

# 有機化合物の構造解析を一通りやってみよう

～平成 23 年度東海・北陸地区国立大学法人等技術職員合同研修（物理・化学コース）受講報告～

高間瑠佳

教育・研究技術支援室 分析・物質技術系

## 概要

平成 23 年 8 月 31 日から 9 月 2 日の 3 日間で、名古屋工業大学において東海・北陸地区国立大学法人等技術職員合同研修が行われた。この中で「質量分析・元素分析・核磁気共鳴分析を用いた構造の解析」のコースに参加したので、その内容を報告する。

### 1 研修の概要

- 期間 2011 年 8 月 31 日～9 月 2 日の 3 日間
- 会場 名古屋工業大学
- 参加人数 22 人

### 2 日程

- (1 日目) 講義 1 「表面分析装置の紹介」  
講義 2 「機器・分析センターにおける共同研究のススメ」  
講義 3 「大学連携研究設備ネットワークについて」  
講義 4 「国立大学法人機器・分析センター会議について」  
受講生自己紹介プレゼンテーション
- (2 日目) 実習  
全 7 コースを 1～6 人（6 人のコースは 2 つに分班）に分かれて実習  
筆者は A コース（質量分析・元素分析・NMR による有機化合物の構造解析）に参加
- (3 日目) 実習報告のプレゼンテーション  
午前はコースごとにプレゼン用資料の作成・午後報告会

### 3 講義

「表面分析装置の紹介」では、表面観察機器（TEM・SEM・SPM）と表面化学分析機器（AES・XPS・SIMS・EPMA・XFL）についての原理等を学んだ。「機器・分析センターにおける共同研究のススメ」は名工大の大型設備基盤センターにおける、研究者と技術職員の共同研究によって新たな測定技術の開発につながった例（ $^{11}\text{B}$  の NMR 測定方法の開発等）が紹介された。「大学連携研究設備ネットワークについて」では、大学の所有する測定機器を大学間で相互に利用し設備の有効活用を図る設備予約システムについて紹介と使用方法の説明があった。「国立大学法人機器・分析センター会議について」は、国立大学法人内の機器分析・計測分析のセンター（または施設）が分析・解析技術に関する協力や情報交換を行う「センター会議」についての紹介と、名工大の技術グループの体制について説明があった。

## 4 自己紹介プレゼンテーション

最初に PowerPoint を使用し、2 分で簡単な自己紹介と業務内容について説明を行った。その後事前に提出した業務紹介のポスターでポスターセッションを行った。ポスターの内容は配布されたテキストにも予め入っておりポスターセッション前に予習ができたので興味のある分野のポスターを重点的に質問することができて良かったと思う。

## 5 実習「有機化合物の構造解析」

### 5.1 目的

このコースは 6 人が参加し、作業時間の効率化等から、3 人で 1 グループとして 2 グループに分かれて実習を行った。未知試料が 3 種類用意されており、各グループで 1 人 1 つを選び、これらを 3 つの分析計にかけて質量・元素比・構造を測定・解析して、未知試料を特定することを目標とした。ただし、3 つの未知試料を 3 つの分析方法だけで特定するのは難しいので、最初に「構成元素は炭素 (以下 C)・水素 (H)・窒素 (N)・酸素 (O) のみである」「試料はテキストに載せた 9 つの化合物のうちのどれかである」「各試料の赤外線吸収スペクトル」というヒントが与えられた。また、元素分析では各試料が粉末の状態で行われたので、その粉末の色・においを確認することができた。

### 5.2 質量分析

最初に質量分析を行った。試料は GC-MS 「GCT Premier (ウォーターズ製)」の EI 法ポジティブモードで測定できるもので、有機溶媒に溶かした濃度調整が済んでいる状態で用意された。試料液をマイクロシリンジで 1  $\mu$ L を採取し、ガスクロマトグラフに注入して測定を開始すると 20 分弱で終了した。測定結果 (マススペクトル) を図 2 で示す。



図 1. 質量分析計「GCT Premier (GC-MS)」

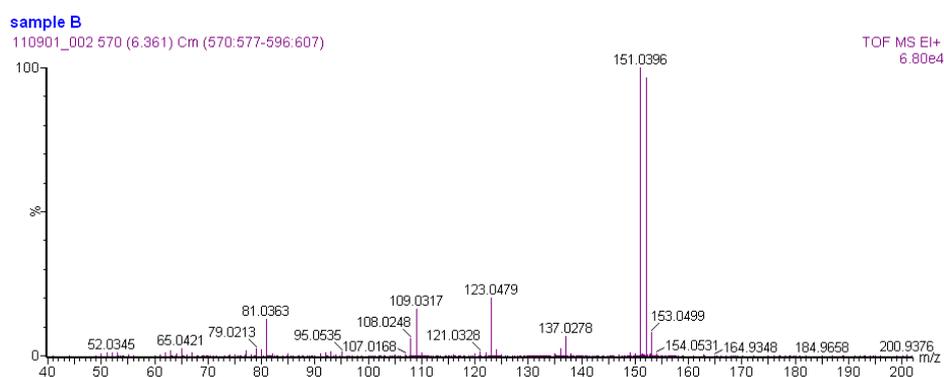


図 2. 質量分析マススペクトル

マススペクトルの解析により、目的の質量は 151.0396（強度比 100）か 152.0475（強度比 96.53）であることが分かる。これから元素組成計算を行うと、151.0396 は  $C_8H_7O_3$ 、152.0475 は  $C_8H_8O_3$  と出た。ヒントの 9 種類の化合物には  $C_8H_7O_3$  はなく、 $C_8H_8O_3$  はあるため、 $C_8H_8O_3$  であると考えられた。ここから 152.0475 を目的の物質  $M^+$  とした時、151.0396 は  $[M-H]^+$  と考えられた。よって、目的の物質は  $C_8H_8O_3$  であると考えられる。9 つの物質のヒントから以上の条件を絞り込むと、候補は 4 つになった。

試料の調整（濃度・溶媒の情報）や測定条件はすべて研修の指導者が予め設定しており、特に説明がなかったため、溶媒の種類による試料の推定やガスクロマトグラフの昇温プログラムのテクニック等の議論ができず残念である。

### 5.3 元素分析

次に元素分析を行った。粉末試料を錫箔カプセルに 1800~2200  $\mu$  g 秤量し、中身がこぼれないようにカプセルに封入する作業を 2 回分を行った。元素分析計「vario EL cube (Elementar 製)」の試料自動投入部にセットし、パソコンでカプセルの秤量や測定条件を入力すると測定が開始される。測定結果は C・H・N の含有率 (%) で算出された。



図 3. 元素分析計「vario EL cube」

測定値を表 1 に示す。測定値は 2 回の測定結果の平均値で示した。今回の測定では O の測定ができない設定だったが、試料は C・H・N・O のみで構成されているというヒントから計算した。

$$O \text{ の測定値} : 100 - (63.02 + 5.42 + 0) = 31.56 [\%]$$

またこれにより、試料の C・H・N・O の構成整数比を算出した。計算方法は、各元素の測定値を原子量で除算し、この値を、O を 1 とした場合の比率に再計算し、最後にこれに適当な整数を乗算して整数比に近似する。

<C の計算例>

$$\text{測定値/原子量} : 63.02 \div 12.01 = 5.25$$

$$O \text{ を 1 とした場合の比率} : 5.25 \div 1.97 = 2.66$$

$$\text{適当な整数を乗算} (\times 3) : 2.66 \times 3 = 7.98$$

$$\text{整数に近似する} : 7.98 \div 8$$

表 1. 元素分析測定結果と整数比計算

	測定値 (%)	原子量	測定値/原子量	O を 1 とした場合の比率	$\times 3$	近似した整数比
C	63.02	12.01	5.25	2.66	7.980	8
H	5.42	1.008	5.38	2.73	8.184	8
N	0.00	14.01	0	0	0	0
O	31.56	16.00	1.97	1	3	3

これにより、試料の組成式は整数比から  $C_8H_8O_3$  と導けた。最後に、組成式から各元素の組成比（計算値）を計算する。測定値との誤差が  $\pm 0.3\%$  以内であれば、誤差範囲内と慣例的に決められている。

組成比による試料の分子量： $12.01 \times 8 + 1.008 \times 8 + 14.01 \times 0 + 16.00 \times 3 = 152.144$

C 計算値： $12.01 \times 8 \div 152.144 \times 100 = 63.15$  [%]

H 計算値： $1.008 \times 8 \div 152.144 \times 100 = 5.30$  [%]

O 計算値： $16.00 \times 3 \div 152.144 \times 100 = 31.55$  [%]

表 2. 元素分析の計算値と誤差の検討

元素	C	H	O
計算値	63.15	5.30	31.55
誤差% (測定値 - 計算値)	+0.13	-0.12	-0.01

算出した誤差は  $\pm 0.3\%$  以内だったので誤差範囲内であり、この測定はほぼ正しいと言えた。この結果は、質量分析の測定結果とも合致する。

#### 5.4 核磁気共鳴分析 (NMR)

三番目に、核磁気共鳴分析 (NMR) を行った。使用機器は「AVANCE-III 400MHz Nanoboy (BrukerBiospin 製)」である。試料は溶媒  $CDCl_3$  (重水素化クロロホルム) と標準物質 TMS (テトラメチルシラン) を入れて予め調整済みのもので、サンプル管にセットされていた。NMR ではサンプル管を回転させて測定するため、ローターに取り付けてサンプル管の表面を良く拭いた後、ローターの高さを調節して自動サンプル投入機にセットする。最後にパソコンで測定条件を入力して測定をスタートさせる。



図 4. 核磁気共鳴分析計「AVANCE-III 400MHz Nanoboy」

$^{13}C$  と DEPT の測定結果を図 5、 $^1H$  の測定結果を図 6 に挙げる。DEPT とは、C に結合する H の数 (級数) を判別する NMR の測定方法の 1 つである。DEPT のシグナルの読み方を表 3 に表す。

表 3. DEPT のシグナルの向き (●▲■は図 6 で説明)

	$CH_3$	$CH_2$	CH	C (第四級)
$^{13}C$ NMR	↑	↑	↑	↑ ●
DEPT45	↑	↑	↑	—
DEPT90	—	—	↑ ▲	—
DEPT135	↑ ■	↓	↑	—

$^{13}\text{C}$  のピーク数により、C は 8 個であることが推測できた。次にスペクトルを比較して各 C の結合状態を判別する。 $^{13}\text{C}$  に出ていて DEPT45 では検出されなかったものは、H と結合していない第四級 (●) であり、3 つあることが分かった。また DEPT90 では H と 1 つだけ結合している CH 結合 (▲) が 4 か所あることが分かる。表 3 により、DEPT135 では  $\text{CH}_2$  結合がある場合は下向きのスペクトルが検出されるのだが、この試料ではなかった。よって  $\text{CH}_2$  結合は存在しないと分かる。最後に DEPT135 と DEPT90 を比較して前者にあり後者にないピークは  $\text{CH}_3$  結合である (■) ので、その結合が 1 つあることが分かった。

$^1\text{H}$  のスペクトルからは、ピークの出る位置と積分値から  $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、ベンゼン環があることが分かった。これは C が 8 個であることも示しており、質量分析・元素分析の測定結果とも合致する。また、 $^1\text{H}$  の積分値の合計が、溶媒  $\text{CDCl}_3$  中の  $\text{CHCl}_3$  や大気からの水分混入の分を除くと 8 であり、同様に質量分析・元素分析の結果と合致する。よって、O もこのまま 3 個と考えていく。

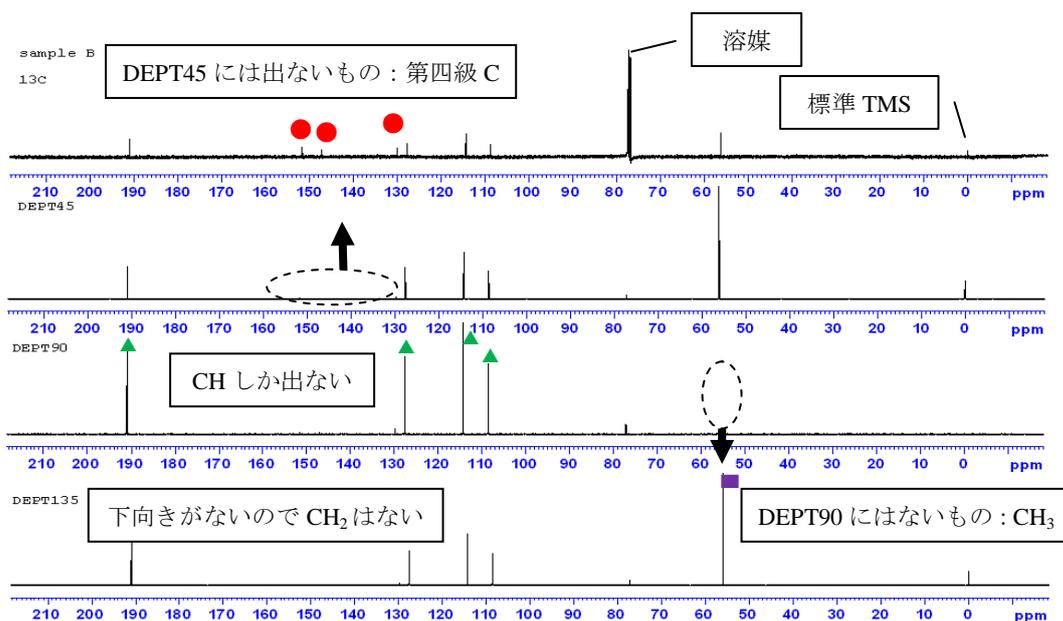


図 5.  $^{13}\text{C}$  と DEPT の NMR 測定結果

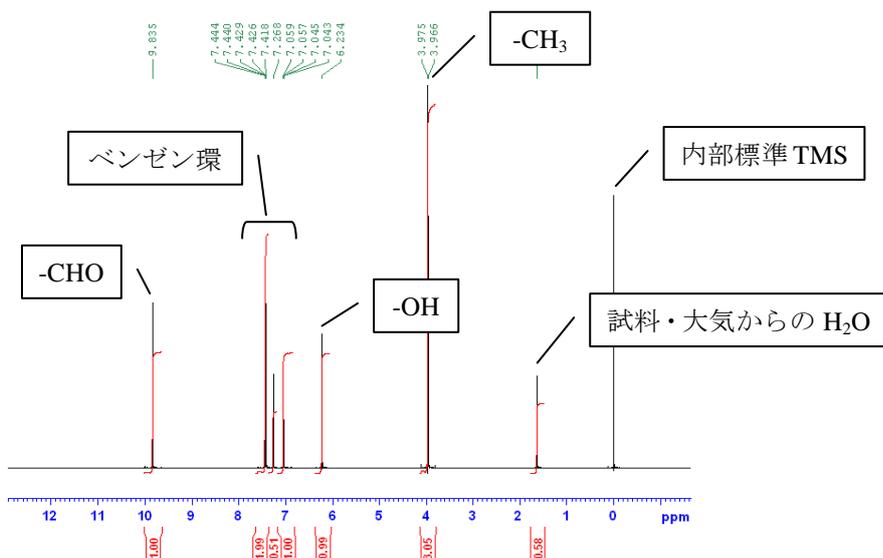


図 6.  $^1\text{H}$  の NMR 測定結果

これにより、この試料は以下の構造を含むことが分かった。

- ベンゼン環
- -OH
- -CH<sub>3</sub>
- -CHO
- CH 結合は 4 か所 (そのうち 1 つは -CHO → 残りの 3 つはベンゼン環の C に直接結合?)
- もう 1 つどこかに O がある

この条件を満たす C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> をヒントの 9 つの化合物から絞り込むと、図 7 の 2 つの化合物に絞り込むことができ、質量分析の結果とも一致した。

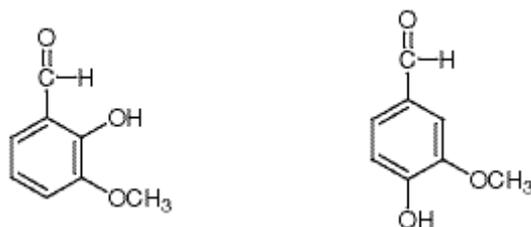


図 7. バニリンの異性体 (左: o-バニリン、右: バニリン)

バニリンは、香料のバニラの主成分であり、甘い匂いがする。元素分析で試料を秤量した際、甘い匂いを感じたので、この絞り込みは的を射ていると思われた。バニリンと o-バニリンの違いは、各官能基の結合位置である。これを解明するため、<sup>1</sup>H のスペクトルについて、ベンゼン環を示す 7.60~6.80ppm の範囲を更に検討する。図 8 に示す。

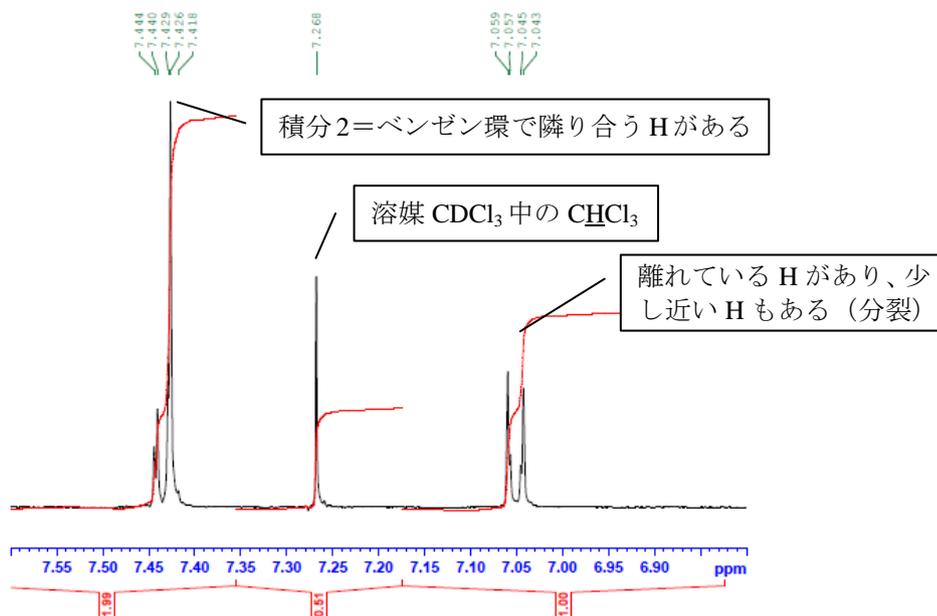


図 8. <sup>1</sup>H のスペクトル (7.60ppm~6.80ppm を拡大)

このスペクトルで、積分値 2 と 1 があり、分裂パターンが異なることが分かった。もし o-バニリンならば、積分値 3 のピークがこのスペクトルの範囲で存在しないといけない。よって消去法としてバニリンだと考えられる。

今回の実習では試料名のヒントが 9 つに限られていたため、最終的にバニリンと決定したが、ヒントが全くない場合、NMR の二次元測定方法「COSY」を行って更に C・H の位置関係の情報をいろいろ得る必要が

ある、ということだった。しかし COSY は時間がとてもかかる測定であるため、今回は行っていない。

## 6 実習報告発表会

2 日目の実習終了後から 3 日目の午前中にかけて、実習内容を PowerPoint によるプレゼンテーションを作成した。発表形式は予め PowerPoint のテンプレートが 5 種類用意されており、この中に概要・目的・実習の流れ・結果・まとめなどを入力していった。そして 3 日目の午後に全体の前で実習報告の発表会を行った。他の測定コースの内容も分かり、多くの測定方法について理解を深めることができたと思う。

## 7 研修を終えて

質量分析と元素分析は現在業務で日々行っているが、NMR は今回初めての経験であった。特に NMR は、元素分析業務で、測定依頼書に既に NMR 測定で出された試料の構造式があり、物質を特定するための最終判断として元素分析を必要とすると聞いていたのだが、なぜ NMR でほとんど分かっているのに元素分析をする必要があるのか、これまで分からなかった。今回質量分析・元素分析と NMR を一通り行ったことで、質量がほぼ特定できる質量分析や、元素の構成比が±0.3%誤差で分かる元素分析の重要性が良く分かった。また NMR で炭素・水素の結合状態を解明していく手順を学び、NMR だけでは全てを解明できるものではないが、質量分析・元素分析では分からないベンゼン環の有無や異性体の判別ができることが分かった。実際に元素分析で測定依頼がある試料は、全く不明の物質ではなく、自分で合成したものであれば原料が分かっているの、構成元素の種類もある程度特定できるであろうということが、実感できた。現在自分が受け持つ業務が学生・研究者の研究の一端をきちんと担えるよう、更なる精進をしたい。

最後に、今回研修でご指導いただいた名古屋工業大学の技術職員・瀧雅人氏、谷山八千代氏、山本かおり氏、研修実行委員会の皆様、ならびに合同研修で情報交換を頂いたベテランの参加者の皆様に心よりお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] (社)日本分析化学会編・田代充・加藤敏代, 分析化学実技シリーズ機器分析編 3・NMR, 共立出版
- [2] 安藤喬志・宗宮創, これならわかる NMR・そのコンセプトと使い方, 化学同人