関西大倉×灘
交流会

2020/1/7
於:灘校

挨拶

この度はお忙しい中、灘校ににお越し頂き誠に有難うございます。本日、関西大倉 × 灘 交流会を開催することができることを心よりうれしく思っております。短い時間ではございますが、この交流会がお互いにとって実りのあるものになれば幸いです。

化学研究部部長　森田 航輔

スケジュール

■開会 (10:20)

0.1　演示実験 (10:30〜11:00)

0.2　講義 (11:00〜12:00)

■昼休み (12:00〜13:00)

0.3　実験 (13:00〜13:30)

A 班：有機合成実験　B 班：信号反応の実験

0.4　実験 (13:30〜14:00)

A 班：信号反応の実験　B 班：有機合成実験

0.5　設備紹介 (14:00〜14:30)

0.6　講義 (14:30〜15:30)

■閉会 (15:40)

0　諸注意

0.1　実験室内での注意

実験室には多くの実験機材などが置いてありますが、安全のため部員の許可なしにはお手を触れないようお願いします。

0.2　実験中の注意

実験を行う際は必ず白衣と手袋、保護メガネを着用するようにしてください。また、実験中は部員の指示に従うようにしてください。

1　講義

タイトル：「原子・分子の構造」(一般講義内容)
参考文献：東京化学同人『ベッカー一般化学』

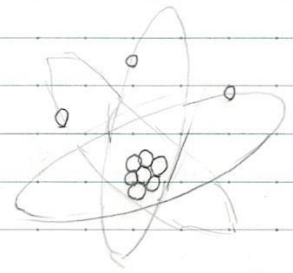
目次

0. イントロダクション, 原子の構造 I (概論, 陽子, 中性子)
   中性子は何のために存在するか？ (一般講義 第一講 改)
1. 原子の構造 II (電子と電子軌道)
   Fe^{2+} より Fe^{3+} が安定するのはなぜか？ (一般講義 第一講 改)
2. 分子の構造 I (原子価結合理論, 分子軌道論)
   He_2 はなぜ存在しないのか？ (一般講義 第二講 改)
3. 分子の構造 II (混成と双極子モーメント, 分子構造)
   H_2O はなぜ折れ線型をとるのか？ (一般講義 第二講 改)
4. 分子同士の相互作用
   ファンデルワールス力とは何か？ (一般講義 第三講 改)
5. 最後に
   H_2O をモデルとしたまとめ (オリジナル)

0. イントロダクション　概論 陽子・中性子

問 0.1 中性子は何のために存在するか？

§0.1 原子の構造

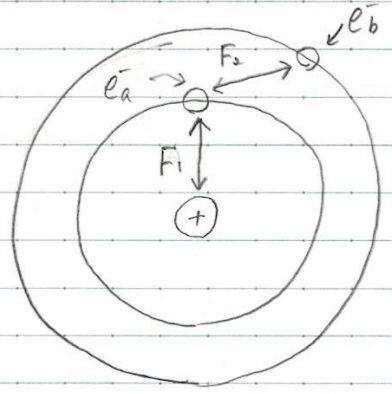


原子は，中央に陽子と中性子からなる原子核と，それを取りまく電子から成る（左の図のモデルは誤っているが，正しいモデルについては次項で議論する）。

このうち陽子数が同じものを「元素」と呼称する。それぞれの陽子数は原子番号に等しく，その粒子が原子の状態をとるのであれば，電子の数も陽子数及び原子番号と等しくなる。陽子と中性子の数の和は質量数と定義される。

各々の粒子の質量は，陽子：中性子：電子＝1836：1839：1 程度である。また，陽子は正に，電子は負に帯電している。

ここで，原子の中で働く力は主に2つある。

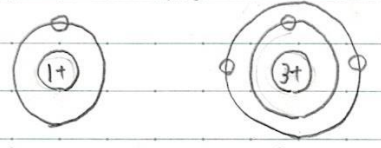


1つは正に帯電している原子核と，負に帯電している電子との間に働く引力（左図 F_1），もう1つは負に帯電している電子同士に働く斥力（左図 F_2）である。このとき，内側にある電子 e_a^- は，外側にある電子 e_b^- を，核の電荷から「遮へいしている」と表現する。

このような斥力と引力のつり合いにより，原子のサイズは規定される。

ではこのとき，原子核中の中性子はどのような働きをしているのだろうか。

（cf. 原子核中に陽子しか持たない核子



基本的には左の2例しかないとされている。

↑左から，^1H，^3Li ）

原子核は原子に対して非常に小さい（1万倍の1～10万倍の1ほどの直径）。この小さい範囲に陽子のみが存在すると，正電荷の反発によりバラバラになってしまう。そこで原子核では，中性子が π 中間子という核子を用いて，「核力」（物理学的には，「強い相互作用」もしくは「強い力」）で原子核をとりまとめているのである。

0章おわり

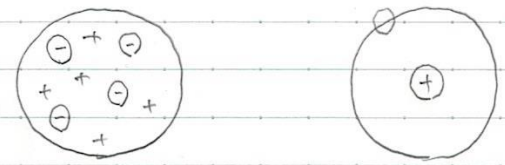
1. 原子の構造Ⅳ（電子と電子軌道）

問1.1　原子はどのような形をしているか？

§1.1 原子モデルの変遷

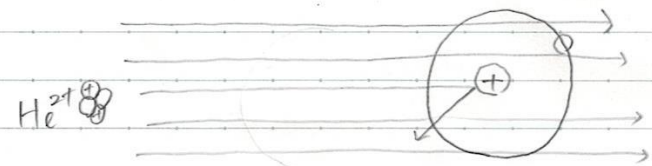
(i) 最初期のモデル

1900年代初め，以下に示すような2つのモデルが提唱されていた。

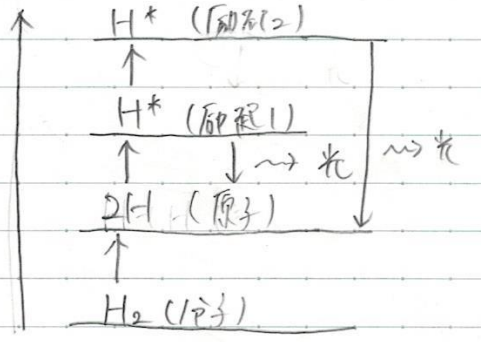


左はトムソンによって提唱された「プドウパンモデル」，右は長岡半太郎によって提唱された「土星型モデル」である。

その後，ラザフォードの実験により，「土星型モデル」がより真実に近いことが証明された。ラザフォードは，α粒子（Heの原子核，He^{2+}）を薄い金属箔に衝突させた時，一部のα粒子が散乱されることを確認した。これは，正電荷が均一に分布している「プドウパンモデル」では起こり得ない現象だった。



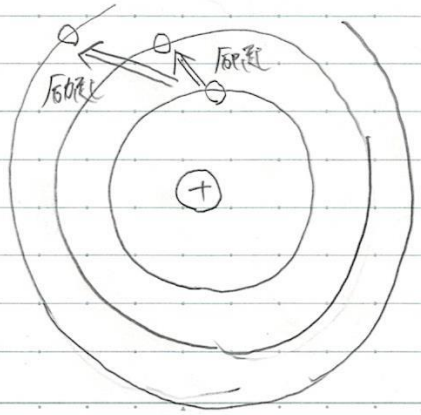
(ii) ボーアのモデル



ここで，「励起」という現象について説明する。励起は，原子が高電圧などの高エネルギーを受けて，エネルギー準位が上がる現象のことである。このとき，回折格子を用いるなどの装置を通すと，太陽光をプリズムに通した時のように様々な色の光が観測できる。

太陽光の場合，帯のような連続的な色の変化が見られるが，原子の場合は特定の場所のみが線上に輝く。このことにより，原子の励起状態時には特定の値をとることが示された。（いわゆる「とびとびの値をとる」状態である。）

この説明に有用なのが，ボーアのモデルである。ボーアのモデルでは，励起を「外の軌道に電子が移る」という現象で説明でき，これによりとびとびの値をとることも説明できる。

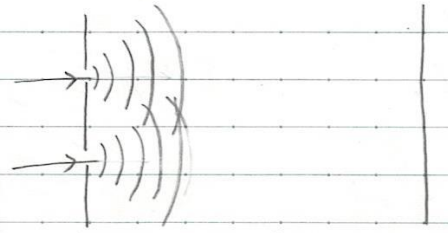


このモデルは現在でも使用されている。

(iii) シュレディンガーモデル

イ) 光子の二重性

光は波と粒の二重性を持っている。波動性は回折という現象で、粒子性は光電効果によって示された。以下にその図を示す。



回折（ヤングの二重スリット）

奥のスクリーンに光の強弱のが現れる。

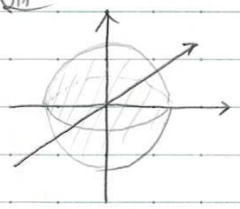
光電効果

金属板に光を当てると、電子が出る。

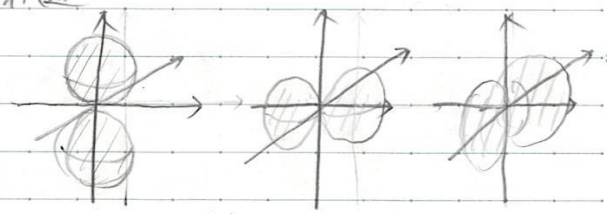
さらに、ドブロイが提唱した「質量のある物体は全て波である。」という仮説により、電子にも二重性があることが示唆され、実際に証明された。

これにより、旧来のモデルに代わる新しいモデルが、シュレーディンガーによって提唱された。シュレーディンガーは波動方程式を用い、電子は以下のような「軌道」上に「一定確率で存在する」ことを示した。現在このモデルが、原子の立体構造を表すモデルとして用いられている。

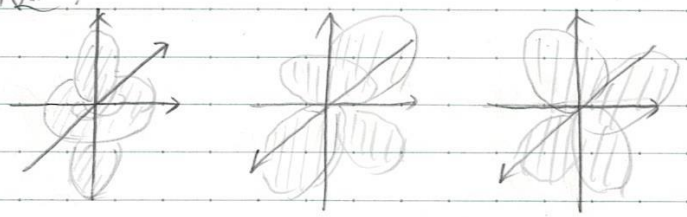
s軌道

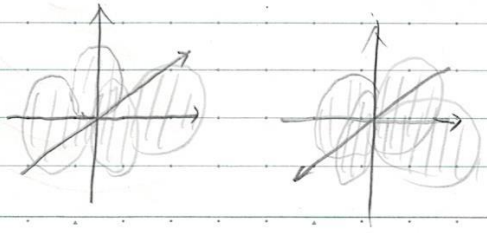


p軌道



d軌道





（原子核が原点）

問1.2 Fe^{3+} が Fe^{2+} より安定するのはなぜか？

§1.2 電子軌道への電子の入り方

(i) パウリの排他原理

… 1つの原子の中で2つの電子が同じ状態になることはない。
1つの電子軌道には2つの電子しか入り得ない。

	1s	2s
$_1H$	↑	
$_2He$	↑↓	
$_3Li$	↑↓	↑

電子が許されている回転方向として、「上向き」と「下向き」がある。これは「スピン量子数」で定義される。($+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$)

← 電子は上向きと下向きの2つの状態しか取り得ないため、次の軌道に電子が入る。

(ii) フントの規則

… 同じ型の軌道に電子が入る場合は、まず別々の軌道に入る。

(主殻)	K	L		M			N									
副殻	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	…	
軌道数	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7	1	3	5	7	…	
電子数	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	…	

	1s	2s	2p		
$_4Be$	↑↓	↑↓			
$_5B$	↑↓	↑↓	↑	—	—
$_6C$	↑↓	↑↓	↑	↑	—
$_7N$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
$_8O$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

p軌道にある3つの軌道は等しいため、まず電子が別々の軌道に入る。

← 全部入りきったので、2つ目が入った。

(iii) 閉殻と半閉殻

原子は、殻のすべてに電子が入ると安定である。

	1s	2s	2p			3s	3p		
$_2He$	↑↓								
$_{10}Ne$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$_{18}Ar$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

いずれも安定である。

ルールを無視して電子を入れ、疑似的に閉殻となる「半閉殻」も存在する

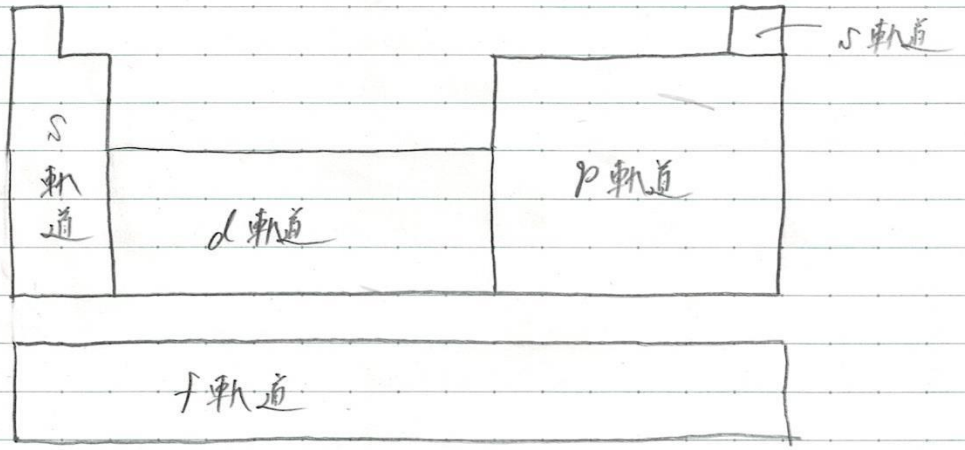
$_{24}Cr$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓

§1.2

(iv) 電子の入り方（総論）

電子は右の図のような順に入る。
これは電子軌道のエネルギー順位を表している。
また、この概念は周期表に当てはめて考えることもできる。

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p



ここで、鉄の電子軌道を考えてみると、

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
$_{26}Fe$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓
Fe^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	—
Fe^{3+}	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	—

Fe^{3+}は、半閉殻になるため、Fe^{2+}より安定であると分かる。
しかし、以上の規定に沿わない原子も存在する。

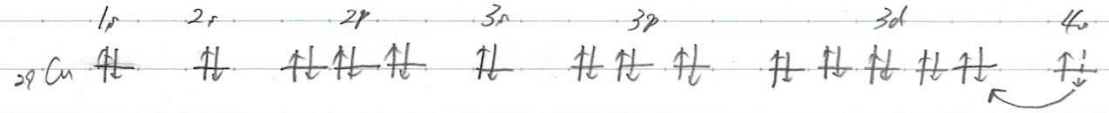
問1.3

イ) Cu^{1+}とCu^{2+}はどちらが安定か？
ロ) Auの電子軌道を埋めてみる
ハ) Auの安定する陽イオンは何価か？

§1.3 例外事項 Ex

(i) 原子番号が小さい場合

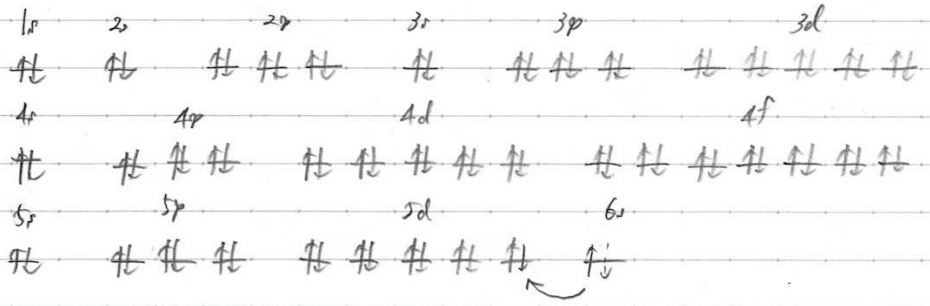
ex. 29 Cu について、



以上の図を見ると、Cu^{+}が閉殻なので安定のように思える。しかし、CuはCu^{+}よりCu^{2+}の方が安定する。($CuO \xrightarrow{加熱} Cu_2O$) この理由は、3d軌道が過密状態になり、電子同士の反発が起こるため、このエネルギーが閉殻によって安定になる4sのエネルギーを上回ってしまい、このような現象が起こる。

(ii) 原子番号が大きい場合

ex. 79 Au について



このとき、AuはAu^{+}をとるように思えるが、実際はAu^{3+}の方がなりやすい。これには、相対論効果、というものが寄与している。相対論効果とは、大ざっぱに言うと、番号の大きな原子の1s軌道が原子核に引き寄せられる、という効果である。

(詳説: 電子の運動速度は原子核の帯びる電荷Zに比例する。よって、原子番号が大きい原子の電子の運動速度は大きくなる。また、相対論では、物質は速度と共に重くなるという性質がある。金ほど番号の大きいものになると、この性質が無視できないようになり、1s軌道の電子の質量が大きくなり、原子核に引き寄せられやすくなる。)

この効果により、電子の遮蔽が弱くなり、5d軌道が外側へシフトする。結果、5d軌道の電子が外れやすくなり、このような事象が起こる。

§1.3

cf. ランタノイド収縮

以下に、ランタノイドの電子配列を示す

4dまで略

	4f	5s	5p	5d	5f	6s
57 La	— — — — — — —	2	6	1	0	⇅
58 Ce	↑ — — — — — —	2	6	1	0	⇅
59 Pr	↑ ↑ ↑ — — — —	2	6	0	0	⇅
60 Nd	↑ ↑ ↑ ↑ — — —	2	6	0	0	⇅
61 Pm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ — —	2	6	0	0	⇅
62 Sm	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ —	2	6	0	0	⇅
63 Eu	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
64 Gd	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	0	1	⇅
65 Tb	⇅ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
66 Dy	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
67 Ho	⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
68 Er	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
69 Tm	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑	2	6	0	0	⇅
70 Yb	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑	2	6	0	0	⇅
71 Lu	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	2	6	1	0	⇅

このとき、6s軌道が4f軌道にも侵入しており、これにより、4f軌道による6s軌道への庶へい効果が小さくなる。すると、原子番号の増加とともに原子半径が縮んでいくという現象が見られる。これをランタノイド収縮と呼ぶ。

この効果は非常に大きく、例えば、Ti（第4周期）とZr（第5周期）の間では原子半径は（通常通り）増加するが、Zr（第5周期）とHf（第6周期）の間では減少する。

以上のように、電子についての規則（スレーター則）は、原子番号が大きくなると通用しなくなる。そのため、イオンの電荷について考えるときは、電子軌道の様態だけではなく、電気的力についても考慮に入れる必要がある。

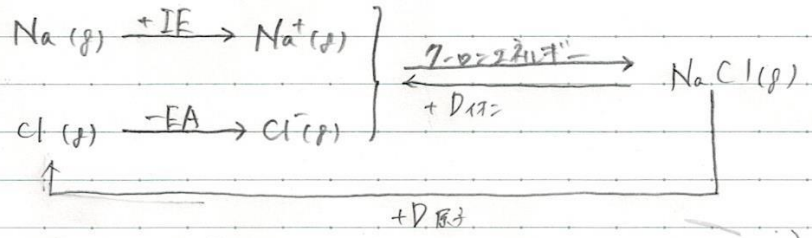
2. 分子の構造 II （原子価結合理論と分子軌道理論）

問 2.1 イオン結合と共有結合の違いは？

§2.1 イオン結合と共有結合

(i) イオン結合

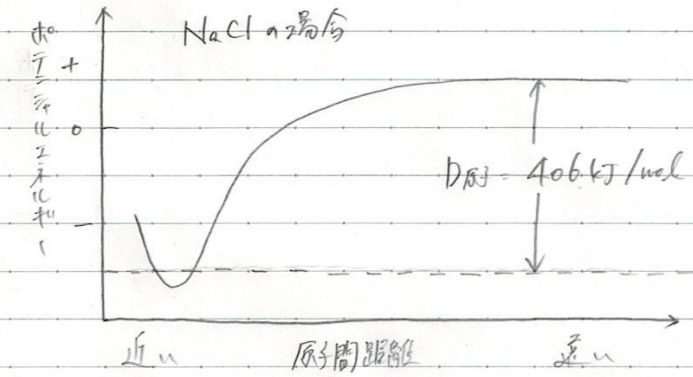
イ) ボルン・ハーバーサイクル （'18 化学グランプリ 1次）



（IE：イオン化エネルギー　−EA：電子親和力　$D_{イオン}$：格子エネルギー
$D_{原子}$：原子に戻るときの結合解離エネルギー）

イオン結合をする分子では，上のようなエネルギーの循環が見られる。

ロ) ポテンシャルエネルギー



結合について考える際は，原子間の距離について考える必要がある。このとき重要なのが，二原子間に働くエネルギー，ポテンシャルエネルギーである。

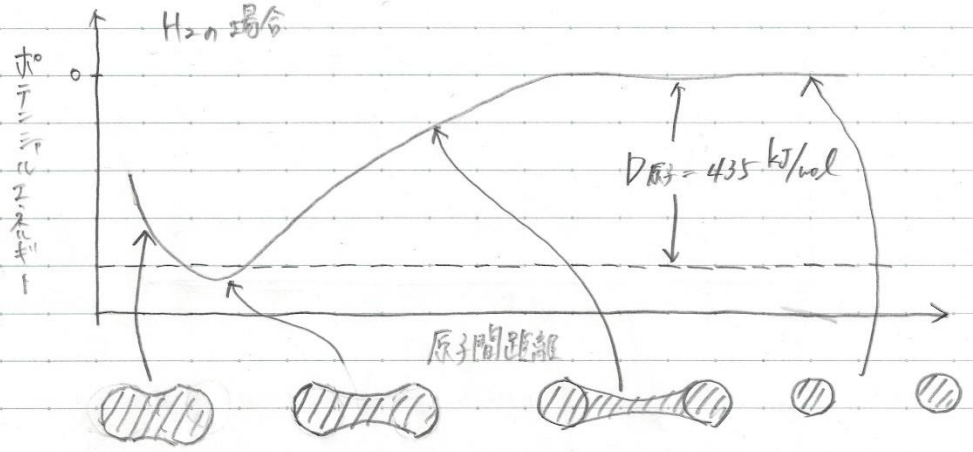
ポテンシャルエネルギーは，左のグラフで表したような推移をとる。二原子間が十分離れているときは，エネルギーは0であるが，近づくにつれ，段々エネルギーが小さくなっていく。これは，二原子間の電子の交換によるものである。また，イオン結合では反対の電荷を持つ Na^+ イオンと Cl^- イオンの引き合いという解釈も可能である。

逆に，原子同士が遠ざかると，電子同士，原子核同士の反発によりエネルギーが増大する。このときの極小値が，イオン結合での理想的な原子間距離となる。

§2.1

(ii) 共有結合

ポテンシャルエネルギーは，共有結合でも考えられる



ここでは，ポテンシャルエネルギーと共に，電荷分布がどのように移動しているかを示す図も添付した。電子は，結合が形成される過程で，両方の原子核からの引力を受けて中心に集まって行く。その様子を表したのが上のモデルである。H_2のような単純な分子では，このような理想的モデルに近い挙動を示す。詳細は後の原子価結合理論で解説する。

(iii) 共有結合とイオン結合

共有結合とイオン結合の違いは，一般的に電気陰性度を用いて定義される。具体的には，両原子の電気陰性度の差が2より大きければ，イオン結合と言われる。以下に例を示す。

分子	電気陰性度	差	結合
H_2	H: 2.1	0	共有
HCl	H: 2.1, Cl: 3.0	0.9	共有
HF	H: 2.1, F: 4.0	1.9	共有
KCl	K: 0.8, Cl: 3.0	2.2	イオン
NaCl	Na: 0.9, Cl: 3.0	2.1	イオン
CsF	Cs: 0.7, F: 4.0	3.3	イオン

共有結合の場合は，電気陰性度の差が双極子モーメント（いわゆる"極性"）となって表れるが，これは後程扱う。

§2.2. 原子価結合理論

ではここで、共有結合についてより詳細に見ていく。電子軌道の形については、§1.1 (iii) で述べた。結合の様子を、これらの軌道の重なりで見るのが、原子価結合理論である。以下に実際の例を示す

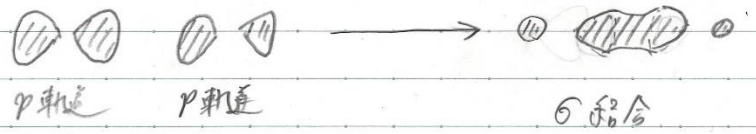
(i) s軌道の重なり

s軌道同士の重なりは、前項で述べた図の通りである

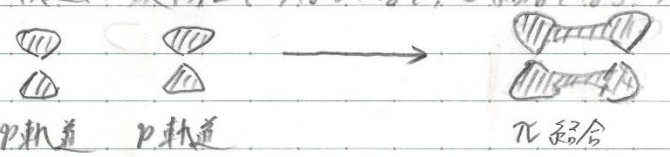
s軌道同士の結合は、σ結合となる。

(ii) p軌道の重なり

p軌道同士の重なりは2種類存在する



p軌道が頭同士でつながっていると、σ結合となる。対して、



側面同士が結合すると、π結合を形成する。

(iii) s軌道、p軌道の重なり

s軌道とp軌道が重なると、σ結合を形成する。

以上のように、s軌道とp軌道が重なることにより、σ結合とπ結合という2種類の結合を生成する。

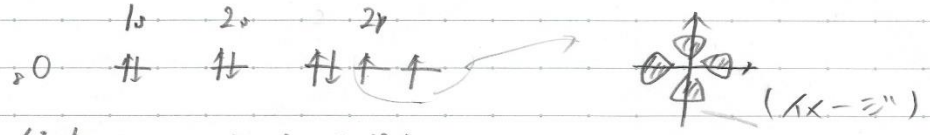
問2.2 二重結合、三重結合を原子価結合理論で示すとどうなるか。

第2.2

(iv) 結合への適用

σ結合とπ結合では、σ結合の方が強やかで安定である。これは、軌道間の重なりが最大となるからである。その為、多重結合が形成されるとき、σ結合の方が優先的に形成される。

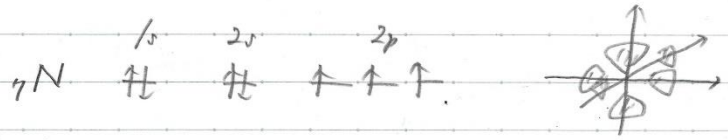
例. O=O 2重結合



結合1 : p−p σ結合

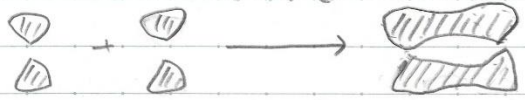
結合2 : p−p π結合

N≡N 3重結合



結合1 : p−p σ結合

結合2 : p−p π結合① (y軸)



結合3 : p−p π結合② (z軸)

このようにして多重結合は形成される。このとき、二重結合や三重結合のπ結合は切れ易く、反応性高くなる。

問2.3 He_2はなぜ存在しないか?

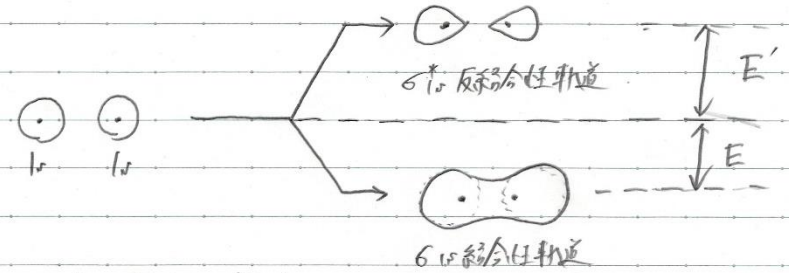
§2.3 分子軌道理論

もう1つ、分子について捉えるヒントとなるのが、分子軌道理論である。これは、分子中の電子を「分子軌道」という枠に入れて考えるものである。（原子中の電子を1s, 2s, 2p…と入れる感覚）

(1) 結合性軌道と反結合性軌道

例えば、2つの1s軌道について考える。1s軌道は前章で述べたように、σ結合を形成する。ここに入る電子を、σ1s軌道にある電子と呼称する。

このとき、σ1s軌道はσ1s結合性軌道と、σ*1s反結合性軌道の2種が存在する。

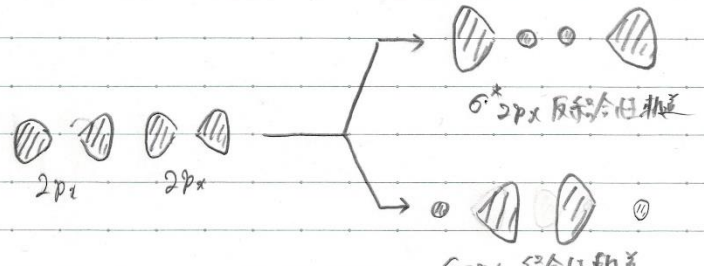


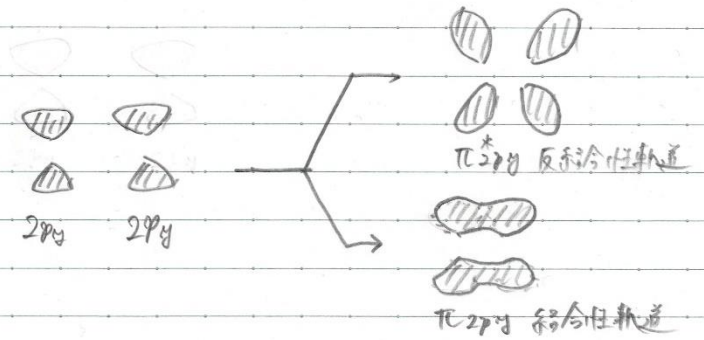
結合性軌道は電子が「共有された」状態、すなわち両原子の中心に来ている状態のことである。対して、反結合性軌道は電子が反発し、原子の互いに外側に来ている。

結合性軌道は2つの原子が分かれた状態より安定、反結合性は不安定である。

このとき、結合性軌道の安定度は反結合性の不安定度より小さい。（上図で $E' > E$）

同様のことは、π軌道についても言える。





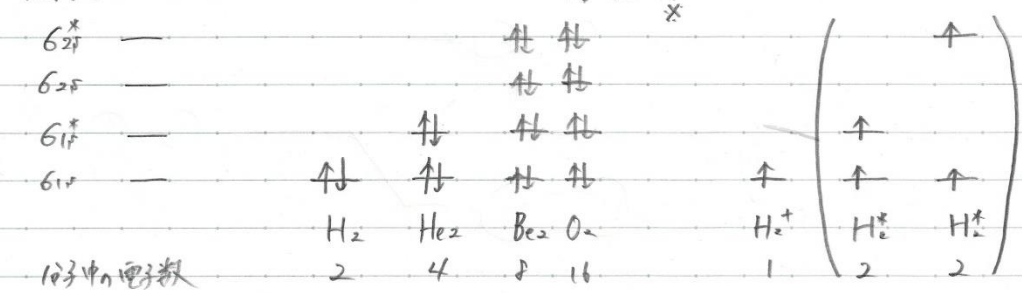
以上のようになる。このとき、安定性の序列は

$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2p} < \pi^*_{2py} = \pi^*_{2pz} < \sigma^*_{2p} \cdots$ となる。

§2.3

(ii) 二原子分子への適用.

それでは実際に、二原子分子中の電子を分子軌道にあてはめてみる。



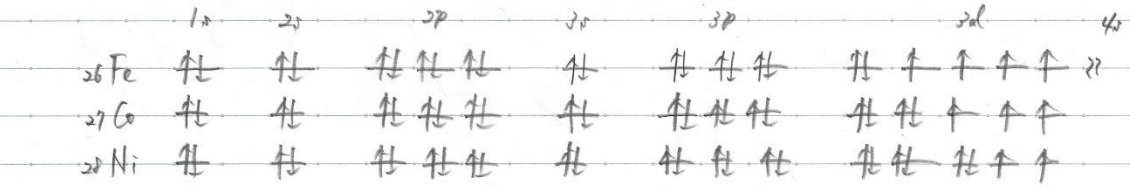
※

ここで、分子に関する様々な性質がみられる。

イ) 常磁性

1個の電子を持つ分子・イオンや2個以上の平行なスピンの電子を持つ分子・イオンは常磁性（磁場に引きつけられる）という性質を持つ。平行なスピンの電子が多いと、強磁性となる。例えば、$_{64}Gd$ などがそれにあたる（前章の電子配列を参照）

また、Fe, Co, Ni は強磁性を示す元素としてよく知られている。



特に Fe は、Fe^{2+}, Fe^{3+} となると不対電子がより増えるため、強磁性を示す化合物も見られる。

ロ) 励起

励起については、§1.1 (ii) で説明したが、これも分子軌道によって示せる。上図に示したように、一方の電子がより高い軌道に移っているのがわかる。これは、原子中の電子がより高い軌道に移るのと同様の現象である。

この現象は、光化学反応の系にもなる。

※ O_2 においては、$\sigma_{2p} < \pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$（立体パズル）となる。

§2.3

(iii) 結合次数

分子軌道理論により、分子が安定か否かも容易にわかるようになる。そのための指標が、結合次数(BO)である。結合次数は、以下のように表される。

$$BO = \frac{(\text{結合性軌道の電子数}) - (\text{反結合性軌道の電子数})}{2}$$

またこのとき、BO>0のとき、分子は安定となり、そうでない場合、分子は不安定である。例えば、

H_2 : $BO = \frac{2-0}{2} = 1$ より、安定

H_2^+ : $BO = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$ より、安定

これに対し

He_2 : $BO = \frac{2-2}{2} = 0$ より、不安定

よって、He_2は常温では存在し得ず、原子状態(He)で存在していることがわかる。

さらに、

H_2 : $BO = \frac{2-0}{2} = 1$ より、安定

↓

H_2^* : $BO = \frac{1-1}{2} = 0$ より、不安定

このことから、H_2は、励起すると2Hに解離してしまうことがわかる。

$H_2 + h\nu \longrightarrow (H_2^*) \longrightarrow 2H$ (結合解離)

これを用いることで、分子の安定性を類推することができるのである。

練2.3 Be_2は安定か、不安定か。

(解答)

Be_2 : $BO = \frac{4-4}{2} = 0$ より、不安定。

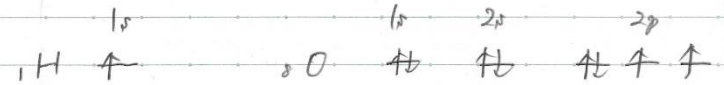
3 分子の構造Ⅱ（混成と双極子モーメント・分子構造）

問 3.1 H_2Oの形はどうして折れ線になるのか？

§3.1 多原子分子の結合・混成

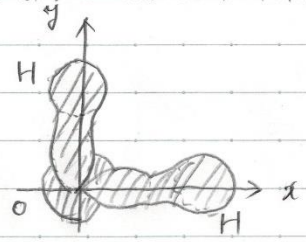
(i) 従来の理論での結合

H_2Oの結合の様子を、従来の理論で探ってみる。$_1H$, $_8O$の電子軌道は、



のようになる。

このとき、結合の形は、$_1H$の1s軌道と$_8O$の$2p_x$, $2p_y$軌道が結合すると、

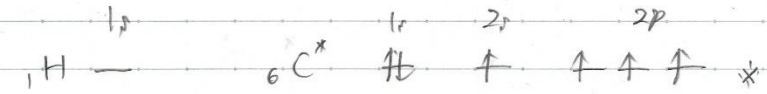


左のような状態になると考えられる。このとき、H−O−Hの結合角は90°となる。しかし、我々が見慣れている水分子のモデルは明らかに折れ線型である。

いつもの→

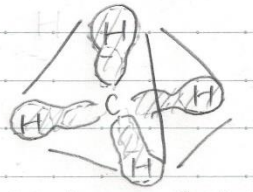
(ii) 混成

このような状況で、実際の分子の形を探るためのモデルが「混成」である。混成では、複数の原子軌道を一定の割合で混ぜ合わせ、新しい軌道を作る。このモデルについて、炭化水素を例にとって考えてみる。$_1H$と$_6C^*$の電子軌道は、



※炭素は励起状態になることで4つの結合が可能であると考えられている。

ここで、sp^3混成軌道を考える。sp^3混成軌道では、s軌道1つとp軌道3つを混ぜ、等価な4つの軌道を生成する。それによって形成されるのが、CH_4分子である。



上の軌道では、$_6C^*$のs軌道とp軌道で結合長が異なり、いびつな形になるはずだが、混成軌道を用いることで、実際の形により近い正四面体の形をとることが表現できる。

さらに、sp^2混成、sp混成軌道を考えると、C_2H_4, C_2H_2の分子を表現することができる。

H−C≡C−H

C_2H_4：平面　　C_2H_2：直線

さらに、混成軌道と分子構造の関係を見ていく。

§3.1

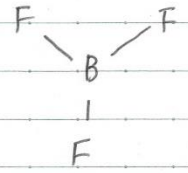
(iii) 混成軌道と分子構造（混成軌道は等価であることに注目）

イ) sp 混成軌道（ex. $HgCl_2$）

Cl — Hg — Cl

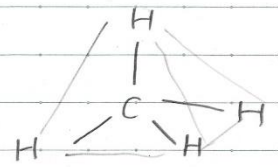
直線

(ロ) sp^2 混成軌道（ex. BF_3）



平面三角形

(ハ) sp^3 混成軌道（ex. CH_4）

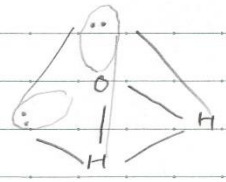


正四面体

cf. 非共有電子対による影響

非共有電子対同士の反発のため，分子の構造がゆがむという現象が発生する

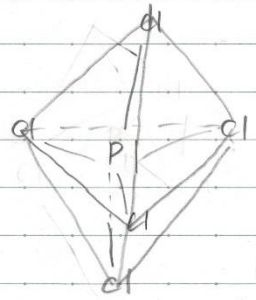
ex. H_2O



H_2Oは，sp^3混成軌道が生成するため，正四面体構造をベースに，2頂点にH原子，2頂点に非共有電子対が入る。そのため，H−O−H結合角はCH_4と同じ109.5°になると考えられるが，実際は105°となる。これは，非共有電子対の反発によるものである。

また，これによりH_2Oが折れ線型となることが示される。

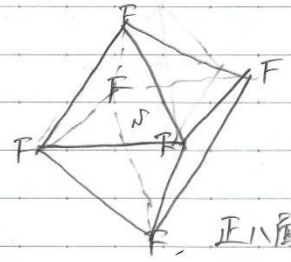
(ニ) sp^3d 混成軌道（ex. PCl_5）



三角両すい

（くずれてごめんなさい）

(ホ) sp^3d^2 混成軌道（ex. SF_6）



正八面体

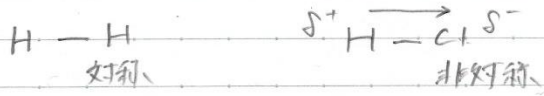
以上のように，混成軌道を用いることで，分子の立体構造の理解が促される。

問 3.2 CH_4, H_2O, NH_3, PCl_5は極性分子か，無極性分子か？

§3-2 双極子モーメント

(i) 双極子モーメントとは

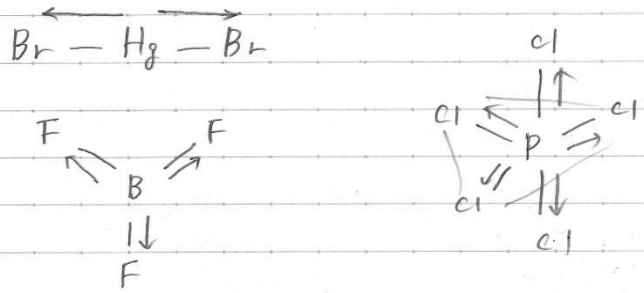
電気陰性度の違いにより、電荷のかたより、非対称な分布が生じることがある。



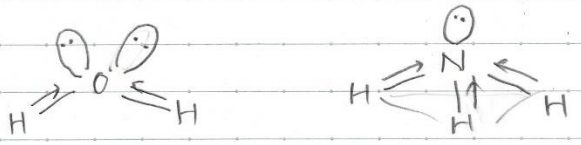
例えば上のように、同種原子2つで構成されたH₂分子は、電気陰性度が等しく、対称な分布となるのに対し、HCl分子では、Clの方が電気陰性度が大きいため、Cl側に電子がかたより、非対称な分布となる。この状態において、前者は分子全体として双極子モーメントをもたないが、後者はもつと表現できる。また、前者は無極性、後者は極性分子とも呼称される。

(ii) 分子構造と双極子モーメント

三つ以上の原子で構成される分子の場合、電気陰性度に差があっても、分子全体としては双極子モーメントを持たないという状況が考えられる。例えば以下のような場合である。



上のような場合、電気陰性度の差によって生じる双極子モーメントは互いに打ち消され、分子全体としては双極子モーメントをもたないことになる。しかし、以下のような場合、



双極子モーメントは互いに打ち消し合うことがないため、分子全体としても双極子モーメントをもつことになる。

このように、§3-1で述べた混成軌道による正確な分子構造の予測がないと、正しい双極子モーメントについての条件を促えることはできない。

そして双極子モーメントの有無は、次章で述べる分子間の相互作用に大きく関わる。

4. 分子間の相互作用

問4.1 ファンデルワールス力とは何か?

§4.1 分子間の相互作用

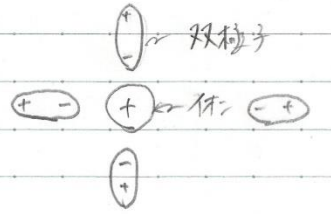
(i) イオン－イオン相互作用

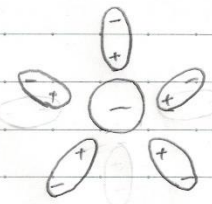
2章で述べた、陽イオンと陰イオンによる相互作用。非常に強い。このため、イオン結晶の融点、沸点は非常に高くなる。

(ii) イオン－双極子相互作用

双極子とは、前章で述べた「双極子モーメントを持つ分子」、すなわち「極性分子」のことを指す。後述の作用よりは大きいが、イオン－イオン相互作用よりは小さい。

例として、水を溶媒としてイオン結晶を溶かしたときに生じる、水和エネルギーが挙げられる。





模式図としては、右のようになる。双極子(水分子)がイオンを取り囲んだ姿となっている。このときのエネルギーは取り囲む水分子の数と、イオンの電荷密度に依存する。

cf. Ex 水和エネルギー

イオンの電荷密度は、イオンの電荷と大きさに依存する。例えば、Na^+, Ca^{2+}, In^{3+}は それぞれ大きさがほぼ等しいが、電荷が大きくなる順に水和熱も大きくなっている。これは、陰イオンについても同じことが言える。

また、電荷密度の影響は、取り囲む水分子の数の影響より大きい。K^+とCa^{2+}では、Ca^{2+}の方が大きさは小さく、電荷は大きいため、電荷密度が大きいのに対し、K^+の方が取り囲む水分子の数が多い。それでも、水和熱はK^+よりCa^{2+}の方が大きくなる。

(iii) 双極子－双極子相互作用

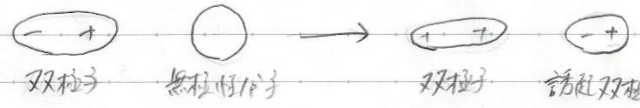
この相互作用は、いわゆる「極性引力」と呼ばれるものである。例えば、HClの相互作用は以下のようになる。

この相互作用は上の2つに対し(特にイオン－イオン相互作用に対し)弱い相互作用であるため、融点や沸点はイオン結合化合物とくらべてかなり低くなる。

§4.1

(iv) 誘起双極子－双極子相互作用

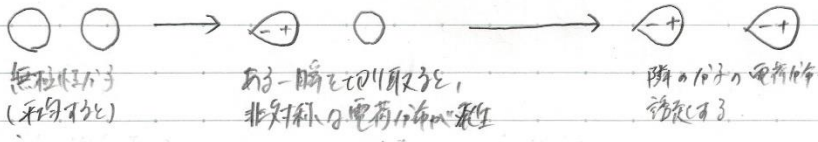
双極子やイオンなどのような極性分子が電荷を持たない分子（すなわち無極性分子）も、電荷の近くに持っていくと非対称な電荷分布が誘起される。これが誘起双極子である



この相互作用の大きさは、無極性分子のゆがみやすさに依存する。例えば、F_2やCH_4のような小さな分子に比べて、I_2のような大きな分子はゆがみやすい。
この相互作用は、アルゴン類の水和や希ガスの水への溶解などに寄与している

(v) 誘起双極子－誘起双極子相互作用

無極性分子は、瞬間的に見ると、電荷が非対称に分布している。この非対称な分布が、隣接する無極性分子の電荷を誘起する。



この相互作用を、ロンドン分散力と呼ぶ。また、ファンデルワールス力とも呼ばれている

(vi) イオン－誘起双極子相互作用

稀なケース。以下の反応で見られる。

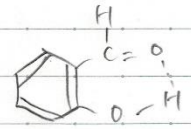
$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

§4.2 水素結合

別格として水素結合について扱う。水素結合は、電気陰性度の大きい原子と共有結合する水素原子、プロトン(H^+)受容体(すなわちブレンステッド塩基)によって形成される

$$\overset{\delta-}{A} — H^{\delta+} \cdots B$$

このとき、Aの電気陰性度が大きくなればなるほど、Hのプロトン性が増し、さらにBが塩基として強くなると、水素結合の強さは増す。水素結合は、HF、H_2O、HCNなどの分子間や分子内置換基同士に形成される。



分子内水素結合の例

水素結合は、比較的弱い結合ではあるが、分子の配列を決める上で重要である。しかし、この結合を正しく理解するには、共鳴モデルを考えなければならない。

cf. 共鳴

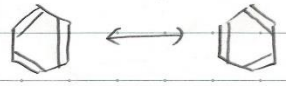
共鳴は、共有結合の様子をより現実に即して記述する方法である。例えば、HClは完全な共有結合、完全なイオン性結合ではないということを、以下のような状態の重ね合わせで表現する

$$H-Cl \longleftrightarrow H^+Cl^- \longleftrightarrow (H^-Cl^+)$$

(共有)　(イオン性)　(イオン性、ほぼ関与なし)

HClは上の3つの状態を行き来しているわけではなく、混成体であることに注意。

共鳴の最も有名な例は、ベンゼンである。ベンゼンは、6本の結合が全て等価になっており、それはこの共鳴混成の理論で説明ができる

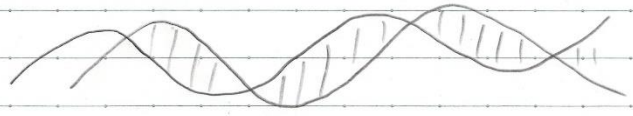


では、共鳴モデルを水素結合に当てはめてみる

$$A-H \cdots B \longleftrightarrow A^-H^+ \cdots B \longleftrightarrow A^-H-B^+$$

このモデルがより現実に近いと言える。この共鳴構造により、水素結合はより強くなると考えられる

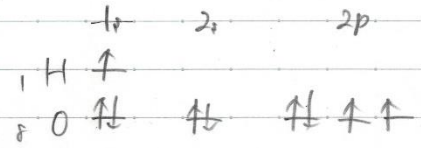
この水素結合が現れる最も有名な例は、DNAの塩基同士の結合である

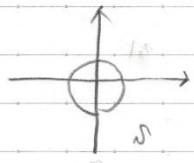


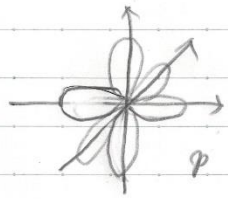
5. 最後に　H_2Oをモデルとしたまとめ

最後に，H_2Oを用いて1〜4の総まとめを行う

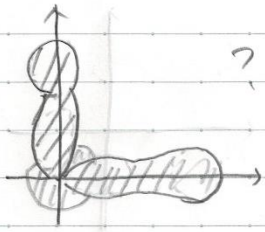
〈原子軌道〉





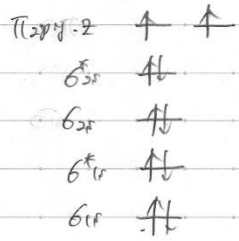


〈原子価結合理論〉



(いずれも s-p σ結合)

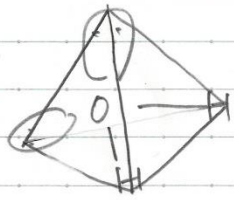
〈分子軌道理論〉



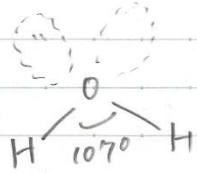
$$BO = \frac{6-4}{2} = 1$$

安定

〈混成〉

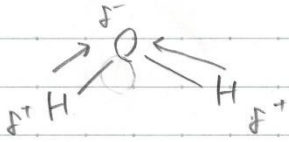


→

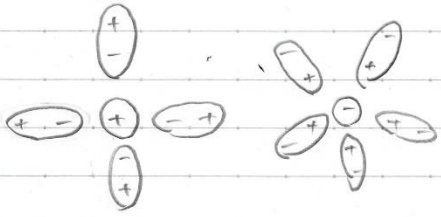


折れ線型

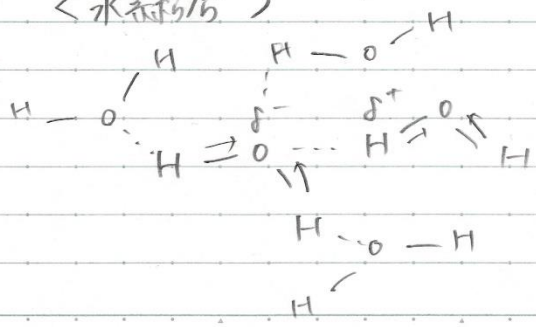
〈双極子モーメント〉 → 〈水和エネルギー〉



双極子モーメントを持つ分子である



〈水素結合〉



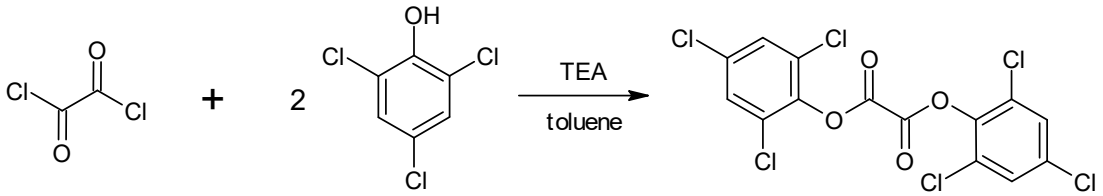
水や氷の構造は，水素結合によるものである。

以上

2　有機合成実験 (TCPO の合成)

2.1　TCPO とは

TCPO(bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate) はケミカルライト (サイリューム) などに使われている化合物のひとつです。2,4,6-trichlorophenol と oxalyl chloride(シュウ酸塩化物) を塩基の存在下で反応させて合成します。



2.2　実験手順 (TCPO の合成)

2.2.1　使用する試薬

- TCP(2,4,6-トリクロロフェノール) 1.382g(7mM)
- Oxalyl Chloride(シュウ酸塩化物) 445mg,0.3ml(3.5mM)
- TEA(トリエチルアミン) 708mg,0.976ml(7mM)
- toluene(トルエン) 15ml
- hexane(ヘキサン) 10ml

2.2.2　Chemical & Physical Properties

- TCP: M=197.45, 発がん性 (グループ 2B[*1])
- OC: M=126.93, 1.4785g/cm^3, m.p.= −16 ℃, b.p.=64 ℃, 水と激しく反応し、塩化水素を発生する。
- toluene: b.p.=110 ℃, 引火性 (第四類第一石油類)
- TEA: M=101.19, 0.726g/cm3, m.p.= −114.7 ℃, b.p.=89.7 ℃

2.2.3　使用する器具

- ナスフラスコ
- カルシウム管
- 摺合わせ縮小アダプター
- 滴下漏斗
- マグネチックスターラー
- 吸引濾過装置 (一式)
- ピペット・薬さじ等

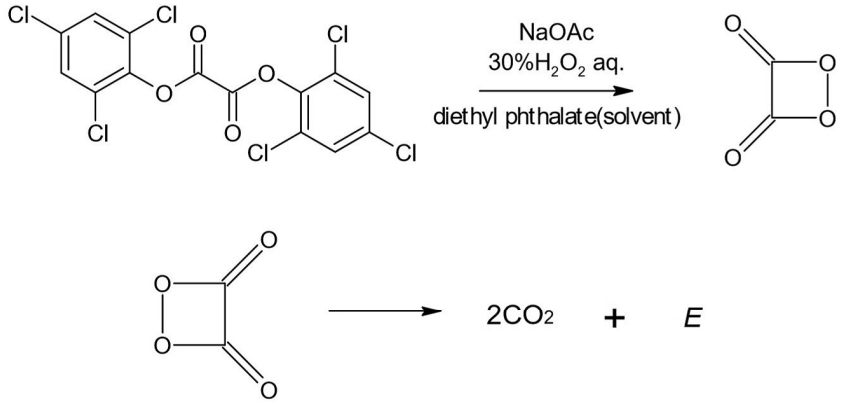
[*1] グループ 2B:ヒトに対する発癌性が疑われる

2.2.4 実験手順

1. toluene(10ml) をフラスコに入れ、そこに TCP と TEA を追加して完全に溶解させる。
2. フラスコを氷浴で冷やす。この際、系内に水分が混入しないようにカルシウム管を付けておく。
3. カルシウム管を滴下漏斗に交換し、Oxalyl Chloride の toluene(5ml) 溶液を滴下漏斗に入れる。
4. 滴下漏斗から溶液を少しずつ滴下する。
5. 氷浴から取り出しカルシウム管に付け替え、常温にして 5 分ほど待つ。
6. hexane を加えて混ぜる。
7. 吸引濾過し、固形分を水で洗浄し乾燥させる。

2.3 実験手順 (TCPO による発光実験)

TCPO と過酸化水素が反応すると 1,2-ジオキセタンジオンという高エネルギー化合物が生成します。これが二分子の二酸化炭素に開裂する際にエネルギーを放出します。すると近くにある蛍光物質がそれを受け取って励起し、蛍光を発します。



2.3.1 使用する試薬

- フタル酸ジエチル
- NaOAc (酢酸ナトリウム)
- 過酸化水素水 (30%)

2.3.2 Chemical Properties

- フタル酸ジエチル: 毒性はそこまで高くない。
- 過酸化水素水: 強い酸化剤。手に触れないように注意する。
- 酢酸ナトリウム: 食品添加物。

2.3.3 使用する器具

- サンプル管
- ピペット

2.3.4 手順

1. TCPO を 50mg 秤量する。
2. 10ml のフタル酸ジエチルに TCPO と NaOAc、少量の蛍光物質を溶かす (激しく振って溶かす)。
3. 過酸化水素水を 3ml ほど入れ、蓋をして振る。
4. 二酸化炭素が発生してくるので蓋は開けておく。

3　信号反応の実験

3.1　信号反応とは

3.2　実験手順

3.2.1　使用する試薬

- インジゴカルミン（インジゴスルホン酸ナトリウム・青色２号）
- メチレンブルー（メチルチオニニウム）
- 水酸化ナトリウム
- 還元糖類: グルコース・フルクトース・マルトース・ラクトース・キシロース・ガラクトースアラビノース・ソルボース及びアスコルビン酸（糖ではない）。

3.2.2　Chemical Properties

- インジゴカルミン: 紫色の固体。食品添加物にも使われている。
- メチレンブルー: 暗黄緑色の固体。染料にも使われている。
- 水酸化ナトリウム: 触れると皮膚を損傷する。目に入った場合は重篤な損傷を負う可能性がある。
- 還元糖類: 全て食品添加物。

3.2.3　使用する器具

- サンプル管
- 薬さじ

3.2.4　手順

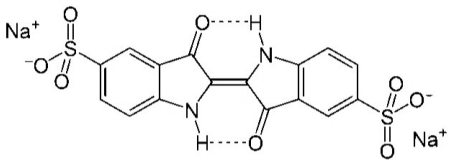
1. 水酸化ナトリウム３粒を 20ml の純水に溶かす。
2. １に還元糖を加える。還元糖の量は下の表を参照のこと。サンプル管を振盪し、還元糖を完全に溶かしきる。[*2]
3. ２にインジゴカルミン又はメチレンブルーを極少量加える。
4. ３を振盪及び静置し、色の変化を観察する。色の変化が鈍いときは、ふたを開けて静置し、空気を取り込めるようにする。
5. しばらくすると、色が変わらなくなる（反応の終点）。

[*2] この時、サンプル管表面に水酸化ナトリウム水溶液が付着している可能性があるので、必ず手袋を着用して作業する。

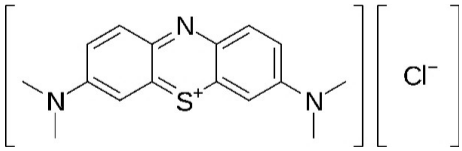
還元糖	量 (g)
グルコース	1.0
フルクトース	1.3〜1.5
マルトース	2.0
ラクトース	1.5
キシロース	1.0
ガラクトース	1.0
アラビノース	1.5
ソルボース	0.5
アスコルビン酸	0.1〜0.15

3.3 反応機構

この反応のベースは酸化還元反応である。インジゴカルミンは、黄色（還元体）、赤色（中間体）、緑色（酸化体）の三つの状態をとる。静置すると還元糖によりインジゴカルミンが還元され、赤色を経て黄色になり、振盪すると空気中の酸素により酸化され、赤色を経て緑色になる。メチレンブルーの場合、還元体が透明で、酸化体が青色である。そのため、静置すると透明になり、振盪すると青色になる。(参考：ehime-u-sciencecourse.jp/dl/content07.pdf)



インジコカルミン



メチレンブルー

4　設備紹介

4.1　紫外可視分光光度計 (UV-Vis)

紫外可視分光法 (UV-Vis) とは、紫外 (UV,UltraViolet)・可視 (Vis,Visible) 領域における試料の光吸収を測定する分光法です。一般に 200〜1100nm の間で測定されます。スペクトルが物質の状態によって敏感に変化することなどから、特に錯体化学や分析化学などで頻繁に用いられます。

4.1.1　原理

紫外可視分光法で測定される波長における試料の吸光は、分子内の電子遷移に由来するものがほとんどです。遷移過程としては、$\pi - \pi^*$ 遷移、$n - \pi^*$ 遷移、$d - d$ 遷移、金属-配位子間電荷移動 (MLCT)、原子価間電荷移動移動 (IVCT) などがありますが、このような遷移過程を持つ分子は限られています。

4.1.2　装置の構成

1. 光源
   重水素放電管 (185〜400nm)[*3]やタングステン・ハロゲンランプ (350〜3000nm)[*4]が用いられます。
2. 分光器 (モノクロメーター)
   光源からの光を回折格子で分光し、その中からスリットを通して単色光を取り出します。
3. 試料室
   試料室内のセルに入れた試料に単色光を照射します。シングルビーム方式では、試料室に一つの試料だけが設置できますが、ダブルビーム方式ではサンプルの他に対照サンプル用の設置台があります。対照サンプル側で溶媒による吸収や光源強度の変動を測定することでその影響を差し引き、精度の高い測定ができます。
4. 検出器
   サンプルを透過した光を光電子倍増管[*5]やシリコンダイオード[*6]で光を検出します。

4.1.3　吸収スペクトル

スペクトルの横軸は波長、縦軸は吸光度 A を表しています。この際、波長 λ における吸光度 A_λ は

$$A_\lambda = -\log_{10}(I/I_0) \tag{1}$$

と定義されます。ただし、I_0 が空のセルの透過光強度、I が試料セルの透過光強度です。つまり、吸光度が大きい (スペクトルに山がある) 波長を試料は吸収していることになります。また、吸光度は吸光係数 α を用いると試料セルの光路長 L と試料濃度 C に比例し、

$$A_\lambda = \alpha L C \tag{2}$$

と表されます。これはランベルト・ベールの法則と呼ばれ、この法則を使うと検量線から物質濃度を算出することができます。

[*3] 重水素ガスのアーク放電を利用した放電型のランプ。
[*4] フィラメントに電流を流すことで発熱し、高温になることで光を発する。
[*5] 200〜900nm の光を光子 1 個までも検出可能な超高感度な光センサー
[*6] 200〜1100nm の光を検出できる。内部光電効果を利用している。

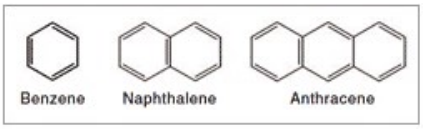


Fig.1 Structures of Benzene, Naphthalene, and Anthracene

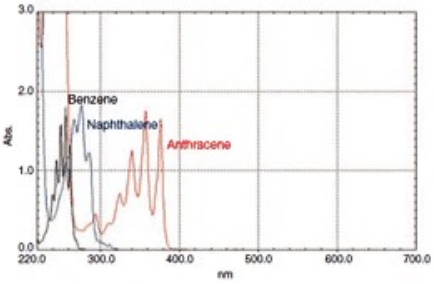


Fig.2 Absorption Spectra of Benzene, Naphthalene, and Anthracene

UV スペクトルの例 (島津製作所 HP より)

4.2 蛍光高度計 (FL,Fluorometer)

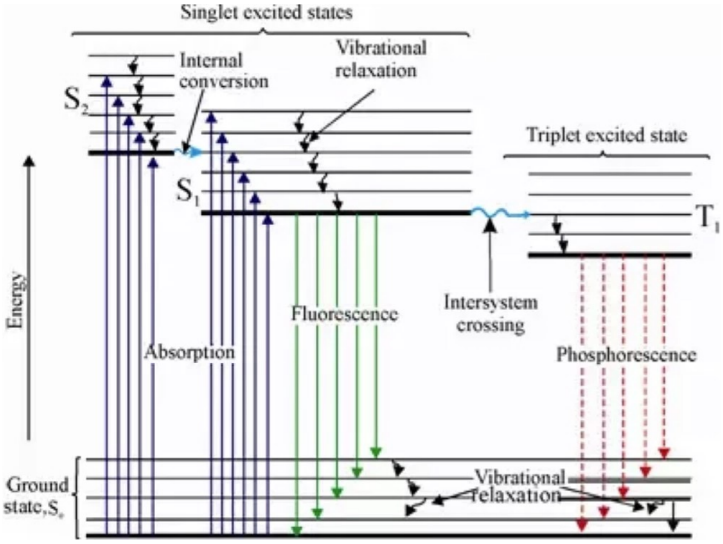
蛍光高度計とは分光光度計の一種で、光 (励起光) を照射した時に試料から放出される光 (蛍光・燐光) を測定する装置です。通常は励起光が 200〜850nm の間で測定されます。蛍光・燐光を示す物質の検出や定量。発光材料の特性評価などに利用できます。

4.2.1 原理

光は $E = h\nu$（E: エネルギー、h: プランク定数、ν: 振動数）で表されるエネルギーを持っており、これが物質に当たると光の持つエネルギーが物質に吸収される場合があります。エネルギーの吸収により、安定なエネルギー状態（基底状態）にあった物質は、一時的に高いエネルギー状態（励起状態）になります。そして、物質はエネルギーを放出し、安定な基底状態に戻ろうとします。このとき、差分のエネルギーを熱などではなく、光として放出する現象のことを発光といいます。多くの物質では、吸収したエネルギーの一部を熱エネルギーとして放出するため、吸収した光よりも長波長の光を生じます。また、光刺激による発光には蛍光と燐光があります。蛍光では吸収したエネルギーの一部は熱として放出し、残りのエネルギーを光として放出します。燐光の場合も同様に熱を放出します。この際、項間交差[*7]が起こり、すぐに基底状態に戻れず、ゆっくりと発光し続ける現象が燐光です。大抵の場合、蛍光はナノ秒オーダー、燐光はマイクロからミリ秒オーダーで発光します。
基底状態 (S_0) にある有機分子が励起する際、励起状態では二つの異なる分子軌道に電子が 1 個ずつ互いにスピンを反対にして入っている一重項状態 (S_1) と、主にスピンを平行にして入っている三重項状態 (T_1) があります。S_1 から S_0 に戻るときには差分のエネルギーが蛍光として放出されます。また、S_1 から項間交差を起こして T_1 になり、T_1 から S_0 へと戻るときには差分のエネルギーが燐光として放

[*7] 異なるスピン多重度をもつ量子状態の間で起こる無放射遷移のこと

出されます。ここでパウリの排他律によると、2 つの電子が同じ軌道を占有するときは電子スピンが対を作っていなければならないため T_1 から S_0 へ電子がそのまま入ることはできず、その過程でスピンの向きが変わらなければならなりません。このため分子が T_1 から S_0 へ一気に戻ることができず、燐光もゆっくりと漏れ出すということになります。これが燐光の寿命が比較的長い理由です。



ヤブロンスキー図

4.2.2　装置の構成

- 光源
  主にキセノンランプが用いられています。
- 分光器
  分光光度計のものと原理は同じです。励起光と蛍光をそれぞれ分光するために二つの分光器が入っています。
- 検出器
  光電子倍増管が使われています。

4.2.3　励起スペクトルと蛍光スペクトル

励起スペクトルは検出する蛍光波長を固定し、励起光の波長を走査して蛍光強度を測定したものです。最も強い蛍光強度を与える波長が、最適励起波長です。励起スペクトルは、試料の吸収スペクトルとよく一致し、吸収極大波長で最も強い蛍光を生じます。吸収極大波長は、励起光を最も多く吸収するため、励起状態から基底状態に遷移する際に放出するエネルギーが大きくなるからです。蛍光スペクトルは、励起光の波長を固定して、蛍光強度を測定したものです。励起波長の違いによって、蛍光スペクトルの形状が変化することがないため、固定する励起波長は、最も強い蛍光を生じる最適励起波長を使用します。放出するエネルギーの一部を熱などで失うため、蛍光スペクトルのピークは吸収スペクトルのピークよりも長波長側にあらわれます。
また、多くの蛍光物質で励起状態と基底状態における振動準位の間隔が類似しているため蛍光スペクトルと吸収スペクトルがほぼ鏡像関係になります。ただし試料と溶媒の相互作用によって鏡像関係が成り立たなくなることもあります。

4.3 NMR(核磁気共鳴) 装置

核磁気共鳴とは外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象のことです。核磁気共鳴分光法や核磁気共鳴画像法 (MRI) に利用されています。

4.3.1 原理

荷電体が回転 (スピン) すると磁気モーメントが生じます。原子核内の陽子と中性子がそれぞれスピンしており、同じ核の中で陽子は他の陽子と、中性子は他の中性子と互いに逆向きのスピン配向をもって対を形成しています。そこで陽子と中性子のどちらか一方でも奇数であれば，スピン量子数 I[*8]は 0 以外の値になります。このような原子核は小さな磁石とみなすことができます。磁石に対して静磁場をかけると磁石は磁場ベクトルの周りを一定の周波数で歳差運動[*9]するように、原子核も磁気双極子モーメント[*10]が歳差運動を行います。有機化学で重要な ^{1}H や ^{13}C 核は 1/2 のスピン量子数を持ち、磁場がない状況では核スピンはランダムな方向を向いていますが、磁場をかけると二つのスピン状態に分裂します。このエネルギー差 ΔE はかけた磁場 (外部磁場) の強度 B_0 に比例します。

$$\Delta E = h(\frac{\gamma}{2\pi})B_0 \tag{3}$$

比例定数は磁気回転比 γ と呼ばれ原子核に固有の値をとります。これは磁場強度の単位 T(テスラ) を用いると、^{1}H では $\gamma = 2.675 \times 10^{8}\mathrm{T}^{-1}s^{-1}$、^{13}C では $\gamma = 6.688 \times 10^{7}\mathrm{T}^{-1}s^{-1}$ と表されます。ただし、h は Plank 定数です。

ΔE はラジオ波やマイクロ波のエネルギー (周波数) に相当し、これを吸収すると核は高エネルギー側のスピン状態 (β スピン状態) になります。励起された核は同じ周波数のラジオ波を放射して低エネルギー側のスピン状態 (α スピン状態) に戻ります。すなわち磁場の中に置いた核にラジオ波を照射すると、核は照射電磁波に応答して α と β のスピン状態を行き来していることになります。この状態のことを共鳴していると言います。

4.3.2 NMR の種類

- 核磁気共鳴画像法 (MRI)
  核磁気共鳴において共鳴の緩和時間はその原子核の属する分子の運動状態を反映します。生体を構成している主な分子は水ですが、水分子の運動はその水分子が体液内のものか臓器内のものかによって異なります。そこでこれを利用して体内の臓器の形状を知ることが可能です。
- 核磁気共鳴分光法 (NMR)
  ΔE がその原子の化学結合状態などによってわずかながらも変化することを利用して試料中の化合物を同定します。一般的な NMR 装置では強力な磁場を発する高重量のコイル電磁石を使用するために液体ヘリウムと液体窒素を使って冷やす必要があります。また、NMR 専用の部屋に厳重な地震対策を施したうえで設置している[*11]場合が多いです。さらには、最近のヘリウムの枯渇問題や液体窒素補充のメンテナンスが必要で装置もかなり大きなものとなります。そこで、2000 年以降からレアアース等を用いた高磁場を発する永久磁石を使用したものが販売されるように

[*8] 粒子が持つ固有の角運動量
[*9] 自転している物体の回転軸が円を描くように振れる現象
[*10] 磁石の強さとその向きを表すベクトル量
[*11] MRI 装置でも同じように、装置のある部屋に金属製のものを持ち込むと装置に強力に引き寄せられて大事故につながります。

なった。磁力が弱いために分解能は明らかに劣るが、安易に設置することができる。

MRI 装置

一般的な NMR 装置

世界最高磁場 (1020MHz) の NMR 装置

4.3.3 NMR 測定

上記のようにそれぞれの核種は特有の時期回転比 γ を持っており、かけた磁場に対してほとんど同じ周波数で共鳴します。例えば NMR 分光装置が 4.70T の磁場を持つ磁石を備えていれば ^{1}H(プロトン)はほぼ 200MHz で共鳴し、^{13}C は 50MHz 付近で共鳴します。そのため、分光装置の名前に入っている数字はその装置におけるプロトンの共鳴周波数を表しています。

ただし、すべての同じ種類の核が同じ周波数で共鳴するわけではありません。分子中では原子核は電子雲に囲まれており，その電子は磁場に応答して局所磁場を生じます。したがって核が受ける有効磁場は装置の磁石からくる外部磁場と外部磁場によって誘起される局所磁場の差になります。局所磁場は分子の電子状態に依存するので原子核の環境を反映することになり、分子構造に関する情報が得られます。さらに、近傍の核（磁石の性質をもつ）からの影響も受けるのでこれらを検出・解析することによって有機分子の構造についての決定的な情報が得られます。また、NMR 測定は通常、試料を外径が 5mm の薄い専用の NMR 管というものに溶液にしてから入れて行われます。この際に使う溶媒は重水素化溶媒でなければなりません。^{1}H を含む溶媒を用いると溶媒のスペクトルピークが現れるだけでな

く、溶媒に含まれる ^{1}H の数の多さのために試料のスペクトルを隠してしまいかねないからです。

核種	11.74T での共鳴周波数 (MHz)	スピン量子数	天然存在比 (%)	相対感度
^{1}H	500	1/2	99.98	1
^{2}H	77	1	0.015	0.01
^{13}C	125	1/2	1.1	0.02
^{14}N	35	1	99.6	0.001
^{15}N	50	1/2	0.37	0.001
^{17}O	68	5/2	0.037	0.03
^{19}F	470	1/2	100	0.8

表 1　頻繁に NMR 測定に用いられる核

4.3.4　^{1}H(プロトン)NMR

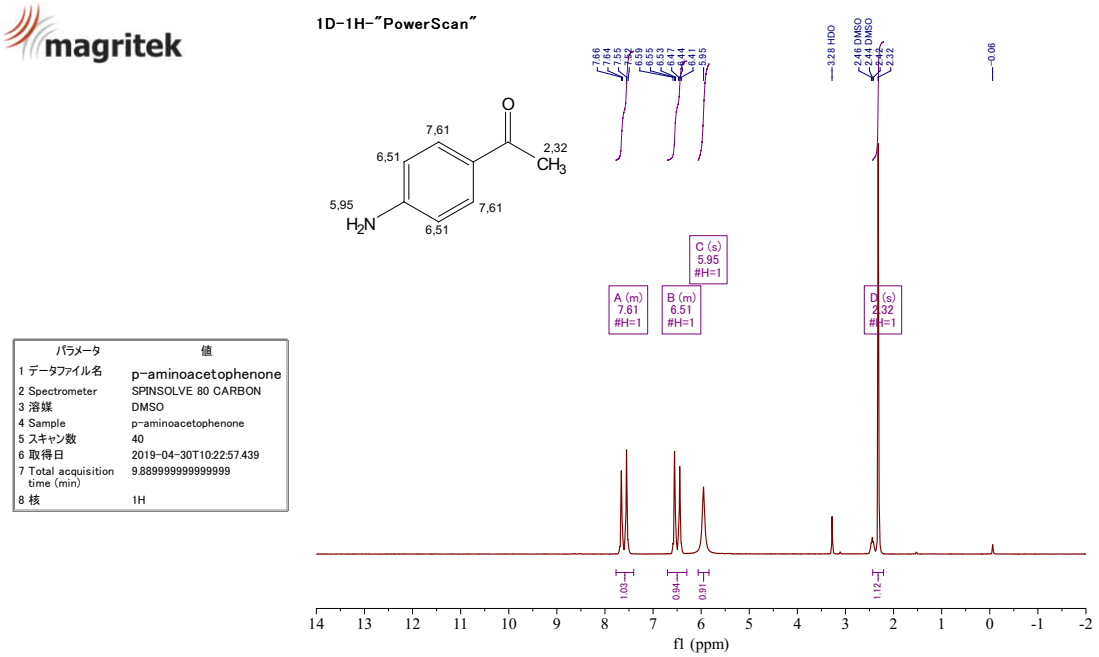
水素はほとんどの有機化合物に含まれ核スピンをもつ同位体 ^{1}H の天然存在度がほぼ 100 %であることから測定感度が非常に高く有用です。^{1}H NMR によって有機分子に含まれる水素の種類と数、およびそれらの位置関係を決めることができます。

■化学シフト　電子によって生じる局所磁場は外部磁場に対して逆向きになるので，プロトン核が受ける有効磁場はその分だけ小さくなります。このことを外部磁場から遮蔽 (遮蔽) されているといいます。電子密度が高いほど遮蔽効果は大きいのでプロトンが受ける有効磁場は小さくなり、共鳴する周波数は低くなります。NMR スペクトルでは周波数は右から左に向けて高くなるように表します。NMR の測定においては磁場は変化させませんが、遮蔽効果が大きいプロトン核のスピン状態を一定磁場で共鳴させることは外部から高磁場をかけることに相当するします。したがって NMR スペクトル図の右側 (低周波数) の方を高磁場側、左側 (高周波数) の方を低磁場側という慣わしがあります。NMR における共鳴位置を化学シフトといい、δ で表します。どのような官能基がどの化学シフトにピークを表すかはある程度知られているため、その情報からスペクトルを解析します。

■積分値　プロトン NMR シグナルの面積は積分値として測定することができ、その値は分子に含まれる水素原子の数に比例します。したがってシグナルを与えた H の相対的な数が分かります。
この他にもスピン－スピン分裂や二次元 NMR など様々な方法を使って試料を分析します。

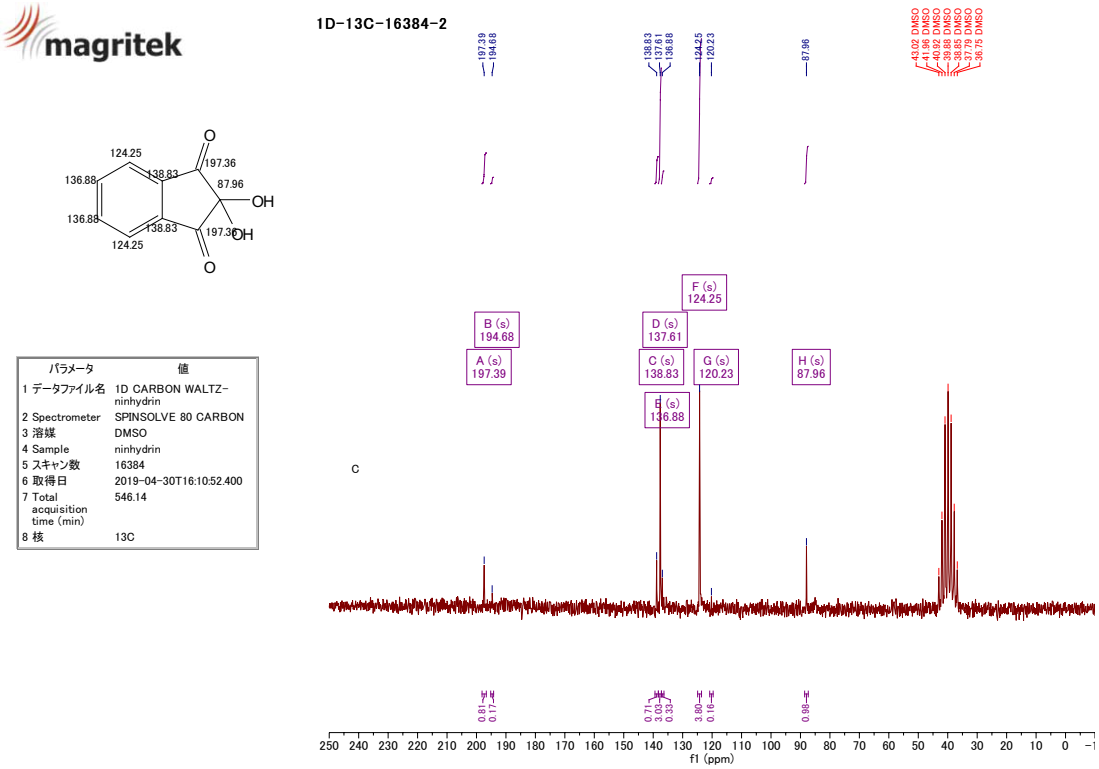
4.3.5　^{13}C(カーボン)NMR

炭素は天然同位体として ^{12}C・^{13}C・^{14}C を持ちますが天然存在比 98.9% と大部分を占める ^{12}C および 1.2×10^{-8}% の ^{14}C はスピン量子数が 0 で検出できないため、試料中に含まれる ^{13}C の数の少なさゆえに測定が難しいです。加えて、磁気回転比は 1H の 1/3 でありさらに感度が下がります。そのため、^{13}C NMR では 1mg の試料を測定するのに数時間を必要とし (^{1}H では 15〜30 分) スペクトルの品質は低くなります。そこで、測定を膨大な回数繰り返してスペクトルの平均をとることでノイズの少ないスペクトルを得ることができます。



パラメータ	値
1 データファイル名	p-aminoacetophenone
2 Spectrometer	SPINSOLVE 80 CARBON
3 溶媒	DMSO
4 Sample	p-aminoacetophenone
5 スキャン数	40
6 取得日	2019-04-30T10:22:57.439
7 Total acquisition time (min)	9.889999999999999
8 核	1H

^{1}H NMR (80 MHz, DMSO-d_6) δ 7.77 – 7.40 (m, 1H), 6.70 – 6.30 (m, 1H), 5.95 (s, 1H), 2.32 (s, 1H).



パラメータ	値
1 データファイル名	1D CARBON WALTZ-ninhydrin
2 Spectrometer	SPINSOLVE 80 CARBON
3 溶媒	DMSO
4 Sample	ninhydrin
5 スキャン数	16384
6 取得日	2019-04-30T16:10:52.400
7 Total acquisition time (min)	546.14
8 核	13C

4.4　ガス置換シュレンクライン

ガス置換シュレンクラインとは、空気 (酸素) や水などに触れさせたくない反応系や保存容器を接続するための配管のことです。空気を排気するための真空ポンプへとつながる配管と不活性ガスの供給源 (ガスボンベ) へつながる配管に分かれています。
まず容器を到達真空度が数 10^{-2}Pa の真空ポンプにつなぎ、ほぼすべての空気を排気します。その後、ガスボンベから高純度のアルゴンを導入することで容器内をアルゴンに置換します。この操作を数回繰り返してより純度を高めることもできます。

4.5　グローブボックス

ガス置換ラインを使用することで様々な操作を不活性ガス雰囲気下で行うことができますが、湿気や酸素に触れてはいけない試薬を秤量したりするときはグローブボックスを使用します。ガス置換ラインと同様にしてチャンバー内を完全にアルゴンで置換して使います。
グローブボックス内へ物を出し入れする時には直接チャンバーを開けてしまっては内部が汚染されるため、パスボックスと呼ばれる容器内で一度ガス置換してからガス置換します。

4.6　ドラフトチャンバー

有害な気体が発生する反応などはドラフトチャンバー内で行います。発生した気体は強力なファンで吸引されるため、実験者は安全に実験を行うことができます。

4.7　ロータリーエバポレーター

ロータリーエバポレーターとは反応後などで溶媒中に目的物が含まれている溶液を迅速に濃縮する装置です。
濃縮装置内を密閉系にして真空ポンプで減圧することで溶媒の沸点を下げ、また、フラスコを回転させながら加熱することでフラスコ側面に溶液を付着させて表面積を大きくし、濃縮効率を高めています。蒸発した溶媒は冷却器で凝縮し、回収することで再利用できます。

4.8　溶媒蒸留塔

通常の溶媒には通常数十〜数百 ppm の水分が含まれており、水分を嫌う反応を行う際には溶媒を脱水するために乾燥剤を使って蒸留を行う必要があります。溶媒に適切な乾燥剤 ($CaCl_2$ や金属 Na) を入れて脱水・脱気 (脱酸素) し、それを蒸留することで溶媒を精製します。

発行：灘校化学研究部
発行責任者：森田　航輔
編集責任者：京　具輝