

# 2013年度 有機化学4 (有機機器分析化学)

担当：応用化学科 山下 誠

## 授業の計画

4/18(木) (1) 紫外-可視分光法

4/20(土・9:00から補講)

(2) 赤外分光法

4/25(木) (3) 質量分析法

5/9(木) (4) NMR分光法 1

5/16(木) (5) NMR分光法 2

5/23(木) (6) NMR分光法 3

5/30(木) (7) NMR分光法 4

6/6(木) (8) NMR分光法 5

6/13(木) (9) NMR分光法 6

6/20(木) (10) NMR分光法 7

6/27(木) (11) NMR分光法 8

7/4(木) (12) NMR分光法 9

7/11(木) (13) 単結晶X線構造解析法 1

7/18(木) (14) 単結晶X線構造解析法 2

7/25(木) (15) 各種測定データベース

授業中の小テストと期末テストの合計で成績評価を行う(60%以上の得点で単位が出ます)

※WebClassを利用して宿題の解答例や授業の補足資料などを配付します。  
(毎週チェックすること)

## 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」

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」

Silversteinら 著、荒木峻ほか 訳 ISBN: 9784807906338

(3) 化学同人「これならわかる二次元NMR」

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

# 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

$$\nu \times \lambda = c$$

$\lambda$  (m/回): 波長 : 波の振動 1 回分の長さ

$\nu$  (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  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

波長の逆数 = 1cmあたりに含まれる波の数

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

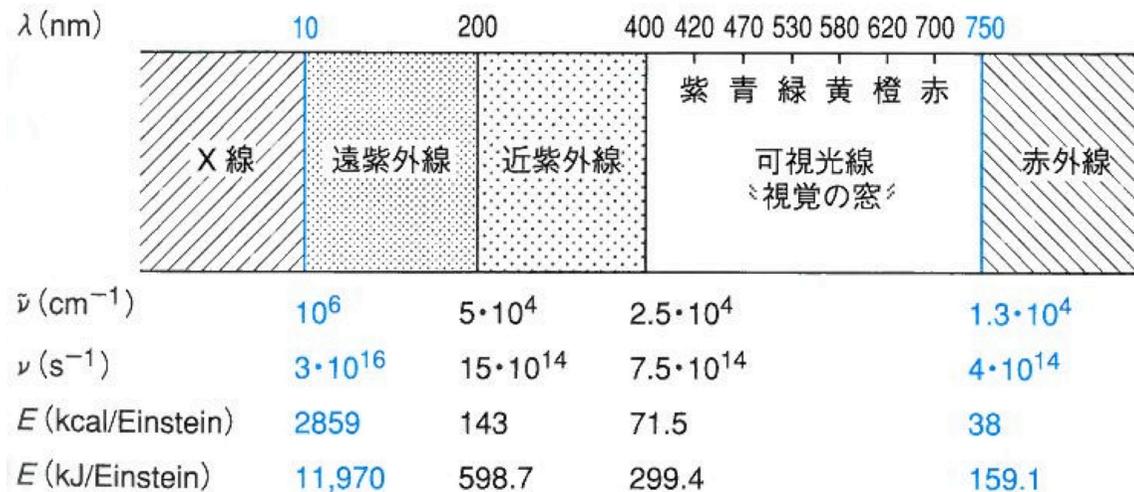
光子が持つエネルギー

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda}$$

$E$  (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



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。

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

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。

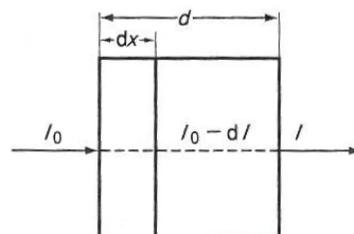
$$dI = -aI dx$$

両辺を積分すると

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

となって、次の関数が導かれる。

$$I = I_0 e^{-ad}$$



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  $2.303\epsilon c$  で置き換えられ、次式のようになる。

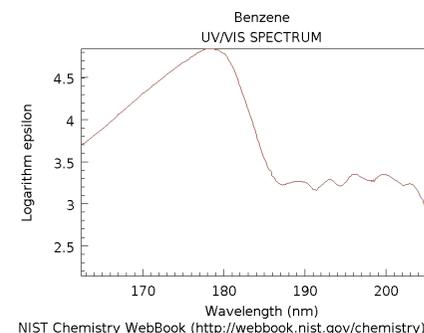
$$\ln \frac{I_0}{I} = 2.303\epsilon cd \quad \text{もしくは} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd$$

※希薄溶液のみに成り立つ

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

※モル吸光係数  $\epsilon$  は  
波長ごとに異なる  
→全ての波長範囲で  $\epsilon$  を決める  
= UV/vis スペクトルができる

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。

$$A = \epsilon cd \text{ に代入すると } 0.603 = 60300 \times c \times 1 \text{ となる。}$$
$$c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} = 0.100 \text{ (mM)} \quad (\text{M} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

# 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

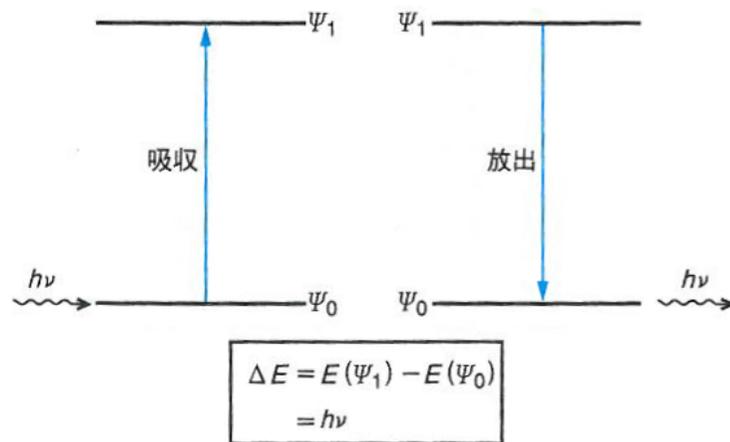


図 1.2 電子遷移および放射過程

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

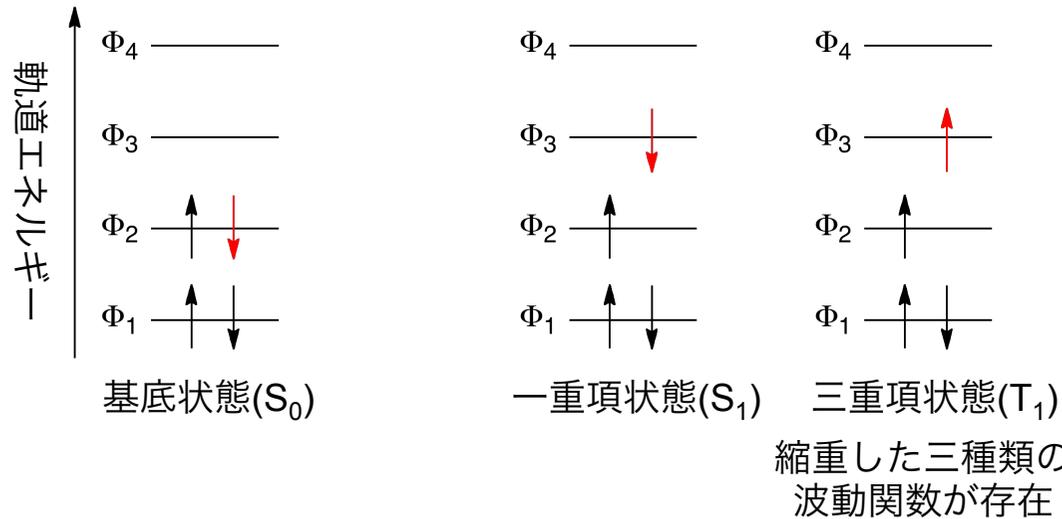
※2つの軌道間での電子遷移は  
軌道エネルギー差 $\Delta E$ ＝当たった光のエネルギー $hc/\lambda$   
の時に起こる

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

→軌道エネルギー差 $\Delta E$ が大＝大きなエネルギー(＝波長 $\lambda$ が短い)の光を吸収  
軌道エネルギー差 $\Delta E$ が小＝小さなエネルギー(＝波長 $\lambda$ が長い)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・・・



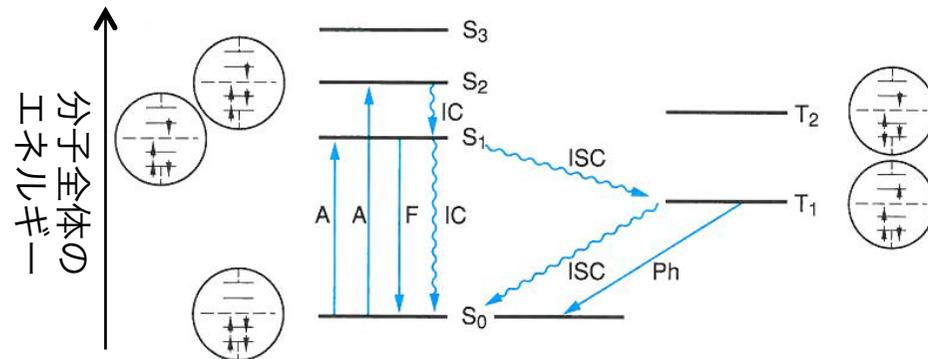
詳しい式の誘導に関しては  
右図書のp31-35に詳しい  
記載があるので参考に

一般には三重項励起状態  
の方が少しだけ安定



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

## 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

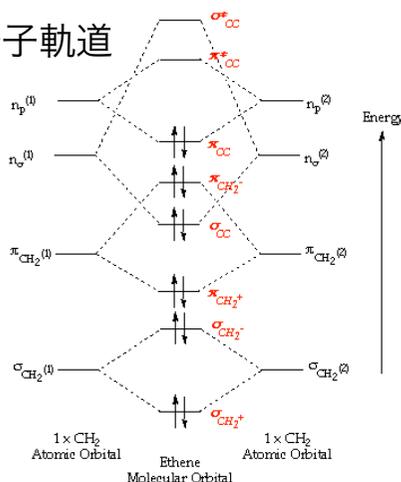
放射過程：→      無放射過程：~  
A：吸収            IC：内部変換  
F：蛍光            ISC：系間交差  
Ph：りん光

$S_1$ から $S_0$ への緩和は無放射過程(熱失活など)ICと  
放射過程(蛍光)がある  
系間交差( $S_1$ から $T_1$ への変換)ISCは通常起こりにくい  
 $T_1$ からの放射過程はりん光と呼ばれる

# 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  
「電子の入っている軌道」から「空の軌道」への  
電子の移動のことを示している

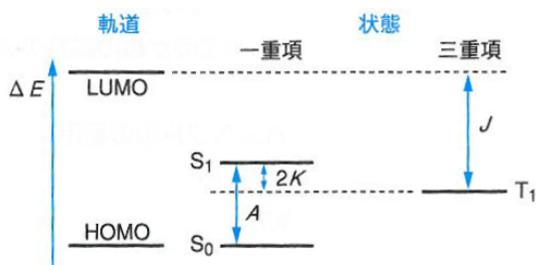
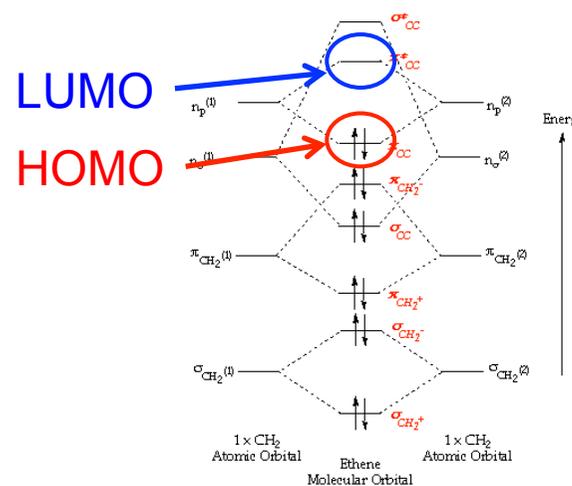
フロンティア軌道周辺の電子遷移

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  
＝最も波長の長い吸収である

Cf. エチレンの分子軌道



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<sub>0</sub>と  
一重項励起状態S<sub>1</sub>の差にはならない

図 1.3 HOMO と LUMO の間の電子遷移のエネルギー図

# 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

電子遷移の種類と吸収波長の関係

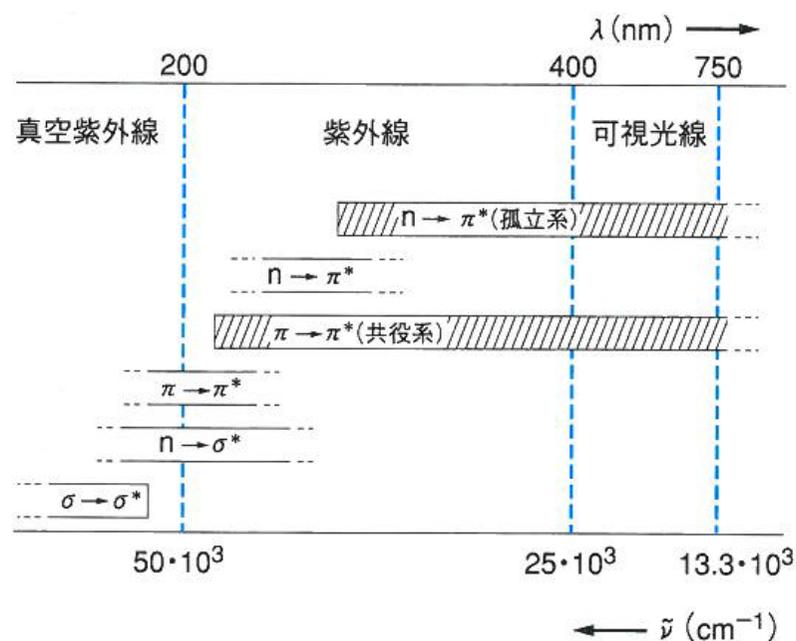
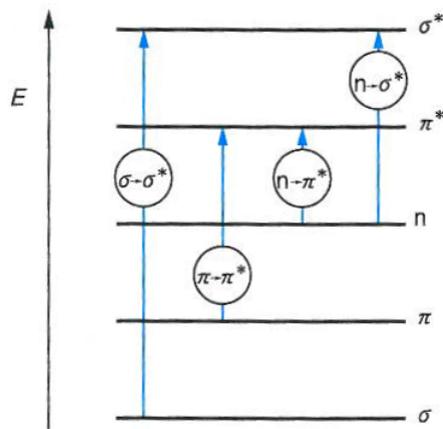
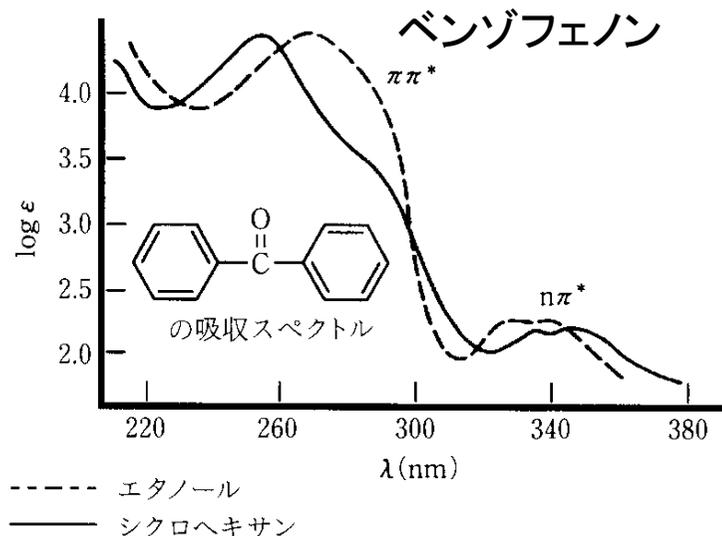


図 1.6 分子軌道と電子遷移

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

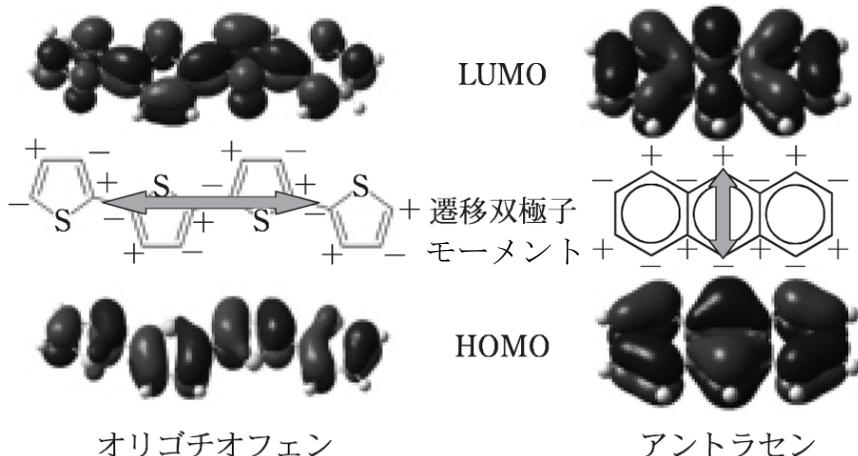
スペクトル実例  
(benzophenone)



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



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

応用物理 **2007**, 76, 1174.

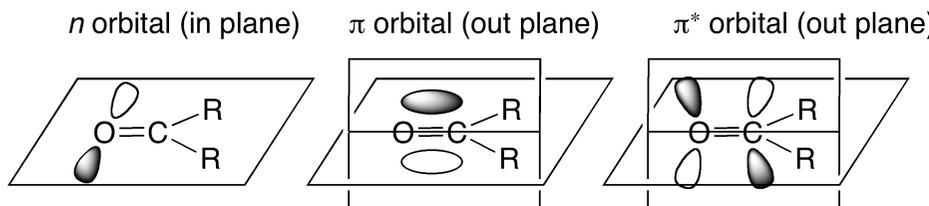
## 振動子強度・許容遷移と禁制遷移・スピン禁制則と軌道の重なり

振動子強度：電子遷移の確率を古典的調和振動子モデルで考えた量  
 値が大きい＝許容遷移  
 値が小さい＝禁制遷移：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 $\pi^*$ は軌道が重なるところがない(禁制)  
 $\pi$ と $\pi^*$ 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

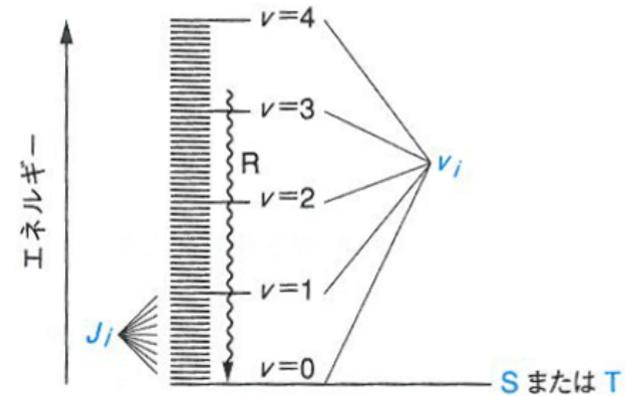


図 1.5 電子、振動、回転状態の重なりを表した図  
 $v_i$ : 振動量子数,  $J_i$ : 回転量子数.

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 : 無放射遷移 = 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) : 励起三重項から無放射遷移とリン光発光

(過程 8 : 光化学反応)

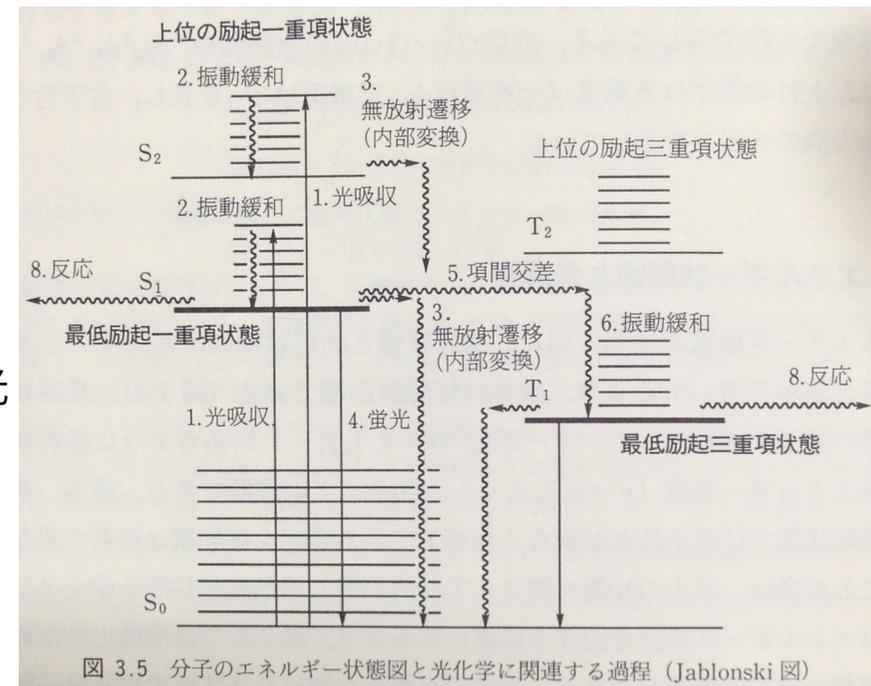


図 3.5 分子のエネルギー状態図と光化学に関連する過程 (Jablonski 図)

※有機分子のUV/vis吸収が幅広になるのは  
多彩な振動準位が存在するためである

# 試料調製とスペクトルの表示形式

試料セル：主に石英( $\text{SiO}_2$ )が使われる = 200~250 nm以上の光を透過しやすいため

溶媒：溶媒そのものの吸収を考慮して使用する

= サンプルの吸収と重なる可能性があるものは使わない

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)

$c\varepsilon_{\text{max}} \sim 1$ 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

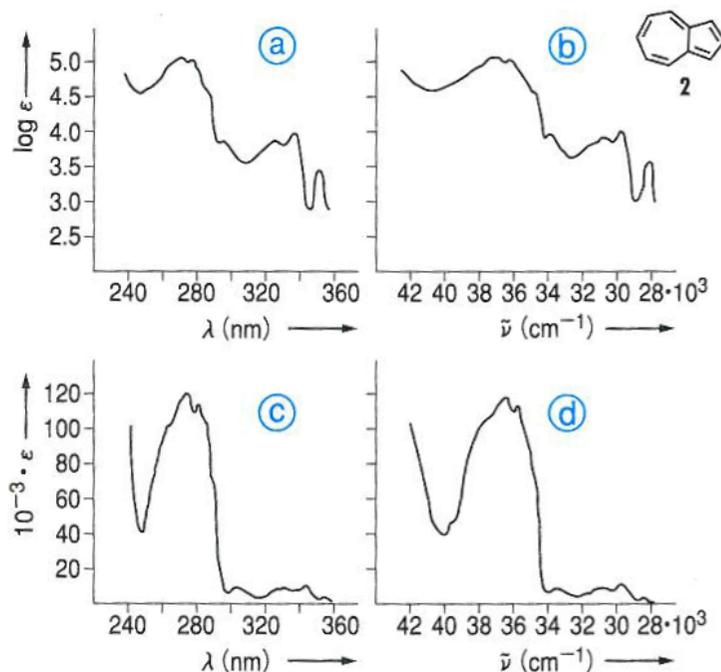


図 1.13 シクロヘキサン中でのアズレン (azulene, 2) の UV スペクトル

①  $\log \varepsilon = f(\lambda)$ , ②  $\log \varepsilon = f(\bar{\nu})$ , ③  $\varepsilon = f(\lambda)$ ,  
④  $\varepsilon = f(\bar{\nu})$ .

目的に応じて使い分ける

縦軸  $\varepsilon$  or  $\log \varepsilon$  :

吸収の強弱差が大きい時は  $\log \varepsilon$  が良い

横軸  $\lambda$  or  $\bar{\nu}$  :

$\bar{\nu}$  はエネルギーと一次の関係にある

# 発色団と各論

発色団：UV/vis吸収の元になる官能基、通常はπ電子を含む

発色団	遷移	例	$\lambda_{\max}^{a)}$ (nm)	$\epsilon_{\max}^{a)}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	発色団	遷移	例	$\lambda_{\max}^{a)}$ (nm)	$\epsilon_{\max}^{a)}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH <sub>4</sub>	122	強い	—C≡C—	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC≡CH	173	6000
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>	135	強い		$\pi \rightarrow \pi^*$	H—C≡C—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	172	2500
— $\bar{\text{O}}$ —	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>2</sub> O	167	1500	$\text{>C=}\bar{\text{O}}$	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=O	293	12
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—OH	183	200		$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —C—CH <sub>3</sub>	187	950
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	189	2000		$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —C—CH <sub>3</sub>	273	14
— $\bar{\text{S}}$ —	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—SH	235	180	$\text{>C=}\bar{\text{S}}$	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C— $\overset{\text{S}}{\parallel}$ —C—CH <sub>3</sub>	460	弱い
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—S—CH <sub>3</sub>	228	620	$\text{>C=}\bar{\text{N}}$ —	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=N—OH	190	8000
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —S—S—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	250	380		$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—CH=N—OH	279	15
— $\bar{\text{N}}$ —	$n \rightarrow \sigma^*$	NH <sub>3</sub>	194	5700	— $\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}$ —	$n \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C— $\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}$	353	240
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —NH <sub>2</sub>	210	800			H <sub>3</sub> C— $\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}=\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}$	343	25
	$n \rightarrow \sigma^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —NH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	193	3000	— $\bar{\text{N}}=\bar{\text{O}}$ —	$n \rightarrow \pi^*$	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C—NO	300	100
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	213	6000			(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C—NO	665	20
—Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—Cl	173	200	—NO <sub>2</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>3</sub> C—NO <sub>2</sub>	210	10,000
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—Br	204	260		$n \rightarrow \pi^*$		278	10
	$n \rightarrow \sigma^*$	H <sub>3</sub> C—I	258	380					
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI <sub>3</sub>	349	2170					
$\text{>C=C<}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	165	16,000					
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	185	7940					

$\lambda_{\max}$ : 吸収極大波長  
 $\epsilon_{\max}$ :  $\lambda_{\max}$ での $\epsilon$

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＝赤色シフト＝深色シフト  
 短波長シフト＝青色シフト＝浅色シフト

# 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

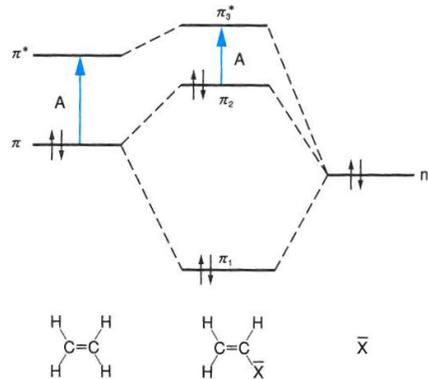
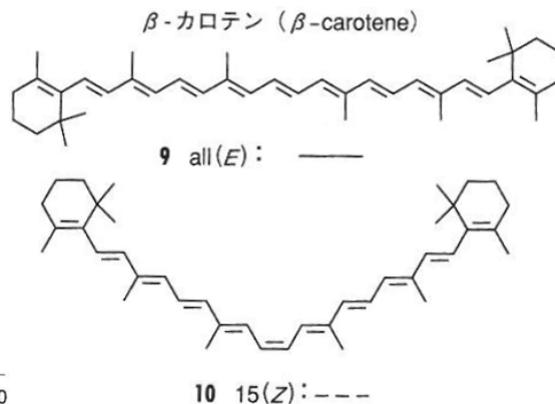
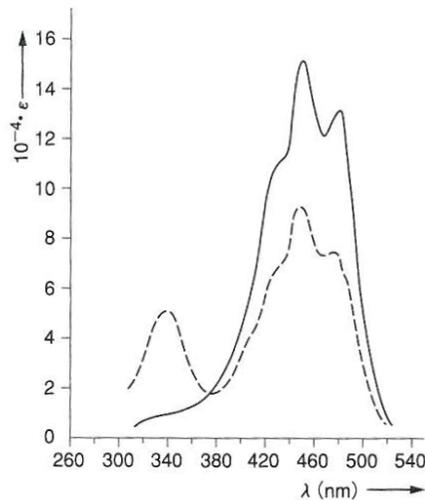


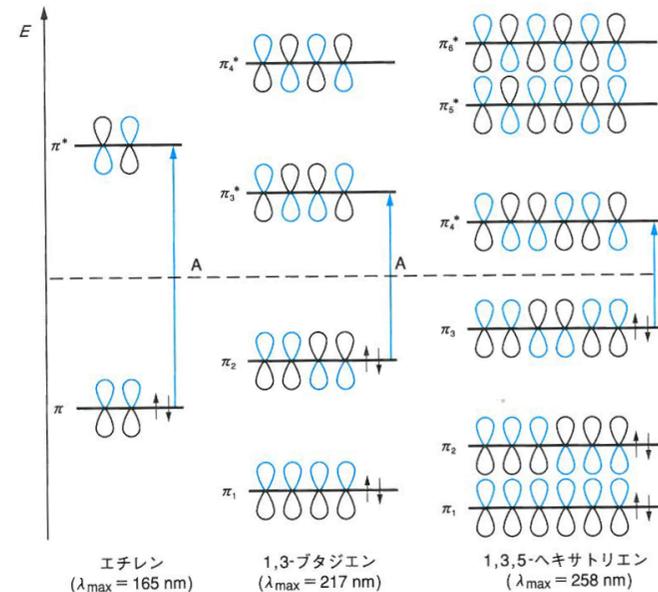
図 1.15 助色団 X をもつエチレンの  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の  
深色シフトを説明したエネルギー図

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  
 $\pi^*$ より $\pi$ の上昇がより顕著  
= $\pi$ - $\pi^*$ エネルギー差は小さくなる  
=吸収は長波長シフト

$\beta$ -カロテンのUV/visスペクトル



オレフィンの集積効果 = ポリエンの形成



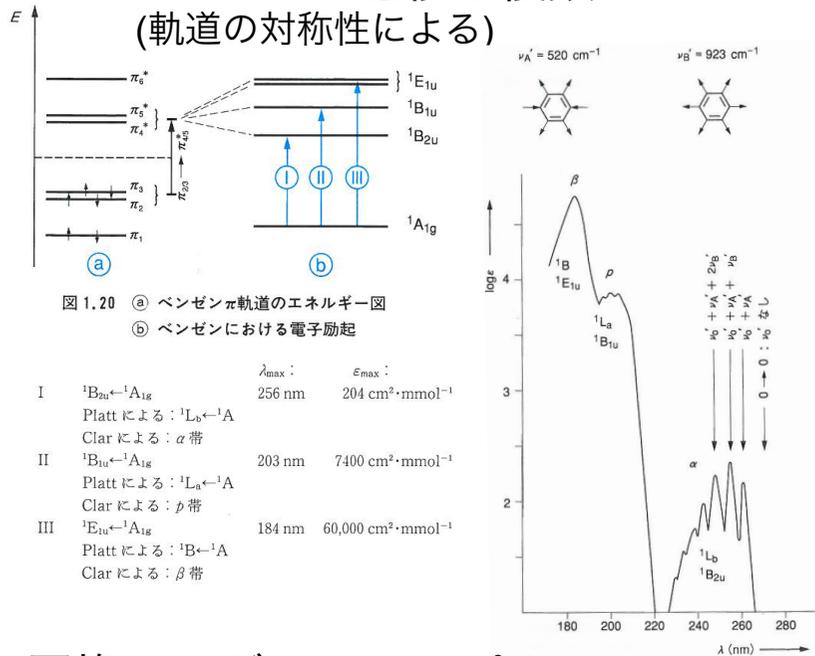
二重結合の集積により $\pi$ は上昇、 $\pi^*$ は下降  
= $\pi$ - $\pi^*$ エネルギー差は小さくなる  
=吸収は長波長シフト



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 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移は複数 (軌道の対称性による)

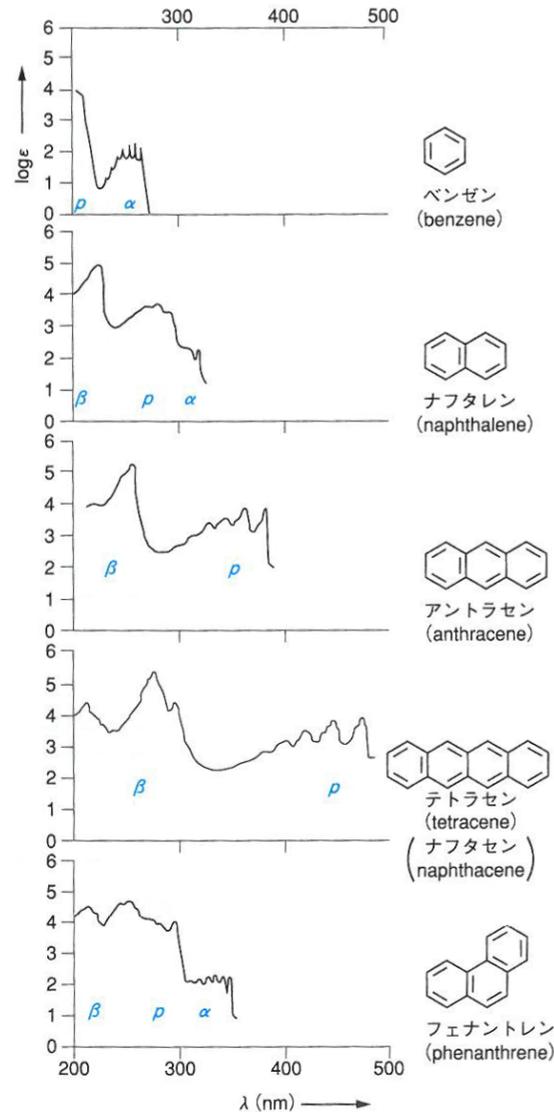


## 置換ベンゼンはシンプルに (軌道の対称性が下がるため)

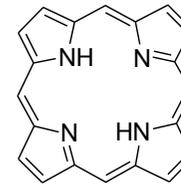
表 1.8 一置換ベンゼン  $C_6H_5-R$  の UV 吸収

置換基 R	長波長, 強い遷移		長波長, (禁制)遷移		溶媒
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	
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

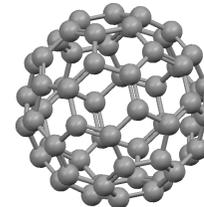


## ポルフィリン



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  
最近で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

$\pi$ - $\pi^*$ 遷移と $n$ - $\pi^*$ 遷移が共存

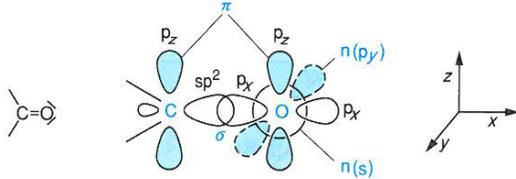


表 1.11 飽和カルボニル化合物における  $n \rightarrow \pi^*$  遷移

化合物	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	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  
低波数シフト

共役により $\pi$ - $\pi^*$ が長波長シフト

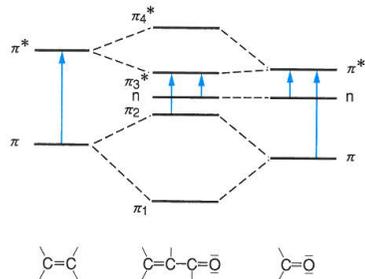


図 1.25 アルケンおよび飽和カルボニル化合物と比較した共役エノンの電子遷移エネルギー図

※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)

表 1.12 ビニル系  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-\text{R}$  の長波長  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移の吸収極大 (メタノール中)

n	R = H		R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ )
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

極性プロトン性溶媒は  
 $n$ - $\pi^*$ および $\pi$ - $\pi^*$ の両方に影響

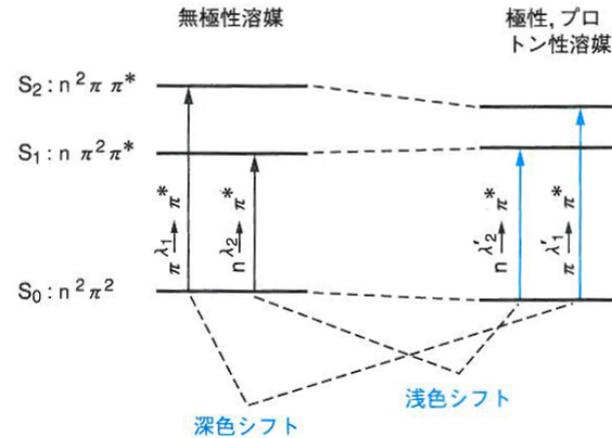
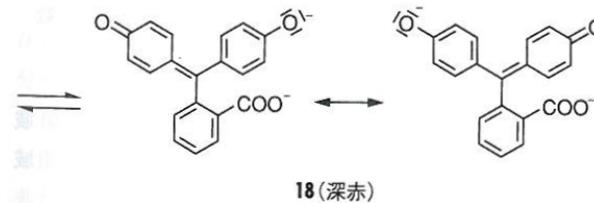
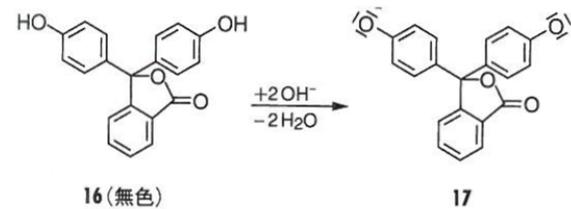


図 1.27 溶媒の極性を上げることによるケトンの  $\pi \rightarrow \pi^*$  および  $n \rightarrow \pi^*$  遷移の深色シフトと浅色シフト

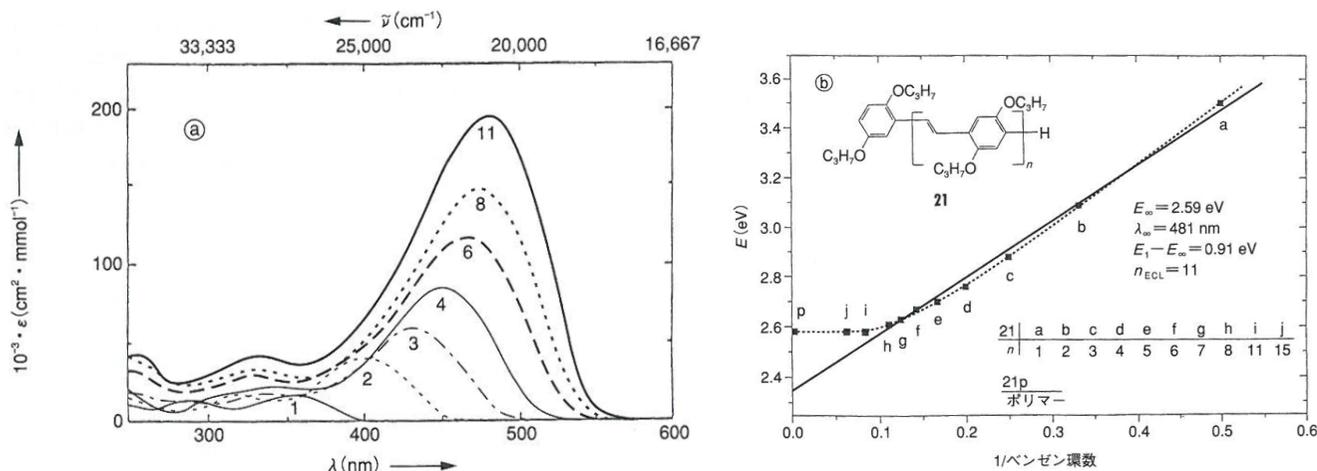
キノイド構造による共役の拡張  
(フェノールフタレインのpH応答)



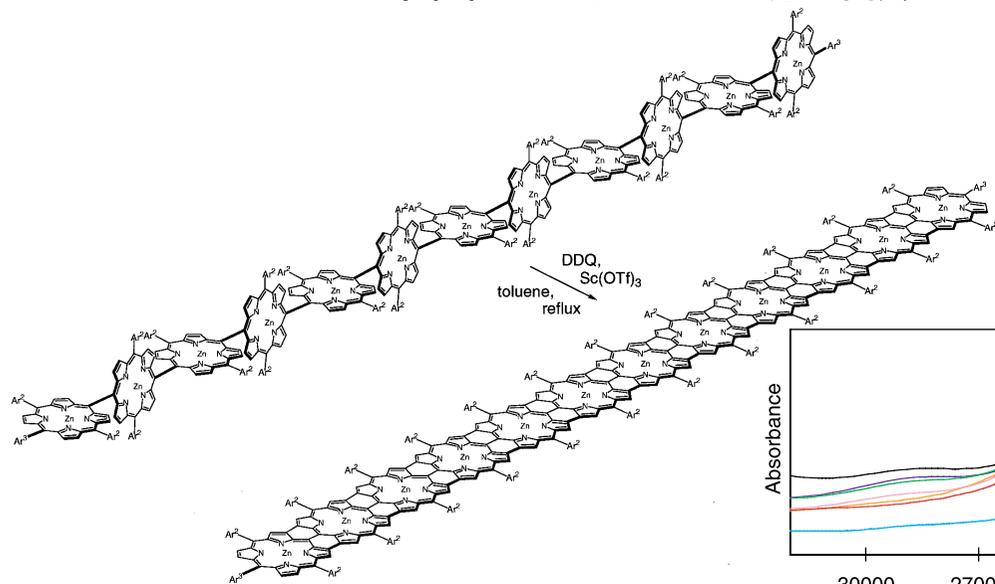
# 共役オリゴマーとポリマー

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

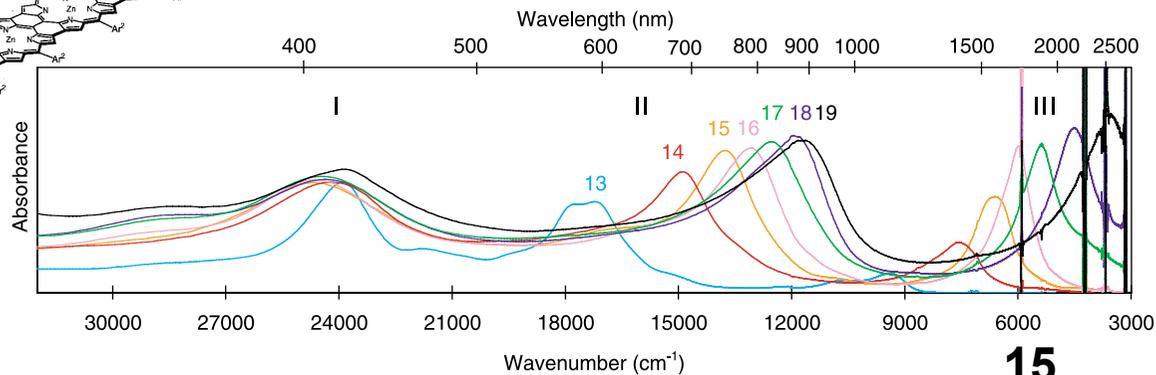
※ただし限界がある  
(有効共役長)



ポルフィリンを平面でつなげると赤外領域までシフト



**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.