

有機分析

— 機器による定性・定量 —

(増補版)

東京大学名誉教授 津田恭介 編

産業図書

有機分析

—機器による定性・定量—

(増補版)

東京大学名誉教授

津田恭介 編

産業図書

有機分析—機器による定性・定量— (増補版)

昭和40年3月1日 初 版 ©1965
昭和43年5月5日 第3刷(修正)
昭和45年11月5日 第5刷(増補)
昭和55年1月31日 第9刷

編 者 津 田 恭 介

発行者 森 田 勝 久

発行所 産業図書株式会社

東京都千代田区外神田 1-4-21

郵便番号 101-91

電話東京(253) 7821 番(代表)

振替口座東京 37324-8

印刷所 明和印刷株式会社

製本所 株式会社 昇 栄 社

© Kyosuke Tsuda 1965

定価 2,800 円

序

ブレーグルは 1910 年頃から、試料を 100mg から 3mg に下げる今日のいわゆる微量分析法を開発している。その後装置と方法が多くの人によって改良され 1950 年代の終り頃には完成の域に達したかに見えた。ところが 1960 年代に入るとともに従来の分析法とエレクトロバランスとガスクロマトグラフィーとをミックスした装置が現われ、試料 1mg で炭、水、窒素の同時分析ができるようになって来た。

一方、このような微量分析法の進歩とは無関係に、高性能質量分析計の開発が進んで来て、これを上手に使えば有機化合物はミリマス単位まで測れる。いいかえれば元素分析も分子量測定も無しで 0.01mg の試料で有機化合物の分子式が求められる。

有機化合物の分離精製はクロマトグラフィーの進歩により、またその物性の検索は紫外、赤外、核磁気共鳴スペクトル測定装置あるいは旋光計等の進歩により昔と比べれば遙かに容易になった。古く有機化学者が言っている。

Jeder Fortschritt der Wissenschaft ist ein Fortschritt der Technik.

有機化学者は極力これらの新しい方法を利用し、その研究の労力と時間は有機化学独自の方向に注入すべきである。

本書は現在日本で汎用されている有機分析法を選び、現在第一線で実験されている比較的若い方々に忙しいところを無理にお願いして書いて頂いたものである。将来追加したい項目もあるがこれは適当な時期に増補したい考えである。

昭和 40 年 1 月

津 田 恭 介

増補版発行に際して

今回、本書の第5刷に際して、新たに三島洋氏にお願いして、最近普及してきた「質量スペクトル」を9章に、「質量数と組成式」を巻末に増補した。

昭和45年10月

津田 恭介

目 次

I. 微量化学はかり ————— 小 野 江 —————

1. 緒 言	1
2. 微量化学はかり	1
2.1 はかりの用語と意味	1
2.2 微量化学はかりの構造	4
2.2.1 度表微量化学はかり	4
2.2.2 直示微量化学はかり	5
3. 微量化学はかりの進歩	6
3.1 定感量方式	6
3.2 ダンパー	7
3.3 投影方式	8
3.4 そのほかの改良	9
4. 超微量化学はかり	10
4.1 超微量化学はかりの必要性	10
4.2 刃先支持型	11
4.2.1 原理と構造	11
4.2.2 性 能	12
4.3 トーション型	13
4.3.1 原 理	13
4.3.2 構 造	14
4.3.3 性 能	15
4.4 エレクトロバランス型	15
4.4.1 原理と操作法	15
4.4.2 構 造	17
4.4.3 性 能	18
参 考 文 献	19

II. 元 素 分 析 ————— 小 野 江 —————

1. 緒 言	21
--------------	----

目 次

2. 微量元素分析法	22
2.1 炭水素分析	22
2.1.1 妨害元素の除去	23
2.1.2 試薬類	25
2.1.3 装置および操作法	25
2.1.4 計算法	27
2.1.5 特殊元素を含む試料の炭水素分析	28
2.2 窒素分析	28
2.2.1 原 理	29
2.2.2 試 薬	29
2.2.3 装置および操作法	30
2.2.4 計算法	32
2.3 酸素分析	35
2.3.1 原 理	35
2.3.2 試 薬	37
2.3.3 装置および操作法	37
2.3.4 計算法	38
2.3.5 妨害元素について	39
2.4 ハロゲン、イオウ分析	39
2.4.1 原 理	40
2.4.2 試 薬	40
2.4.3 装置および操作法	41
2.4.4 計算法	42
2.4.5 ハロゲン、イオウの分別定量	42
2.4.6 フッ素の分析	43
2.5 金属定量法	43
2.5.1 装置と試薬	43
2.5.2 操作法	44
2.5.3 計算法	44
2.6 分子量の測定 (Rast 氏法)	45
2.6.1 原 理	45
2.6.2 操作法	46
2.6.3 計算法	47
3. 元素分析の新しい傾向	47
3.1 迅速元素分析法	48
3.1.1 空管燃焼法	48
3.1.2 Coleman Nitrogen Analyzer	49
3.1.3 わが国における迅速炭水素分析装置	50
3.2 超微量元素分析法	52
3.2.1 超微量分析に必要な装置	52
3.2.2 Unterzaucher による超微量炭水素分析	54
3.2.3 封管反応による窒素分析	55

3.3	ガスクロマトグラフィーによる炭素、水素、窒素の同時定量法	56
3.3.1	原理	57
3.3.2	Technicon Ultramicro C·H·N Analyzer	57
3.3.3	Fisher C·H·N Analyzer	59
3.3.4	F & M Model 180 C·H·N Analyzer	61
3.4	機器による分子量測定法	63
3.4.1	原理	64
3.4.2	装置	64
3.4.3	溶媒と検量線	65
3.4.4	操作法	66
3.4.5	考察	67
3.5	酸素フラスコ燃焼法	67
3.5.1	原理	67
3.5.2	装置	68
3.5.3	操作法	69
3.5.4	応用について	70
参考文献		71

III. 薄層とペーパークロマトグラフィー——原——

1.	序論	73
1.1	移動相と固定相	73
1.2	分離の原理	74
1.3	操作法による分類	75
1.4	充てん型式による分類	76
1.5	歴史の流れ	77
2.	液相クロマトグラフィーの原理	78
2.1	液相クロマトグラフィーの理論	78
2.1.1	吸着係数と分配係数	78
2.1.2	移動率と保持容量	80
2.1.3	R_m 値と分子構造	82
2.1.4	検体の分布	82
2.1.5	分別帯の広がり	85
2.1.6	分別帯のゆがみ	86
2.2	吸着クロマトグラフィーの基礎	88
2.2.1	吸着剤	88
2.2.2	展開剤	90
2.2.3	分子構造と吸着との関係	91
2.3	分配クロマトグラフィーの基礎	91

目 次

2.3.1 担 体	91	2.3.2 展開剤	92
2.4 イオン交換クロマトグラフィーの基礎	92		
2.4.1 イオン交換体と展開剤	92	2.4.2 クロマトグラフィーの選択	93
2.5 プレートクロマトグラフィーの基礎	94		
2.5.1 単一展開剤による移動率	94	2.5.2 混合展開剤による移動率	96
3. TLC の操作法	97		
3.1 操作法のあらまし	98		
3.2 吸着剤と担体	99		
3.2.1 シリカゲル	100	3.2.5 セルロース	101
3.2.2 アルミナ	100	3.2.6 イオン交換体	101
3.2.3 キーゼルグール	101	3.2.7 その他の有機吸着剤・担体	101
3.2.4 その他の無機吸着剤	101		
3.3 薄層の作り方	102		
3.3.1 ガラス板	102	3.3.4 薄層の性質	105
3.3.2 アプリケーターを使う方法	102	3.3.5 酸性・塩基性の薄層	105
3.3.3 噴霧その他の方法	104	3.3.6 液体の固定相	106
3.4 試料のつけ方	106		
3.5 展開法	106		
3.5.1 展開槽	106	3.5.3 変形展開法	108
3.5.2 展開溶剤	107		
3.6 検 出 法	113		
3.6.1 紫外線下のケイ光	113	3.6.3 クロマトグラムの	
3.6.2 発色試薬	113	記録と保存	114
3.7 移動率の再現性	115		
3.8 定量分析	116		
3.8.1 スポットの面積比較法	116	3.8.3 比色分光分析	118
3.8.2 濃度分析	117	3.8.4 その他の方法	118
3.9 その他の TLC	119		
3.10 TLC と PPC との相違	119		

4. PPC の操作法	120
4.1 PPC の特色	120
4.2 ろ紙の性質	121
4.3 試料のつけ方	122
4.4 展 開 法	123
4.4.1 展開装置	123
4.4.2 展開剤	124
4.4.3 種々の展開法	125
4.5 検出法	125
4.6 移動率の再現性	127
4.7 定量分析	127
5. 応 用 例	128
5.1 TLC の実験条件	129
5.1.1 ステロイド	129
5.1.2 脂 質	129
5.1.3 アミノ酸, ペプチド, タンパク質	130
5.1.4 核酸誘導体	132
5.1.5 糖 類	132
5.1.6 アルカロイド, 含窒素化合物	133
5.1.7 テルペン	134
5.1.8 配糖体	134
5.1.9 フェノール性植物成分	135
5.1.10 植物色素	135
5.1.11 薬剤と毒物	136
5.1.12 ビタミン	136
5.1.13 抗生物質	136
5.1.14 殺虫剤	137
5.2 PPC の実験条件	137
5.2.1 アミノ酸	137
5.2.2 糖 類	137
5.2.3 アルコール誘導体	137
5.2.4 フェノール類	138
5.2.5 有機酸	138
5.2.6 アミン類	139
5.3 実 験 例	139
5.3.1 モルフィン型アルカロイドの TLC	139
5.3.2 ステロイドホルモンの TLC	143
参 考 文 献	146

目 次

1. 概 説	149
1.1 ガスクロマトグラフィー	149
1.2 保持値	150
1.3 カラムの理論段数の求め方	152
1.4 ピーク分離の程度の表示法	152
2. 装置および操作法	153
2.1 基本的な装置	153
2.2 検出器	156
2.2.1 熱伝導度検出器	156
2.2.2 水素炎イオン化検出器	157
2.2.3 β -線イオン化検出器	157
2.2.4 電子捕獲検出器	158
2.2.5 電離断面積検出器	159
2.3 担体および固定相液体	160
2.3.1 気-固クロマトグラフィー用 担体	161
固定相固体	160
2.3.2 気-液クロマトグラフィー用	162
2.3.3 固定相液体	162
2.4 充てん剤の作り方	164
2.4.1 充てんカラム	164
2.4.2 低液相高効率カラム	166
2.5 ゴーレイカラム	170
3. 物質の同定	172
3.1 一般的な注意	172
3.2 保持値を利用する方法	173
3.3 保持指標	174
3.4 成分の分取	176
4. 定量分析	179
4.1 ピーク面積のはかり方	179
4.2 相対感度	181
4.3 試料中の成分含有率の計算	182
4.4 分析精度	183

5. 試料の前処理	185
5.1 誘導体	185
5.2 誘導体の作り方	187
5.2.1 メチルエステル	187
5.2.2 トリメチルシリールエーテル	190
5.2.3 アセタートおよびトリフロロアセタート	192
5.3 特定成分の除去	193
5.4 生体試料の抽出	193
6. 応 用 例	194
6.1 脂肪酸	194
6.2 ステロイド	196
6.3 アルカロイドおよびアミン	202
6.4 医薬品および農薬	205
6.5 糖 類	209
6.6 アミノ酸	212
6.7 テルペンおよびその他	215
7. 装置の最近の進歩	217
7.1 連続昇温ガスクロマトグラフィー	217
7.2 加熱分解ガスクロマトグラフィー	218
7.3 反応ガスクロマトグラフィー	218
7.4 放射性物質のガスクロマトグラフィー	218
7.5 マススペクトルとガスクロマトグラフィー	219
参 考 文 献	220
 V. 紫外外部吸収スペクトル—————金 子—————	
1. 分子スペクトルの概念	223
1.1 基本理論	223
1.2 分子スペクトルの結果とその解釈	226

目 次

1.3 吸収強度	227
1.4 吸収スペクトルの表わし方	227
2. 測定装置と測定法	228
3. 分子の電子状態を記述する理論; Hückel LCAO-MO 法	229
3.1 Hückel LCAO-MO における分子軌道エネルギー単位と その求め方	229
3.1.1 エチレン, ブタジエンの分子 軌道	229
3.1.2 永年方程式のたて方とそれぞ れの MO のエネルギー単位の 求め方	234
3.1.3 芳香性について	236
3.1.4 $4n+2$ rule	236
3.1.5 等共役の概念	237
3.2 分子軌道の表示と π 電子の分布の求め方	239
3.2.1 分子軌道の表示	239
3.2.2 π 電子密度	241
3.3 非結合性軌道のやさしい求め方とその利用	242
3.3.1 交互炭化水素と非交互炭化 水素	242
3.3.2 NBMO の求め方とそれを使 った奇 AH の π 電子密度の算 出法	243
3.4 RS 法の利用	248
3.4.1 RS 法とは	248
3.4.2 ナフタリンの α 位の活性の RS 法による説明	250
3.4.3 代表的 AH と非 AH の MO	255
3.4.4 ヘテロ原子の扱い方	258
4. 各 論	261
4.1 序 説	261
4.2 飽和化合物	262
4.3 オレフィン・ジエン・ポリエンおよびその置換体	266
4.4 カルボニル化合物	271
4.5 芳香族炭化水素 (偶 AH)	274
4.6 非交互炭化水素 (非 AH) の UV	281
4.7 複素環式化合物	289

4.7.1 ヘテロ環式化合物の $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯	289	4.7.2 ヘテロ系芳香族分子 (偶 AH と等共役) の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移	293
参 考 文 献			310

VI. 赤外線吸収スペクトル—————金 子—————

1. 序 論	313
2. 赤外線スペクトルの実験法	315
2.1 分子分光学の分類	315
2.2 赤外線スペクトル測定装置の概要	316
2.3 試料の調整, 測定上の諸注意	318
3. 赤外線スペクトルの基礎理論	323
3.1 分子の回転エネルギー単位	323
3.2 分子の振動エネルギー単位	324
3.3 基準振動	326
3.4 三つ以上の原子からなる分子の振動数と分子内の原子間力との 関係	327
3.5 赤外線吸収の選択律の第一条件, 量子条件	330
3.6 分子の対称性	333
3.7 赤外線吸収の選択律の第二条件	334
3.8 振動回転スペクトル	335
4. スペクトルとその解釈	337
4.1 振動の分類とその表示	337
4.2 グループ振動数	339
4.3 置換基の性質によって決定されるグループ振動数の二, 三の例	340
4.4 置換基の相対位置によって決定されるグループ振動数	341
5. 種々の原子団と吸収帯の位置との関係	343
参 考 文 献	347

VII. 核 磁 気 共 鳴 ————— 中 川 —————

1. NMR スペクトルの見方	349
1.1 シグナル	349
1.2 磁場と周波数の単位	352
1.3 積 分 器	355
2. 測 定 法	356
2.1 原理および装置	356
2.2 試 料	359
2.3 測 定	361
3. 化学シフト	362
3.1 Shoolery 則	362
3.2 不飽和炭素上のプロトンの化学シフトとハメット則	368
3.3 磁気異方性	371
3.4 電場の効果	374
4. スピン結合	376
4.1 分裂の規則	376
4.2 複雑なスペクトル型	379
4.3 カーブラス・清水則	381
5. 構造決定に使うには	385
5.1 割りつけ	385
5.2 メチル基の見つけ方	387
5.3 置換基の見つけ方	391
参 考 文 献	396

VIII. 旋 光 分 散 ————— 中 野 —————

1. 結 論	397
--------------	-----

2. 原理	398
2.1 旋光性	398
2.2 円偏光二色性	401
2.3 コットン効果と旋光分散曲線	403
2.4 Drude の方程式	406
2.5 紫外吸収スペクトル, 円偏光二色性, および旋光分散曲線の 相互関係	407
3. 操作法	409
3.1 旋光計の原理	409
3.2 溶媒効果	412
4. 応用例	413
4.1 カルボニル化合物のコットン効果曲線	413
4.1.1 カルボニル基の位置, および mobility の証明	427
その立体的環境	413
4.1.2 オクタント則とその適用例	421
4.1.3 アクシャルハロケトン則および α -ハロケトンの conformational	421
4.1.4 立体化学および絶対配置決定への応用例	432
4.2 カルボニル基以外の発色団による旋光分散曲線の利用	435
4.3 単純旋光分散曲線およびその応用例	436
4.4 定量分析および化学量論への応用	440
4.5 円偏光二色性曲線とその適用	441
参考文献	444

IX. 質量スペクトル——三 島——

1. 序論	445
2. 質量分析装置の原理	446
2.1 単収束質量分析装置—低分解能	447
2.2 二重収束質量分析装置—高分解能	447

目 次

3. 質量スペクトル	448
3.1 質量数	449
3.2 分子イオン	450
3.3 分子イオンの判定	451
3.4 分子式の決定	452
3.4.1 同位元素強度法	452
3.4.2 二重収束高分解質量分析装置 による測定法	453
3.5 準安定ピーク	453
4. 質量スペクトルの説明と表現	454
5. 質量スペクトルによる構造決定	458
6. 質量分析における最近の進歩	494
6.1 gas-chromatograph と質量分析器との直接の結合	494
6.2 高分解能質量分析	496
参 考 文 献	500
質量数と組成式	503
編者・執筆者略歴	531
索 引	533