赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴 スペクトルによる分析

Infrared and NMR Spectroscopy

額 田 健 吉*

NUKADA Kenkichii

ま え が き

現在機器分析と称せられている分析法のうちで最も応用範囲がひろいと考えられるものの中に、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルによるものがある。

これらの分析方法はいずれもその原理は全く異なっているにもかかわらず相互にきわめて密接な関連をもつものであって、これら二つの方法を巧みに組み合わせることによって、多種多様な物質系の分析を行なうことが可能となる。この小文においてはとくにこれらの方法の相補的な性質に注目しつつ若干の解説を行なって見たいと思う。

核磁気共鳴スペクトルによる分析法はまだ発展の途上にあるといってもよく、したがってこれに関する文献は非常に少ない現状である。これに反し赤外線吸収スペクトルによる分析法はすでに 10 年以上の歴史をもち、方法の詳細にいたるまで検討しつくされた感がある。後者の方法に関するテキスト、文献は枚挙にいとまのないほど多数発表されている。本文においても、与えられた紙数のかなりの部分が赤外線吸収スペクトルによる分析法にあてられ、核磁気共鳴スペクトルによる分析法については比較的短い説明しか行なわないが、これは上に述べた理由によるものであり、決して前者が後者に比べて重要性においてまさっているからではない。

1. 赤外線吸収スペクトルによる分析法**

1.1. 原 理

いま簡単のために二原子分子 CO を考える。この分子が安定である以上、二つの原子の間にはある一定の力が働いて、各原子をバラバラにし てしまわないようになっ

図 1 CO の分子模型

昭 35. 12. 28 受理

* 工業技術院東京工業試験所

** 以下簡単のために赤外スペクトル分析法と略称する

ることは、直感的に考えて明らかである。そこで模型的に O 原子と C 原子との間にはバネで結びつけられていると考える。もし両原子を互に少し引張ってから離せば、バネの力で両原子は元の平衡の位置へ戻ろうとして振動をはじめるであろう。そしてバネの摩擦がないとすれば、両原子は永久に平衡点の両側を振動しつづけるであろう。この模型で振動数がどのようにになるかは次の式で決定される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式 (1) で k はバネの力の強さをあらわす定数 (力の定数, force constant), μ は換算質量 (2 原子の質量をそれぞれ m_1, m_2 としたとき $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$), C は光速である。 ν は波数 (wave number) 単位 cm^{-1} であらわされる。波数とは 1 cm に何個の波 (もちろん電磁波) が含まれるかを示す量で、たとえば波数 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ といえは 1 cm に 1,000 個の波が含まれるから波長にすれば 10 ミクロン (μ) の電磁波ということになる。実際に μ, k に数値を入れて計算してみると CO 分子の場合は ν は $2,050 \text{ cm}^{-1}$ 程度になり、これは赤外線の波数に相当する。そこでこの分子に $2,050 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線をあてればそのエネルギーを吸収して振動しはじめる訳でこれが赤外線吸収として観測される。実際には赤外線を出す光源はあらゆる波数の光を含んでいるから、適当な方法で分光して単色 (monochromatic light) になった赤外線を次々に試料にあててゆくと丁度 $2,050 \text{ cm}^{-1}$ に相当するところだけエネルギーが吸収される。

赤外線吸収を測定する装置は原理的にはつぎのようになっている。

記録計には図 2 のようなグラフが画けるがこれが赤外線吸収スペクトルである。横軸は波数、縦軸は透過率 (percentage transmission, 試料に入ったある波数の光

図 2

のエネルギーを I_0 , 試料から出て来た光のエネルギーを I とすれば $I/I_0 \times 100$ が透過率である) をあらわす。

3 原子以上の分子の振動に関する考え方は原理的には 2 原子の場合と同様であるが, 振動の数が多くなりその模様も複雑になる。一般に N 原子分子は $3N-6$ 個の分子振動が存在する。これだけの数の分子振動がすべて赤外スペクトルとして観測されるかどうかなどについてはさらに種々の検討を要するが, とにかく N 原子分子では最大 $3N-6$ 個の吸収スペクトルが観測される。分子が大きくなるにつれて赤外スペクトルが複雑になるのはこの理由による。一例として図 3 にフェノール純液体のス

図 3 フェノール純液体の赤外スペクトル

縦軸は透過率, 横軸は波長および波数。この図は波長に比例した (wave length linear) スペクトルをあらわしている。したがって波数目盛 (上方に記す) は linear ではない。

ペクトルを示した。この図では $5,000\text{ cm}^{-1} \sim 625\text{ cm}^{-1}$ の波数領域が示されているが, 分析に最も多く使われるのはこの領域のスペクトルである。

1.2. 赤外スペクトルを分析に应用する際の基本原則

赤外スペクトルの解析を完全に行なうには面倒な数学的手続が必要であり, 分子が大きくなるとこれは全く不可能となる。それにもかかわらず, われわれは大きい分子の赤外スペクトルを解釈できるのであるが, これは多数の類似物質のスペクトルを詳細に比較検討して得られたいくつかの経験法則に基づいているのである。以下これらの経験法則について説明し, これらの法則がいかに分析に应用されるかについて述べようと思う。

- 1) 特性振動または特性吸収 (Characteristic Vibration or Absorption) の考え
- 2) 特性振動の考えの著しい例外 (指紋領域吸収帯)

3) スペクトル重ね合わせの原理

4) 吸収の強度の法則

(1) 特性振動または特性吸収の考え

CO 分子の項で述べた分子振動は原子間距離の伸び縮みの振動であるから, 伸縮振動 (stretching vibration) と呼ばれる。3 原子分子以上の場合には, この他に原子価角がひろがったり縮んだりする振動があり, 変角振動 (deformation vibration) と呼ばれる。水分子の両種の振動を図 4 に示す。

図 4 H_2O の振動 (a), (b) は O-H の伸縮振動, C は $\angle\text{HOH}$ の変角振動である。 H_2O の振動数は $3N-6=3 \times 3-6=3$ 個あり, (a), (b), (c) でつくされている。

いくつかの異なった分子中に共通の原子結合 X-Y, X-Y-Z が含まれているとき, X-Y の伸縮振動数, X-Y-Z の変角振動数が各分子によらずだいたい同じ値をとる場合がある。このときそれらの振動数をそれぞれ X-Y 結合, X-Y-Z 結合の特性振動数という。

図 5 には $\text{C}=\text{O}$ 結合をもった 4 種類の化合物のスペクトルを示すが, いずれも $1,650 \sim 1,750\text{ cm}^{-1}$ の間に強い吸収をもっている。 $\text{C}=\text{O}$ をもった化合物についてはすべて同じことがいえるので, $1,650 \sim$

$1,750\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収は分子中の $\text{C}=\text{O}$ によるものであること, すなわちこの吸収は $\text{C}=\text{O}$ の特性吸収であることが結論される。伸縮振動の中で特性吸収を与える原子団としてはこの他にも $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 等がある。

図 6 に変角振動の特性吸収の例を示す。いずれも分子中に CH_3 基をもっているが, すべて $1,450\text{ cm}^{-1}$, $1,370\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収がある。すなわちこの二つの吸収は CH_3 の特性吸収であり, 逆にもし未知の物質のスペクトルにおいてこの 2 カ所に吸収があれば, その物質は CH_3 基をもつことが結論される。この 2 つの特性振動は CH_3 の変角振動 (傘がひらいたり縮んだりするような振動) である。

変角振動による特性吸収の他の例を図 7 に示す。いずれもベンゼン 1,3 置換体のスペクトルであるが, 各スベ

クトルとも共通に $900\sim 850\text{ cm}^{-1}$, $810\sim 770\text{ cm}^{-1}$, $700\sim 690\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収をもっている。すなわちこれら 3 本の吸収はベンゼン 1,3 置換体の特性吸収である。

このようにして多数の原子団について経験的に種々の特性振動が見出された。系統的に表にしたもので最も有名なのは“Colthup の表”として知られているものである。この表は分子内の原子団（官能基の）存在を知るのにきわめて役に立つものである。

Colthup の表を見ればすぐわかることであるが、原子団の特性吸収はかなりの幅をもっている。これは原子団に隣接する分子骨格の影響によるものである。これについての研究は従来から多数行なわれているが、今までの研究を総合的にまとめたものとしては Bellamy の著書¹⁾

が最もすぐれている。

赤外スペクトルからあらゆる種類の官能基が検出されるかという決してそうではなく、むしろ検出できない官能基の方が多いといっても過言ではない。ところで赤外スペクトルで検出されない官能基が核磁気スペクトルにより検出されることは非常に多い。両者の方法を併用しなければならないのはこういう場合である。とくに水素原子を含んだ原子団の検出には核磁気スペクトルによる方が有利であることが多い。これについては後章で詳述する。

(2) 特性振動の考えの著しい例外(指紋領域吸収帯)

(1) 項で述べた特性振動の考えは、分子中のすべての原子団に適用されるであろうか？ もしそうだとすれば

図 5 C=O をもった化合物の赤外スペクトル
骨格構造のいかにかわからず $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の間に強い吸収がある。これらは C=O の特性振動（伸縮）である。

図 6 メチル基を含む化合物の赤外スペクトル
骨格構造のいかにかわからず、 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} 付近に強い吸収がある。これはメチル基の 3 本の C-H が傘のように、ひらいたりすぼまったりする変角振動である。

図7 ベンゼン1,3-2置換体の赤外スペクトル
置換基の種類によらず $900\sim 850\text{ cm}^{-1}$, $810\sim 770\text{ cm}^{-1}$, $700\sim 690\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収をもつ。これはベンゼン1,3置換体のH原子(2,4,5,6の位置にある)の特性振動(H原子がベンゼン核の平面に対して直角に振動する一種の変角振動)である。

ルは原子団の特性吸収スペクトルの分子の赤外スペクトル重ね合わせに過ぎないことになり、物質に特有のスペクトルは存在しないことになる。しかし実際は特性振動を与える原子団は約100種類しか存在せず、 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ などの原子団については特性振動を見出すことはできない。たとえば $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ なる原子団をもった2種類の分子

のスペクトルは全く恰好が異なり $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ の特性振動を見出すことができない(図8)。このようにC, O, N等から成る骨格の振動は骨格の構造によっていちいち異なったスペクトルを与える。分子が異なれば骨格振動のスペクトルは著しく異なるから、それは分子に固有なもので人間の指紋のようなものといえる。骨格振動の波数領域は大てい $1,700\sim 600\text{ cm}^{-1}$ であるので、この領域のことをしばしば指紋領域と呼ぶ。赤外スペクトルによる定性分析、同定は大てい指紋領域で行なわれる。

(3) スペクトル重ね合わせの原理

A, B, C...等の成分から成る混合物のスペクトルはどうなるであろうか。答は簡単であって、もし各成分が相互に強い作用を及ぼし合わない限り混合物のスペクトルは単一成分のスペクトルの単なる重ね合わせに過ぎないのである。この事実により赤外スペクトルによる混合物の分析が可能となる。図9にその実例を示した。

核磁気スペクトルにおいても同様の原理が成り立つ。したがって核磁気スペクトルからも混合物の定性分析は可能である。

(4) 吸収の強度の法則

赤外スペクトルの強度は次のような Lambert-Beer の法則によってきめられる。

$$I = I_0 e^{-\kappa Cl} \quad \dots\dots\dots (2)$$

I_0 は試料に入る赤外線の強度、 I は試料通過後の赤外線の強度、 C は試料の濃度(mol 分率, 重量分率など任意)、 l は試料の厚さ、 κ は分子吸光係数と称する定数である。式(2)を書き直すと

図8 n -ペンタン, 3-メチルペンタンの赤外スペクトル

両者ともに $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ の骨格をもっているが、 1300 cm^{-1} 以下のスペクトルは全く異なっている。 2900 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} にメチル基の特性吸収が認められる他は特性吸収は存在しない。

図9 ベンゼン-イソプロパノール系の赤外スペクトル
これらの分子は相互作用を持たないので混合物のスペクトル(C)は単一成分(A), (B)のスペクトルの重ね合わせになっている。混合物のスペクトル(C)において矢印で示したものはイソプロパノールの吸収である。

$$\ln I/I_0 = -\kappa Cl \quad \cdots (3)$$

特定の吸収に着目すれば κ は一定、さらに試料の厚さ l を一定にして測定したとすれば、濃度 C は透過率 I/I_0 の対数に比例する。定量分析は Lambert-Beer の式(2)に基づいて行なわれる。

1.3. いかなる分析が可能か

(1) 官能基の検出

調べたい官能基がもし特性吸収をもっていれば可能である。しかし Colthup の表や Bellamy の著書に記載されている特性吸収には多くの例外があり、これをそのままのみにするのははなはだ危険である。また異なった官能基の特性吸収が同じ波数領域にあらわれることもあるから注意を要する。官能基の検出には赤外スペクトルのみならず核磁気スペクトルを併用した方が完ペキとなる場合が多い。

(2) 同定

同定とは未知試料が、ある特定の物質であるかどうかを判定することである。もし二つの試料のスペクトルが、吸収の位置、強度、吸収の格好のすべてにおいて一致すれば両者は同一物質であることが判定できる。この際構造の良く似た化合物は、わきめて類似したスペクトルを与えることに注意しなくてはならない。また同一物

質でも相の違い(気相、液相、固相のいずれか)によって非常に異なったスペクトルを与えることがあるから注意を要する(図10)。一般に物質の同定を行なうには赤外スペクトルの方が核磁気スペクトルよりも有利である。それは前者の方が概して情報量(吸収の数)が多く、また物質に固有なスペクトルを与えることが多いからである。

(3) 混合成分の定性分析

すでに述べた重ね合わせの原理に基づいて混合成分のスペクトルから定性分析を行なうことができる。混合成分の組成が全く不明のときは、普通分析はきわめて困難である。それは参考にするべき純物質のスペクトルとの対応をつけることがほとんど不可能であるからである。現在の技術で可能な定性分析は、混合成分の組成のだいたいの見当がついている場合である。その一例を図11に示す。またたとえ組成がだいたいわかっている場合

図10 ベンゼンの赤外スペクトル

a) 固体 (-170°C), b) 液体, c) 気体。
同じ物質でも相の違いによってスペクトルの様相が著しく変わる例。
("Molecular Vibration", Wilson, Decius and Cross, (1955) 2頁原図)

図11 都市ガスのスペクトル (10m ガスセル)
エチレンの 11~12 μ の吸収率にプロピレンの吸収らしいものが肩となっておりあらわれている。

でも成分数が余りに多くなれば、得られたスペクトルが重なり合って幅広い吸収

ばかりとなり分析は困難となる。普通は4成分程度が限度であろう。成分数が多すぎるときは、精留あるいは分取用ガスクロマトグラフによって少数成分の試料に分けておかねばならない。成分の数を調べるにはガスクロマトグラフにかけて見るのが最も簡単である。混合成分の分析においては赤外、核磁気の方法に優劣はつけにくい。

(4) 微量不純分の検出

混合物の中の一つの成分の量が他成分の量に比べて極端に少なくなると微量成分の検出はきわめて困難となる。その困難さは場合によって異なり、数ppm程度の微量成分でも検出できることもあれば2~3%あってもどうしても検出できないこともある。その間の事情を図12に示した。微量不純物の検出を核磁気スペクトルで行なうことは、一般に困難である。

(5) 定量分析

赤外スペクトルによるすべての定量分析は Lambert-Beer の法則に基づいて行なわれる。すでに述べた式(2)の表現は次のように書くのが正しい。

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-\kappa_{\nu} C l} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし I_{ν} , $I_{0\nu}$, κ_{ν} は波数 ν における I , I_0 , κ をあらわす。試料が成分 A, B, C, …… から成る混合物であると Lambert-Beer の法則より

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-(\kappa_{A\nu} C_A + \kappa_{B\nu} C_B + \kappa_{C\nu} C_C + \dots\dots) l} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式(5)を書き直して

$$\log \frac{I_{0\nu}}{I_{\nu}} = (\kappa_{A\nu} C_A + \kappa_{B\nu} C_B + \kappa_{C\nu} C_C + \dots\dots) l \quad \dots\dots\dots (6)$$

式(6)で $\kappa_{A\nu}$, $\kappa_{B\nu}$, $\kappa_{C\nu}$ …… は濃度既知のスペクトルより求めることができる。

さて n 成分系の定量分析を行なうときは $C_A, C_B, C_C, \dots\dots, C_n$ が未知数であるから、式(6)のような一次方程式を n 個作ればよいことになる。そ

のため n 個の異なった波数について式(6)と同様の式をつくらばよい。すなわち

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{I_{0\nu_1}}{I_{\nu_1}} &= (\kappa_{A\nu_1} C_A + \kappa_{B\nu_1} C_B + \kappa_{C\nu_1} C_C + \dots\dots) l \\ \log \frac{I_{0\nu_2}}{I_{\nu_2}} &= (\kappa_{A\nu_2} C_A + \kappa_{B\nu_2} C_B + \kappa_{C\nu_2} C_C + \dots\dots) l \\ &\vdots \\ \log \frac{I_{0\nu_n}}{I_{\nu_n}} &= (\kappa_{A\nu_n} C_A + \kappa_{B\nu_n} C_B + \kappa_{C\nu_n} C_C + \dots\dots) l \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ここで左辺は混合物のスペクトルの波数 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots\dots, \nu_n$ における実測値、右辺の $\kappa_{A\nu_1}, \dots\dots, \kappa_{C\nu_n}, \dots\dots$ はすべてあらかじめ純物質のスペクトルについて測定できる量であるから、式(7)を解いて $C_A, C_B, C_C, \dots\dots$ を求めることができる。

つぎに $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots\dots, \nu_n$ の波数の組をどのように選ぶかということが問題となる。原理的にはどのような波数の組を選んでもよい訳であるが、実際には次のようにする。成分Aの吸収の中でB以下の吸収とあまり重なり合わないものを一つ選び出し ν_1 とする。つぎに成分Bの吸収の中でC以下の吸収と余り重なり合わないものを選び ν_2 とする。このようにして n 個の吸収の位置を定める

図12 微量不純分の検出が可能な場合
b) の↑印は微量成分のみに強く出る吸収で、c) の↑印に相当する位置にきわめて弱い吸収が認められる。これを確認するためにセルを厚くすると、d) のようになり↑印のスペクトルがはっきり出る。c) の右側の↑印は b) になると主成分の強い吸収にかくされて確認しにくい。

微量不純分の検出がかなり不確実な場合

b) の↑印は微量成分で最も強い吸収であるが主成分のs印の吸収と位置が近いために、c) では↑印の位置に肩としてあらわれている。これを確認しようとしてセルを厚くすると主成分の↑印の吸収が幅ひろくなりかくされてしまう。

図 13 原子の配向

図 14 不安定配向原子のエネルギー

図 15 核磁気共鳴スペクトル

と分析の精度を上げることができる。

核磁気スペクトルは吸収強度が直接官能基のモル数に比例するから、定量分析は赤外スペクトルの場合よりも簡単である。核磁気スペクトルの場合の分析誤差についてはまだ十分検討されていない。

2. 核磁気共鳴スペクトルによる分析法

2.1. 原理

原子核のうちには磁気モーメント(あるいは核磁気)をもっているものがある。水素原子、フッ素原子などはその例であって、これら原子は模型的に考えると小さい磁石のようなものとみなすことができる。いま水素原子を大きい磁石の間に入れると、原子のもつ磁気モーメントのために図 13 のように配向するであろう。図に示された二つの配向のうち下の方は安定、上の方は不安定なものである。したがって大部分の原子は下の方の配向位置をとることになる。原子が不安定の配向をとると、その原子のもつエネルギーは安定な配向をとった原子のエネルギーより E だけ大きくなる(図 14)。したがってもし $E = h\nu$ に等しいエネルギーをもった電磁波 ν が来ると安定な配向をもった原子は電磁波のエネルギー $h\nu$ を吸収して、不安定な配向をとる。これが核磁気共鳴吸収とよばれる現象であり、外部磁場の大きさを 1 万ガウスとすると水素原子の場合 ν は 40 Mc 程度となる。そこで外部磁場の強さを一定(1 万ガウス)にしておいて試料に加える電磁波の周波数を変えてゆくと、40 Mc のところで電磁波の吸収が認められる。適当な記録装置で記録されれば図 15 のようなカーブが画かれる。これが核磁気共鳴スペクトルである。多くの場合、試料に加えられる電磁波の周波数を一定にして外部磁場の強さを変わる方式が採用されているが、スペクトルの横軸が磁場の強さになるだけで本質的には何ら変りがない。

赤外スペクトルと異なり、核磁気スペクトルの横軸の単位のとりがたは研究者によって一定していない。

1) 外部磁場の強さ、2) 外部電磁波の周波数、

3) $\delta \equiv \frac{H_s' - H_s}{H_s} \times 10^7$, (H_s は標準物質の共鳴磁場, H_s' は試料物質の共鳴磁場) の 3 つの単位がまちまちに採用されている。

2.2. 核磁気スペクトルを分析に応用する際の基本原則

前項で述べたように、核磁気共鳴スペクトルは磁気モーメントをもった原子核において必ず認められる現象であるが、化学者が分析に応用するのはほとんど水素原子のスペクトルに限られている。したがって本講ではこのようなプロトン磁気共鳴スペクトルに限定して説明を行なうこととする。プロトン磁気共鳴スペクトルの解釈のための基本原則として次のものが考えられる。

- (1) 化学シフト (chemical shift) および官能基のスペクトル
- (2) スピンスピン結合 (spin-spin coupling)
- (3) 吸収の強度の法則
- (4) 化学シフトおよび官能基のスペクトル

外部磁場、外部電磁波の条件を一定にすれば、水素原子は常に一定のスペクトルを与えるはずであるが、分子中に在る水素原子団が化学的に等価でない各原子団のスペクトルの位置はわずかではあるが異なってくる。たとえばエタノールの核磁気スペクトル図 16 はのようになり、3 つのピークがあらわれる。3 つのピークの相対強度の比は 1:2:3 となっており、各々が OH, CH₂, CH₃ の水素原子に起因するものであることが理論的に証明される。このように化学的に等価でない各原子団の吸収の位置が異なることが核磁気スペクトルの大きい特長であり、

図 16 エタノールの核磁気スペクトル

吸収の位置のずれのことを化学シフト (chemical shift) という。水素を含んだ原子団の種類によって化学シフトの値はだいたいきまっており、赤外スペクトルの場合と同様に官能基と化学シフトとを対応させる表がつくられている (図 17)。図 17 の表はきわめて大雑把なものであるが、この表をたよりにして核磁気スペクトルから試料中の官能基の種類をだいたい推測することができる。最近この表よりももっと詳細な、もっと多くの官能基を含んだ表が発表され¹⁰⁾、それによればより確実に官能基の存在を予測できる。赤外スペクトルでも官能基の存在は推測できるのであるが、核磁気スペクトルはとくに水素原子を含んだ官能基の検出の際には、赤外スペクトルより一層強力であることが多い。

(2) スピンスピン結合

図 16 のエタノールのスペクトルにおいて測定条件をもっと精密にすると (スペクトロメーターの分解能を上げると) 図 18 のようなスペクトルが得られる。メチル基、メチレン基のピークが 3 個、4 個に分裂しているが、これはスピンスピン結合によるものである。すなわちエタノールのメチル基は隣のメチレン基の 2 個の水素原子の影響により 3 個に、メチレン基は隣のメチル基の 3 個の水素原子の影響により 4 個に分裂したのである。このようにある原子団のスペクトルは隣接する原子団の水素原子の数が 1, 2, 3, …… n 個であれば, 2, 3, ……, n+1 個に分裂する。したがってスペクトルの分裂の個数をしらべることにより隣接する原子団中の水素原子の数を知ることができ、これは赤外スペクトルでは成し得ない核磁気スペクトルに独得の分析法であるといえる。

(3) 吸収の強度の法則

核磁気スペクトルの強度は直接に原子団中の水素原子のモル数に比例するから、赤外スペクトルの場合に比べて議論ははるかに簡単である。たとえばある分子中に n 個の等価なメチル基, m 個の等価なメチレン基, 0 個の等価な C-H 基があると、各官能基のスペクトルの相対強度比は $3n : 2m : 0$ となる。逆に各官能基の相対強度を測定すれば、分子中にある官能基の数が簡単に算出される訳である。赤外スペクトルではこのような分析を行なうには非常にめんどろな過程を経なければならないから、この方法は核磁気スペクトルに独得のものであるといえよう。

3. 実 例

核磁気スペクトルを分析に応用した例は、最近 JACS, JCS 誌上等にかなり発表されている。合成反応の各過程において、他の分析機器と併用して核磁気スペクトルで

1. NH(2° alkylamine)	14. CH ₃ -O-
2. CH ₃ -C-	15. NH ₂ (arylamine)
3. NH ₂ (alkylamine)	16. OH(alcohol)
4. CH ₂ (cyclic)	17. C=CH-C
5. CH ₃ -C=	18. CH ₂ =
6. CH ₃ -<□>	19. <□>
7. CH ₃ -C-	20. OH(phenol)
8. SH(mercaptan)	21. NH ₂ (amide)
9. CH ₃ -N-	22. X-CHO
10. CH≡	23. C-CHO
11. SH(thiophenol)	24. COOH
12. NH(2° arylamine)	25. SO ₃ H
13. C-CH ₂ -X	

図 17 水素を含んだ原子団の化学シフトの表

図 18 エタノールの高分解能核磁気スペクトル

チ反応生成物をチェックすることは次第に常識化されつつあると思われる。ここでは興味があると思われる実例を一、二あげておく。

最近筆者の研究室でポリエーテル類化合物の合成および分子構造の研究が行なわれた。合成された純物質の確認は精密蒸留およびガスクロマトグラフで行なったが、物質によってはガスクロマトグラフの分離管内で分解し、純度の確認ができなかった。そこでこれら物質の核磁気スペクトルを測定した結果、合成物質の純度を確認することができた。図 19¹¹⁾。

図 19 を見ると、CH₃-O、O-CH₂-O、O-CH₂-C、
 $\text{HC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ 基等の官能基がはっきり分別できるが、このよ

うな官能基の検出は赤外スペクトルによっては非常に困難である。

図 19 Proton magnetic resonance spectra of formals, acetals and the related compounds.

- A. Methylal. ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$)
 B. Ethylal. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
 C. Methyl-ethyl formal. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$)
 D. Dimethyl acetal. ($\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$)
 E. Acetal. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
 F. Orthoformic acid ethyl ester. ($\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)
 G. Ethylene glycol dimethyl ether. ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)
 H. Diethylene glycol dimethyl ether. ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$)
 I. Triethylene glycol dimethyl ether. ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$)
 J. Tetraethylene glycol dimethyl ether. ($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$)
 K. Diethylene glycol diethyl ether. ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)

図 20 シクロペンタジエン単量体および二量体の核磁気スペクトル

つぎに複雑な分子の構造決定に核磁気スペクトルが直接役立った例をあげる¹²⁾。

シクロペンタジエンの2量体および単量体の核磁気ス

ペクトルを図 20 に示す。単量体の構造は

右のようであり、この中で化学的に等価な水素原子は4

個の H^* と2個の CH_2 の2組であるから、スペクト

ルは2本存在するはずである。図の二つのピークがそれぞれ各組の水素原子のスペクトルに相当する。2量体では次の a, b いずれかの構造をとり得る可能性がある。

赤外スペクトルによっては、いずれの形かを決定することは非常に困難であるが、図 20 の核磁気スペクトルを見ればこれは a の構造であることが直ちにわかる。何となればもし b の構造であるならば化学的に等価な水素原子の組は3個しかないから3個の吸収を与えるはずである。ところが実際のスペクトルはだいたい5個の吸収をもっているから、分子の構造は b よりも対称性の悪い a でなければならない。各ピークの帰属は図に示されているとおりであって、この帰属は類似物質におけるスペクトルと全く矛盾しない。

このようにして、大きな分子の対称性を論じる場合に核磁気スペクトルはきわめて有力な武器であることがわかる。

最後に核磁気スペクトル分析を他の機器分析と比較し、得失をあげておく。

利点：核磁気スペクトル分析は赤外スペクトルなどの

他の分光学的方法に比べて迅速である。試料の調製は簡単であり（普通は純液体または溶液を直径 5 mm 程度のガラス管に封入するだけでよい）、装置の操作時間は短い（数分以下）。また得られたスペクトルの解析も、すでに説明したように概して簡単である。

他の分析方法では不可能であるが、核磁気スペクトル分析によつてはじめて可能となる場合が非常に多い。たとえば試料が比較的分子量の小さいものであるときは、スペクトルを注意深く観察することによってその物質が何であるかを確実にいい当てることができる。しかし他の方法、たとえば赤外スペクトル分析の場合は、スペクトルを見ただけでそれが何という物質であるかをいい当てることはまず不可能である。試料が高分子量のものであるときは、スペクトルを見ただけで物質をいい当てることはもちろん不可能となるが、しかしなお分子構造のわずかな差を識別することができることが多い。たとえばつぎの a), b) 二つの物質の区別を判定することは核

磁気スペクトル以外の方法ではおそらく赤外スペクトルによる外はないであろうが、できるとしてもきわめて困難な分析である。しかし核磁気スペクトル分析によればごく簡単に両物質の区別をすることが可能である¹³⁾。

核磁気スペクトル分析はまた他の分析法、とくに赤外スペクトル分析およびガスクロマトグラフ分析と併用すると大きい効果をあげることが多いが、これも利点の一つである。

強度の測定が容易であることは大きい利点である。スペクトル線の高さが直ちにそのスペクトルを与える官能基中のプロトンのモル数に比列することから、検量線をつくることなしに分子中の官能基のモル比をいい当てることができる。

試料はガラス管に封入されるから測定によって何の变化もおこらない。貴重な微量試料などは試料管がそのまま同時に保存用試料管となるから非常に便利である。

試料の量はかなり少なくてすむ。普通 0.6~0.01cc 程度である。赤外スペクトル分析も試料は 0.1cc もあれば十分であるが、しかし試料の回収は多くの場合きわめてむずかしい。

試料中の微量成分には鈍感である。したがって試料の精製をさほど念入りにしなくてもよいから便利である。しかしこれは他面“trace analysis”には不向きである

という欠点でもある。微量成分の検出といっても、成分の性質、主成分の種類などによって千差万別であり、場合によっては 0.61% 程度の成分でも核磁気スペクトル分析によって検出可能な場合もある。また赤外、ラマンスペクトル分析も同程度に微量成分の存在に鈍感である。trace analysis に適当なのは紫外スペクトル分析であろう。

欠点：高分解能の装置は値段が高い。国産品で 1 千万円以上、外国品では付属装置を入れると 3 千万円に近い。赤外スペクトルの装置のうちには 200 万円ぐらいで優に役に立つものもあり、これに比べれば格段の値段である。

装置はきわめて複雑であり、専任のオペレーターを必要とする。赤外スペクトルの装置においては、普通の化学者なら二、三日練習するだけで誰でも一応使いこなせるようになるからこの点では大いに劣っている。

試料は普通は常温で液体のものか、または適当な溶媒にとけるものでなくてはならない。気体、または 60~200°C で液化する試料も測定できないことはないがかなりめんどろである。あらゆる分析機器の中で試料の制約の最も少ないのは赤外スペクトル分析であつて、気体、液体、溶液（水溶液も場合によっては可能）、固体いずれの状態でも測定ができる。またフィルム、繊維などをそのまま測定することもできるし、表面のスペクトルを反射光を使って測定することさえできる。ラマンスペクトル分析は液体の測定が大部分で、気体、固体は多くの場合非常に困難である。ただ核磁気スペクトル分析とラマンスペクトル分析とが赤外スペクトル分析に対してもっている絶対的な利点は水溶液、および極性物質（アルコールのような）溶液の測定が可能なことである。

核磁気スペクトルは trace analysis には不向きである。

文 献

赤外スペクトル

- 1) “The Infrared Spectra of Complex Molecules” 2nd Ed. by L. J. Bellamy, Methuen & Co. Ltd London. (1958)
- 2) N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Am.*, 40, 397 (1957)
- 3) “赤外スペクトルの読み方” 額田, 分析化学, 8, 132 (1959)
- 4) “高圧技術者のためのガス分析” 額田, 高圧ガス協会誌, 23, 100, 144 (1959)
- 5) “機器分析依頼者のための手引き” 額田, 化学工業資料, 26, 197 (1958)
- 6) “化学の領域” 増刊号 “赤外線吸収スペクトル” 第 1~12 集, 南江堂

核磁気スペクトル

- 7) "Nuclear Magnetic Resonance, Application to Organic Chemistry" by J. D. Roberts, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1959)
- 8) "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance" by J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1959)
- 9) "The Present Status of High Resolution NMR Spectroscopy" by E. B. Baker, *Applied Spectroscopy*, 10, 198 (1956)

- 10) "Determining Molecular Structure by Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen" by N. F. Chamberlain, *Analyt. Chem.* 31, 56 (1959)
- 11) "NMR Spectra of Formals, Acetals and the Related Compound" by K. Nukada and U. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 656 (1959)
- 12) "磁気共鳴吸収—その化学への応用—" 額田, 化学工業資料, 22, 148 (1954)
- 13) Lemieux, et al, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1005 (1957)

業界ニュース

1. 原料研究分科会 36. 1. 16 日塗工
 1. エポキシ樹脂の溶解性 (その 2)
エポキシ #1001, #1004, #1009 およびベッコゾール p 786 などの溶解性実験データの報告。
 2. 純アルキド樹脂の溶解性
フタルキド類・ベッコゾール・アラキド類などの溶解性実験データの報告。
 3. 赤外線吸収スペクトルに関する講演
佐倉講師 (富士電機(株)研究課長) から赤外線吸収スペクトルと塗料への応用ならびに原理・操作方法などについて有益な講演を聞いた。
2. 油性下地用塗料 JIS 改正原案作成委員会
36. 1. 18 日塗工
 4. オイルプライマーサーフェーサ
適用範囲に用途明示をするか否か, 種類として加熱乾燥型を考慮するか否か, その他研磨性・耐塩水性などについて審議した。
 1. オイルサーフェーサ
耐屈曲性・加熱残分について審議した。
 2. オイルパテ
上塗抵抗性について審議した。
 3. ハイソリッドラッカー原案作成委員会
36. 1. 19 日塗工
60 度鏡面反射率各委員の測定データの発表があった。
フタル酸定性試験 エナメルの場合適用できるか否か実験の裏付けの必要性が論議された。
ロジン定性試験 MIL 規格・国鉄規格を参考として実験の裏付けをする。
ハイソリッドラッカーシンナーについて。
分留試験 実験データの裏付けをする。
希釈性 試験に用いるクリアラッカーの標準配合について検討した。

4. 品質管理専門委員会第3分科会

36. 1. 19 日塗工 (大阪)

1. 生産部の職務分掌規定について
生産部および各製造係について必要な規定を検討した。
2. フローシートの検討
3. 塗料の品種・作業の分類および主な機械の表作成
5. 西部技術協議会 36. 1. 23 日塗工 (大阪)
 1. 36 年度生産計画について従来の実績・品種別の参考資料・必要な原材料計画などについて説明
 2. 36 年度塗料需要の見通し容量建結論の見通しについて説明
 3. 塗料用標準色見本帳についての経過報告
 4. 危険物取扱主任者指定講習についての案内などについて
6. 17 回 船舶用塗料 JIS 原案作成委員会
36. 1. 24 日塗工 (大阪)
 1. JIS K 5631 (鋼船々底油性塗料) の書面審議結果について耐塩水試験の試験方法の検討。
 2. 外舷塗料の試験項目について採り上げるべきものを検討した。
 3. 外舷塗料の種別につき色別にするか, 種別にするか原料による分類にするかを検討した。

7. 品質管理専門委員会第4分科会

36. 2. 2 日塗工 (大阪)

1. 購買管理規定案・倉庫管理規定案の審議
細則について逐条細かに検討した。
8. 防火塗料 JIS 原案委員会 36. 2. 8 建築学会
試験方法などにつき従来の原案について検討した。
9. 油性下地用塗料 JIS 改正原案作成委員会
36. 2. 10 日塗工
 1. 上塗抵抗性 試験に用いるラッカー白エナメルの標準配合を定めることの可否について論議した。
 2. プライマーおよびプライマーサーフェーサの耐塩水性のパネル作成条件および浸漬時間の検討
 3. サーフェーサの耐水性試の追加について検討
 4. その他の検討