

実験化学講座 1

500.12
141
1-1

日本化学会編

実験化学講座

3k586/59

1

基礎技術 I (上)

丸善株式会社

序

昔から戦争のたびごとに文化は躍進するといわれておる。しかも、その躍進の度合はひと戦争ごとに激しさを加えてきており、今度の戦争では言葉にも想像にも絶しておる。しかるに科学のこの激しい飛躍の十数年を、私どもは三猿主義の遵奉に等しい生き方をしてきたのであって、平和の折ですらその追随がやっとであったわが国の科学は、今では一躍奈落の底におち込んだと同じような破目になり、研究の片手間にこの間の進歩の跡を調べて整理するなどということは、ほとんど不可能にちかい有様である。ましてや、それをいちいちためして、その特徴を自分の研究の中にとりいれ、世界の科学と肩をならべてというようなことは、どんなに努力してもとうてい個人の力ではなしとげられる業ではない。日本化学会はこの事実に直面して、私どもが遭遇するこの困惑と焦慮とを少しでも軽減し、日本の化学の急速の再建にいくらかでも役立つようにと、その会員の総力を結集して、それぞれの専門の分野を担当した新実験法の編集に着手したのである。

幸いに敗戦を契機として、わが国の化学界にも従来の独善主義が弱まり協力への精神が勃興してきたので、各人が真しに全力を傾倒してこの極めて困難な事業に当っておるので、予定通りに順調に進捗しておるばかりか、今ではこれによって私どもが過去十年余り味わってきた混迷から脱却することができるとさえ深く信ずるに至っておる。

しかし、何をいっても一定の予定のもとに進めて行くために起るいろいろの障害と、前にも述べたような化学の急激な進展のために、若干の誤りや記載洩れなども避けがたいことと思う。諸賢の協力によって一層改善され後進のひとびとの役に立てば、これはひとり編集委員だけではなく日本の化学全般の幸せでもある。お力添えを心からお願ひする次第である。

昭和31年4月

編集委員長

小竹無二雄

実験化学講座編集委員会

委員長	小竹無二雄	大阪大学名誉教授，大阪市立大学名誉教授，理学博士
委員	赤堀四郎	大阪大学教授，理学博士
	赤松秀雄	東京大学教授，理学博士
	岩崎岩次	東京工業大学教授，理学博士
	岡宗次郎	東京大学教授，工学博士
	奥野久輝*	立教大学教授，理学博士
	久保田尙志*	大阪市立大学教授，理学博士
	小泉正夫	東北大学教授，理学博士
	小寺明	東京教育大学教授，理学博士
	後藤良造	京都大学教授，理学博士
	斎藤信房	東京大学教授，理学博士
	島内武彦	東京大学助教授，理学博士
	島村修	東京大学教授，理学博士
	立花太郎*	お茶の水女子大学教授，理学博士
	中井敏夫	日本原子力研究所主任研究員，理学博士
	舟橋三郎	東京大学教授，農学博士
	山崎一雄	名古屋大学教授，理学博士

(五十音順，*印は常務委員)

序

本巻に収めた項目は、従来の常識からすれば基礎技術というカテゴリーに入るものではないかも知れない。しかし、近年における化学の進歩をみると、これらの、かつては一部専門家だけの特殊技術であったものが、いまやあらゆる化学研究者がいちおうは心得ていなければならない共通の実験技術となってきた。といいうるのではなかろうか。すくなくとも、今後の化学研究者にとって——化学のいづれの分野であるとを問わず、また、いま現にこれらの実験機器が各自の研究室に設備されていると否とにかくわらず——ここに収めた実験法にたよらざるを得ない事態が、ますます頻繁になるであろうことは断言できよう。本講座において本巻が基礎技術篇にくわえられたのも、まさにこの趨勢が認められたのによるとおもわれる。単にこれらの実験法を専門的に学ばんとする者だけでなく、ひろく一般化学研究者があたらしい実験技術の意義、性能を認識し、その長所、短所を理解し、各自の研究にこれを活用してゆくうえに、本巻を役立てていただければ誠に幸いである。

本巻の編集は、第1章、第2章を久保田が、第3章以下を奥野が担当した。紫外および赤外スペクトルについては、本講座の“分子構造の決定”の巻にもかなりの記載があるので、本巻では主として有機化学関係者のために分析関係に重点をおいて執筆ねがう方針をとった。第3章以下はさらに新しい実験法であり、化学者にとって最初はいくぶん取付きにくい点もあるかと思われるが、精読を希望する。また第3章以下では新制化学用語によらなかったものが若干あることをお断りしたい。

おわりに索引作製に御助力くださった廣田鋼藏、荒木駿、藤原鎮男の諸氏、ならびに全体の整理編集に熱心に協力された丸善出版部の植木、小川、小沢の諸氏に厚く御礼を申しあげる。

昭和32年5月

奥野久輝
久保田尚志

1. 基 础 技 術 I (上)

執 筆 担 当 者

荒 木 峻	東京大学工学部 助教授, 工学博士
大 塚 泰 一 郎	東北大学金属材料研究所
小 林 康 司	大阪大学理学部化学教室
菅 原 忠	東北大学金属材料研究所 助教授, 理学博士
中 西 香 爾	名古屋大学理学部 助教授, 理学博士
早 川 晃 雄	大阪府立大学教養部兼工学部 助教授, 理学博士
平 山 健 三	富士写真フィルム株式会社研究所, 理学博士
廣 田 銅 藏	大阪大学理学部 教授, 理学博士
藤 原 鎮 男	電気通信大学教授, 理学博士

(五十音順)

裝 幀 原 弘

目 次

1. 紫外スペクトル分析	1
1・1 緒論	1
1・2 測定法	3
1・3 各論序説	11
1・4 エチレン系化合物	17
1・5 アセチレン系化合物	40
1・6 脂肪族カルボニル化合物とその誘導体	50
1・7 脂肪族発色団に対する助色団の影響	115
1・8 脂肪族カルボン酸とその誘導体	118
1・9 炭酸およびチオ炭酸の誘導体	137
1・10 その他の脂肪族系発色団	139
1・11 クムレン系化合物	143
1・12 芳香族化合物総論	145
1・13 フェニル基とエチレン結合またはアセチレン結合 との共役系	160
1・14 共役フェニル基を有するカルボニル化合物 およびその誘導体	166
1・15 芳香族アゾおよびアゾキン化合物	177
1・16 共役フェニル基を有するカルボン酸とその誘導体	180
1・17 ニトロベンゼンと誘導体	184
1・18 ニトロソベンゼンと誘導体	187
1・19 ポリフェニル	188
1・20 その他の発色団と共役したベンゼン誘導体	191
1・21 置換基を有する縮合芳香族化合物	191

1・22 キノイド型化合物	196
1・23 複素環式化合物	204
1・24 定量分析	214
実例表 (226)	
 2. 赤外スペクトル分析	291
2・1 装置関係	292
2・2 試料の調整	309
2・3 定性分析	326
2・4 実例	349
アルカン (349) アルケン (353) 共役系 (357) エス テルなど (366) 芳香族化合物 (370) カルボン酸 (375) アミド (378) 炭水化物 (385) アミン塩酸塩, アミノ酸 (389) 結晶水 (395) 無機物 (396)	
2・5 定量分析	397
2・6 IR スペクトル集	401
 3. 質量分析	409
3・1 実験法一般	409
3・2 分析法としての特性	421
3・3 質量分析計の原理, 構造および設計	425
3・4 質量分析計の使用法	443
3・5 同位体の分析	461
3・6 有機化合物の分析	478
3・7 質量分析計による低圧反応の実験法	501
 4. 核磁気共鳴吸収	517
4・1 総論	517
4・2 装置	532
4・3 研究例	539

4・4 固体の核磁気共鳴測定法	544
4・5 研究の方法および例	550
付 核四重極共鳴	561
5. 常磁性共鳴吸収	569
5・1 まえがき	569
5・2 基礎的なことがら	570
5・3 実験技術	574
5・4 応用	586

紫外スペクトル分析

平山 健三

1・1 緒論

物質の色は多くの場合、その物質の固有の吸収に由来する。すなわち物質に光線をあてると、その物質は一定波長域の光線を一定量吸収して残余の光線を透過する結果、われわれは吸収した光線の色の余色をその物質の色として感じるのである。ところがこの光線の吸収は可視域のみでおこなわれているのではなく、紫外光線、赤外光線も吸収されるのであるが、本章でとりあつかうのは電子吸収スペクトルといわれている紫外および可視部の吸収スペクトルによる分析である。

この電子吸収スペクトルは、電子の励起により起るものであるから、励起されやすい電子をもった分子、すなわち不飽和結合や lone pair* をもった分子に多くみられる吸収であって各物質に固有ではあるが、励起されやすい類似の電子構造をもった物質同志の吸収はまたたがいによく似ているところから、電子吸収スペクトルは主として不飽和結合の group analysis にもちいられる。

なお本講座の性質上、理論的な考察にはふれないで、現象の記述に重点をおき、装置の使用法は各装置によって異なり、またそれぞれの装置に使用解説書があるから、ここでは一般的な記述にとどめ、従来スペクトルの解読に必要なデーターブックが少なかった点をおぎなうために類型的データーの組織的配列に主眼をおいた。

* 本章でもちいいる外国語の術語は、ことわりのないかぎりアメリカ英語とする。

1. 紫外スペクトル分析

表 1・1 電磁波の種類と起源

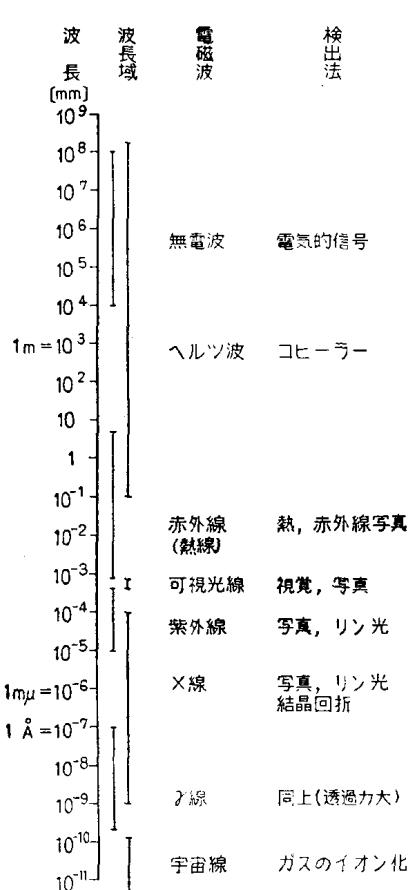
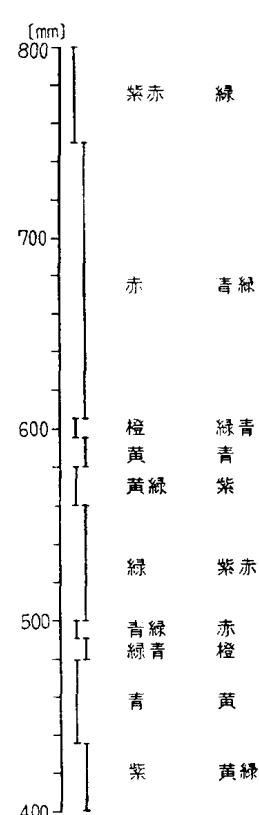


表 1・2 可視域の吸収光線と透過光の色の関係



本章に関係の多い総報、単行本などとしては、つぎに示したようなものがあり、本章もまたこれらにおうところが少なくなかったことをしるしておく。

- 1) Ashley, S.E.Q., "Spectrophotometric Methods in Modern Analytical Chemistry", *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 72 (1939).
- 2) Braude, E.A., "Ultra-violet Absorption and Structure of Organic Compounds", *Ann. Repts. on Progr. Chem.* (Chem. Soc. London), 42, 105 (1945).
- 3) Braude, E.A., Waight, E.S., "The Relationships between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds" (Chapter 4 of "Progress in Stereochemistry, I.", Ed. by Klyne, W., Butterworths Scientific Publications (1954)).
- 4) Clar, E., "Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polycyclische Systeme", 2. verbess. Aufl., Springer-Verlag (1952).
- 5) Coggeshall, N.D., "Functional Group Analysis in the Petroleum Industry" (Chapter

- III of "Organic Analysis, Vol. I", Ed. by Mitchell, J., Jr., Kolthoff, I.M., Proskauer, E.S., Weissberger, A., Interscience Publishers, Inc. (1953)).
- 6) Dimroth, K., "Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren in Ultraviolet und der Konstitution organischer Verbindungen", *Angew. Chem.*, 52, 545 (1939).
 - 7) Dorfman, L., "Ultraviolet Absorption of Steroids", *Chem. Revs.*, 53, 47 (1953).
 - 8) Eucken, A., Hellwege, K.H. (Ed.), "Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Aufl., Band I, Teil 3, Springer-Verlag (1951).
 - 9) Friedel, R.A., Orchin, M., "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds", John Wiley & Sons, Inc. (1951).
 - 10) Gillam, A.E., Stern, E.S., "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", Edward Arnold (Publishers), Ltd. (1954).
 - 11) Korte, F., "Das UV-Spektrum in Abhängigkeit von der Konstitution organischer Verbindungen", *Angew. Chem.*, 63, 370 (1951).
 - 12) Kortüm, G., "Kolorimetrie und Spektralphotometrie", Springer-Verlag (1948).
 - 13) Mellon, M.G. (Ed.), "Analytical Absorption Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc. (1950).
 - 14) Morton, R.A., "The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins, Hormones, and Coenzymes", Hilger (1942).
 - 15) Sinsheimer, R.L., "Ultraviolet Absorption Spectra" (Chapter 5 of "Radiation Biology, Vol. II, Ultraviolet and Related Radiations", Ed. by Hollaender, A., McGraw-Hill Book Co., Inc. (1955)).
 - 16) Snell, F.D., Snell, C.T., "Colorimetric Methods of Analysis, Including Some Turbidimetric and Nephelometric Methods", 3rd Ed., Vols. 3, 4, D. Van Nostrand Co., Inc. (1953).

1・2 測 定 法

1・2・1 原 理

光線をまったく吸収しない透明な溶媒に検体を一定濃度に溶かし, その溶液の一定の厚さの層に光の強さ I_0 , 波長 λ_1 の単色光をあてると, そのうち若干が吸収される結果, 透過してくる光線は強さが I に弱まっている。単色光の波長を $\lambda_2, \lambda_3, \dots$ と変えて各波長で測定し, 波長軸を横に $\log I_0/I$ を縦軸にとると, その物質固有の吸収スペクトル図が得られる(図 1・1)。

吸収スペクトル図のあらわし方としては, このほかに縦軸に ϵ , $\log \epsilon$, T , $E_{\text{1cm}}^{1\%}$ など, 横軸には \AA , cm^{-1} , ν などももちいる(→ 1・2・3)。

実際には光線をまったく吸収しない理想的な溶媒は存在しないから, 測定波長域であるべく吸収しない溶媒をもちい, 溶液の吸光量から溶媒のみの吸光量をさしひくわけである。

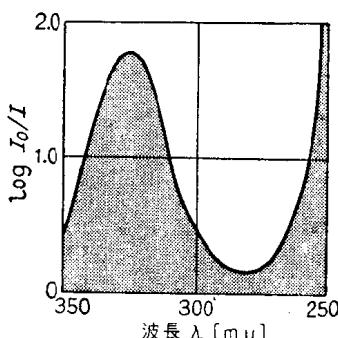


図 1・1 吸収曲線のあらわしかたの一例

1. 紫外スペクトル分析

1・2・2 測定装置と測定法

測定装置はその方法により直視法, 写真法, 光電管法にわけることができる。直視法としては Nutting スペクトル測光計, König-Martens 式, Hüfner 式など, 写真法としては光楔法, Hartley-Baly 法, 絞法(たとえば Spekker スペクトル測光計), 回転セクター法がありこれらは広くもちいられてきた方法であるが, 労力を要する割合に結果はかならずしも満足すべきものではなかった。ところが 1930 年に電位計用真空管 Pliotron FP-54 があらわれ、微弱電流の増幅に応用されるようになって間もなく光電分光計の製出を見、以来年とともに改良が重ねられ自記濃度計さえ市販されるにいたり、紫外吸収スペクトル分析法が group analysis の方法としては最も簡便な方法にまでなったのである。

従来の直視法, 写真法が使用されることは今後ますます少なくなるとおもわれるし、これらの方法についてすでに記載されたものも少なくないので、ここでは光電管法の二、三について説明することにとどめる。

a. ベックマン DU 型分光光電濃度計 図 1・2 に示すような光学系をもっている。光源は 6 V, 48 W のタングステン電球(200~320 m μ の波長域に使用)と熱陰極水素放電灯(200~380 m μ の波長域に使用)がもちいられる。光源 A から出る光は B 面

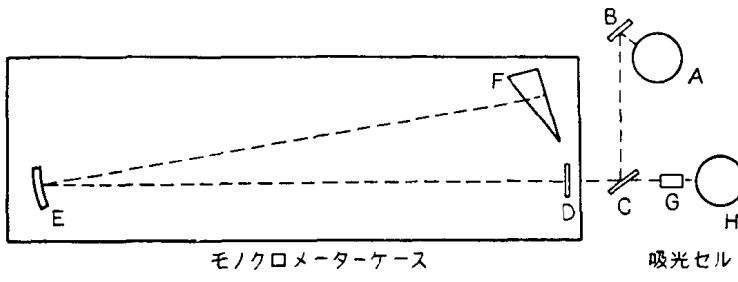


図 1・2 ベックマン分光光電濃度計の光学系

で反射され、さらに C および E の鏡で反射されてプリズム F にはいる。プリズム F の一方の面には反射処理がしてあるので、光線はふたたび E からスリット D を通り、C の上半を通してセル G 中の試料 S に当る。S を通過して光電池 H にはいった光電流は二段増幅ののちブレード回路にはいった電流計で示される。これを一定にするように増幅管のグリッド電圧を電位差計を通して補償する回路があり、電流計には常に一定の電流が流れているようになっている。

また C と S との間にはフィルターがあり散乱光を吸収している。スリット D を通つて出てゆく単色光はプリズム F を回転して変えられる。

測定の精度は波長目盛り合わせと単色光の純度によって異なるが、220~1000 m μ では

誤差 $\pm 1\%$ 以内とおもわれる。赤外部、特に $1500 \text{ m}\mu$ より長波長域では不明である。ただし再現性はすぐれている。

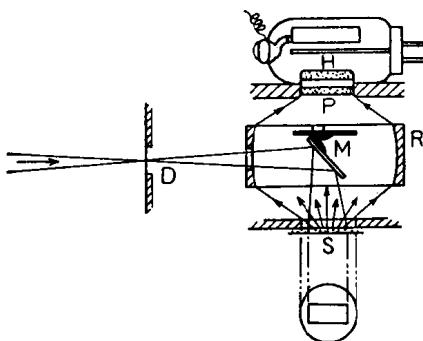
この装置では $+4 \text{ V}$, 0 V , -2 V の蓄電池をもちいるが、接続を誤ると、真空管が焼け切れるから注意せねばならない。

なおこの装置には図1・3のような反射測定用アクセサリーがある。入射光は鏡Mで反射されて試料S面に垂直に照射する。S面より 45° 方向に鉢巻状に反射鏡Rがあり、この鏡に入射した光線のみをP面に集光して、その光量を測定するのである。

このDU型は装置が強固なことと、動作の安定な点が非常にすぐれている。

b. 島津水晶光電分光光度計 QB-50型、日立分光光電光度計 EPB-U型 いずれもベックマン DU型に類するもので、測定可能波長域は前者 $200\sim 800 \text{ m}\mu$ 、後者 $220\sim 1100 \text{ m}\mu$ といふ。

c. ベックマンB型分光光度計 前記 DU型を簡単にした装置で、図1・4の



D: 単色光入射スリット
R: 内面が表面鏡になった球面鏡
P: 光拡散用ガラス M: 反射鏡
S: 試料 H: 光電管

図1・3 ベックマン反射測定用光学系

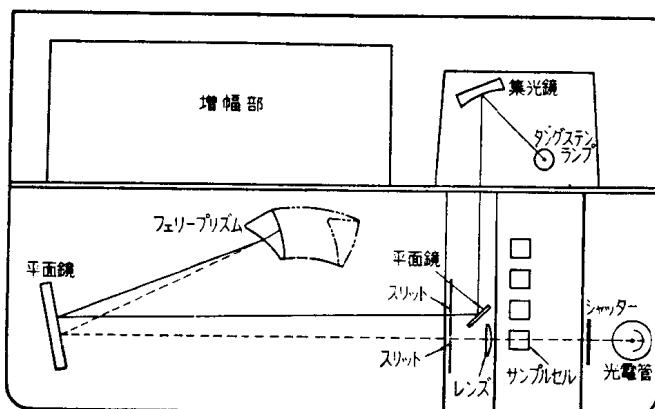


図1・4 ベックマンB型分光光度計光学系

光学系をもっている。測定可能波長域は $320\sim 1000 \text{ m}\mu$ 、光源はタンクステン球のみであるが、光電管は DU型と同様に 2 本ある。光電管にはいった光電流を直流増幅して直読するようになっており、この値がただちに濃度または透過率と対応するようにしてある。

d. ベックマンDR型自記分光光度計 この装置は DU型の光源部と、受光部

1. 紫外スペクトル分析

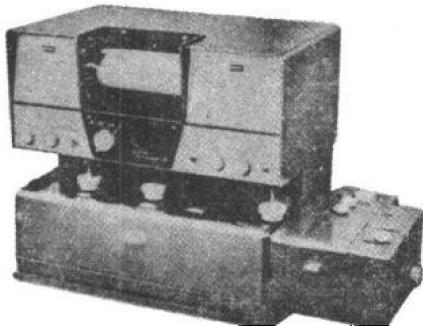


図 1・5 ベックマン DR 型
自記分光光度計

をとり除いた分光器部および他にコントロール部、記録装置部、自動充電装置部よりなる。光源部はダイヤルをまわして、タンクステン電球と水素放電灯とがきり替えられる。また光電管も赤感性と青感性の2種をダイヤルできり替えることができる。コントロール部は波長ダイヤル、零点調整、スリット調整、記録打点が1個のサーボモーターでつぎつぎにおこなわれる。記録装置のパネル面にはメインの電源スイッチ、測定波長間隔決定ダイヤル、0および100%

調整のダイヤルおよび特殊目的用のスイッチが2個ある。試料は3個までが同時に測定でき、緑、赤、黒の3色で記録される。波長間隔は単色光の分光分布波長の1/2波長間隔にまでせばめることができる。記録は濃度または透過率で記録され、波長域によってちがう10種の用紙がある。測定時間は波長間隔によってちがうが、約4m μ 間隔でおこなうと325~725m μ の波長域を3個の試料を同時に測定するのに約12分を要する。なおこの装置は記憶式であるから記録ペンの遅れによる誤差を生じない。

1・2・3 単位

測定結果の記述には従来種々の単位がもちいられているので、つぎにそれを一括し、相互関係を示す。

a. 吸收光線 通常波長であらわすが、振動数、波数などであらわすこともある。波長 λ 、振動数 ν 、波数 ν' または $\bar{\nu}$ 、真空中の光速度 c の関係は、

$$1/\lambda = \nu' = \nu/c$$

$$\text{ただし, } c = 3 \times 10^{10} [\text{cm/sec}]$$

である。波長の単位には m μ (= 10⁻⁹ m) または Å (= 10⁻¹⁰ m) をもちいる。

b. 吸光強度 種々のあらわしかたがある。入射光線の強さ (incident intensity) を I_0 、透過光線の強さ (transmitted intensity) を I とすれば、

透過度 (transmittancy, 独: Durchlässigkeit)

$$T = I/I_0$$

吸収 (absorption, 独: Absorption)

$$A = 1 - T$$

吸光度 (extinction, 独: Extinktion, optical densityともいう)

$$E = \log_{10}(I_0/I) = -\log_{10}T \quad (d \text{ であらわすこともある})$$

比吸光係数 (specific extinction coefficient, 独: Spezifische Extinktionskoeffizient)

$$\varepsilon_0 = \frac{\log_{10}(I_0/I)}{c} \quad (\text{ただし濃度は g/cc, 液層の厚さは } 1\text{ cm})$$

吸光係数 (extinction coefficient, 独: Extinktionskoeffizient)

$$k = \frac{\log_{10}(I_0/I)}{d} = \frac{E}{d} \quad (\text{ただし液層の厚さ } d \text{ は cm 単位})$$

吸収係数 (absorption coefficient, 独: Absorptionskoeffizient)

$$\kappa = \frac{\log(I_0/I)}{d} \quad (\alpha \text{ であらわすこともある})$$

分子吸光係数 (molecular extinction coefficient, 独: Molarer Extinktionskoeffizient)

$$\varepsilon = \frac{\log_{10}(I_0/I)}{cd}$$

E 値 (*E*-value)

$$E = E_{1\text{cm}}^{1\%}$$

本章では波長単位 $m\mu$, または波数 ν' (あるいは $\bar{\nu}$), 分子吸光係数 ε をもちいる。

上記の吸光量に関する単位, あるいは関係式の多くは Beer 法則がなりたつときに意味があるわけである。Beer 法則によれば吸光量は光路に存在する分子数に比例するから, 検体溶液の濃度がちがっても, 濃度と液層の厚さの積が同じであれば, 吸光量は同じであるはずで, 実際に多くの有機化合物では近似的に Beer 法則がなりたつことが認められている。しかし塩, 酸, 塩基のようにイオン化する化合物は明らかに Beer 法則にしたがわないし, 非イオン性物質でも互変異性化したり, 会合するときは当然 Beer 法則からはずれる。したがってこのようなおそれのある物質の溶媒の選択には注意を要する。

1・2・4 溶 媒

紫外部吸収は気体として, あるいは液体そのままで測ることもあるが, ふつうは溶液として測る。そのための溶媒は測定波長域でなるべく吸収を示さないで, 溶質とも反応しないものでなければいけない。極性溶媒は溶質と錯化合物をつくったり, 水素結合をすることがあるから注意をしなければならない。

1. 紫外スペクトル分析

表 1・3 紫外スペクトル分析用溶媒

可測最短波長 [m μ]	溶媒	可測最短波長 [m μ]	溶媒
220	エタノール, エーテル, ヘキサン, シクロヘキサン, 石油エーテル, リグロイン	285	四塩化炭素, トルエン
230	イソプロパノール, グリセリン	290	キシレン
235	メタノール	300	安息香酸エチル
255	クロロホルム, 酢酸	320	ショウ酸エチル
260	酢酸アミル, ギ酸, 酢酸エチル, ギ酸エチル	335	アセトン, メチルエチルケトン, ピリジン
280	ベンゼン	345	ベンジルアルコール
		380	二硫化炭素

表 1・3 は通常用いられる溶媒と、精度よく、容易に測定しうる最短波長域を示す。

つぎに各溶媒の精製法について述べる¹⁾.

a. 水 蒸留水の透過波長域 200~770 m μ . 有機物で可溶性物質が少ないのが欠点。密閉したセルをもちいるとき、水溶液では気泡がはいることがあり、入射光を散乱して誤差の原因となる。溶けていた空気が暖まって出るためであるから、あらたに煮沸した水をつかって測定に時間をかけないようにする。もし泡ができたときには、セルを傾けて光路からはずす。

b. エチルアルコール 完全に精製したものは短波長域では約 210 m μ までも透過し、吸収測定に必要な濃度 (0.2~0.002%) の程度には多数の有機物を溶かすから、きわめて有用な溶媒である。紫外吸収スペクトル用のアルコールにはベンゼンとの共沸で乾燥したものは不適当である。ベンゼンの含有は吸収曲線をしらべるとすぐわかる。もし含有すればシリカゲルとかきませる。

アルデヒド性不純物 (295 m μ 付近に吸収を示す) を除くためには 1% 量の固型カセイソーダと数時間煮沸し精留する。あるいは硝酸銀で酸化してもよい。

溶質が含水アルコールに必要程度に溶解するときは、精製した 95% アルコールでも十分である。

c. イソプロピルアルコール 透過域はエチルアルコールと同じ。水と混合するので水をふくんでいることがあり、アセトンの還元でつくられたものは不純物としてアセトンをふくむ。しかしアセトンの吸収は吸収極大波長 275 m μ でも ϵ_{max} は 17 で

1) Gillam, A.E., Stern, E.S., "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" (1954).