有機化合物の構造解析におけるコンピューターの応用

——赤外吸収スペクトルによる芳香環と二重結合の確認法——

石田 嘉明®， 大島 時生^{*}， 佐々木慎一^{**}

(1982 年 10 月 20 日受理)

赤外吸収スペクトルによる芳香環並びに炭素-炭素二重結合の確認方法を見いだすために、これらの特性吸収ピークについて、多数の化合物が示す出現頻度を調べ、その中心位置と出現範囲を調べることにより、芳香環と二重結合の存在を判定するためのパラメーターを決定した。更にこれらを判定評価するための関数として正規分布曲線を適用し、多数のスペクトルデータを用いて評価点を計算する方法を検討した結果、芳香環及び二重結合の確認法としての有効性を示した。又芳香族化合物と脂肪族化合物との区別、及び芳香環と二重結合の識別にも応用できる方法であることが分かった。

1 緒 言

有機化合物の構造解析において、試料化合物に芳香環が含まれているか否かを決定することは、基本的な項目の一つである。特にこの分野へのコンピューターの応用研究においては、芳香環の確認が、プログラムによる解析処理の対象範囲を限定する上で、重要な事項となる。著者らは既報¹⁾で、CHEMICS システムの実用化を試み、芳香族系化合物に対しては、芳香環の存在を示す化学的情報を必要とすることを報告した。一般には、芳香環の存在は、化学的研究による実験事実や、紫外、質量、赤外吸収(IR)、核磁気共鳴吸収(NMR)などのスペクトルから、容易に確認できるものとされているが、広範囲の化合物を対象とするコンピュータープログラムでは、必ずしも容易ではなく、簡便な芳香環確認方法の開発が期待されていた。

Woodruff らは IR スペクトルの解析システム (PA-IRS) において、 $(3050\sim 2990)\text{cm}^{-1}$ と $(1620\sim 1570)\text{cm}^{-1}$ のグループ振動吸収が、芳香環の存在を推定する場合に有効であることを示した²⁾。しかし、その確認法には、試料が油状であるか否かによって判別するなどの条件がプログラム化されており、IR データのみでは判定困難な場合もあることを示している。

本研究の目的は、コンピューターの利用を前提として、スペクトルデータのみによる芳香環の簡便な確認方法を見いだすことであるが、既報¹⁾で報告したように、NMR では、芳香環と炭素-炭素二重結合(以下、二重結合と略記)を区別できない場合があり、この両者を識別する方法が重要となっている。これに対し IR では、必ずしもコンピューターを利用する立場からではないが、芳香族及び二重結合のグループ振動数と構造推定法に関する研究が、しばしば行われている^{3,4)}。そこでこの両者のグループ振動吸収を再検討し、コンピューターによる処理方法を検討した結果、多数の芳香族化合物に対して約 90% の信頼度を持ち、脂肪族化合物と区別できること、又、二重結合を有する化合物との識別並びに二重結合の存在を推定する有効な確認方法を見いだしたので、報告する。

2 装置及び基礎データ

本研究に用いた 86 件の実測データは、日立 285 型赤外分光光度計と IBM System/7 コンピューターとのオンラインデータ処理システムを使用し、各吸収ピークの位置 (cm^{-1}) と強度 ($100\text{-}T\%$) から成る数値化データを用いた。測定条件は常法に従い、KBr 錠剤法又はアルカリハライド窓板によるキャピラリー法で測定した。

スペクトル強度は、原則として、ベースラインが 80% T 以上の領域にあり、最大吸収ピークの頂点が 20% T 以下の範囲に入るようサンプル濃度を調整することとし、このように調整されたデータを最適データとしてコンピューターへ入力するものとした。

* 宇部興産(株)中央研究所：山口県宇部市小串 1978-5

** 豊橋技術科学大学：愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

他方, グループ振動吸収の出現頻度の調査, 及び正解率, 誤認率のテスト実験に用いた 1194 件の基礎データは, サトラー標準スペクトル集⁵⁾より, 各吸収ピーク的位置及び強度を肉眼で読み取り, 数値化した. 化合物の範囲は, 炭素, 水素, 酸素, 窒素, 硫黄, リン, ハロゲンを含む, 分子量約 300 までの化合物である.

プログラムの作成とテスト及び各種の統計処理には, UNIVAC 1100/61 型大型コンピューターの TSS を利用した.

3 方 法

プログラムはテーブル照合方式と呼ばれるもので, その概念図を Fig. 1 に示した. 芳香環及び二重結合に特有の吸収帯に関し, 標準的位置とそれよりシフトする度合, 及び構造推定の際に考慮される当該吸収の重要度を意味する 3 種のパラメーターから成るテーブルを, あらかじめプログラム内に記憶させておく. 本報で扱う原子団もしくは部分構造は, Table 1 に示した六つのグループであるが, この中で AROMATIC RING のグループには, 多核芳香環及びヘテロ芳香環を含む広義の分類であるから, 以下ではカテゴリー (範ちゅう) と呼ぶことにする. 試料の IR データが入力されると, テーブル中の標準的位置に最も近いピークを, 入力データより探し出し, 一定の評価関数を用いて, 各カテゴリーが試料

化合物の構造の中に存在する可能性を計算する. このとき, 当該ピークの強度は無関係に, 標準的位置に最も接近しているピークを用いて計算する. 評価関数の計算値が一定のいき値以上となるカテゴリーを出力する.

3.1 グループ振動吸収の選択

ヘテロ環などを含む芳香族と, 末端ビニルなどの 5 種の二重結合を識別して, それぞれの存在を推定するためには, 最も効果を示すグループ振動吸収を選択することが重要である. そこで, 芳香環については, C-H 伸縮と骨格振動の吸収帯に着目し, それぞれのピークの出現頻度を調べた. 調査方法は, 189 件の芳香族 (多環式及びヘテロ環式を含む) 化合物の基礎データを用いて, 3030 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} の各グループ振動に帰属されるピークの数を集計した. その結果を Fig. 2 に示す.

同様に二重結合については, 置換数に応じて五つのカテゴリー (Table 1 参照) に分類し, 計 58 件の基礎データを用いて, C-H 伸縮, C=C 伸縮, C-H 面内及び面外変角の各吸収帯に着目して集計した. なお, 四置換二重結合については, 顕著なグループ振動を挙げるができないために, カテゴリーとして設定できなかった.

Table 1 The number of occurrence of group frequencies for aromatic ring and double bond groups

Groups (categories)	Number of reference data	Frequencies (cm^{-1})	Number of occurrence
AROMATIC RING	189	3100~3000	143
		1615~1580	173
		1505~1485	156
		1480~1430	169
VINYL $\text{CH}_2=\text{CH}-$	18	3095~3075	18
		1655~1635	17
		1470~1455	14
		1005~990	17
		930~905	17
TERMINAL METHYLENE $\text{CH}_2=\text{C}<$	11	3090~3060	10
		1660~1640	9
		1465~1445	9
		890~875	11
<i>cis</i> $-\text{CH}=\text{CH}-$	7	3025~3005	6
		1660~1645	4
		1470~1450	6
		750~700	7
<i>trans</i> $-\text{CH}=\text{CH}-$	12	3030~3005	10
		1660~1650	2
		1465~1450	10
		975~950	12
$-\text{CH}=\text{C}<$	10	3025~3010	8
		1670~1640	8
		1465~1435	10
		835~800	7

Fig. 1 Outline of the identifier of aromatic and isolated double bonds

Fig. 2 Histogram of the appearance frequencies for nucleus stretching vibrations of aromatic compounds

上記の方法による集計結果を Table 1 に示す。Table 1 の右端の欄に示した数値が、基礎データ (第 2 欄) の中で、吸収帯 (第 3 欄) の範囲にピークの出現した数を意味する。

以上の結果より、芳香環を有する化合物の約 91 % は $(1615\sim 1580)\text{cm}^{-1}$, 82 % は $(1505\sim 1485)\text{cm}^{-1}$, 89 % は $(1480\sim 1430)\text{cm}^{-1}$ の範囲に吸収を示すことが分かった。又、二重結合については、各カテゴリーごとのグループ振動の位置に明確な相違が認められ、これらの特性吸収を活用して各カテゴリーを識別することが可能になるものと推定した。

3.2 評価点の計算方法

Fig. 2 及び Table 1 に示したように、各特性吸収は化合物によって、特定の吸収位置からわずかにシフトし、出現頻度のグラフは $(10\sim 30)\text{cm}^{-1}$ 程度の広がりをもつ分布を示す。そこで、試料データの吸収ピークが、各特性吸収に接近している度合いを式 (1)、式 (2) を用いて計算することにした。

$$t_{ij} = |\nu_{0ij} - \nu_k| / \sigma_{ij} \quad (1)$$

$$f(t_{ij}) = \exp(-t_{ij}^2/2) \quad (2)$$

ここで i はカテゴリー番号、 j は各カテゴリー内の特性吸収の番号、 k は試料データのピーク番号で ν_k はその位置を示し、 ν_0 は特性吸収帯の中心位置、 σ はそのシフト範囲の幅を示す。すなわち、特性吸収帯は特定の位置を中心とする Gauss 分布に従って広がっているも

のと仮定し、被検ピークがその中心位置よりシフトしている度合いを計算して、構造推定法の尺度とするものである。ただし本法では Gauss 関数の係数 $(1/\sqrt{2\pi})$ を便宜上省略した。各カテゴリーに対応する特性吸収帯は、2 本以上のグループ振動があるので、式 (3) より重み付き平均値を計算する。

$$F_i = \left\{ \sum_j w_{ij} f(t_{ij}) \right\} / \sum_j w_{ij} \quad (3)$$

すなわち、 F_i は試料化合物の構造の中に各カテゴリーで示される原子団が存在すると推定される可能性を表す一種の評価点である。ここで、“重み” w は、各カテゴリーを各特性吸収を用いて推定する際に考慮される当該吸収帯 (j) の相対的重要度を表すパラメーターで、各グループ振動の出現頻度 (Table 1)、及び各カテゴリーに共通な吸収帯であるか、又は独立な吸収帯であるか、などの相互関係を考慮して決められる経験的パラメーターである。同一のカテゴリー内の w の和は 10 となるよう規格化されている。 F_i は 1.~0. までの値を取り、いき値 (F_T : 経験的に 0.7 が最適) 以上の値を持つカテゴリーで示される原子団は、試料化合物の構造の中に存在する可能性が大きいものと判定する。

各特性吸収のパラメーターは、Table 1 の結果に基づき、Table 2 のように定めた。以下に述べる計算結果はすべて、これらのパラメーターが用いられた。

上記の方法を用いることによって、プログラムは非常に小さなものとなった。式 (1) ~ 式 (3) と Table 2 のパラメーター群に、データ入力部と結果の出力部を加

Table 2 The parameters of group frequencies for the functions *f* and *F*

Categories	Parameters		
	ν_o (cm ⁻¹)	σ (cm ⁻¹)	<i>w</i>
AROMATIC RING	1600	30	4
	1490	30	3
	1450	40	3
CH ₂ =CH-	3082	20	2
	1643	20	3
	993	10	2
	910	10	3
CH ₂ =C<	3080	20	2
	1649	20	3
	1453	15	1
	885	10	4
<i>cis</i> -CH=CH-	3020	20	3
	1660	20	2
	1460	10	1
	730	30	4
<i>trans</i> -CH=CH-	3020	20	3
	1455	15	2
	965	20	5
-CH=C<	3020	20	3
	1663	25	3
	1445	15	1
	818	30	3

え, FORTRAN で 3 K 語 以下である。出力部は, 試料データのイメージと各カテゴリーの名称とその評価点 (F_i) を出力装置へ印字する。

4 結果と考察

上記の評価点計算法を実試料へ応用するためには, 第 1 に, 芳香環の存在を推定する能力についての, 信頼度が重要である。そこで基礎データを用いて芳香族化合物に対する正確率を調べた (Table 3)。第 2 に, 芳香環を持たない化合物 (二重結合を持つ化合物も含む) に対して, 芳香環の存在を否定する能力が必要である。これには, 脂肪族化合物の基礎データをテストした場合の誤認率 (芳香族に見まちがえる度合い) を示した (Table 4)。第 3 に, 芳香環と二重結合の両者の存在を互いに区別して認識する能力が必要であり, これには実測データを用いて, (1) ベンゼノイド化合物, (2) アルケン類, 及び (3) 芳香環と二重結合を併せ持つ化合物についてテストし, 各評価点の大小関係を比較した (Fig. 3~Fig. 5)。

4.1 芳香環の確認能力

芳香環を有する 459 件のデータを選び, 本プログラムを用いて芳香環を検出した数を調べた。芳香環の存在は

Table 3 Recognition of aromatic ring with IR spectra for various aromatic compounds

Type of aromatic compounds tested	Number of compounds		recognized %
	Tested	Recognized	
HYDROCARBONS	13	12	92
HALOGENATED COMPOUNDS	14	12	86
AMINES (aromatic)	59	57	97
AMINES (aliphatic)	22	20	91
PYRIDINES, QUINOLINES	30	30	100
AMINE SALTS	19	15	79
NITRILES	15	14	93
NITRO COMPOUNDS	16	14	88
SULFIDES	14	13	93
THIOLS	13	10	77
ETHERS	43	39	91
PHENOLS	25	23	92
ALCOHOLS (aliphatic)	25	22	88
KETONES	41	35	85
ALDEHYDES	15	15	100
ACID HALIDES	16	14	88
ESTERS	34	28	82
ANILIDES	26	26	100
AMIDES (aliphatic)	9	5	56
BENZOIC ACID	10	10	100
Total	459	414	90

評価点がいき値 (0.700) 以上であれば一応確認されたことになるが, ここでは二重結合の評価点より, 芳香環の評価点が多い場合に正解とみなす条件を加えた。その結果を Table 3 に示す。

この結果, 芳香環を有する化合物の 90 % は確実に検出でき, 二重結合とも区別できることが分かった。芳香環の確認困難な化合物は, 四置換以上のベンゼン誘導体, キノン類, フラン, ベンゾフランなどの五員環状ヘテロ環化合物の一部などである。なお, 芳香環と二重結合の両者ともいき値以下で, “不明” と判定した例は 11 件, 両者ともいき値以上で二重結合の評価点のほうが大きかった例が 22 件, 二重結合のみいき値以上で, “芳香環なし” と誤って判定したのは 12 件である。

他方, 芳香環を持たない化合物に対し, 芳香環を持つものと誤認する度合いを調べるため, 488 件の脂肪族化合物を選び, 本プログラムを実行した。その結果を Table 4 に示す。第一アミノ基 (-NH₂) を持つ化合物で誤った判定を下すことが分かる。これは, N-H 変角振動吸収の現れる位置が, 芳香環の骨格振動吸収の位置とほぼ一致することを意味している。著者らの他の研究⁶⁾において, 第一アミノ基は 3400 cm⁻¹ と 3300 cm⁻¹ 付近に強い N-H 伸縮振動吸収を示すことが分かっており, 芳香環との識別は比較的容易である。その他, 誤って芳香環を出力する化合物は, 環状ジエン, トリエン類, 及び α , β -カルボニル化合物の一部など少数

Table 4 The occurrence of misconception for aromatic ring for various non-aromatic compounds

Type of compounds tested	Number of compounds	
	Tested	Misconceived
ALKANES	12	0
ALKENES	40	4
ALKYNES	14	0
NON-AROMATIC		
HALOGENATED COMPOUNDS	43	0
PRIMARY AMINES	27	26†
SEC. & TERT. AMINES	37	1
AMINE SALTS	16	11†
AMINO ACIDS	26	21†
AMIDES	23	5†
NITRILES	20	0
NITRO COMPOUNDS	7	0
SULFIDES	23	0
ETHERS	26	3
ALCOHOLS	55	2
KETONES	33	5
ALDEHYDES	6	0
ESTERS	36	4
CARBOXYLIC ACIDS	18	0
CARBOXYLIC ACID METAL SALTS	6	3
CARBOXYLIC ACID CHLORIDES	20	2
Total	488	86 (17.6%)

† The characteristic bands are overlapping with N-H bending vibration.

の例に限られる。カルボニル化合物の場合には、1600 cm^{-1} 付近の吸収ピークの強度を考慮することにより、比較的容易に識別できる。

4.2 芳香環と二重結合の識別能力

一般に、芳香族化合物の IR スペクトルは、脂肪族のそれに比べ、多数の吸収ピークが現れ、その中には基礎データでは無視したような弱いピークも含まれる。一方、評価点計算法ではピーク強度を考慮せずに、テーブル中の中心位置 ν_0 に最も近接するピーク ν_k を用いて機械的に計算を行うために、本来のグループ振動吸収とは異なるピークを誤って用いる可能性がある。従って、実測データを用いてプログラムのテストを行い、本法の有効性、信頼性を調べる必要がある。そこで、構造既知の 86 件の実測データを用い、芳香環と二重結合の識別能力を調べた。

Table 5 に示す 33 件のフェノール及びカテコールの誘導体について、プログラムで計算した評価点を Fig. 3 に図示した。

なお Fig. 3 には、二重結合に関する五つのカテゴリーの中で最も高い評価点を与えたもののみを示した。

Table 5 の化合物群はベンゼノイド化合物であり、い

Table 5 List of benzenoid compounds tested for the calculation of F value

No.	Compound	No.	Compound
1	Glycol- <i>o</i> -tolyl ether	19	<i>o</i> -Vanillin
2	3-Phenylpropanoic acid	20	2-Methyl-4,6-diformylphenol
3	<i>o</i> -Toluic acid	21	4-Hydroxyphenyl acetate
4	<i>m</i> -Methoxyphenol	22	Methyl 3-hydroxybenzoate
5	Safrol	23	3,4-Xylenol
6	3-Methoxybenzoic acid	24	<i>o</i> -Propoxyphenol
7	Guaiacol	25	2,6-Xylenol
8	<i>m</i> -Cresol	26	Hydroquinone
9	<i>o</i> -Cresol	27	Piperonal
10	1,2-Diethoxybenzene	28	<i>o</i> -Anisaldehyde
11	<i>p</i> -Cresol	29	<i>p</i> -Anisaldehyde
12	Phenol	30	3-Methoxy-4-hydroxybenzoic acid
13	<i>o</i> -Ethoxyphenol	31	<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde
14	2,3-Xylenol	32	2-Methoxy- <i>p</i> -cresol
15	Veratraldehyde	33	3-Methylphenyl acetate
16	Vanillin		
17	Catechol		
18	Veratorole		

Fig. 3 The calculated F values for benzenoid compounds (cf. Table 5)

●: F (arom.); △: F (*cis* $\text{CH}=\text{CH}$); ▲: F (*trans* $\text{CH}=\text{CH}$); ▽: F ($-\text{CH}=\text{C}-$); ○: F ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)

ずれも二重結合を持たないので、評価関数値は AROMATIC RING (●印) が大きな値を示し、二重結合に関する値は小さくならなければならない。計算の結果、Fig. 3 に示したように、AROMATIC RING の値は平均 0.949 と高い値を示し、いずれもいき値 0.7 以上で芳香環の存在を推定している。他方、二重結合についての値は、五つのカテゴリーの中の最大値を取っても、平均 0.630 の低い値を示し、2/3 以上の化合物に対してはその存在を否定している。二重結合に関する計算値がいき値以上となり、その存在を否定できなかった例は 10 件残った。その中で二重結合のほうが AROMATIC RING より大きな値を示したのは、化合物 (20) の 1

例のみであり, 芳香環の存在確認能力は十分高いものと言える. 化合物 (20) は前述した四置換ベンゼンに属し, 各グループ振動吸収にやや大きなシフトが見られることから, 本法の限界を示す化合物の一つと考えられる.

次に, Table 6 に示す 41 件の二重結合を有する化合物について, プログラムで計算した評価点を Fig. 4 に示した.

ここで, 二重結合に関する値は, 本来その構造式の中に含まれている目的のカテゴリーに対する値のみを示し

Table 6 List of double-bond-containing compounds tested for the calculation of *F* value

No.	Compound	No.	Compound
34	1-Decene	57	Cyclooctene
35	3-Methyl-1,5-heptadiene	58	4- <i>t</i> -Pentylcyclohexene
36	1,5-Hexadiene	59	<i>trans</i> -2,5-Dimethyl-3-hexene
37	1-Dodecene	60	<i>trans</i> -3-Hexene
38	1-Octadecene	61	<i>trans</i> -2,2-Dimethyl-3-heptene
39	1-Vinyl-4-cyclohexane	62	4-Nonene
40	1-Heptene	63	2-Octene
41	4-Methyl-1-hexene	64	2-Butene-1-ol
42	1-Hexadecene	65	5-Methyl-1,3,6-heptatriene
43	1-Octene	66	3-Methyl-1,5-heptadiene
44	1-Heptene-4-ol	67	2,4-Hexadiene
45	3-Butene-1-ol	68	3-Methyl-2-hexene
46	1-Tetradecene	69	2-Methyl-2-hexene
47	3-Methyl-1,5-hexadiene	70	2,4,4-Trimethyl-2-pentene
48	2-Allyloxyethanol	71	2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene
49	2-Methyl-1-hexene	72	2-Methyl-2-butene
50	2-Methyl-1,3-butadiene	73	Bi-1-cyclohexene-1-yl
51	2-Methyl-1-butene	74	1-Methylcyclohexene
52	2-Methylpropene		
53	1-Vinyl-4-cyclohexene		
54	<i>cis</i> -3-Hexene		
55	<i>cis</i> -2,5-Dimethyl-3-hexene		
56	Cyclohexene		

Fig. 4 The calculated *F* values for double-bond-containing compounds (cf. Table 6)

○ : *F* ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); □ : *F* ($\text{CH}_2=\text{C}<$); △ : *F* (*cis* $\text{CH}=\text{CH}$); ● : *F* (arom.); ▲ : *F* (*trans* $\text{CH}=\text{CH}$); ▽ : *F* ($-\text{CH}=\text{C}<$); ● : *F* (arom.)

たが, これらは五つのカテゴリーの中でいずれも最高の評価点を得ており, 本来のカテゴリーとは異なるものを誤って確認することはなかった. Table 6 の化合物は芳香環を持たないので, 二重結合に関する評価点 (○, □, △, ▲, ▽印) が大きく, AROMATIC RING (●印) がいき値より小さくならなければならない. Fig. 4 に示したように, 二重結合に関する各カテゴリーの値は平均 0.884 と高い値を示し, 大部分の化合物 (95%) に対して二重結合の存在を推定している. 評価点がいき値以下を示したのは化合物 (66, 67: いずれもジエン類) の 2 件のみである. 他方, 芳香環に関する評価点は平均 0.519 と低く, 大部分の例 (95%) でその存在を否定しているので, 二重結合と芳香環の両者の識別能力も十分である.

芳香環に関する評価点が, いき値以上を与えたのは化合物 (50: ジエン類, 65: トリエン類) の 2 件で, 特に化合物 (65) は芳香環のほうが二重結合より大きな値を示した.

上記 4 件の化合物 (50, 65, 66, 67) が, ジエン類及びトリエン類に属することから, 新たにポリエンに関するカテゴリーを追加し, その特性吸収帯を調べる必要性もあるものと考えられる.

更に, 芳香環と二重結合の両者を併せ持つ 12 件の化合物 (Table 7) について, 同様のテストを行った. プログラムによる評価点の計算値を Fig. 5 に示す. 芳香環に関する値はいずれもいき値以上の高い値を与え, その存在を推定できた. 他方, 二重結合に関する値も, 芳香環の値に近接し, 化合物 (81, 86) の 2 件を除き, その存在を推定している. 化合物 (81) は *N*-置換のアリ

Fig. 5 The calculated *F* values for the compounds listed in Table 7

● : *F* (arom.); ○ : *F* ($\text{CH}_2=\text{CH}-$); ▲ : *F* (*trans* $\text{CH}=\text{CH}$); △ : *F* (*cis* $\text{CH}=\text{CH}$)

Table 7 List of the tested compounds which contain both benzene ring and double-bond

No.	Compound	No.	Compound
75	Allylbenzene	81	<i>N</i> -Allylaniline
76	<i>o</i> -Allylphenol	82	Oxychavicol
77	Styrene	83	2-Allyl-6-methylphenol
78	4-Phenyl-1-butene	84	1-Phenyl-2-butene (<i>trans</i>)
79	<i>p</i> -Allylphenol	85	<i>trans</i> -Stilbene
80	Eugenol	86	<i>cis</i> -Stilbene

ール基であり、化合物 (86) は *cis* 型のスチルベンであることから、これらの構造ではそのグループ振動に特有の変化があるものと思われ、本法の適用範囲の限界を示すもう一つの例と言える。

5 結 論

IR スペクトルを用いて芳香環と二重結合の存在を、コンピューターで自動的に推定する方法を検討し、グループ振動吸収に基づく特性吸収帯とその計算用のパラメーターを設定して、評価点計算法を適用したプログラムを作成した。多数の基礎データ及び実測データを用いて、本法の解析能力を調べた結果、芳香環と二重結合の存在推定、並びに両者の識別能力に関する良好な結果が得られた。又、芳香環の存在確認能力又は信頼度が 90% 以上である一方、脂肪族化合物を芳香族と誤認する率も非常に低いことが分かった。この結果より、本法がコンピューター利用による構造推定のシステムの中で、応用可能な有効な方法であるものと言える。

文 献

- 1) 大島時生, 石田嘉明, 斉藤啓治, 佐々木慎一: 分化, **30**, 1 (1980), **32**, 148 (1983).
- 2) H. B. Woodruff, G. M. Smith: *Anal. Chem.*, **52**, 2321 (1980).
- 3) L. J. Bellamy: "*The Infra-red Spectra of Complex Molecules*", Vol. 1, Third Ed., p. 37~63, p. 72~96 (1975), (Chapman and Hall, London).
- 4) 近藤英世: 化学の領域増刊 "赤外線吸収スペクトル", 第 3 集, p. 166 (1958). 松井芳樹: 同上, 第 3 集, p. 157 (1958). 大井尚文: 同上, 第 4 集,

p. 41 (1958). 垣内祐三: 同上, 第 8 集, p. 1 (1959). 大木道則: 同上, 第 15 集, p. 95 (1963). 島内武彦: "赤外線スペクトル解析法", p. 48 (1960), (南江堂).

- 5) W. W. Simons Ed.: "*The Sadtler Handbook of Infrared Spectra*" (1978), (Sadtler Research Lab.). "*SADTLER—Catalog of Infrared Spectra*", (Sadtler Research Lab., Philadelphia).
- 6) 石田嘉明, 大島時生: "化学と情報に関する討論会論文集", p. 89 (1979).

☆

Applications of a computer program for structure elucidation of organic compounds; A new distinguish method between aromatic nuclei and isolated double bonds by infrared spectra. Yoshiaki ISHIDA, Tokio OOSHIMA*, and Shin-ichi SASAKI** (*Ube Industries Ltd., Central Research Laboratory, 1978-5, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi; **Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibiaraoka, Tenpaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi)

Hitherto, the presence of carbon-carbon double bond has been detected by the analysis of NMR spectrum in the computer-assisted systems developed by the present authors. However, it has not always been clearly informed whether the signals appeared in double bond region correspond to aromatic double bonds or isolated double bonds. Thus, a new method to discriminate between aromatic and isolated double bonds in the automated interpretation of IR has been developed. The method or a so-called identifier contained several simple functions and their parameters, and calculated from the observed IR spectrum a probability for the sample to contain aromatic or isolated double bonds. The parameters were empirically determined from the spectra of 247 known compounds. Spectra of 459 aromatic and 488 non-aromatic compounds were tested using the identifier. Ninety percent of 459 aromatic samples were suggested correctly to contain aromatic rings, and only 17.6 percent of 488 non-aromatic samples were misconceived to be benzenoids. Most of the compounds misconceived contained amino groups. The identifier was applied satisfactorily to the spectral interpretation of 33 derivatives of phenol and catechol, and 41 compounds with ordinary double bonds.

(Received Oct. 20, 1982)

Keyword phrases

computer-assisted structural elucidation; IR spectra; aromatic double bonds; non-aromatic double bonds.