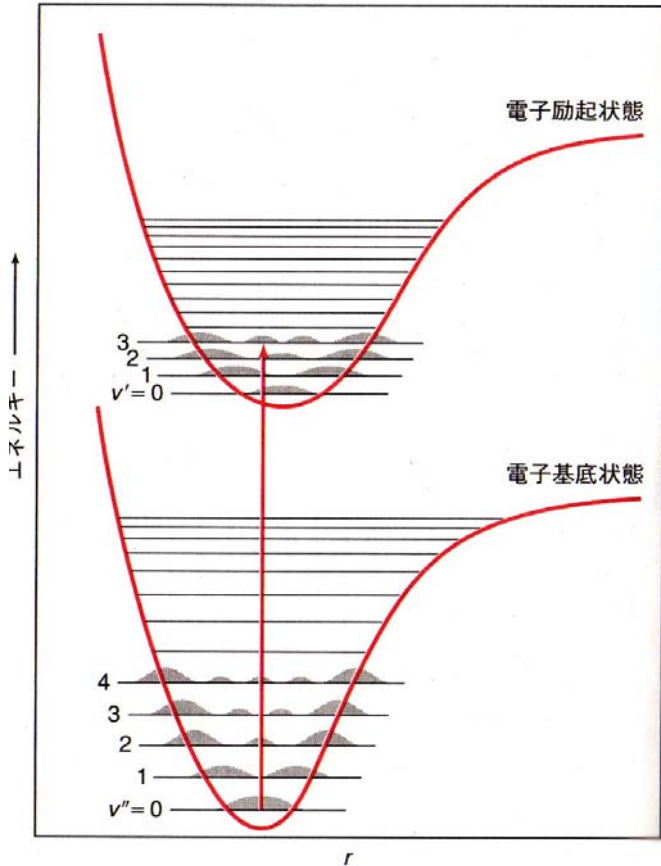


# 3. 分子の量子論 - 量子化学 -

## 3.4. 分光学概論Ⅱ

2007年6月22日

# 電子分光法



## 電子遷移の特徴

1. 振動遷移の選択律  $\Delta v = \pm 1$  は成り立たない
2. Franck-Condon原理が成り立つ  
原子核は電子遷移の間、位置を変えない

## 有機分子の電子スペクトル

飽和有機分子  $\Rightarrow \sigma \rightarrow \sigma^*$  型

不飽和、芳香族  $\Rightarrow \pi, \pi \rightarrow \pi^*, \sigma \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$

対称禁制のため弱い

電子スペクトルも発色団で特徴付けられる

発色団	$\lambda_{max}/nm$
<chem>C=C</chem>	190
<chem>C=C-C=C</chem>	210
<chem>c1ccccc1</chem>	190 260
<chem>C=O</chem>	190 280
<chem>-C#N</chem>	160
<chem>-COOH</chem>	200
<chem>-N=N-</chem>	350
<chem>-NO2</chem>	270

## 電荷移動錯体

R. Mullikenによる電荷移動

錯体のスペクトルの機構

電子受容体(acceptor)



電子供与体  
(donor)

基底状態 励起状態

van der Waals結合

# 核磁気共鳴 (NMR) 分光法

プロトン<sup>1</sup>H ( $I=1/2$ )  
核スピン状態エネルギー

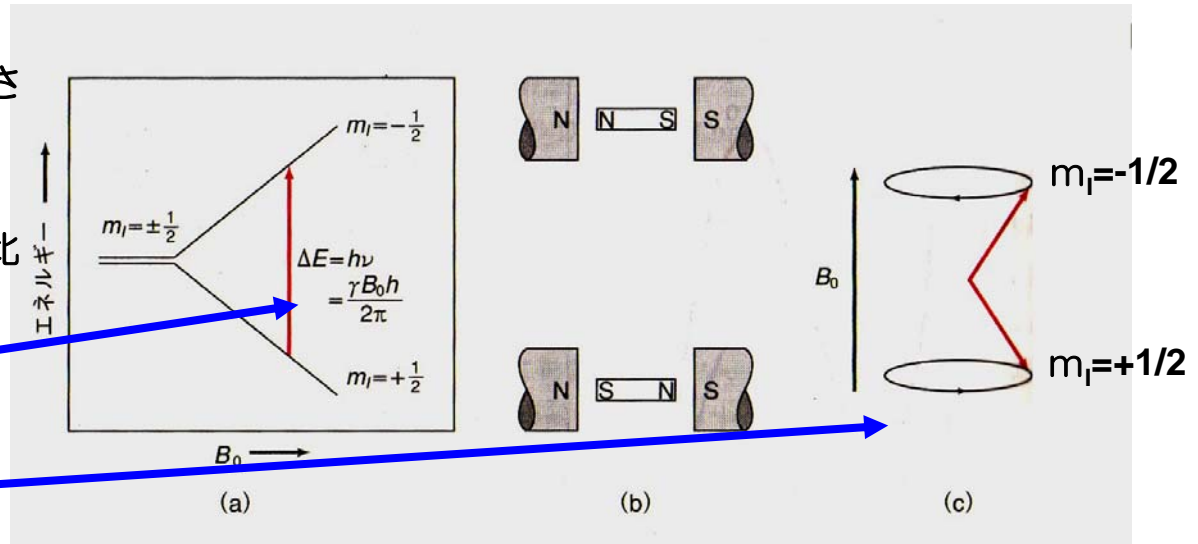
$$E_I = -m_I B_0 \frac{\gamma h}{2\pi}$$

$m_I = \pm 1/2$  のエネルギー差

$$\Delta E = B_0 \frac{\gamma h}{2\pi}$$

実際には歳差運動  
振動数は **Larmor** 振動数

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$



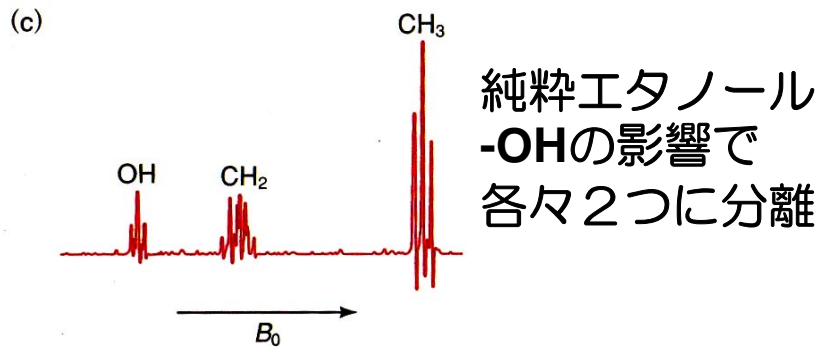
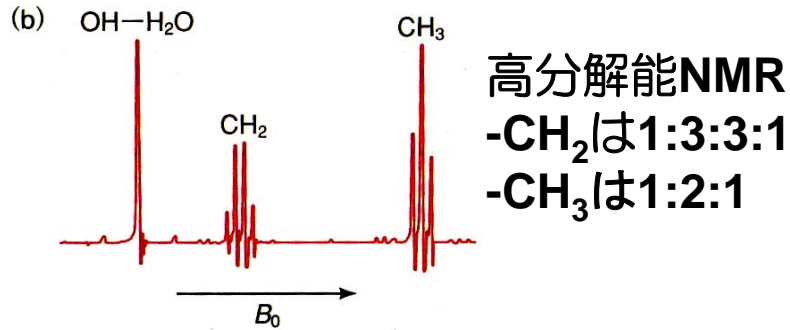
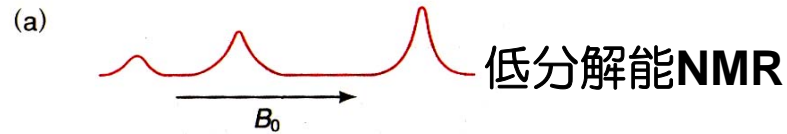
磁気回転比  $\gamma$  と NMR 振動数  $\nu$

同位体	$I$	$\gamma/10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\nu/\text{MHz}$	天然存在比 (%)	同位体	$I$	$\gamma/10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\nu/\text{MHz}$	天然存在比 (%)
<sup>1</sup> H	$\frac{1}{2}$	26.75	200	99.985	<sup>17</sup> O	$\frac{5}{2}$	3.63	27.2	0.037
<sup>2</sup> H	1	4.11	30.7	0.015	<sup>19</sup> F	$\frac{1}{2}$	25.17	188.3	100
<sup>13</sup> C	$\frac{1}{2}$	6.73	50.3	1.108	<sup>31</sup> P	$\frac{1}{2}$	10.83	81.1	100
<sup>14</sup> N	1	1.93	14.5	99.63	<sup>33</sup> S	$\frac{3}{2}$	2.05	15.3	0.76
<sup>15</sup> N	$\frac{1}{2}$	2.71	20.3	0.37					

磁気回転比  $\gamma$  が大きいほど、NMRシグナルを検出しやすい  
→<sup>1</sup>H、<sup>19</sup>F、<sup>31</sup>Pが最適 (最近は<sup>13</sup>Cも使われているが)

# 化学シフト

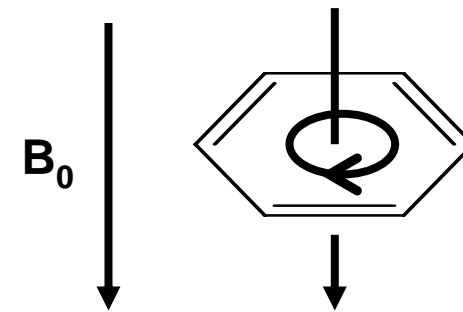
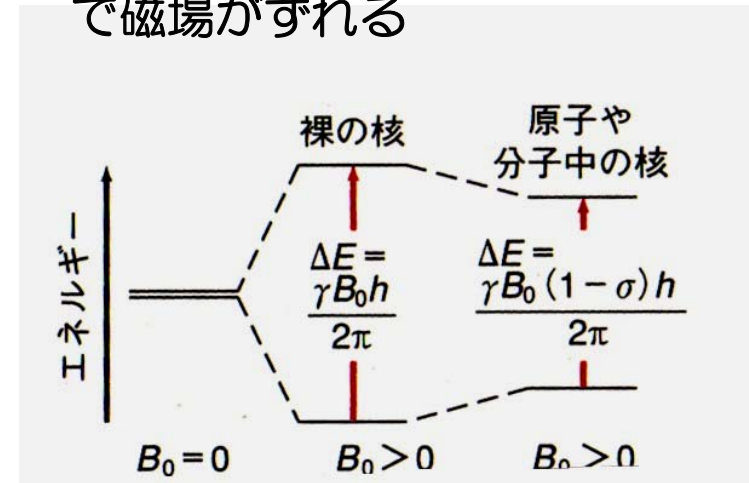
## エタノールのNMRスペクトル



化学シフトパラメータ：  

$$\delta \equiv \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$
 参照用核の共鳴振動数  
 テトラメチルシラン  
 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Siを基準とする  
 のが一般的

原子核の位置により遮蔽効果  
 で磁場がずれる

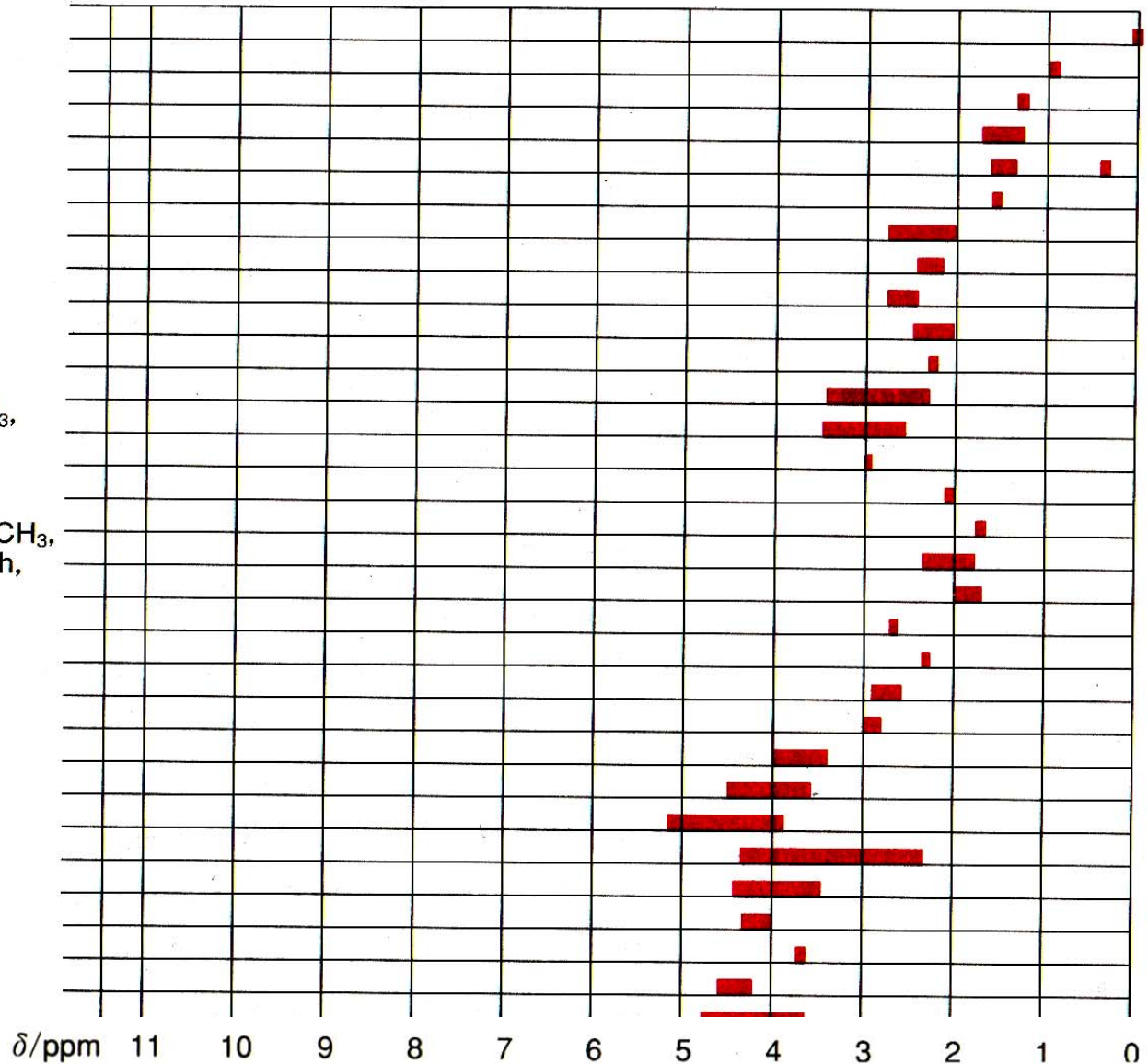


常磁性シフト：  
 π電子の回転による誘起電磁  
 場により、遮蔽効果減少

# 有機分子のNMRスペクトル

より遮蔽されると右側→高磁場、あまり遮蔽されないと左側→低磁場

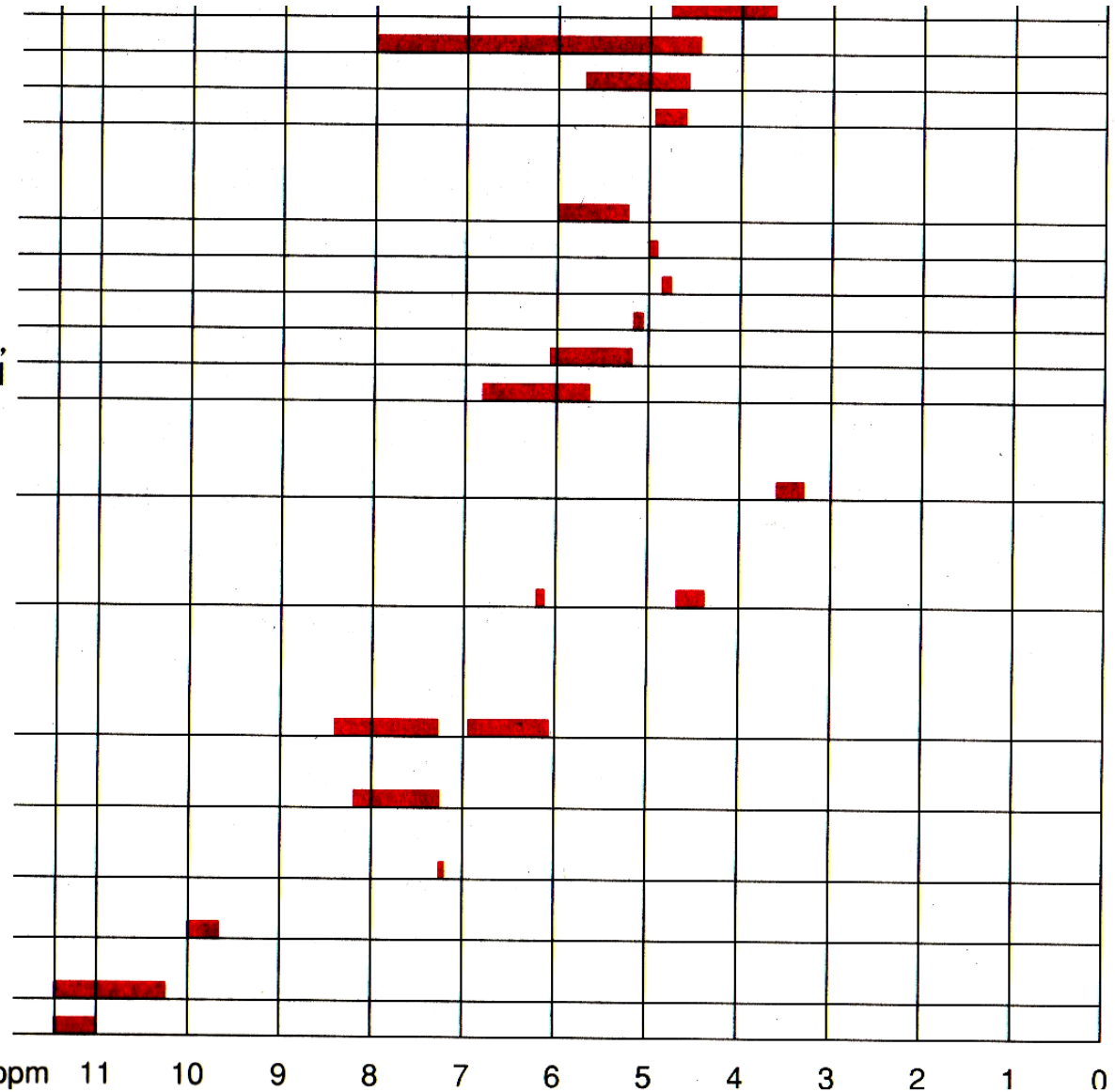
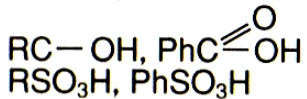
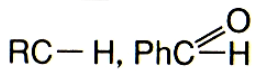
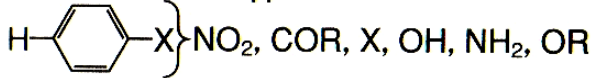
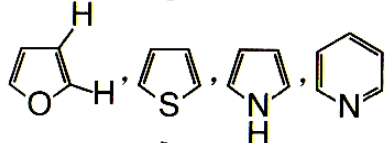
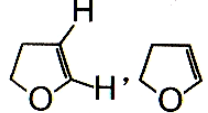
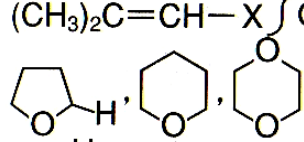
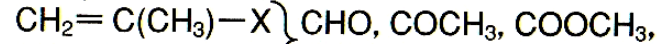
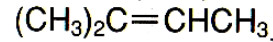
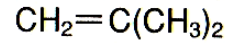
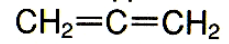
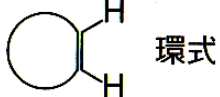
- (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si
- CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH-, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C
- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-
- R-SH
- CH<sub>2</sub>- (環内)
- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH
- CH<sub>3</sub>-X
- CH<sub>2</sub>-X
- >CH-X
- CH<sub>2</sub>- (環内ケトン)
- (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O
- CH<sub>2</sub>-X
- CH<sub>2</sub>-X
- >CH-X
- CH<sub>3</sub>CN
- CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-X
- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH-X
- CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>
- CH<sub>3</sub>Ph
- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ph, PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHPh
- HC≡C-
- CH<sub>2</sub>-X
- CH<sub>2</sub>-X
- >CH-X
- >CH<sub>2</sub>-X
- CH<sub>2</sub>-X
- CH-X
- PhSH
- CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, >CHNO<sub>2</sub>
- PhNH<sub>2</sub>





# 有機分子のNMRスペクトル

$-\text{CH}=\text{CH}-$  共役 } アルケン  
 $-\text{CH}=\text{CH}-$  非共役 }  
 $\text{CH}_2=\text{C}$  末端



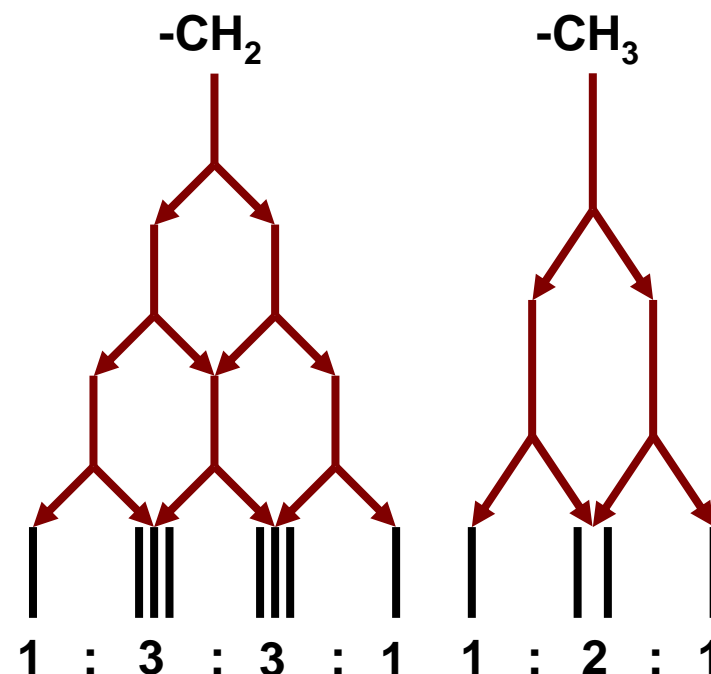
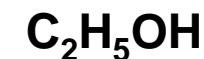
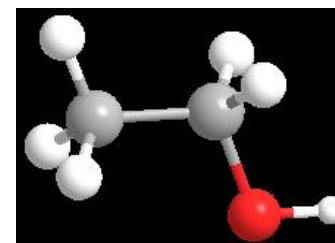
# スピン-スピン相互作用

## スピン-スピン相互作用に対する規則

1. スピン-スピン結合が生じるには、核は磁氣的に非等価でなければならない。(例：-CH<sub>3</sub>の<sup>1</sup>Hどうしは相互作用しない)
2. 4つの結合以上離れていない核どうしのみ。
3. n個の等価なプロトン(<sup>1</sup>H)による線の分裂は二項分布で与えられる。



n	強度比					多重項
0	1					1重項
1	1	1				2重項
2	1	2	1			3重項
3	1	3	3	1		4重項
4	1	4	6	4	1	5重項



線の間隔→スピン-スピン結合定数 (J)  
 磁氣的相互作用の大きさにより決まる  
 単位はHz: 磁氣の大きさに依存しないから

## 問題

次の文中の( )内に適当な言葉または数値を入れて文章を完結せよ。

1. 高分解能の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、エチルベンゼン $\text{PhCH}_2\text{CH}_3$ の $\text{CH}_2$ は、フッ化ベンジル $\text{PhCH}_2\text{F}$ の $\text{CH}_2$ よりも(a)磁場で共鳴する。また、このとき前者のピークは強度比約(b)の(c)重線、後者のピークは(d)重線として観測される。
2.  $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでベンゼンの化学シフトがエチレンのそれよりも約1.4ppmも低磁場にあることは、次のように説明されている。ベンゼンの平面に対して(e)方向から外部磁場がかかると、ベンゼンの(f)はベンゼン環内で回転運動を行ない、その結果ベンゼン環の周りでは(g)と同じ方向の二次的誘起磁場を生ずる。このため、ベンゼンプロトンに対する遮蔽効果が(h)するからである。これをベンゼンの常磁性シフトとよんでいる。
3. NMRにおけるスピンスピン結合定数は(i)には無関係であるから(j)単位で示すべきではなく、(k)単位で表されなければならない。
4. 飽和炭化水素は(l)電子のみをもつものであるから、これらの分子に期待される唯一の電子遷移は(m)である。この遷移のエネルギーは $\pi \rightarrow \pi^*$ に比べて(n)。したがって、(o)側の紫外部に吸収を示す。
5. デカメチルビフェニルの紫外吸収スペクトルは2倍の濃度の(p)の吸収とほとんど同一である。これは(q)のために、2個のベンゼン環が(r)をとれず、このため(s)が阻害されておのおの孤立した(t)としてふるまうためである。

## ヒント

5. デカメチルビフェニルの構造が曲がっていることに注意。

