

# 有機化合物の化学構造と吸収スペクトル

事項	吸収スペクトルの挙動
多重結合	多重結合は共役して深色移動し、濃色効果を示す。
置換基	$\pi$ や $n$ 電子を有するベンゼン環の置換基は強く深色移動し、濃色効果を示す。
極性溶媒	極性溶媒は、 $\pi \rightarrow \pi^*$ では深色移動、 $n \rightarrow \pi^*$ では浅色移動を示す。
立体障害	立体障害があると、 $\epsilon_{\max}$ が低下する。
分子内結合	分子内結合があると、深色移動する。

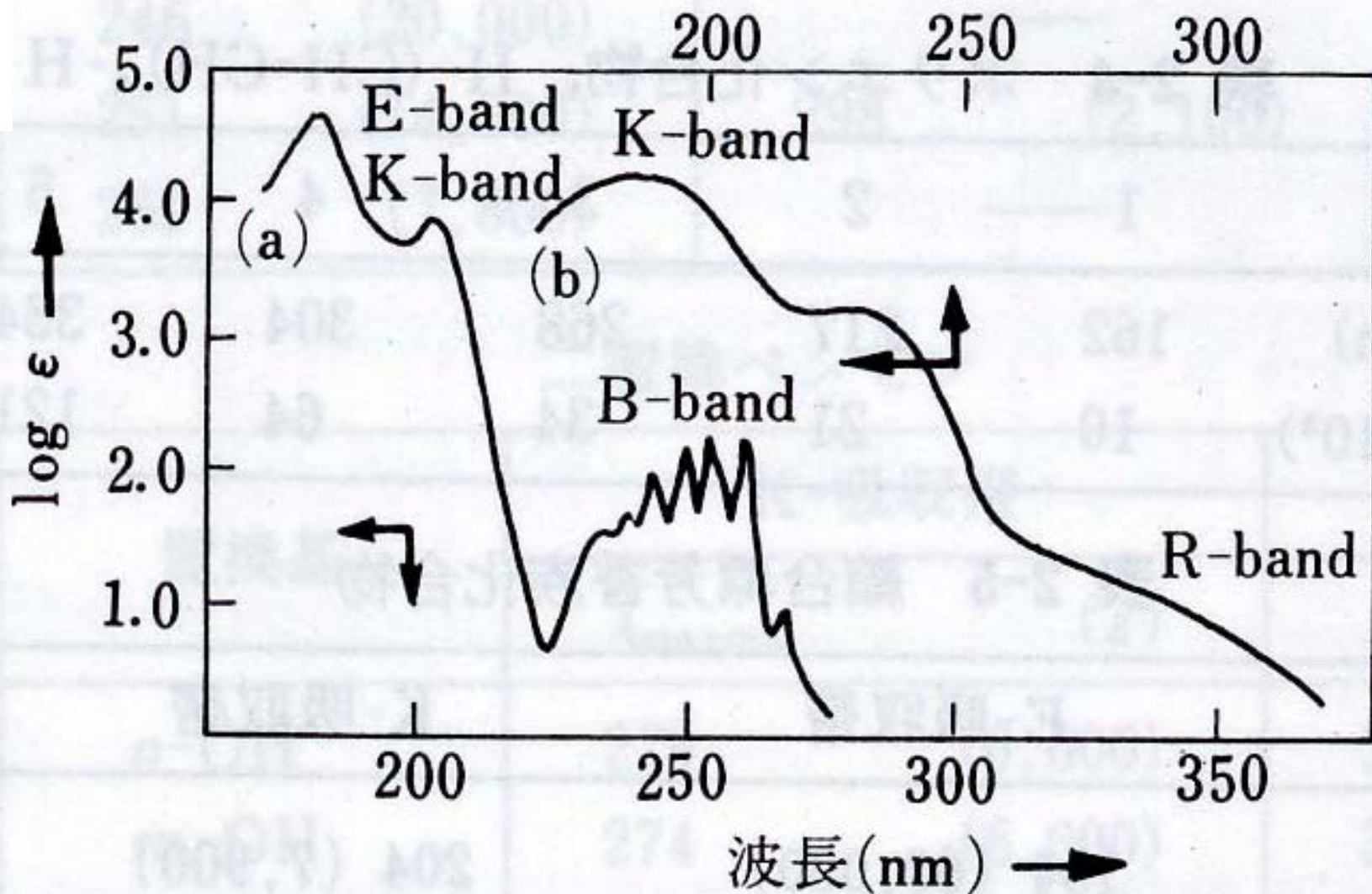
# 有機化合物による紫外・可視光の吸収

## 吸収帯の区分

遷移の種類	吸収帯の区分	特長	$\epsilon_{\max}$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	遠紫外部	遠紫外用装置で測定される。	
$n \rightarrow \sigma^*$	エンド吸収	紫外部短波長端から遠紫外部への大きな吸収。	
$\pi \rightarrow \pi^*$	E <sub>1</sub> -吸収帯	エチレン性吸収帯で芳香環に起因。	> 2000
	K (E <sub>2</sub> )-吸収帯	共役性吸収帯でポリエン, エノン(-C=C-CO-)などに起因。	> 10,000
	B-吸収帯	ベンゼノイド吸収帯で芳香族, ヘテロ芳香族に起因。微細構造を示すものがある。	> 100
$n \rightarrow \pi^*$	R-吸収帯	ラジカル性吸収帯でCO, NO <sub>2</sub> などn電子をもつ発色基に起因。	< 100

濃色

波長(nm) →



浅色

深色



# 主な化合物の吸収

# 主な化合物の吸収

化合物	例	吸収 $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon$ )	遷移
アルケン ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ )	エチレン	165 (15,000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
アルキン ( $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ )	2-オクチン	195 (21,000)	$\pi \rightarrow \pi^*$
ケトン ( $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ )	アセトン	189 (900)	$n \rightarrow \sigma^*$
		279 (15)	$n \rightarrow \pi^*$
アルデヒド ( $\text{R}-\text{CHO}$ )	アセトアルデヒド	290 (17)	$n \rightarrow \pi^*$
カルボン酸 ( $\text{R}-\text{COOH}$ )	酢酸	208 (32)	$n \rightarrow \pi^*$
酸アミド ( $\text{R}-\text{CONH}_2$ )	アセトアミド	220 (63)	$n \rightarrow \pi^*$
エステル ( $\text{R}-\text{COOR}'$ )	酢酸エチル	211 (58)	$n \rightarrow \pi^*$
ニトロ化物 ( $\text{R}-\text{NO}_2$ )	ニトロメタン	278 (20)	$n \rightarrow \pi^*$
ニトロソ化物 ( $\text{R}-\text{NO}$ )	ニトロソブタン	300 (100)	$n \rightarrow \pi^*$
アゾ化合物 ( $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ )	アゾメタン	338 (4)	$n \rightarrow \pi^*$
アゾメチン ( $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ )	アセトキシム	190 (5,000)	$n \rightarrow \pi^*$
硝酸エステル ( $\text{R}-\text{ONO}_2$ )	硝酸エチル	270 (12)	$n \rightarrow \pi^*$
亜硝酸エステル ( $\text{R}-\text{ONO}$ )	亜硝酸アミル	219 (1,120)	$\pi \rightarrow \pi^*$

# ポリエン化合物 H-(CH=CH)<sub>n</sub>-Hの吸収

$n$	1	2	3	4	5	6
$\lambda_{\max}$ (nm)	162	217	268	304	334	364
$\epsilon_{\max}$ ( $\times 10^3$ )	10	21	34	64	121	138

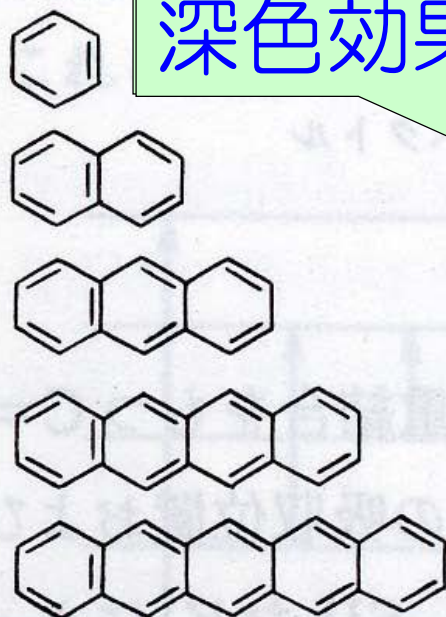
多重結合

## 縮合環芳香化合物

E-吸収帯

K-吸収帯

B-吸収帯



深色効果

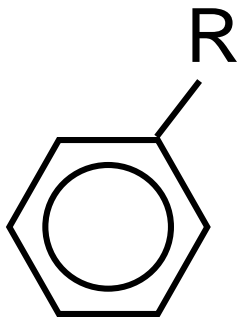
184 (60,000)
221 (133,000)
256 (180,000)

204 (7,900)
286 (9,300)
375 (9,000)
480 (11,000)
580 (13,000)

濃色効果



ベンゼン環の置換基



置換基	K-吸収帯		B-吸収帯		溶 媒
	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	( $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	( $\epsilon$ )	
-H	204	(7,900)	256	(200)	エタノール
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	(7,500)	254	(200)	強酸性水溶液
-CH <sub>3</sub>	207	(7,000)	261	(200)	エタノール
-I	207	(7,000)	257	(700)	エタノール
-Br	210	(7,900)	261	(200)	
-Cl	210	(7,400)	264	(200)	
-OH	211	(6,200)	270	(1,500)	水
-OCH <sub>3</sub>	217	(6,400)	269	(1,500)	水
-COO <sup>⊖</sup>	224	(8,700)	268	(560)	水
-CN	224	(13,000)	271	(1,000)	水
-COOH	230	(10,000)	270	(800)	
-NH <sub>2</sub>	230	(8,600)	280	(1,400)	
-O <sup>⊖</sup>	235	(9,400)	287	(2,100)	強アルカリ性水溶液
-SH	236	(10,000)	269	(700)	ヘキサン
-C≡CH	236	(12,500)	278	(700)	ヘキサン
-COCH <sub>3</sub>	240	(13,000)	278	(1,100)	エタノール
-CH=CH <sub>2</sub>	244	(12,000)	282	(500)	エタノール
-CHO	244	(15,000)	280	(1,500)	エタノール
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	246	(20,000)	—	—	エタノール
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	251	(14,000)	298	(2,100)	エタノール
-NO <sub>2</sub>	269	(7,800)	—	—	ヘキサン

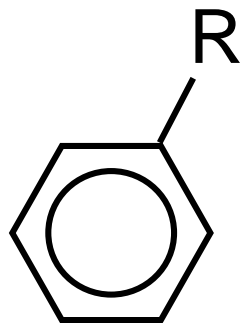
深色効果

濃色効果

# ベンゼン環の置換基

## 二置換ベンゼン

置換基	置換基	K-吸収帯		B-吸収帯	
		$\lambda_{\max}/\text{nm}$	( $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	( $\epsilon$ )
-NO <sub>2</sub>	<i>o</i> -OH	279	(6,600)	351	(3,200)
	<i>m</i> -OH	274	(6,000)	333	(2,000)
	<i>p</i> -OH	318	(10,000)	—	—
-NO <sub>2</sub>	<i>o</i> -NH <sub>2</sub>	283	(5,400)	412	(4,500)
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub>	280	(4,800)	358	(1,500)
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	381	(13,500)	—	—



深色効果 濃色効果

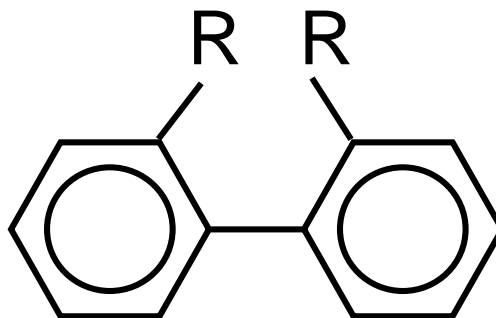
# 立体障害

## ジフェニルとアセトフェノン

化合物	K-吸収帯		化合物	B-吸収帯	
	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$		$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
ジフェニル	248	$17.0 \times 10^3$	アセトフェノン	237	$12.1 \times 10^3$
2-メチル-	237	10.3	2-メチル-	237	10.7
2,2'-ジメチル-	228	6.0	2,6-ジメチル-	~235	2.0

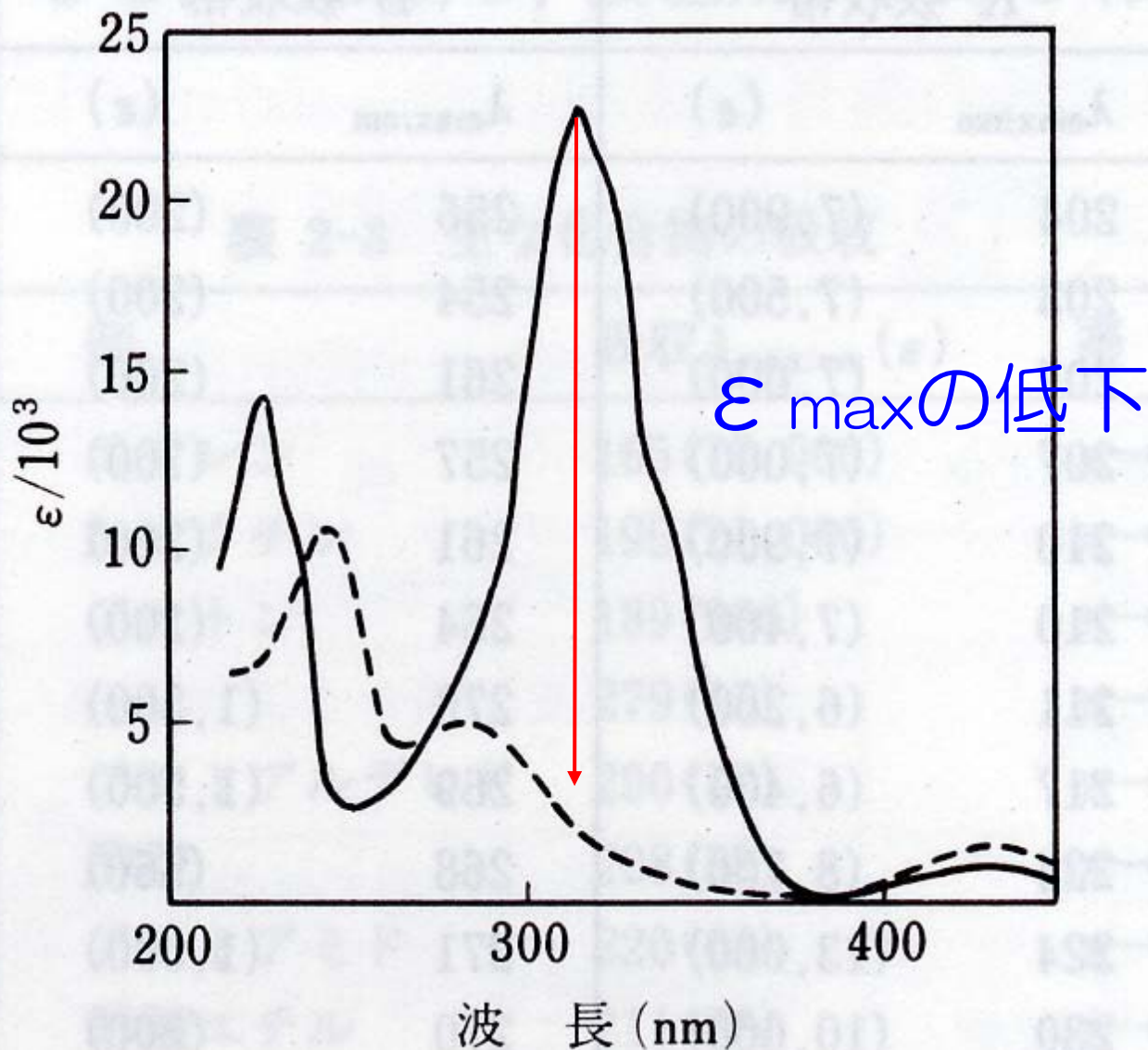
$\epsilon_{\max}$ の低下

$\epsilon_{\max}$ の低下





# 立体障害



シス-およびトランス-アゾベンゼンの吸収スペクトル(破線：シス体，実線：トランス体)

# 極性溶媒

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH-CO-CH<sub>3</sub>の吸収帯の溶媒効果

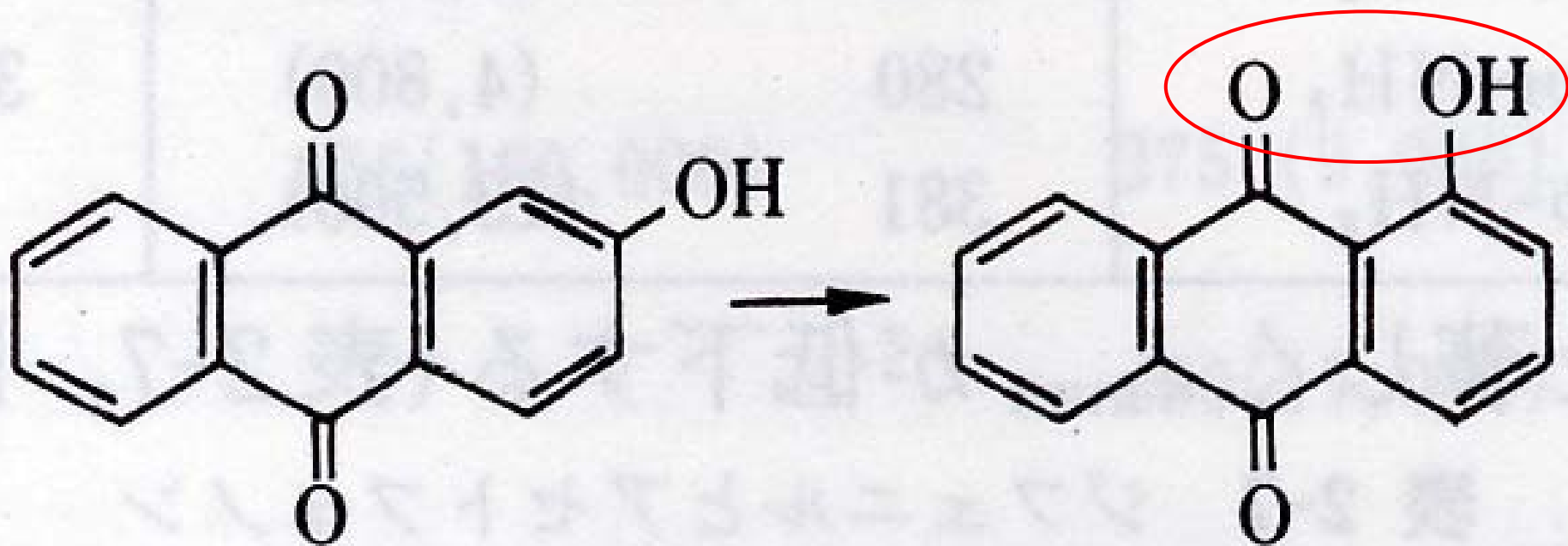
溶 剤	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
イソオクタン	231 nm	321 nm
クロロホルム	238	314
水	243	—

深色効果

浅色効果



# 分子内結合



$\lambda_{\max}$  378 nm

423 nm

深色効果