

日本化学会編

新実験化学講座

有機構造〔Ⅱ〕

13

丸善株式会社

日本化学会編

新実験化学講座 13

有機構造 Ⅲ

丸善株式会社

新実験化学講座 13
有機構造 II

¥ 5,500

昭和 52 年 7 月 20 日 発行

© 1977

編 者 社団法人 日本化学会

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 日東紙工株式会社・製本 株式会社 松岳社

3343-2254-7924

発 刊 の 辞

現代化学の体系が形成されてきた過程の中で、1950 年以降の約 20 年間は、化学の飛躍的發展を可能にした有力な測定機器が次々と開発され、そしてそれがまたたく間に普及した時代であった。これによって化学研究の形態そのものも大きく変化し、化学の中の各専門分野が主要な実験装置と技術を共通にするという事態になった。

日本化学会は、このような化学の新たな発展段階に対処して、それにふさわしい標準的な実験指導書の刊行を計画したところ、幸いにして各専門家の献身的な協力を受けることができた。その編集にあたっては化学の現状に対応して、各専門分野の研究に共通の実験技術を“基礎技術”、“基本操作”としてまとめ、これに化学合成ならびに各論的特殊技術の巻を配して全体を有機的に統一するという方針をとった。

本講座は約 20 年前に発刊された“実験化学講座”とは内容構成の面で趣を異にするとはいえ、前講座の刊行主旨を新しい形で引きつぐという意味から“新実験化学講座”の名を掲げることにした。

化学的視野の拡大にともない、新しい自然観の探究とそれにもとづく真に自然と人間との調和に根ざした新しい技術の創造に対する化学者の使命はますますこぶる重い。本講座がそのための化学者の活動の一助となりうるよう心から念願しつつ、これを世に送る次第である。

1975 年初秋

編集委員長 立 花 太 郎

新実験化学講座編集委員会

編集委員長

立花 太郎

お茶の水女子大学理学部，理学博士

編集委員

石井 信一

北海道大学薬学部，理学博士

石森 富太郎

日本原子力研究所，理学博士

伊藤 光男

東北大学理学部，理学博士

稲垣 博

京都大学化学研究所，工学博士

稲本 直樹

東京大学理学部，理学博士

井口 洋夫*

分子科学研究所，理学博士

加治 有恒*

京都大学理学部，理学博士

朽津 耕三

東京大学理学部，理学博士

櫻井 英樹

東北大学理学部，理学博士

柴田 村治

金沢大学理学部，理学博士

高橋 武美*

東京大学理学部，理学博士

玉虫 伶太

理化学研究所，理学博士

千原 秀昭

大阪大学理学部，理学博士

出口 安夫

京都大学教養部，理学博士

中川 正澄

大阪大学理学部，理学博士

中埜 邦夫

立教大学理学部，理学博士

中原 勝儼*

立教大学理学部，理学博士

西田 進也

北海道大学理学部，理学博士

本田 雅健

東京大学物性研究所，理学博士

馬 淵 久夫

東京国立文化財研究所，理学博士

丸 山 和 博*	京都大学理学部，理学博士
三 田 達	東京大学宇宙航空研究所，理学博士
向 井 利 夫	東北大学理学部，理学博士
安 盛 岩 雄	東京工業大学理学部，理学博士
吉 野 諭 吉	東京大学教養学部，理学博士

(五十音順，*印は編集幹事)

(昭和52年4月現在)

まえがき

有機構造〔Ⅱ〕は6章X線解析、7章電子スペクトル、8章旋光分散と円二色性スペクトル、9章常磁性共鳴吸収の四章から成っている。有機構造〔Ⅱ〕の編集方針はもちろん有機構造〔Ⅰ〕と同じく、実際にこれらの手段を使用するときに必要な事項の記述に重点を置き、理論の記載は最少限にとどめ、できるだけ平易に理解しやすいものにする方針を採った。

有機化学におけるいわゆる機器分析の占める比重が急激に上昇し、研究速度の著しい向上をもたらしたことはいうまでもない。しかしながら今やこれらの物理的手段は単に旧来の意味における有機化合物の構造決定の手段の域を超えつつあるように思われる。有機構造〔Ⅰ〕のまえがきで丸山教授が編集方針(iii)として述べられている“どんなことが解るのか”の点で機器分析は有機化学に本質的な変化を持ち込んだといっても過言ではないであろう。本巻に収められているX線解析が、たとえ結晶状態に限られているにせよ、有機分子の構造に関し与える詳細な情報はかつての有機構造の概念を遙かに超えるものである。また電子スペクトル、旋光分散、円二色性スペクトルあるいは常磁性共鳴吸収においても、それらが単に有機分子の構造推定的手段として有効であるだけにとどまらず、これらのスペクトルの与える情報が有機構造の内容を著しく豊かにしているのである。

読者が有機構造〔Ⅰ〕と併せ読まれるとき、いわゆる機器分析が有機化学にいかに大きな変貌をもたらし、有機化学の内容をいかに豊かにし、また有機化学の潜在能力をいかに照し出したかに気付かれることと思う。

編集者として最も心苦しく思ったのは厳しい紙数制限であった。しかし執筆

者各位は御多忙中にも拘らわず工夫をこらされ、限られた紙数にまとめる御努力を頂いたのであって、編集者として心から御礼を申しあげる次第である。もし本書の内容につき不備な点があるとするならば、それはすべて編集者の責任である。読者諸賢の御叱正を給れば幸である。最後に本書の出版については丸善出版部の皆様の御努力に負う所大であって、この機会にあらためて心から御礼を申しあげたい。

なお当初の予定では「分子軌道法の取り扱い」を本巻に収録する予定であったが、事情により有機化合物の合成と反応〔V〕に収めることに変更したことを御了承頂きたい。

昭和52年6月

中 川 正 澄

執筆担当者

飯 高 洋 一	東京大学薬学部，理学博士
小 倉 文 夫	大阪大学理学部，理学博士
新 宮 啓 司	大阪大学理学部，理学博士
中 川 正 澄	大阪大学理学部，理学博士
丸 山 和 博	京都大学理学部，理学博士

(五十音順)

(昭和52年4月現在)

目 次

6 X線解析.....501

6・1 X線回折の実験をはじめるに当って.....501

結晶の大きさ (501) 結晶化の方法 (504) 重原子の導入 (506) 回折の実験に適する結晶, 適さない結晶 (509)

6・2 X線の回折と結晶の特性.....512

回折の条件 (512) 網面 (515) 逆格子 (517) 網面による回折線の強度 (519) 結晶の対称性 (520) 単位胞の形と対称, 格子の型 (523)

6・3 回折の実験.....525

実験試料の調製 (525) X線源の選択 (528) X線光学系, X線カメラの選択 (531) 回転・振動法 (531) ワイセンベルグ法, プレセッション法 (537) 格子の形, 大きさ, 対称性の決定 (542) 空間群の決定 (544) 回折計 (552) 回折強度の測定 (563)

6・4 測定データの処理.....581

回折強度と結晶構造因子の関係 (581) ローレンソ因子, 偏光因子の補正 (581) 収入の補正 (583) 消衰効果の補正 (585) スケール合せ (586) 強度の統計 (589) 規格化構造因子 (593)

6・5 結晶構造の解析.....595

結晶構造と結晶構造因子の関係, 試謬法 (595) フーリエ合成法, 位相問題 (601) パターソン関数法 (604) 重原子法 (608) 同型置換法 (610) 異常分散法, 絶対配

	冪の決定 (611) 直接法 (619)	
6・6	構造の確定化と精密化	630
	最小二乗法 (631) R 因子の挙動, 結果の評価 (634)	
	電子分布の解析 (636)	
6・7	解析結果の処理と解釈	637
	構造を表わす諸パラメーターの算出 (637) 構造パラメーターの誤差 (639) 構造パラメーターの比較 (640) 結合距離の標準値 (641) 結晶データ (642) 分子のコンホメーションおよび結晶内パッキングに関するエネルギー解析 (644)	
7	電子スペクトル	647
7・1	序 論	647
	電磁波の分類と電子スペクトル (647) 光の吸収の法則 (648)	
7・2	電子スペクトルの測定と表示方法	651
	諸量の定義, 術語 (651) 電子スペクトルの表示方法 (652)	
	測定装置, 校正, 精度 (655) セル (658) 溶媒 (659)	
7・3	電子遷移の種類	660
	発色団と助色団 (660) 電子遷移の種類 (660) 電子遷移の種類と溶媒効果 (661)	
7・4	簡 単 な 系	663
	飽和化合物および助色団をもつ飽和化合物 (663) 不飽和結合をもつ化合物 (665) 非結合電子対を含む原子との不飽和結合をもつ化合物 (666)	
7・5	共役系化合物	676
	共役二重結合系 (676) 共役三重結合系 (691) 電荷共鳴系 (701)	
7・6	芳香族化合物	704
	芳香族化合物の吸収帯 (704) 一置換ベンゼン (705)	

二置換ベンゼン (707)	多環状芳香族化合物 (708)	
7・7	ヘテロ環化合物	719
	不飽和5員環化合物 (719)	不飽和6員環化合物 (721)
	縮合ヘテロ環化合物 (724)	
7・8	イオン、ラジカル	726
	カルボニウムイオン (726)	カルボアニオン (732)
	ラジカル (734)	装 置 (735)
7・9	電荷移動吸収帯	736
	電荷移動錯体 (736)	電荷移動吸収帯 (737)
	錯体の会合定数 (739)	
7・10	電子スペクトルに及ぼす立体因子の影響	743
	共役系の非平面性による影響 (743)	幾何異性の影響 (749)
	ひずみの影響 (753)	シクロプロピル共役に対する立体因子の影響 (757)
	ヘロシクロヘキサノンの立体配座 (759)	
7・11	電子スペクトルに及ぼす非結合相互作用の影響	759
	カルボニル基と二重結合 (759)	不飽和結合と不飽和結合 (762)
	不飽和結合と芳香環 (764)	芳香環と芳香環 (766)
	スピロ共役 (772)	
7・12	電子スペクトルの応用	774
	定量分析 (774)	酸および塩基の解離定数 (776)
	反応速度 (778)	
8	旋光分散と円二色性スペクトル	783
8・1	基 礎 概 念	783
	はじめに (783)	平面偏光の回転—旋光性, 光学性物質 (784)
	旋光度の定義—比旋光度と分子旋光度 (785)	
	Fresnel の理論—円複屈折 (786)	円二色性 (789)
	分子の対称と旋光性 (791)	コットン効果—電子スペクトルと旋光性と円二色性の関係 (792)
	旋光強度 (794)	命名法と表示法 (795)
8・2	測 定 法, 装 置	797

旋光度 (797)	旋光分散 (797)	円二色性 (797)
RD 測定と CD 測定の違い (798)	校正, 保守 (799)	
試料調製法 (800)	溶媒 (800)	セル (801)
8・3 旋光性の理論		801
はじめに (801)	らせん模型 (802)	Rosenfeld 式 (804)
Brewster のらせん模型 (805)	対称性発色団と非対称性発色団 (806)	
8・4 旋光性の対称則		807
飽和ケトン-オクタント則 (807)	α, β -不飽和ケトン (821)	β, γ -不飽和ケトン (833)
孤立二重結合 (834)	共役ジエン (844)	アレン (847)
8・5 励起子相互作用による旋光性		850
励起子相互作用 (850)	測定例 (869)	
9 常磁性共鳴吸収		881
9・1 はじめに		881
共鳴の条件 (881)	esr ではどんなことが測定できるか (883)	
9・2 装置の概要と測定上の注意		885
esr 装置の概要 (885)	装置の部品名と働き (886)	測定上の諸注意 (890)
9・3 試料の調製と測定の方法		891
溶液中で観測される共鳴吸収曲線の特長 (891)	溶媒の選択と精製法 (895)	安定ラジカル試料の調製 (898)
測定上の諸注意 (899)	安定なラジカルの実験 (901)	電解還元によって生成する安定ラジカルの実験例 (905)
不安定ラジカルの実験 (907)	きわめて不安定なラジカルの実験 (912)	
9・4 スペクトルの読み方		923
超微細構造の解析法 (923)	超微細構造解析法の実例 (928)	
9・5 結合定数の値とラジカルの構造		938

α 水素の示す結合定数 (939)	β 水素の示す結合定数 (941)
^{13}C の示す結合定数 (945)	共鳴吸収曲線の線幅変化を利用 するラジカルの動的過程の研究 (946)
ラジカル濃度の決 定法 (949)	g 値の決定法 (951)
9・6 スペクトル集	952
索引	963

有機構造 I 目 次

1 元素の定性・定量分析

はじめに 試料の調製 分 析 参考書

2 官能基の化学的分析

はじめに 炭化水素 含酸素化合物 含窒素化合物 含硫黄化合物
含ハロゲン化合物 参考書

3 赤外およびラマンスペクトル

はじめに 測定装置 機器の保守 試料の調製 定性分析（スペクトルの解析） 定量分析 吸収位置と強度に及ぼす各種効果 赤外活性とラマン活性

4 高分解能核磁気共鳴

測定法 試 料 スペクトルの読み方 化学構造との関係 化学反応との関係

5 マススペクトル

マススペクトルの概要 フラグメンテーションのエネルギー関係 有機分子のフラグメンテーションにおける規則性 有機化合物のフラグメンテーション 分子イオンビーク 新しいイオン化の方法によるマススペクトル マススペクトルによる有機化合物の構造解析 分析機器としてのマススペクトロメトリー

6

X 線 解 析[†]

6・1 X 線回折の実験をはじめるとに当って

回折法による構造解析については、本講座“基礎技術5 構造解析”に基礎的なことは網羅されている。ここではそれらを参照しながら、特に有機結晶の構造解析の手順を具体的に述べることにした。したがって、試料結晶の調製の仕方、重原子の導入の仕方など、X 線の実験をはじめるとの準備にもかなりの紙数をさいて説明を加えた。また、理論の方も、系統的かつ徹底的な取扱いをするよりも、むしろ形式にとらわれず必要に応じて手軽な取扱いのものをくみこむように心掛けたので、同じような項目が重複して現われたところもある。基礎技術と合わせて読まれると、知識が体系化され深い理解が得られると思われる。紙数の都合で回折装置の取扱ひ方、あるいは運転上の注意などにいたるまでは立入って述べることができなかったのも、それらについては、上記の“基礎技術5”、あるいは他の成書¹⁾²⁾を参照されたい。

6・1・1 結晶の大きさ

X線解析にはかなり大きな単結晶が必要であると一般に信じられているようであるが、実験装置の進歩によって、そのような制約は次第に軽減されつつある。現在ではよく設計

[†] 執筆担当 飯高洋一

1) 日本化学会編，“実験化学講座 続8 回折結晶学”，丸善（1965）。

2) 仁田 勇監修，“X線結晶学上，下”，丸善（1959）。

3) G.H. Stout, L.H. Jensen, “X-ray Structure Determination, A Practical Guide”, Macmillan (1968); 飯高洋一訳，“X線構造解析の実際”，東京化学同人（1972）。

された装置を使つたときには、一応の日安として $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm 程度の大きさの結晶で十分実験が可能であると考えてよいであろう。回転対陰極の微焦点管球を使えば、体積でこれの $1/10 \sim 1/20$ 程度のものまで取り扱える。

結晶試料の大きさを決めるに当って考慮すべき点は、

- a. 回折線強度は X 線束に浴している結晶の体積に比例する。
- b. 強度を正確にはかるには X 線束の強度一様な断面の部分に結晶を常に完満させる。

X 線束の断面はほぼ次の焦点の寸法に合わせると効率のよい実験ができる。封入式微焦点 X 線管球の対陰極上の X 線焦点の寸法は公称 0.4×8 mm であり、これを取り出し角 3° の方向からみたとき、実効的には 0.4×0.4 mm になる。組立式管球では寸法 0.1×2 mm 程度のものは容易につくれ、実効的には 0.1×0.1 mm の非常に輝度の高い光源となる。なお、X 線束で結晶にあたらなかった部分は回折線の SN 比を悪くするから、コリメーターの工夫で防ぐ。

- c. 結晶による X 線の吸収は当然のことながら結晶が大きいくほどはなほだしい。積分強度における吸収の度合いは式(6・1)の A^* (吸収補正因子)で評価される。

$$I_0 = A^* I \quad (6 \cdot 1)$$

ここに、 I_0 はその結晶に吸収がないとしたときの積分強度で構造解析に使う量である。半径 R 、線吸収係数 μ の円筒状試料で、円筒を垂直に立て、水平方向から X 線を入射させたとき、赤道線上のブラッグ角 θ の反射についての A^* の値は、文献¹⁾から抜粋すると表 6・1 のようになる。半径 R の球状試料では表 6・2 の通りである。表の最後の欄に、吸

表 6・1 円筒状試料における吸収補正因子 (A^*)

μR	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	$\frac{A^*(70^\circ)}{A^*(10^\circ)}$
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.5	2.29	2.29	2.27	2.24	2.20	2.16	2.12	2.08	2.06	2.05	0.91
1.0	5.06	5.01	4.81	4.54	4.24	3.97	3.73	3.55	3.43	3.39	0.71
1.5	10.7	10.3	9.35	8.22	7.19	6.35	5.71	5.24	4.96	4.87	0.51
2.0	21.3	19.8	16.5	13.3	10.9	9.12	7.91	7.06	6.56	6.40	0.36

収の影響を考える目安として $\theta=10^\circ$ と 70° における A^* の値の比を示した。

試料結晶の体積と吸収の関係で最大強度を与える最適な大きさを生じるに違いない。円筒状試料の場合には $(\mu R)^2/A^*$ を μR に対してプロットした図から、 $\theta=10^\circ$ では $\mu R=1.45$ が最大値を与えることが知られているが、球状試料の場合にはそのように明確な基準は

1) "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. II, Kynoch Press (1959), p. 295.