2022年度　有機分析化学

担当：　山下　誠

授業の計画
原則として全て対面@1101で行います。
全ての回で小テストを行い、提出してもらいます。
11/7(月)2限　第1回　紫外−可視分光法
11/10(木)1限　第2回　赤外分光法
11/14(月)2限　第3回　NMR分光法1
11/17(木)1限　第4回　NMR分光法2
11/21(月)2限　第5回　NMR分光法3
11/24(木)　休講
11/28(月)2限　第6回　NMR分光法4
12/1(木)1限　第7回　NMR分光法5
12/5(月)2限　第8回　NMR分光法6
12/8(木)　休講
12/12(月)2限　第9回　NMR分光法7
12/15(木)　休講
12/19(月)2限　第10回　質量分析法1
12/22(木)1限　第11回　質量分析法2
12/26(月)2限　第12回　単結晶X線構造解析法1
1/12(木)1限　第13回　単結晶X線構造解析法2
1/16(月)2限　第14回　単結晶X線構造解析法3
1/19(木)1限　第15回　到達度テスト
履修登録せずに受講している人は以下から受講登録しておいてください。(既に登録した人は不要)

教科書
(1) 化学同人「有機化学のためのスペクトル解析法-UV、IR、NMR、MSの解説と演習」
Hesseら　著、野村正勝　監訳
馬場章夫・三浦雅博ほか　訳
ISBN: 9784759811933
(2) 丸善「第2版　化学・薬学のためのX線解析入門」
平山令明　著　ISBN: 9784621077627

参考書
(1) 化学同人
「これならわかるNMR　その使い方とコンセプト」
(絶版だがわかりやすい)
安藤喬志・宗宮創　著　ISBN; 9784759807875
(2) 東京化学同人
「有機化合物のスペクトルによる同定法—MS,IR,NMRの併用」第8版
Silversteinら　著、岩澤伸治ほか　訳　ISBN: 978-4807909162
(3) 化学同人「これならわかる二次元NMR」(絶版)
福士江里・宗宮創　著　ISBN: 9784759810646
(4) 化学同人「これならわかるマススペクトロメトリー」
志田保夫ほか　著　ISBN: 9784759808636

マニア向け
(1) 講談社サイエンティフック
「有機化学のための高分解能NMRテクニック」
Claridge著、竹内敬人・西川実希　訳　ISBN: 9784061543140
(2) 丸善出版 「NMRの書」
荒田洋治　著　ISBN: 9784621081532

質問用フォーム
(後ほどまとめて回答します)
https://forms.gle/xM8YRhLfjJG7azjU9

電磁波の種類・波長・エネルギー

電磁波の波長と振動数の関係

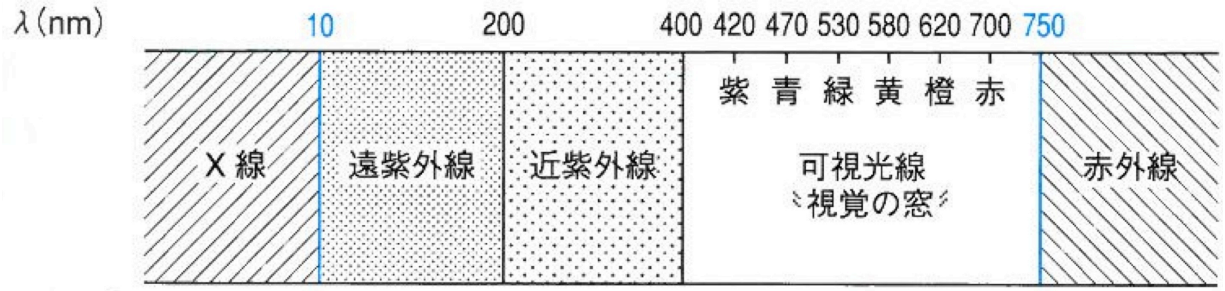
λ (m/回): 波長：波の振動1回分の長さ
ν (回/s): 振動数：波が1秒間に振動する回数
c (m/s): 光速：光が1秒間に進む距離(=定数)

波数 $\bar{\nu}$ (cm^{-1}):
波長の逆数＝1cmあたりに含まれる波の数

光子が持つエネルギー

E (J): 光の持つエネルギー
h (J·s): プランク定数

電磁波の波長による分類



$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	10^6	$5 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4$
ν (s^{-1})	$3 \cdot 10^{16}$	$15 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
E (kcal/Einstein)	2859	143	71.5	38
E (kJ/Einstein)	11,970	598.7	299.4	159.1

短波長＝高エネルギー
長波長＝低エネルギー

Lambert-Beerの法則

Lambert-Beerの法則

強度I_0の光線が厚さdの均一物質を通過すると，反射や回折による損失とは別に，吸収によって光は弱まる．観測できる(透過)光の強度Iは次式で示される．

$$I = I_0 - I_{abs}.$$

吸収層の厚さの増大dxによる光強度の減少dIは，次の微分方程式で示される．

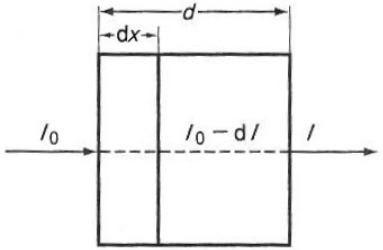
$$dI = -\alpha I dx$$

両辺を積分すると

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_0^d \alpha dx$$

となって，次の関数が導かれる．

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$



ここでaは媒質固有の吸光係数である．希薄溶液に限定すれば，溶質濃度をcとした場合，aは$2.303\varepsilon c$で置き換えられ，次式のようになる．

$$\ln \frac{I_0}{I} = 2.303\varepsilon cd \quad \text{もしくは} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd$$

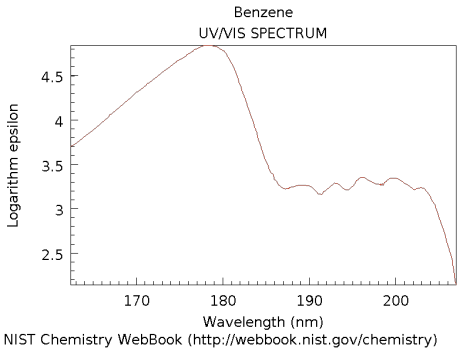
※希薄溶液のみに成り立つ

A: 吸光度 (無次元量)
ε: モル吸光係数 (L·mol^{-1}·cm^{-1})
c: 溶質のモル濃度 (mol·L^{-1})
d: 吸収層の厚さ(セル長) (cm)

※モル吸光係数εは

→
＝

例：ベンゼンのUV/visスペクトル



例題：厚さ1 cmのセルを用いて濃度未知のベンゼン(180 nmのモル吸光係数:60300)を含んだ溶液の180 nmにおける吸光度を測定したところ0.603となった。試料中のベンゼンの濃度を求めよ。

光の吸収とは？

吸収＝光(電磁波)の持つエネルギーが電子のエネルギーに変わるプロセス
　　すなわち、電子が低いエネルギー準位から高いエネルギー準位に遷移すること

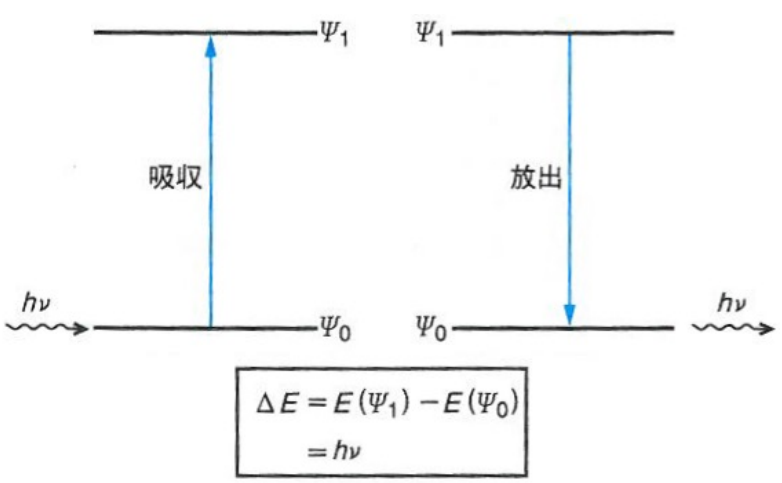


図 1.2　電子遷移および放射過程

青い矢印は電子がより高エネルギー準位、
すなわち高エネルギーの軌道、
へ遷移していることを示す

放出＝吸収の逆過程
　　電子がより低エネルギー準位に遷移して
　　その差分の光が出てくること
　　熱としての放出と競合

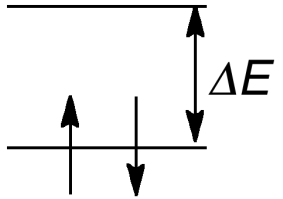
軌道エネルギー準位差と吸収する光の波長の関係

※2つの軌道間での電子遷移は

の時に起こる

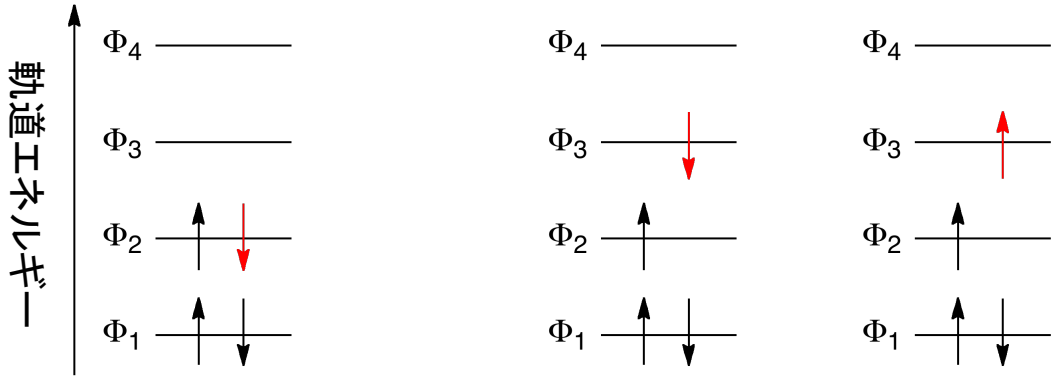
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$



→軌道エネルギー差ΔEが大＝大きなエネルギー(＝　　)の光を吸収
　軌道エネルギー差ΔEが小＝小さなエネルギー(＝　　)の光を吸収

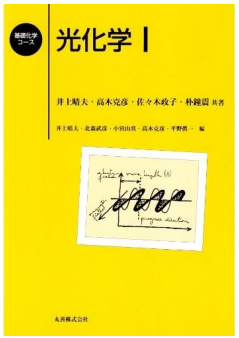
励起状態の性質：スピン多重度

有機分子中で被占軌道から空軌道へ電子が遷移すると・・・



基底状態(S_0)　一重項状態(S_1)　三重項状態(T_1)

詳しい式の誘導に関しては
右図書のp31-35に詳しい
記載があるので参考に



光化学I
井上晴夫・佐々木政子・
高木克彦・朴鐘震　著
丸善　ISBN 978-4621046562

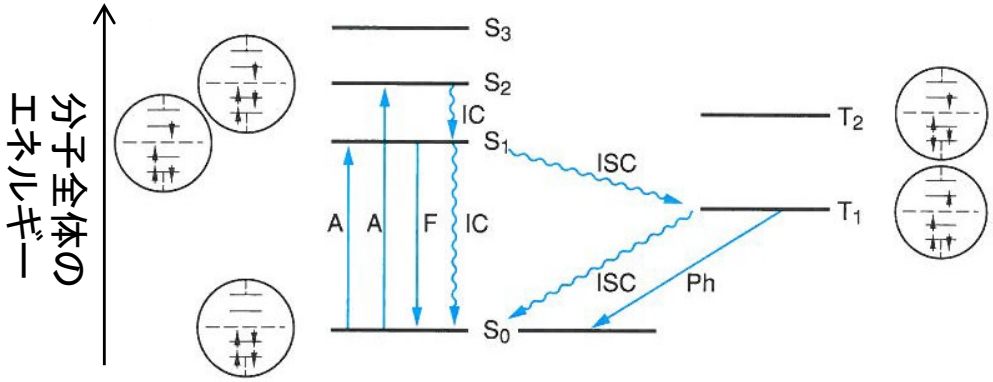
$^1\Psi$: $\{[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)+\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}\}\times\{[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]/\sqrt{2}\}$

$^3\Psi_{+1}$: $\{[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)-\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}\}\times\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$

$^3\Psi_{-1}$: $\{[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)-\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}\}\times\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$

$^3\Psi_0$: $\{[\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)-\varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}\}\times\{[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]/\sqrt{2}\}$

各状態間でのエネルギー差と吸収および放射過程



光の吸収によりHOMOの電子が励起されて
基底状態S_0から励起一重項状態S_1やS_2になり
分子全体のエネルギーが増大する

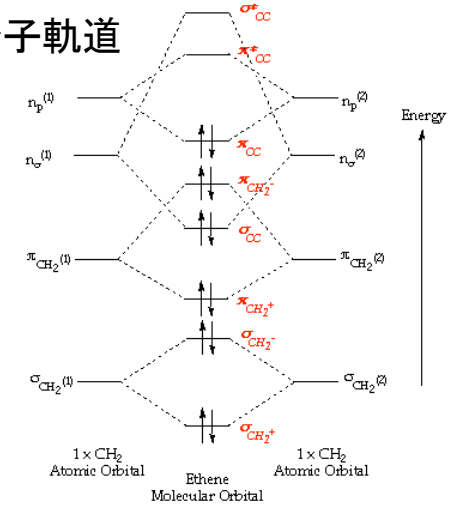
図 1.4　電子配置を視覚化した Jablonski 図
放射過程：→　　無放射過程：⇝
A：吸収　　IC：内部変換
F：蛍光　　ISC：系間交差
Ph：りん光

S_1からS_0への緩和は無輻射過程(熱失活など)ICと
輻射過程(蛍光)がある
系間交差(S_1からT_1への変換)ISCは
T_1からの輻射過程は

有機化合物への光吸収

有機化学の視点から吸収を考える

Cf. エチレンの分子軌道



有機分子は各原子の原子軌道から構成される
多数の分子軌道を持ち、電子の入っている軌道と
空の軌道をいくつか持っている

→光を吸収するときの電子の遷移は

フロンティア軌道周辺の電子遷移

フロンティア軌道：
最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)

※HOMOとLUMOの間での電子遷移が
最もエネルギー差の小さな遷移
＝

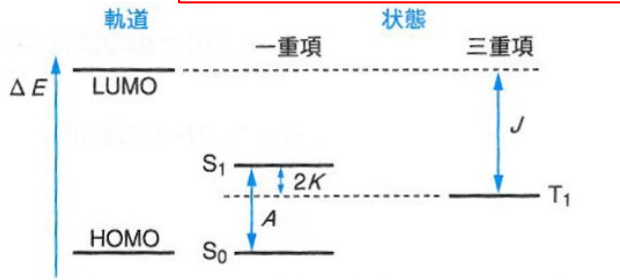
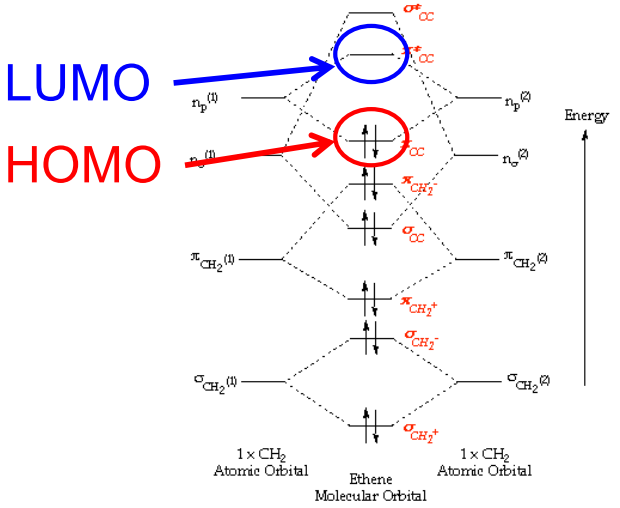


図 1.3　HOMO と LUMO の間の電子遷移のエネルギー図

厳密には左図のように
HOMO-LUMOエネルギー差が
必ずしも一重項基底状態S_0と
一重項励起状態S_1の差にはならない

Cf. エチレンの分子軌道



有機化合物への光吸収2

分子軌道の種類とエネルギー差

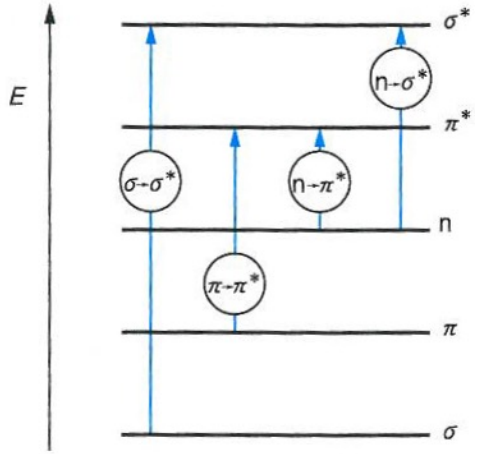
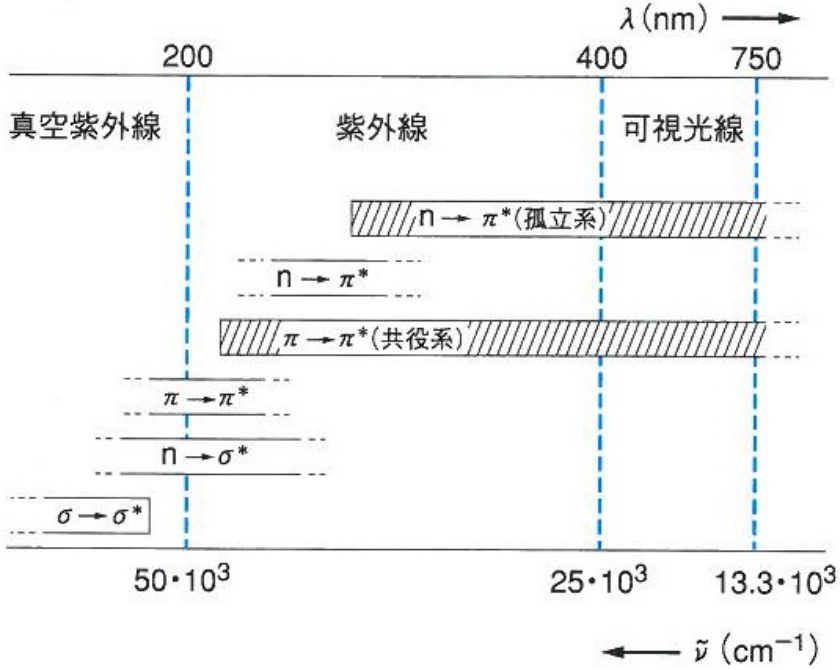


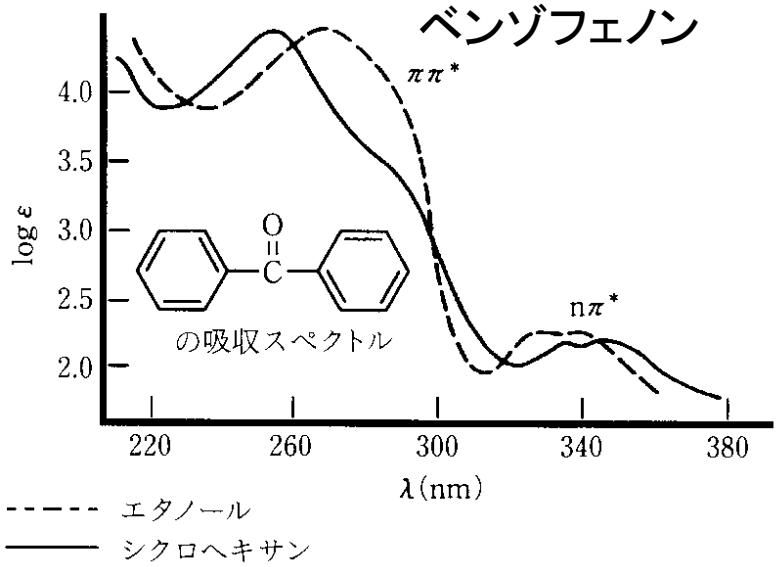
図 1.6　分子軌道と電子遷移

有機化合物中での電子遷移は
電子がもともと入っていた軌道と
遷移する先の軌道から名付ける

電子遷移の種類と吸収波長の関係



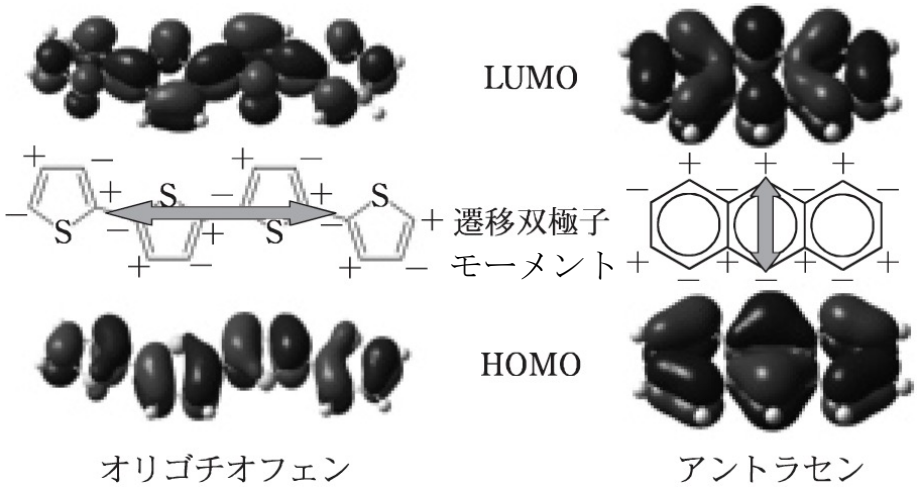
スペクトル実例
(benzophenone)



光化学I
井上晴夫・佐々木政子・
高木克彦・朴鐘震　著
丸善　ISBN 978-4621046562

電子遷移のしやすさ

遷移(双極子)モーメント：電子遷移の際に分子内で電子が動く方向



応用物理 2007, 76, 1174.

有機分子においては、各原子上での
HOMOとLUMOの軌道係数の差になる

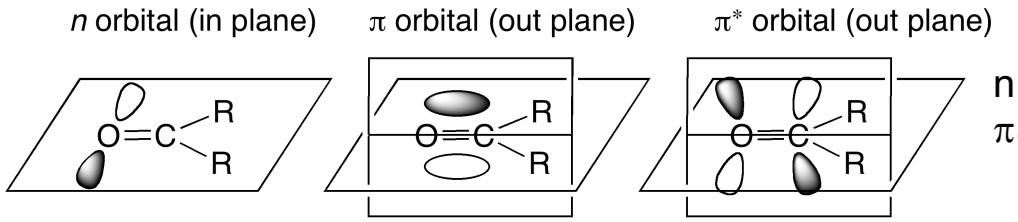
振動子強度・許容遷移と禁制遷移・スピン禁制則と軌道の重なり

振動子強度：
値が大きい＝
値が小さい＝ ：原理的には遷移が起こらない

※振動子強度はGaussian
プログラムで計算できる
＝UV/visスペクトルの
形状は予測可能

スピン禁制：遷移の前後で多重度が異なる場合は禁制
軌道の重なり：遷移に関わる軌道の重なりが無い場合は禁制

※軌道対称性も許容・禁制を
決める重要な要素だが
溶液系では無視できる



nとπ*は軌道が重なるところがない(禁制)
πとπ*は軌道を重ねることが可能(許容)

振動および回転準位

軌道エネルギーに基づく電子のエネルギー差よりも
振動および回転によるエネルギー差は小さい
＝それぞれの電子状態において様々な
　振動・回転エネルギーを持つ状態がある

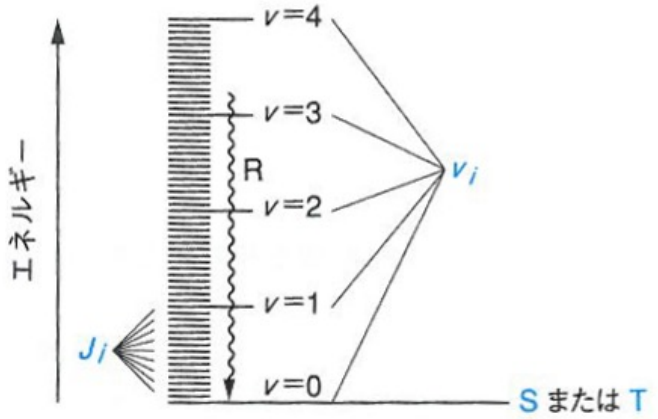


図 1.5　電子，振動，回転状態の重なりを表した図
v_i：振動量子数，J_i：回転量子数.

本資料p6の図を振動準位まで考慮して書いた図(右下)

過程１：光吸収＝S_0からS_1または
　　上位の励起状態への遷移
過程２：振動緩和＝多重度変わらず
過程３：無輻射遷移＝発光無し
過程４：蛍光(励起一重項からの発光)
過程５：系間交差(S_1からT_1)
過程６：振動緩和＝多重度変わらず
(過程7)：励起三重項から無輻射遷移とリン光発光
(過程８：光化学反応)

※有機分子のUV/vis吸収が幅広になるのは

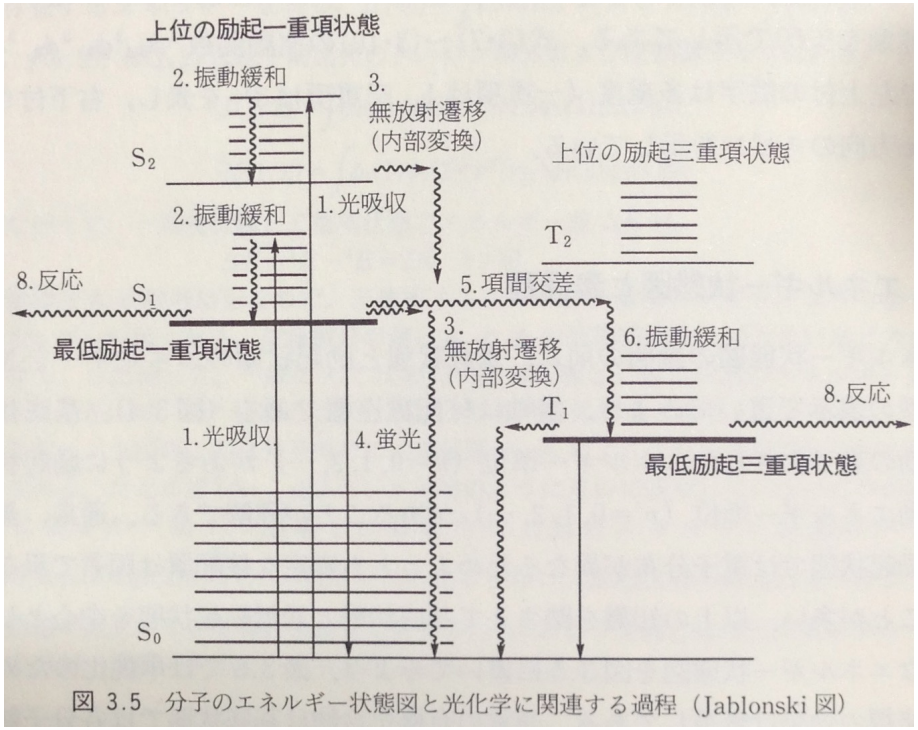


図 3.5　分子のエネルギー状態図と光化学に関連する過程（Jablonski 図）

試料調製とスペクトルの表示形式

試料セル：主に石英(SiO_2)が使われる＝

溶媒：溶媒そのものの吸収を考慮して使用する

＝

最長吸収波長：フッ素化アルカン<飽和炭化水素<アルコール・エーテル<ハロゲン系<ベンゼン系・THF

濃度：測定を行いながら最適濃度を探る(10^{-4}程度から)

$c\varepsilon_{max}$~1くらいが目安

弱い吸収が見たい場合は濃いサンプルも測定する

スペクトル表示形式

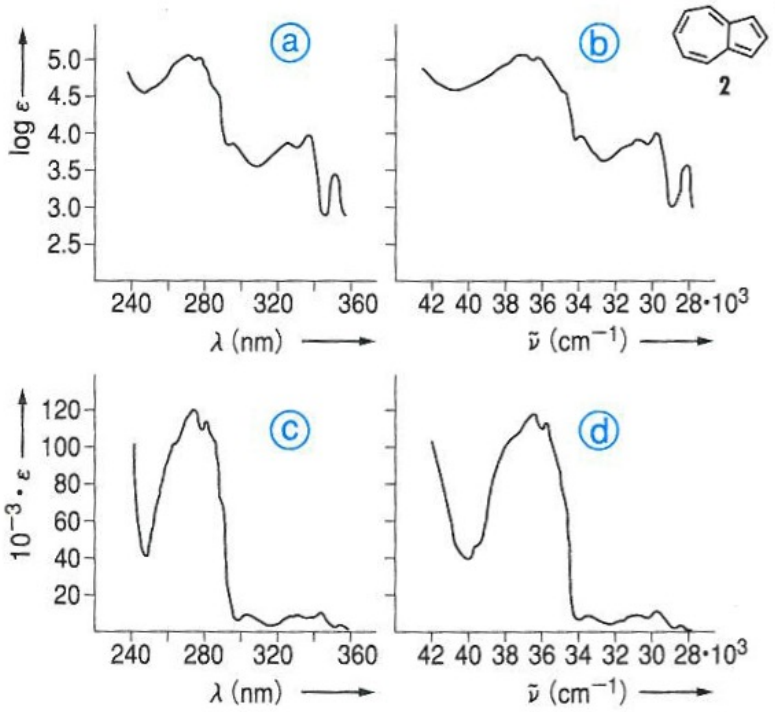


図 1.13　シクロヘキサン中でのアズレン(azulene, **2**)の UV スペクトル

ⓐ $\log\varepsilon = f(\lambda)$, ⓑ $\log\varepsilon = f(\tilde{\nu})$, ⓒ $\varepsilon = f(\lambda)$, ⓓ $\varepsilon = f(\tilde{\nu})$.

目的に応じて使い分ける

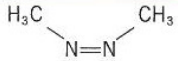
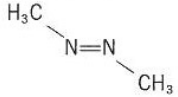
縦軸ε or $\log\varepsilon$：

横軸λ or $\bar{\nu}$：

発色団と各論

発色団：UV/vis吸収の元になる官能基、<u>通常はπ電子を含む</u>

発色団	遷移	例	λ_{max}[a] (nm)	ε_{max}[a] ($cm^2 \cdot mmol^{-1}$)
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH_4	122	強い
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$H_3C—CH_3$	135	強い
—$\bar{O}$—	n $\rightarrow \sigma^*$	H_2O	167	1500
	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—OH$	183	200
	n $\rightarrow \sigma^*$	$C_2H_5—O—C_2H_5$	189	2000
—$\bar{S}$—	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—SH$	235	180
	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—S—CH_3$	228	620
	n $\rightarrow \sigma^*$	$C_2H_5—S—S—C_2H_5$	250	380
—$\bar{N}$—	n $\rightarrow \sigma^*$	NH_3	194	5700
|	n $\rightarrow \sigma^*$	$C_2H_5—NH_2$	210	800
	n $\rightarrow \sigma^*$	$C_2H_5—NH—C_2H_5$	193	3000
	n $\rightarrow \sigma^*$	$(C_2H_5)_3N$	213	6000
—Hal	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—Cl$	173	200
	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—Br$	204	260
	n $\rightarrow \sigma^*$	$H_3C—I$	258	380
	n $\rightarrow \sigma^*$	CHI_3	349	2170
>C=C<	$\pi \rightarrow \pi^*$	$H_2C=CH_2$	165	16,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$C_2H_5—CH=CH—C_2H_5$	185	7940

発色団	遷移	例	λ_{max}[a] (nm)	ε_{max}[a] ($cm^2 \cdot mmol^{-1}$)
—C≡C—	$\pi \rightarrow \pi^*$	$HC \equiv CH$	173	6000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$H—C \equiv C—C_2H_5$	172	2500
>C=$\bar{O}$	n $\rightarrow \pi^*$	$H_3C—CH=O$	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$H_3C—\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}—CH_3$	187	950
	n $\rightarrow \pi^*$	$H_3C—\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}—CH_3$	273	14
>C=$\bar{S}$	n $\rightarrow \pi^*$	$H_3C—\overset{S}{\overset{\|\|}{C}}—CH_3$	460	弱い
>C=$\bar{N}$—	$\pi \rightarrow \pi^*$	$H_3C—CH=N—OH$	190	8000
	n $\rightarrow \pi^*$	$H_3C—CH=N—OH$	279	15
—$\bar{N}$=$\bar{N}$—	n $\rightarrow \pi^*$		353	240
			343	25
—$\bar{N}$=$\bar{O}$	n $\rightarrow \pi^*$	$(H_3C)_3C—NO$	300	100
		$(H_3C)_3C—NO$	665	20
—NO_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	$H_3C—NO_2$	210	10,000
	n $\rightarrow \pi^*$		278	10

λ_{max}: 吸収極大波長
ε_{max}: λ_{max}でのε

このほか、非共有電子対や空の軌道を持つ原子や官能基は
発色団に結合することで吸収位置に変化を及ぼす(助色団)

用語：長波長シフト＝　　＝
　　短波長シフト＝　　＝

オレフィンとポリエン

オレフィンに対する助色団の効果

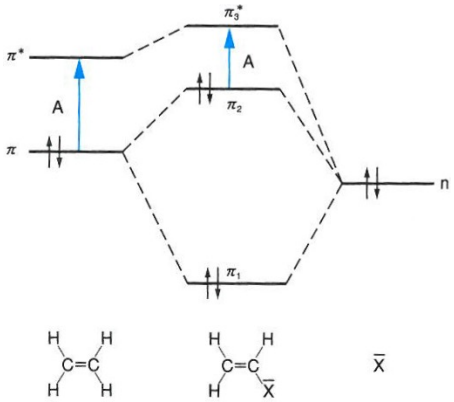
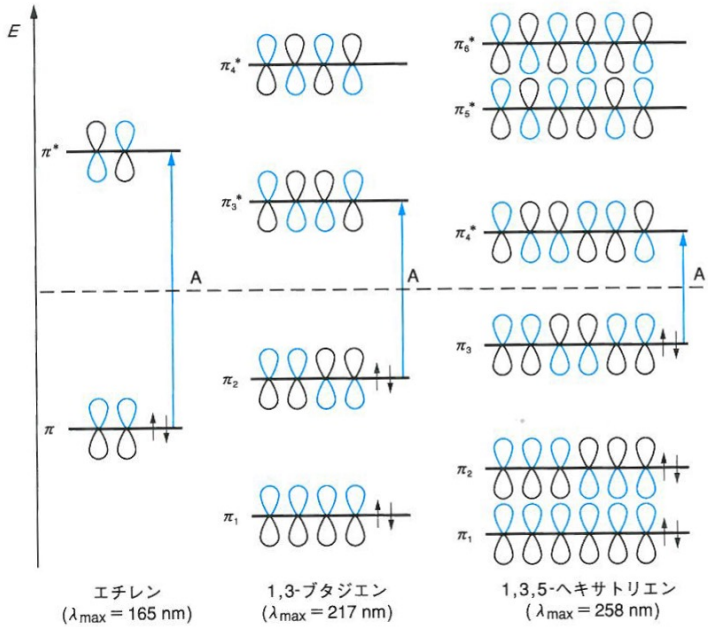


図 1.15　助色団 X をもつエチレンのπ→π*遷移の深色シフトを説明したエネルギー図

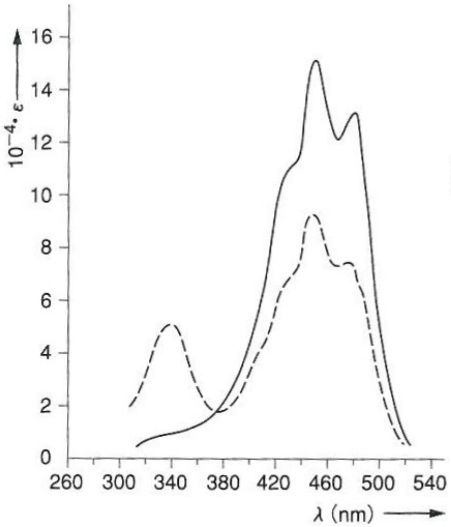
電子対を持つ電子供与基Xにより
エチレン部位の軌道が全体的に上昇
π*よりπの上昇がより顕著
＝
＝

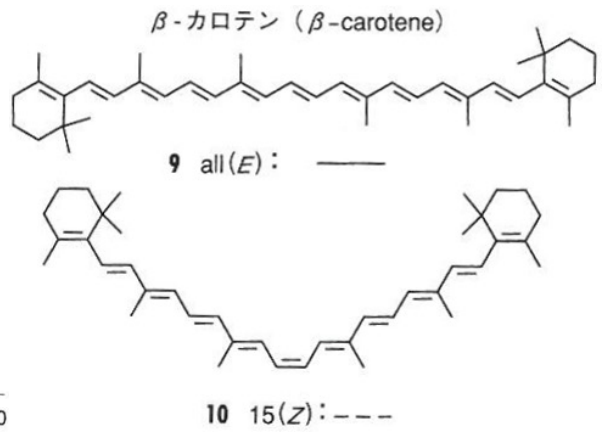
オレフィンの集積効果＝ポリエンの形成



二重結合の集積によりπは上昇、π*は下降
＝
＝

β-カロテンのUV/visスペクトル





吸収されるスペクトル色	補色
紫	黄緑
青	黄
青緑	橙
緑青	赤
緑	紫
黄緑	青
黄	スミレ
橙	緑青
赤	青緑
紫	緑

ベンゼンとベンゼノイド芳香族

ベンゼンのπ-π*遷移は複数
(軌道の対称性による)

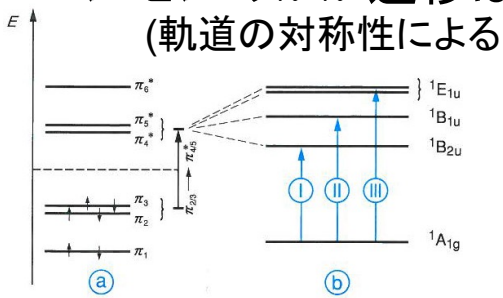
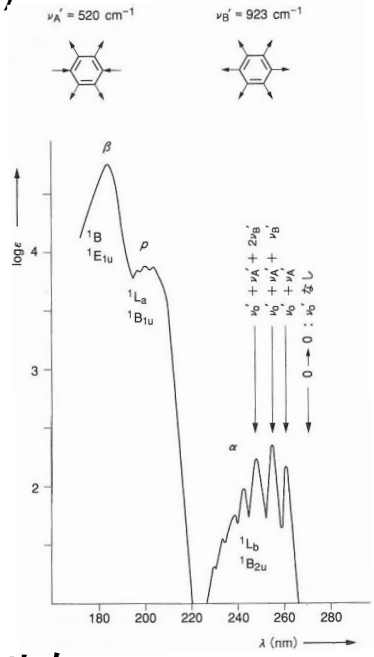


図 1.20 ⓐ ベンゼンπ軌道のエネルギー図
ⓑ ベンゼンにおける電子励起

		λ_{max} :	ε_{max} :
I	$^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$	256 nm	204 $cm^2 \cdot mmol^{-1}$
	Platt による：$^1L_b \leftarrow {}^1A$		
	Clar による：α 帯		
II	$^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$	203 nm	7400 $cm^2 \cdot mmol^{-1}$
	Platt による：$^1L_a \leftarrow {}^1A$		
	Clar による：p 帯		
III	$^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$	184 nm	60,000 $cm^2 \cdot mmol^{-1}$
	Platt による：$^1B \leftarrow {}^1A$		
	Clar による：β 帯		



置換ベンゼンはシンプルに
(軌道の対称性が下がるため)

表 1.8 一置換ベンゼン C_6H_5—R の UV 吸収

置換基 R	長波長, 強い遷移 λ_{max} (nm)	ε_{max} ($cm^2 \cdot mmol^{-1}$)	長波長, (禁制) 遷移 λ_{max} (nm)	ε_{max} ($cm^2 \cdot mmol^{-1}$)	溶媒
H	204	7400	254	204	水
	198	8000	255	230	シクロヘキサン
CH_3	207	9300	260	300	エタノール
C_2H_5	200	31,600	259	158	エタノール
$CH(CH_3)_2$			251	250	ヘキサン
F			259	1290	エタノール
Cl	210	7400	264	190	水
Br	210	7900	261	192	水
I	207	7000	257	700	水
OH	211	6200	270	1450	水
O^-	235	9400	287	2600	水
OCH_3	217	6400	269	1480	水
OC_6H_5	255	11,000	272	2000	水
			278	1800	

縮合多環芳香族は環が増えると長波長シフト

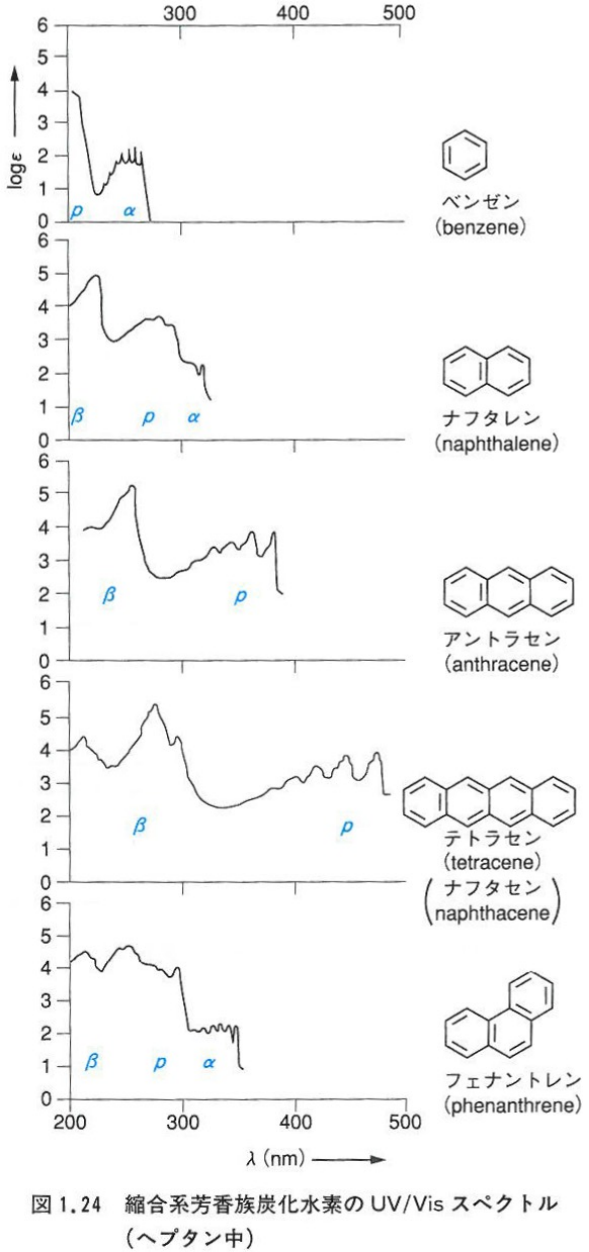
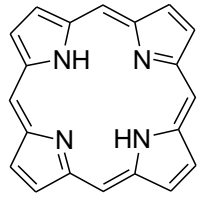


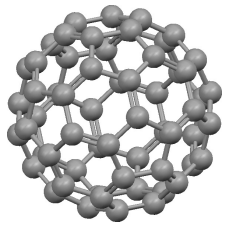
図 1.24 縮合系芳香族炭化水素の UV/Vis スペクトル
(ヘプタン中)

ポルフィリン



生体内にてヘム・クロロフィル・
ビタミンB_{12}などとして存在
色素や触媒などに使われる
最近は超分子化学への応用も盛ん

C_{60}-フラーレン



※ペンタセンになると
可視光吸収後に酸素と
反応するため不安定

カルボニル化合物

π-π*遷移とn-π*遷移が共存

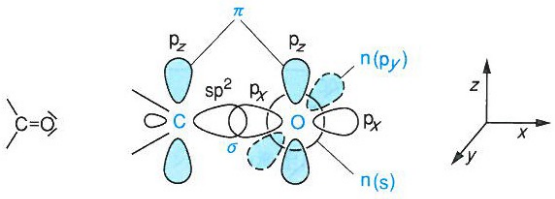


表 1.11　飽和カルボニル化合物における n →π*遷移

化合物	λ_{max}(nm)	ε_{max}(cm²·mmol⁻¹)	溶媒
アセトアルデヒド	293	12	ヘキサン
アセトン	279	15	ヘキサン
塩化アセチル	235	53	ヘキサン
無水酢酸	225	50	イソオクタン
アセトアミド	205	160	メタノール
酢酸エチル	207	70	石油エーテル
酢酸	204	41	エタノール

※ヘテロ原子が置換すると
低波数=長波長シフト

極性プロトン性溶媒は
n–π*およびπ-π*の両方に影響

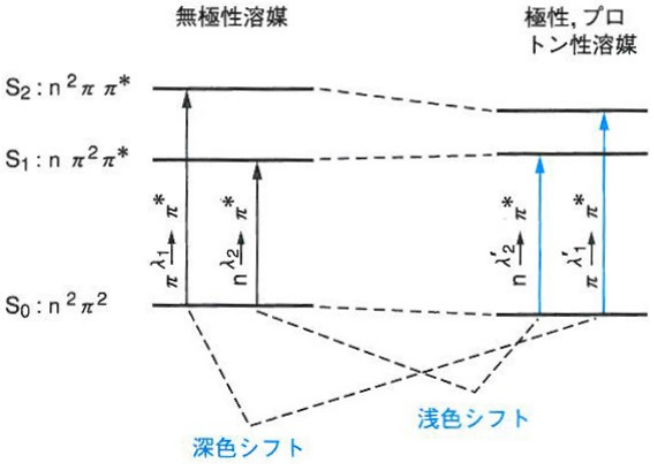


図 1.27　溶媒の極性を上げることによるケトンのπ→π*およびn→π*遷移の深色シフトと浅色シフト

共役によりπ-π*が長波長シフト

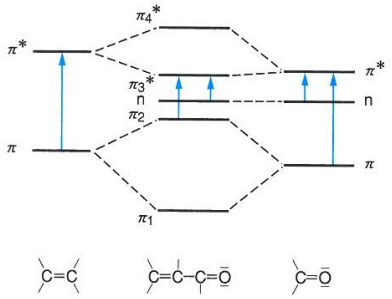


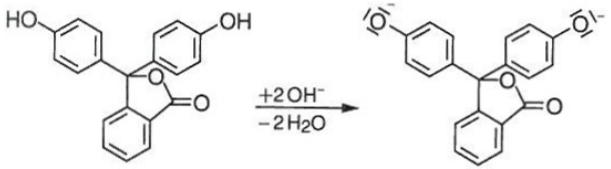
図 1.25　アルケンおよび飽和カルボニル化合物と比較した共役エノンの電子遷移エネルギー図

表 1.12　ビニル系C_6H_5—(CH=CH)$_n$—CO—Rの長波長π→π*遷移の吸収極大（メタノール中）

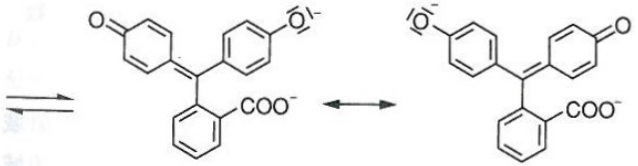
n	R = H		R = C_6H_5	
	λ_{max}(nm)	$\varepsilon_{max}\left(\frac{cm^2}{mmol}\right)$	λ_{max}(nm)	$\varepsilon_{max}\left(\frac{cm^2}{mmol}\right)$
0	244	12,000	254	20,000
1	285	25,000	305	25,000
2	323	43,000	342	39,000
3	355	54,000	373	46,000
4	382	51,000	400	60,000

※共役が伸びていくほど長波長シフトする
(ポリエンと同じ)

キノイド構造による共役の拡張
(フェノールフタレインのpH応答)



16（無色）　17

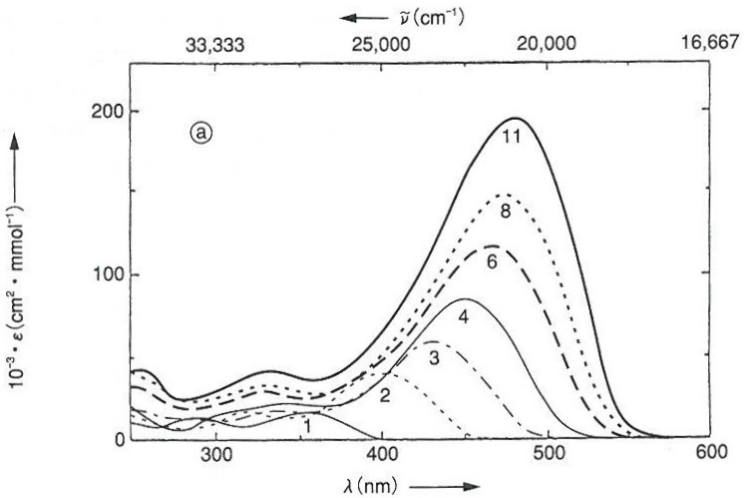


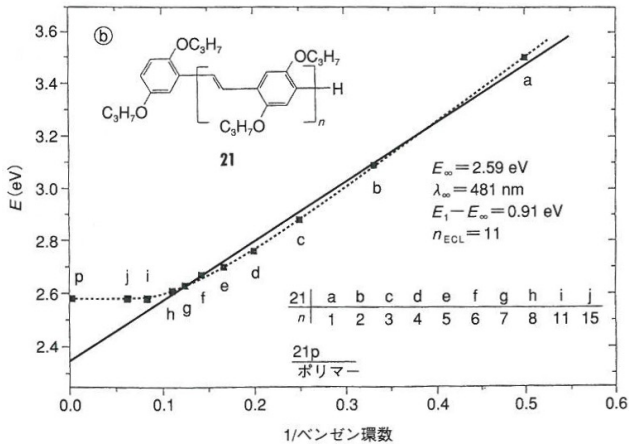
18（深赤）

共役オリゴマーとポリマー

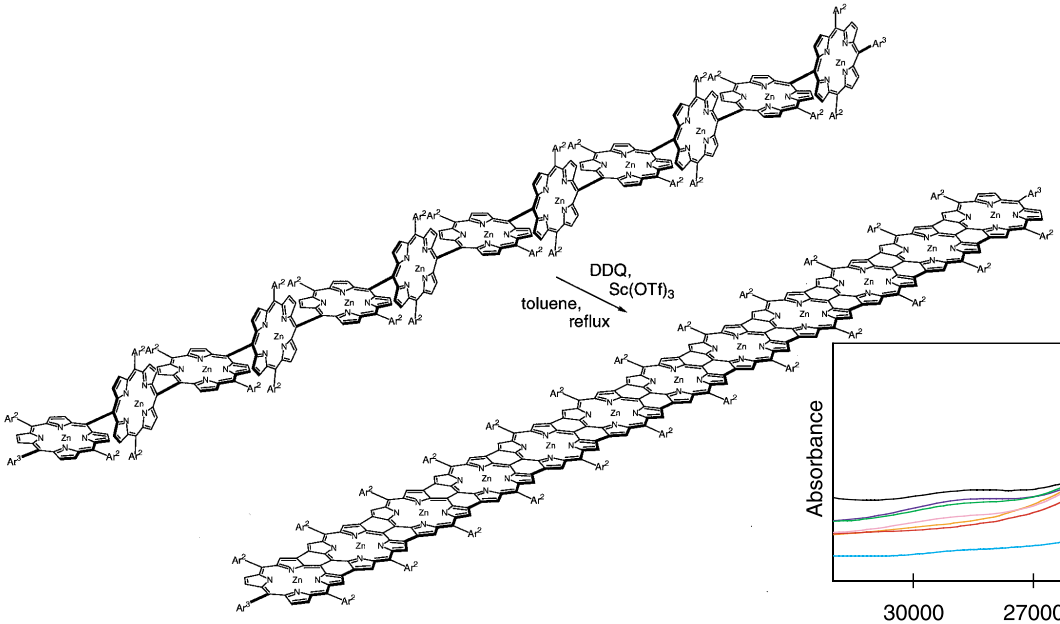
共役しているユニットの個数が増えると吸収は長波長シフトしていく

※



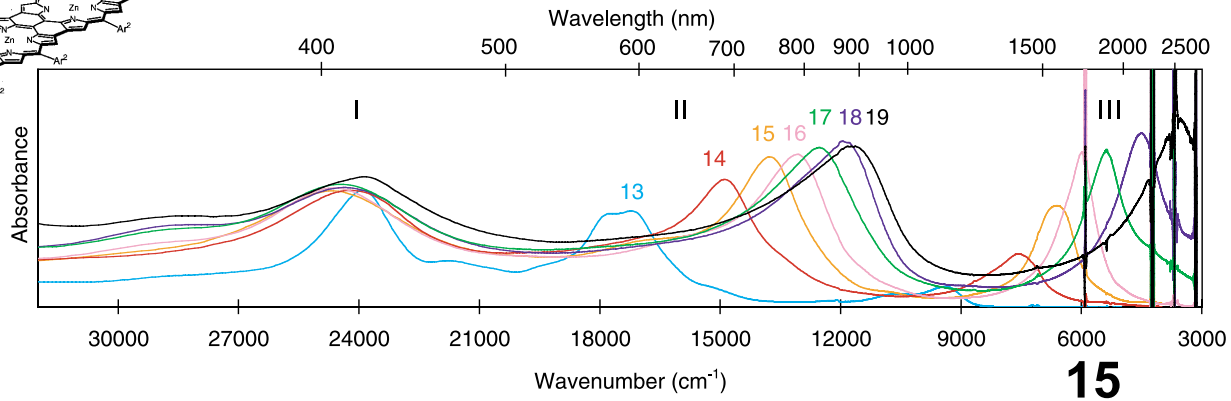


ポルフィリンを平面でつなげると赤外領域までシフト



有機太陽電池への応用を目指して
赤外光を吸収する色素の開発もさかん

13 (2), 14(3), 15(4), 16(5), 17(6), 18(8), 19 (12)
カッコ内はポルフィリンの個数



Science 2001, 293, 79.