

## 1 序論

### 1.1 有機化合物の精製

有機化合物の分子構造を決定するためには、不純物を含まない純粋な化合物を得る必要がある。化合物の精製には、蒸留や再結晶のほかにクロマトグラフィー (chromatography) が使われる。

### 1.2 電磁波と分子の相互作用

現代化学における分子構造決定法は、主として分子と電磁波の相互作用に基づいている。電磁波 (electromagnetic radiation) は、その波長に基づいて  $\gamma$  線, X 線, 紫外線, 可視光線, 赤外線, マイクロ波, ラジオ波に分類される (図 1.1)。

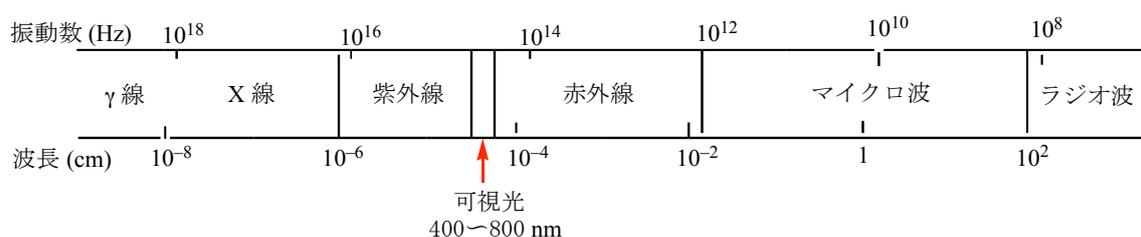


図 1.1 電磁波の種類

電磁波は波長 (wavelength)  $\lambda$  (ラムダ), 振動数 (frequency, 周波数ともいう)  $\nu$  (ニュー) と振幅 (amplitude) で表される。電磁波が伝わる速度は一定であり、一般に光速とよばれ、 $c$  で表される。波長と振動数には次の関係がある。

$$\lambda \text{ (cm)} \times \nu \text{ (s}^{-1}\text{)} = c \text{ (cm s}^{-1}\text{)} \quad \text{ただし, } c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

振動数の単位は Hz (ヘルツ =  $\text{s}^{-1}$ ) とよばれることが多い。また、振動数の代わりに波数 (wave number)  $\tilde{\nu}$  を用いることも多い。波数  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  であり、単位として  $\text{cm}^{-1}$ \* を用いる。振幅は電磁波の強さに相当する。

電磁波のエネルギーは、振動数 (または波数) に比例し、1 光子あたりのエネルギー  $E$  は次式で表される。

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad \text{ただし, } h = \text{Planck 定数 } (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})$$

\* 波数の単位  $\text{cm}^{-1}$  は、かつてはカイザーと読まれていたが、推奨されない。英語では「センチメートルの逆数 (reciprocal centimeter)」というが、日本語にはなじみにくい。例えば、 $1600 \text{ cm}^{-1}$  は「波数 1600」というのが適当であろう。

一方、分子はフレキシブルな存在であり、結合は常に伸縮しているし、電子も変形している。そのような変形はエネルギーの変化を伴うが、そのエネルギー状態は非連続的であり（量子化されており）、一定のエネルギー準位をもっている。エネルギー準位の差に相当するエネルギーを受ける（電磁波を照射する）と、それを吸収して（共鳴して）高エネルギー準位の状態（励起状態）になる。あるいは、高エネルギー準位から電磁波（エネルギー）を放出（放射）して低エネルギー準位になる。この電磁波の吸収（あるいは放射）の強さを電磁波の波長（あるいは波数）の関数としてグラフにしたものをスペクトル（spectrum）といい、その測定を分光法（spectroscopy）という。主なスペクトルの概略についてはコラム 14 で説明したが、ここでは分光法の理論的背景とともに、得られたスペクトルから何がわかるか、その実際について説明する。

$\gamma$  線のエネルギーは強く原子核の内部エネルギーに対応している。X 線は原子の内殻電子に起因するスペクトルの測定に使われる。これらの電磁波の吸収は分子というよりも原子の状態を調べるために用いられる。しかし、分子の結合長さは、X 線の波長に対応するので、分子結晶に X 線を照射すると回折を起こす。その回折像を解析すると分子内の原子の空間配置を決定することができるので、X 線結晶構造解析は結晶性の有機化合物の究極的な構造解析法になる。ただし、水素原子は軽すぎるために通常は X 線回折では観測できない。

分子の内部エネルギーのうち、電子遷移のエネルギーは紫外線から可視光線のエネルギーに対応し、結合の伸縮や結合角の変化は赤外線エネルギーに対応する。分子の回転スペクトルはマイクロ波領域のエネルギーに対応する。さらに長波長で低エネルギーのラジオ波を利用している分光法に核磁気共鳴法があり、有機化合物の構造決定には非常に強力な手段になっている。

もう一つ有用な方法は、質量分析法である。これは、分光法ではないが、分子をイオン化、分裂させて、磁場のもとで分子量ごとに荷電粒子を分別して分析する方法であり、測定結果が分光スペクトルと似た形で表示されるので、質量スペクトルともよばれる。

これらを要約すると次のようになる。

質量分析法（Mass spectrometry, MS）

分子と分子断片の分子量と元素組成

核磁気共鳴分光法（Nuclear magnetic resonance, NMR, spectroscopy）

炭素・水素の構成

赤外（線吸収）分光法（Infrared, IR, spectroscopy）

官能基の種類

紫外可視分光法（Ultraviolet-visible, UV-vis, spectroscopy）

共役  $\pi$  電子系の存在

X 線結晶構造解析法（X-ray crystallography）

原子配置