

# 赤外分光法の基本原理：振動のポテンシャルエネルギー

有機分析化学第2回(2020/4/16)

二原子分子の振動をばねで近似

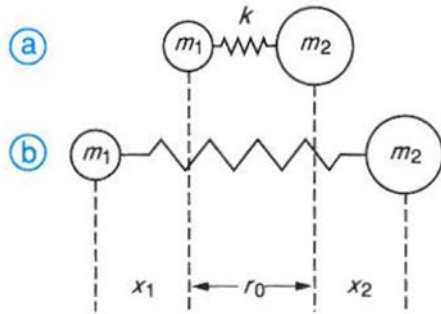


図 2.1 振動する二原子分子の力学的モデル  
伸ばした距離： $\Delta r = x_1 + x_2$

$r_0$ ：自然長  
 $\Delta r$ ：伸ばした距離 =  $x_1 + x_2$   
 $k$ ：ばね定数

フックの法則より

復元力

弾性エネルギー

→二原子間の振動エネルギーは

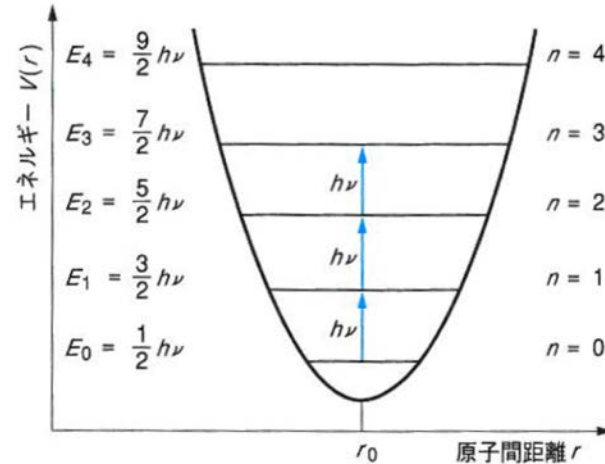


図 2.2 不連続な振動準位  $E_i$  をともなう調和振動子のポテンシャルエネルギー曲線

調和振動子の振動数は以下で示される

$\nu$ ：振動数  
 $\mu$ ：換算質量 =  
 $k$ ：ばね定数

※結合が強い( $k$ が大きい)と  
原子の質量( $\mu$ )が大きいと

ばね定数 $k$ の違い

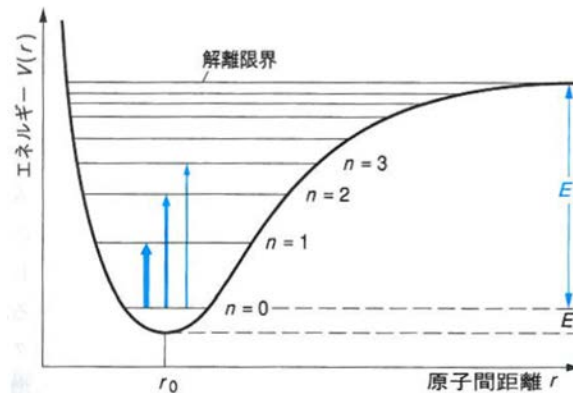


図 2.3 非調和振動子のポテンシャルエネルギーのプロット

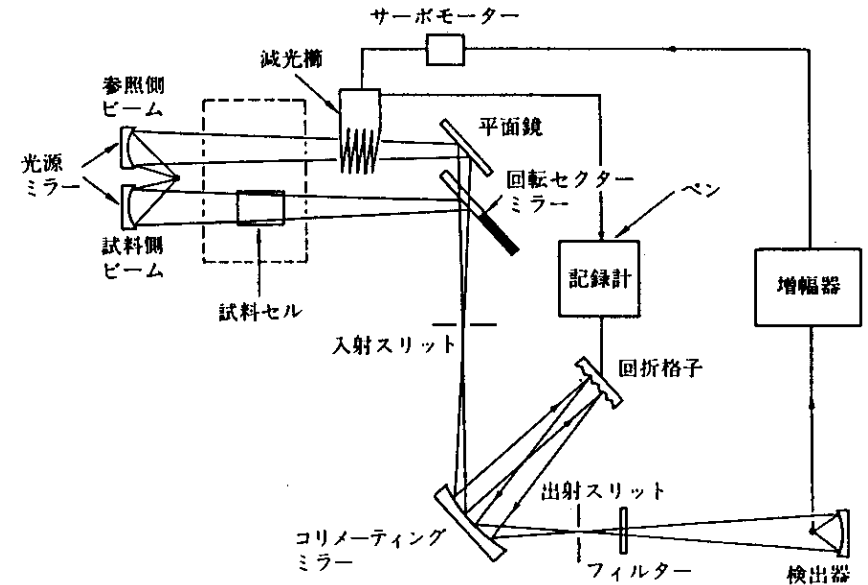
$E_0$ ：ゼロ点エネルギー、 $E_D$ ：解離エネルギー、  
幅の異なる矢印は、遷移の確率が異なることを示す。

実際は結合の解離があるので  
非調和振動子となる

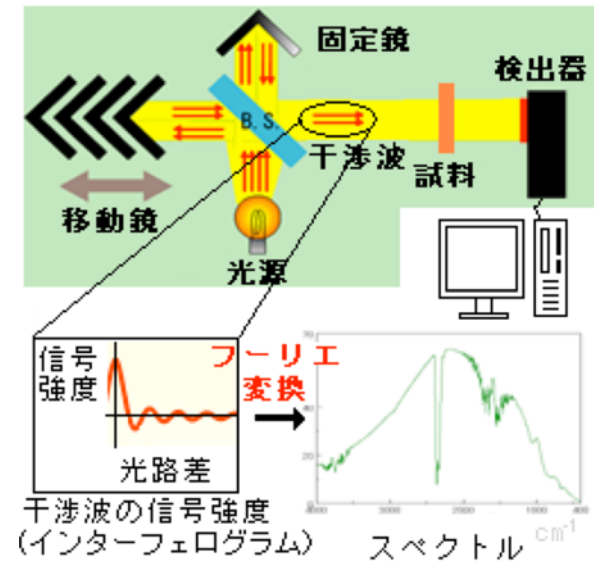
振動エネルギーも量子化  
されているので、

# 分光計のしくみ：分散型とフーリエ変換型

分散型：サンプルに白色光を当てて出てきた光を回折格子で波長ごとに分けて検出器で検出する方式



フーリエ変換型：干渉波を試料に導入し、観測した光をフーリエ変換で各波数に分離する方式



JASCO社ウェブサイトより

<http://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir2.html>

# 試料調製とスペクトルの表示形式

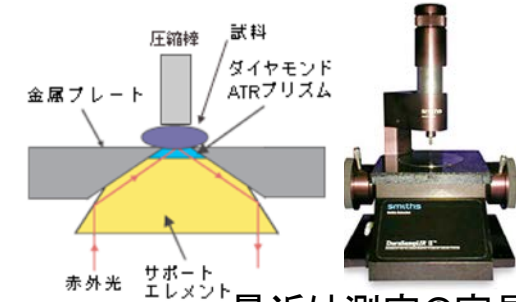
試料形状: 気相・液相・固相いずれでも測定が可能

気相測定: 低密度を補うために長いセル(通常10 cm)を使う

液相測定: NaCl板に挟んで測定or液体セルに入れる

固相測定: 流動パラフィンに分散させてNaCl板で挟む

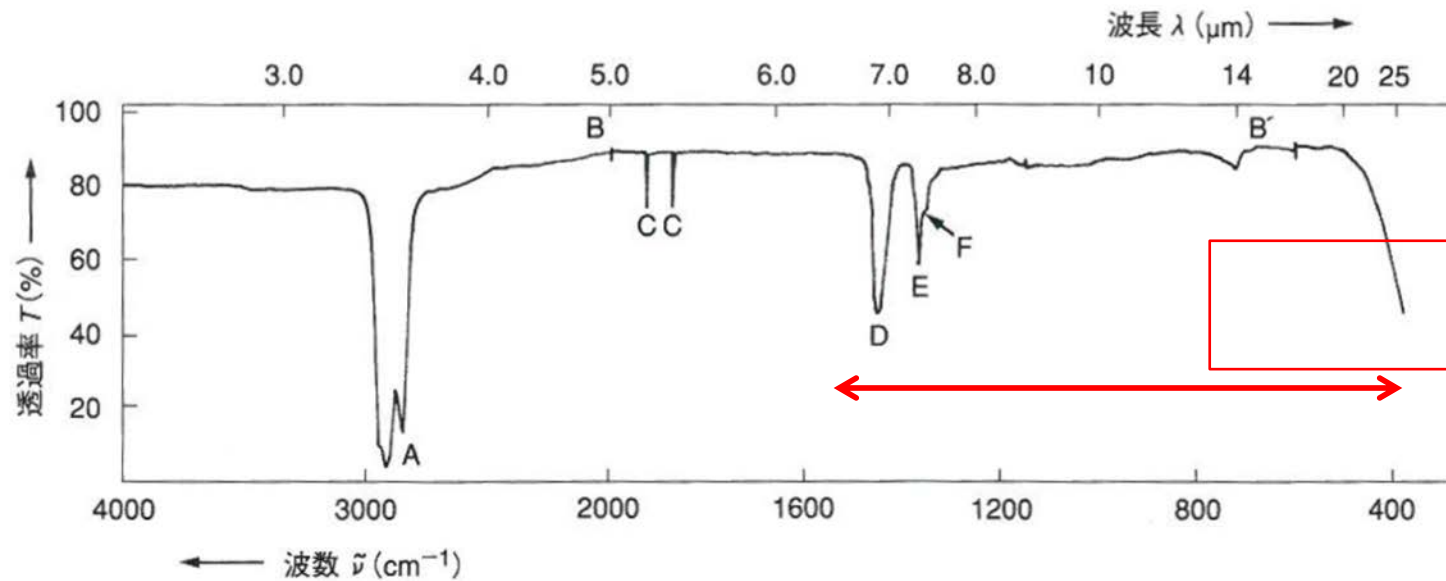
or 10~100倍量のKBrと共に錠剤成形する(水の混入あり)



最近では測定の容易な ATR法も使われる

島津製作所ウェブサイトより <http://www.an.shimadzu.co.jp/apl/topics/200812/ibutsu.htm>

スペクトル表示形式(例: パラフィン(長鎖炭化水素)のIRスペクトル)



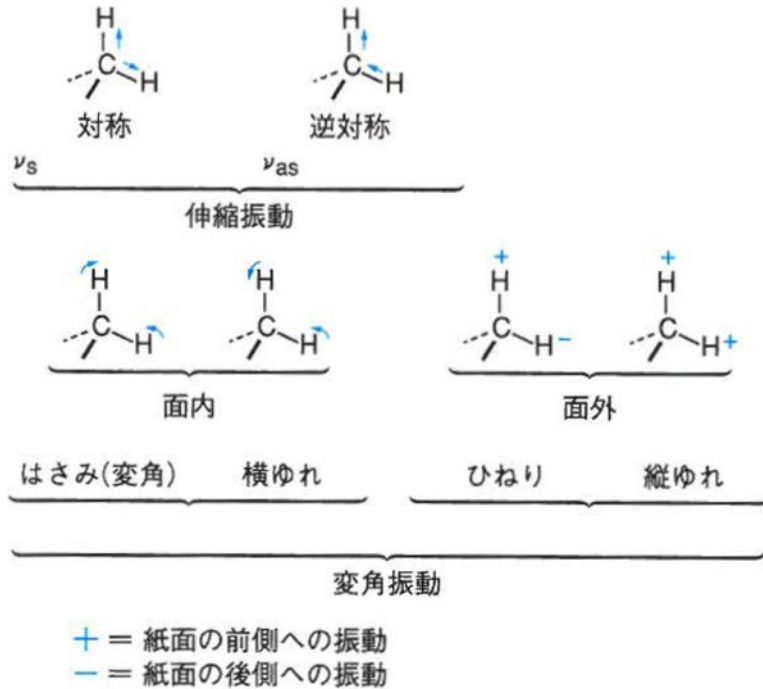
縦軸: 通常は

横軸: 波数と波長の両方が示されることが多い

通常は

# 振動の分類と特性吸収の一般傾向

伸縮振動:  
変角振動:



$\nu$ : 伸縮振動  
 $\delta$ : 変角振動  
 $\gamma$ : 面外変角振動  
 $\tau$ : ねじれ振動

## 水素との単結合の特性吸収の傾向



結合	$\bar{\nu}(\text{C-X}) (\text{cm}^{-1})$	Xの原子質量
C-H	≈ 3000	1
C-D	≈ 2100	2
C-C	≈ 1000	12
C-Cl	≈ 700	35

2節参照. 波数 $\bar{\nu}$ と振動数はたがいに比例.

## 多重結合の特性吸収の傾向



$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C}) \approx 1640 \text{ cm}^{-1}$   
 $\bar{\nu}(\text{C}-\text{C}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$

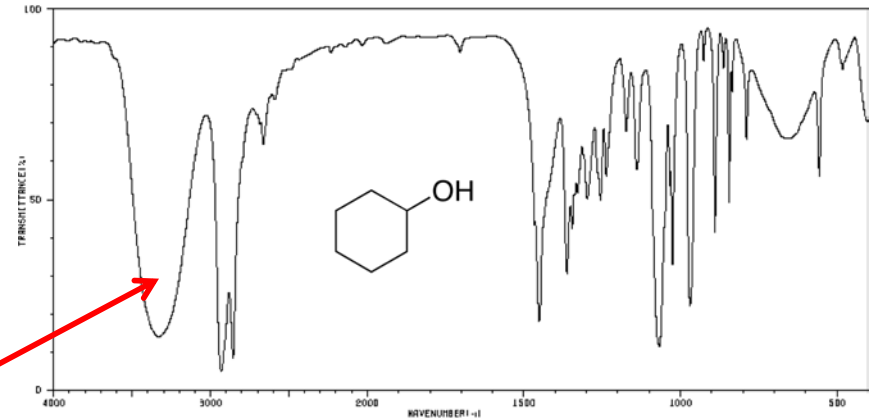
# 官能基ごとの特性吸収①: C-H, O-H, N-H

## C-H吸収の特徴

- ・対称禁制のものがある
- ・多くの吸収はほとんど同じ波数 =
- ・アルカン型C-Hは $3000\text{ cm}^{-1}$ 以下に強い吸収
- ・ $\text{sp}^2$ 炭素-Hは $3000\text{ cm}^{-1}$ 以上に弱い吸収

## O-H, N-H吸収の特徴

- ・水素結合の有無により波数や線幅が変わる  
→
- ・N-H吸収はO-H吸収よりも少し弱く低振動数側



## 官能基ごとの特性吸収②：多重結合

### C≡CおよびX=Y=Z型吸収の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・X=Y=Zは二重結合にしては高振動数にある

→

・

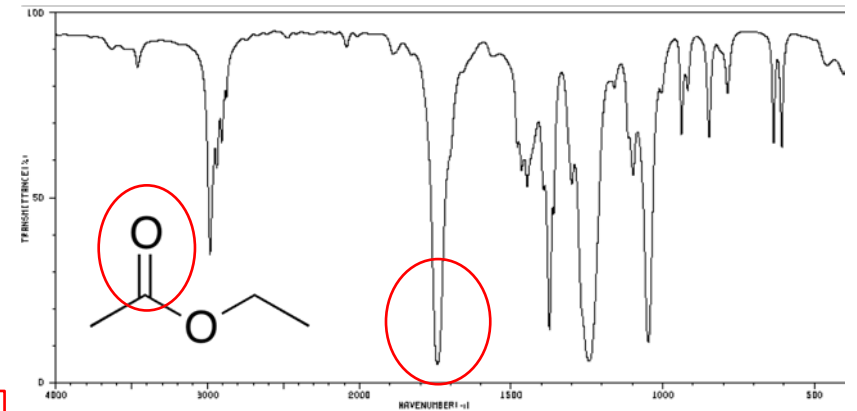
### C=O, C=N, C=C, N=N, N=O型吸収の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・ケトンが $1715\text{ cm}^{-1}$ 付近にあり、  
カルボニルに結合した原子によりシフトする

・カルボン酸では

・ $\alpha,\beta$ -不飽和化合物では

・ニトロ基は

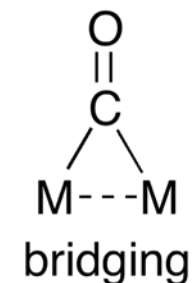
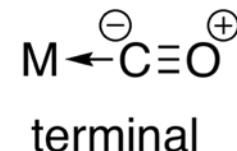


# 官能基ごとの特性吸収③:カルボニル錯体・ヒドリド錯体

## カルボニル錯体におけるC=O吸収の特徴

### Terminal型の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・一般には $2125\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ に現れる  
(金属に配位していないCOは $2143\text{ cm}^{-1}$ )
- ・金属からの
- 金属上の電子密度上昇→
- 金属上に正電荷→
- ・カルボニル配位子が複数あると



### Bridging型の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・一般には $1850\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に現れる
- ・金属の数が増えるとさらに低振動数側へ

## ヒドリド錯体におけるM-H吸収の特徴

- ・terminal型は $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ に  
bridging型は $1600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 現れる(吸収は弱め)
- ・

# 同位体ラベル法

調和振動子の振動数

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu$ : 振動数  
 $\mu$ : 換算質量 =  $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$   
 $k$ : ばね定数

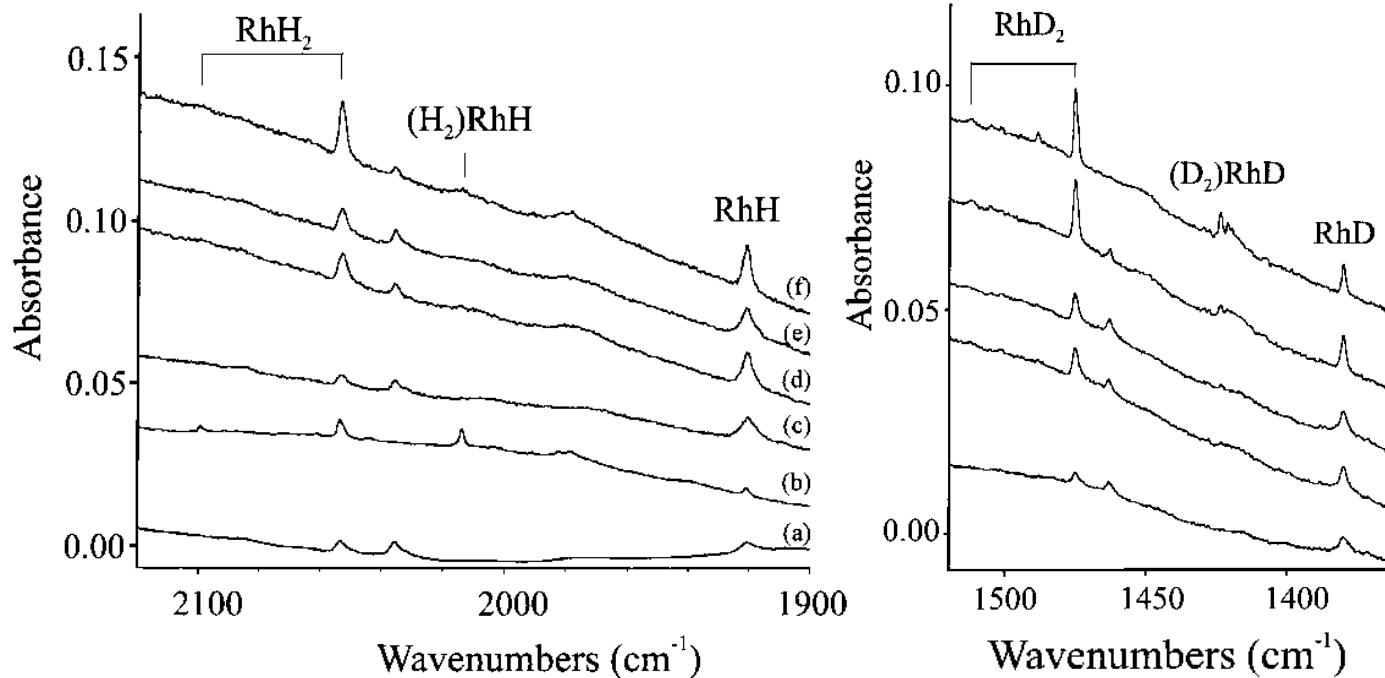
原子質量が大きくなると低振動数側へ

→ 重い同位体を使って化合物の特定の箇所をラベルすると



例: レーザー励起されたRh原子の水素化

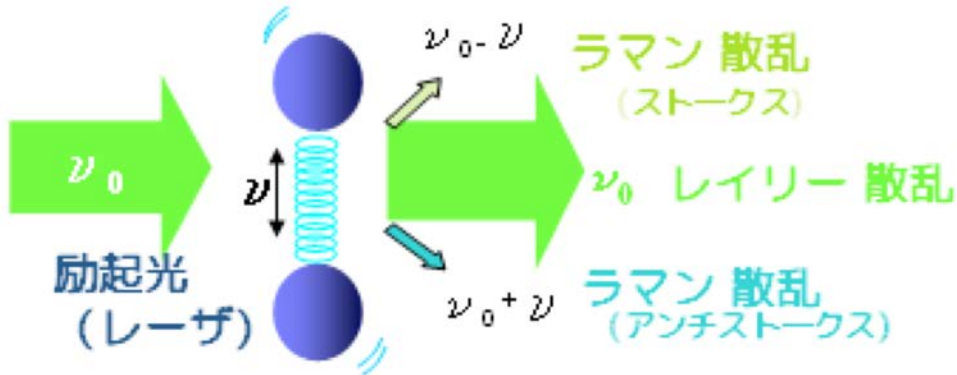
Rh-水素分子錯体およびRhヒドリド錯体のRh-H振動は



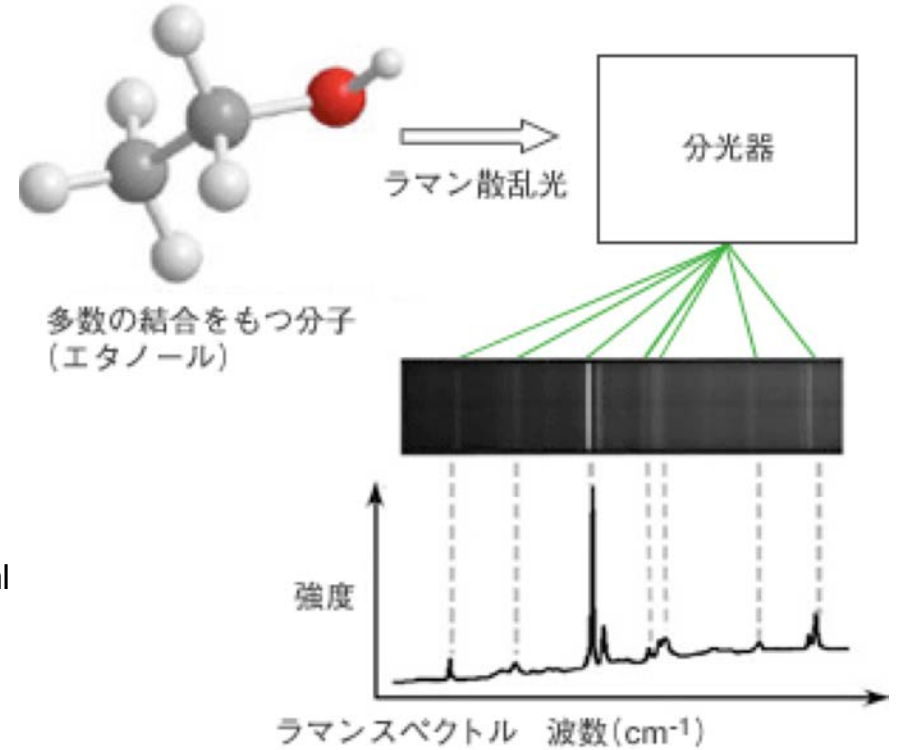


# ラマン分光法：原理

レーザーをサンプルに当てる→



$\nu$ : 分子の振動数  
 $\nu_0$ : 励起光の振動数



▲分子のラマンスペクトルには複数のピーク

<http://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>

例：様々な炭素材料の状態解析への応用

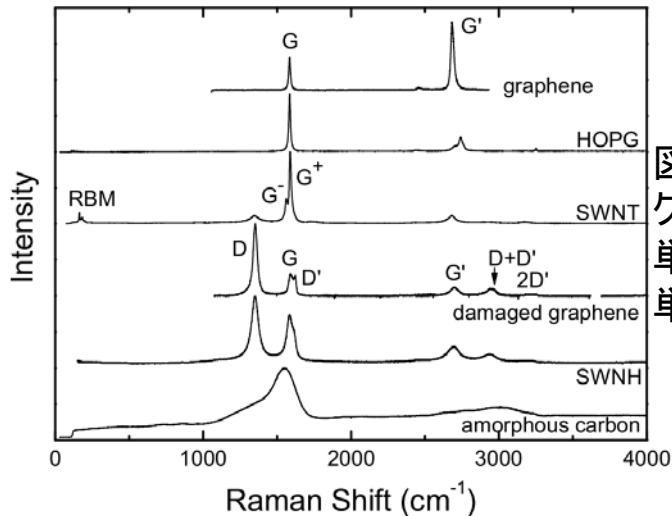
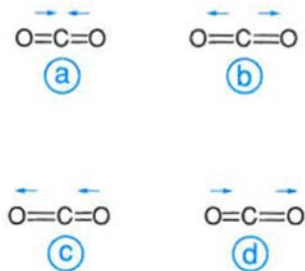


図2: いろいろな炭素のラマンスペクトル  
 グラフェン、HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)  
 単層カーボンナノチューブ(SWNT)、グラフェンの結晶性の悪いもの  
 単層カーボンナノホーン、非晶質炭素(amorphous carbon)

# 選択則：赤外分光法とラマン分光法

赤外分光法：振動による 検出

ラマン分光法：振動による 検出



対称伸縮振動  $\nu_s$

逆対称伸縮振動  $\nu_{as}$

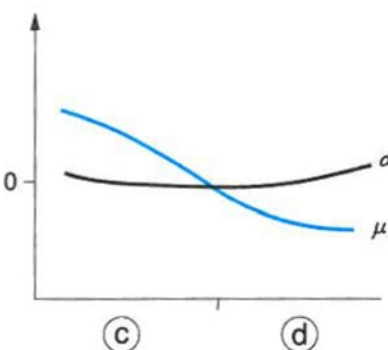
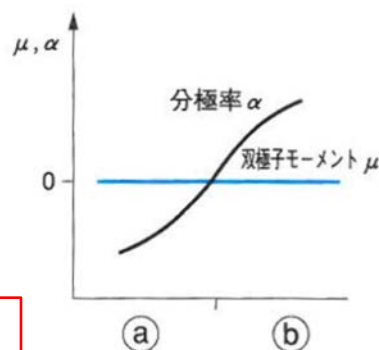


図 2.33 CO<sub>2</sub>分子の伸縮振動および分極率  $\alpha$  と双極子モーメント  $\mu$  の変化

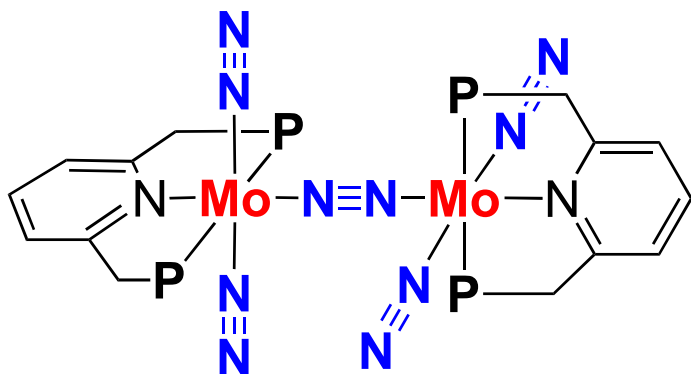
逆対称伸縮振動：IR活性  
 対称伸縮振動：ラマン活性

振動のタイプ	逆対称振動 (IR 活性)	IR バンド (図 2.34 (cm <sup>-1</sup> ))	対称振動 (ラマン活性)	ラマンバンド (図 2.35 (cm <sup>-1</sup> ))
$\nu(\text{C-H})$		3090(A)		3070(A')
$\nu(\text{C-Cl})$		817(D)		844(D')
$\delta(\text{C-H})$		1200(B)		1270(B')
$\gamma(\text{C-H})$		895(C)		760(C')
$\nu(\text{C=C})$	-	-		1576(E')
$\delta(\text{C-Cl})$	IRで 300cm <sup>-1</sup> 以下	-		350(F')

※同核二原子間での振動はIRによる観測が難しい

⇔ 検出

応用例：窒素分子錯体の同定



IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1936 (terminal NN)  
 Raman (THF, cm<sup>-1</sup>): 1890 (bridging NN)  
 cf. N<sub>2</sub> (gas): 2331 cm<sup>-1</sup>

K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi  
*Nature Chem.* **2011**, 3, 120.