

2, 3-ジフェニルアクリル酸の赤外定量法

軽部 昭夫・佐藤 孝行

Quantitative Infrared Analysis of 2, 3-Diphenylacrylic Acid

Akio KARUBE, Takayuki SATO

(昭和47年10月30日受理)

1. 緒 言

赤外分光光度計による有機化合物の定量分析はこれまで色々研究されているが、Lambert-Beer の法則が単純には適要できず、一般的には困難である。しかし、混合物の存在比を求める方法については Zimmerman のくわしい報告がある^{1)~4)}。この方法はかなり精度がよく多くの立体異性体混合物に用いられているが、測定試料の濃度を正確にすることが必要であり KBr 錠剤法では誤差が大きい。さらに、2成分について2波長の吸光度を測定することは困難な場合が多い(たとえばトランス-シスの混合比を求める場合、トランス体に極大吸収のある波長では一般的にシス体の吸収が小さく、両者を正確に測定できないことが多い)。佐々木⁵⁾はキサントン系食用色素について2成分の定量分析をおこなっているが、この場合も試料の秤量が正確であることが必要であり、また、両成分それぞれの検量線が必要である。著者らは2波長における吸光度の比と混合物存在比の検量線から簡単に2成分の混合比を定量する方法を見出したので報告する。

Lambert-Beer の法則によれば、吸光度は測定試料の濃度と吸収層の厚さに比例するが、吸光度が一定基準のもとに測定された相対値の場合は、かならずしも原点を通らず次式になる。

$$A = abC + d \quad [1]$$

A: 吸光度, a: 比例定数, b: 吸収層厚さ,

C: 測定試料の濃度, d: 切片

化合物 [t] と化合物 [c] の混合物では波数 λ_i で次式になる。

$$A_i = a_{it}C_t + d_{it} + a_{ic}C_c + d_{ic} \quad [2]$$

A_i : 波数 λ_i の吸光度, a_{it} , a_{ic} : λ_i における化合物 [t], [c] の比例定数, C_t , C_c : [t], [c] の濃度, d_{it} , d_{ic} : λ_i における [t], [c] の切片

昭和48年2月

式 [2] で比例定数がほぼ等しく、切片がほぼ0になるような波数 λ_1 においては

$$\begin{aligned} a_{1t} &\equiv a_{1c}, & d_{1t} &\equiv d_{1c} \equiv 0 \\ A_1 &= a_{1t}bC & & [3] \\ C &: \text{全濃度 } C_t + C_c \end{aligned}$$

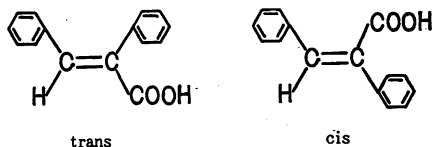
一方、化合物 [t] に極大吸収があり、化合物 [c] に吸収がほとんどないような波数 λ_2 において、同様に切片が0の場合に式 [2] は次のようになる。

$$\begin{aligned} a_{2c} &\equiv 0, & d_{2t} &\equiv d_{2c} \equiv 0 \\ A_2 &= a_{2t}bC_t & & [4] \end{aligned}$$

式 [3] と式 [4] より

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{a_{2t}bC_t}{a_{1t}bC} \quad [5]$$

式 [5] によると、両波数の吸光度の比は全濃度に対する一方の化合物の濃度に比例する。すなわち、混合物中の一方の化合物の存在比率に比例し、全濃度 (C) に関係しない。もし、構造類似の2化合物間でこのような条件を満す吸収が存在するならば、吸光度の比と2成分の混合比から直線の検量線を得ることができる(ただし、実際には色々の要素と近似式の関係で検量線はかならずしも原点を通らない)。以下2, 3-ジフェニルアクリル酸のトランス-シスの場合についてこの関係を検討する。*



2. 実 験

2.1 2, 3-ジフェニルアクリル酸の合成

Fieser の方法⁶⁾により、ベンズアルデヒドとフェニル

* Fieser はトランス体とシス体を逆にしている⁶⁾。

ル酢酸をトリエチルアミン-無水酢酸中で加熱還流し、パーキン反応を行なう。反応液を中和後、エーテル抽出し、さらにエーテル層をアルカリ抽出する。抽出液を酢酸で pH 6 に調整し、析出するトランス体をろ別し、ろ液に塩酸を加えてシス体を析出させる。それぞれをアルコールから数回再結晶し、赤外吸収スペクトルから相互に混合していないことを確認する。

2.2 赤外の測定

トランス体とシス体をマイクロ天秤で精秤し、一定比率の混合物を調整する。この混合試料の一定量を KBr 200 mg に加えてメノウ乳鉢で十分混合し、プレスして測定セルとする。測定の際は補償側に KBr セルを用いず、シボリを使って波数 4000cm^{-1} の透過率が 100% になるよう調整する。gain 2, 測定速度 fast-2 で 4000cm^{-1} から 400cm^{-1} までを記録し、記録紙から主な波数の透過率を読み取り、吸光度に換算する。機種は日立赤外分光光度計 EPI-G 2 形。

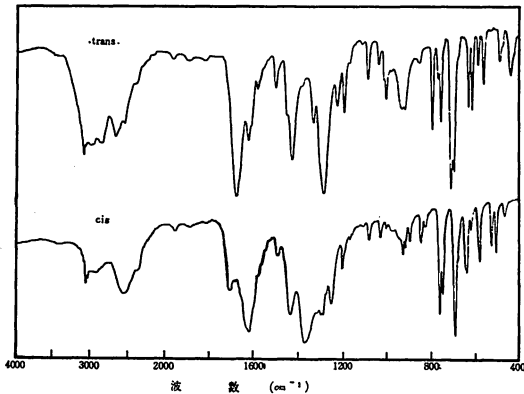


図1 2,3-ジフェニルアクリル酸の赤外吸収スペクトル

3. 結果と考察

最初に Lambert-Beer の法則にあてはまる吸収波数を指定する目的で、トランス体とシス体のそれぞれについて試料量を変えて測定した。その結果は図2, 3 のようになり、次の波数の吸収が Lambert-Beer の法則によく適合することを確認した。

$$\lambda_1: 690\text{cm}^{-1}, \quad \lambda_2: 704\text{cm}^{-1}, \quad \lambda_3: 760\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_4: 788\text{cm}^{-1}, \quad \lambda_5: 998\text{cm}^{-1}, \quad \lambda_6: 1375\text{cm}^{-1}$$

このうち λ_1 はトランス体にもシス体にも吸収があり、しかも、図3によるところばいも非常に類似している ($a_{1t} \approx a_{1c}$)。したがって、この吸収を1で記述した全濃度を表わす基準吸収と定めた。 $\lambda_2, \lambda_4, \lambda_5$ はトランス

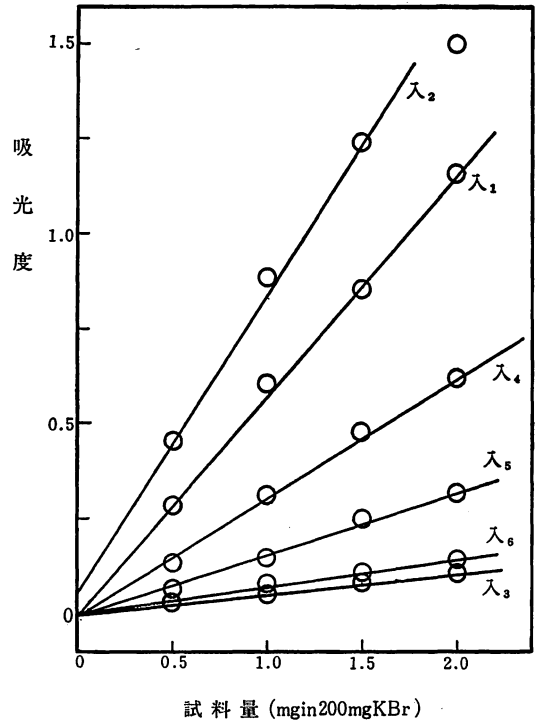


図2 試料濃度と吸光度 (トランス体)

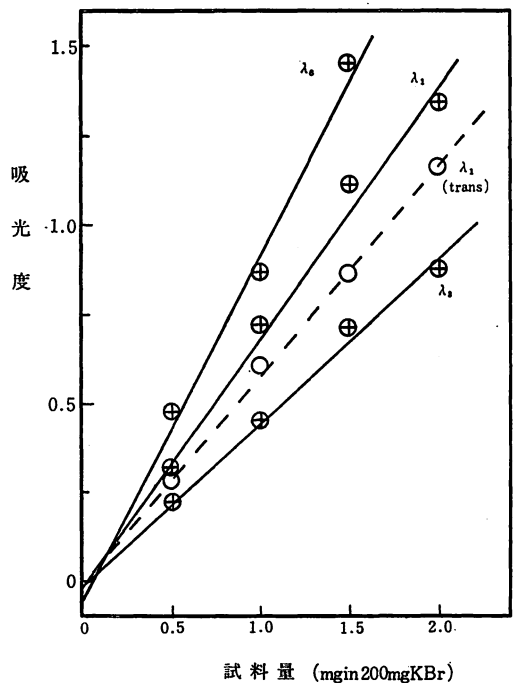


図3 試料濃度と吸光度 (シス体)

体による吸収で、 λ_3 , λ_6 はシス体による吸収である。次に混合試料について測定した結果のうち指定した波数における吸光度を表1に示す。表1の測定値をもとに λ_1 の吸収の吸光度 A_1 で $\lambda_2 \sim \lambda_6$ の吸収の吸光度 $A_2 \sim A_6$ を割って、それぞれの値とそれらのトランス%より図4, 5の検量線を作成した。ただし吸光度がほぼ1.0~1.5(透過率10~70%)に入らないものは誤差が大きいので除いた。 A_3/A_1 , A_6/A_1 はシス体の吸収なので逆向きである。したがって、反転させて横軸にシス%をとると右上りの直線になる。その場合、これらの波数では図2でわかるようにトランス体の方にもわずかな吸収があるので原点は通らない。いずれの検量線においてもトランス%の少ない場合はやや誤差が大きい、30%以上ではかなりよい精度である。試料量が多く A_2 が大き過ぎる場合は A_4 を、逆に試料量が少なく A_4 が小さい場合は A_2 を使うようにするとかなり広範囲に利用できる。

検量線がこのように直線になることについては1で考察したが、基準になる吸収がトランス、シスの両方になくシス体だけにある場合、すなわち、シス体の吸収を基準にしてトランス体の吸収を割った場合の検量線は直線にならない。図6はシス体の吸収 A_3 でトランス体の吸収 A_2 および A_4 を割った値とトランス%の関係を示す

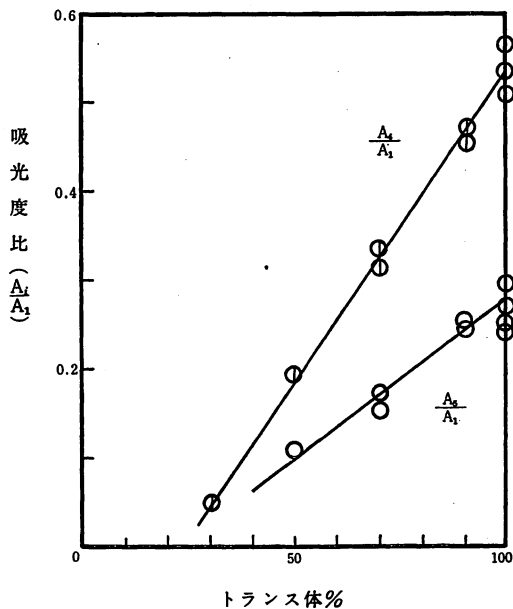


図5 検量線

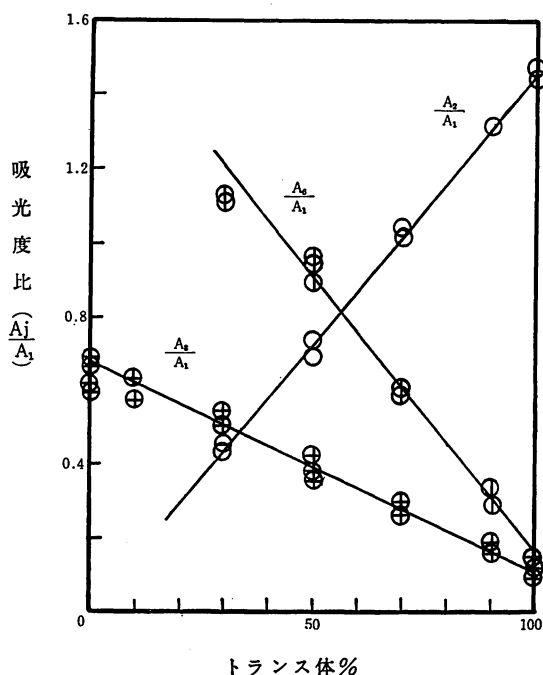


図4 検量線

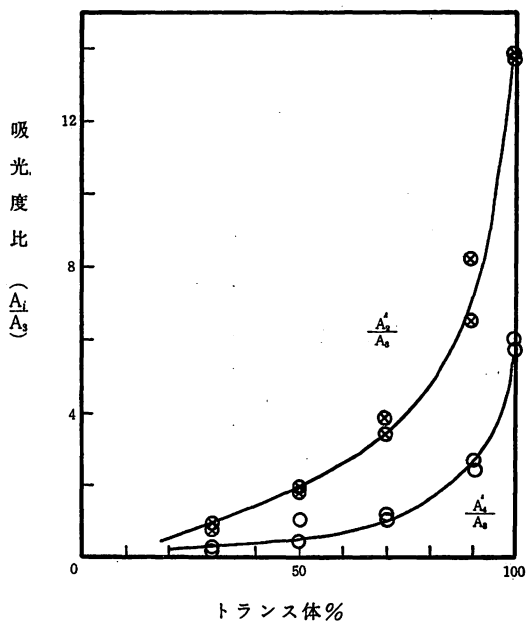


図6 吸光度比とトランス%

曲線だが、曲線の増加量が激しく、検量線としては不適当である。

図4, 5の検量線は測定試料1mgと2mgの両方から求めたものなので、試料量が分析値に影響していないこと

表1 混合試料の測定結果 (吸光度)

trans %	cis %	sample mg	A ₁ 690cm ⁻¹	A ₂ 704cm ⁻¹	A ₃ 760cm ⁻¹	A ₄ 788cm ⁻¹	A ₅ 998cm ⁻¹	A ₆ 1375cm ⁻¹
100.0	0	1.99	1.155	1.495	0.108	0.620	0.312	0.137
89.7	10.3	2.00	1.056	1.301	0.202	0.492	0.261	0.362
70.1	29.9	2.00	1.046	1.071	0.282	0.328	0.161	0.620
50.0	50.0	2.00	1.201	0.886	0.506	0.235	0.129	1.155
29.8	70.2	2.00	1.244	0.569	0.678	0.071	0.041	1.398
10.2	89.8	2.00	1.377	0.097	0.886	—	—	1.699
0	100.0	2.00	1.377	0.097	0.876	—	—	(2.0)
100.0	0	1.00	0.606	0.886	0.051	0.307	0.149	0.087
89.7	10.3	1.00	0.565	0.740	0.090	0.253	0.126	0.168
70.1	29.9	0.99	0.606	0.636	0.179	0.203	0.101	0.364
50.0	50.0	0.97	0.519	0.367	0.206	0.063	0.020	0.462
29.8	70.2	1.02	0.607	0.260	0.305	—	—	0.674
10.2	89.8	1.02	0.564	0.097	0.323	—	—	0.674
0	100.0	1.00	0.717	0.097	0.426	—	—	0.870

がわかる。このことを確認する目的でトランス50%の混合試料について量による影響を検討したものが表2である。トランス%は吸光度の比より図4, 5の検量線を使って求めたものである。全体的にバラツキが少なく理論値と分析値の差も少ない。

表1の測定結果を Zimmerman の方法⁴⁾で計算した値が表3である。この方法においても計算値が実際の値とかなり類似しているが、シス体が多い場合の A₂ は極大値にならず、A₁ の急激な下降線になるので測定誤差が大きく、計算値にかなりの誤差を持ちこんでいる。また、測定試料の量を一定にすることが必要なので2.0mg と1.0mg では別々の計算が必要である。

4. 結 語

以上の結果、2成分系混合物の混合比率を測定する際、両成分の赤外スペクトルを比較して共通の吸収があればこの方法を適要することができるかと推定される。その場合の実験操作は次のようになる。最初に測定する2成分の混合比を4~5段階に精秤し、標準混合試料を調整する。この標準混合試料を透過率10~70%程度になるような適当量(正確でなくてよい)とり、KBr錠剤とし、赤外スペクトルを測定する。スペクトル図から吸収の少ない波数(たとえば4000cm⁻¹)を基準にして主な吸収の吸光度を測定し、吸収が両方の成分に起因すると思わ

表2 試料量と測定結果 (トランス体50.0%)

sample mg.	λ_2/λ_1		λ_4/λ_1	
	A ₂ /A ₁	trans%	A ₄ /A ₁	trans%
2.00	0.738	50.5	0.196	51.5
1.74	0.719	49.0	0.174	49.0
1.54	0.731	50.5	0.201	52.0
1.22	0.745	51.5	0.186	50.5
0.97	0.707	48.5	0.166	48.0
0.84	0.756	52.0	0.185	50.0
0.50	0.693	47.5	—	—

れる波数の吸光度と、一方の成分だけに起因すると思われる波数の吸光度を求める。前者で後者を割った値とその成分の混合比の関係をグラフで求める。このグラフが直線になれば検量線として使用し、混合比未知の試料を測定することができる。この方法は操作が比較的簡単で、また、誤差も割合少ないので利用価値は高いと思われる。著者らは現在置換ベンズアルデヒド類のパーキン反応生成物について研究中なので⁷⁾、生成物のトランス-シス混合比測定にこの方法を利用する予定である。

終りに赤外測定に御援助下さった秋田工業高専伝井米氏に感謝いたします。

表3 Zimmermanの方法による計算結果

Sample mg in KBr	Actual % trans	A ₁	A ₂	Q	Actual R	Calcd. F	Calcd. R	Calcd. % trans
1.99	100.0	1.155	1.495	—	—	—	—	—
2.00	89.7	1.056	1.301	23.1	8.71	0.377	13.4	93.0
2.00	70.1	1.061	1.071	4.38	2.34	0.534	2.54	71.8
2.00	50.0	1.201	0.886	1.49	1.00	0.671	0.864	46.4
2.00	29.8	1.244	0.569	0.575	0.425	0.739	0.334	25.0
2.00	0	1.337	0.097	—	—	—	—	—
1.00	100.0	0.606	0.886	—	—	—	—	—
1.00	89.7	0.565	0.740	8.96	8.71	0.972	9.56	90.6
0.99	70.1	0.606	0.636	2.61	2.34	0.897	2.79	73.5
0.97	50.0	0.519	0.367	0.895	1.00	1.12	0.955	48.9
1.02	29.8	0.607	0.260	0.333	0.425	1.28	0.355	26.2
1.00	0	0.717	0.097	—	—	—	—	—

$$Q = \frac{A_2 \times A_{1c} - A_1 \times A_{2c}}{A_1 \times A_{2t} - A_2 \times A_{1t}}$$

A_{1t}, A_{1c}: λ₁におけるトランスとシスの吸光度

A_{2t}, A_{2c}: λ₂におけるトランスとシスの吸光度

$$R = \text{trans} / \text{cis}$$

$$F = R / Q$$

$$\text{Calcd. } R = Q \times \bar{F}$$

\bar{F} : Fの平均

$$\text{Calcd. trans \%} = \frac{\text{Calcd. } R}{1 - \text{Calcd. } R}$$

文 献

- 1) Howard E. Zimmerman, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1172 (1956).
- 2) Howard E. Zimmerman, *ibid.*, 79, 6558 (1957).
- 3) Howard E. Zimmerman, *ibid.*, 80, 2893 (1958).

- 4) Howard E. Zimmerman, Leo Ahrajian, *ibid.*, 81, 2086 (1959).
- 5) 佐々木英人, 甲崎 峯男, 日本化学会第25秋季年会予稿集, p. 251. (1971).
- 6) Louis F. Fieser, "Organic Experiments", Maruzen (1965) P. 224.
- 7) 軽部昭夫, 小野田亮一, 化学系学協連合東北地方大会予稿集, p. 27. (1970).