

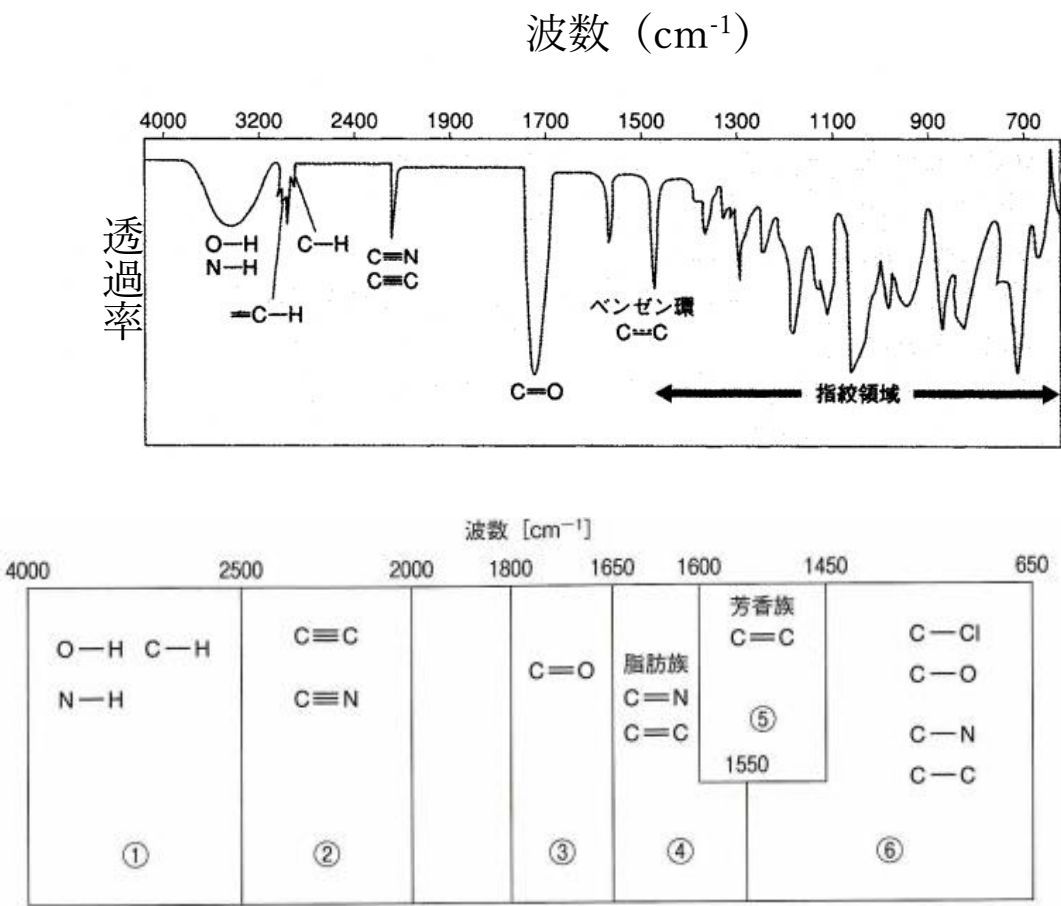
エキスパート A 赤外分光法(IR)

1.赤外分光(IR)とは

原子同士の結合は硬く固定されているわけではなく、バネでつながれるかのように伸び縮みをするなどの振動をしており、ある程度の柔軟性をもっている。分子に赤外領域のエネルギーを与えると、化学結合(長さ・角度)の振動が生じる。このとき、吸収された赤外線エネルギー量を測定することで、**化学結合の種類(官能基)を知ることができる**。分子の振動は、全体にわたっても起こるが、分子を構成するある特定の原子団においても特徴的な振動を起こす。およそ有機化合物と呼べるものは、すべからく赤外領域に固有の吸収スペクトルを持ち、この情報から化合物の構造の推定に利用される。

2.IR スペクトルから得られる情報

IR スペクトルは主に2つの領域に分けて分析をする。測定の際に使用している溶媒も赤外吸収を起こすので、全ての官能基の吸収が確認できるとは限らない。



①特性吸収帯(1500cm⁻¹以上)

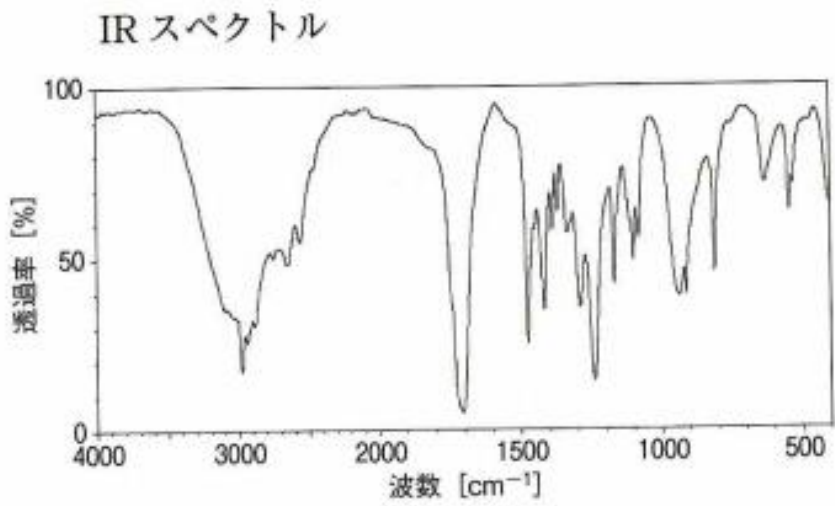
結合	吸収位置	シグナル
アルコールの O-H	3650～3400	強く幅広い
カルボン酸の-O-H	3100～2500	強い
アルキンについている=C-H	3300 付近	強い
アルカンについている C-H	3100～3020	やや強い
アルケンの C=C	1680～1640	中
カルボニル基 C=O	1780～1670	非常に強い
ベンゼン環	1600～1450	中

②指紋領域(1500cm⁻¹ 未満)

各分子に特有のパターンを示すが複雑なため、官能基の判別が難しいが、化合物に固有なスペクトルである。既知のスペクトルと比較することで、化合物の特定ができる。

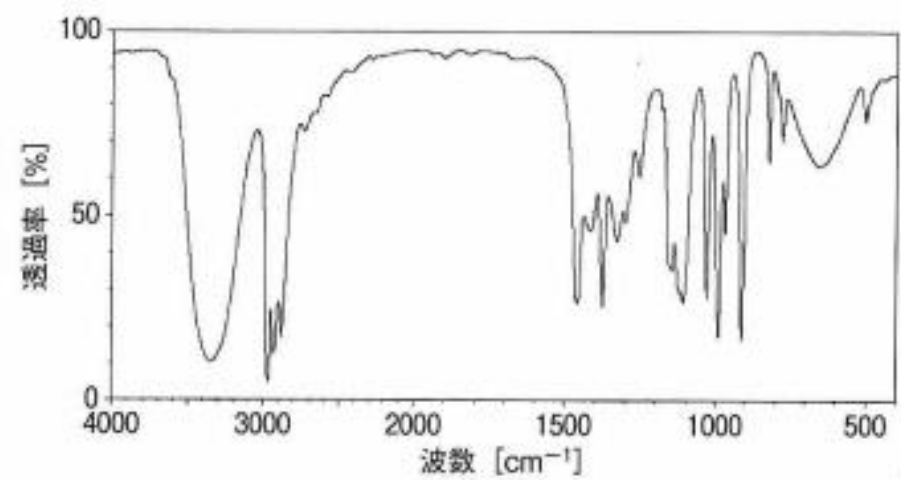
3.エキスパート課題1

問1 以下は分子式 C₄H₈O₂の IR スペクトルである。このスペクトルから化合物の構造的特徴を推測し、もっとも適切な構造の物を①～④のうちから選びなさい。



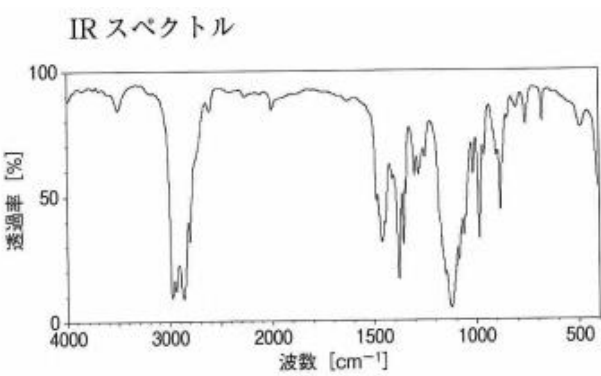
- ①ヒドロキシ基をもつカルボニル化合物
- ②ヒドロキシ基を持たないカルボニル化合物
- ③カルボニル基を持たないアルコール
- ④鎖式アルカン

問 2 以下は分子式 $C_4H_{10}O$ の IR スペクトルである。このスペクトルから化合物の構造的特徴を推測し、もっとも適切な構造の物を①～④のうちから選びなさい。



- ①鎖状アルコール ②鎖状ケトン ③環状ケトン ④鎖状エーテル

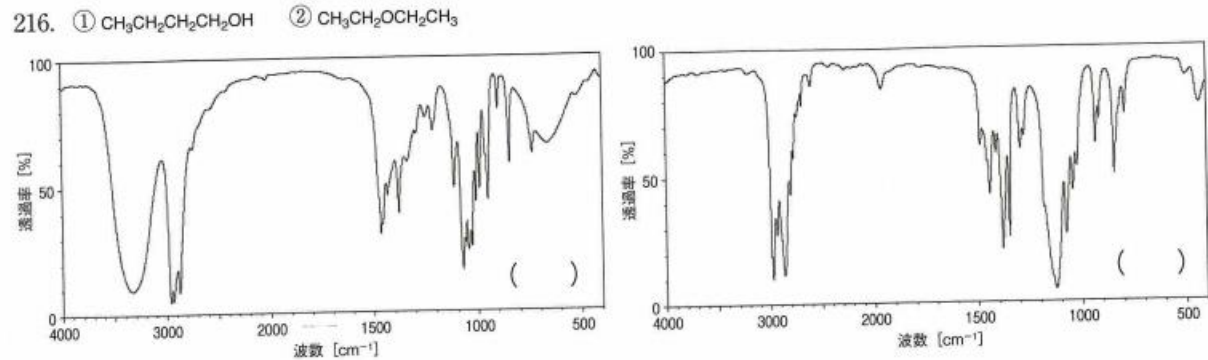
問3 以下は分子式 $C_4H_{12}O$ の IR スペクトルである。このスペクトルから化合物の構造的特徴を推測し、もっとも適切な構造の物を①～④のうちから選びなさい。



- ①鎖状エーテル ②鎖状エステル ③環状エーテル ④鎖状アルコール

4.エキスパート課題2

2つの化合物の構造式の IR スペクトルを示す。どの IR スペクトルがどの化合物を示しているか番号とその理由を書こう。

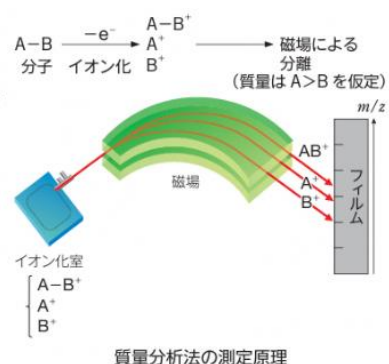


理由

この資料をもとに仲間に説明し、本時の課題の問題を解こう。

エキスパート B 質量分析法(MS)

1.質量分析法(MS)とは



MS とは mass spectrometry(質量分析)の略称で、試料をイオン化し生成したイオンを電界や磁界の働きによって m/z の値に分けスペクトルを得る分析方法のひとつである。

2.MS スペクトル

一番右に現れるスペクトルは、分子が断片化せずに現れたものであるため、そのときの質量が分子量に相当する。(分子イオンピーク M^+)つまり分子量が何かわかる。この分子は、電子を失っているため不安定であり、バラバラのイオンに分解する。分解されてできたイオンをフラグメントイオンという。分子イオンより左側にあるスペクトルから、各種フラグメントイオンの質量がどれくらいなのかを推定できる。

たとえば、図1の質量スペクトルの場合、一番右のスペクトルから分子量が 102 であることがわかり、そこから 15 少ない 87 のところにピークが現れている。87 という数字から、このピークはメチル基 CH_3 が取れたものだと考えられる。このように質量分析法により構造を推定することができる。また、相対強度が大きいピークは、その質量のフラグメントイオンの検出が多いことを示す。

※ m は質量、 z は電荷を表してお今回は $z=1$ で考える。つまり m は分子量として考えればよい。

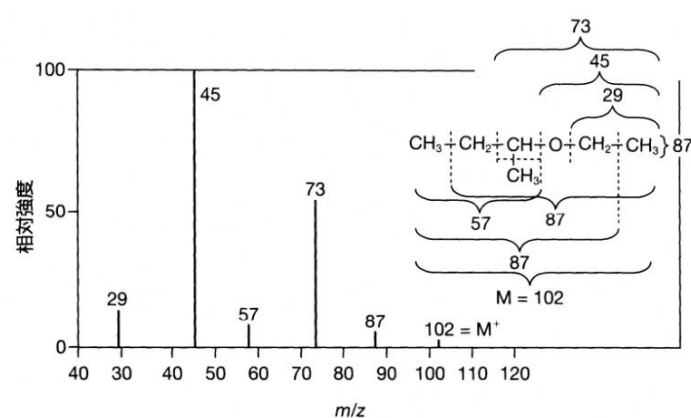


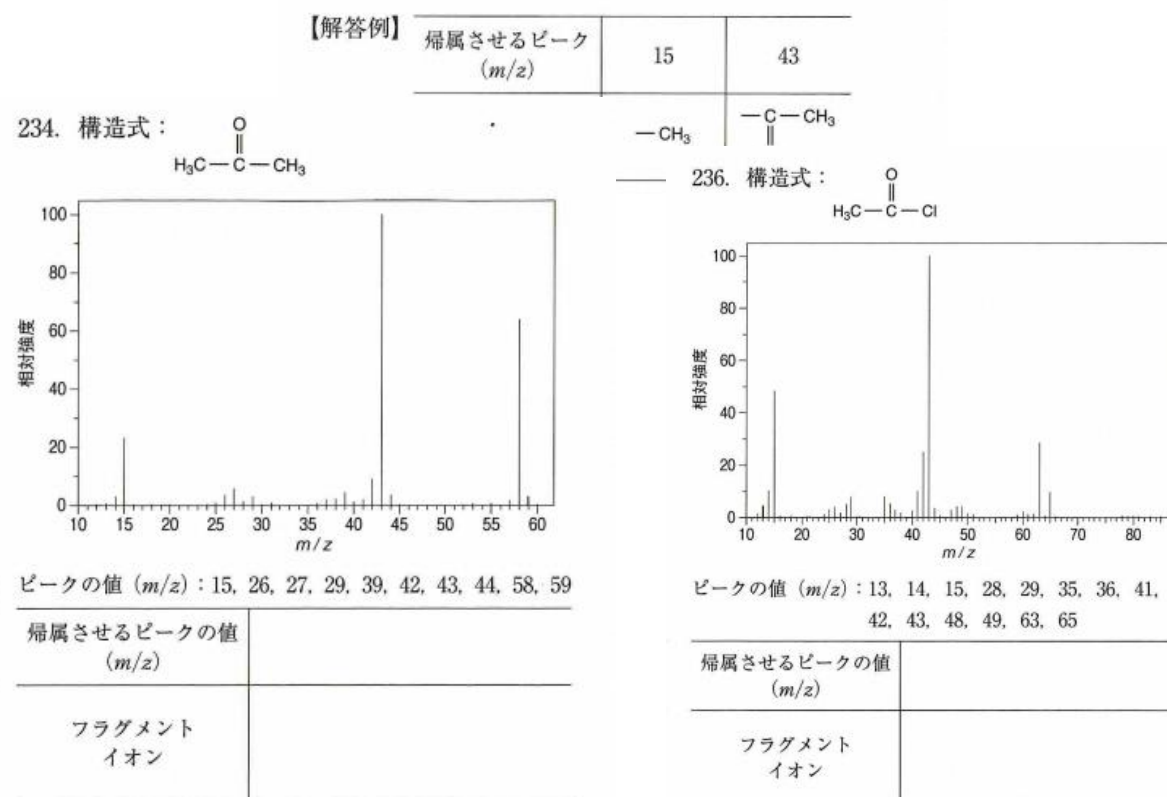
図1 s-ブチルエチルエーテルの MS スペクトル

m/z	
15	$-\text{CH}_3$ (メチル基)
29	$-\text{C}_2\text{H}_5$ (エチル基)
35/37	$-\text{Cl}$ (クロロ基)
43	$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ (アセチル基)
77	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (フェニル基)
79/81	$-\text{Br}$ (ブロモ基)
91	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (ベンジル基)
91	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (o-, m-, p-トリル基)
105	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ (ベンゾイル基)
127	$-\text{I}$ (ヨード基)

図2 フラグメントイオンの m/z

3.エキスパート課題1

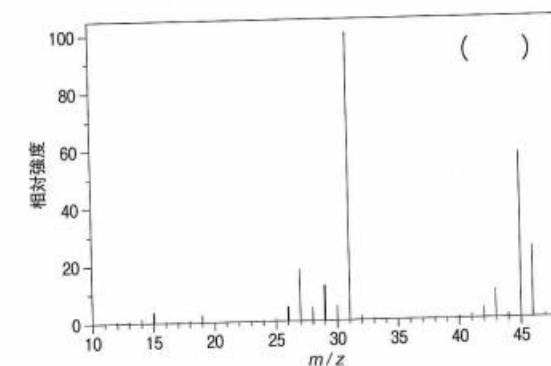
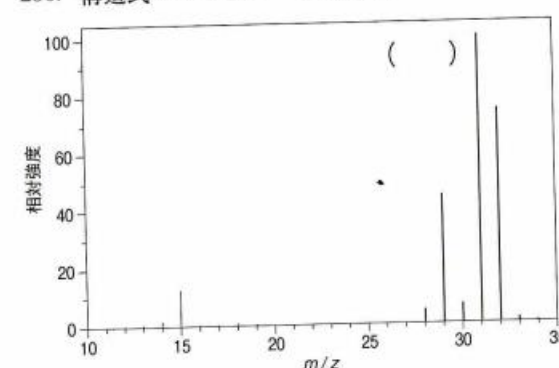
化合物の構造式とその MS スペクトル、 m/z 値、ピーク強度を示す。解答例のようにピークを帰属させなさい。



4.エキスパート課題2

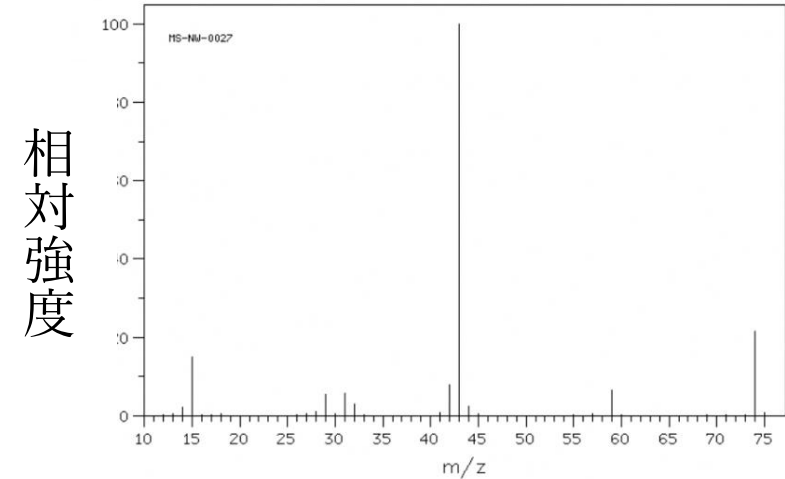
2つの化合物の MS スペクトルを読み取り、どちらの化合物に該当するだろうか。()にあてはまるものに番号を書きなさい。

256. 構造式: ① CH_3OH ② $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



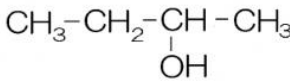
5.エキスパート課題3

この MS スペクトルを読み取り、どの物質に該当するだろうか。以下の中から該当する化合物に○をつけなさい。その理由も書こう。

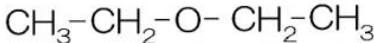


化合物の候補

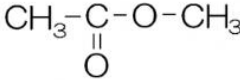
①2-ブタノール



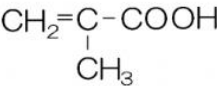
②ジエチルエーテル



③酢酸メチル



④メタクリル酸



理由

この資料をもとに仲間に説明し、本時の課題の問題を解こう。

エキスパート C ¹H NMR スペクトル

1. ¹H-NMR スペクトルとは

有機化合物の構造を調べる手法の一つに、核磁気共鳴法(NMR)がある。NMR は、水素原子 ¹H や質量数 13 の炭素原子 ¹³C の原子核が強い磁場中で電磁波を吸収する現象(核磁気共鳴)を利用する。吸収される電磁波の波長は、調べる原子の結合の環境(結合状態)によって異なるため、有機化合物の基本的な構造を調べることができる。水素 ¹H の原子核を観測対象とする NMR を ¹H NMR という。

2. ¹H NMR ピークから得られる情報

- ・結合状態の種類の数だけ、異なる化学シフト※のピークが現れる。
- ・ピークの面積(積分強度)の比は、結合状態ごとの H の数の比となる。
- ・H が結合する C と隣接している C に結合している H の数+1 個にピークが分裂する。
(n+1) 則という。

※化学シフト…基準となる波長を 0 とした、吸収波長のずれの割合。ppm(百万分率)で表す。

例) 2-ブタノールの ¹H NMR ピーク

2-ブタノール C₄H₁₀O 中の 10 個の H の結合状態には、次の H^a~H^e の 5 種類がある(図 1)。

表 1 2-ブタノールの H の結合状態とピークの分裂の数

	個数	H が結合する C	隣接する C (結合する H の数)	ピークの分裂の数
H ^a	3	C ^A	C ^B (1 個)	1+1=2
H ^b	1	C ^B	C ^A (3 個)、C ^C (2 個)	3+2+1=6
H ^c	2	C ^C	C ^B (1 個)、C ^D (3 個)	1+3+1=5
H ^d	3	C ^D	C ^C (2 個)	2+1=3
H ^e	1	(OH 中の H 由来のピークは分裂しない)		

図 1 2-ブタノール中の H, C の結合状態

H^a と H^d はともに -CH₃ の H だが、H^a が結合する C^A と隣接する C^B には -H と -OH が結合しているのに対し、H^d が結合する C^D と隣接する C^C には -H のみが結合しているため、結合状態が異なる。

このとき、得られるピークは次のようになる。

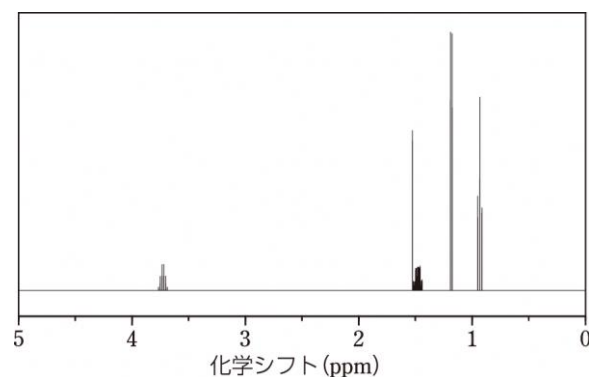
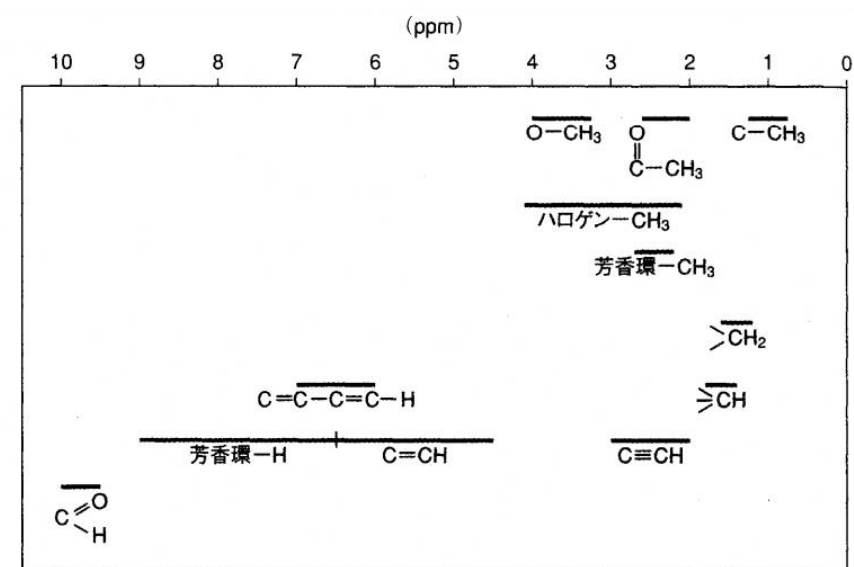


図 2 2-ブタノールの ¹H NMR ピーク

表 2 2-ブタノールの ¹H NMR 測定結果

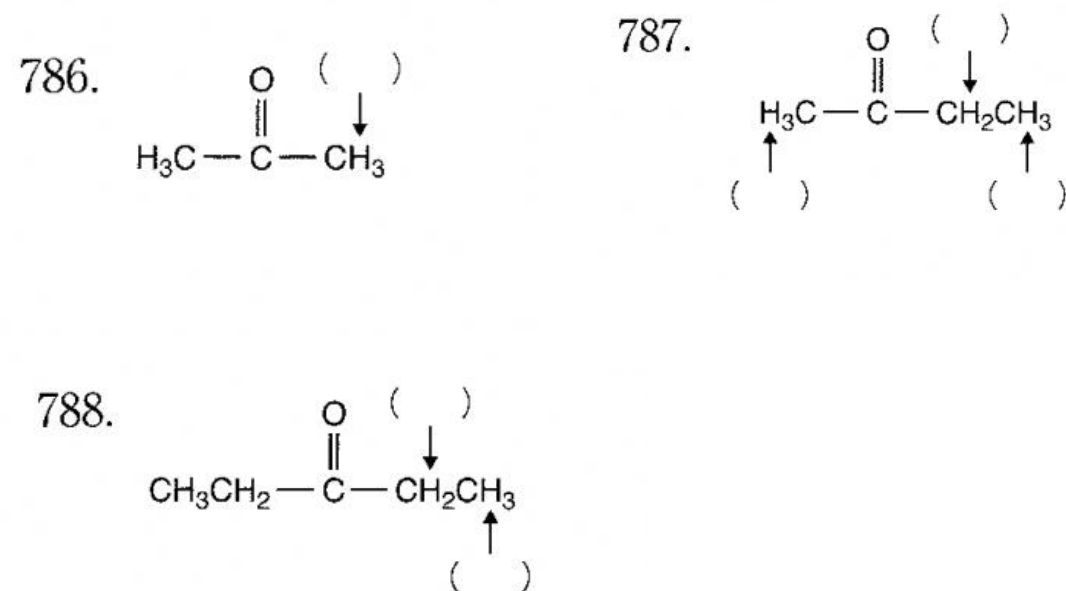
化学シフト (ppm)	面積比	ピークの分裂の数	H の種類
3.728	1	6	H ^b
1.53	1	(分裂なし)	H ^e
1.48	2	5	H ^c
1.184	3	2	H ^a
0.932	3	3	H ^d

化学シフトのピークは水素原子がおかれている環境で決定される。



3.エキスパート課題1

矢印で示した水素原子のピークがいくつに分裂するか



5.エキスパート課題2

2-ブタノールの異性体である有機化合物 A について、次の ^1H NMR の測定結果を示す化合物として最も適当なものを、後の①～⑥のうちから一つ選びその理由を説明せよ。ただし、それぞれの化学シフトと分裂の数および各ピークの面積比は表 3 の通りである。

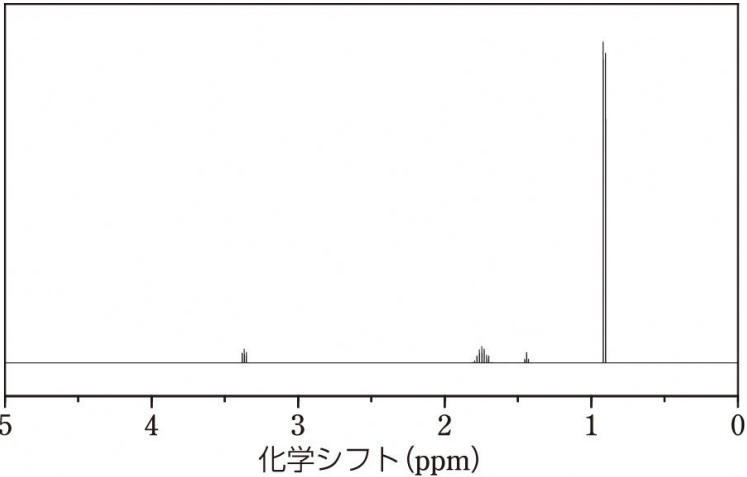


図 3 有機化合物 A の ^1H NMR ピーク

表 3 有機化合物 A の ^1H NMR 測定結果

化学シフト (ppm)	面積比	ピークの分裂の数
3.409	2	2
1.77	1	9
1.459	1	(分裂なし)
0.922	6	2

- ① $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
- ② $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$
- ③ $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$
- ④ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
- ⑤ $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- ⑥ $\text{CH}_3\text{-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

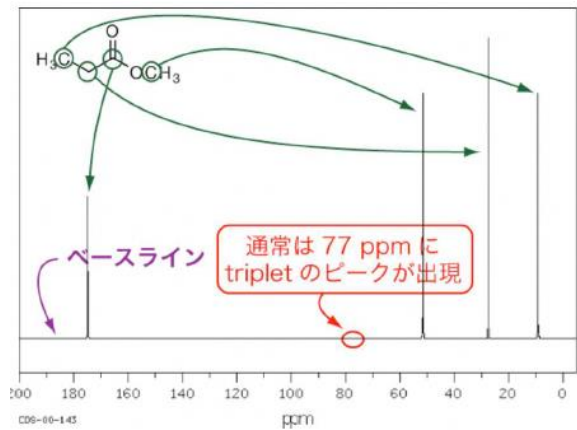
理由 構造式

エキスパート D ¹³C NMR

1. ¹³C NMR とは何か

有機化合物の構造を調べる手法の一つに、核磁気共鳴法(NMR)がある。NMR は、水素原子 ¹H や質量数 13 の炭素原子 ¹³C の原子核が強い磁場中で電磁波を吸収する現象(核磁気共鳴)を利用する。吸収される電磁波の波長は、調べる原子の結合の環境(結合状態)によって異なるため、有機化合物の基本的な構造を調べることができる。炭素原子 ¹³C を対象とした NMR を ¹³C NMR という。¹³C NMR では ¹H NMR の H 原子の結合状態の違いと同様に、C 原子の結合状態の違いがピークに現れる。

2. スペクトルの見方



右側が高磁場、左側が低磁場（化学シフトの値とは逆）。

化学シフトのピーク位置をいかに示す。大まかに以下の位置にピークが現れる。このピークをもとに構造を推定することができる。

表 A-2 ¹³C-NMR 化学シフトの特性値

基	δ, ppm	基	δ, ppm
-CH ₃	0-30		110-170
-CH ₂ -	10-50		155-180
-CH-	25-60		160-185
-C-Br	10-25		190-210
-C-Cl	15-30		190-220
-C-OH	45-75		
-C≡C-	65-90		
-C=C-	80-145		

※オレフィン

- 10-40 ppm アルキル基
- 40-70 ppm 水酸基、アミノ基結合炭素
- 70-90 ppm sp 混成炭素
- 100-130 ppm オレフィン
- 110-150 ppm ベンゼン環
- 150-180 ppm カルボン酸誘導体（エステル、アミド）
- 190-220 ppm ケトン、アルデヒド

3. エクスパート課題1

炭素原子 ¹³C を対象とした NMR を ¹³C NMR という。¹³C NMR では ¹H NMR の H 原子の結合状態の違いと同様に、C 原子の結合状態の違いがピークに現れる。C₄H₁₀O で表される有機化合物 **B** について、¹³C NMR を測定したところ、C 原子の結合状態は 3 種類あることがわかった。有機化合物 **B** として考えられる構造は何種類か。最も適当な数値を、次の①～⑦のうちから一つ選べ。ただし、鏡像異性体は考えないものとする。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7

4. エクスパート課題2

C₄H₁₀O

不飽和度 Du = ()

結合状態が異なる炭素の数 ()

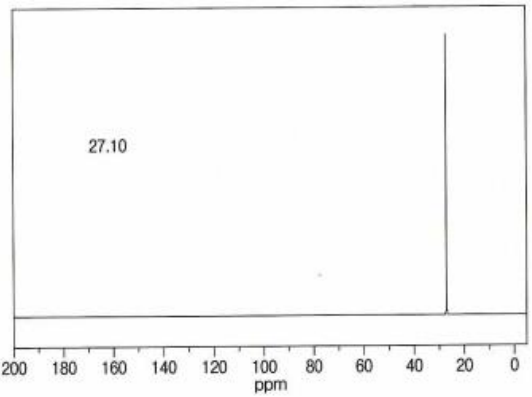
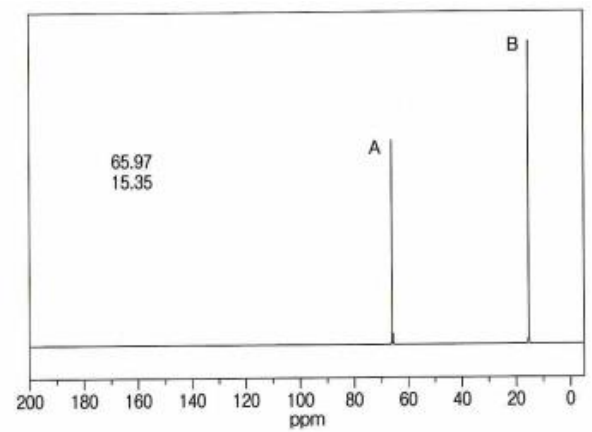
酸素原子に結合している炭素原子は (A・B)

C₆H₁₂

不飽和度 Du = ()

結合状態が異なる炭素の数 ()

多重結合をもつ炭素 ()



この資料をもとに仲間に説明し、本時の課題の問題を解こう。