

Chap. 3 Ultraviolet spectroscopy

(1) 分光学的手法

Spectroscopic method

Spectrometric

spectrum → spectra

UV

紫外線吸収スペクトル

absorption spectrum

IR

赤外線吸収スペクトル

absorption spectrum

NMR

ラジオ波の吸収と放出

(共鳴 resonance)

MS

質量の異なるイオンの検出

磁場 (←レンズ) でのふるい分け

紫外線・赤外線・ラジオ波: 電磁波

テキスト 図1.3

波長

エネルギー

短

大

長

小

X線

紫外線

可視光線

赤外線

マイクロ波

ラジオ波

(2) 電磁波 Electromagnetic wave

波 $\Rightarrow$ 振動数: ν (cycle/sec, Hz) 波長: λ (cm) 光速: c

$$\lambda = c / \nu$$

$$\nu = c / \lambda$$

粒子 $\Rightarrow$ 1光子のエネルギー (ϵ)

$$\epsilon = h\nu = hc / \lambda$$

h : Plank定数 (6.62×10^{-27} erg·sec)

$\nu \rightarrow$ 大

$\epsilon \rightarrow$ 大

$\lambda \rightarrow$ 小

$\epsilon \rightarrow$ 大

スペクトルに関する電磁波のエネルギー

紫外線 > 赤外線 >> ラジオ波

UV

IR

NMR

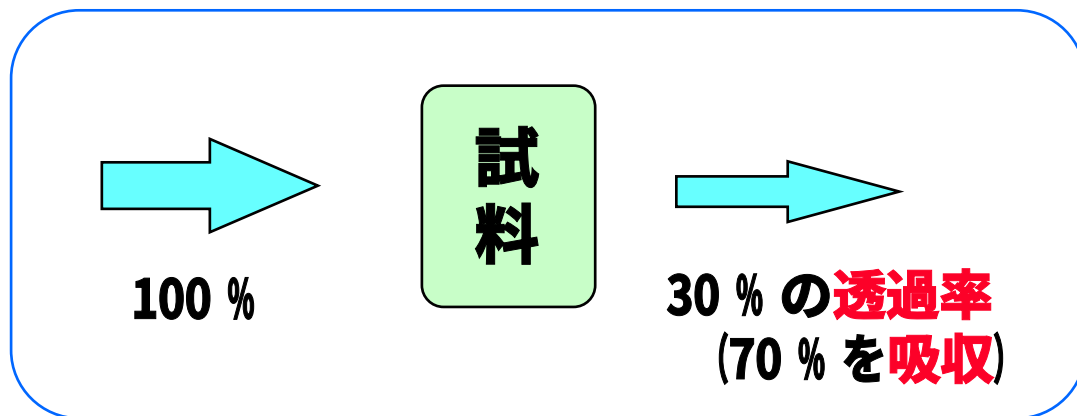
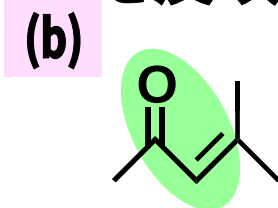
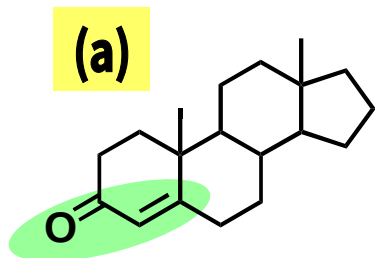
(3) スペクトルの概要

吸収スペクトル
absorption spectrum

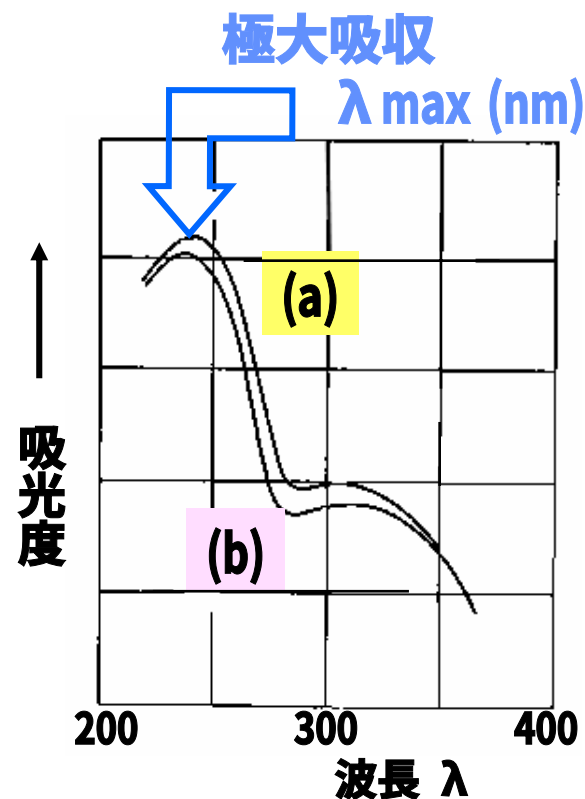
可視光線 380 nm 以上
紫外線 380nm 以下

200nm以下の測定は真空あるいは窒素中で

cholest-4-en-3-one と mesityloxide の
UVスペクトル
単純で、ほぼ同一
共通な特徴 (α, β -unsaturated ketone)
を反映



エネルギー 大



(4) 吸収の理論 ①

UV・可視光の吸収: **電子遷移** → **量子化**されている



電子遷移 **electronic transition**

UVの吸収で基底状態から励起状態に移るように、原子や分子の異なった電子配置にもとづく電子状態が、移り変わること。

量子化 **quantization**

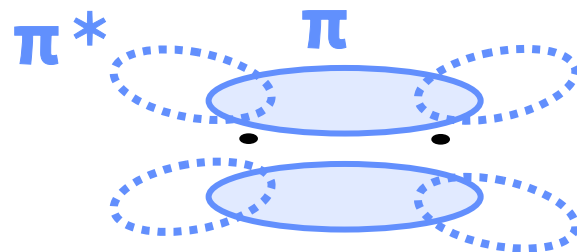
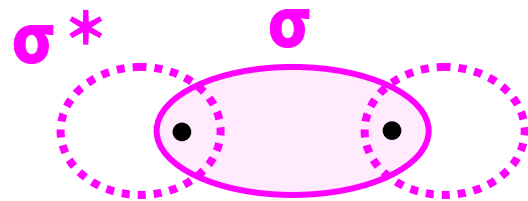
連続的な量を離散的な数値で表すこと。(量子: ある単位量の整数倍の値しか取らない量について、その単位量を量子という。)

(4) 吸収の理論 ②

基底状態 $\xrightarrow{\text{エネルギー}}$ 励起状態

結合軌道
(σ , π , n)

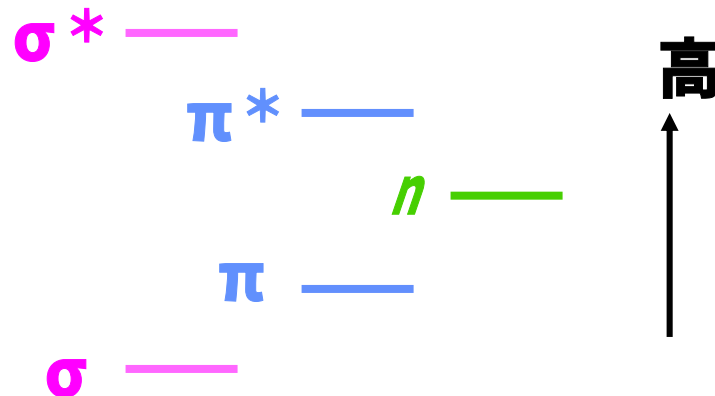
反結合軌道
(σ^* , π^*)
 n^* はない



電子遷移

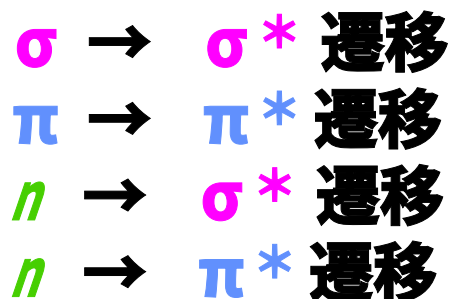
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移
 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移
 $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移
 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移

電子エネルギー順位

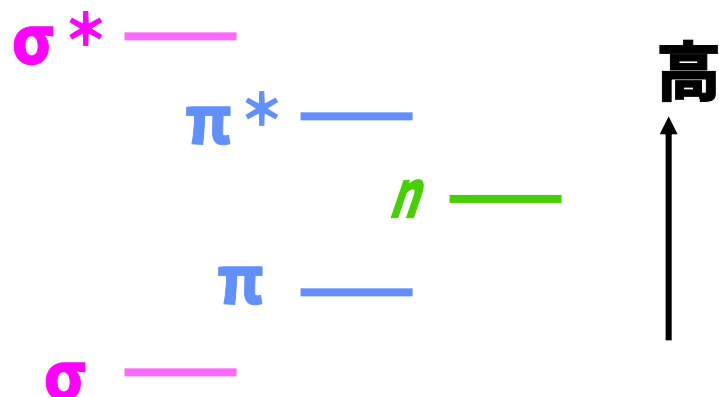


(4) 吸収の理論 ③

電子遷移



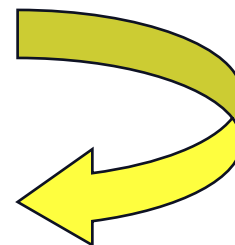
電子エネルギー順位



必要なエネルギー



どこに吸収極大を示すか？

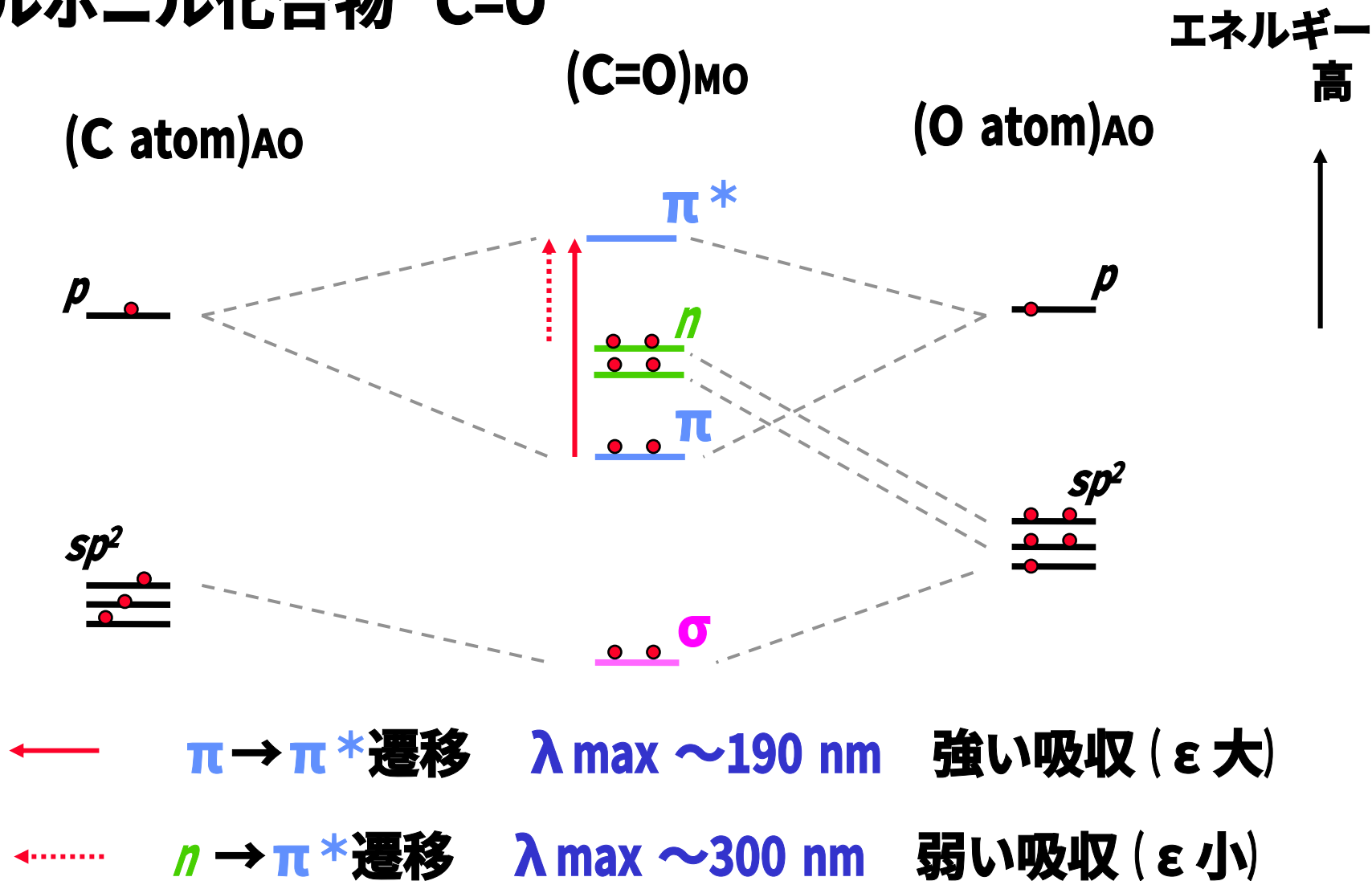


a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$: 飽和炭化水素は通常のUV吸収を示さない
propane $\lambda_{\max}$ 135 nm

b) $n \rightarrow \sigma^*$: ヘテロ原子を含む化合物
methanol $\lambda_{\max}$ 183 nm CH₃Cl $\lambda_{\max}$ 173 nm

(4) 吸収の理論 ④

カルボニル化合物 C=O



(4) 吸収の理論 ⑤

カルボニル化合物 C=O

← $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 $\lambda_{\max} \sim 190 \text{ nm}$ (ϵ 大)

軌道は同一平面



起こりやすい (K吸収帯)

[ベンゼンの誘導体 (B吸収帯)]

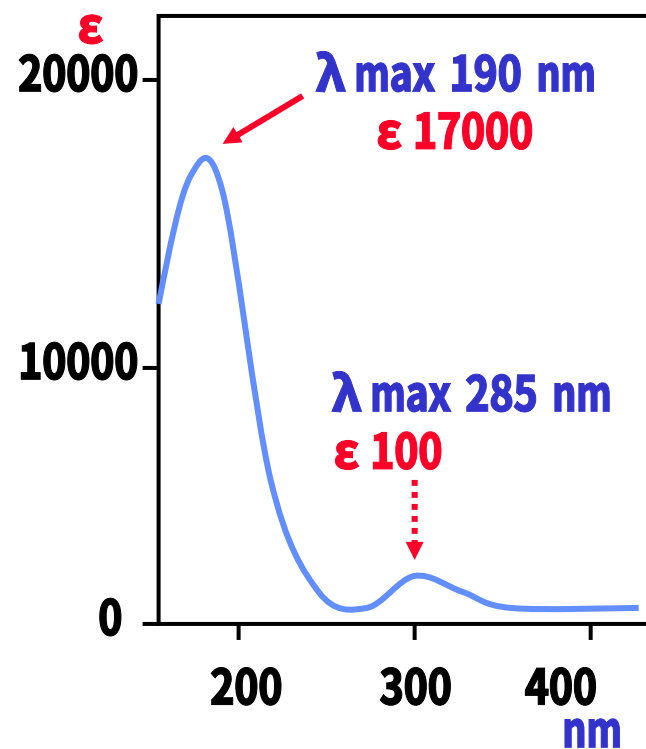
←... $n \rightarrow \pi^*$ 遷移 $\lambda_{\max} \sim 300 \text{ nm}$ (ϵ 小)

軌道は直交



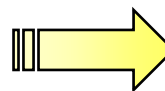
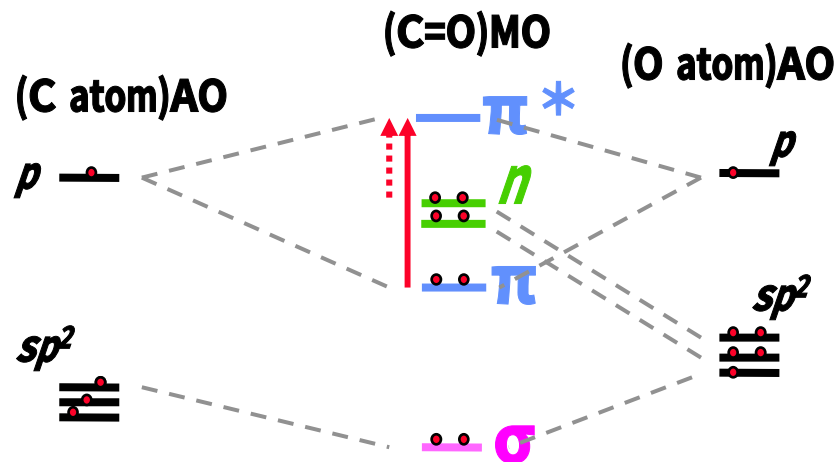
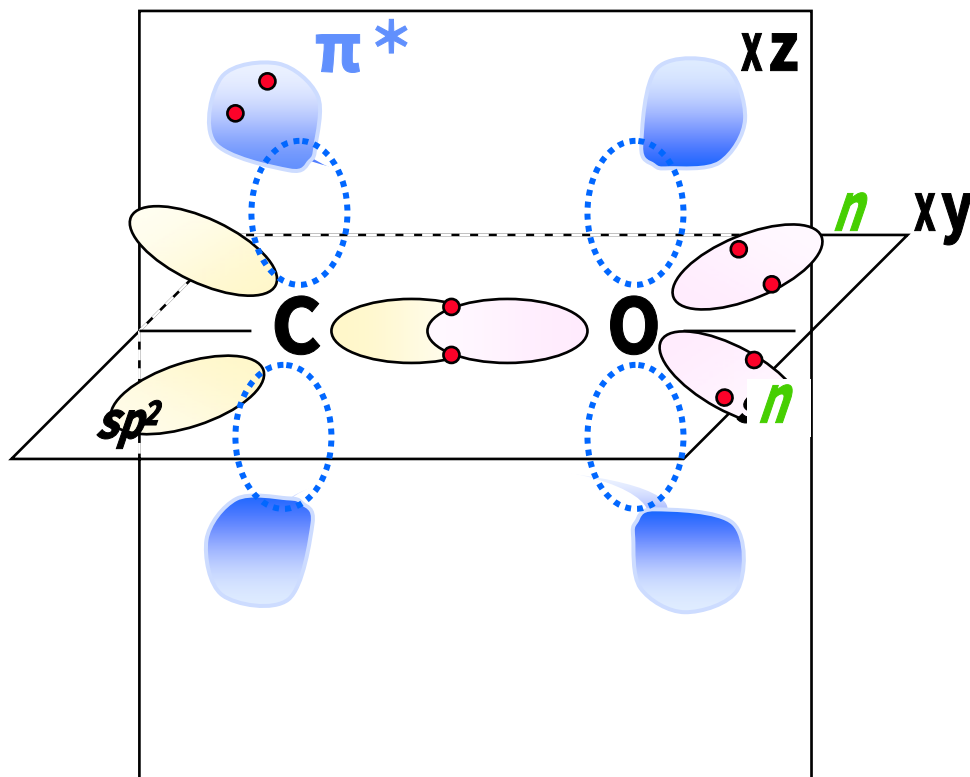
起こりにくい

対称禁制 symmetry forbidden



(4) 吸収の理論 ⑥

禁制 forbidden



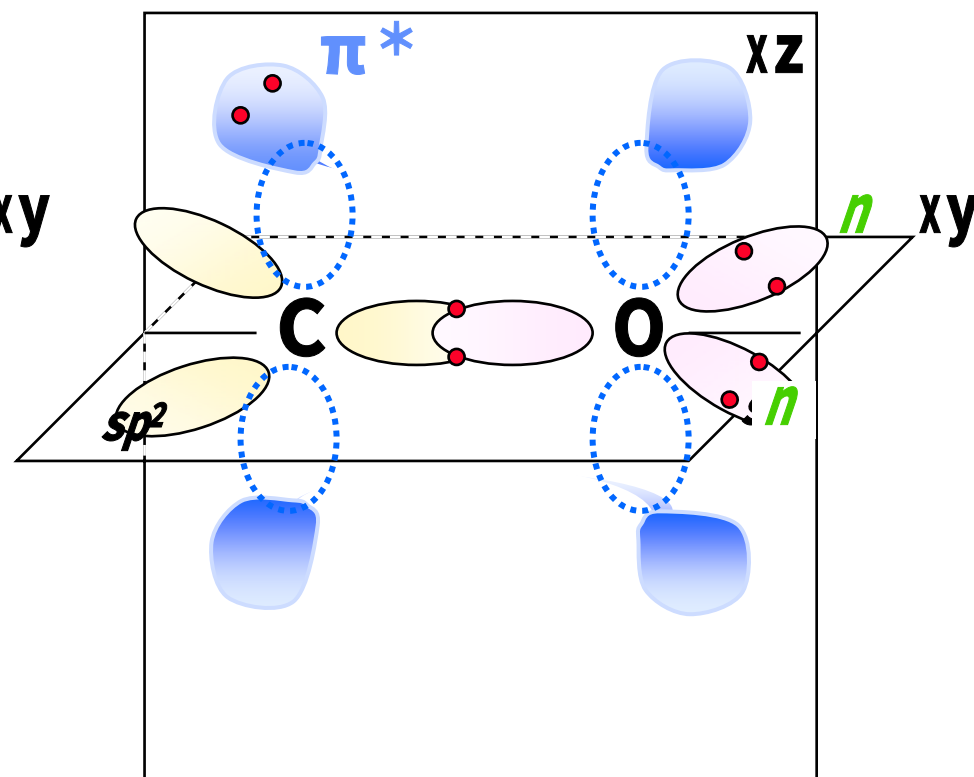
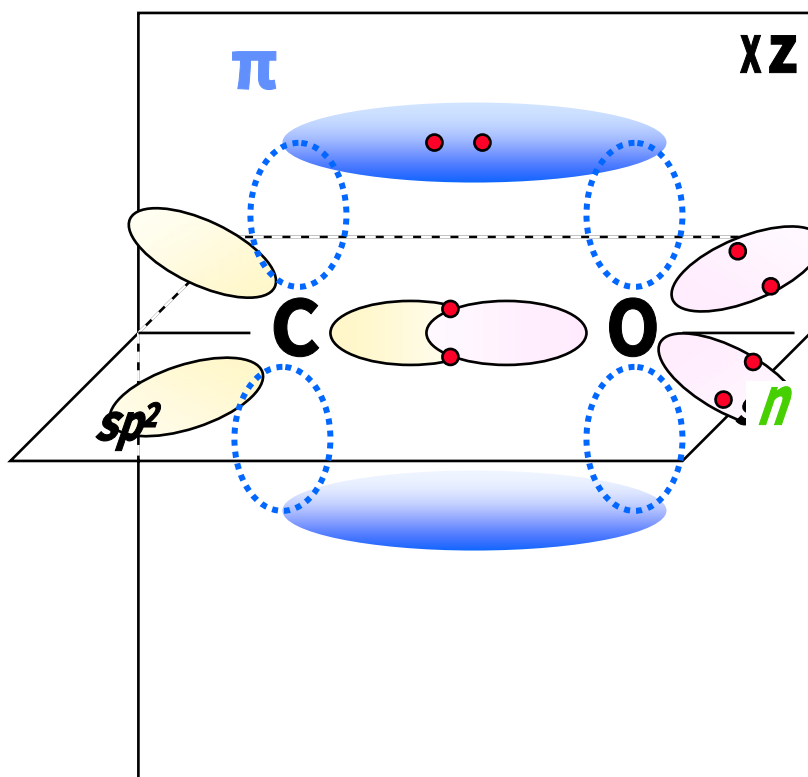
軌道の対称性において
 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移 は
好ましくない

(4) 吸収の理論 ⑥

禁制 forbidden

軌道の対称性において

$n \rightarrow \pi^*$ 遷移 は好ましくない



(5) モル吸光係数 ϵ

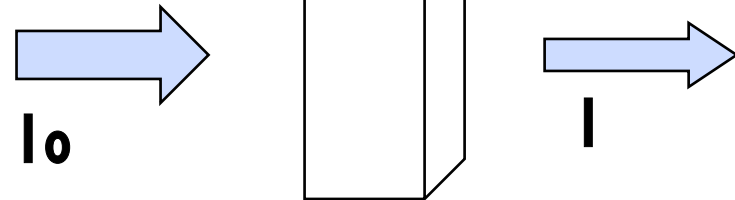
Molar extinction coefficient

電子遷移の起こる確率 $\longrightarrow$ どのくらい吸収するか？

遷移しやすいもの $\longrightarrow$ ϵ 大

透過率 $T = I / I_0$

吸光度 $A = \log I_0 / I$



$$\epsilon = A / c b$$

c : モル濃度

b : セルの長さ (cm)

(6) 孤立発色団 isolated chromophore

テキスト 表 2.1

$\lambda_{\max} > 200 \text{ nm}$ かつ $\epsilon > 1000$ である官能基は、まれ

2つ以上の官能基を持つ： 隣接しない場合

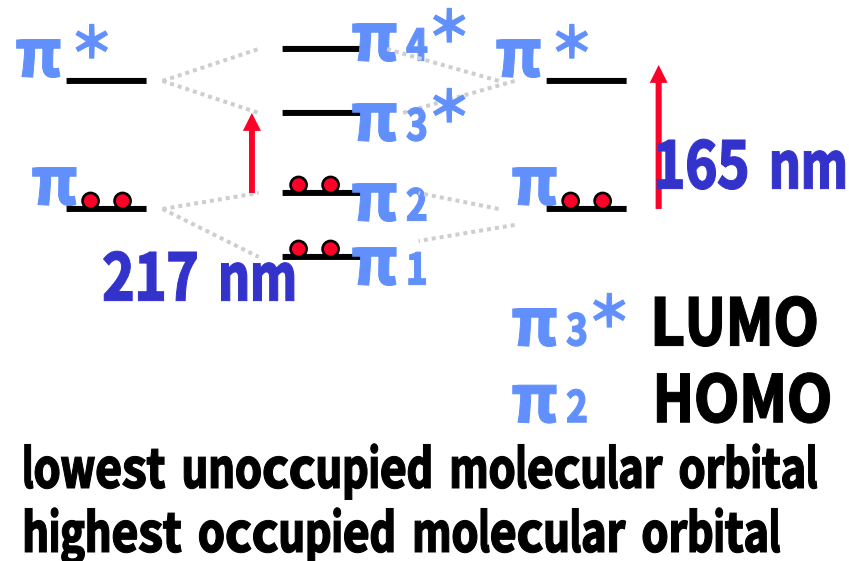
→ お互いに影響しない → 単純な重ね合わせ

(7) 共役系 ①

ethylene $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15000$

butadiene $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$
 $\epsilon = 21000$

2つの二重結合は、
共役 conjugate している



(7) 共役系 ②

テキスト 付録 1

$\lambda_{\max}$ に関する経験則 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)

A) 共役ジエン conjugated diene compounds

基本値 214 nm

他の二重結合の共役 + 30

S-cis (cisoid) + 39

exocyclic + 5

置換基 R + 5

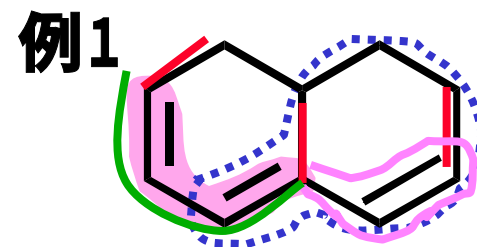
Cl + 5

OH, OR + 6

OAc 0

SR + 30

NR₂ + 60



214

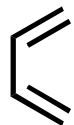
+ 30

+ 39

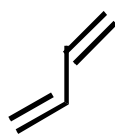
+ 5

+ 5x3

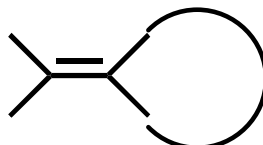
合計 303 nm



S-cis
(*S* = single bond)



S-trans

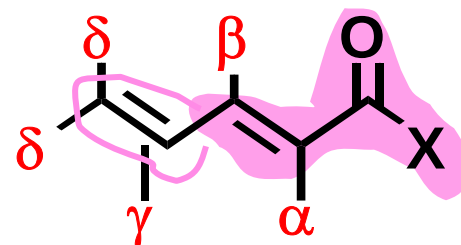


exocyclic
double bond

(7) 共役系 ③

$\lambda_{\max}$ に関する経験則 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)

B) α, β -不飽和カルボニル化合物 α, β -unsaturated carbonyl compounds



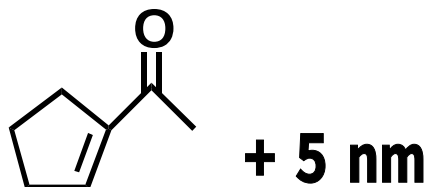
基本値	X=R	215 nm
	5員環	202
	X=H	210
	X=OH, OR	195

他の二重結合の共役 + 30

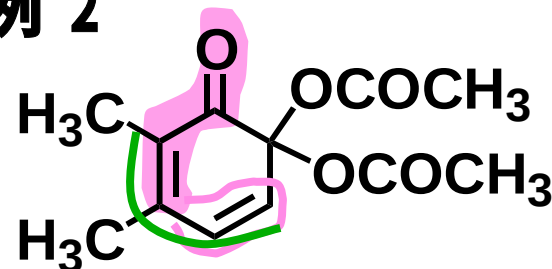
S-cis (cisoid) + 39

exocyclic + 5

置換基	R	α	+ 10
		β	+ 12
		γ, δ	+ 18



例 2



215

+ 30

+ 39

+10+12+18 (α, β, δ)

合計 325 nm

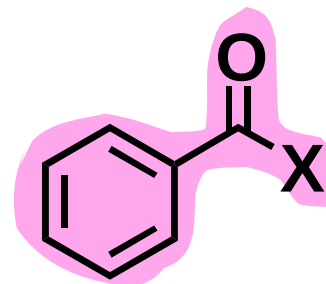
(7) 共役系 ④

$\lambda_{\max}$ に関する経験則 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)

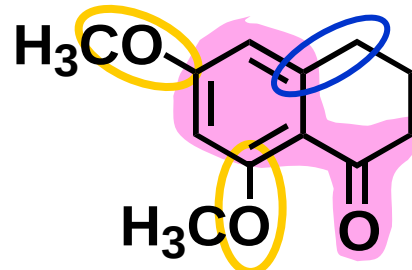
C) 置換ベンゼン誘導体

基本値	X=H	250 nm
	X=R	246
	X=OH, OR	230

置換基	R	<i>o, m</i>	+ 3
		<i>p</i>	+10
	Cl	<i>o, m</i>	+ 0
		<i>p</i>	+10
	OH, OR	<i>o, m</i>	+ 7
		<i>p</i>	+25



例 3



$$\begin{array}{r}
 246 \\
 + 3 \\
 + 7 + 25
 \end{array}$$

合計 281 nm