ -acetone): see Table I.  $^{13}\text{C Nmr}$  (125 MHz,  $d_6$ -acetone): see Table II. EIms  $m/z$  (rel. int.): 466 ( $M^+$ , 0.2), 406 (21), 346 (24), 291 (12), 135 (100). HRms:  $[M]^+$  466.2208 ( $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_9$ , requires 466.2203). Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_9$ : C, 61.79; H, 7.35. Found: C, 61.95; H, 7.40.

**Neocaesalpin B (2)** Colorless prisms from acetone, mp 150-152°C.  $[\alpha]_D^{22}$   $-26.5^\circ$  ( $c=0.227$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Ir  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3573, 3507, 2988, 2943, 1736, 1715, 1651, 1375, 1269, 1242, 1175, 1032, 930. Uv  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 213 (4.11).  $^1\text{H Nmr}$  (500 MHz,  $d_6$ -acetone): see Table I.  $^{13}\text{C Nmr}$  (125 MHz,  $d_6$ -acetone): see Table II. EIms  $m/z$  (rel. int.): 450 ( $M^+$ , 0.4), 390 (34), 330 (100), 315 (30), 275 (27), 161 (40). HRms:  $[M]^+$  450.2258 ( $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ , requires 450.2253). Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$ : C, 63.98; H, 7.61. Found: C, 64.22; H, 7.66.

$[\alpha]_D^{22}$ : 旋光度、 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 赤外分光スペクトル、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ : 紫外分光スペクトル、 $^1\text{H Nmr}$ 、 $^{13}\text{C Nmr}$ : 核磁気

共鳴スペクトル、**EIms  $m/z$** : 質量スペクトル、**HRms**: 高分解能質量分析

### ●各分光法で何がわかるか

#### ▲質量分析法(mass spectrometry)で得られる情報

“分子量と分子式がわかる”

#### ▲赤外分光法(infra-red spectroscopy)で得られる情報

官能基、部分構造の存在がわかる（黄色の部分）

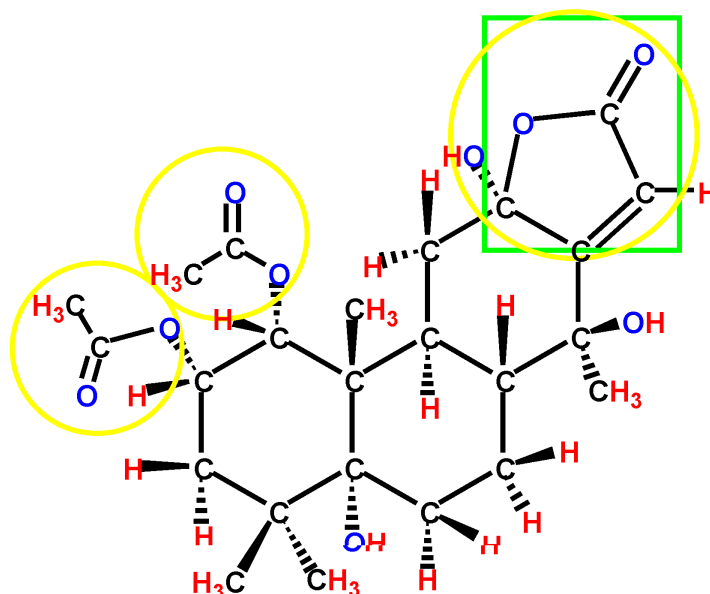
#### ▲紫外分光法(ultra-violet spectroscopy)で得られる情報

共役する $\pi$ 電子系からなる基本骨格、部分構造がわかる（緑色の部分）

#### ▲核磁気共鳴分光法(nuclear magnetic resonance spectroscopy)で得られる情報

水素、炭素の位置関係、水素-炭素の相互位置関係がわかる（赤色の部分）

図 2



▲質量スペクトル

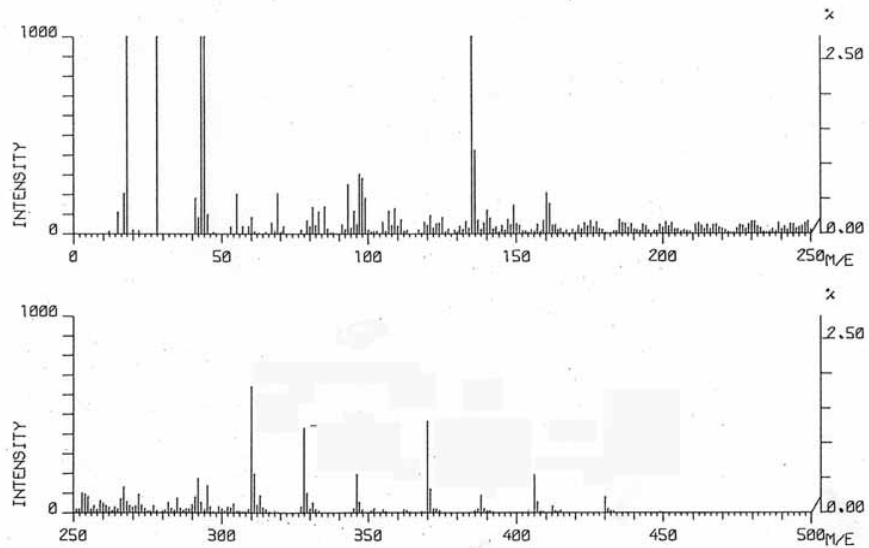


図3

▲赤外吸収スペクトル

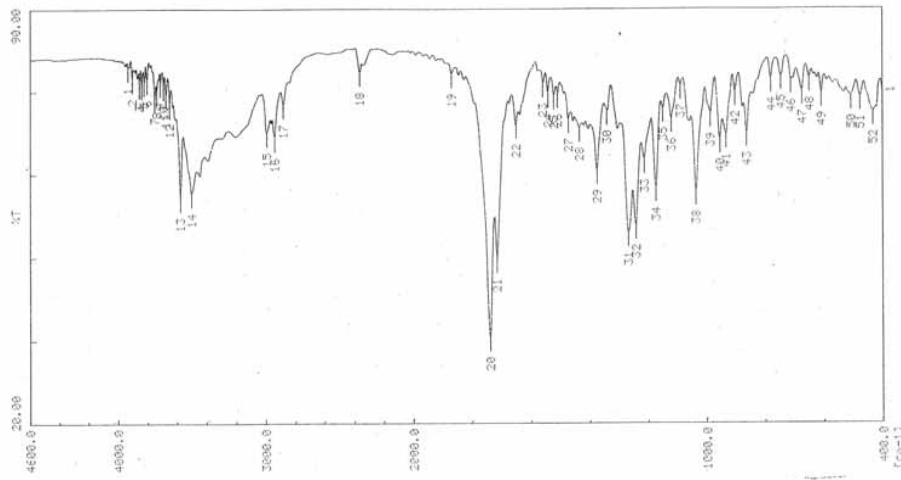


図4

▲紫外吸収スペクトル

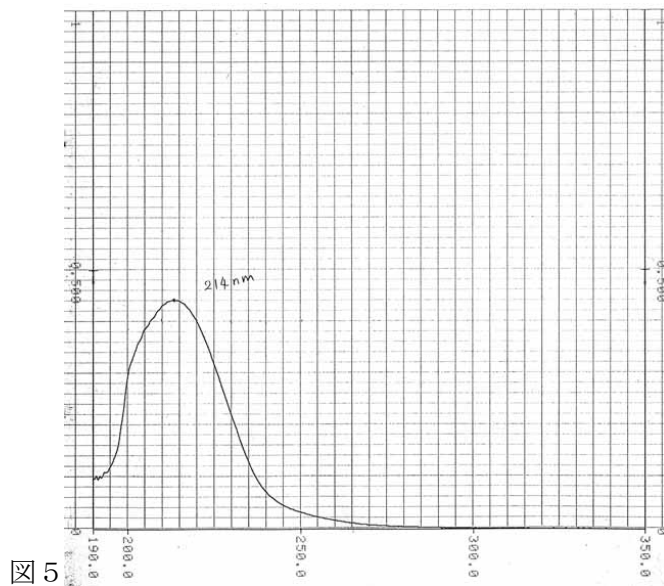
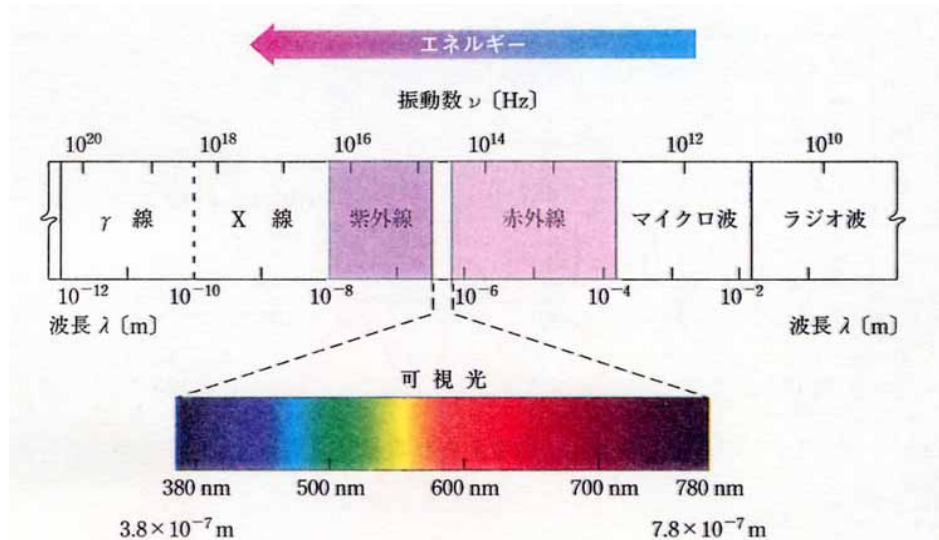


図5



●分光法とは何か？

図 8



波長 [ $\lambda$  m] x 振動数 [ $\nu$  s<sup>-1</sup>] = 光速 [ $c$  m/s]

$$\epsilon = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$\epsilon$  : 1 量子のエネルギー

$h$  : プランク定数(6.62 x 10<sup>-34</sup> J・s)

$\nu$  : 周波数 [s<sup>-1</sup>]

$\lambda$  : 波長 [m]

$c$  : 光速度 [3.00 x 10<sup>8</sup> m/s]

これが有機化合物の構造解析に用いる分光法における電磁波エネルギーを扱う上で共通の基盤となるものであり、あとは[各分光法がどの領域の電磁波を用いるか](#)だけの違いである。因みに核磁気共鳴分光法(NMR)では周波数：60MHz～750MHz のラジオ波～マイクロ波領域の電磁波を用いる。60MHz の NMR では

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 3.00 \times 10^8 \times \frac{1}{60} \times 10^{-6} = 5 \text{ m}, \text{ 500MHz では } 0.6 \text{ m となる。}$$

■NMR (核磁気共鳴) とはどんな現象か？

1. NMR が観測されるための基本的条件

表 9.1 主な原子核の核スピン数

原 子 核		核 種 の 例	核スピン数 $I$
陽 子 数	中 性 子 数		
偶	偶	<sup>12</sup> C, <sup>16</sup> O, <sup>32</sup> S	0
奇	偶	<sup>1</sup> H, <sup>19</sup> F, <sup>15</sup> N, <sup>31</sup> P	$\frac{1}{2}$
偶	奇	<sup>13</sup> C	$\frac{1}{2}$
奇	奇	<sup>2</sup> H, <sup>14</sup> N	1
		<sup>11</sup> B, <sup>35</sup> Cl, <sup>37</sup> Cl	$\frac{3}{2}$
		<sup>17</sup> O	$\frac{5}{2}$

図 9

2. 核スピン量子数をもつ原子核は固有の角運動量をもって自転している！

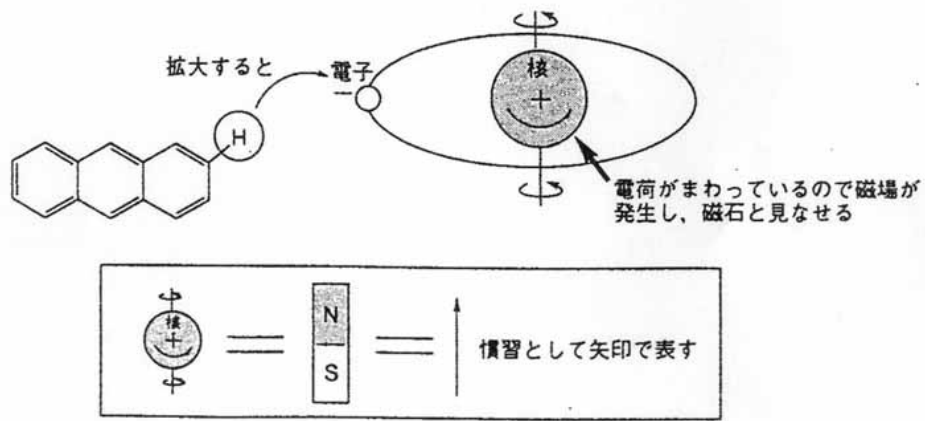


図 10

3. 核磁気モーメントは磁場下に置かれると高低のエネルギー準位に分かれる！

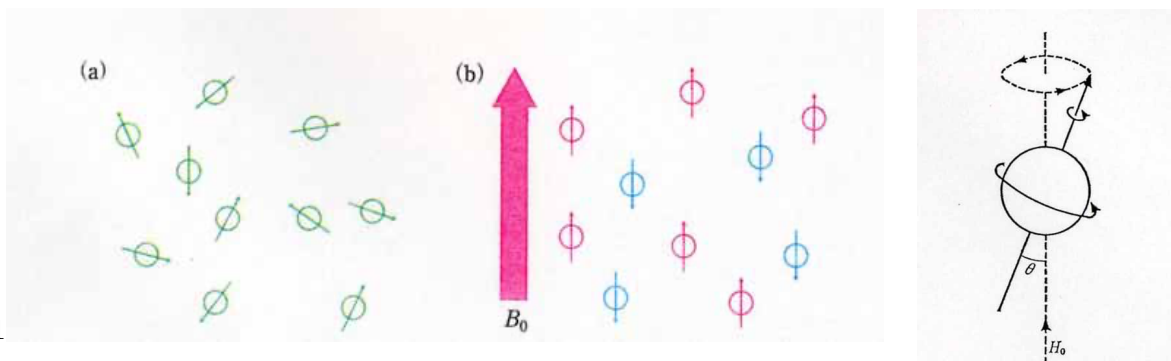


図 11

ラーモアの歳差運動

ゼーマン分裂とゼーマンエネルギー

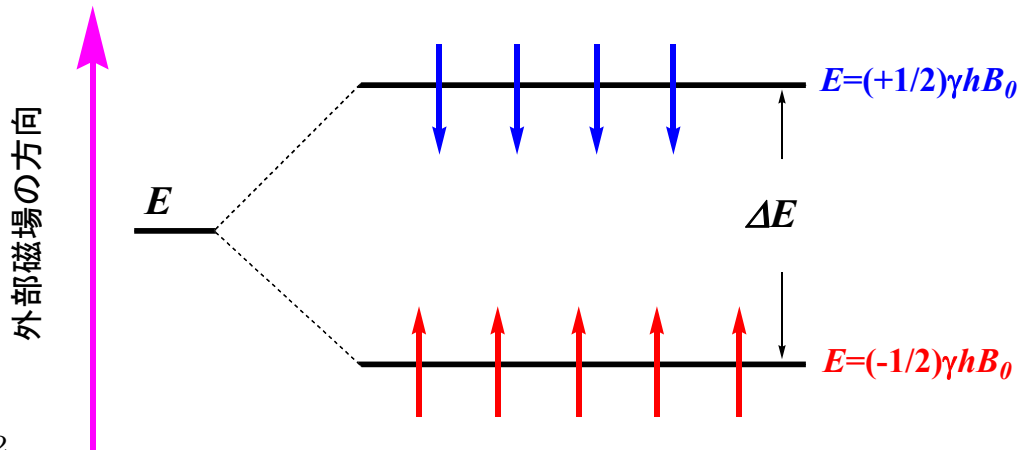
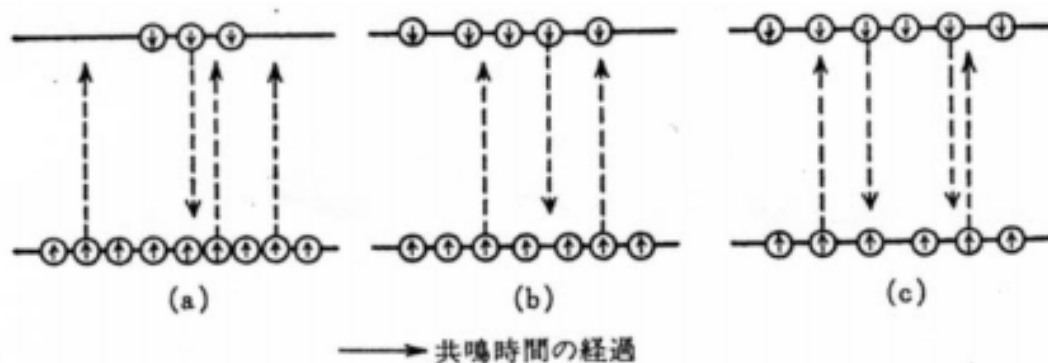


図 12

4. 低いエネルギー準位にある磁気モーメントにエネルギー差 ( $\Delta E$ ) に相当するエネルギーを与えると高いエネルギー準位に跳ね上がる (スピン反転) ことができる

エネルギー: ラジオ波 (電磁波の一種) の照射による周波数=ラーモア歳差運動における回転運動の周波数に一致する。スピン反転に必要な周波数\*(共鳴周波数)をもつ電磁波は吸収される。高いエネルギー準位にあるスピンは時間の経過とともに下の準位にエネルギーを放出して降りてくるため (緩和という)、上の準位は飽和することない(下図)。したがって、電磁波のエネルギーの吸

収、放出を繰り返すので共鳴現象は継続的に起きる。これを核磁気共鳴(NMR) という。



nmr の測定法には CW 法と FT 法に大別される。前者は検体に連続的に波長を変えて照射する方式であり、吸収があればシグナルとして観測される。一方、後者は連続波ではなく電磁波をパルスとして照射するので、あらゆる核磁気モーメントは励起される。ただし、パルスの間隔時間を適当に設定すれば各磁気モーメントは異なる緩和時間をもってエネルギーを放出する。FT-NMR はこの放出エネルギーを観測して数学的処理をしたものということができる。すなわち CW-NMR は励起エネルギーの吸収を、FT-NMR は放出を観測し、基本的に互換性のない両者のデータを数学処理（フーリエ変換）することで実質的に同等の NMR スペクトルを得ることができる。

### 5. 共鳴周波数は外部磁場強度と原子核の種類により異なる！

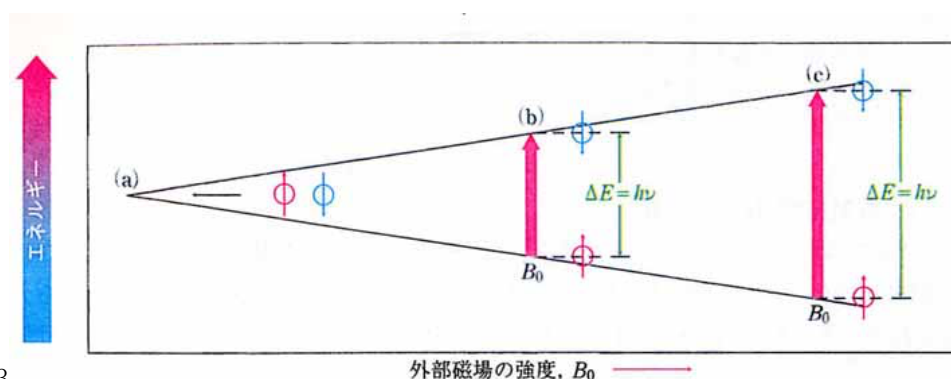


図 13

### 6. NMR はなぜ構造解析に役立つのか？

● j 原子核 (  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  ) でも化学的環境により実際の吸収位置がわずかにずれる！

有機化合物分子の中の原子核は全て電子に囲まれており、電子も外部磁場により小さな局所磁場を作り出す。一般に、電子によって作り出される局所磁場は外部磁場とは反対向きに作用する。これを核が電子(雲)により“遮蔽(しゃへい)”されているという。原子核の周りの電子状態は分子構造を反映してそれぞれ異なるので同じ原子核でも遮蔽の程度に差があって共鳴周波数( $\nu$ )に違いがあり、次の式で表すことができる。  $\sigma$  (シグマ) を 磁気遮蔽定数と称し各原子核に固有の値である。

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi}$$

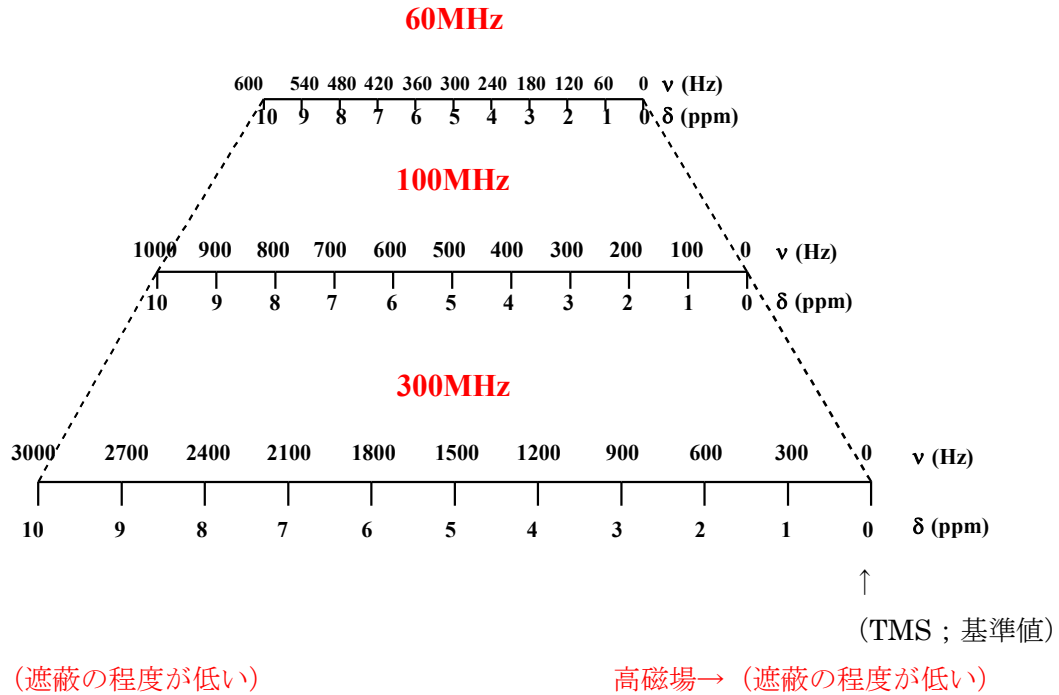
●  $^1\text{H}$  (水素の原子核でプロトンという) の場合、テトラメチルシラン(TMS)は最も高度に遮蔽されたプロトンをもつ物質である。これを基準としてある特定のプロトンの吸収位置との差を“化学シフト”と称する。この言葉を用いれば、異なった化学的環境にあるプロトンは異なった化学シフトをもつこととなり、プロトン NMR で測定した化学シフトを検討することで構造解析が可能となる。実際の NMR チ

パートでは化学シフトは周波数とは無関係、無次元の単位  $\delta$  (デルタ) 値で表される。すなわち、化学シフト ( $\nu$  Hz) を共鳴周波数で割ったものに  $10^6$  (百万) を乗じたものであり、単位は ppm (part per million) である。因みに TMS は基準値であるから 0 となる。 $\delta$  (デルタ) 値を用いるメリットは外部磁場の大きさに依存せず、それぞれのプロトンに固有の値として表され、分子構造に関する情報を数字で表記できるからである。

▲化学シフト { $\delta$  (デルタ) 値} の計算式

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{観測された化学シフト (TMSからのHz数)}}{\text{分光器の周波数}} \times 10^6$$

図 14



▲各官能基別にみた化学シフト値の例

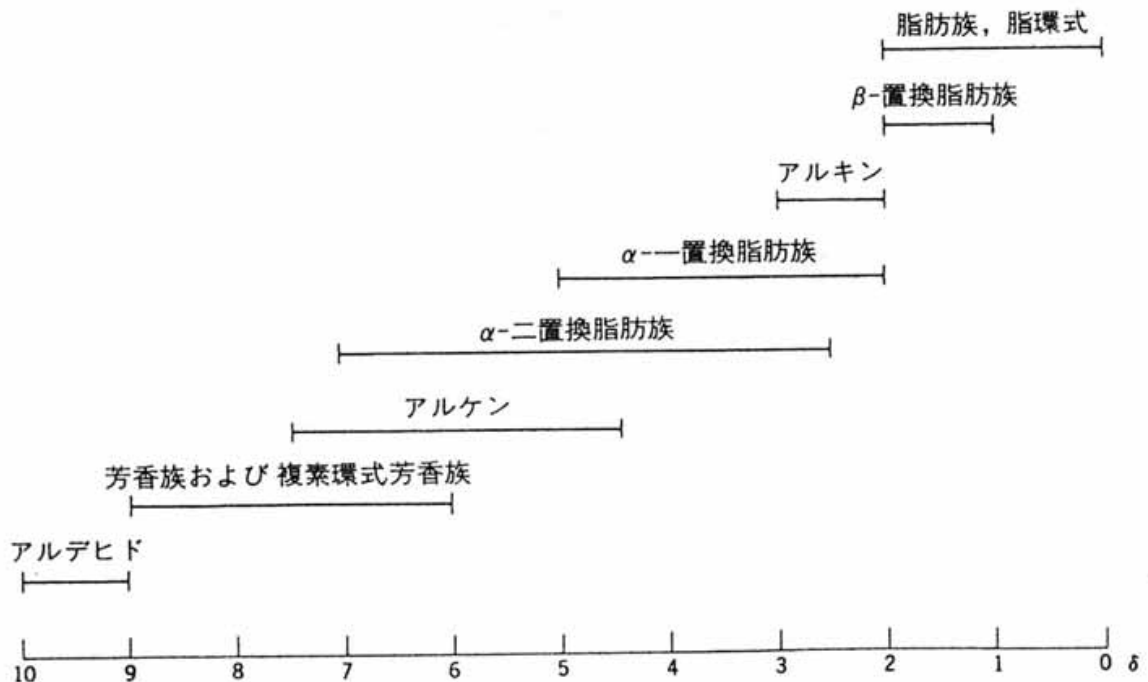


図 15

(NMR スペクトルの実例：酢酸ベンジル、300MHz)

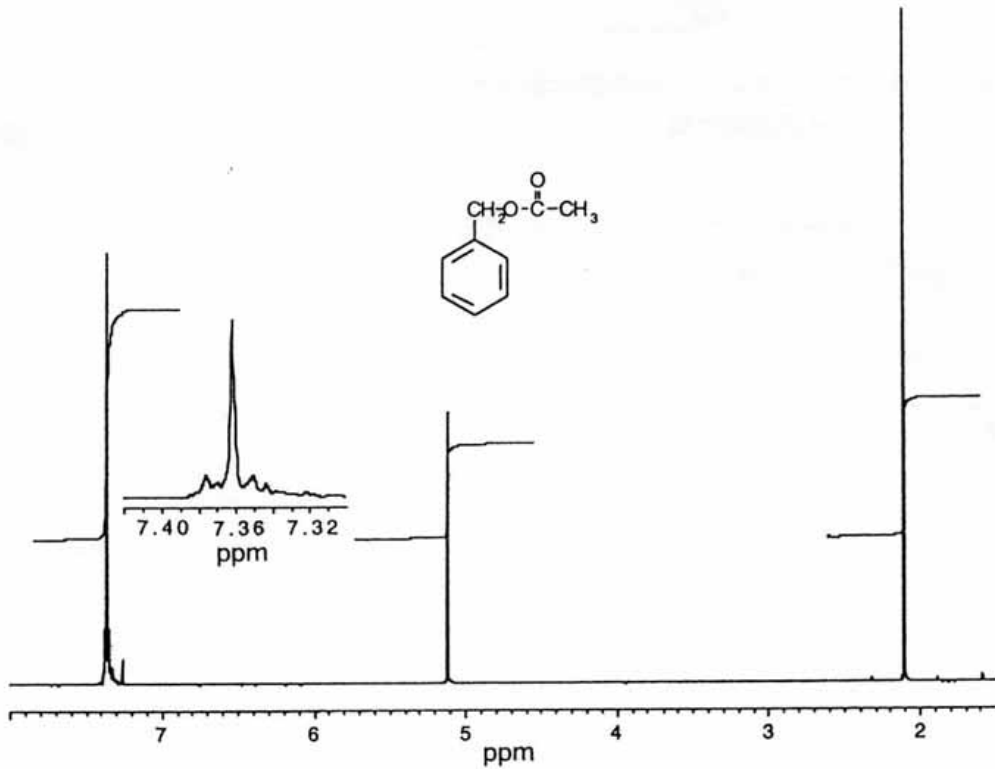
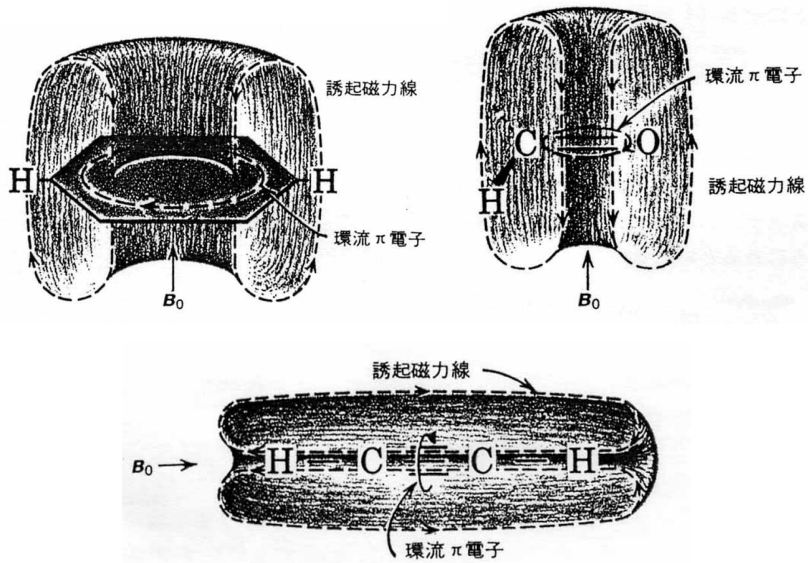


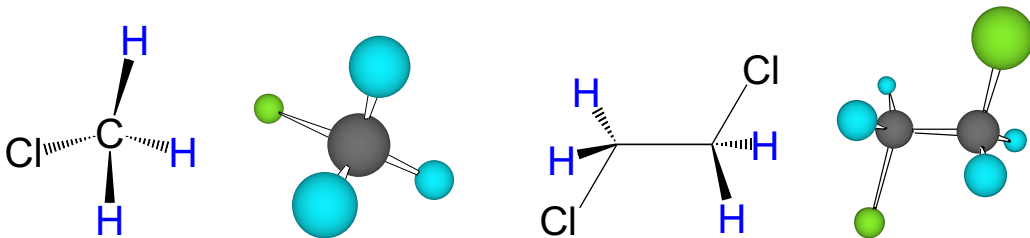
図 16

● 遮蔽化、遮蔽化現象 (芳香環・カルボニル・アルケン・アルキンなど)



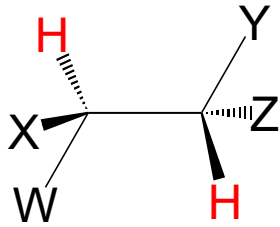
7. NMR が強力な構造解析のツールであるのはスピン結合の存在のおかげである！

▲ 化学的に等価なスピン系 (図 18)





▲化学的に不等価なスピン系



(図 19)

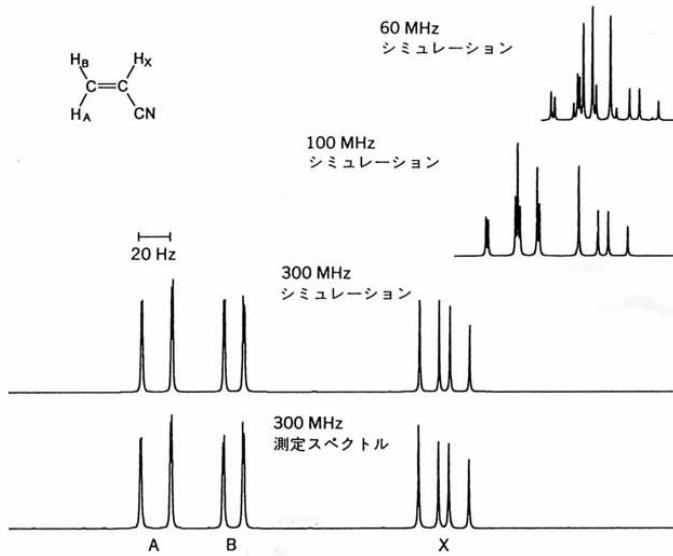


図 20

シグナルの分裂相対強度は“パスカルの三角形”にしたがう！ $n$  はシグナルピークの分裂数。

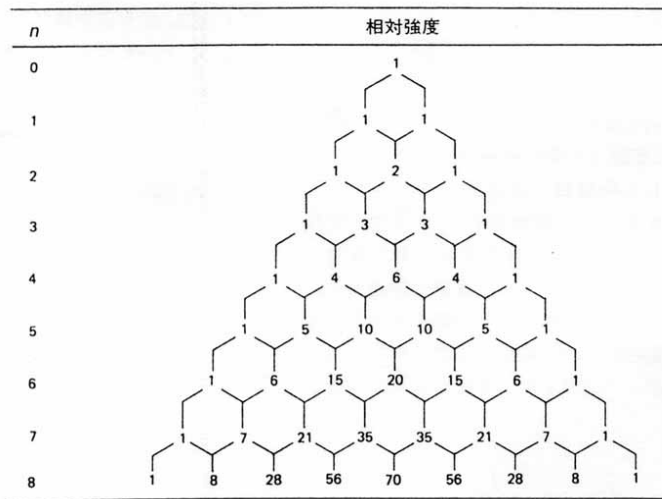


図 21

8. 酸素、窒素、硫黄原子に結合したプロトンの挙動について

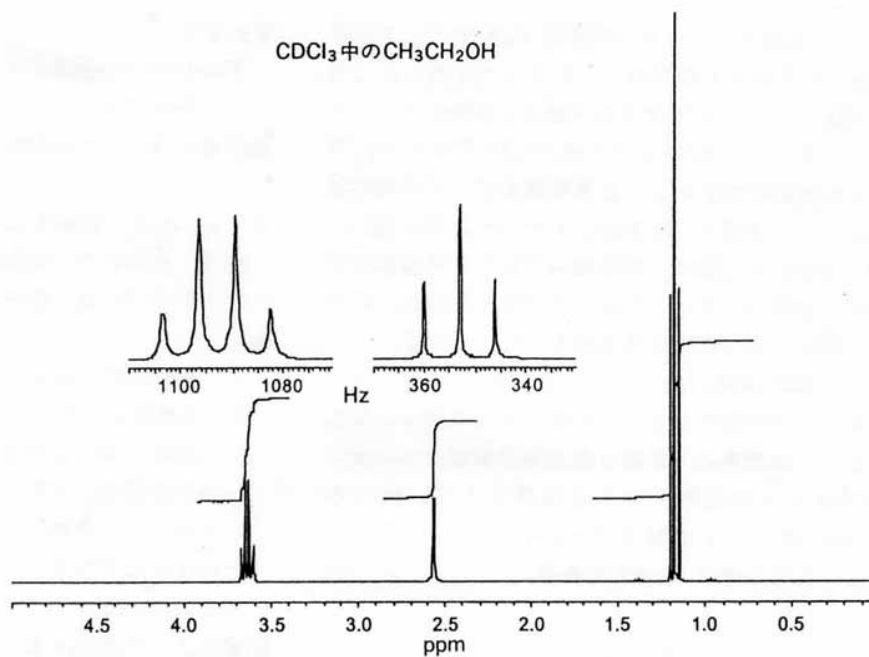


図 22

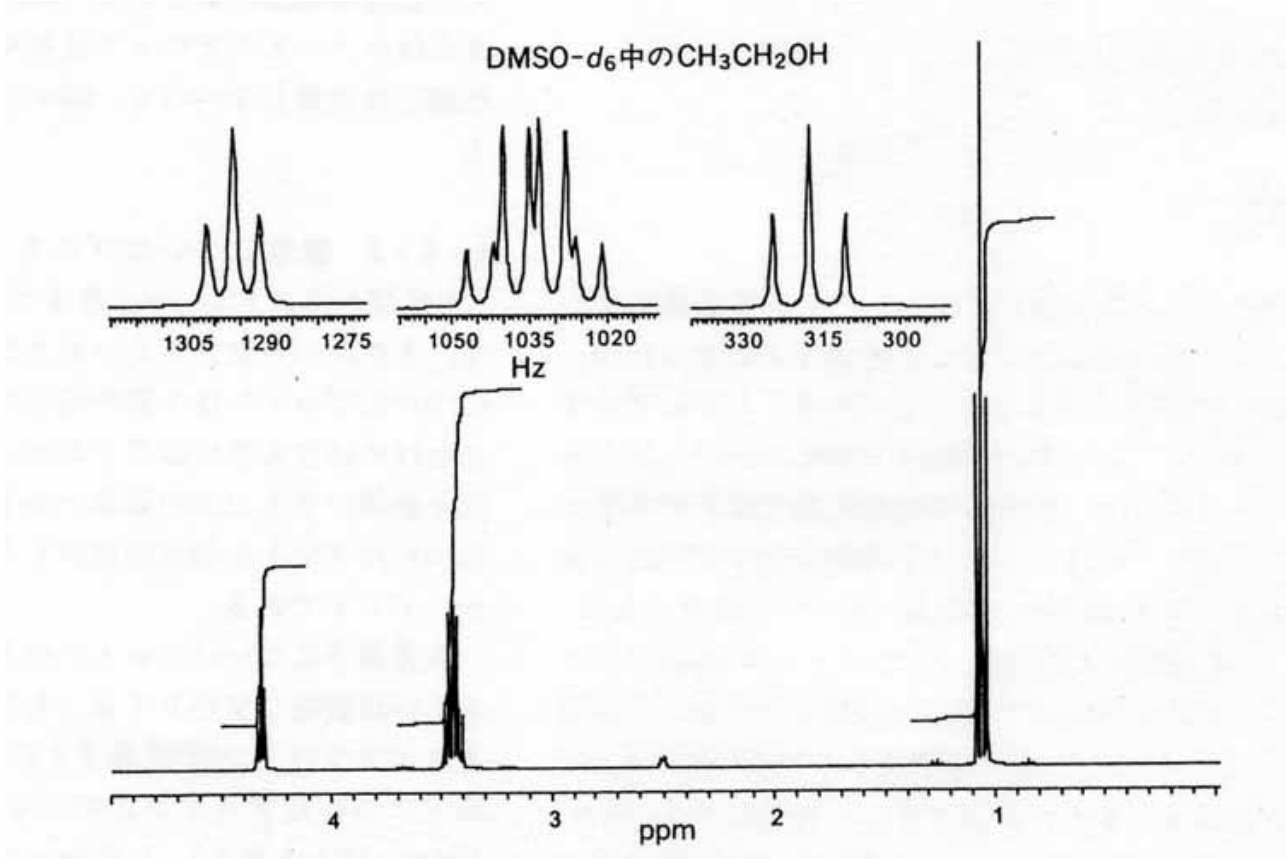


図 23

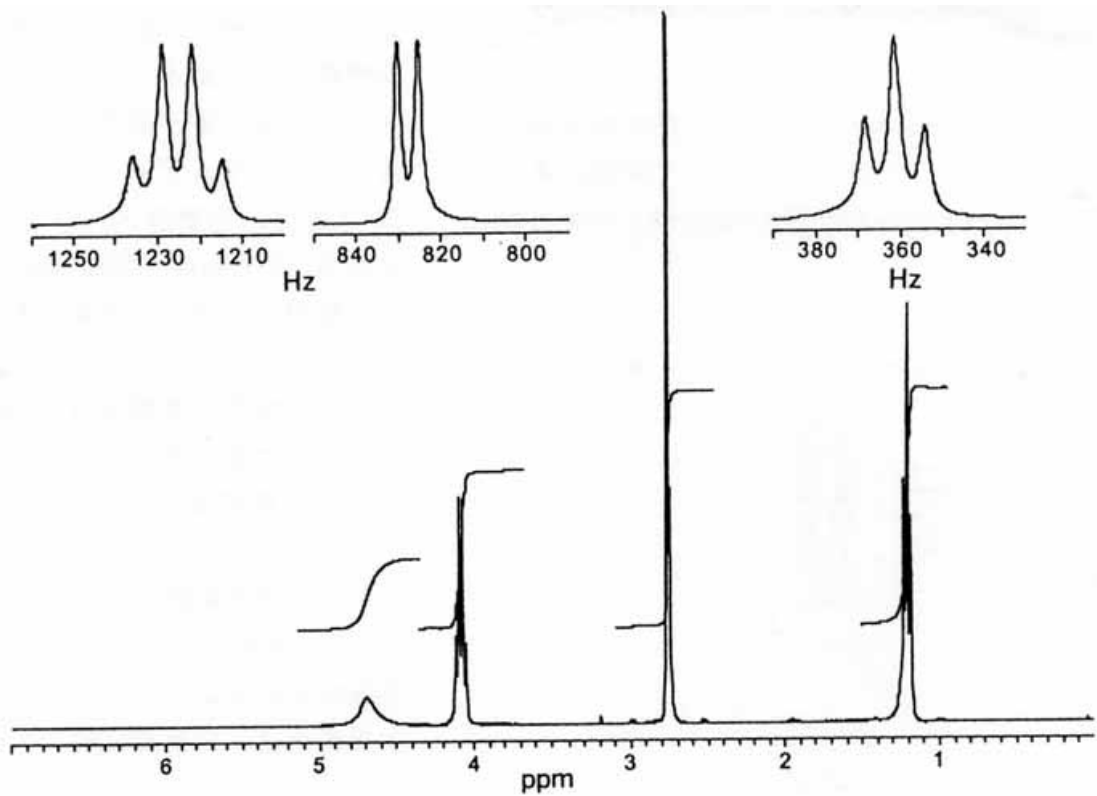


図 24

■NMR（核磁気共鳴）の測定について

1. NMR 分光器の模式図

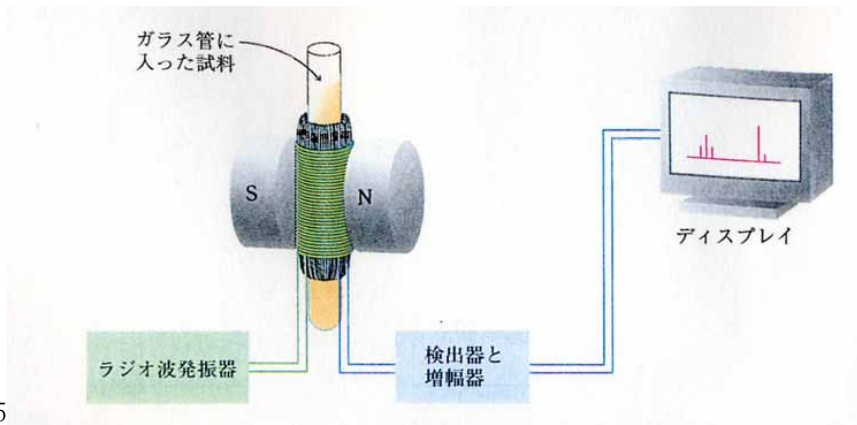
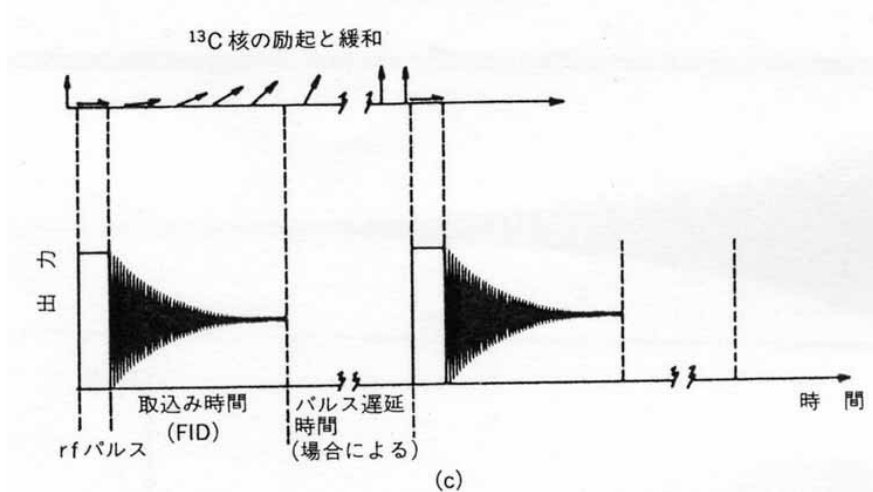


図 25

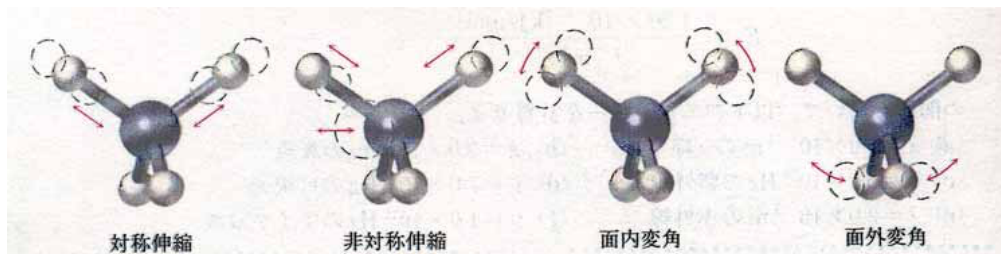
●パルス FT(fourier-transfer)法とは？

図 26

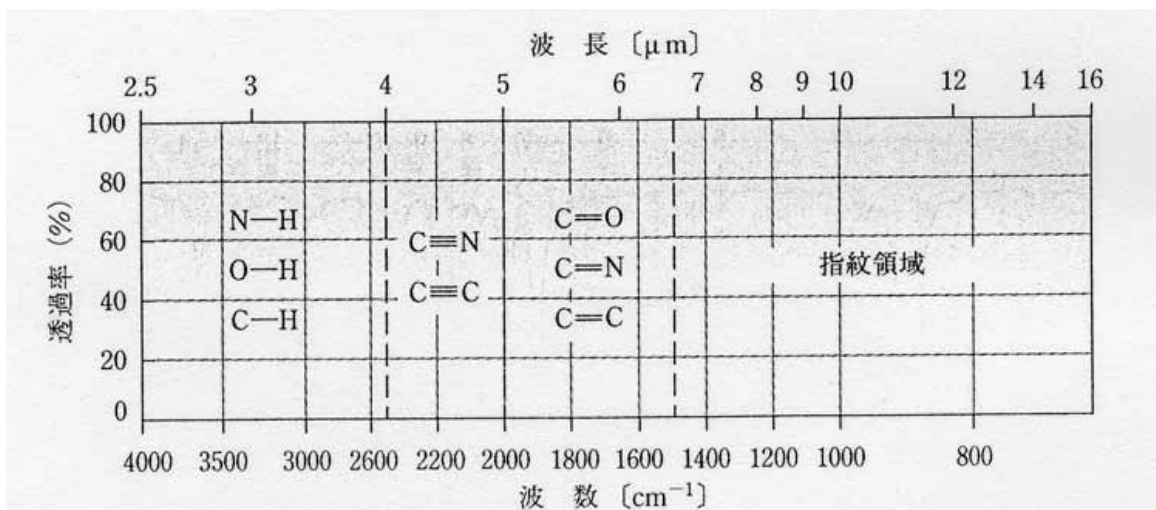


### ■IR (赤外分光法) について

赤外分光は結合の伸縮、変角運動による赤外線吸収に基づく。



赤外吸収スペクトルは複雑な指紋領域と官能基の特徴的な吸収領域とに分けて考える。

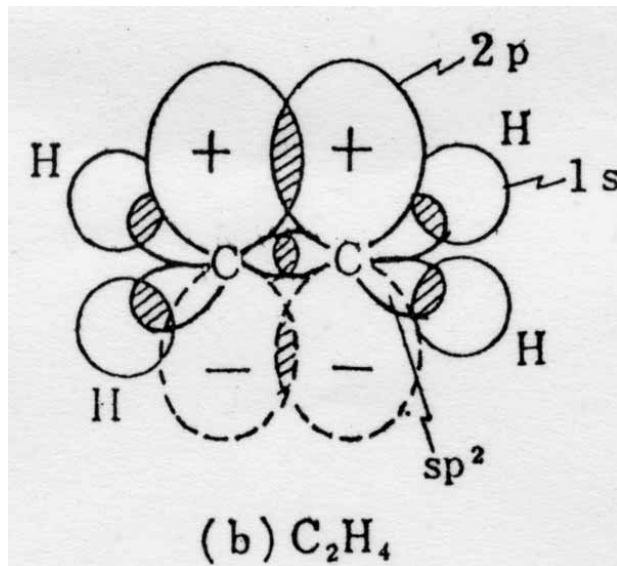
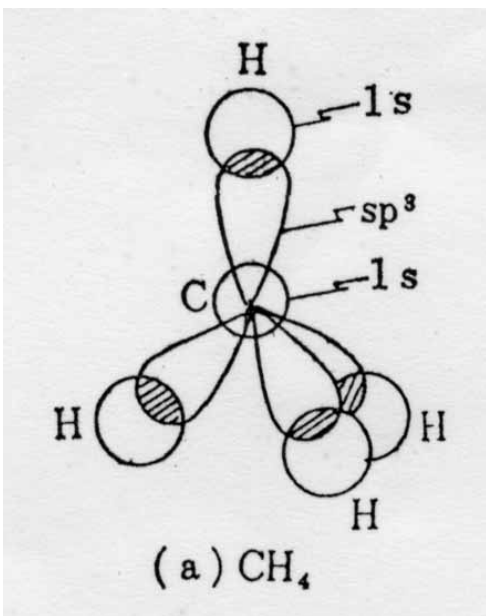
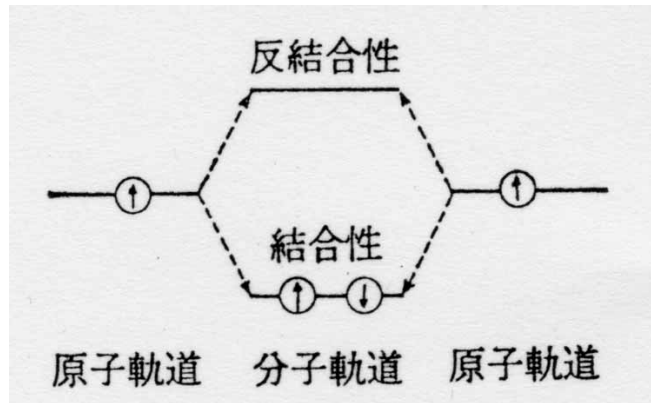


官能基	吸収帯(cm <sup>-1</sup> )	吸収強度
<b>アルカン、アルキル基</b>		
C-H	2850~2960	中~強
<b>アルケン</b>		
=C-H	3020~3100	中
C=C	1640~1680	中
<b>ベンゼン核</b>	1450~1600	中
<b>アルキン</b>		
≡C-H	3300	
C≡C	2100~2260	
<b>水酸基</b>		
-OH (アルコール、フェノール)	3400~3600	強 (広幅)
-OH (カルボン酸)	2500~3100	強 (広幅)
<b>アミン</b>		
N-H	3300~3500	中
<b>カルボニル基</b>		
C=O	1670~1780	強
<b>ニトリル基</b>		
C≡N	2210~2260	中
<b>ニトロ基</b>		
NO <sub>2</sub>	1540	強

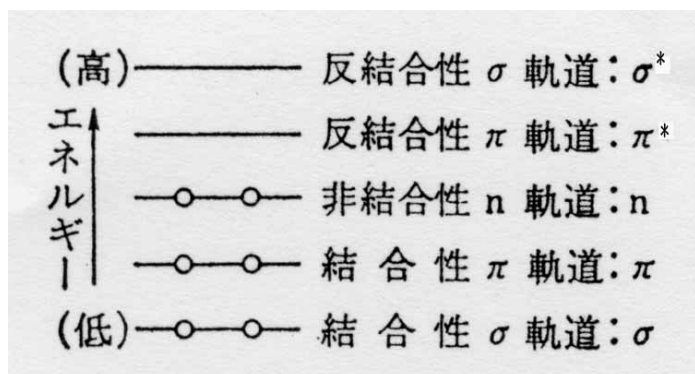
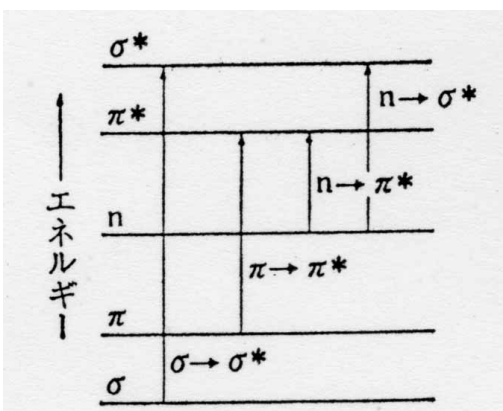
## ■紫外可視分光法について

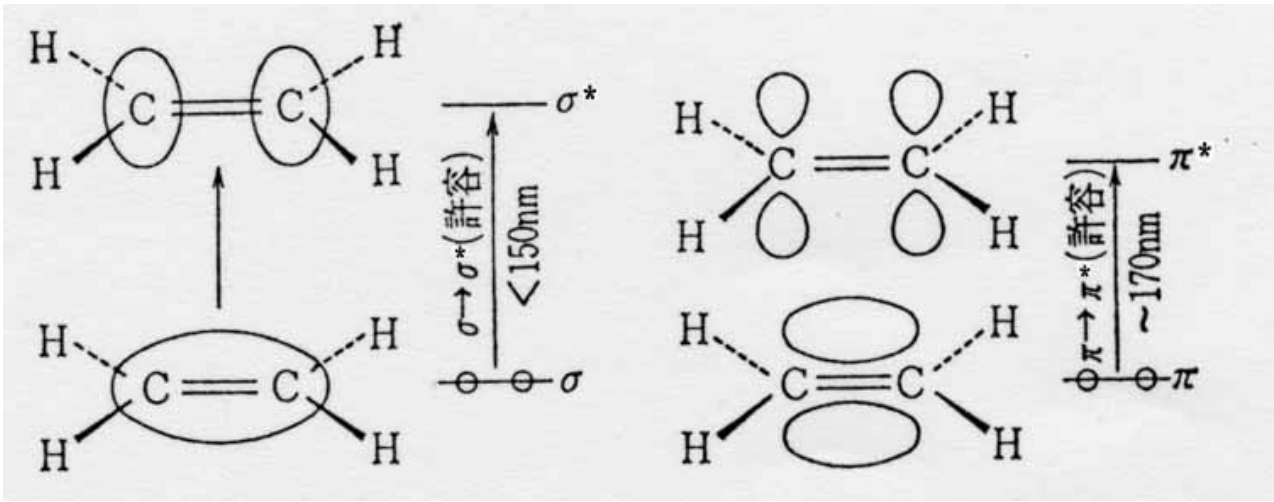
### ● 原子軌道と分子軌道

電子の重なり合いで分子軌道ができ、エネルギー準位の低い結合性分子軌道に電子スピンの収容されて安定化する。



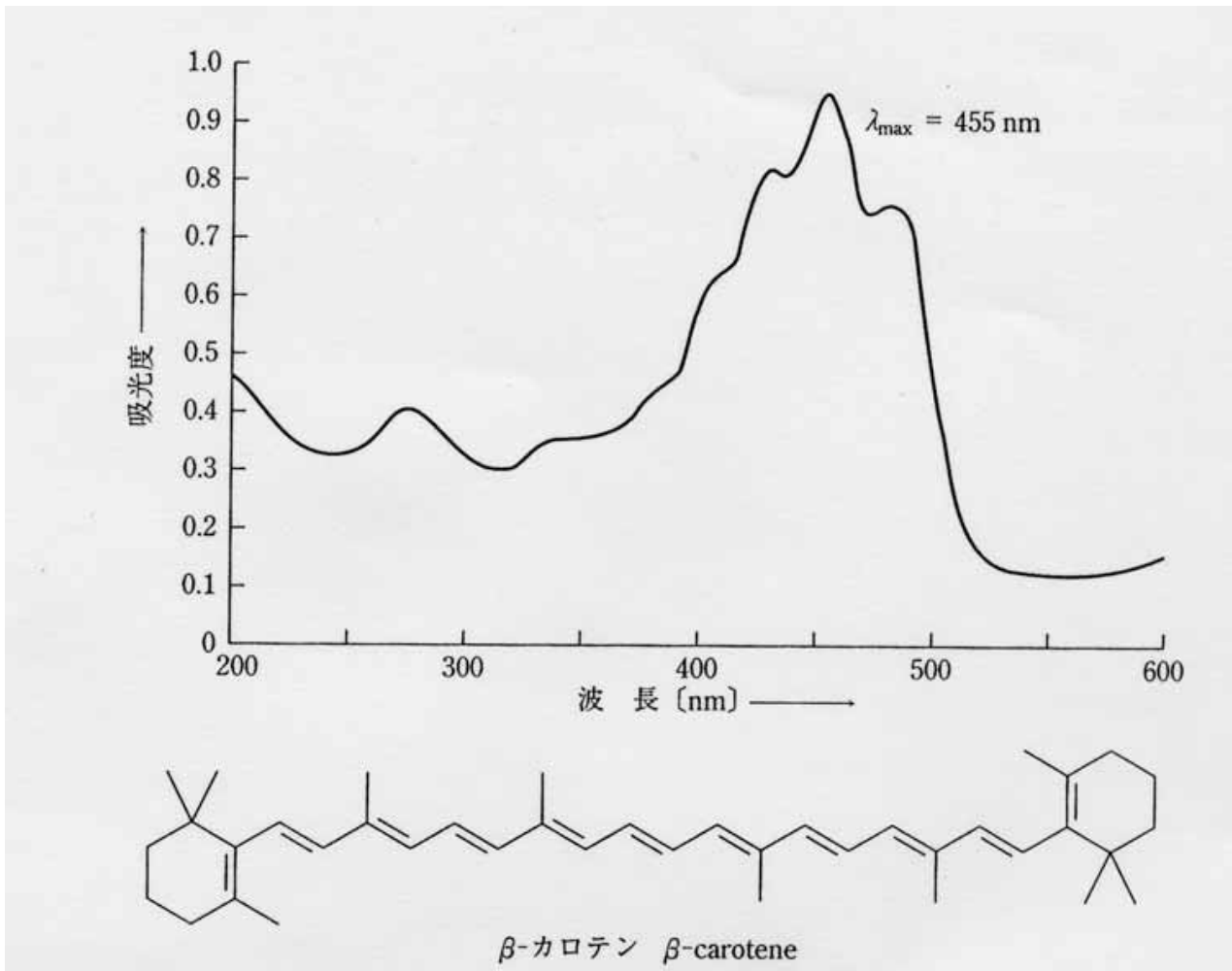
### ● 電子遷移の種類





● Lambert-Beer の法則

$$A = \log I_0 / I = \epsilon c l$$

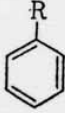


● 発色団と助色団

孤立発色団の吸収

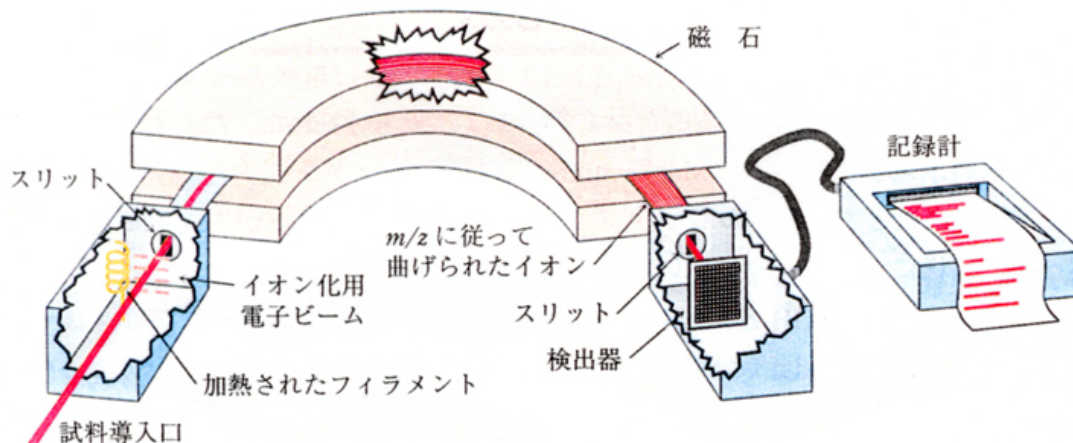
発色基		例	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	溶媒
アセチレン基	$-C\equiv C-$	2-オクチン	178	10,000	ヘプタン
エチレン基	$>C=C<$	エチレン	171	15,530	気相
カルボニル基	$H-C=O$	アセトアルデヒド	160	20,000	気相
			180	10,000	気相
	$>C=O$	アセトン	290	17	ヘキサン
			166	16,000	気相
			189	900	ヘキサン
			279	15	ヘキサン
ニトロ基	$-COOH$	酢酸	208	32	エタノール
	$-NO_2$	ニトロソブタン	201	5,000	メタノール
硝酸基	$-ONO_2$	硝酸ブチル	274	17	メタノール
亜硝酸基	$-ONO$	亜硝酸ブチル	270	17	エタノール
ニトロソ基	$-N=O$	ニトロソブタン	220	14,500	ヘキサン
			356	87	ヘキサン
シアノ基	$-C\equiv N$	アセトニトリル	300	100	エーテル
アゾ基	$-N=N-$	アゾメタン	665	20	エーテル
ジアゾ基	$-N\equiv N$	ジアゾメタン	約 410	3	気相
チオカルボニル基	$>C=S$	チオ炭酸ジエチル	167	弱	気相
			338	4	エタノール
			330	5	エタノール

助色団のベンゼン核の吸収に及ぼす効果

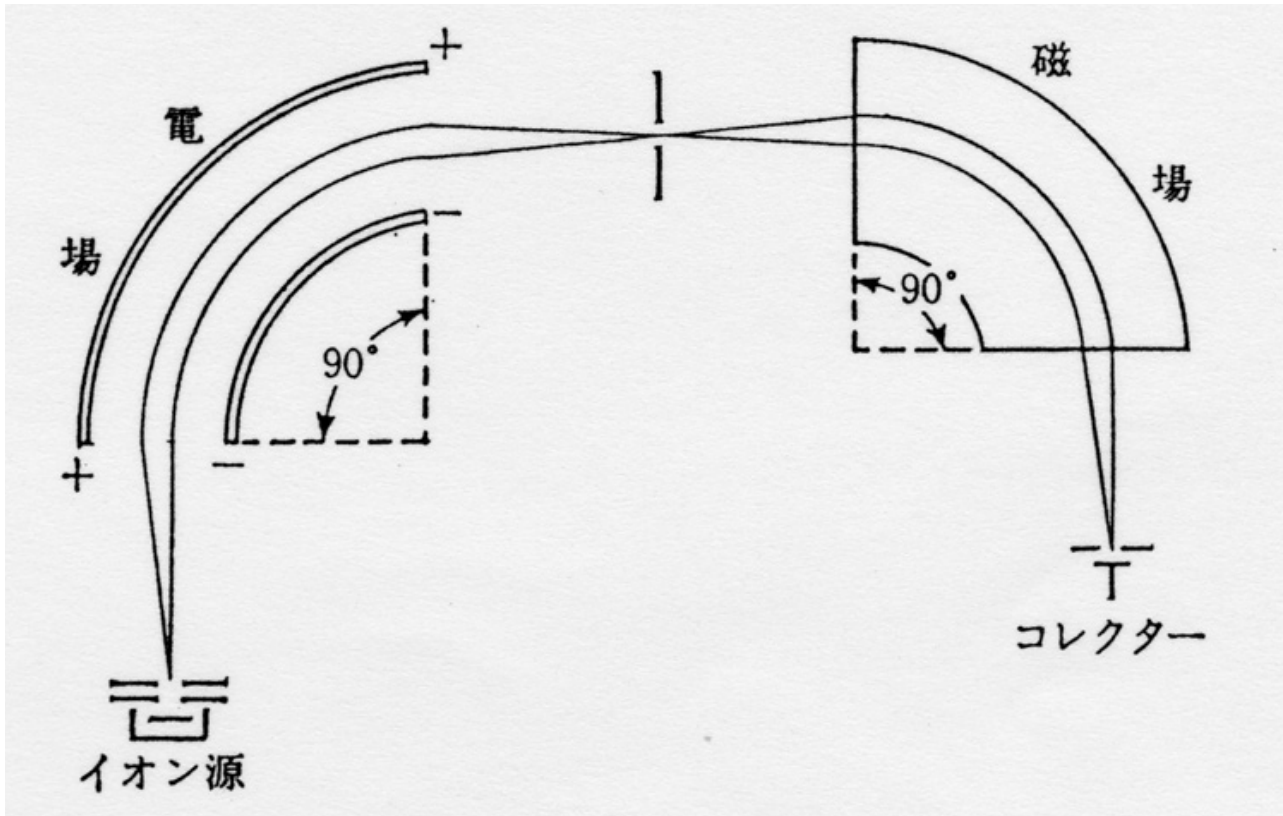
	R	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$	溶媒
	-H	255	230	シクロヘキサン
	OH	270	1,450	水
	O <sup>-</sup>	287	2,600	アルカリ水溶液
	-NH <sub>2</sub>	280	1,430	水
	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	254	160	希酸

■ MS (質量分析法) について

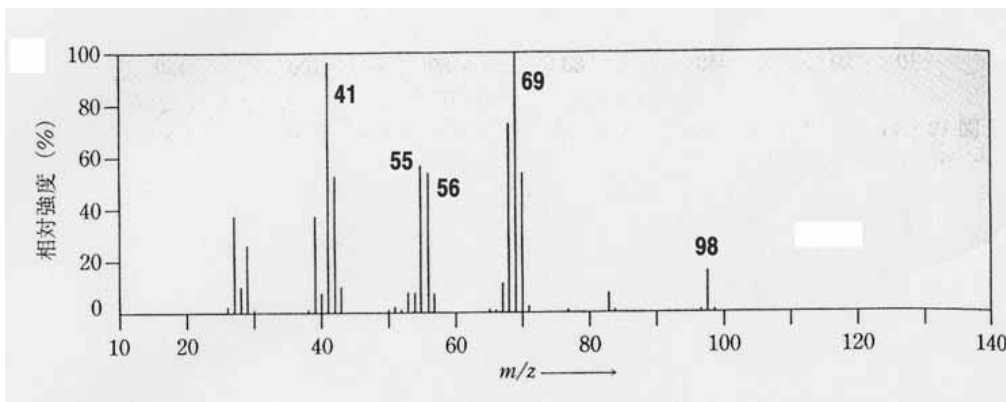
● 質量分析装置概要



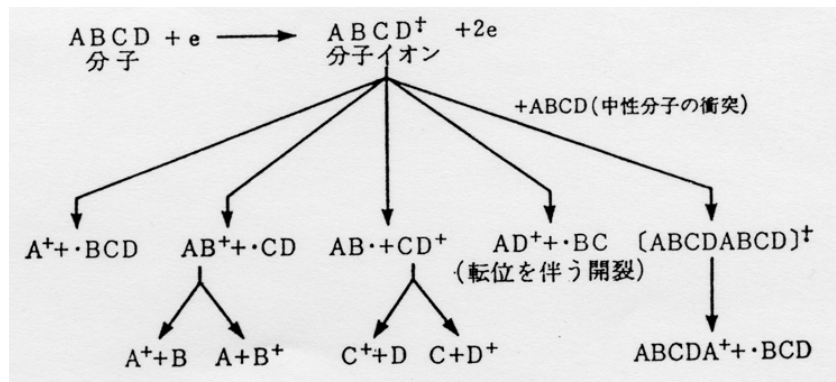
● 質量分析原理図



●質量スペクトル図例



●フラグメンテーション





●質量分析は分子量を精密に測定」できる

★安定同位元素の質量

元 素	原子量	核 種	質 量
水 素	1.00794	$^1\text{H}$	1.00783
		$^2\text{H}$	2.01410
炭 素	12.01115	$^{12}\text{C}$	12.00000
		$^{13}\text{C}$	13.00336
窒 素	14.0067	$^{14}\text{N}$	14.0031
		$^{15}\text{N}$	15.00001
酸 素	15.9994	$^{16}\text{O}$	15.9949
		$^{17}\text{O}$	16.9991
		$^{18}\text{O}$	17.9992

★主な元素の天然同位体存在比

元素名	同位体およびその存在量(%)*					
水 素	$^1\text{H}$	100	$^2\text{H}$	0.016		
炭 素	$^{12}\text{C}$	100	$^{13}\text{C}$	1.08		
窒 素	$^{14}\text{N}$	100	$^{15}\text{N}$	0.38		
酸 素	$^{16}\text{O}$	100	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
ケイ素	$^{28}\text{Si}$	100	$^{29}\text{Si}$	5.10	$^{30}\text{Si}$	3.35
イオウ	$^{32}\text{S}$	100	$^{33}\text{S}$	0.78	$^{34}\text{S}$	4.40
塩 素	$^{35}\text{Cl}$	100	$^{37}\text{Cl}$	32.6		
臭 素	$^{79}\text{Br}$	100	$^{81}\text{Br}$	98.0		
$^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{127}\text{I}$ は他の天然同位体なし						
* 存在量最大の同位体を 100 とする						