

1. 目的

赤外吸収スペクトルは化合物の分析だけでなく、分子の立体構造についても有用な情報を与える。今回の実験では、赤外スペクトルの解析の演習を行うとともに、融点測定と赤外スペクトル測定を通じて実験 9 で行ったアスピリンの確認を行う。

2. 原理(赤外吸収スペクトルの測定原理)

物質は可視光だけでなく赤外線や紫外線も吸収する。可視光の場合に特定の波長の光を吸収して発光するように、赤外線や紫外線の場合にも物質の構造と関連した特有の波長を吸収する。

その理由を原子・分子レベルで考えると、原子や分子はそれぞれに固有のエネルギー状態しか取れない、そしてその取りうるエネルギーが量子化されていて連続でないことにあるといえる。

さまざまな種類の結合にはそれぞれ特有のエネルギー状態をもっている。そして、エネルギー状態の変化に伴うエネルギーの外部への出入りは光を通して行われている。

光が持つエネルギーの式は $E = h\nu$ とあらわされる。 h はプランク定数であり一定の値であるので、光の持つエネルギーはその光の振動数 ν によって決まるといえる。

よって、ある物質がどのような波長の光を吸収する性質があるかということを見ると、どのような大きさのエネルギー状態間のエネルギー差を持つ結合が含まれているのかということが分かり、その特徴から物質内部に存在する原子団などを特定することができる。

このようにして、赤外吸収スペクトルは分子内の単純な結合の様子や、分子内に存在する官能基の種類を特定するなどの化学構造分析に用いられる。

3. 測定装置の概要

(ア) 融点測定機

融点測定器は試料皿と加熱機に温度表示パネルや加熱速度調整つまみ、更にルーペと電源スイッチから構成されている。

融点測定器で試料の融点を求める手法(原理)は以下の通りである。

資料皿に融点を求めたい試料を乗せてプレパラートでふたをする。

電源を入れて加熱を開始し、試料の状態変化の様子をルーペで観察する。

資料皿の現在温度は温度表示パネルに 1°C 単位で表示されており、試料が融け切った時と融け切った時に温度表示パネルに表示された温度を読み取ることで融点を求めることができる。

また、表示されている温度が試料皿の温度であって試料の温度ではないことに気をつけなければならない。

(イ) フーリエ変換型赤外分光光度計

フーリエ変換型赤外分光光度計はパソコンと接続されていて、パソコンからソフトウェアで操作することでほぼ全自動で赤外吸収スペクトルを測定することができる、近年急速に普及してきた機器である。この装置はテキストの解説によると、ガラスや石英は赤外線を吸収してしまうので用いることができないため、回折格子などを用いて光学的に分光した光を当てて吸光度を測定するのではなく、マイケルソン干渉計というものをを用いて、さまざまな波長の赤外線をほぼ同時に試料に照射しているらしい。

そのようにして得たいくつもの波長の光が混ざり合った複雑な波をもつ透過光を、フーリエ変換という作業を行うことでひとつひとつの波長に対する吸光度を求めていると書かれている。フーリエ変換というものがどういうものなのか、そしてどのようにやるものなのかをまだ習っていないので習った後で興味を持ったら詳しいことを考えてみたいが今回はここまでしか分からなかった。

4. 実験操作

(ア) アスピリンの融点測定

融点測定器(ATM-1 型)の試料皿に合成したアスピリンを薄く均一に入れた。

試料にスライドグラスで蓋をしてから電源を入れ 125 度まで急速に加熱した。

その後少しずつ温度を上げていったところ、温度表示が 136℃になったところで溶け始め 138℃になったところで溶け終わった。

続いて同じように高純度アスピリンの融点を測定したところ、温度表示が 139℃になったところで溶け始め、140℃になったところで溶け終わった。

(イ) 合成試料の赤外吸収スペクトル

前回の実験(実験 9)で合成したアスピリンを実験室の説明書通りに KBr 錠剤にした。

その試料を実験室の説明書通りに TFIR 装置でスペクトルを測定したところ、末尾に添付した試料 1 の通りの赤外吸収スペクトルが得られた。

5. 測定結果

(ア) アスピリンの融点測定

合成品：136~138℃

標準品：139~142℃

(イ) 合成試料の赤外吸収スペクトル

レポート末尾に資料 1 実験中に印刷した試料の赤外吸収スペクトルを添付した。

また、実験終了後に頂いた参考の赤外吸収スペクトルを試料 2 として添付した。

6. 考察

(ア) アスピリンの融点測定

5.(ア)に書いてある測定結果になった。

ここで、アスピリンの融点は文献値では 136℃であった。

だが、実験によると純粋なアスピリンは表示温度が 139℃になったときに溶け始めて 140℃になったときに溶け終わっている。

この誤差の原因を考える。

まず、実際は溶け始めていたにもかかわらず、溶け始めていないと判定していた可能性がある。実験終了後に気がついたことだが、融点測定器の試料皿に無数の傷跡が付いていた。アセチルサリチル酸の試料と試料皿のそこの傷跡が似ているようにみえたことを考えると、そういう誤りを犯した可能性がある。

次に、融点測定器の温度表示とアセチルサリチル酸の温度に違いがあったことが考えられる。冷房の効いている実験室内であったので試料皿が冷やされて表示通りに温度が上昇していなかったのではないか。

更に、温度を上昇させる速度が早すぎた可能性もある。125℃まで急激に上昇させる時は設定を最大まで引き上げていた、その後 2 か 3 あたりの設定で温度を上昇させていたが、それでも早すぎたのかもしれない。だが、小さい数字に設定すると逆に表示されている温度が下がっていったのでこの設定は仕方がなかったものと思われる。

また、標準品の時と合成品の時で温度上昇速度の設定値が異なっていた可能性もある。それによって同じ時間でも温度の上昇の仕方が異なってしまい、溶ける温度の範囲が異なってしまった可能性も考えられる。

さて、標準品の融点測定の誤差を考察したところで、次に全体的に 3℃ほど低い結果となっている合成品の融点測定結果について考察する。

合成品は 136℃から 139℃にかけて溶けた訳だが、先に述べた誤差の可能性などを鑑みるに、

文献値である 136°C という温度で溶け始めているからといって、合成品の融点が 136°C であることが言えるわけではない。

だが、アスピリンの文献値と近い融点を持っているこの試料は融点を 136°C 付近に持つ物質といえ、アスピリンである可能性があるといえることができる。

また、溶け始めと溶け終わりでの温度差が、合成品では 2°C 程であるが標準品では 1°C 程である。よって、不純物が混入していると融点が下がったり溶ける温度の範囲が広がったりすることがあるので、実験 9 で私達が合成したアスピリンの純度はあまり高くないといえる。その場に用意されていた標準品に比べると低かったと考えられる。

(イ) 合成試料のスペクトル

ここでは、末尾に添付した資料 1 と試料 2 をもとに考察を行う。

まず、合成したアスピリン(アセチルサリチル酸)の構造式から、テキスト p.89 表 10.1 にある構造を探し出したところ、オルト二置換ベンゼン、カルボン酸、芳香族エーテルフェノール、酢酸エステルとメチル基の存在を考えることにした。

以上をもとに試料のスペクトルを解釈していくと、以下のようになった。

また、ピーク番号 23 番以降は機械の設定がおかしくなっていたのか、最初に印刷したときには印刷されなかった。そこで、説明書に従って設定を修正して印刷されるようにしたが、表示領域の大きさを大きくし忘れたため出力されていない。なので、目視での読み取りで解釈をしている。よって、かなり数字があいまいになってしまっているがご了承ください。

原子団名	相当するピーク番号・特性吸収帯			
オルト二置換ベンゼン	03 番 3072.05cm ⁻¹	15 番 1606.41cm ⁻¹	21 番 1220.72cm ⁻¹	22 番 1187.94cm ⁻¹
	30 番 750cm ⁻¹	31 番 700cm ⁻¹		
カルボン酸	3300~2900cm ⁻¹	14 番 1691.27cm ⁻¹	18 番 1419.35cm ⁻¹	21 番 1220.72cm ⁻¹
	22 番 1187.94cm ⁻¹	26 番 950cm ⁻¹	27 番 900cm ⁻¹	
芳香族エーテル	20 番 1305.57cm ⁻¹	21 番 1220.72cm ⁻¹	23 番 1125cm ⁻¹	24 番 1100cm ⁻¹
フェノール	3500~3100 cm ⁻¹	18 番 1419.35 cm ⁻¹	19 番 1369.21 cm ⁻¹	21 番 1220.72 cm ⁻¹
	22 番 1187.94 cm ⁻¹			
酢酸エステル	13 番 1752.98 cm ⁻¹	21 番 1220.72 cm ⁻¹		
メチル基	04 番 2921.63cm ⁻¹	05 番 2852.20cm ⁻¹	06 番 2697.93 cm ⁻¹	07 番 2663.21 cm ⁻¹
	08 番 2586.07 cm ⁻¹	09 番 2545.58 cm ⁻¹	17 番 1457.92cm ⁻¹	19 番 1369.21cm ⁻¹

さて、考えられた構造に表 10.1 から考えられる特性吸収帯を割り当てた。

再提出となった際に言われたことも考慮に入れて考え直している。

また、ピーク番号 10 番と 11 番は空気中の二酸化炭素(CO₂)による吸収であるようだ。実験の最初に行ったバック測定から時間が経ってしまい、実験室中の CO₂ 濃度が上昇して CO₂ によって吸収される赤外線が増えてしまったため検出されてしまったらしい。再度この実験を行うとしたら、その都度バック測定を行うか短時間で実験を終了させるべきだと思った。

そして、ピーク番号 01 と 02 はノイズであると言われた。確かに、3600cm⁻¹ 以上の領域にはノイズと思われる吸収が見て取れる。よって、これらのピーク番号は考慮から外すものとする。

また、06~09 番はメチル基の吸収と言われたのでその通りに書き加えてみたが、表 10.1 と見比べると少し戸惑うものがあった。

すると、ピーク番号の ~~01、02、06、07、08、09、10、11、12、13、16、23、24、25、28、29、32、33、34、35、36~~ に割り当てべき原子団が存在しない状態となってしまった。1 回目

の提出の時と比べて半分程度となったがそれでもかなり多く思われる。だが、全部の帰属を特定するのは難しいと言われたのでこの程度でどのピークがどの原子団や官能基に帰属するのかということの特定は諦めるものとする。

~~さて、ここで実験担当の先生から渡された純粋なアスピリンの赤外吸収スペクトルと比較してみると、ピーク番号 6~1109 周辺と 32 以降の部分にも私たちの合成した試料の赤外吸収スペクトルと相当するものが見受けられる。~~

~~そこで、私は考えの修正を図らなくてはならなくなったが、表 10.1 には $3000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ の範囲に相当する特性吸収帯をもつ原子団が存在しないので、これ以上の判定は無理ではないかと考えた。合成品であれば原料のサリチル酸が残っている可能性があるが、渡された標準品のスペクトルにそのような不純物が含まれている可能性はないと思われるので、割り当てられていないピークが何の原子団に帰属するのかということは私には皆目見当がつかなかった。~~

そこで、**それぞれのピークの帰属の判定ではなくからアスピリンの存在を考えるのを止めて、2つのスペクトルを単純に比較することを考えたにした。**

2つのスペクトルを比べると、渡されたスペクトルのピーク番号 1 から 2 にかけての急速な透過率の落ち込み**だけ**は合成品のスペクトルでは見受けられないが、それ以外の部分では数値の移動が酷似していることが分かった。たとえば、合成品のピーク番号 3 から ~~1009~~ にかけて谷になっておりその後山を越えて 12 番にたどりつき、13 番以降は乱高下を繰り返しつつもほぼ同一の値の移動を示していることがある。

以上の帰属の判定より、私たちの班が実験 9 で合成した試料はアスピリンを含んでいる**可能性がある**といえる。

(ウ) 合成結果

6.(ア)と 6.(イ)より、私たちが実験 9 で合成した試料はアスピリンといえる。

7. 反省・感想

正直、表 10.1 にある原子団の特性吸収帯を利用した赤外吸収スペクトルの解析と帰属の判定はよくわからなかった**っていなかった**。実験にレポートを書いていて、大学に入ってからの実験**レポートの中で最も難易度が高かった**と言えら**ると思つた**。

また、原理の段階でも初めて辞書以外の参考文献を手にとることを考える必要に駆られるなど、今回は実験内容ではなく、レポートの構成に非常に手間がかかった。だが、時間が予想外になかったため基礎科学実験 B のテキストと化学概論の教科書のみを用いてレポートを書き上げたので十分な内容には程遠いかとも思う。再提出になったら、出来るかどうかは分からないがその他の参考書にも手を伸ばして帰属が特定できなかったピークが何の原子団に相当するのかを調べたいと思った。

さて、予想通り**というか、案の定再提出となったので色々な部分を修正した**。手書きでの書き換えが非常に困難に思われるので、まるごと全部印刷しなおすことにしたが、そうした場合、修正前のレポートの扱いに困ることが分かった。今回は修正前のレポートを最後尾にまとめて添付することで乗り切ろうと思う。大幅な修正を伴ったレポートの書き換えが面倒な手間をもたらすことが分かった。

再提出の確認に赴いた際、どこを間違えたかを考えていてすぐにサリチル酸の酢酸エステル化だということに思い当たったあたり、最初のレポート作成時に如何に私自身の頭が回っていなかったことに思い至り猛省している。

また、酢酸エステルを検討項目に加えるとメチル基は考慮に入れるべきなのかどうかなど、細かい部分で結構戸惑った。できるだけ多く分割して考えたがどうすべきだったのか未だに疑問だ。