

## 実験2 有機構造解析

### 2. 1:解説

#### 2. 1. 1:赤外分光法

赤外分光法は、分子振動に基づく赤外光の吸収、反射、発光などをスペクトルとして測定するものである。有機構造解析では、これらの中で赤外吸収スペクトルを利用する 경우가圧倒的に多い。この種の方法論の有用性は、赤外スペクトルにおいては、スペクトル全体のパターン、官能基の特徴的なシグナル(特性吸収)、あるいは詳細なスペクトルの解析によって、分子構造の詳細や分子や官能基のおかれている状態などに関する詳細な情報を、バンドの波数、強度、バンドの形状から得ることができることである。したがって、赤外分光法は物質のキャラクタリゼーションの有力な方法となる。この分析装置には分散型装置とフーリエ変換型装置があり、それぞれの測定原理が異なる。以下に装置について解説する。

#### (装置)

図1に示したのは、分散型装置の一例の概略図である。この図にそって、最も一般的に使用されている吸収スペクトル測定の場合を説明する。

連続的に広い波長範囲の光を含む光源を白色光源というが、測定はまずこのような光源からの光を光源部のミラーにより試料側を透過する光と参照側を通る光に分ける。これら2つの光束は、それぞれ回折格子で各波長に分解され、一定の周期で回転している回転セクターミラーでそれらの光がセクターミラーの回転周期で試料側、参照側の光ビームが交互に検出器に入射するようになっている。

検出器はこのように入射してくる光のエネルギーを電気信号に変換するトランスデューサーである。試料による光の吸収があつて、電位の差が周期的に生じると、検出器からの出力は交流信号として検出される。この交流信号を増幅して、それをドライビングフォースにし、検出器に誘起される試料側および参照側からの光による電位が常に等しくなるように減光櫛を動かす。そしてこの時、この減光櫛の動きと同期させて記録計のペンを動かしてスペクトルを記録させるのである。このような方式をダブルビーム方式と呼ぶ。この種の方法は赤外分光法に限らず、各種測定法に広く使用されており、一般には、“光学的ゼロ位法”と言われる。ダブルビーム方式は、空気中の水分や炭酸ガス、あまり強くない溶媒の吸収などの影響が見かけ上、記録されたスペクトルに現れないようにする方法である。この有用性は、原理的にシングルビーム方式による測定である、フーリエ変換型の装置の場合と比べればよく理解できる。

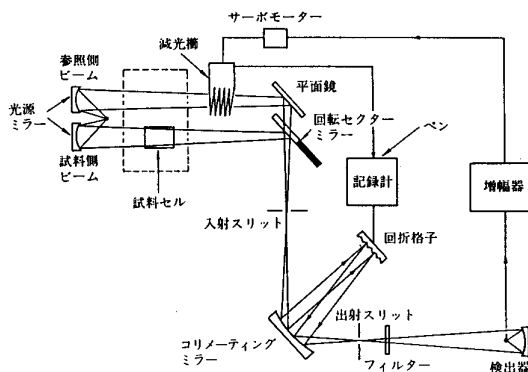


図1 分散型赤外分光計の概略図

図2にフーリエ変換型赤外計(Fourier Transform Infrared Spectrometer: FTIR)の内部の概略図を示す。

FTIRの光学系である干渉計には、マイケルソン干渉計が最も一般的に利用されている。光源からの赤外光は、白色光のまま試料を透過した後、干渉計に入射してビームスプリッターによって二つの光束に分けられる。その一方は、固定鏡により反射され、他方は、移動鏡により反射されてビームスプリッターに戻ってくる。この二つの光は、移動鏡の移動距離により、それぞれの位相が異なるので、ここで干渉という現象が起こる。

図3に、このようにして得られた干渉図形(FTIRの分野では、これをインターフェログラムと呼ぶ)の例を示す。干渉図形は二つの光束の光路長差の関数になるが、この光路長の差をいかに精密に測定するかということが干渉図形の分解能を決定する要因となり、この干渉図形がフーリエ変換により得られる赤外スペクトルの分解能を決定することになる。

図2のFTIR装置で、移動鏡の裏面にモニター用として二つの小干渉計が装着されているのは、上記の要求に応えるためである。二つの干渉計のうち一つは、He-Neレーザーの632.8nmの発振線の干渉図形を得て、これにより移動鏡の移動距離を測定する。二つ目の小干渉計では、白色光の干渉図形を得ることにより光路差がゼロの点を決め、この位置から主干渉計のデータのサンプリングを開始する。

このようにして測定された図3のような干渉図形に以下のようなフーリエ変換を施すと赤外スペクトルが得られる。

$$B(\sigma) = \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\sigma x) dx \quad (1)$$

ここで、 $B(\sigma)$ は求めようとしている赤外スペクトル、 $x$ は移動鏡と固定鏡によって反射される光の光路差、 $I(x)$ は干渉図形を表す関数、 $\sigma$ はスペクトルの振動数である。従って、この式は干渉図形とスペクトルの関係を示すものであり、数学的処理により干渉図形から赤外スペクトルが得られることを示している。換言すれば、分散型の装置で回折格子やプリズム等の分散素子が行っている役割をフーリエ変換という数学的操作が行っていることになる。フーリエ変換赤外分光法の歴史はそれほど新しいものではなく、既に19世紀末にその原理が見出されている。実際にこの方式の装置が実用段階に入ったのはコンピューターが実用されるようになった1949年、フランスの天文学者

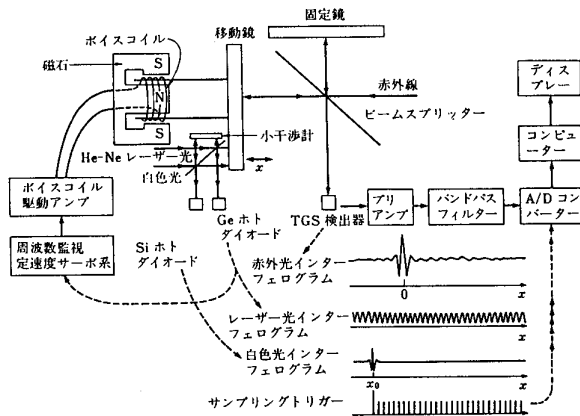


図2 FTIR分光計の概略図

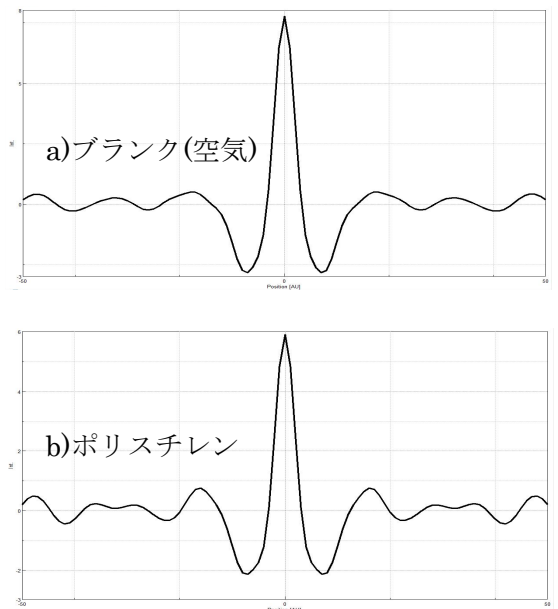


図3 インターフェログラムの例

の Fellgett によるものとされている。当時、FTIR の研究を進めていたのは主に天文学者であり、分子分光学者ではなかった。天文学においては、著しく微弱な宇宙からの光のスペクトルを測定する必要があり、少しでも明るい分光器が必要であったことは容易に推測される。図2のように、FTIR の場合にはどこにもスリットを使用していないため、光の利用効率が波長(周波数)掃引型の分散型装置に比べると著しく高い (Jacquinot Advantage)。また、多波長同時測定であるので (Fellgett Advantage) 測定時間も短く、多数回の測定による積算によって S/N の改善が容易である。一般に、FTIR 法は感度が高いといわれるが、それは弱い吸収を検出する能力が“原理的に”高いということではなく、暗い光を検出する能力が高い、すなわち、“原理的に著しく明るい”分光器であるということなのである。

FTIR を用いて測定する場合に最も注意しなければならないのは、この測定方法が、シングルビーム方式であるということである。このため装置内の水蒸気、炭酸ガス、溶液法の場合には溶媒による吸収等の影響の処理に注意が不可欠になる。図4はポリスチレン試料について、(a) ブランク、(b) そのブランクの影響をそのまま含んだ測定スペクトル、(c) b/a の操作を行った後のスペクトルである。(b) のスペクトルにおいては、試料であるポリスチレンのスペクトル信号のほとんどがブランクに隠されて、検出できなくなっている。

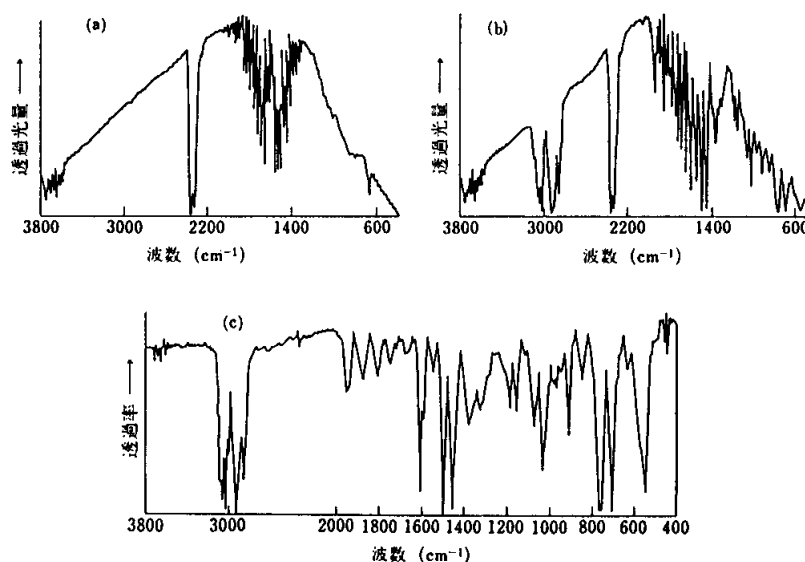


図4 FTIR スペクトルの例

(a) ブランク (b) ポリスチレン (c) b/a のスペクトル

一般に、FTIR による測定の場合、試料のスペクトルを(c)のように、あらかじめ測定してお

いたブランクのスペクトルで割り算をしたり、試料のスペクトルからブランクのスペクトルを差し引いたりして結果を得ているが、実際には、試料とブランクのスペクトルを全く同一の条件下で測定することは容易ではない。また、このようにスペクトル同士の比を求めたり、差し引きすると目的となるスペクトルの微妙な変化を消してしまう危険性がある。さらに、アーティファクト(偽信号)を作り出してしまふ可能性もある。溶液法で測定する場合には、溶質分子の溶媒分子との相互作用を含んでいることにも注意する必要がある。以上、FTIR を使用する場合には、ユーザーは FTIR の便利さのみに目を奪われることなく、これまで述べてきたようなことに十分注意を払う必要がある。

赤外分光法では、スペクトルの横軸変数としては“波数”、すなわち、 $\text{cm}^{-1}$  ( $1/\lambda$ 、 $\lambda = \text{cm}$  単位の波長)を取るが、標準スペクトル集によっては、波長 $\mu$ (ミクロン)あるいは $\mu\text{m}$ (マイクロメートル)単

位で表しているものもあり、そのような場合、スペクトルパターンが波数単位の場合と異なって見えるため注意する必要がある。

#### (赤外吸収分光法における測定法)

ここでは赤外吸収スペクトルの測定法として、本実験で扱う透過法、減衰全反射法について説明する。また、透過法の項では試料の試料調製法について述べる。

##### (1) 透過法

この方法によってスペクトルを得る場合には、試料を何らかの方法で、できるだけ平滑な膜状にする必要がある(塊の状態や粉体状では不可:試料調製法については以下の項で述べる)。透過法は、紫外可視吸収法等と同様に、(2)式で表される Lambert-Beer の法則に基づいている。

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cl \quad (2)$$

ここで、 $I_0$  は光源からの吸収を受けない光の強度、 $I$  は試料によって吸収を受けて、試料層を透過してきた光の強度(透過光強度)、 $\epsilon$  はモル吸光係数、 $l$  は光路長、 $c$  は試料濃度(分子密度)である。

$-\log(I/I_0)$  は吸光度(Absorbance: A)、 $I/I_0$  は透過率(Transmittance: T)と呼ばれ、各振動数において吸光度(A)あるいは分率で表した透過率( $100 \times I/I_0$ : %T)をプロットしたものが赤外透過吸収スペクトルである。

透過法においては、その原理上、試料の均一性及び平滑性が要求され、この条件が満足されていないと、測定が不可能になるか、測定できたにしても、スペクトルに歪みが出ることになる。また、光路長にばらつきがあれば吸光度に直接影響し、スペクトルに歪みが生じる。これは、透過吸収法が上記の Lambert-Beer の法則に基づいているためである。

透過法で測定する場合には測定試料の試料調製法が得られるスペクトルの S/N 比を左右するため、以下に述べるような様々なサンプリング法が知られている。

##### i) 薄膜法

この方法は主に高分子試料の測定に使われる方法である。すなわち、高分子試料の薄膜を作り、そのまま赤外光の透過の度合いを各振動数について測定して、スペクトルを得るものである。

##### ii) KBr 錠剤法

この方法は、固体試料の赤外スペクトルの測定に最も一般的に使用されるものである。試料 0.5mg 程度、KBr 粉末 100~150mg を十分に混合・粉碎し、これを錠剤に成型して測定するものである。この方法においては、錠剤を成型するステップが重要であり、従来、粉末試料に数 mmHg の減圧下で、油圧機により 150~200kg/cm<sup>2</sup> の高圧をかけ、数分間その状態にして、なるべく透明な錠剤に成型していた。しかしながら、FTIR が普及した今日、錠剤の透明性はそれ程問題にならなくなり、減圧にすることなく、簡単なハンドプレスタイプの成型器で測定に供する試料ペレットが調製できるようになっている。KBr は赤外領域において高い透明性を有し、容易にペレットを調製

できる。この方法は、汎用性があり、固体試料の測定法としては非常に優れている。

### iii) ヌジョール法(ペースト法、サンドイッチ法)

この方法は、やはり固体試料に適用されるものである。試料を粉砕して粉末にし、これをヌジョールと呼ばれる流動パラフィンと混合してペースト状にし、それを赤外線に対して透明な光学材料の板にはさんで薄膜状にして吸収スペクトルを測定する。この方法で注意しなければならない点は、ヌジョール自身が C-H 結合を持つため、それに基づく吸収を示し、サンプルによっては試料のスペクトル信号を妨害する点がある点である。

### iv) 液膜法

これは、揮発性の低い液体試料を NaCl や KBr のような赤外光に対して透明な光学材料の板(窓材という)の上に2、3滴たらし、もう一枚の同様の板をかぶせる。これを、ホルダーに装着して測定する方法である。この測定法は極めて簡単であり、しかも、全測定領域にわたって媒体の信号による妨害なしに、試料のスペクトル信号のみを測定できるという特徴をもっている。

### v) 溶液法

この方法では、一定量の試料を適当な溶媒に溶かし、光路長一定の固定セルに注入して測定する。この方法は定量的取り扱いをする場合に最も適したものである。これは、液体試料のみならず、溶媒に溶解すれば固体試料にも適用できる。赤外分光法で最もよく使用される溶媒は四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム等である。

## (2) 減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection: ATR 法)

ここでは反射法の一つである減衰全反射法(ATR 法)について説明する。

図5は ATR 法の概念図を示したものである。この中で、(a)は1回反射法、(b)は多重反射法と呼ばれるものである。

ATR 法は、屈折率の高い光学材料で作製したプリズムを通して試料面からの全反射光を分光測光する方法である。この方法は、プリズム-試料界面においてわずかに試料側にしみだす光(エバネッセント波)の試料による吸収を検出する方法であり、多重反射法では反射回数を増やすことにより高感度な測定が可能となる。全反射プリズムには、通常、屈折率の高い KRS-5(TlBr と TlI の混晶: $n \approx 2.4$ )や Ge 結晶( $n \approx 4.0$ )等が使用される。このため、スペクトル情報を内在した反射光は、光の反射欠損が大きいことによって、全体として強度が著しく弱い。しかしながら、FT-IR を用いた場合には、その“暗い光の

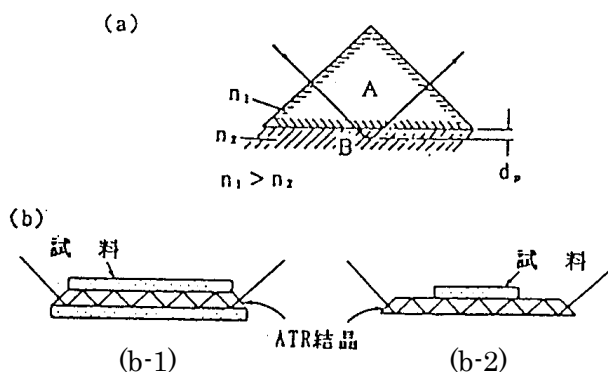


図5 三角型(a)及び台形型(b)プリズムに試料を密着させたところ

(a) 1回反射法

(b) 多重反射法

(b-1) 両側全面に試料を密着

(b-2) 片側一部分に試料を密着

測定に強い”という特性をいかすことができるため、従来の分散型分光器を用いた ATR 法よりも、適用性が高らかに高い。したがって、FTIR の使用により、ATR 法は測定操作が簡単になっただけでなく、その適用範囲も著しく拡張されている。

ATR法において高屈折率媒体を使用する理由は次の通りである。通常の反射スペクトルの測定においては、空気—試料界面で生じる反射光を取り扱う。一般の有機化合物の場合、屈折率  $n$  は 1.5 程度、吸収指数は 0.2 以下であり、このような条件下では、反射スペクトルはその強度の変化は乏しく、コントラストのはっきりしないものとなり、有用な情報を得るのは困難である。これに対して、ATR 法では、反射面は試料とそれより屈折率の大きい媒体(プリズム、あるいは、ATR 結晶と呼ばれるもの)を用いているため、入射角が臨界角より大きい条件下では、媒体—試料界面において全反射が起きる。この場合、試料の吸収の無い領域では入射光はその強度が変化することなく全反射するが、吸収のある領域では、このような意味での全反射はしない。すなわち、この場合、試料の吸収の強さに対応して光の強度が低下する。この現象を、全反射光の減衰 (Attenuation) と呼ぶ。したがって入射角を適当に設定すれば、反射光のエネルギースペクトル測定によって吸収スペクトルに類似した反射スペクトルが得られる。ATR 法はこの現象を利用したものである。幾何光学からくるイメージでは、光は界面で全反射することになるが、実際の光は界面からある深さだけ試料内部に入り込んでから反射すると考えた方が真実に近い。この“もぐりこみ”深さ  $dp$  は、その深さの所で入射光の強度が  $1/e$  になる距離と定義され、試料に吸収のない場合には以下のようになる。

$$dp = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}} \quad (3)$$

$\theta$  は入射角、 $n_{21}$  は  $n_2/n_1$ 、すなわち、試料の屈折率  $n_2$  の、ATR 結晶の屈折率  $n_1$  に対する比、 $\lambda_1$  は  $\lambda/n_1$ 、すなわち、ATR 結晶中における光の波長である。

既に述べた通り、ATR 結晶の屈折率は通常の有機化合物の屈折率より著しく大きい。よって、かなり小さな入射角から全反射が起こり、全反射吸収スペクトルが得られることになる。通常、 $dp$  は  $\mu\text{m}$  のオーダーの深さと評価されるので、ATR 法では、この程度の深さのところまでの表面を観察していることになる。ATR 法においては、小さな入射角から全反射スペクトルが得られ、ここで、吸収スペクトルに最もよく似た反射スペクトルを与える入射角を「最適入射角」と呼んでいる。

ATR 法に関してもう一つ注意しておくべきことは、(3) 式からもわかるように、 $dp$  が測定波長  $\lambda_1$  に正比例しているため、短い波長、したがって、高波数側になるほどスペクトル信号は相対的にその強度が小さくなるということである。このため、ATR スペクトルは吸収スペクトルと比較して、スペクトル全体のパターンが異なっている。この事実は、ATR スペクトルを用いて物質の同定を行う場合に考慮しておかねばならない。

FTIR-ATR 法は、理学、工学、薬学、医学等種々の分野でその有用性が認められる測定法である。しかしながら、そのスペクトルに含まれる化学情報は透過法で得られたスペクトルと同一ではない。したがって、その原理について十分心得ておくことがその正しい応用のために必要である。

## 2. 1. 2:核磁気共鳴分光法

磁気モーメント $\mu$ を持つ原子核を外部磁場(z 軸、強さ  $H_0$ )の中に置き、外部磁場に垂直に振動磁場(x 軸、強さ  $H_1$ )をこの原子核に照射する(図6)。

振動磁場の周波数 $\nu$ が(4)式を満たすとき電磁エネルギーの吸収がおり、核スピンの高エネルギー準位に遷移する。

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H_0}{2\pi} \quad (4)$$

ただし $\nu$ :ラーモア歳差運動の周波数

$\gamma$ :磁気回転比(磁気的に活性な核それぞれに固有の値)

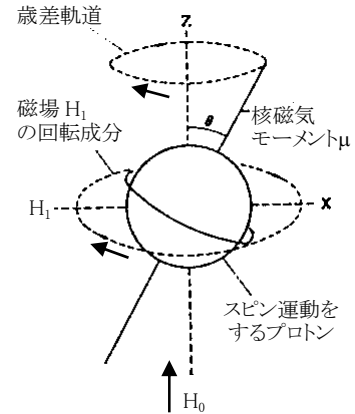


図6 歳差運動

この現象を核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)とい

う。振動磁場の周波数に対してこの吸収を測定したものが NMR スペクトルである。NMR 現象を示す核は、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、等で、このような核は角運動量(核スピン) $I$ が  $I \neq 0$  である [ $I$ は整数または半整数( $1/2$ 、 $1$ 、 $3/2$ 、 $2$ 、 $\dots$ )]。一方、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、等は核スピンを持たず、NMR 現象を示さない核である。

NMR 核は磁気モーメントを持った核である。従って自らが小さな磁場を形成しているが、これが外部磁場の中に入ると外部磁場と自らの磁場とが相互作用する事によって、核スピンがある決められた配向をとるようになる。この配向は量子化されており、その配向の数は前記  $I$  の値によって決められる。即ち  $(2I+1)$  個の間隔のスピン状態に配向する。なお  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  共に  $I=1/2$  である。

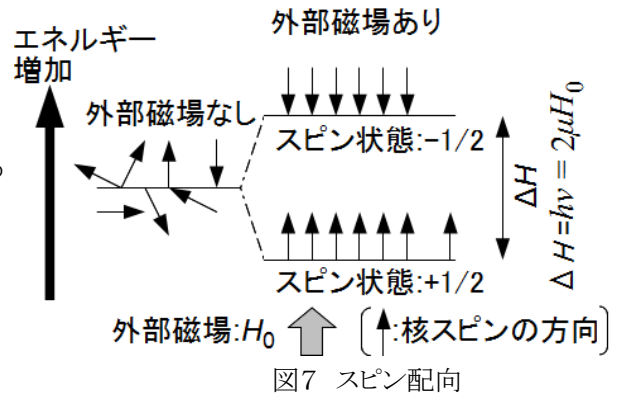


図7 スピン配向

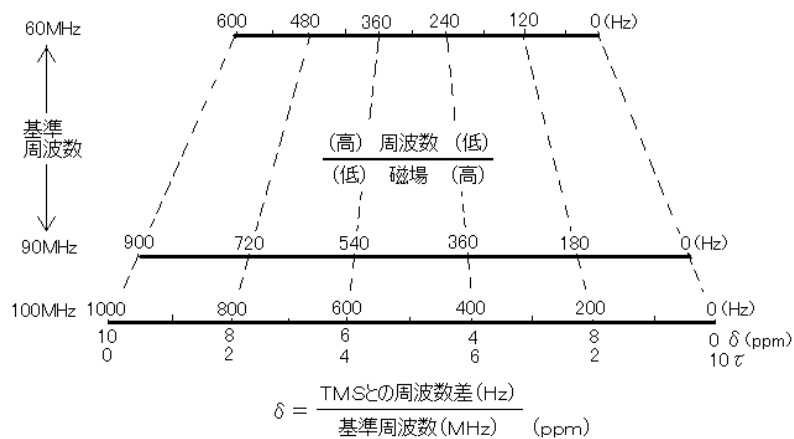


図8 基準周波数と $\delta$ 値のひろがり

高エネルギー状態  $E_\beta$ と低エネルギー状態  $E_\alpha$ に存在する核の数を  $N_\beta$ 、 $N_\alpha$ とし、スピン状態間の核の数の比は Boltzmann 分布を仮定するとその比は  $N_\beta/N_\alpha = \exp(-\Delta H/kT)$  で表わされる。ただし

$k$ : Boltzmann 定数、 $T$ : 絶対温度、である。 $I=1/2$  の場合、 $\Delta H = \mu H_0 / I = 2 \mu H_0$  となり、 $N_h / N_i$  は、 $N_h / N_i = \exp(-2 \mu H_0 / kT) = 1 - (2 \mu H_0 / kT)$  となる。14KG の磁場におけるプロトン (60MHz) では  $2 \mu H_0 / kT$  は約  $10^{-5}$  となり、低エネルギー状態に余分に存在する核の数の割合は非常に少ない (図7)。この核の励起の効果だけが磁気共鳴による電磁波の吸収として観測される。

(化学シフト)

共鳴周波数  $\nu$  が、 $\gamma$  と  $H_0$  のみにより決まるとすると、化合物の種類、分子中の  $^1H$  の種類に関係なく信号は1ヶ所に出るだけである。しかし実際には  $^1H$  は裸の原子として存在しているのではなく、他の原子と結合しており、結合電子により外部磁場から遮られ、以下の式を満たす条件で共鳴吸収することになる。

$$\nu_0 = \frac{\gamma \cdot H_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \quad (\sigma: \text{遮へい定数}) \quad (5)$$

$\sigma$  はプロトンが置かれている環境によって、それぞれ異なる値であり、これにより化学シフトが生じ、有機化合物の構造を解析する際の有用な情報を提供する。小磁場の方向が主磁場と反対 (図9) で主磁場の影響を遮へいしている時 (反磁性効果)、共鳴吸収は高磁場側に現れる。

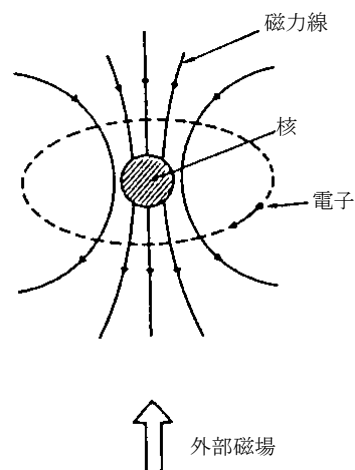


図9 原子の反磁性遮蔽

(スピンスピン結合)

これまではプロトンの共鳴位置について問題にした。しかしこれらのシグナルは必ずしも常に一重線として現れるわけではなく、二重線、三重線など多重線に分裂することがある。この効果は同じ炭素、あるいは隣接する炭素に結合した非等価なプロトンが、スピンスピンカップリングにより生じたものである。分裂の間隔はスピン結合定数 (Coupling Constant:  $J$  (サイクル/秒: Hz)) で表され、 $J$  は外部磁場に影響されないが、分子構造上の影響を受け、また注目している2つのプロトンの間をつないでいる結合の数が増大すれば減少する。

以下エチルベンゼン (図10) について考察する。ここで  $C_2H_5$ -に関係した結合軸はすべて自由回転している。スペクトルでは 1.2ppm、2.6ppm に三重線、四重線があり、これらは前者が  $CH_3$ -プロトン、後者が  $-CH_2$ -プロトンである。

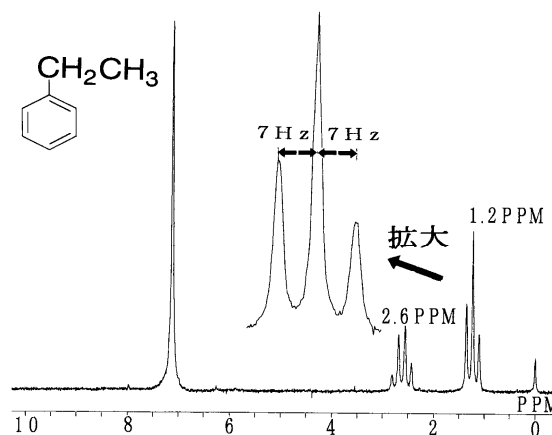


図-10 エチルベンゼンのスペクトル

( $-CH_2-$ の  $CH_3$ -プロトンへの影響)

飽和炭化水素の  $CH_3$ -プロトンは化学シフト



が約 1ppm である。これに-CH<sub>2</sub>-が隣接するとき、-CH<sub>2</sub>-の2個のプロトンを H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub> とする。ただし H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub> は等価である。プロトンの場合、スピン量子数は 1/2 で H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub> の組合せは図11に示す通りで、H<sub>a</sub>、H<sub>b</sub> は等価である為(2) (3)は区別できない。

右のような-CH<sub>2</sub>-プロトンの3通りのスピンの組合せが、CH<sub>3</sub>-の外部磁場によるケミカルシフトにほんの僅かな影響を与え、図10に見られるような3本に分裂した CH<sub>3</sub>-のパターンとなる。中心が高いのは(2)と(3)が重なっているためである。

	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	
(1)	↑	↑	1
(2)	↑	↓	} 2
(3)	↓	↑	
(4)	↓	↓	1

図11 メチレンの影響

(CH<sub>3</sub>-の-CH<sub>2</sub>-プロトンへの影響)

-CH<sub>2</sub>-プロトンでは隣接する CH<sub>3</sub>-の3個のプロトン H<sub>a</sub>、H<sub>a</sub>'、H<sub>a</sub>"が4通りのスピンの組合せを生じ、この影響を受けて-CH<sub>2</sub>-が4本に分裂する。

一般に注目しているプロトンが n 個の等価なプロトンとカップリングしている場合、以下の式のように s 本に分裂する。

$$s=2n+1 \quad (6)$$

ただしカップリングしている核が I=1/2 のスピンを持っている時のみにあてはまる式であるが、上記エチル基のメチレンプロトンは n=3 の隣接プロトンとのカップリングで4本のピークとして共鳴する。

多重線の強度は一般的に(a+b)<sup>n</sup> の二項展開の係数に対応している(パスカルの三角形)。これらの規則はカップリングしているプロトン間の化学シフト差がスピン結合定数よりもはるかに大きい時のみにあてはまる。化学シフト差が小さくなると、スペクトルは複雑になり簡単な推測では当てまらなくなる。

(装置)

装置は磁石と高周波系から構成されている。図12に磁場掃引型装置の概念図を示す。

(1) CW(Continuous Wave)法

磁石(A)を用いて均一で強い磁場を作り、コイル(B)で磁場を小さい範囲で掃引する。この中心に振動磁場発生部からのオシレータコイル(C)をX軸上に、共鳴現象を捕捉する検知コイル(D)をY軸上におき、その中心に試料管(E)をおく。磁場の照射を均一にするために試料管を回転しながら、共鳴による高周波エネルギーの吸収を検知コイルで検出、増幅、記録する。

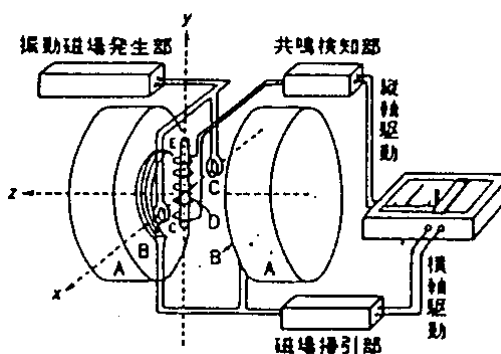


図12 <sup>1</sup>H NMR 装置概念図  
(磁場掃引方式)

## (2) FT (Fourier Transform) 法

NMR 現象の測定という点では、CW 法、FT 法に原理的な差は無く、装置も基本的には同等であるが、振動磁場を与える高周波をパルスの形で照射するのが FT 法の特徴である。図 13 に FT-NMR の進行の時間割を示す。強い高周波磁場をパルスの形で印加すると自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) 信号が観測され、これをフーリエ変換すれば図 14 に示す様に CW 法によって得られるものと同一のスペクトルが得られる。なおパルスを繰り返し照射してデータを取り込むことによって積算を行うことが出来る。その結果 S/N 比のよいスペクトルを短時間で得ることができる。

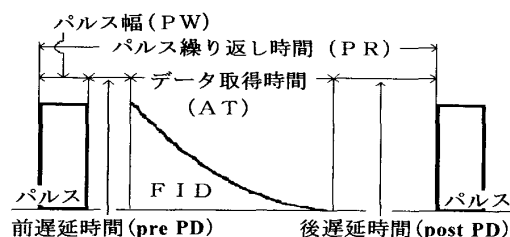


図 13 FT-NMR の時間割

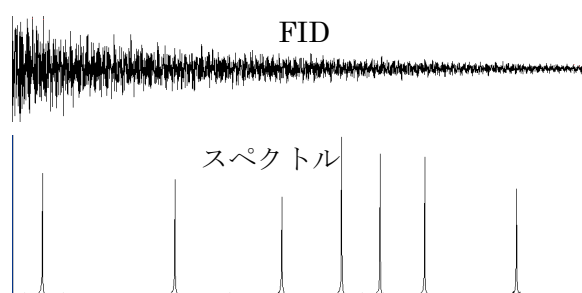


図 14 FID 信号とそのフーリエスペクトル

### 2. 1. 3 質量分析法 (MS)

MS は分子量を求める方法である。IR、NMR と併用して分子構造解析 (主として有機化合物) に威力を発揮する。歴史的には 20 世紀初頭、原子量の精密測定に開発され、元素の同位体がこの方法で明らかにされた。m/z に対して、その量を棒グラフで表現する。分子量 252 のベンズ (a) ピレンとベンズ (e) ピレンで得られる質量スペクトルを

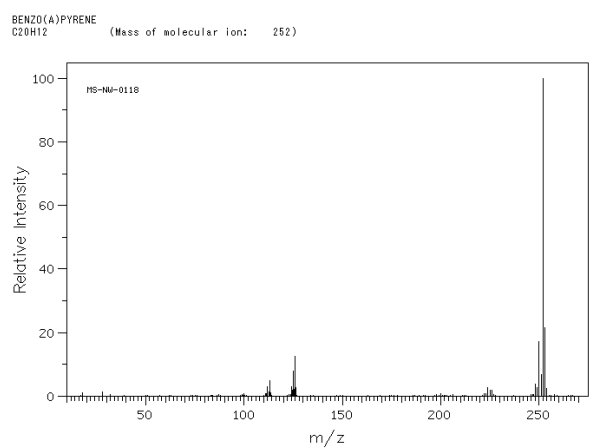
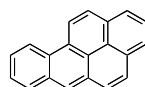


図 15 ベンズ (a) ピレン



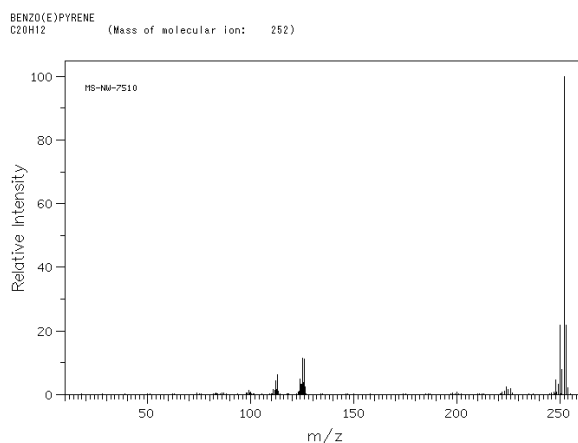


図 16 ベンズ (e) ピレン

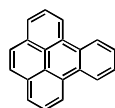


図 15、16 にあげる。MS 自体は混合物に対しては弱いですが、クロマトグラフィーと結合することにより GC-MS や LC-MS など分析手段として極めて有力な手法となった。

分子をイオン化し、電場または磁場中で（あるいはその両方存在下）で  $m/z$  によって分離する。

装置の流れは次のようになる。主要部は高真空になっている。

試料導入部 → イオン化部 → イオン ( $m/z$ ) 分離 → イオン検出 → 記録

イオン化法には電子イオン化 (EI) が主であるが、他に化学イオン化 (CI)、フィールドイオン化 (FI)、フィールドデソープション (FD)、二次イオン衝撃 (SI)、高速原子衝撃 (FAB) などがある。

**電子イオン化 (electron ionization)** 70eV の電子衝撃で分子をイオン化する。まず、分子イオン (molecular ion、正イオン)  $M^+$  または  $M^{\cdot+}$  ができる。過剰エネルギーを持っているので、開裂してゆくフラグメントイオン (中性の開裂片もできる) ができ、再配列 (rearrangement) も起こる。最も大きなピークをベースピーク (基準ピーク、base peak、これを 100% としてあらわす) という。ベースピークは必ずしも分子イオンではない。分子イオンピークが大きなもの、小さなもの、出ないものなど様々で、分子型による。まず分子イオンができる時、最もとれやすい電子がはがれてゆく。図 15、16 は EI 法で測定されたもので、分子イオンが主としてできるタイプの化合物である。できたイオンの電荷は普通、局在していると考えられ、開裂機構もそれに従って考えられ、分子に固有である。分析の目的としては分子量が分かれば充分であるが、 $M^+$  がでないものあるいは小さなものの判定は難しい。そのためには開裂のプロセスを知っていることは有用である。イオン化、フラグメント、リアレンジメントなどのプロセスは殆どイオン化室内で起こる。

M<sup>+</sup>の相対的強度は（その安定度によるのだが） 芳香族 > 共役オレフィン > 脂環式化合物 > 硫化物 > 直鎖炭化水素 > メルカプタン > ケトン > アミン > エステル > エーテル > カルボン酸 > 分枝炭化水素 > アルコールの順になる。

**同位体** 多くの元素は安定同位体を持つ。質量分析法は先にも述べたように、同位体の存在を正確に決めた方法であり、すべての元素の分析に使われるわけだが、ここでは有機化合物を対象に限定しているので、関連のある元素の同位体を表1にあげる。これらの同位体を区別して測定できるので質量スペクトルには存在数の大きな同位体の寄与によるピークの他に、存在数の小さな同位体によるピークが付随する。

C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>n</sub> とすると 同位元素を含まない分子イオンの強度を P<sub>M</sub>、同位元素を含むものの強度を P<sub>M+1</sub>、 P<sub>M+2</sub> とすると

$P_{M+1}/P_M = 1.1x + 0.36z$  (%) （炭素が 10 個なら 11%の強度）、

$P_{M+2}/P_M = (1.1x)^2/200 + 0.20n$  (%)

ベンズピレンはC<sub>20</sub>H<sub>12</sub> (M=252) だから

x = 20 で 22%のM=253 ピークが見えることになる (図 15、16 参照)。

S、C l、B r を含む分子では同位元素による

特徴的なパターンを示す (C l、B r を 2 個含む場合を図 23、24 にあげる)。M+2 がでるのは S が含まれる可能性が大きい。M+2 が大きい場合は Cl や Br を含む。

**窒素ルール** 窒素を含まず炭素、水素、酸素だけからなる分子の分子量は偶数になる。窒素が含まれる場合、奇数個の窒素なら分子量は奇数となる。(ハロゲンを含む場合は水素として、硫黄の場合は酸素として、リンの場合は窒素として扱くと上のことがあてはまる。) 偶数分子量のフラグメントの m/z ピークは必ず奇数であり、偶数の m/z ピークは水素の転位をとまなうリアレンジメントイオンによるものである。

生成したイオンは加速部に達する前、平均して 10<sup>-6</sup>秒、イオン化室に滞在する。その後、分離部を通過して検出部に至る時間は 10<sup>-5</sup>秒くらいである。これ以上の寿命を持つイオンは分子イオンとして検出されるが、10<sup>-6</sup>秒より寿命が短いとイオン化部でより安定なイオン (フラグメントイオン、後段で加速されうる) に開裂してゆく (中性フラグメントは加速されない)。イオン化部から検出部にゆく間に反応するメタステーブル (準安定な) なプロセスもある。即ち 10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>秒の寿命をもつイオン、メタステーブルイオンの場合である。スペクトル上、普通は容易に識別できる。整数質量数でない幅広いピークとし

表 1 有機化合物にあらわれる元素の同位体と自然存在比

同位元素	原子量	自然存在比(%)
<sup>1</sup> H	1.007825	99.985
<sup>2</sup> H	2.014102	0.015
<sup>12</sup> C	12.000000	98.9
<sup>13</sup> C	13.003354	1.1
<sup>14</sup> N	14.003074	99.64
<sup>15</sup> N	15.000108	0.36
<sup>16</sup> O	15.994915	99.8
<sup>17</sup> O	16.999133	0.04
<sup>18</sup> O	17.99916	0.2
<sup>19</sup> F	18.998405	100
<sup>28</sup> Si	27.976927	92.2
<sup>29</sup> Si	28.976491	4.7
<sup>30</sup> Si	29.973761	3.1
<sup>31</sup> P	30.973763	100
<sup>32</sup> S	31.972074	95.0
<sup>33</sup> S	32.971461	0.76
<sup>34</sup> S	33.967865	4.2
<sup>35</sup> Cl	36.968855	75.8
<sup>37</sup> Cl	36.965896	24.2
<sup>79</sup> Br	78.928348	50.5
<sup>81</sup> Br	80.916344	49.5
<sup>127</sup> I	126.90435	100

て見えるため、次式で示される。

$$m^x = m_2^2 / m_1$$

$m^x$  ; メタステーブルイオンの質量数、 $m_1$  ; 前駆イオン、 $m_2$  ; 生成イオン

分析化学的には先ずM<sup>+</sup>を決めることが重要

手がかりは①窒素ルール、②質量数の差が有機化学的常識に照らして不都合なもの (M-4) ~ (M-13)、(M-20) ~ (M-25)、のようなフラグメントは現れないこと、③イオン化電圧を変える。イオン化電圧を下げるほど、フラグメントの確率が下がるのでM<sup>+</sup>が大きくなる。分子型によるスペクトルの特徴：  
炭化水素 飽和炭化水素では一般にM<sup>+</sup>は確認できる。

m/z 43, 57などがベースピークになる。  
CH<sub>2</sub>を単位とする14マス毎の規則的フラグメントが見える。不飽和炭化水素ではM<sup>+</sup>の他にm/z 41, 55, 69。

環式オレフィンでは明らかにM<sup>+</sup>が見られる。

芳香族ではM<sup>+</sup>は強くあらわれる。他にm/z 77, 78, 79。

アルコール M<sup>+</sup>は極めて弱い。見えないことも多い。(M-18) [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>が見える。

典型的な中性種フェノール M<sup>+</sup>は強い (ベースピークになることが多い)。

M-1 も大きい。

エーテル 脂肪族エーテルのM<sup>+</sup>は一般に弱い。酸素の存在は

m/z 31 [OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 45 [OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>などのピークから推定できる。

芳香族エーテルではM<sup>+</sup>は明らか。

(ベースピークになることもある)。

m/z 65 [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>がでることがある。

脂肪族メルカプタン M<sup>+</sup>はかなり強い (アルコールとの大きな違い)。従ってSの同位体による[M+2]<sup>+</sup>も明らか。1級では (M-34) [M-H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 2級では (M-33) [M-HS]<sup>+</sup>が見られる。

表2 分子イオンから脱離する

質量	失われた単位	可能性のある化合物、官能基
M-14	CH <sub>2</sub>	同族体
M-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>
M-16	O	ArNO <sub>2</sub> , -SO-
M-16	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub> CO-
M-18	H <sub>2</sub> O	ROH, RCOH, RCOR
M-27	HCN	ArCN
M-28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ar-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , RCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , RCO-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
M-29	CHO	HOC-
M-29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	RCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , Ar-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
M-30	NO	ArNO <sub>2</sub> , -NO-
M-31	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
M-41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
M-42	CH <sub>2</sub> CO	ArCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , ArNHCOCH <sub>3</sub> , -COCH <sub>3</sub>
M-43	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
M-43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>
M-45	CO <sub>2</sub> H	HO <sub>2</sub> C-
M-45	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
M-46	NO <sub>2</sub>	ArNO <sub>2</sub>
M-57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>-</sup>

表3 フラグメントイオンの例

質量数	構造式	発生源となりうる官能基
30	CH <sub>2</sub> =N <sup>+</sup> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
31	CH <sub>2</sub> =O <sup>+</sup> H	HOCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>-</sup>
71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup>
73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sup>-</sup>
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
105	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
105	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sup>-</sup>

脂肪族スルフィド  $M^+$ は強い ( $M+2$  も見られる)。メルカプタンとの違いは ( $M-34$ ) があられない。

アルデヒド 脂肪族  $M^+$ は弱いが見える。 ( $M-1$ ) が特徴的、他に ( $M-18$ )  $[M-H_2O]^+$ 、 ( $M-28$ )  $[M-CO]^+$ 、 ( $M-44$ )  $[M-(CH_2=CHOH)]^+$ が見られる。

芳香族アルデヒドは強い  $M^+$ とともに  $[M-H]^+$ が極めて大きいことが特徴。

ケトン  $M^+$ は明確。カルボニルの隣が切れたフラグメントが大きい。

脂肪酸エステル  $M^+$ はわかる。Hの転位ピークがでる。

EI法では多数のフラグメントピークやリアレンジメントピークが出る場合が多く、分子ピークが見えにくいことも多い。

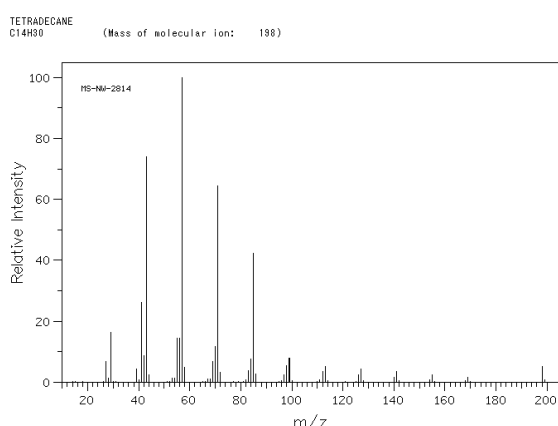


図 17 n-テトラデカン  $CH_3(CH_2)_{12}CH_3$  ( $M=198$ )

図 17 に EI によって得られたテトラデカンのスペクトルをあげる。小さいが分子イオンが見えること、14 マス単位の規則的なフラグメントピークが現れるのが特徴的である。

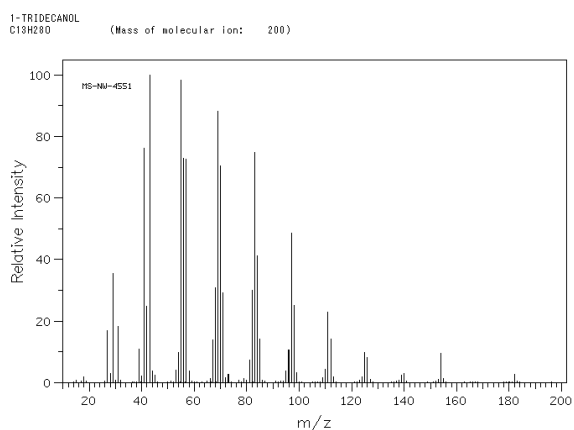


図 18 1-トリデカノール  $CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$  ( $M=200$ )

図 18 に  $M^+$ が見えにくい例としてトリデカノールをあげる。同じ OH 基を有しても芳香族では  $M^+$ は大きくなる (図 19)。

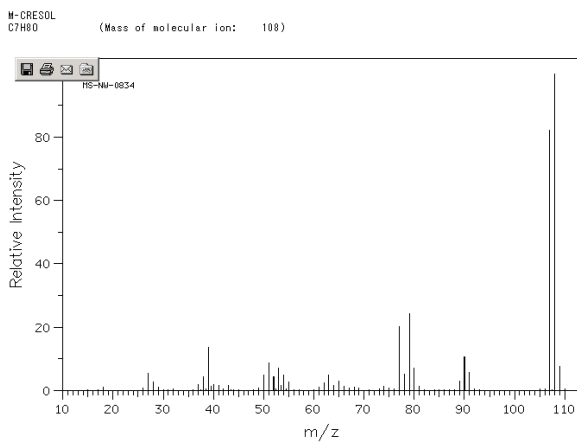


図 19 m-クレゾール

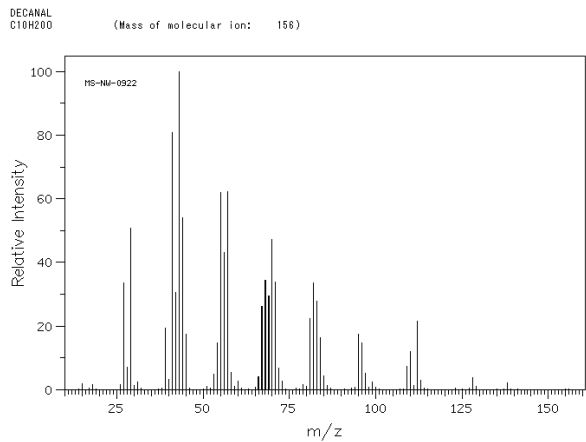
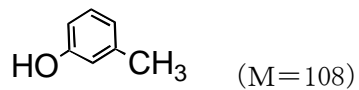


図 20 デカナル

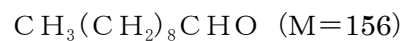


図 20 にM<sup>+</sup>は小さいが見える場合として脂肪酸アルデヒドを示す。図 21 は芳香族アルデヒドの場合でM<sup>+</sup>は大きく、ベースピークでもある。

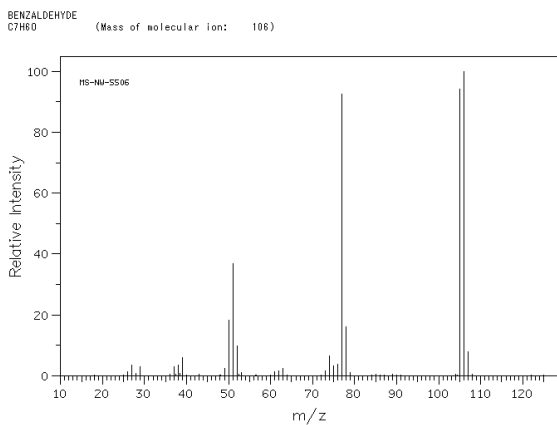


図 21 ベンズアルデヒド

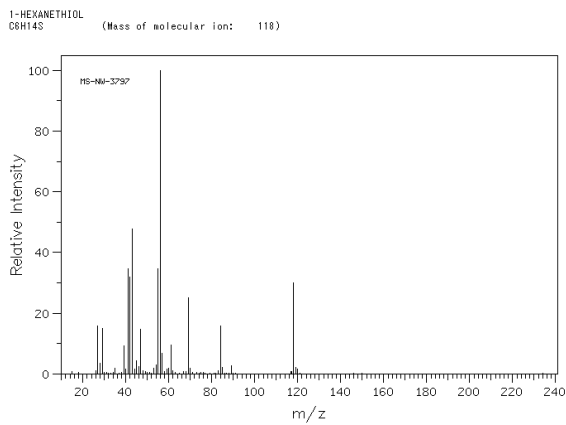
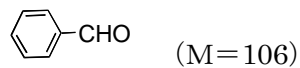


図 22 n-ヘキシルメルカプタン

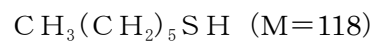


図 22 は P+1, P+2 の見える S を含むメルカプタンである。S を O に変えると M<sup>+</sup> は殆ど見えないが、S の場合は大きい。

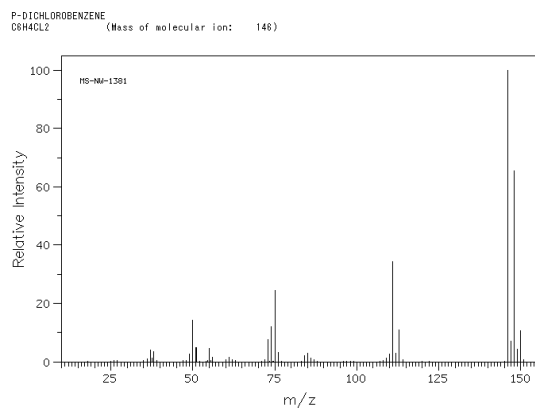


図 23 p-ジクロロベンゼン (M=146)

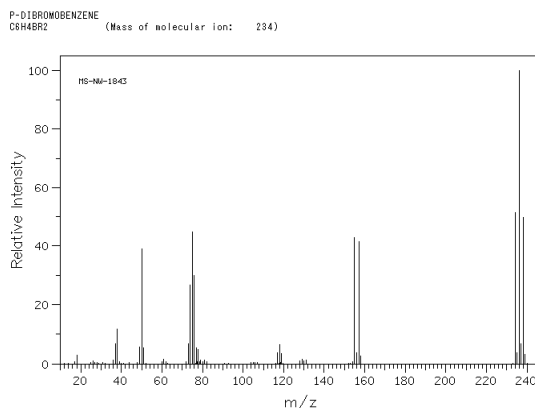
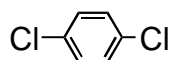


図 24 p-ジブロモベンゼン (M=234)

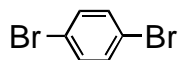
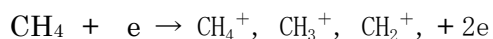


図 23 は p-ジクロロベンゼンの EI-MS であり M=146 のベースピークは 2 個の塩素原子が同位体  $^{35}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}$  によるものである。M=148 のピークは塩素原子の 1 個だけが  $^{35}\text{Cl}$  で、もう 1 個が  $^{37}\text{Cl}$  によるものである。M=150 のピークは 2 個とも  $^{37}\text{Cl}$  によるものである。塩素 2 個含む分子はすべてこのパターンを示す。図 24 は p-ジブロモベンゼン (M=234) の EI-MS である。79 と 81 の同位体がほぼ同じ割合なので (表 1 参照)、79 と 81 を 1 個ずつ含む M=236 がベースピークになる。M=234、238 の同位体の割合は図 23 の塩素の場合と同じである。臭素 2 個を含む分子に特徴的パターンである。

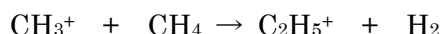
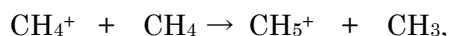


E I 以外のイオン化法を以下に略述する。

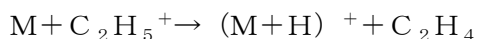
化学イオン化法 (CI) ではメタンなどの反応ガスを多量に共存させ (0. 1~1torr 程度)、EI により先ず、反応ガスの+イオンを作る。これが試料目的分子 (M) と衝突し、イオン-分子反応を起こしてMをイオン化する。



これらの1次イオンが大量のメタン分子と反応する。



ここで生じた  $\text{CH}_5^+$  や  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  などの2次イオンがMと反応する。



できた付加イオンは EI でできる  $\text{M}^+$  と異なり、偶数電子を持つ安定なイオンで、結合の開裂が起こりにくい。その結果 CI では比較的、フラグメントピークの少ない単純なスペクトルがえられる。

この方法では (目的分子+1) <sup>+</sup> のイオンができ、それが大きいので分子量の決定はより容易である。

FI と FD FI では鋭く尖った金属の針を陽極として高電圧をかけておき、気化した試料分子Mを導入すると、M は金属先端部で電子をとられ、イオン化する。EI に比べて、過剰エネルギーが少なく、フラグメントは少ない。

FD ではひげ結晶を多数、針先に成長させた電極に試料溶液を塗布しておき溶媒除去後、正電圧をかけ、電流を流して加熱しイオン化する。難揮発性物質に有効である。

SI-MS と FAB-MS 前者は加速したアルゴンイオンを固体表面に照射し、イオン化する方法である。後者は高速のアルゴン原子で固体試料を衝撃してイオン化する方法である。これらは FD と同様、難揮発性物質のイオン化に有効である。

参考文献

[標準スペクトル集]

- 1) C.J.Pouchert: "The Aldrich Library of IR Spectra"  
Aldrich Chemical Company, Inc. (17,200 スペクトル)
- 2) C.J.Pouchert: "The Aldrich Library of NMR Spectra"  
Aldrich Chemical Company, Inc. (8,500 スペクトル)
- 3) 日本赤外データ委員会: "IR-DC カード" 南江堂 (19,200 スペクトル)
- 4) 機器分析の手引き ーデータ集ー. 化学同人

[図書]

- 1) 水島三一郎 他、 赤外線吸収とラマン効果、 共立出版
- 2) 中西香爾 他、 赤外線吸収スペクトル ー定性と演習ー 南江堂 (19)
- 3) 玉懸敬悦、 分光研究 27 405 (1978)
- 4) 錦田 晃一 他、 赤外法による材料分析、 講談社
- 5) 田隅三生、 FTIRの基礎と実際、 東京化学同人
- 6) 田中、飯田、 "機器分析"改訂版、 裳華房(1982)
- 7) 田中 他、 有機化合物の構造決定法、 産業図書(1979)
- 8) 通 和夫 他、 実用NMR、 講談社
- 9) J.W.Akitt 著、 NMR入門 現代化学シリーズ、 東京化学同人
  
- 10) ラーマン 著、 最新NMR基礎理論から2次元NMRまで、  
シュプリンガーフェアラーク東京
- 11) 山崎 著 化学・生化学・薬学・医学・の 培風館  
為のやさしい最新のNMR入門
- 12) 竹内敬人 訳 プログラム学習 NMR入門 講談社サイエンティフィック

## 2. 2: 実験

### 2. 2. 1: 実験の目的

赤外分光法(IR 法)、核磁気共鳴吸収法(NMR 法)及び質量スペクトル(GC-MS)による測定データ、及び与えられたデータから、未知有機化合物の構造解析を行い、構造解析法におけるそれぞれの方法の与える化学情報の特徴を理解する。

### 2. 2. 2: 要旨

(1) 与えられたすべての未知有機化合物のIR、NMRスペクトル及び質量スペクトルを測定し、それぞれの方法の測定操作を学ぶ。また、測定されたスペクトルを解析し、あらかじめ与えられたデータも用いて、未知試料の分子構造を推定する。

(2) 赤外反射法の一つである減衰全反射法(ATR 法—Attenuated Total Reflection)による固体表面の測定を行い、透過法による測定結果との比較から、振動スペクトル法による表面分析の特徴を考察する。

### 2. 2. 3: 使用装置

- 1) 日本分光(株)製 FT/IR-6100 型フーリエ変換赤外分光光度計
- 2) 日本電子(株)製 JNM-MY60FT 型核磁気共鳴(<sup>1</sup>H-NMR)測定装置
- 3) 日本電子(株)製 JMS-SUN200 型質量分析計

### 2. 2. 4: 実験の日程

各グループを2～3人の小グループに分け、A日程又はB日程にて、実施する。

	1 日目		2 日目	
A日程	説明	未知試料のIR測定と固体表面のATR法測定	未知試料のNMR測定・GC/MS測定	解説
B日程	説明	未知試料のNMR測定・GC/MS測定	未知試料のIR測定と固体表面のATR法測定	解説

### 2. 2. 5: 実験操作

#### 操作1 赤外吸収スペクトルの測定

(1) 各グループに与えられた未知有機化合物(液体または固体試料)の赤外透過吸収スペクトル(以後、“IRスペクトル”と略称する)を測定する。

液体試料は液膜法、固体試料はKBr錠剤法により測定する。

#### (1)-1 液膜法の試料調整

①NaCl板に、注射器で未知試料を1～2滴、滴下する。(注射器のとも洗いは不要)

もう1枚のNaCl板を気泡がはまらないようにかぶせる。

NaCl板をホルダーに装着する。

注意)ホルダーのネジは、ゆるく締める。(ホルダーを縦にしてもずり落ちない程度)

強く締めるとNaCl板が割れる。

注意)揮発性の高いサンプルは、迅速に測定をおこなう。

②使用した注射器は、アセトンで洗浄する。

注意) 注射器は本体と針の間のすり合わせ部分が、汚れやすい。アセトンとキムワイブ  
でよく拭く。洗浄後、各部分は、ばらして乾かす。

### ③測定室 (241号室) へ移動

N a C l 板の移動と保管は、デシケーターに入れておこなう。

## (1)-2 K B r 錠剤法の試料調整

### ①試料錠剤の調製

- サンプルを、薬包紙に0.00050~0.00130 g採取し、乳鉢に入れる。
- K B r を、薬包紙に0.08~0.10 g 評量し、乳鉢に入れる。
- 乳鉢内で a) b) を乳鉢に軽くひつつくぐらい (約10 μm以下) まで粉碎・攪はん・混合する。

注意) K B r は吸湿しやすいので、操作は迅速におこなう。

- 錠剤成型器の中板と底板(出っ張り大)をあわせ、穴に混合サンプルの1/3を入れる。
- 上板(出っ張り小)をのせ、ハンドプレスで圧力を加え、混合サンプルを結晶化する。  
(ハンドプレスは力をかけすぎない。男子の片手力いっぱいぐらい)

### ②ブランク錠剤の調製

- K B r 0.08~0.10 g を評量し、乳鉢に入れ、粉碎する (約10 μm以下)

注意) K B r は吸湿しやすいので、操作は迅速におこなう。

- 錠剤成型器の中板と底板をあわせ、穴にサンプルの1/3を入れる。
- 上板をのせ、ハンドプレスで圧力を加え、結晶化する。

(ハンドプレスは力をかけすぎない。男子の片手力いっぱいぐらい)

### ③使用した器具は、アセトン及びキムワイブでふく

錠剤成型器は水洗い(ブラシ使用)し、メタノール・アセトンの順にふく。

### ④測定室(241号室)へ移動

ブランク錠剤および試料錠剤がついた中板を、デシケーターに入れて移動する。

## (1)-3 I R を測定

本実験は、FTIR 装置での測定なので、目的試料を含まない溶液や KBr 錠剤をまず測定してバックグラウンドスペクトルを得て、その後、目的化合物を含む調製試料を測定する。その後、試料のスペクトルをバックグラウンドのスペクトルで割り算する演算処理を行って吸収スペクトルを得る。

## (1)-4 終了後の洗浄

液膜法-N a C l 板もアセトンとキムワイブで拭き、ばらしてデシケーター中に保管。

K B r 錠剤法-中板は、K B r を取り除いた後、水洗い(ブラシ使用)しメタノールとアセトンで洗浄、ばらしてデシケーター中に保管。

(2)各グループに与えられたフィルム状試料について、透過法及び減衰全反射法(ATR 法)による測定を行う。

操作法は、IRに備え付けマニュアルを参照する。

## 操作2 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの測定

操作1のIRスペクトルを測定した試料と同じ試料について、NMR スペクトル測定をおこなう。

### (1) 試料調整

① 秤量ビンに、注射器にて未知試料の

液体 **0.15 mL**、または固体 **0.03 g** を  
秤量

注射器等のとも洗いは不要

② 注射器にて、 $\text{CDCl}_3$  を **0.75 mL** 採取し、秤量ビンにいれる。

$\text{CDCl}_3$  はテトラメチルシラン( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ : TMS と略称される)を 1 vol% 添加してある。

TMS は、共鳴磁場の基準物質である(後述)。

③ 秤量ビンを軽く攪はん、溶解・混合したのを確認する

④③の溶解液を注射器にて **0.5 mL** 採取し、試料管に入れ、

テフロンキャップをかぶせ、テフロンキャップにサンプルNo.を記入する

注意) TMS は蒸発しやすいので、操作は迅速におこなう。

⑤ 使用した注射器等は、すぐアセトンで洗浄する。

注意) 注射器は本体と針の間のすり合わせ部分・秤量ビンのすり合わせ部分が、汚れやすい。

アセトンとキムワイプでよく拭く。洗浄後、各部分は、ばらして乾かす。

(2) 移動 試料管を攪はん後、218号室に移動して測定をおこなう

### (3) 測定

① これを装置内保温ボックスに入れ、装置の磁場ユニットの温度と等しくなるよう保温する。

② ロータを試料管に装着し、ロータの位置を調節する(図25)。

③ 試料管の外壁をよく拭き、付着物等が装置内に入らないよう十分注意し、試料管を装置の磁場ユニット内に挿入する。

④ スピンニングポンプのスイッチをいれ、試料管を回転(スピニング)させる。

⑤ スペクトルの測定および NMR 信号の積分強度測定を行う。

⑥ 以上の測定が終わったら、試料管を取り出す。

最後のグループの測定が終わったら、装置のサンプル挿入部に標準試料管を挿入しておく。

(4) 洗浄 測定終了後 NMR サンプル管とテフロンキャップをアセトンで3回以上洗浄

注意) サンプル管とテフロンキャップの重なる部分が汚れやすい。

アセトンとキムワイプでよく拭く

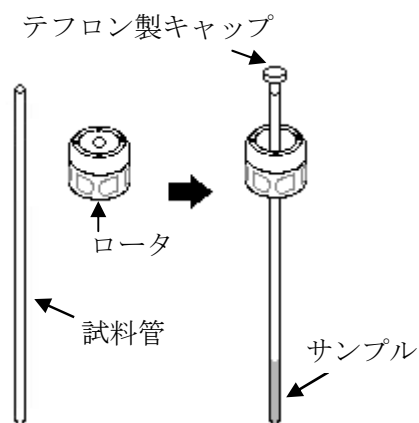


図 25 ロータの装着

### 操作3 質量スペクトル(GC-MS)の測定

#### (1) 試料調整

##### (1)-1 液体試料

秤量ビンに未知試料**0.1 mL**、次にアセトン**1 mL**をいれる。かるく攪拌後、蓋をして、測定室(234号室)へ持って行く。

##### (1)-2 固体試料の調製

秤量ビンに未知試料**0.04 g**秤量する。次にアセトン**1 mL**を入れ攪拌する。蓋をして、測定室(234号室)へ持って行く。

#### (2) 測定 これをGC-MS測定マニュアルを参考にして、主成分の質量スペクトルを測定する。

参照 実験-3 分離分析 (付録)GC-MS測定マニュアル

#### (3) 測定後、秤量ビンはアセトンで洗浄する。

注意) 秤量ビンのすり合わせ部分が、汚れやすい。

### 2. 3: スペクトル解析および分子構造の決定:

#### 2. 3. 1: あらかじめ与えられた情報の活用

化学式(実験式)  $C_nH_mN_pO_qX_r \cdots$  (X: ハロゲン原子)

不飽和数の利用

$$\text{不飽和数} = (n+1) - \frac{m}{2} - \frac{r}{2} + \frac{p}{2} \quad (7)$$

不飽和数とは、分子中の不飽和結合の数および環構造の数を示すものである。例をあげれば、 $C=C$  結合一つにつき、1。

$C \equiv C$  結合一つにつき、2。

環構造一つにつき、1。したがって、ベンゼン分子の不飽和数は、2重結合が3つ(1.5重結合が六つ)で、3。環構造一つで、1。よって、不飽和数は4。式による計算  $= 6 + 1 - 6/2 = 4$ となる。

#### 2. 3. 2: 赤外スペクトルからの情報

##### (1) 特性吸収表による分子中の官能基の推定

巻末に付した特性吸収表を用いて、与えられた試料について測定された赤外吸収スペクトルを解析し、分子中の官能基に関する情報を得る。また、その結果を踏まえて、分子構造を推定する。解析は、スペクトル中の強い吸収について付録のチャート集や専門書などを利用して原子団および構造を推定する。原子団および部分構造の推定はまず  $4,000 \sim 1,400 \text{ cm}^{-1}$  に現われる、HとC、N、Oなどの原子との伸縮振動または多重結合の伸縮振動に基づく特性吸収を調べ、次にその知見を低波数側の変角振動による吸収で確認する。この際一つの原子団について特性吸収帯表中に数本の特性吸収帯(特例を除いて strong、S と表示されている)があれば、そのすべての吸収(ただし、weak、w と記されているものは場合によって現れないこともある)が試料のスペクトルに現われている必要があり、もし「strong、S」という表現の吸収帯が一つでもスペクトル中に認めら

れない場合はその原子団が存在しないものとして再考する必要がある。

この検討の段階で、その原子団周りの化学的環境の影響によって吸収帯のシフトが起こっているかどうかの検討も必要である。

#### (2) 標準スペクトルとの対比

以上、分子構造の推定をした後、推定物質の標準スペクトルまたは標準物質を試料と同一条件で測定したものと比較し、吸収位置、吸収強度、吸収帯の形が一致するか否かを検討する。もし構造に推定がつかず、ある程度の原子団しかわからなかったときには、その知見をもとにして類似構造の標準スペクトルを探して構造の推定をする必要がある。一般には標準スペクトル集から類似構造物質のスペクトルを選定し、未知試料のスペクトルと対比する。なお、NMR スペクトルから得られる分子構造情報と相補的に使用すれば、複雑な化合物でなければほとんどの場合解析できる。

### 2. 3. 3: NMR スペクトルからの情報

NMR スペクトルを解析するには、(1)化学シフト、(2)吸収強度、(3)スピンスピン相互作用、の3点を検討する事が基本である。

#### (1) スペクトル全体の検討

横軸は周波数、縦軸はピークの相対強度である。周波数間隔は、試料と TMS との共鳴周波数の差の装置発振器周波数に対する比 $\delta$ (ppm)で示した無次元な値である。

$$\delta = \frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_0} \quad (8)$$

$\nu_s$ : 試料のプロトンが共鳴する時の磁場の周波数

$\nu_r$ : 基準物質のプロトンが共鳴する時の磁場の周波数

$\nu_0$ : 発振器の周波数

TMS ( $\delta=0$ ) の位置を確認する。シフトがあればスペクトル全体を補正する。掃引領域ならびにチャート上の1目盛が何 ppm に対応するか確認する。

#### (2) 積分曲線からのプロトン数の決定

測定した化合物の分子式が判明していてプロトン数が既知であれば、記録紙上の目盛単位的全積分値をプロトン数で割ってプロトン1個当たりの目盛数を計算し、各シグナルのプロトン数を決定することが可能である。ただし、積分値が多少誤差を含む場合があるので、柔軟性のある推定も必要となる場合がある。たとえば、 $\delta=0.9$ にプロトン2.5個分の3本線(triplet)ピークが得られた場合、一般のメチレンはそれより低磁側に現われるため、普通はメチルと判定してよい。

#### (3) 単一線(Singlet)の同定

$\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{N}=\text{}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv$ などによるピークが化学シフト表に示す化学シフトの範囲にあるかどうか、また妥当な積分値を得ているかどうか照合する。

#### (4) 芳香族化合物であるか否かの決定

$\delta=8.5\sim 6.5$  の領域にピークがあれば芳香族プロトン及び二重結合の炭素に結合したプロトンの存在が示唆されるので、積分値を参考として置換基の数を推定する。芳香族プロトンが複雑に分裂しているときは極性の大きい官能基が隣接していると考えられる。

#### (5) 多重線の解析

分裂線の相対強度が1:1, 1:2:1 もしくは 1:3:3:1 など簡単なスピンスピン結合のパターンを示しているか検討する。分裂の間隔  $J$  (Hz 単位)を測り、同じで分裂しているピーク(相互作用している相手のプロトン)をさがす。この際状態が異なるプロトンによるシグナルが偶然重複していることも考慮に入れる必要がある。相互作用し合う一組のピークおよびその積分値から隣接基の持つプロトン数を推定する。

#### (6) 図表との対比

すべてのピークについて、それらの化学シフト値を付録の解析図表と対比させ、そのプロトン環境を検討する。この際他の情報を十分利用し、それらとの間に矛盾がないことを確かめる必要がある。

#### (7) シフト範囲の広いシグナル

-OH、-SH、-NH<sub>2</sub> などシフト範囲の広いピークについては、必要があれば濃度変化、温度変化、重水による重水素置換、溶媒の変更などを行い、その化学シフトの変化を検討することも必要である。

#### (8) 分子構造の推定

以上の結果いくつかの構造が推定できたならば、推定構造式と関連付けてスペクトルを再検討する。また既知化合物のスペクトルを用いて他の疑わしい推定構造式の可能性を除く。

#### (9) 標準スペクトルとの対比

推定構造式に対応する標準スペクトルまたは標準物質を試料と同一条件で測定したスペクトルと未知試料のスペクトルとを比較し、吸収位置、吸収強度が一致するか否かを検討する。完全に一致すれば化合物を決定することができる。赤外吸収スペクトルによる情報を相補的に使用すれば、あまり複雑ではない有機化合物であれば完全である。

通常未知試料の同定には、その履歴、つまり合成により得られたものならば原料や合成方法、抽出されたものならばどのような方法で抽出されたか、その他分子量等多角的な情報をできるだけ収集することが必要である。また、分離、精製することは不可欠である。近年、コンピューターによるスペクトル分離が可能になっているが、これにより正確にスペクトルを分離するにはそれぞれに厳密な条件が満たされなければならないので、コンピューターによるスペクトル分離は最終段階で試みる方法である。共存不純物による吸収帯がスペクトル中に存在する可能性も考慮して解析を進めることが必要である。



## 2. 4:設問

(1)有機化合物の構造解析において、赤外分光法、NMR 分光法、質量分析法から得られる情報及びそれぞれの測定法の原理と構造解析法における特徴を説明しなさい。

(2)未知試料の構造を決定し、その根拠を測定した IR スペクトル、NMR スペクトル、マススペクトルと関連付けて説明しなさい。

(3)同じ試料について測定した赤外透過スペクトル及び赤外 ATR スペクトルを比較し、得られる化学情報の相違を原理から説明しなさい。

(4)ある化合物を薄い鉍酸水溶液と加熱して加水分解すると、等モルのエタノール、酢酸、二酸化炭素、アンモニアが生じる。この化合物の赤外吸収スペクトルは図 26 の通りである。この化合物の構造を推定しなさい。

(5)ある化合物の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル及び質量スペクトルは、それぞれ図 27、図 28 のようになった。この化合物の構造を推定しなさい。

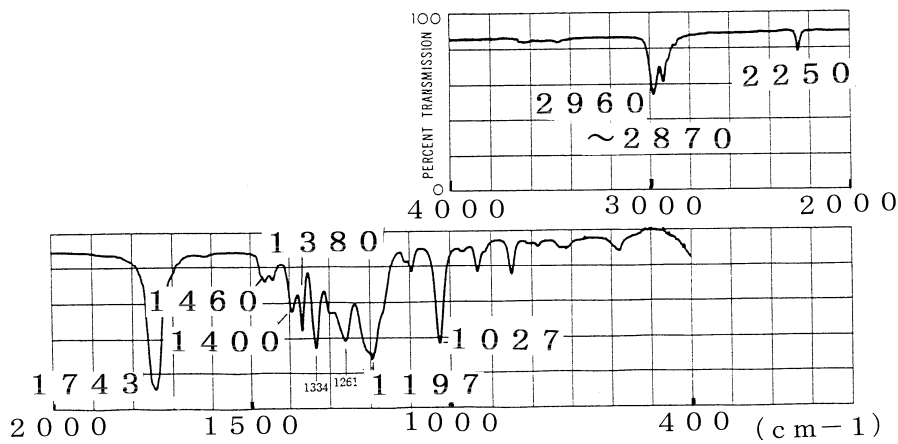


図 26 赤外スペクトル

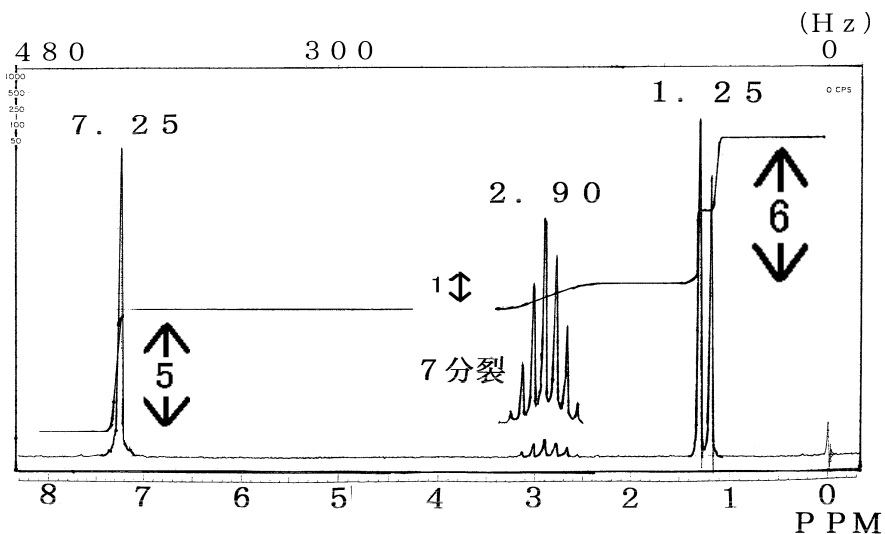


図 27 NMR スペクトル

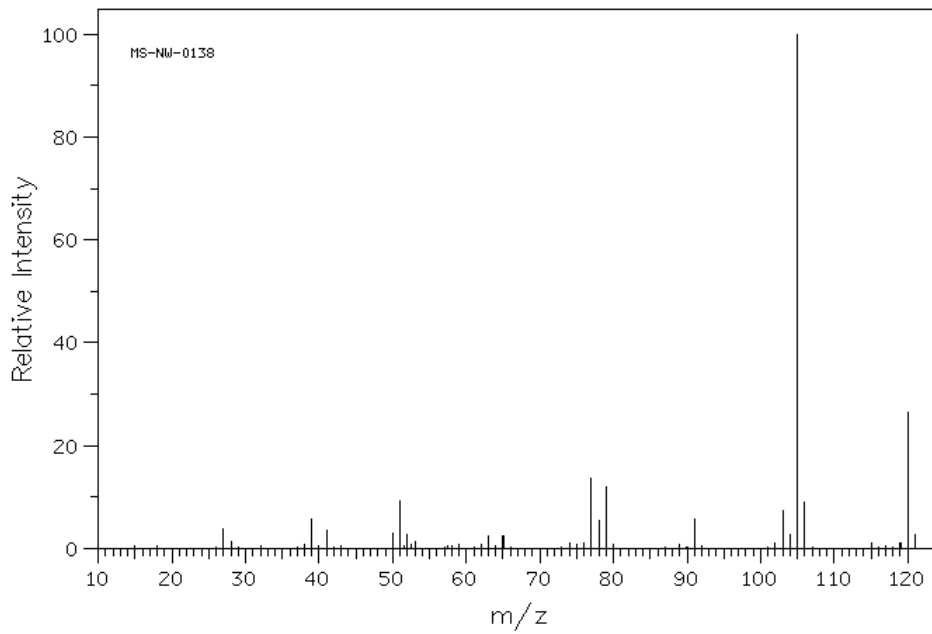


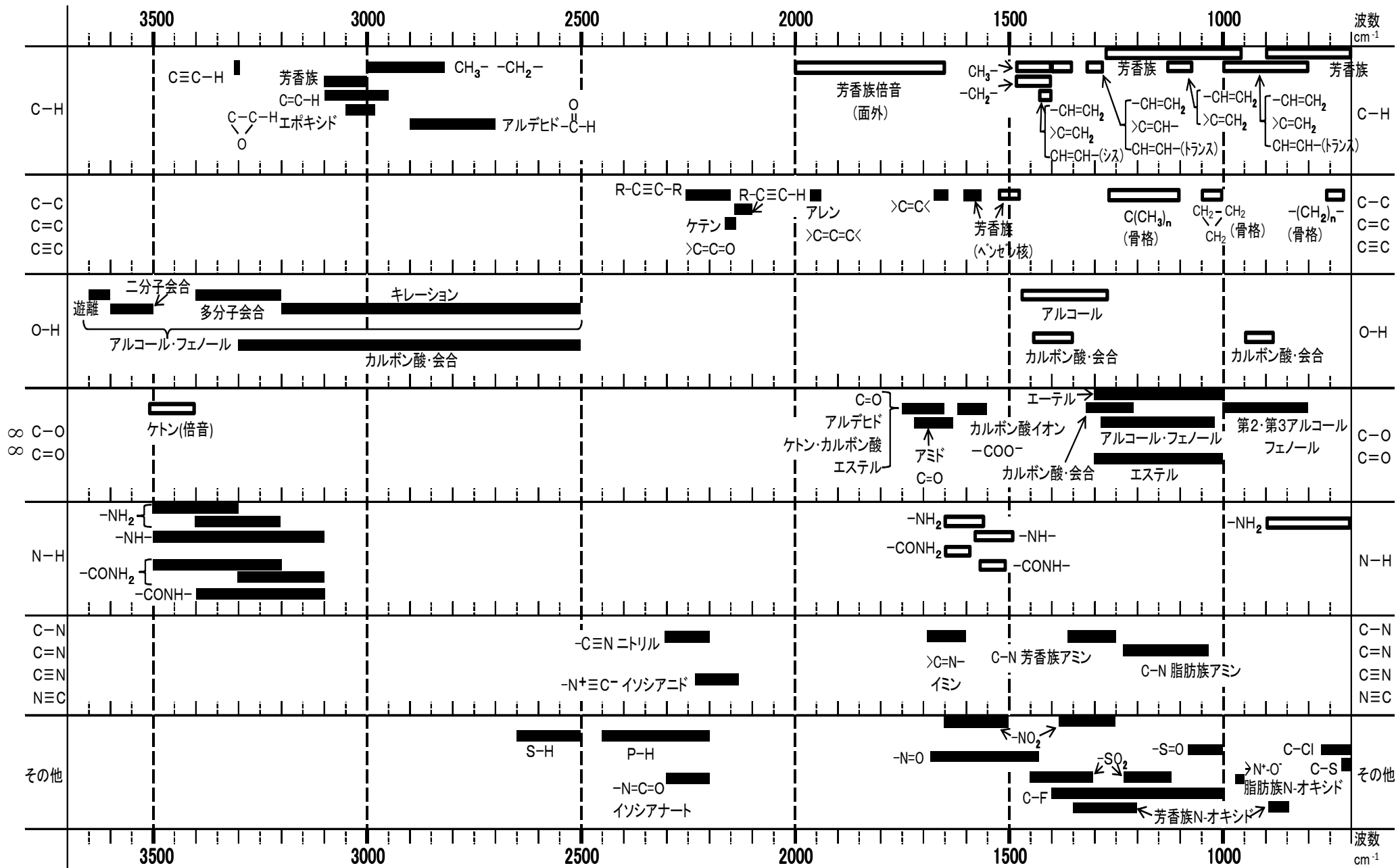
図 28 質量スペクトル

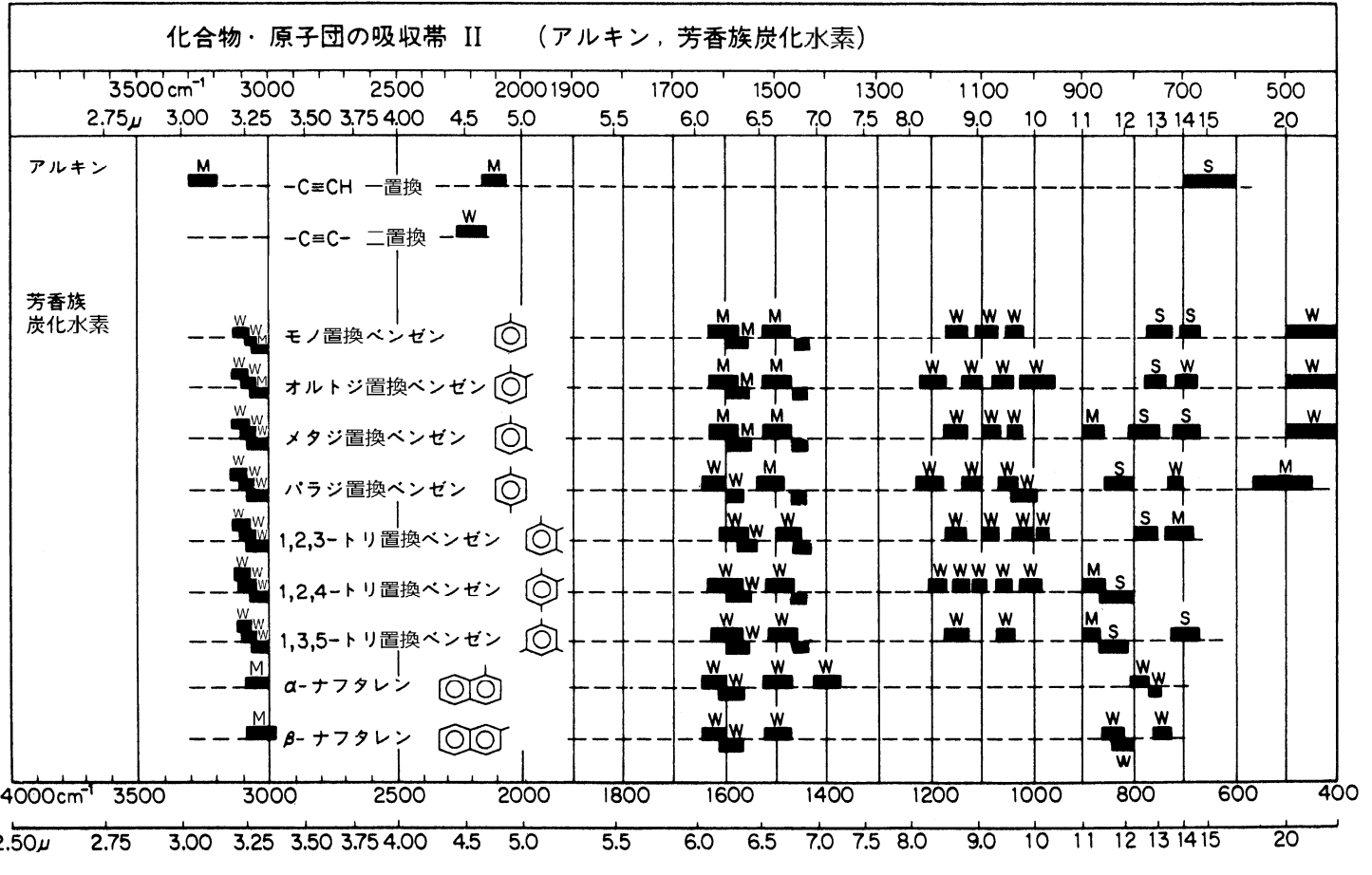
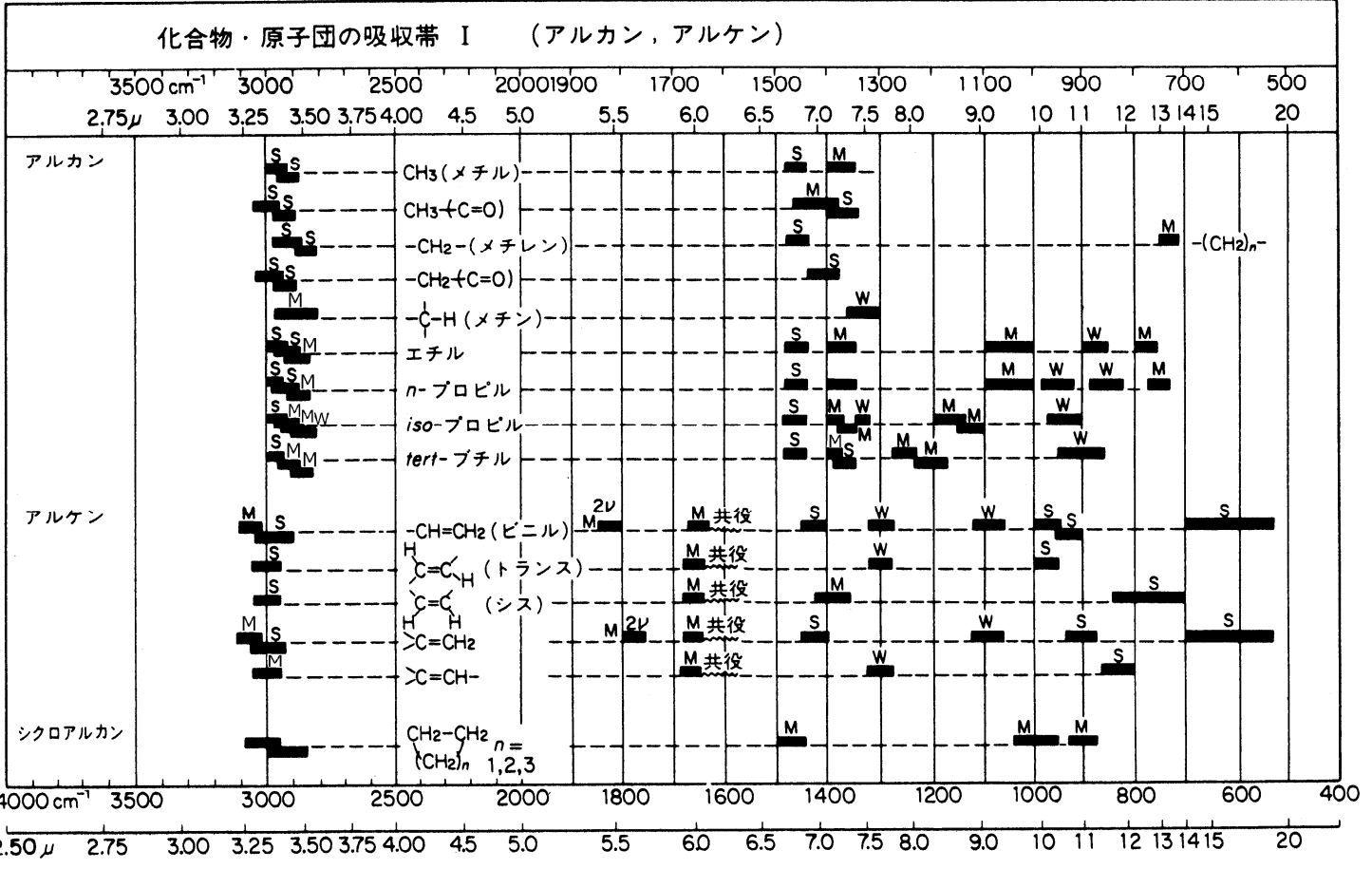
m/z	27	39	41	51	65	77	78
Relative Intensity	3	5	3	9	2	13	5

m/z	79	91	103	105	106	120
Relative Intensity	11	5	7	100	9	26

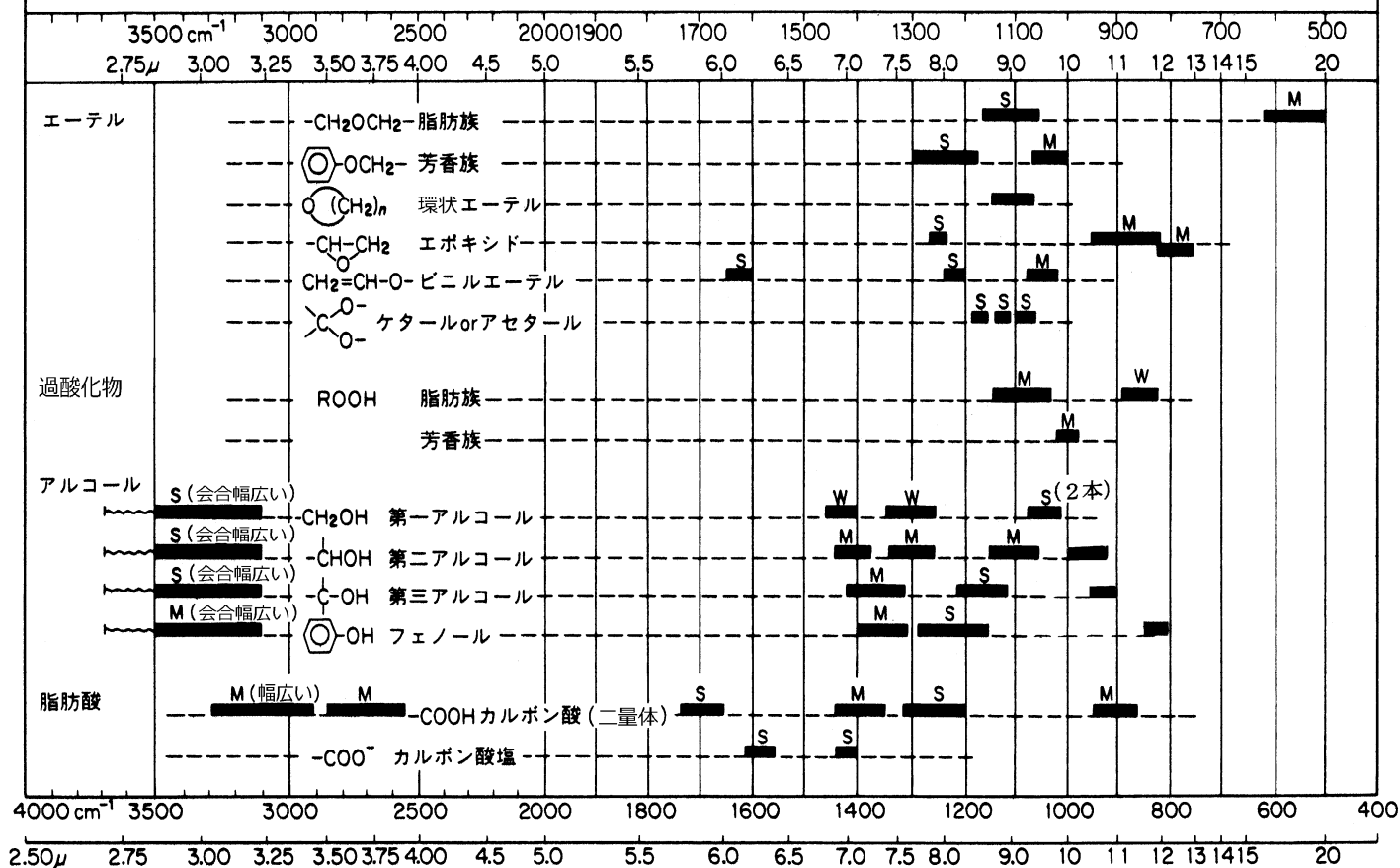
# 赤外分光法における吸収帯と官能基

黒塗り-伸縮振動    黒枠-変角振動

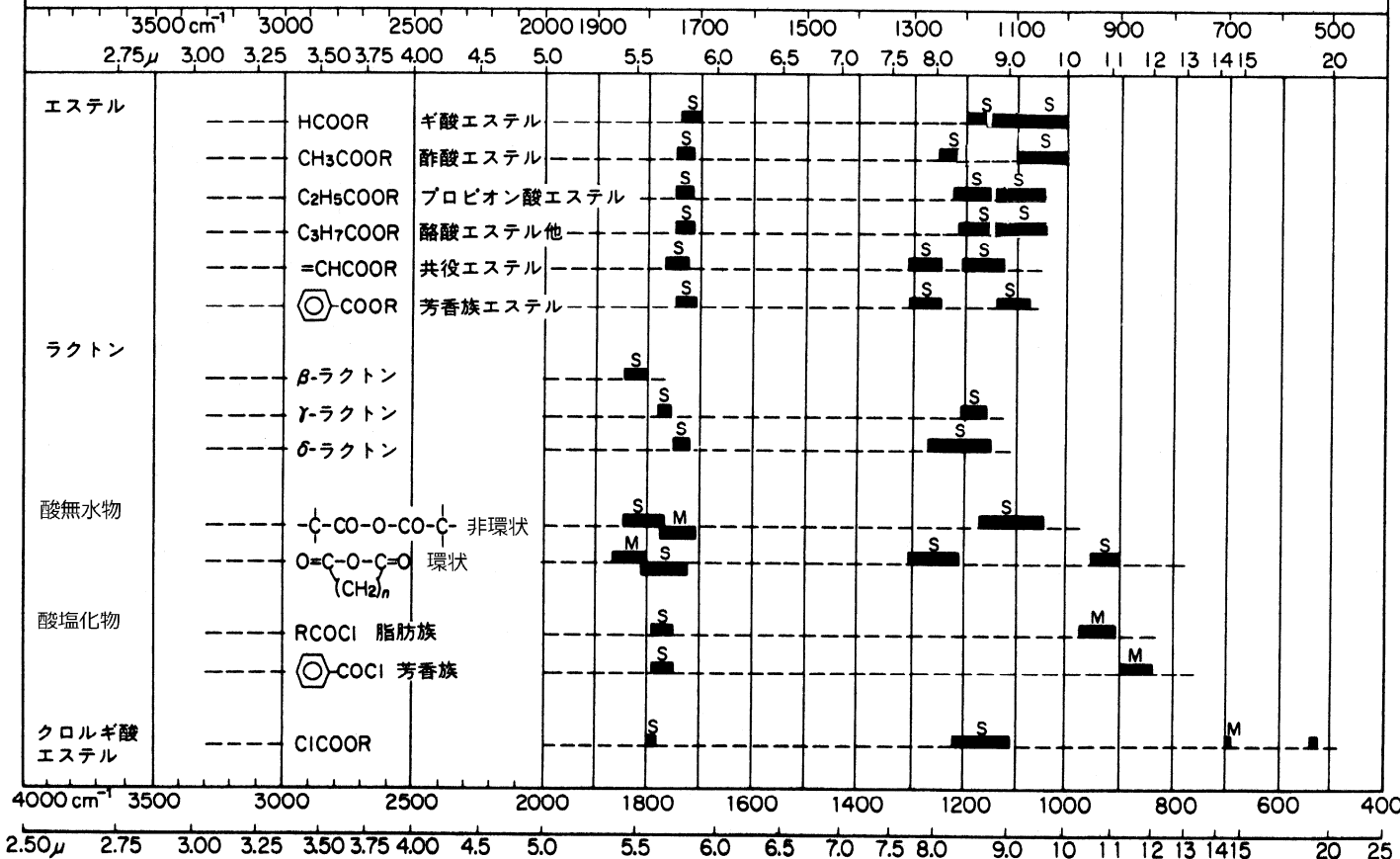




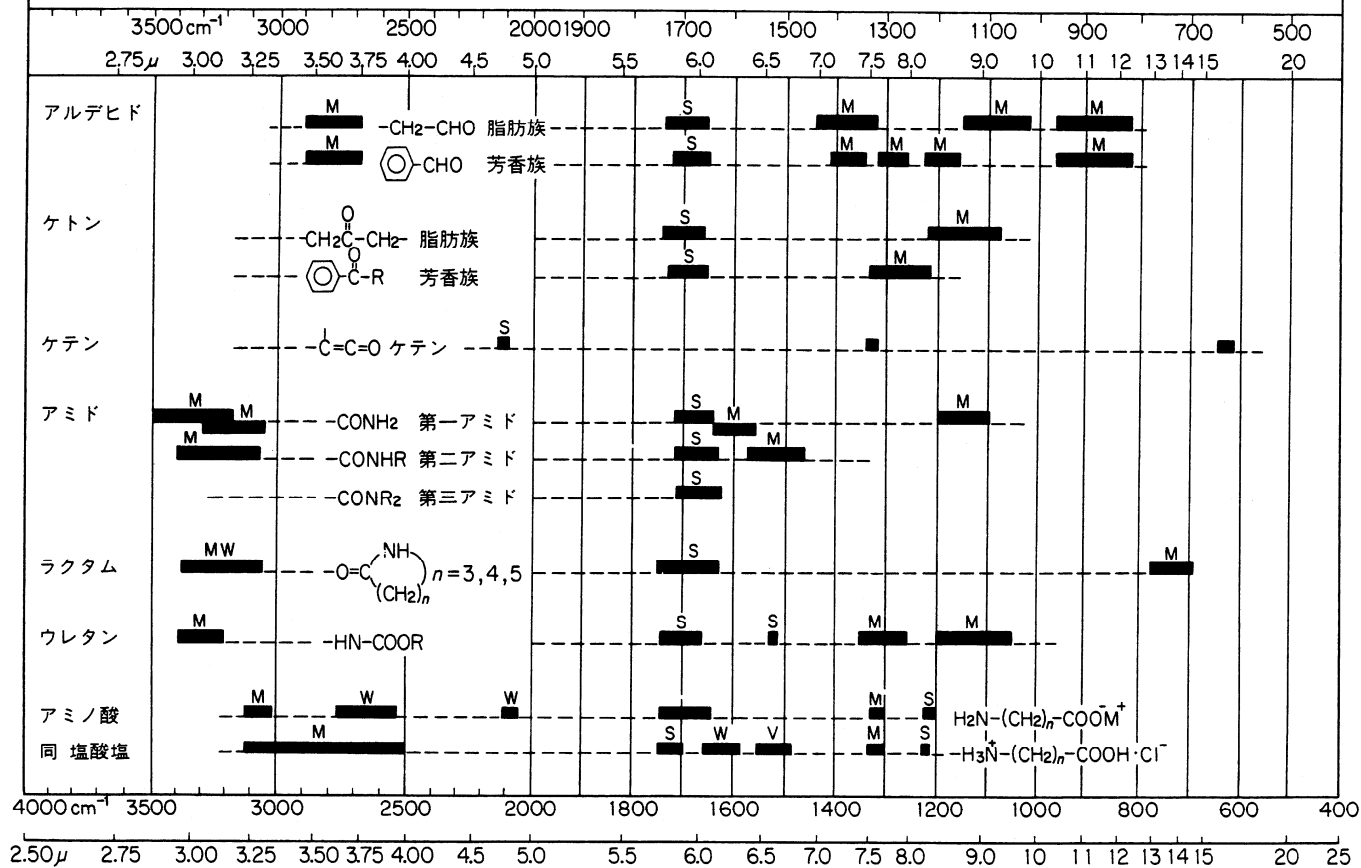
化合物・原子団の吸収帯 III (エーテル, アルコール, 脂肪酸)



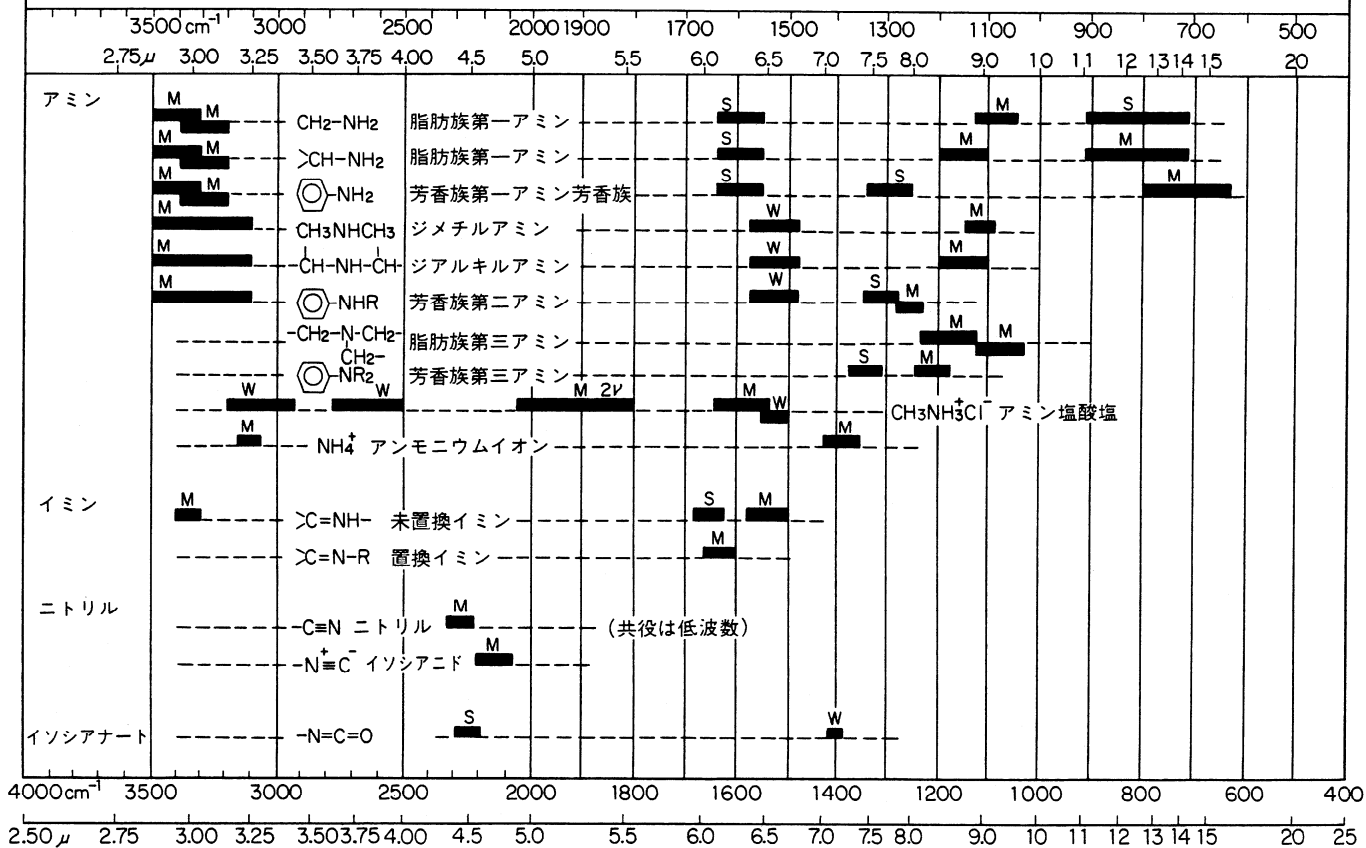
化合物・原子団の吸収帯 IV (脂肪酸誘導体)



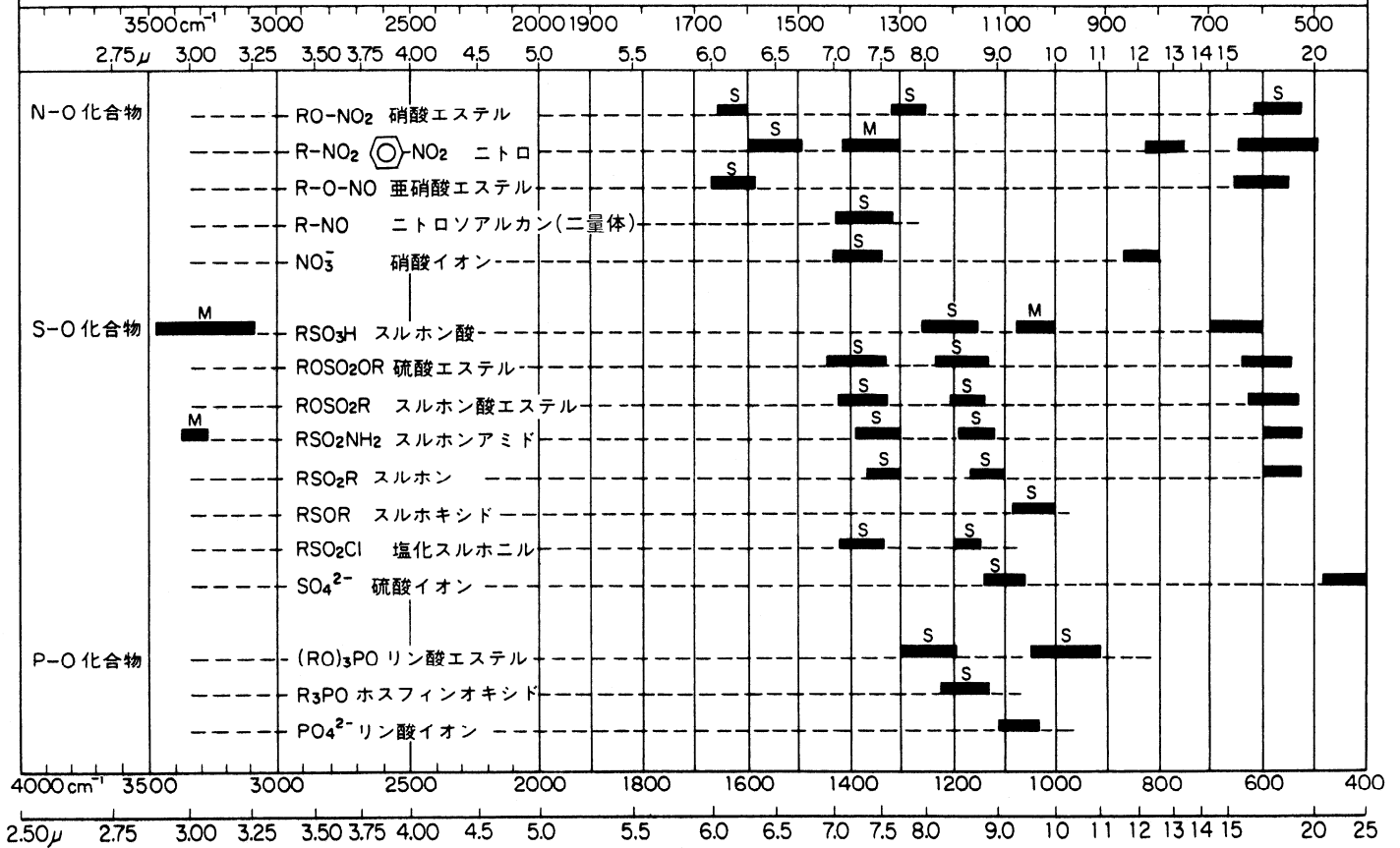
化合物・原子団の吸収帯 V (カルボニル化合物, アミド類, アミノ酸)



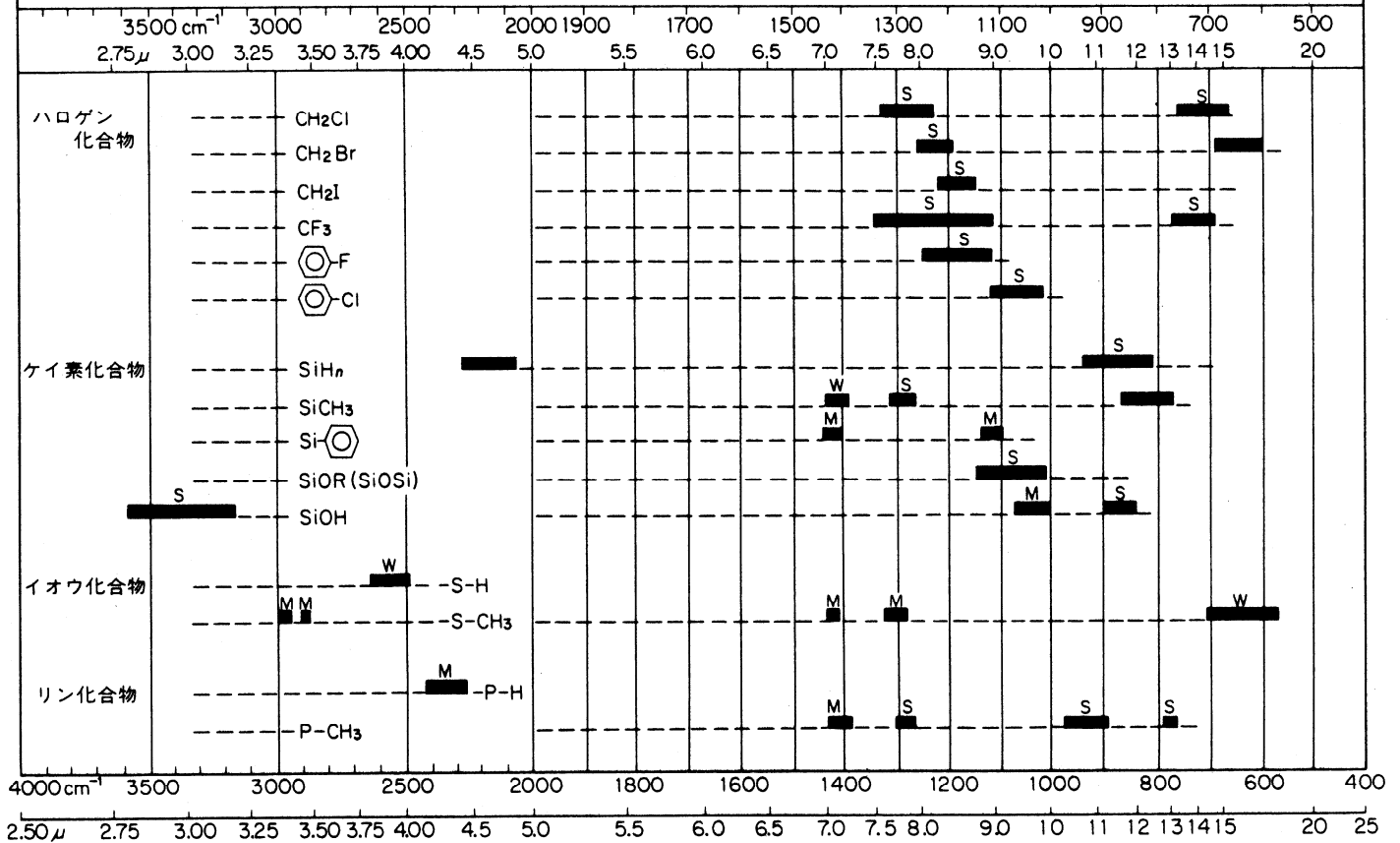
化合物・原子団の吸収帯 VI (アミン, イミン, ニトリル, イソシアナート)



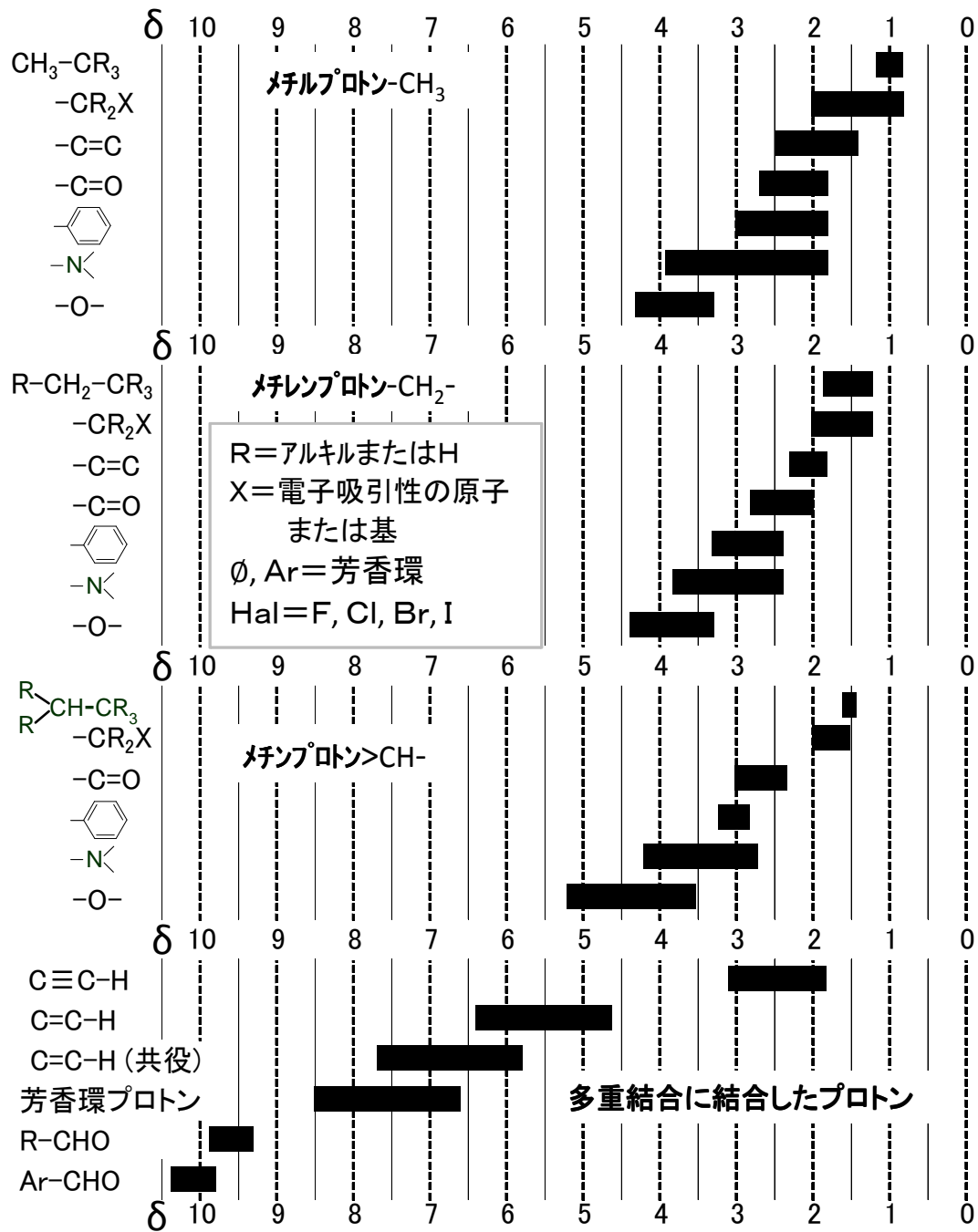
化合物・原子団の吸収帯 VII (N-O, S-O及びP-O化合物)



化合物・原子団の吸収帯 VIII (ハロゲン, ケイ素, イオウ, リン化合物)

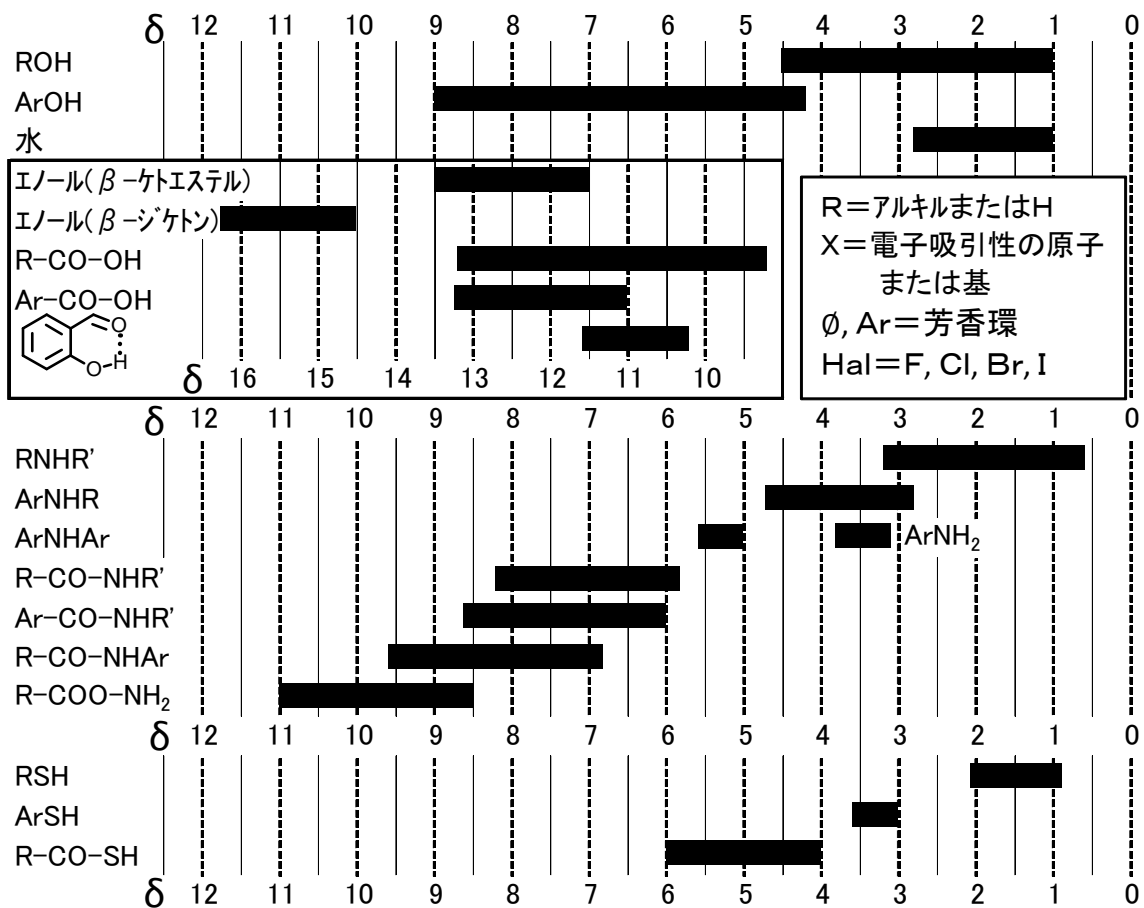


炭素原子についてのプロトンの化学シフト





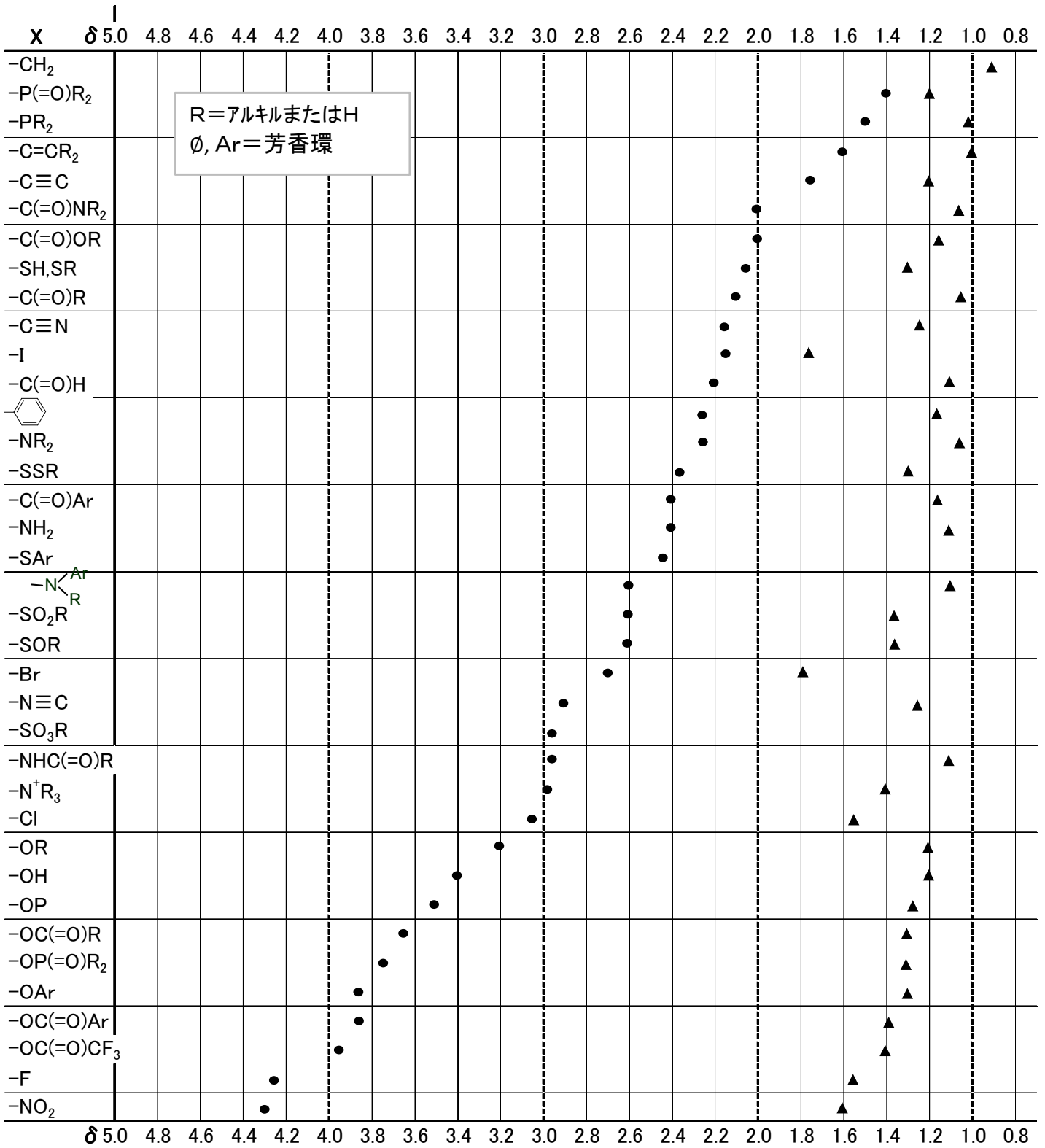
### OH, NH, SHについてのプロトンの化学シフト



### メチルプロトンの化学シフト

● CH<sub>3</sub>-X 脂肪族α位メチルプロトン

▲ CH<sub>3</sub>-CR<sub>2</sub>-X 脂肪族β位メチルプロトン

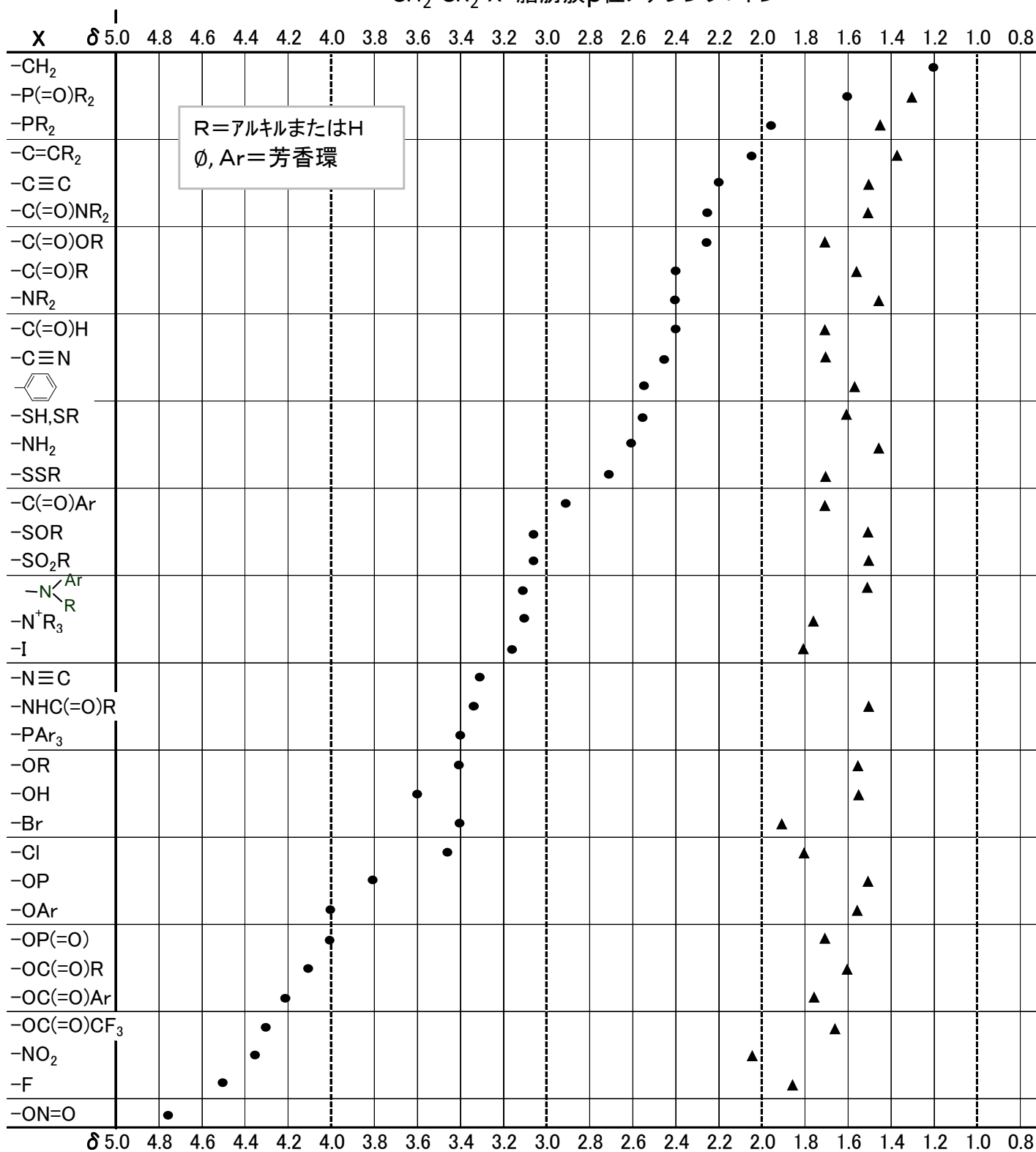


注)シフト位置は溶媒または濃度で変化する。極性の強い溶媒および水素結合がない時は小さい。

### メチレンプロトンの化学シフト

● -CH<sub>2</sub>-X 脂肪族α位メチレンプロトン

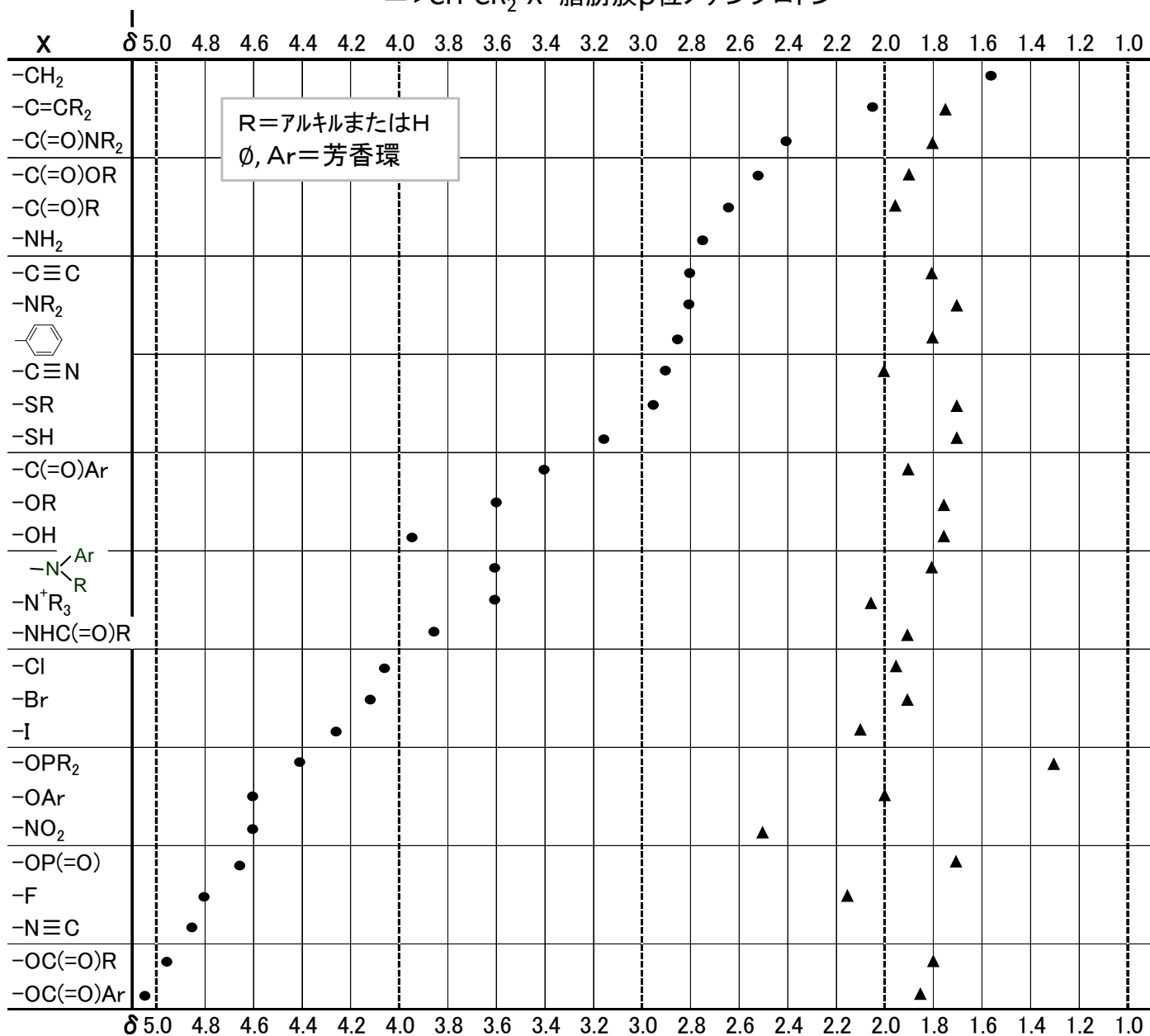
▲ -CH<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>-X 脂肪族β位メチレンプロトン



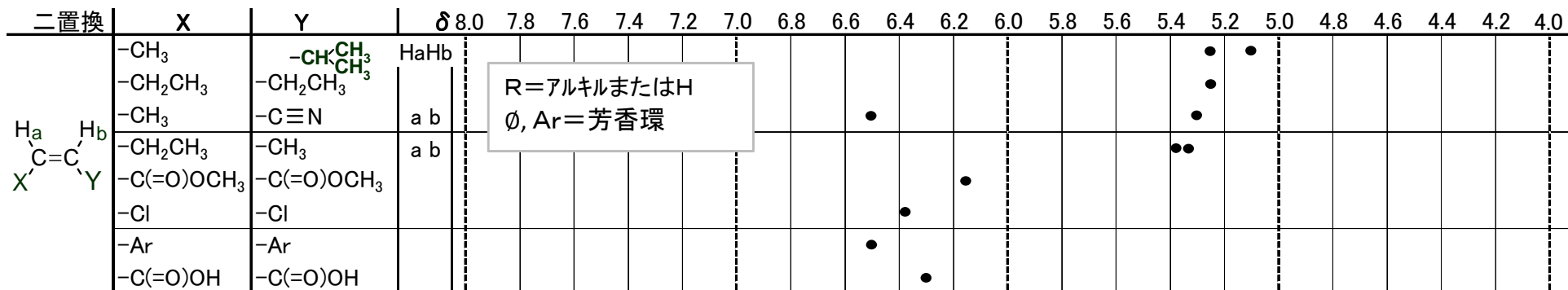
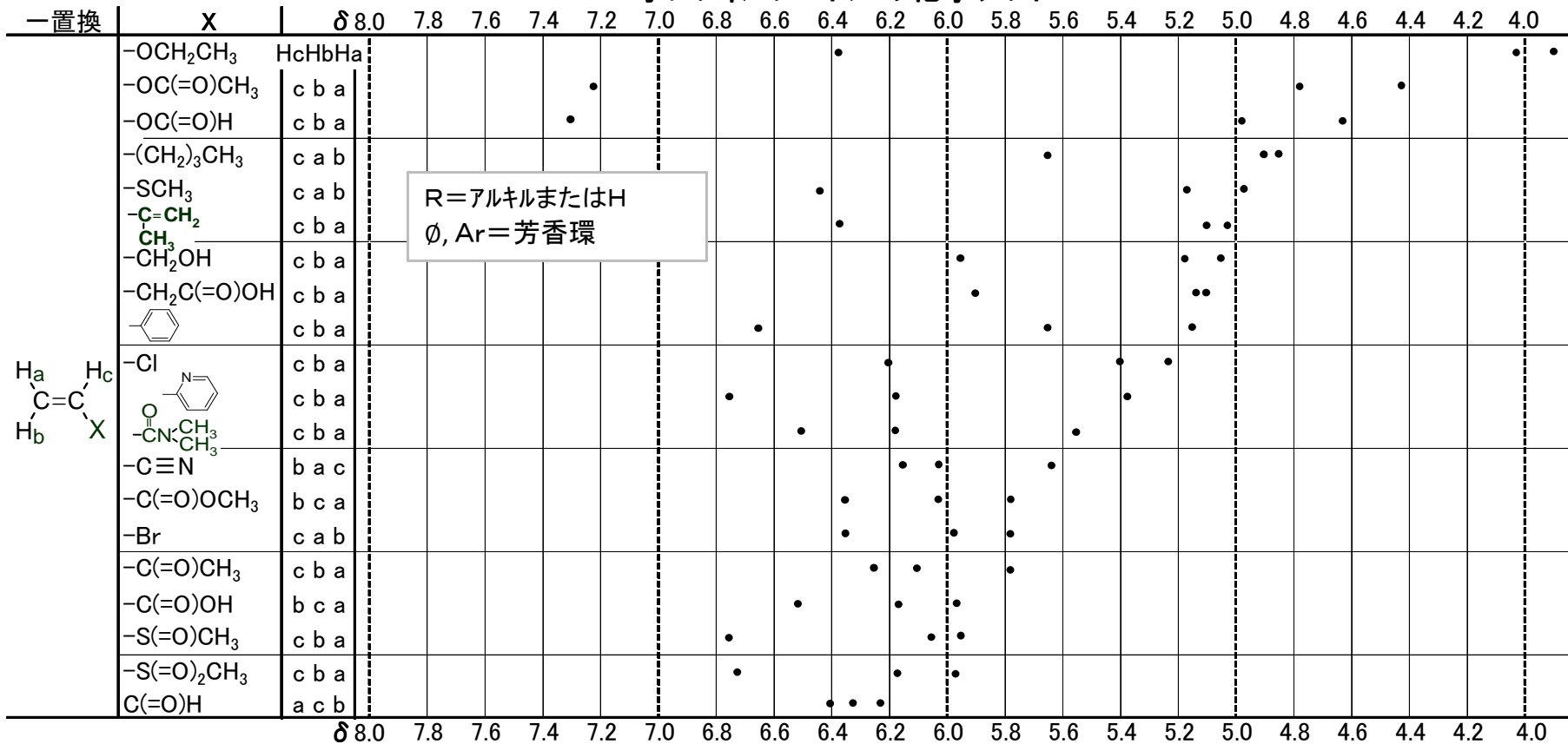
### メチンプロトンの化学シフト

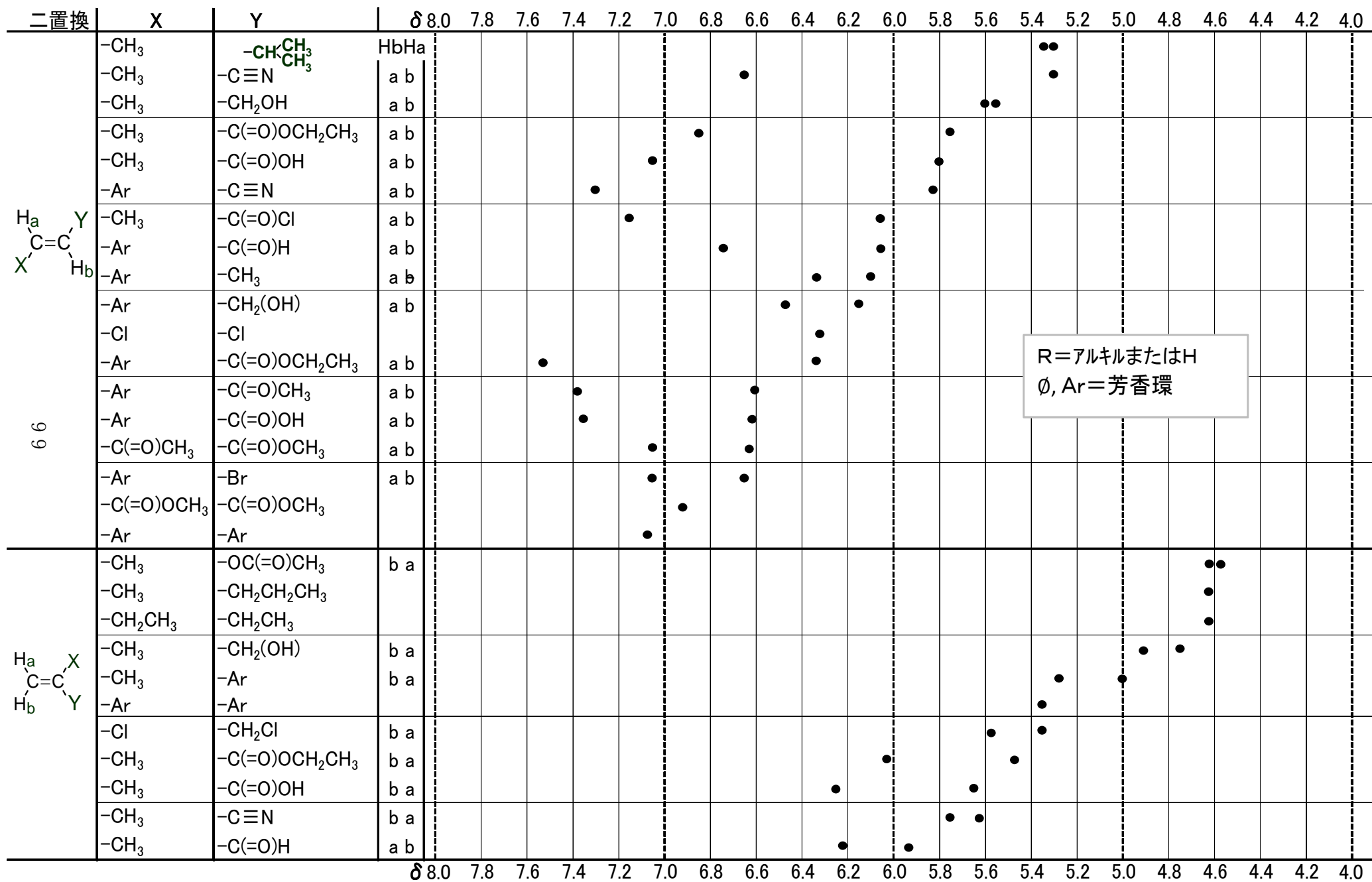
● >CH-X 脂肪族α位メチンプロトン

▲ >CH-CR<sub>2</sub>-X 脂肪族β位メチンプロトン



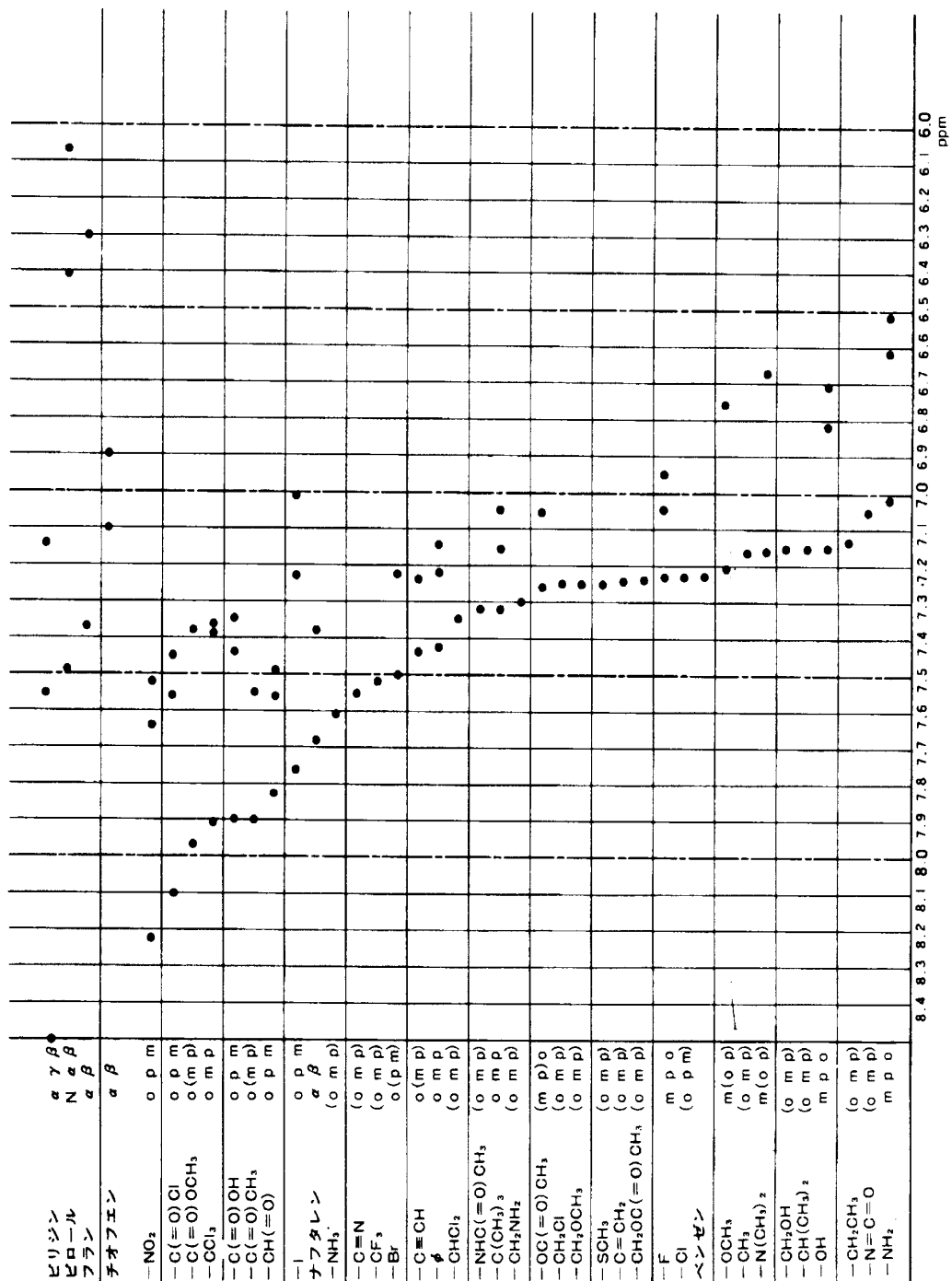
# オレフィンプロトンの化学シフト







芳香族、ヘテロ芳香族プロトンの化学シフト










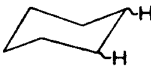


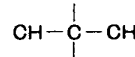

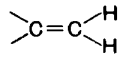
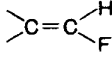
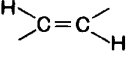
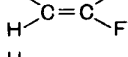
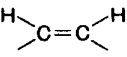
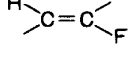


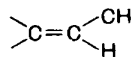
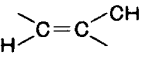
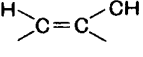
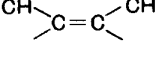
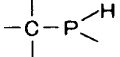
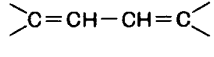
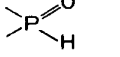
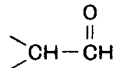
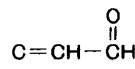
二官能基に結合した X-CH<sub>2</sub>-Y タイプのメチレンプロトン(δ 値)  
(上段：実測値, 下段：計算値)

	-CH <sub>3</sub>	-CF <sub>3</sub>	-CF <sub>2</sub>	-C=C	-C≡C	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OR} \end{array}$	-NR <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NR}_2 \end{array}$	-SR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-R} \end{array}$	-C≡N
-CH <sub>3</sub>	1.33			1.90	2.10	2.25	2.63	2.23	2.53	2.47	2.34
	1.17	1.84	1.91	2.02	2.14	2.25	2.27	2.29	2.34	2.40	2.40
-CF <sub>3</sub>		1.84									
		2.51	2.58	2.69	2.81	2.92	2.94	2.96	3.01	3.07	3.07
-CF <sub>2</sub>											
		1.91	2.58	2.65	2.76	2.88	2.99	3.01	3.03	3.08	3.14
-C=C				1.90							
		2.02	2.69	2.76	2.87	2.99	3.10	3.12	3.14	3.19	3.25
-C≡C				2.10							
		2.14	2.81	2.88	2.99	3.11	3.22	3.24	3.26	3.31	3.37
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OR} \end{array}$				2.25							
		2.25	2.92	2.99	3.10	3.22	3.33	3.35	3.37	3.42	3.48
-NR <sub>2</sub>				2.63							
		2.27	2.94	3.01	3.12	3.24	3.35	3.37	3.39	3.44	3.50
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NR}_2 \end{array}$				2.23							
		2.29	2.96	3.03	3.14	3.26	3.37	3.39	3.41	3.46	3.52
-SR				2.53							
		2.34	3.01	3.08	3.19	3.31	3.42	3.44	3.46	3.51	3.57
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-R} \end{array}$				2.47							
		2.40	3.07	3.14	3.25	3.37	3.48	3.50	3.52	3.57	3.63
-C≡N				2.34							
		2.40	3.07	3.14	3.25	3.37	3.48	3.50	3.52	3.57	3.63
-I				3.20							
		2.52	3.19	3.26	3.37	3.49	3.60	3.62	3.64	3.69	3.75
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-Ar} \end{array}$				2.94							4.14
		2.54	3.21	3.28	3.39	3.51	3.62	3.64	3.66	3.71	3.77
-Ar				2.48							
		2.55	3.22	3.29	3.40	3.52	3.63	3.65	3.67	3.72	3.78
-N <sub>3</sub>				2.67							
		3.34	3.41	3.52	3.64	3.75	3.77	3.79	3.84	3.90	3.90
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN-C-R} \end{array}$				3.26							
		2.97	3.64	3.71	3.82	3.94	4.05	4.07	4.09	4.14	4.20
-Br				3.43							
		3.03	3.70	3.77	3.88	4.00	4.11	4.13	4.15	4.20	4.26
-OR				3.40							
		3.06	3.73	3.80	3.91	4.03	4.14	4.16	4.18	4.23	4.29
-Cl				3.57							
		3.23	3.90	3.97	4.08	4.20	4.31	4.33	4.35	4.40	4.46
-OH				(3.70)							
		3.26	3.93	4.00	4.11	4.23	4.34	4.36	4.38	4.43	4.49
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-R} \end{array}$				(4.25)							
		3.83	4.50	4.57	4.68	4.80	4.91	4.93	4.95	5.00	5.06
-OAr				3.48							
		3.93	4.60	4.67	4.78	4.90	5.01	5.03	5.05	5.10	5.16

	-I	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Ar} \end{array}$	-Ar	$-\text{N}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{HN}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	-Br	-OR	-Cl	-OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	-OAr
-CH <sub>3</sub>	3.20	2.94	2.48		3.26	3.43	3.40	3.57	(3.70)	(4.25)	3.48
	2.52	2.54	2.55	2.67	2.97	3.03	3.06	3.23	3.26	3.83	3.93
-CF <sub>3</sub>	3.56		3.50								
	3.19	3.21	3.22	3.34	3.64	3.70	3.73	3.90	3.93	4.50	4.60
-CF <sub>2</sub>									4.01		
	3.26	3.28	3.29	3.41	3.71	3.77	3.80	3.97	4.00	4.57	4.67
-C=C	3.87		3.30			3.93	3.95				4.46
	3.37	3.39	3.40	3.52	3.82	3.88	3.91	4.08	4.11	4.68	4.78
-C≡C						3.90		4.09		4.71	
	3.49	3.51	3.52	3.64	3.94	4.00	4.03	4.20	4.23	4.80	4.90
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$			3.40			3.70	4.13	4.05			
	3.60	3.62	3.63	3.75	4.05	4.11	4.14	4.31	4.34	4.91	5.01
-NR <sub>2</sub>			3.48								
	3.62	3.64	3.65	3.77	4.07	4.13	4.16	4.33	4.36	4.93	5.03
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$	3.65		3.56			3.92		4.17			
	3.64	3.66	3.67	3.79	4.09	4.15	4.18	4.35	4.38	4.95	5.05
-SR			3.68					4.71			
	3.69	3.71	3.72	3.84	4.14	4.20	4.23	4.40	4.43	5.00	5.10
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$			3.55		4.10		4.01	4.12		4.42	
	3.75	3.77	3.78	3.90	4.20	4.26	4.29	4.46	4.49	5.06	5.16
-C≡N	3.65	4.14	3.65				4.20	4.07			
	3.75	3.77	3.78	3.90	4.20	4.26	4.29	4.46	4.49	5.06	5.16
-I	3.90		4.38					4.99			
	3.87	3.89	3.90	4.02	4.32	4.38	4.41	4.58	4.61	5.18	5.28
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Ar} \end{array}$		4.49	4.21					4.66			
	3.89	3.91	3.92	4.04	4.34	4.40	4.43	4.60	4.63	5.20	5.30
-Ar	4.38	4.21	3.97		4.34	4.35	4.70	4.50		5.08	4.91
	3.90	3.92	3.93	4.05	4.35	4.41	4.44	4.61	4.64	5.21	5.31
-N <sub>3</sub>											
	4.02	4.04	4.05	4.17	4.47	4.53	4.56	4.73	4.76	5.37	5.43
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{HN}-\text{C}-\text{R} \end{array}$			4.34								
	4.32	4.34	4.35	4.47	4.77	4.83	4.86	5.03	5.06	5.63	5.73
-Br			4.35			4.94		5.16			
	4.38	4.40	4.41	4.53	4.83	4.89	4.92	5.09	5.12	5.69	5.79
-OR			4.70				4.55	5.40			
	4.41	4.43	4.44	4.56	4.86	4.92	4.95	5.12	5.15	5.72	5.82
-Cl	4.99	4.66	4.50			5.16	5.40	5.33			
	4.58	4.60	4.61	4.73	5.03	5.09	5.12	5.29	5.32	5.89	5.99
-OH									4.55		
	4.61	4.63	4.64	4.76	5.06	5.12	5.15	5.32	5.35	5.92	6.02
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$			5.08								
	5.18	5.20	5.21	5.33	5.63	5.69	5.72	5.89	5.92	6.49	6.59
-OAr			4.91								
	5.28	5.30	5.31	5.43	5.73	5.79	5.82	5.99	6.02	6.59	6.69

注)シフト位置は溶媒または濃度で変化する。極性の強い溶媒および水素結合がない時は小さい。

スピンスピン結合定数 (Hz)

タイプ	範囲	典型的な場合	タイプ	範囲	典型的な場合
プロトン-プロトン					
	0~30	12~15		$J$ (オルト) 6~10 $J$ (メタ) 1~3 $J$ (パラ) 0~1	9 3 ~0
CH-CH (自由回転)	5~9	7		$J$ (2~3) 5~6 $J$ (3~4) 7~9 $J$ (2~4) 1~2 $J$ (3~5) 1~2 $J$ (2~5) 0~1 $J$ (2~6) 0~1	5 8 1.5 1.5 1 ~0
	$J$ (トランス) 8~12 $J$ (ゴウシュ) 2~4			$J$ (2~3) 1.3~2.0 $J$ (3~4) 3.1~3.8 $J$ (2~4) 0~1 $J$ (2~5) 1~2	1.8 3.6 ~0 1.5
				$J$ (2~3) 4.9~6.2 $J$ (3~4) 3.4~5.0 $J$ (2~4) 1.2~1.7 $J$ (2~5) 3.2~3.7	5.4 4.0 1.5 3.4
$J$ (アキシャル-アキシャル) 6~14	8~10			$J$ (1~2) 2~3 $J$ (1~3) 2~3 $J$ (2~3) 2~3 $J$ (3~4) 3~4 $J$ (2~4) 1~2 $J$ (2~5) 1.5~2.5	
$J$ (アキシャル-エクアトリアル) 0~5	2~3		プロトン-フッ素核		
$J$ (エクアトリアル-エクアトリアル) 0~5	2~3			44~79	
	0~1	0		3~30	
	0~3	0~2		72~90	
	12~18	17		1~20	
	6~12	10		12~42	
	3員環 0.5~2.0 4 " 2.5~4.0 5 " 5.1~7.0 6 " 8.8~11.0 7 " 9~13 8 " 10~13			オルト 6~10 メタ 4~8 パラ 1~3	
	4~10	7	プロトン-リン核		
	0~3	1.5	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	2.7	
	0~3	2	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	13.4	
	0~3	1~2		180~200	
	9~13	10		630~707	
$\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	2~3		$\text{CH}_3-\text{C}-\text{P}$	10~18	
$-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-$	2~3				
	1~3	2~3			
	5~8	6			