

紫外線吸収および発光スペクトル分析




藤 森 榮 二

分子スペクトルには、吸収および発光スペクトルがあり、分子が基底状態から励起状態へ轉移し、そのエネルギー差に等しい光を吸収する時のスペクトルが吸収スペクトルで、発光スペクトルはこの逆の場合である。分子エネルギーは一般に電子エネルギーと分子内原子の振動・回転エネルギーからなるが、電子エネルギー間の遷移に応じて紫外および可視線の吸収、発光を示し、振動・回転エネルギーに応じて赤外線の吸収、発光を示すわけである。赤外吸収スペクトル分析については倉谷氏の解説があるから、本文では紫外吸収および発光スペクトル分析をのべる。

近紫外・可視線吸収の原理、測定方法、設備はさきに紹介したが¹⁾この吸収には共鳴構造が必要である。例えばベンゼン構造をもつ芳香族化合物は紫外吸収を示すが飽和炭化水素であるパラフィン類は2000 Åより長い紫外および可視線に透明である。したがって有機化合物の近紫外、可視吸収は二重結合の電子状態に起因し、その共鳴構造の様式ごとにイオンの構造(イオン型)或は極性を帯びた構造(双極子型)の影響を強くうける。これは励起状態が光吸収により分子内に電荷の移動が起るためイオン型或は双極子構造の寄与をより多くうけるからである。²⁾最近この電子状態の考察が二重結合のπ電子に注目した量子力学的計算によりなされているが、まだかぎられたものに過ぎず、分光分析の目的には経験的方法で扱える。

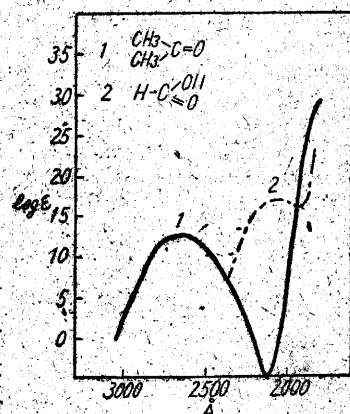
吸収スペクトルは分子全體の構造によるが、一般には吸収原子団に特性的なスペクトルを示す。例えば1,5-ヘキサジエン $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ はペンテン-2 $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ と大體等しい吸収を示すが、強さでは前者は後者の2倍である。またアルキルベンゼンではスペクトルはよく似ていてベンゼン環によることを示している。これら吸収原子団の主なもの

第 1 表

$>C=C<$	1800 Å		2600 Å
$>C=O$	2800 "		3110 "
$-N=N-$	3500 "		4750 "
$-NO_2$	3700 "		

これらにしたがつて吸収を分類できるわけであるが、実際には(1)吸収原子団の連鎖による二重結合の共軛、(2)二重結合の長さおよび配列の状態、(3)置換基自身の影響、(4)分子の対称性、(5)分子の平面性の影響をうけてスペクトルは變化する。そのため類似化合物の分析が可能になる。そこでこれら観察された規則性を例をあげて説明し、後多成分系の定量分析につきのべることにする。

二重結合の共軛と長さについて見ると、共軛の増すにつれて共軛構造の数を増し新しい長波長吸収を示す。 $C=O$ をもつアルデヒドおよびケトンでは $\sim 2800 \text{ Å}$ に吸収するが $-C(=O)OH$ になると $-C(=O^+H)O^-$ との共鳴のため短波長へずれる。(第1圖)さらに不飽和脂肪酸で二重結合の長さの増すにつれて長波長にずれてくることは第2表に示す。共軛しない不飽和脂肪酸オレイン酸(1)、リノール酸(2)、リノレン酸(3)、アラキドン酸(4)と二重結合の増すにつれて、2100 Åの吸収の強さを増している。³⁾



第 1 圖

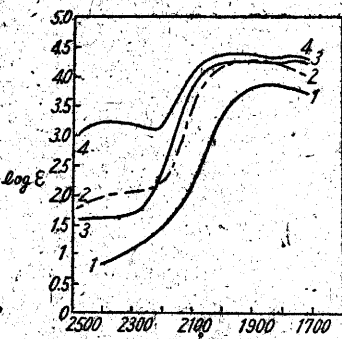
(第2圖)

第 2 表

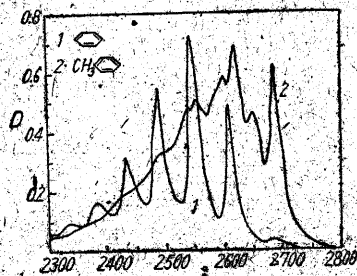
$CH_3-(CH_2=CH)_2-COOH$	2080 Å
$CH_3-(CH_2=CH)_3-COOH$	2610 "
$CH_3-(CH_2=CH)_4-COOH$	3020 "
$CH_3-(CH_2=CH)_5-COOH$	3300 "

置換基の影響は主に置換基自身のイオン化エネルギーのような性質の影響と置換基の分子内での配列状態、分子の平面性、対称性への影響とである。前者では例えばベンゼン、トルエン、フェノール、アニリン等ですべてベンゼン環による吸収を示すが、置換基による相異がある。(第3および4圖)ベンゼンの一水素を NH_2 , OH , ハロゲン等で置換するとベンゼンの吸収は長波長にず

れ強度を増すが、これは置換基の孤電子対の電子一つがベンゼン核に移動し、置換基が正ベンゼン核の炭素原子が負に帯電した構造が共鳴に寄与する結果である。アルキル置換でも自らは孤電子対を

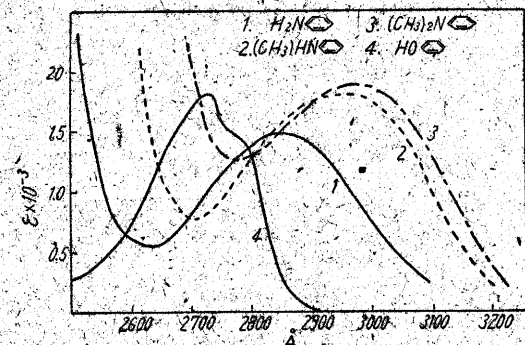


第2圖



第3圖

もたないが電子を移動させる傾向を有し、ベンゼン吸収より長波長になる。このような置換基の影響はベンゼン置換反応におけるオルソ、パラ配向性の電子供與



第4圖

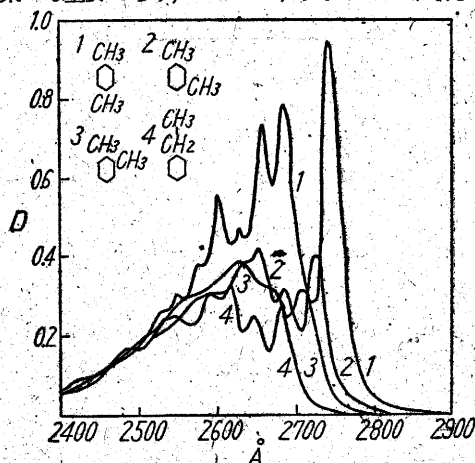
體とメタ配向性の電子受容體にわけられ、ベンゼン吸収よりのずれの大きさ λ の順序はオルゾ、パラ配向性で



メタ配向性で、 $NO_2 > CHO > COCH_3 > COOH > CN = C$

$COO^- > SO_2NH_2$ 。二置換體の一般則としては、配向性の反對のものゝ置換ではかなりのずれを示すが同じ型のもものではずれは普通小さい。⁴⁾ かつオルゾ、メタ置換に比しパラ置換でとくに鋭敏であり、このことは基底状態の電子振動の對稱性の寄與すなわち基底状態におけるイオン構造の寄與の大きいことを示すものであろう。例えば第5圖の如く0, m-キシロールに比し p-キシロールは長波長にずれるとともに大體2倍の強さの吸収を示している。この事實を用い種々の芳香族異性體、置換體例えばクレゾール、キシロール、スルホンアミド、ベンズアルデヒド等の分析が可能であり、廣くナフタリン、アントラセン、染料、ピリヂンのよずなヘテロ環状化合物に應用される。アル

ギル置換および共軛による吸収のずれは、脂肪族炭化水素でも重要であり、エチレン、ブタジエンおよびこれら



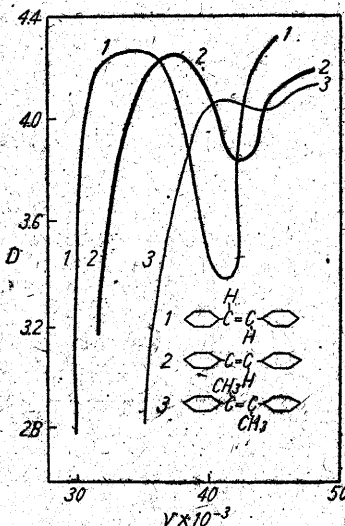
第5圖

の誘導體の例を第3表に示す。

第3表

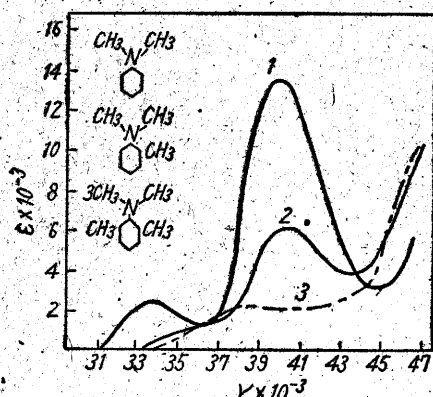
エチレン	1740 Å	テトラメチルエチレン	2318 Å
プロピレン	1885 "	ブタジエン	2162 "
ブテン(シス)	2072 "	イソブレン	2231 "
トリメチルエチレン	2181 "	デメチル・ブタジエン	2283 "

吸収原子團が共軛する時新しい長波長吸収を示すが吸収原子團の共鳴を妨害する條件があればこの吸収は失われる。一般に共軛二重結合が共鳴する時これにふくまれる原子は一平面上になければならないが、置換基の立體障害が起れば平面性をとり得なくなりスペクトルの變化を示す。スチルベン $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ の長波長吸収 (2950 Å) は C=C 結合を通して二つのベンゼン核の共鳴により一平面上にあるが、一つのメチル置換により一つのベンゼン核は立體障害により平面上にありえなくなりスチロール $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2400 Å) の吸収に近づき、デメチル置換ではその程度はさらに大きい。(第6圖) またデメチルアニリンのオルゾ置換體で置換基の立體障害により N-C 結



第6圖

合が振れ、Nの孤電子対の移動が減じ吸収は短波にずれることは第7圖に示す。⁵⁾ この置換基の平面性への影響



第 7 圖

以外に對稱性への影響があり、すでにベンゼン二置換體でふれたが一般に對稱分子は共鳴に與かる二つの基本構造のエネルギー差が非對稱分子のそれより小さく長波長吸収を示す。

以上吸収原子團およびその變化性について解説したが、この吸収による定量分析は Beer の法則にもとずくものである。

$$D = \log I_0/I = \epsilon dc \quad (1)$$

ここで I_0 は波長 λ の溶媒のみの透過光、 I は液層 d 濃度 c を通つた透過光の強度で D を optical density とよぶ。 ϵ を分子吸収係数、 d 一定の時 $\epsilon \cdot d = b$ を calibration coefficient と呼び共に波長の函数である。吸収曲線は波長または波数 (波長の逆数) を横軸に ϵ , $\log \epsilon$ 又は D を縦軸にとつて示される。一成分系の分析では (1) から D を知つて c がわかるが、多成分系例えば n 成分系で波長 i では

$$D_i = b_{i1} C_1 + b_{i2} C_2 + b_{i3} C_3 + \dots + b_{in} C_n \quad (2)$$

C は各成分の濃度、 b は calibration coefficient で、 $i=1, 2, 3, \dots, n$ の n ケの波長で測定すれば n ケの未知数に對し次の n ケの獨立な聯立方程式が得られる。

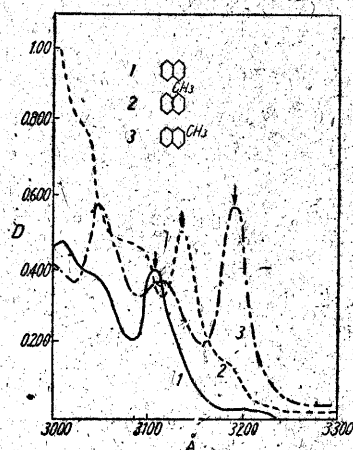
$$D_a = b_{a1} C_1 + b_{a2} C_2 + b_{a3} C_3 + \dots + b_{an} C_n \quad (3)$$

(3) を解いて各濃度が決定されるわけである。すなわち

$$C_n = k_{n1} D_1 + k_{n2} D_2 + k_{n3} D_3 + \dots + k_{nn} D_n \quad (4)$$

ここで k_{nn} は b_{nn} の inverse matrix である。この方法を簡易化するため過當な圖表を作る方法がこころみられている。この方法で多成分系の分析を精度良く行うには純粹な各成分の b を知り、測定波長 (key band という) で相當異る吸収を各成分が示すことが必要であるが、幸い前述のように類似化合物でも吸収差を示すため適當に選擇して分析できる。例えば第3圖のベンゼン、トルエンの二成分系では 2620, 2685 Å の二波長で測定して分析できる。三成分系の例ではナフタリン、 α メチル及び β メチルナフタリンでそれぞれの吸収極大 3110, 3140

3190 Å を用いて分析する。(第8圖) 四成分系では第5



第 8 圖

圖の o, m, p キシロール、エチルベンゼンで 2475, 2545, 2710, 2725 Å で分析できる。もちろんこれらは Beer の法則にしたがうことが必要だが、赤外吸収程その偏差が起らないので便利である。それは紫外吸収に關與する電子エネルギーは振動

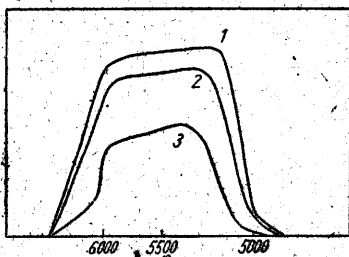
のそれより大で、エネルギーの小さい分子間相互作用に影響されることが少いからである。また測定光が嚴密な單色光でなくその範圍で吸収變化があれば見掛けの偏差を示す。これには線スペクトルを用いる方法がある。例えば 3132, 3021, 2753 Å の Hg 線で第4圖のアニリン、N メチルおよび N, N' -ジメチルアニリンの分析ができる。⁶⁾

次に發光スペクトルであるが、二重結合をもつ有機化合物の勵起状態には一重項と三重項の状態があり、¹⁾ 一重項状態よりの遷移は迅速で發光、三重項状態よりは比較的遅く燐光スペクトルが見られる。後者は Lewis 一派⁷⁾ により 1944 年はじめて見出され鋭い特性的スペクトルのため分析に役立つがまだ研究が充分でない。前者は吸収スペクトルと關連して筆者の研究室で研究されている。光吸収で達した勵起状態は内外的影響をうけて勵起エネルギーの移動を生じ⁸⁾ 發光スペクトル變化を生じ分析を可能にする。

まずその觀察された規則性について述べ、その例を上げ定量分析について説明する。(1) 發光には共鳴のよい共軛二重結合系、ことに勵起電子の籠またはわな (electron-cage or trap) を作り勵起エネルギーが熱または振動廻轉エネルギーに轉換しにくい構造が必要で對稱構造の時發光は強い。(2) 非對稱構造のもの、ことに重い置換基により發光は弱まり、同時に對稱構造のものに比し一般に長波長にずれる。(3) 置換基による立體障害により共軛二重結合系の平面性が失われ共鳴が妨害される時一般に短波長にずれる。(4) 發光の強度は共存する他物質の影響をうけやすい。ベンゼン置換體ではベンゼンは紫外に發光するが、とくに電子供與體 NH_2 , OH とこれに對しオルソ位に電子受容體 COOH , SO_3H の置換により長波長にずれる。例えばサリチル酸、アセトフェン酸で、オルソ置換は電子籠に好都合である。さらに 1, 2 に對稱に 4, 5 置換を行い對稱構造になると發光は強まる。

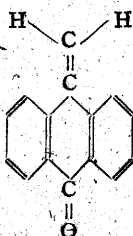
ハイドロキノン-2,5-デメルフォン酸はこの例である。フルオレッセイン (1) は強く発光するが、その OH, COOH にエチル (2), エチルスルフィド (3) と重い置換

換をして非対称になると発光は減じ、発光極大は長波長へずれる。⁹⁾ (第9圖) メチレン・アンスラキノン (1) の一方の H を CH₃ 置換し非対称になると (2)

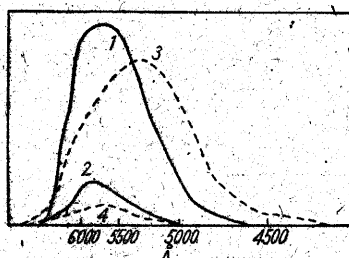


第9圖

強度を減じ、5680 Å → 5760 Å と長波長にずれ、二つ CH₃ 置換し対称になると (3) 再び強度を増し 5680 Å → 5370 Å と短波長にずれ、さらに一方を C₂H₅ 置換して非対称になると (4) 強度を減じ 5370 Å → 5550 Å と長波長にずれる。¹⁰⁾ (第10圖) 上



の対称構造の短波長への変化は CH₃ 置換が芳香環に立體障害し平面性が失われ共鳴を減ずるためである。このように置換基および構造変化により吸収スペクトルより鋭敏に変化しかつ吸収スペクトルではいちじるしい吸収差のないもの或は近紫外に吸収のないものでも適當な共鳴二重結合系に反應させ、その電子状態を変えて発光スペクトルを変えうる便利がある。上のフルオレッセイキ置換體は脂肪族ハロゲン化合物フルオレッセイン



第10圖

い吸収差のないもの或は近紫外に吸収のないものでも適當な共鳴二重結合系に反應させ、その電子状態を変えて発光スペクトルを変えうる便利がある。上のフルオレッセイキ置換體は脂肪族ハロゲン化合物フルオレッセイン

-Na 反應、メチレン・アンスラキノン置換體はアルデヒドおよびケトン-アンスロン反應の發光スペクトル變化でそれぞれの分析に用いられる。類似の方法で第一級および第二級アミン、クエン酸、コハク酸、アミノ酸、ペニシリン、蛋白質等の分析、近くマロン酸誘導體、アルコール類に成功しているが¹¹⁾ 詳細は他物質による發光變化とともに發光分析 (Luminescence Analysis) として別の機会にゆずる。

發光スペクトルによる定量分析では、勵起光のみが吸收され發光の吸收されない溶液で (1) 式より

$$\log I_0/I_0 - I_{abs} = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (5)$$

こゝで $I_{abs} = kL$, $C = C_0$ の時 $I_0 = kL_0$ とし、 L は濃度 C での發光強度、 C_0 は最大發光 L_0 の時の臨界濃度とすれば

$$\log L_0/L_0 - L = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (C > C_0) \quad (6)$$

稀薄な溶液では近似的に $L \propto C$ と見なされ、 C_0 に近づくにつれ (6) 式と一致し C_0 より濃厚では普通發光は減じ Perrin の式にしたがう。

$$\log L_0/L = k' \cdot c \quad (C > C_0) \quad (7)$$

これらから發光強度測定により定量分析できるが、とくに稀薄濃度で便利であり微量分析に有効である。

以上化學的分析では困難な分析も紫外吸收および發光スペクトル分析でたくみに分析できることとなる。

文 献

- 1) 藤森榮二, 生産研究 3, 6 (1951)
- 2) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 7, 121 (1939)
- 3) J. R. Platt, J. Am. Chem. Soc., 67, 673 (1945)
- 4) L. Douband, J. M. Vandenberg, Ibid., 67, 1838 (1945)
- 5) W. R. Remington, Ibid., 67, 1838 (1945)
- 6) D. D. Tunicliff, Anal. Chem., 20, 828 (1948)
- 7) G. N. Lewis and M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 2100 (1944)
- 8) 藤森榮二, 化學の領域 4, 451 (1950)
- 9) 藤森榮二, 日化誌, 71, 471 (1950)
- 10) 藤森榮二, 日本化學會電子状態討論會發表 (1951, 1)
- 11) 藤森榮二, 工化誌投稿確定

次 號 豫 告 (1951 年 5 月號)

“動力資源”特集號

論 説 動力資源の將來……………安藝 彼一
特 集

本邦の水力……………福田 節雄
火 力(燃料)……………黒澤 俊一
動力としての原子力……………熊谷 寛夫
地熱發電……………兼重寛九郎
風力利用の話……………守屋富次郎
太陽熱利用の話……………橋 藤雄
波浪・潮汐エネルギーの利用……………日高 孝次

その他 技術史ノート, 速報, トピック, 生研ニュース等

生産技術研究所報告豫告

生研報告第1巻第7號として、澤井善三郎教授著“抵抗溶接の溶接機構と溶接條件の選定”が近く發行される豫定である。

これは抵抗溶接中に溶接部に生ずる電氣的、熱的並びに機械的現象を實驗と熱傳導の理論とから探索し、時間とともに溶接が如何に進行して行くかを推論した研究報告であるが、さらにこの研究結果を基礎として、良好な溶接結果を得るために必要な溶接電流、値通電時間等の溶接條件の選定に對する合理的な方法を示すとともに、電流波形を適當に制御すると點溶接ではとくにすぐれた効果を表すことを述べてある。

なお本號は多少増刷する豫定であるから、御希望の向は當所業務宛申込みば實費でお預りする。