

担当： 落合 文吾 (居室 GMAP棟302)

研究室電話番号：0238-26-3092

E-mail: ochiai@yz.yamagata-u.ac.jp

- ・ 有機化学の実験・研究を進める上で必要な機器分析について学ぶ

核磁気共鳴法 (NMR) の詳細

赤外分光法 (IR) ・ 質量分析法 (MS) の概要

- ・ 有機合成を扱う研究で特に重要
(質量分析は成分分析などでも活躍)

授業の概要（シラバス抜粋）①

・ 授業の目的

化合物および材料の性質、反応、および合成法などを理解する上で、その構造を正確に知ることは非常に重要である。この知識と技能を修得するため、前半では特に一般的な有機化学の研究室で日常的に用いられている機器分析法である核磁気共鳴法について学ぶ。一方、後半では無機・分析化学で特に重要な紫外・可視分光法、蛍光分光分析法、原子スペクトル分析法、電気分析法を学び、さらにX線を用いた構造解析と、分離技術として重要なクロマトグラフィーを学ぶ。

これらにより、①核磁気共鳴法についての基礎的な知識を習得し、有機化合物の構造決定法を習得すること、および②定性・定量分析に用いられる種々の化学分析法の原理、得られる情報、データの取り扱い方を習得すること、を目的とする。

授業の概要（シラバス抜粋）②

【授業の到達目標】

- 1) 核磁気共鳴法の基礎的な理論を説明できるようになる。【知識・理解】
- 2) 核磁気共鳴法を用いて有機化合物の構造を決定できるようになる。【技能】
- 3) 定性・定量分析に用いられる種々の化学分析法の原理を説明できるようになる。【知識・理解】
- 4) 上記の化学分析法から得られる情報、データの取り扱うことが出来るようになる。【技能】。

【授業概要(キーワード)】

機器分析による構造解析・分析。NMR、紫外・可視分光法、蛍光分光分析法、原子スペクトル分析法、電気分析法、X線分析法、クロマトグラフィー

化学・バイオ工学基礎I, 化学・バイオ工学基礎II, 無機化学 I・II, 分析化学, 物理化学 I・II・III, 有機化学 I・II・IIIを履修していることが望ましい。

テキストなど

前半

- ・マクマリー有機化学（上）に準拠（なくてもOK）
- ・毎回プリントを配付
- ・講義室で受けてもZoomで受けてもOK
- ・前日までに資料はアップロードするので、見ておくと予習になる。昨年のもものは常にダウンロードできるようになっており、大きな変更はない。

後半

講義資料を事前に配布します。テキストはありません。
分析化学のテキストを持っている方は後半が機器分析ですので参考にしてください。

成績評価の方法

前後半で各50点の計100点のうち60点以上で合格

前半分の詳細（シラバスから変更有り）

| | |
|-------------|-----|
| 小テスト（毎回の演習） | 14点 |
| 中間テスト | 30点 |
| 講義への質問と回答 | 6点 |

- ・小テストでは教室での質問はOKとする。WebClassで期限までに解答（当日紙提出も可とする）
- ・中間試験は通常の試験と同じだが、教科書・配布プリント等持ち込み可。一部はWebClassで解答。
- ・講義への質問と解答を行う掲示板をWebClass上に開設。ここへの参加状況で6点分を評価。

前半の授業の注意 (@主に教室)

許可されていない時間の私語は慎むこと（二度目の注意では退室）。

途中での演習などは、周囲と話しながら考えるのを推奨（もちろん騒がしくはしないこと）。

書き写す時間を基本的には取るので、落合が話しているときは聞くのを勧める。

書き写すために取っている時間内に携帯電話等で撮影しても構わないが、落合が話しているときは他の人の迷惑になることがあるので撮影しないこと。また、画像の二次利用等は基本的に禁ずる（相談の上、許可することはある）。

この授業で扱う3つの分析法

核磁気共鳴分光法

Nuclear **M**agnetic **R**esonance Spectroscopy

赤外分光法

Infrared Spectroscopy

質量分析法

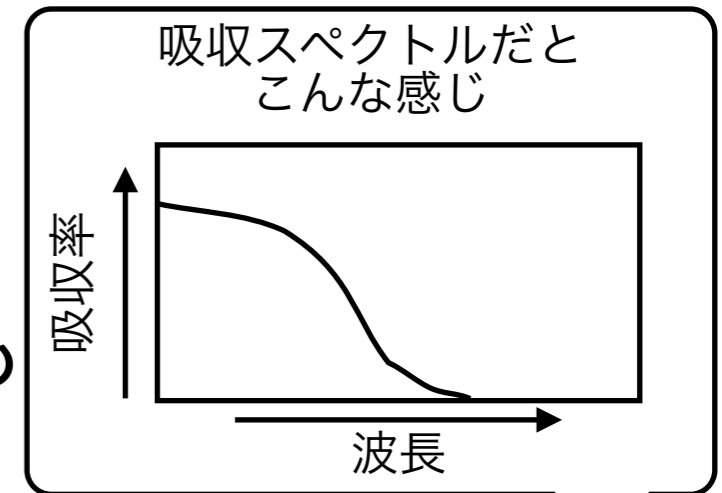
Mass **S**pectrometry

spectroscopyとspectrometryは重なりもあるが、少し用途が違う

まず分光法ってなに？

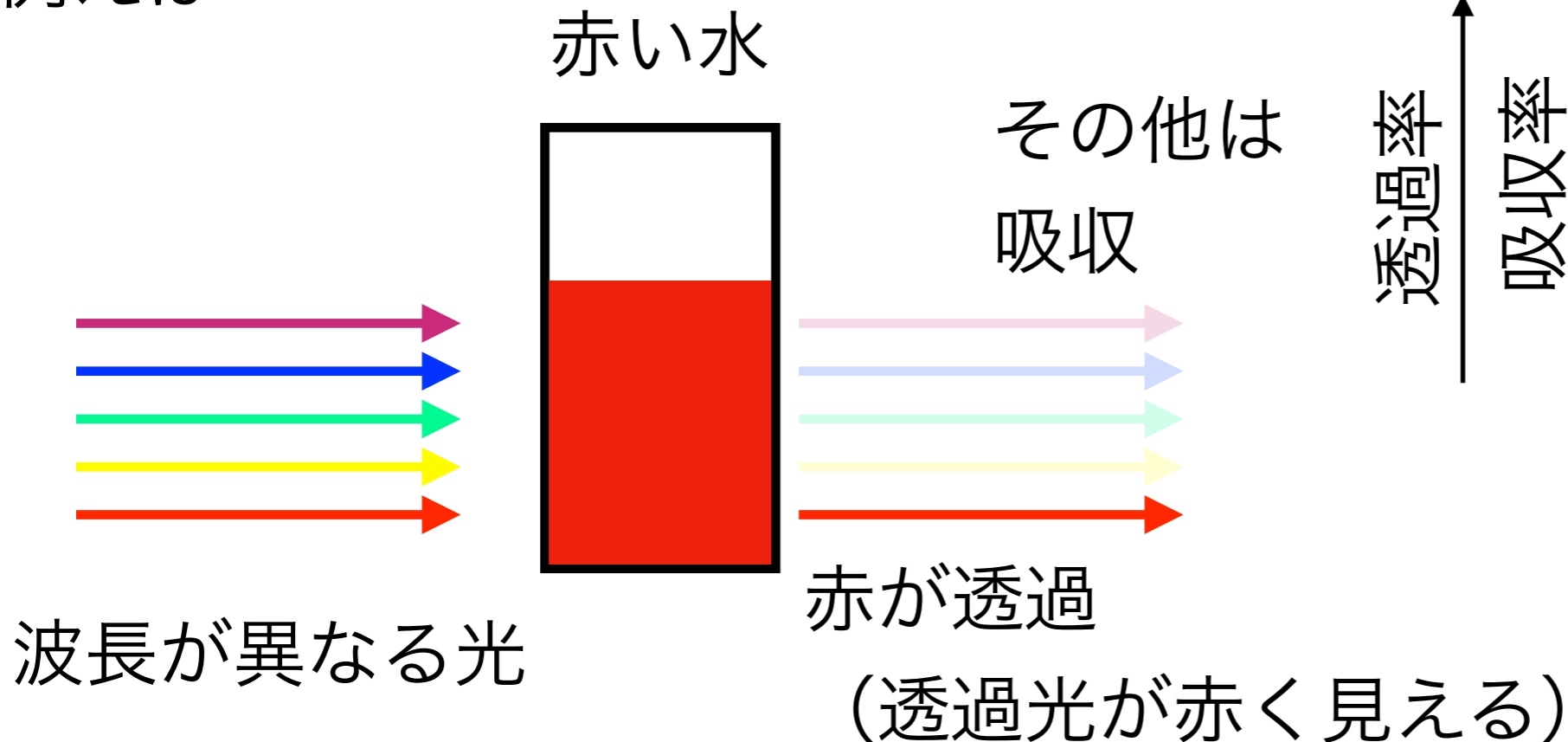
分光法 (Spectroscopy)

ある物理的観測量を、物理量の関数として表すことで、対象物の定性・定量もしくは物性の評価を行う科学的な手法

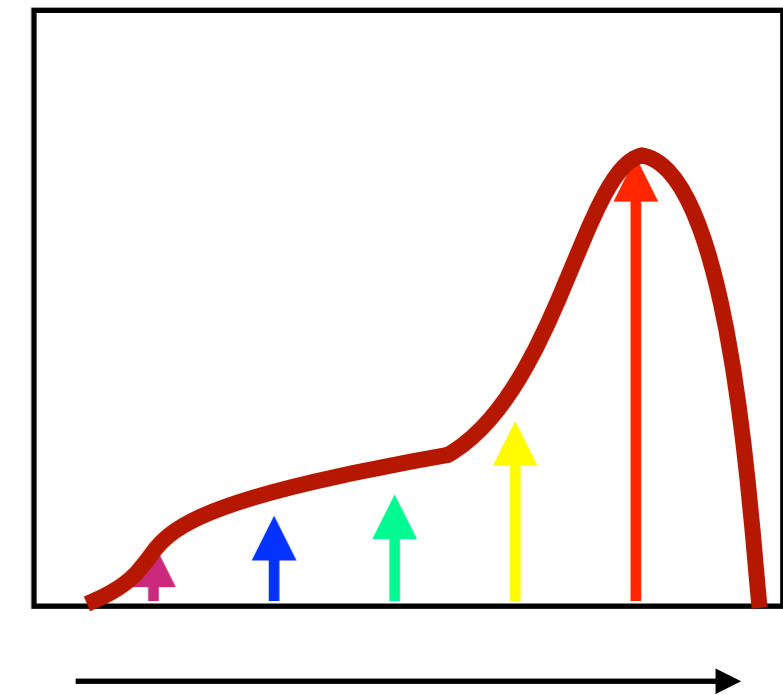


透過スペクトル

例えば



透過率 ↑
吸収率 ↓



波長

吸収率
透過率 と波長の関数

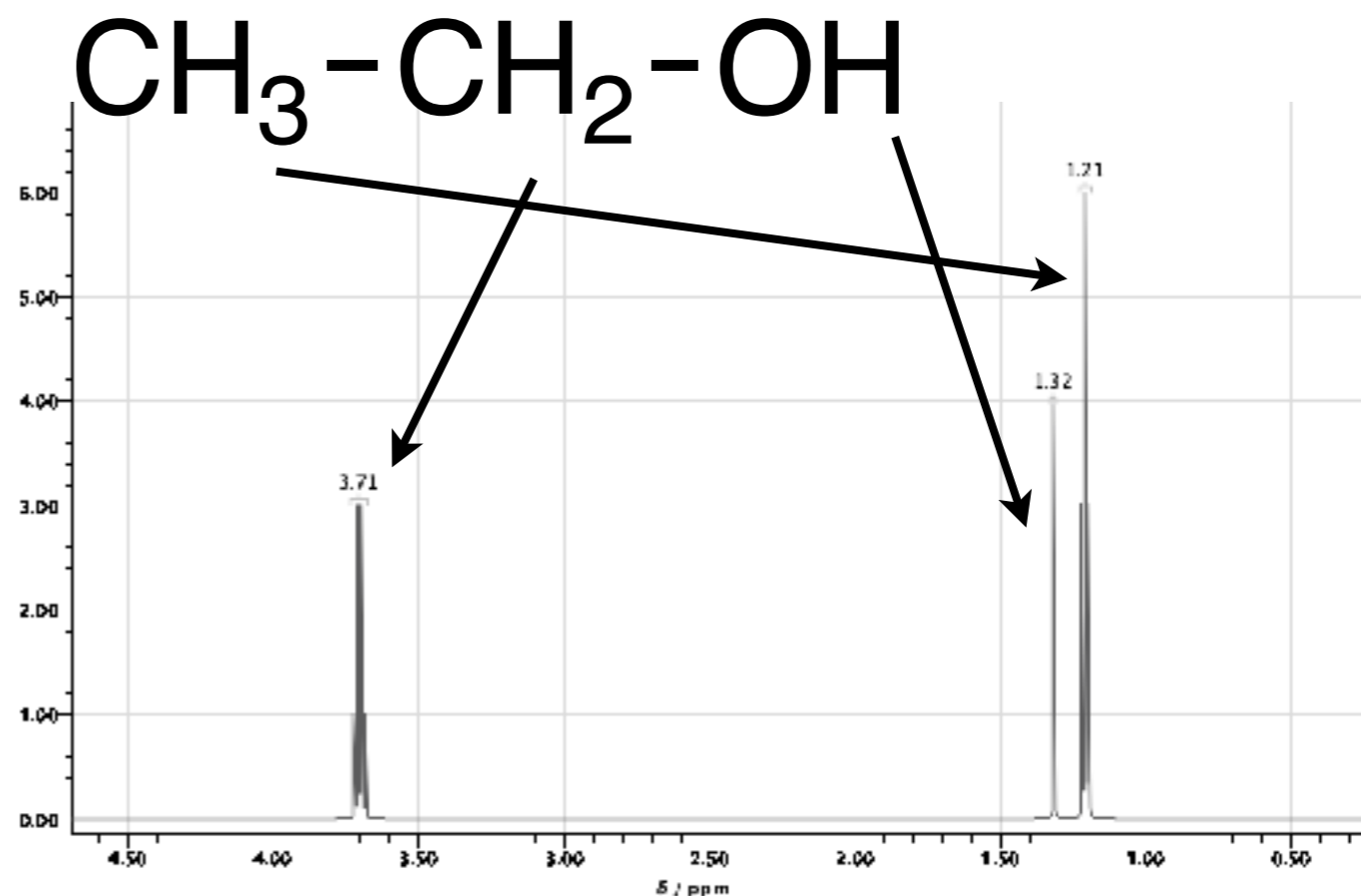
NMRってどんな測定？

分子を構成する原子を区別して
見ることが出来る測定

山形大学工学部のNMR装置
(ECX-400)




例：エタノールの ^1H -NMRスペクトル



スペクトルはMarvin Sketch (アカデミック版はフリー) で予測
無茶苦茶優秀なアプリなので、有機化学系の方は絶対インストール推奨

簡単な原理は来週

NMRはどんな時に測定する？

| | |
|-----------|--|
| 測定対象 | <div style="border: 1px solid black; height: 40px; width: 100%;"></div> <p>(無機化合物にも使える)</p> |
| サンプル形態 | <p>(この講義では溶液のみ)</p> <p>固体・液体・ゲルなどの直接測定も可</p> |
| どんなときに使う？ | <div style="border: 1px solid black; height: 40px; width: 100%;"></div> <p style="text-align: center;">より重要</p> |
| 測定の簡便さ | 普通の測定は簡単 |

その他のNMRの利用例

MRI : nuclear **M**agnetic **R**esonance **I**maging

体内に大量に存在する ^1H や常磁性の造影剤の原子の
状態を観測する



この授業で扱う3つの分析法

核磁気共鳴分光法

Nuclear **M**agnetic **R**esonance Spectrometry

赤外分光法

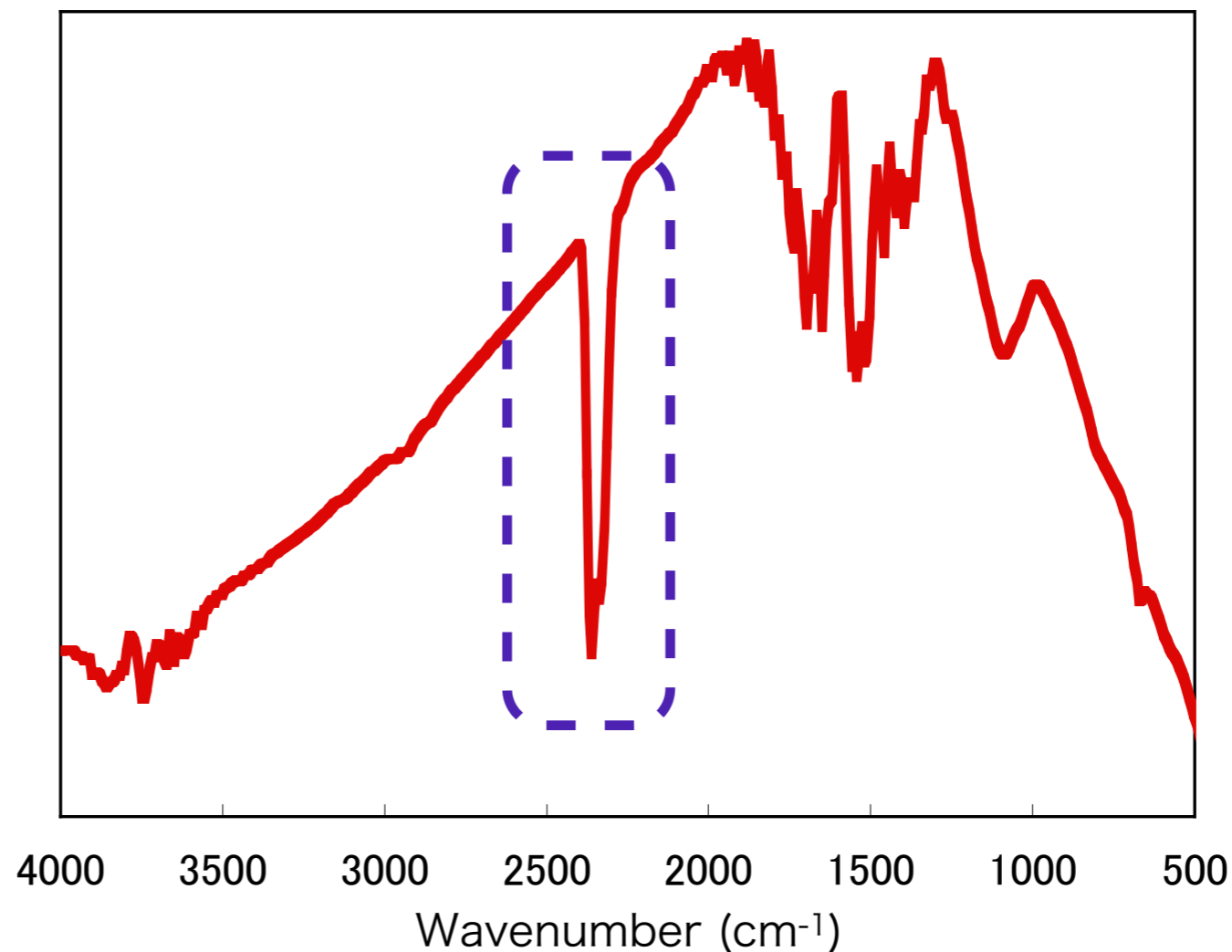
Infrared Spectrometry

質量分析法

Mass **S**pectrometry

赤外分光でわかるCO₂の温室効果

空気の
IRスペクトル



空気中に0.04%しか存在しないCO₂由来の
吸収が大きく観測される



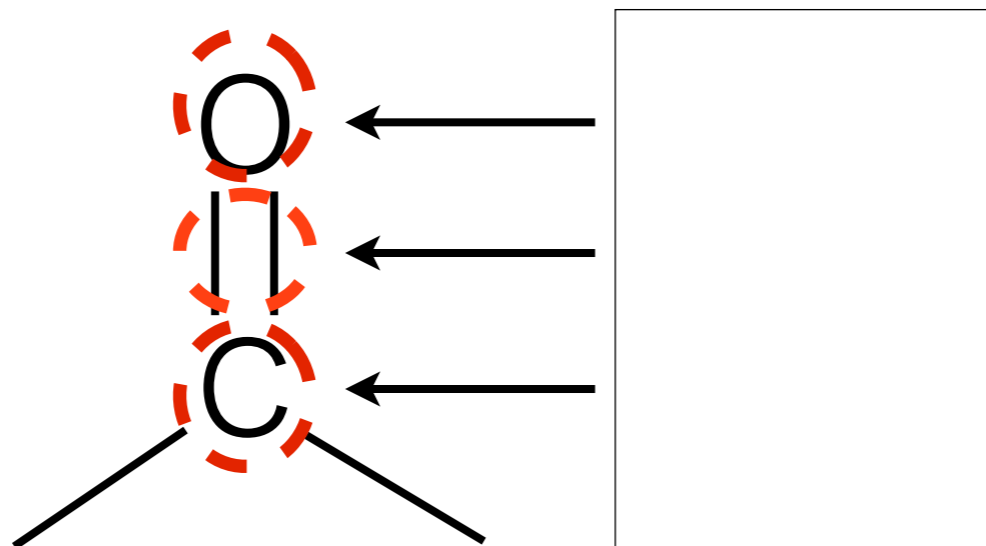
CO₂が赤外線を吸収して運動する (運動=熱)

IRで何が分かるか？

NMR 主に 状態に関する情報が得られる

IR の状態に関する情報が得られる

それぞれの情報を得るには？



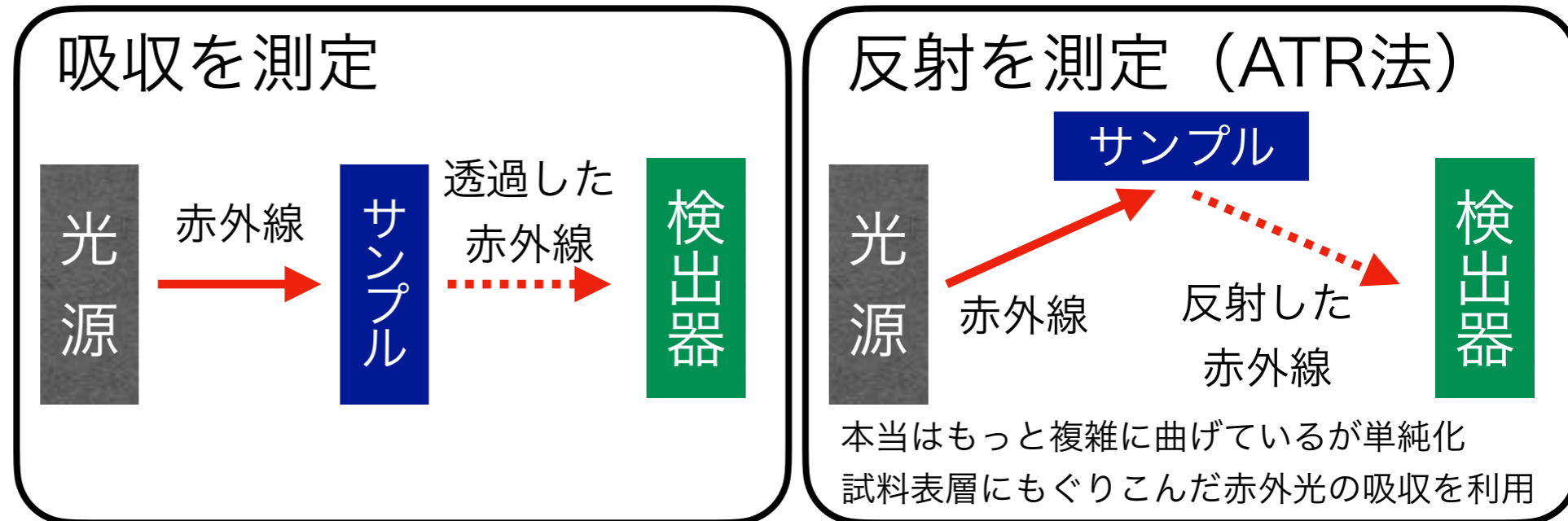
IRはどんな時に測定する？

| | |
|-----------|---|
| 測定対象 | 主に <input type="text"/> (無機化合物にも使える) |
| サンプル形態 | <input type="text"/> (自由度が高い) |
| どんなときに使う？ | <input type="text"/> (目立つ物は少量でも目立つし、目立たない物は大量にいても見えない) |
| 測定の簡便さ | 普通の測定は簡単 |

IRの測定装置と測定方法



島津製作所製 IR Spirit



いずれも様々な波長の赤外光を入射させて、波長ごとにサンプルに吸収された残りの透過ないしは反射光を測定する

サンプルの形態と一般的な測定方法

| | | |
|---------|---|--------------------------------|
| 液体・フィルム | → | そのまま測定 |
| 粉末 | → | KBrに混ぜて錠剤にして測定 そのまま測定 (ATR) |
| 溶液 | → | 溶液セルで測定 そのまま測定 (ATR) |

※ ATR (Attenuated Total Reflection 全反射測定法：近年主流。吸収測定より低波数が強く、高波数が弱く検出される)

この授業で扱う3つの分析法

核磁気共鳴分光法

Nuclear **M**agnetic **R**esonance Spectrometry

赤外分光法

Infrared Spectrometry

質量分析法

Mass **S**pectrometry

質量分析法とは？

おもに測定対象の分子量がわかる



正確な分子量がわかれば分子式もわかる

分子を適切に切断した切片の分子量も測定できる
これによる構造同定も可能

応用例：タンパク質の配列解析など

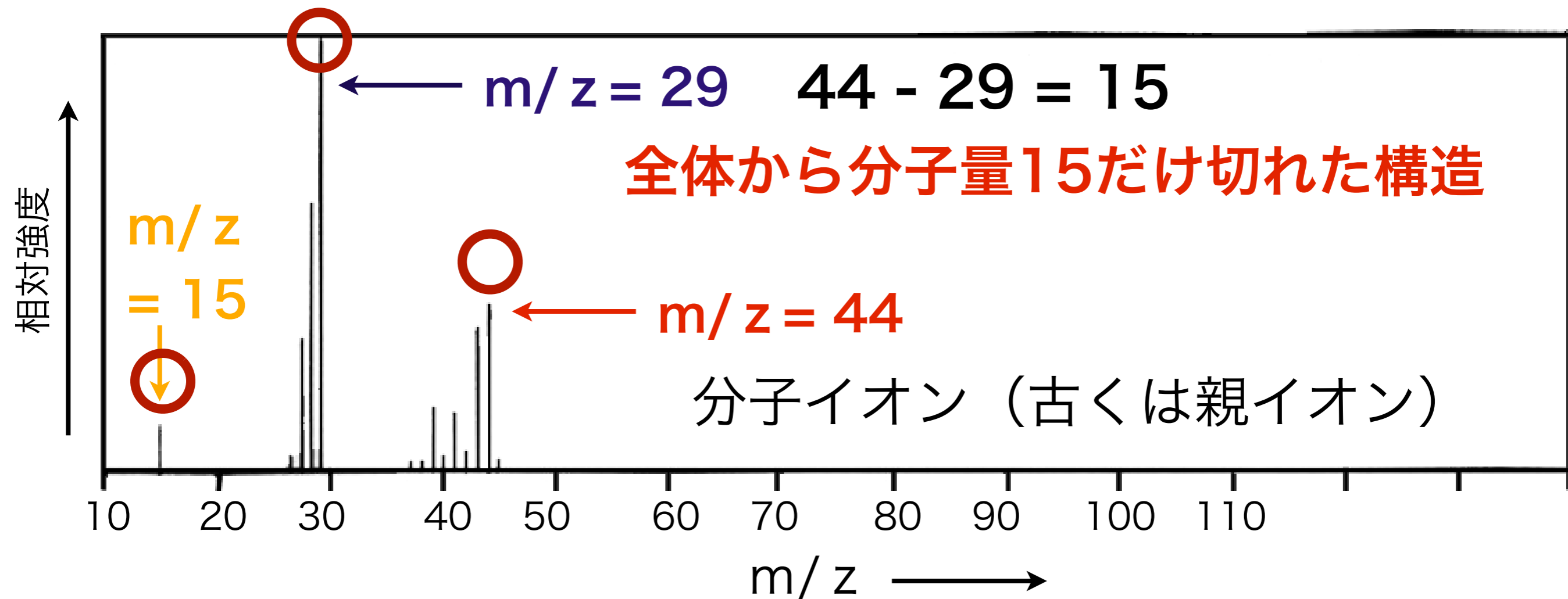
MSはどんな時に測定する？

| | |
|-----------|--|
| 測定対象 | 主に <input type="text"/> (タンパク質など高分子にも使える) |
| サンプル形態 | 主に <input type="text"/> (まれにそのまま) |
| どんなときに使う？ | <input type="text"/> |
| 測定の簡便さ | やや難しい (うまくでないことも良くある) |

質量分析における分解（フラグメンテーション）

プロパンの質量スペクトル

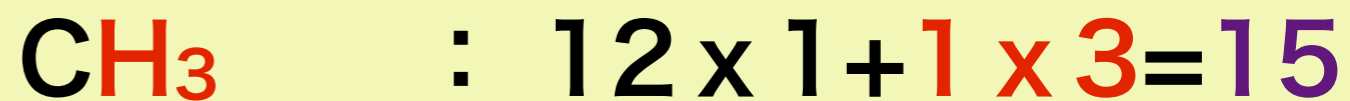
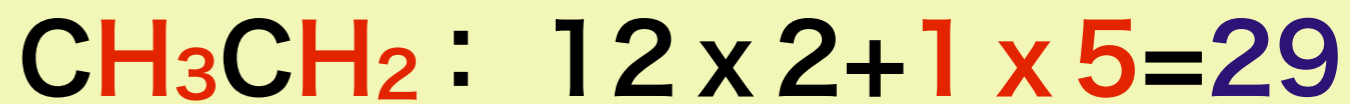
マクマリー有機化学（上）より



プロパン



(C_3H_8 , 分子量: 44.06)



こんな時にはなにを使う？

※ 化合物、および測定者の好みと持っている技量、有る装置に大きく依存はします

新しい化合物を
作った！

→ まずNMR → IRも多分 →

できてそうなら

MS

元素分析・クロマト
グラフィーなども

既知化合物を
作った！

→ まずNMR → IRも一応
クロマト
測るかも

→ ガスもしくは液体
クロマトグラフィー

グラフィー先かも

純度を見たい

→ NMR and/or クロマト →

→ 固体は融点測定

成分を見たい

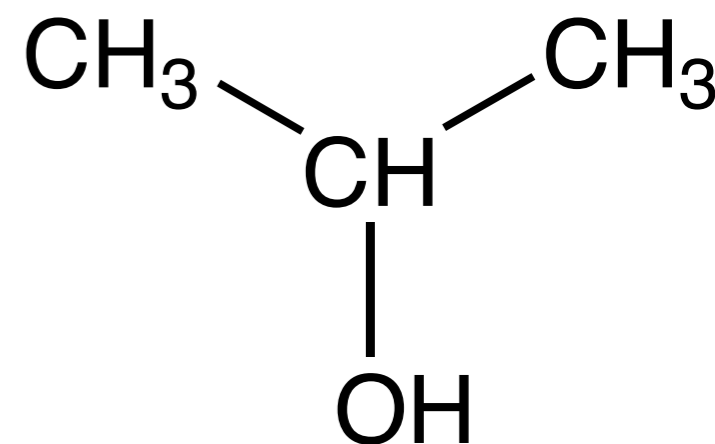
→ NMR and/or クロマト →
(MS付きがあると嬉しい)

→ IRも一応
測るかも

今日のレポート

2-プロパノールの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは何種類のピークが観測されるか？理由とともに答えよ。

(まだ習っていないことなので間違ってもOK。10ページ参照)



WebClassで解答して下さい