

6. 紫外分光分析法 (ultraviolet spectrometry)

[1] 吸収スペクトル

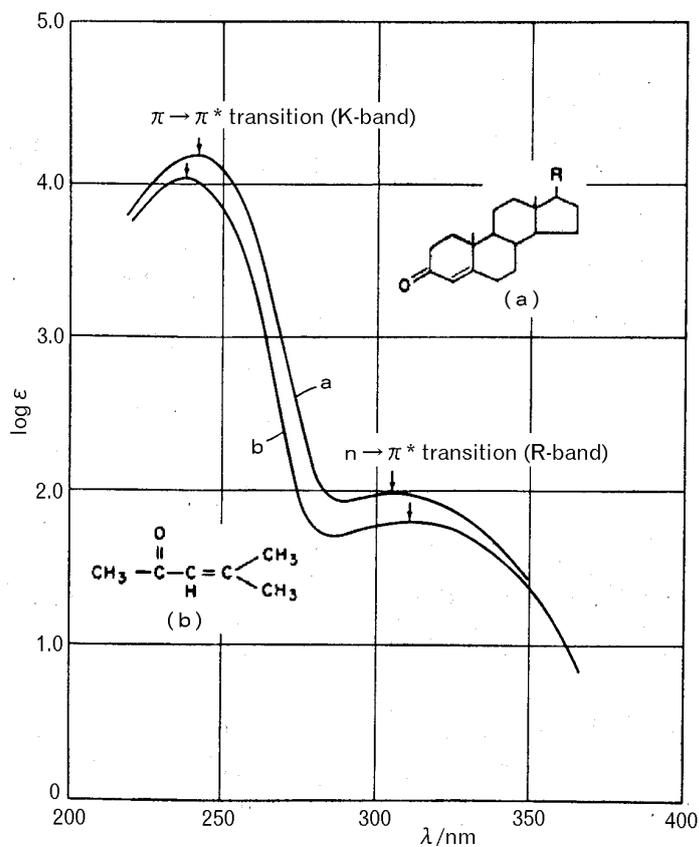


図1. 共役二重結合をもつ化合物の紫外 (UV) スペクトル

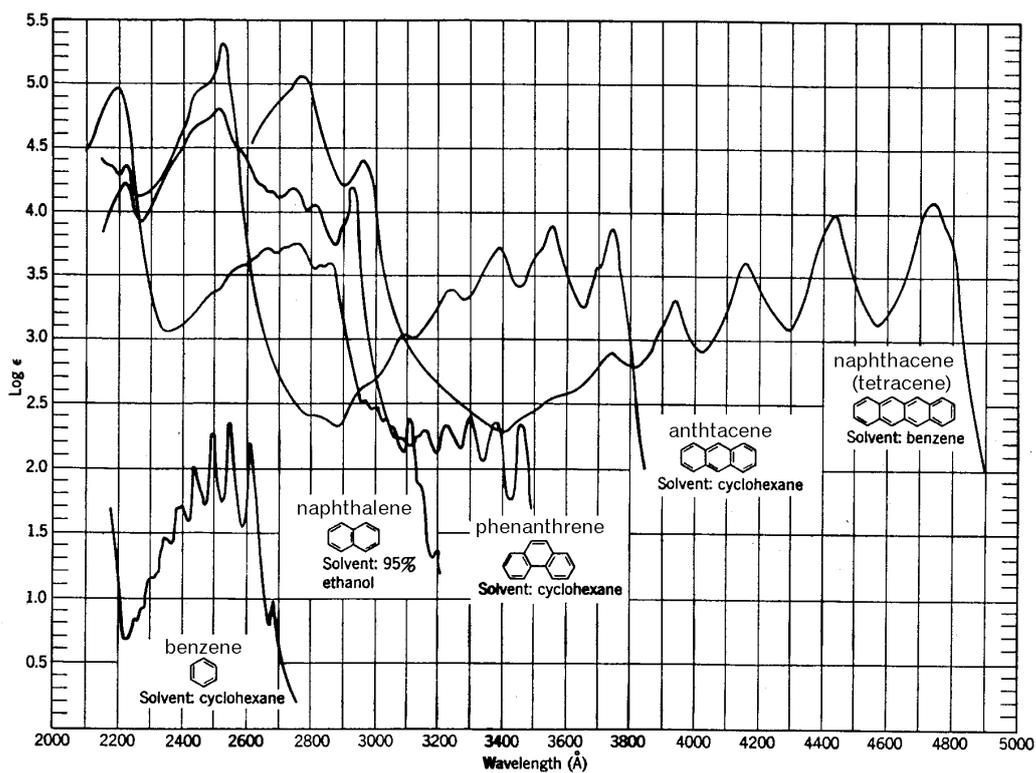


図2. 多環芳香族のUVスペクトル

[2] R-band

radicalartig

 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移 (transition)

カルボニル基, ニトロ基

 $\epsilon_{\max} < 100$

表1. カルボニル基をもつ化合物のUV吸収

化合物	$n \rightarrow \pi^*$ 遷移 (R-band)		溶媒
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
acetone	279	13	isooctane
methyl ethyl ketone	279	16	isooctane
diisobutyl ketone	288	24	isooctane
hexamethylacetone	295	20	alcohol
cyclopentanone	299	20	hexane
cyclohexanone	285	14	hexane
acetaldehyde	290	17	isooctane
propionaldehyde	292	21	isooctane
isobutyraldehyde	290	16	hexane
acetic acid	204	41	ethanol
ethyl acetate	207	69	petroleum ether
acetyl chloride	235	53	hexane
acetic anhydride	225	47	isooctane

表2. ニトロ基をもつ化合物のUV吸収

化合物	$n \rightarrow \pi^*$ 遷移 (R-band)		溶媒
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
nitromethane	275	15	heptane
2-methyl-2-nitropropane	280.5	23	heptane

[3] K-band

konjugierte

 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 $\pi - \pi$ conjugated structure, styrene, benzaldehyde $\epsilon_{\max} \sim 10000$

表3. 共役オレフィン化合物のUV吸収

化合物	$\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 (K-band)		溶媒
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
1,3-butadiene	217	21,000	hexane
2,3-dimethyl-1,3-butadiene	226	21,400	cyclohexane
1,3,5-hexatriene	253	~50,000	isooctane
	263	52,500	
	274	~50,000	
1,3-cyclohexadiene	256	8,000	hexane
1,3-cyclopentadiene	239	3,400	hexane

表4. ケトンとアルデヒドのUV吸収

化合物	$n \rightarrow \pi^*$ 遷移 (R-band)		$\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 (K-band)		溶媒
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
methyl vinyl ketone	320	21	212.5	7,100	ethanol
methyl isopropenyl ketone	315	25	218	8,000	ethanol
acrolein	315	26	210	11,500	water
crotonaldehyde	322	28	220	15,000	ethanol

[4] B-band

benzenoid

broad, multiple peaks, fine structure

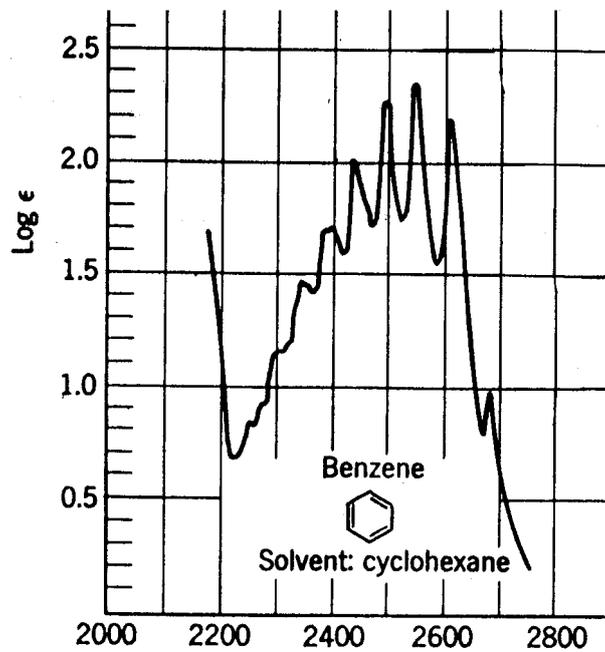
 $\epsilon_{\max} \quad 10^2 \sim 10^3$ 

図3. ベンゼンのUVスペクトル

表5. ベンゼンとその置換体のB-バンド吸収

化合物	B-band		溶媒
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	
benzene	256	200	hexane
chlorobenzene	265	240	ethanol
thiophenol	269	700	hexane
anisole	269	1,480	2% methanol
phenol	270	1,450	water
phenolate anion	287	2,600	water(alkali)
o-catechol	276	2,300	water(pH 3)
o-catecholate anion	292	3,500	water(pH 11)
aniline	280	1,430	water
anilinium cation	254	160	water(acid)
diphenyl ether	272 278	2,000 1,800	cyclohexane

[5] E - b a n d

ethylenic

$$\lambda_{\max} < 210 \text{ nm}, \quad \epsilon_{\max} \sim 10000$$

表6. ベンゼンとその置換体のE - b a n d吸収

化合物	E ₁ - b a n d		E ₂ - b a n d	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}
benzene	184	60,000	204	7,900
toluene			208	2,460
phenol			210	6,200

[6] 装置

試料側セル, 対照側セル

$$A = \log \frac{I_R}{I_S}$$

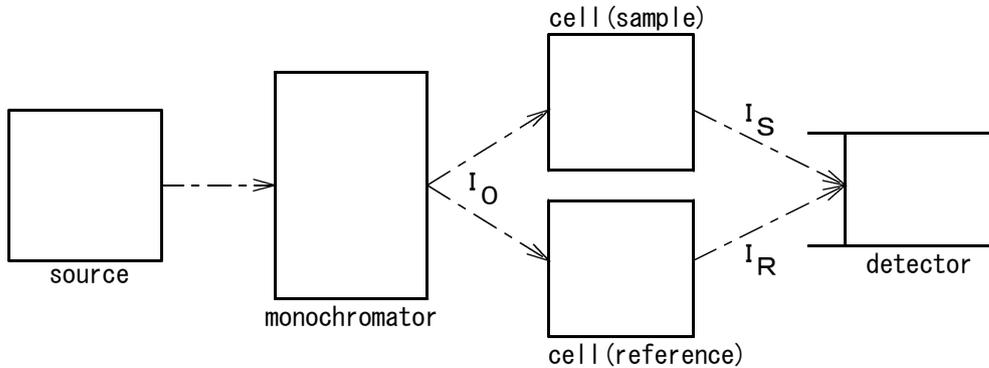


図4. 紫外分光光度計の主要部分

[問1] 試料(sample)側セルでは, 測定物質と溶媒の両方によって吸収されるから,

$$\log \frac{I_0}{I_S} = \epsilon c l + \epsilon_S c_S l \quad (A)$$

である。 ϵ は測定物質のモル吸光係数, c は測定物質の濃度, l はセルの光路長, ϵ_S は溶媒(solvent)のモル吸光係数, c_S は溶媒の濃度(99.9%は溶媒)である。

一方, 対照(reference)側セルでの光の吸収は,

$$\log \frac{I_0}{I_R} = \epsilon_S c_S l \quad (B)$$

である。

上式の関係から, 式(C)を導け [ヒント: (A)式から(B)式を引き算する]。

$$\log \frac{I_R}{I_S} = \epsilon c l \quad (C)$$

結果として, 試料側と対照側の2つのセルを使用すると, 溶媒による光の吸収を無視することができる。したがって, 比色分析法での Lambert-Beer の式との相似形から, (C)式の左辺を吸光度 A とする。

[7] 溶媒

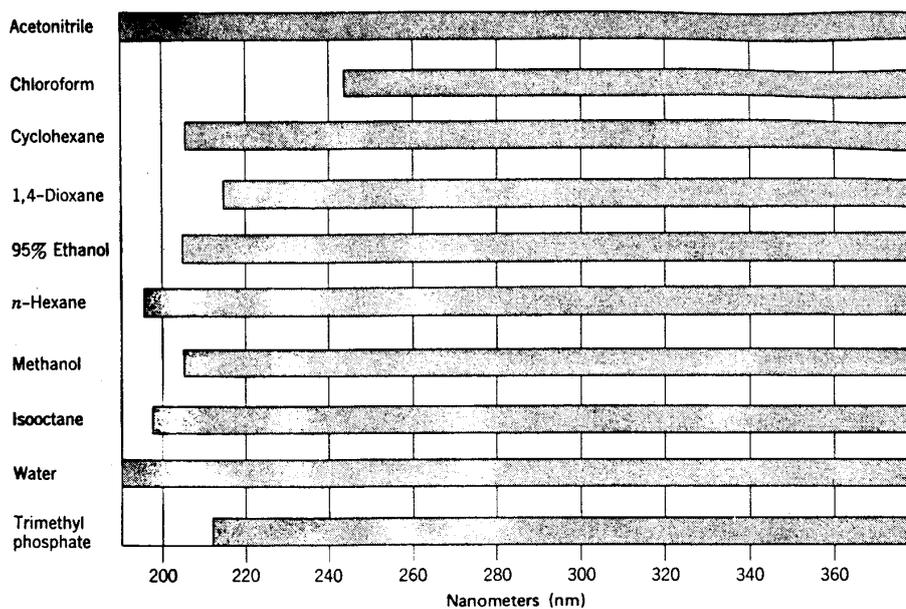


図5. 溶媒の透明領域

[8] スペクトル

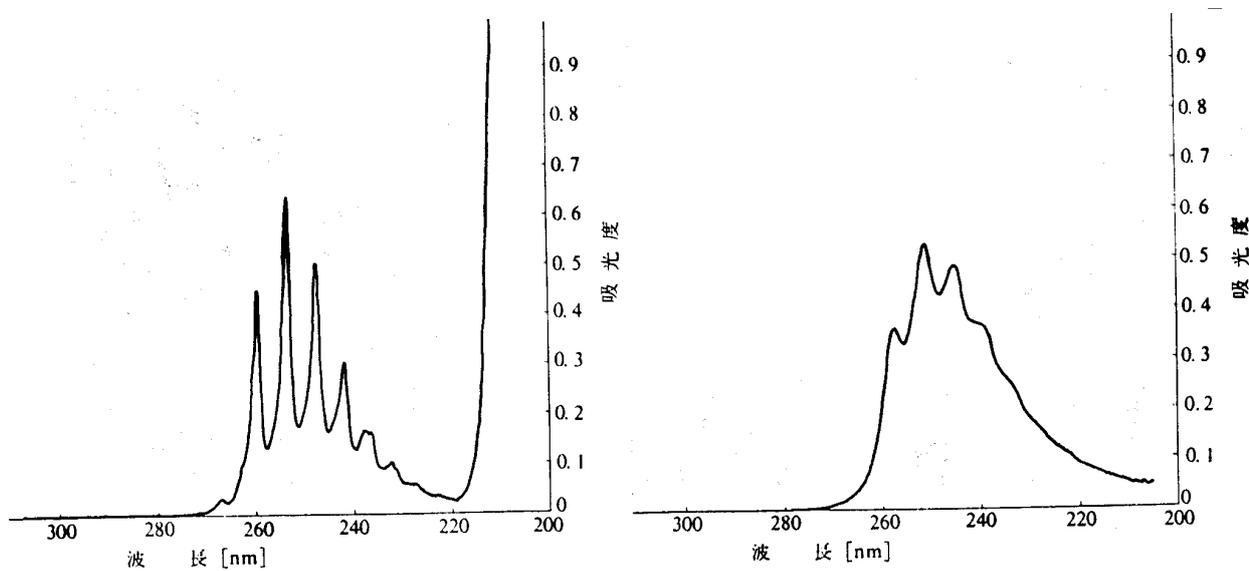


図6. 紫外吸収スペクトル

左：ベンゼン (濃度 $2.92 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

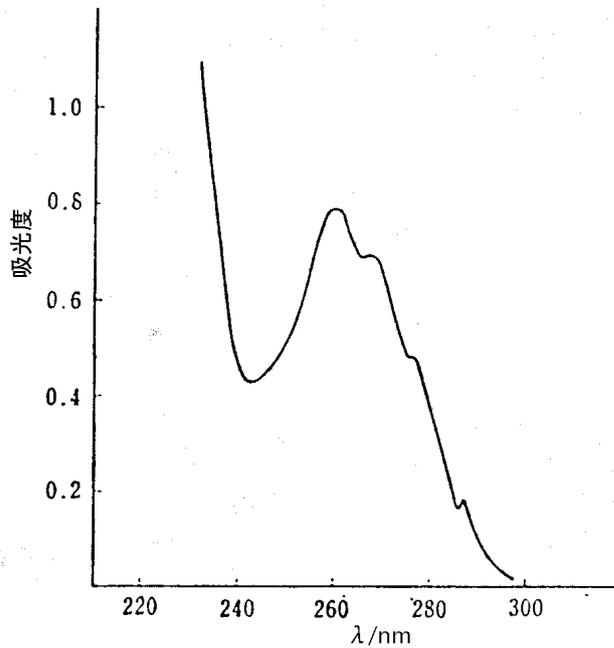
右：ピリジン (濃度 $1.98 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

[問2] ベンゼンとピリジンの最大モル吸収係数を求めよ。

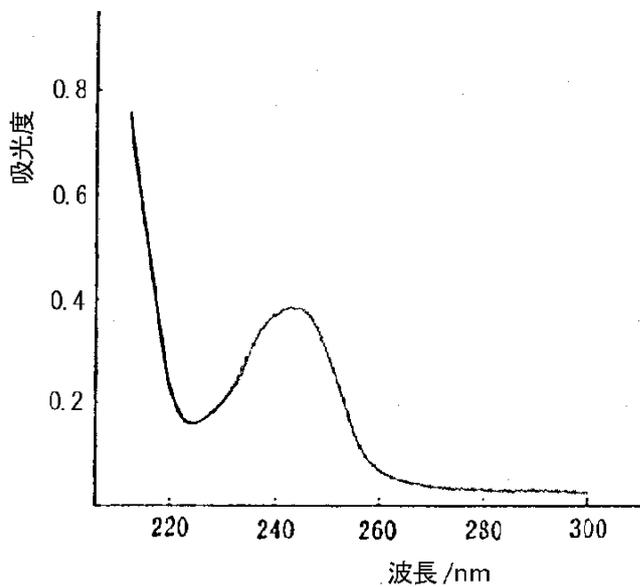
[問3] 化合物 ($C_8H_8O_2$) 5.1 mg を 10 mL の *n*-ヘキサンに溶かし, 1 cm のセルで測定した。

(a) モル吸光係数 ϵ を求めよ。

(b) この化合物の構造を推定せよ。[ヒント: 極性物質 \rightarrow 極性溶媒, 無極性物質 \rightarrow 無極性溶媒]



[問4] 化合物 (C_5H_8O) 12.5 mg を 10 mL のアセトニトリル (CH_3CN) に溶かし, 1 cm のセルで測定した。このスペクトルから, 可能性のあるいくつかの化合物が推定できる。推定された化合物のうちの1つを選んで, その化学構造式を示せ。



[9] 参考図書

- (1) D. J. P a s t o, C. R. J o h n s o n (平田 義正 他) 「有機化合物の構造決定法」
東京化学同人, 1980, p 77
- (2) 田中 誠之, 飯田 芳男 「機器分析」裳華房, 1979, p 56
- (3) J. W. ロビンソン (氏平 祐輔) 「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p 177
- (4) 武内 次夫編 「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p 395

