

赤外分光法の基本原理: 振動のポテンシャルエネルギー

有機分析化学特論+有機化学4
第2回(2015/04/17)

二原子分子の振動をばねで近似

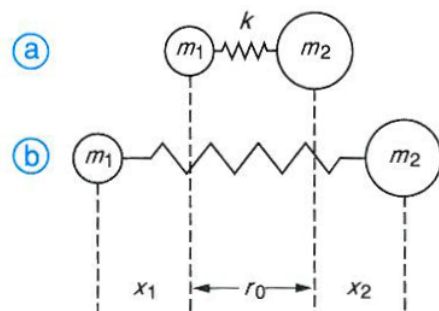


図 2.1 振動する二原子分子の力学的モデル
伸ばした距離: $\Delta r = x_1 + x_2$

r_0 : 自然長

Δr : 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

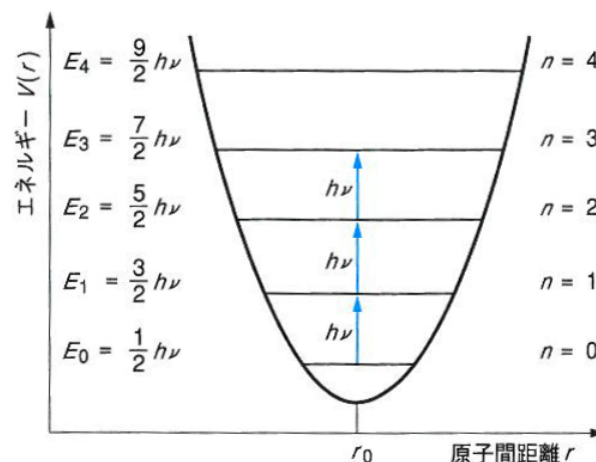


図 2.2 不連続な振動準位 E_i をともなう調和振動子の
ポテンシャルエネルギー曲線

調和振動子の振動数は
以下で示される

n : 振動数

m : 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(m)が大きいと
ばね定数 k の違い

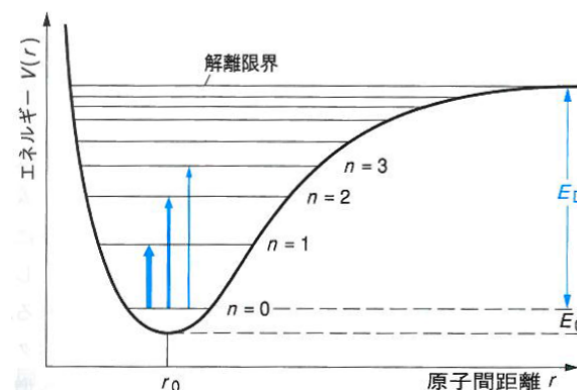


図 2.3 非調和振動子のポテンシャルエネルギーの
プロット

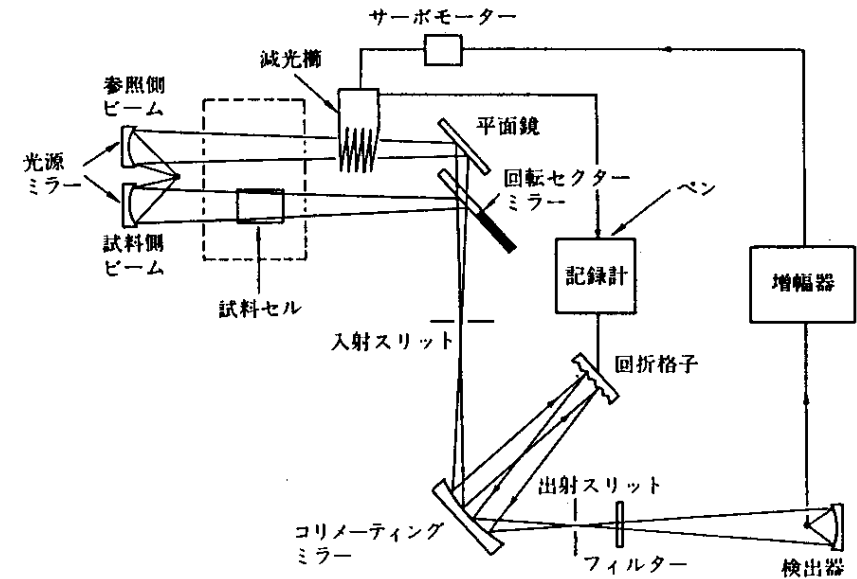
E_0 : ゼロ点エネルギー, E_D : 解離エネルギー,
幅の異なる矢印は, 遷移の確率が異なることを
示す。

実際は結合の解離があるので
非調和振動子となる

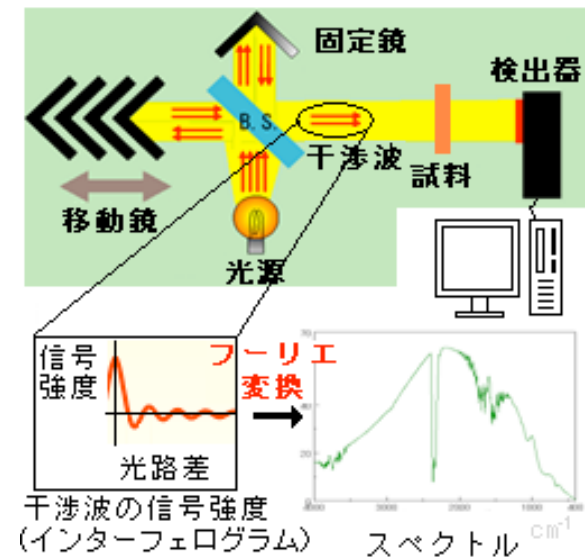
振動エネルギーも量子化
されているので、

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

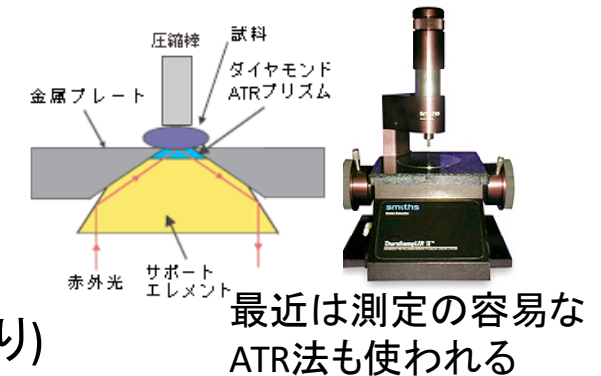
気相測定: 低密度を補うために長いセル(通常10 cm)を使う

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

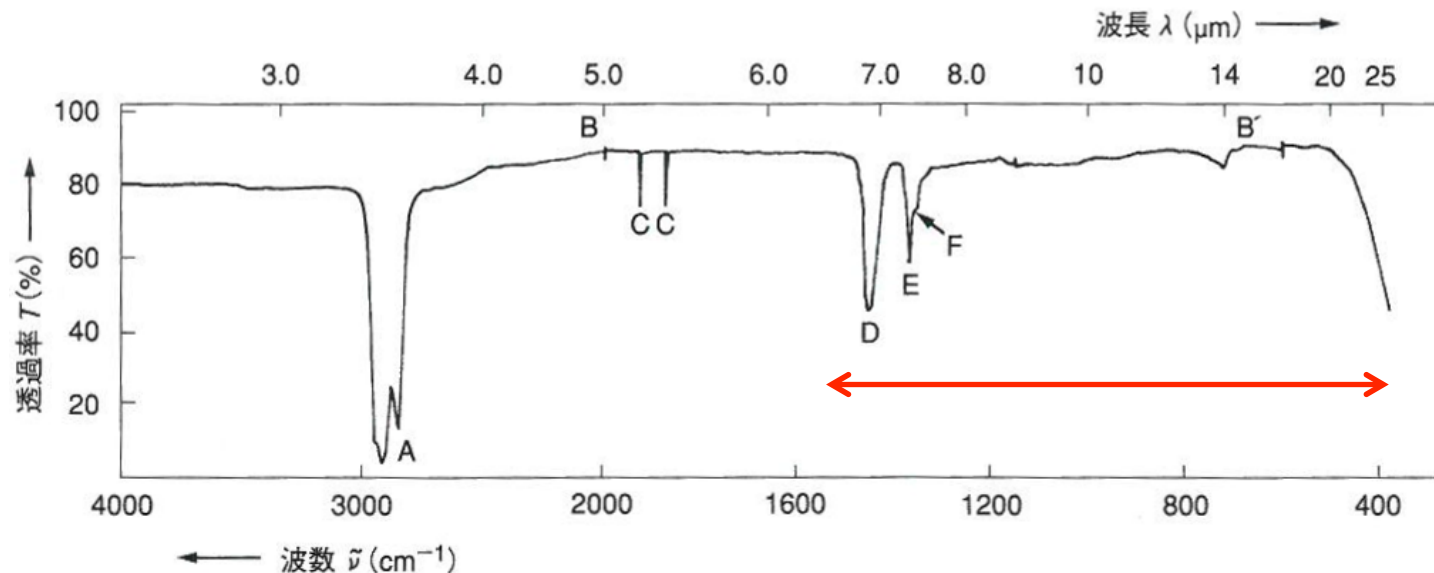
or 10~100倍量のKBrと共に錠剤成形する(水の混入あり)

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



最近は測定の容易な
ATR法も使われる

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

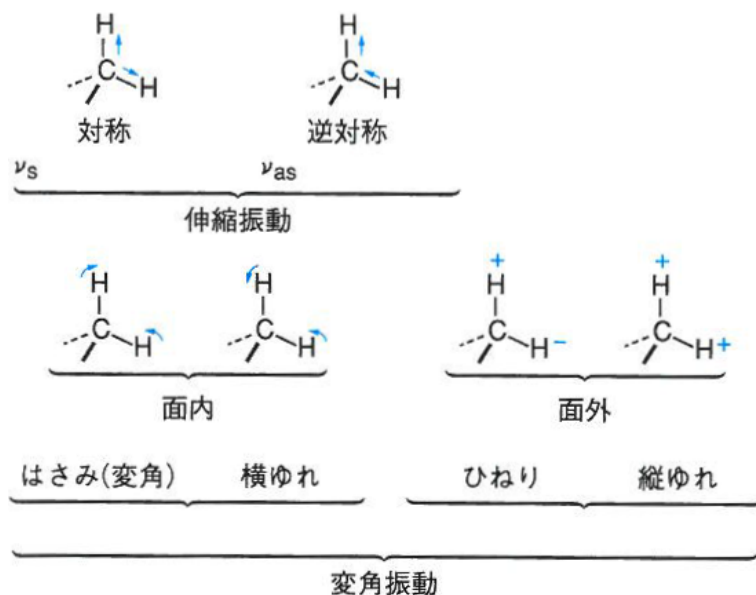
横軸: 波数と波長の両方が示されることが多い

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:



n : 伸縮振動
 d : 変角振動
 g : 面外変角振動
 t : ねじれ振動

+ = 紙面の前側への振動
 - = 紙面の後側への振動

水素との単結合の特性吸収の傾向

=

結合	$\tilde{\nu}(\text{C-X}) (\text{cm}^{-1})$	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 $\tilde{\nu}$ と振動数はたがいに比例.

多重結合の特性吸収の傾向

=

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) &\approx 2200 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) &\approx 1640 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}(\text{C}-\text{C}) &\approx 1000 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

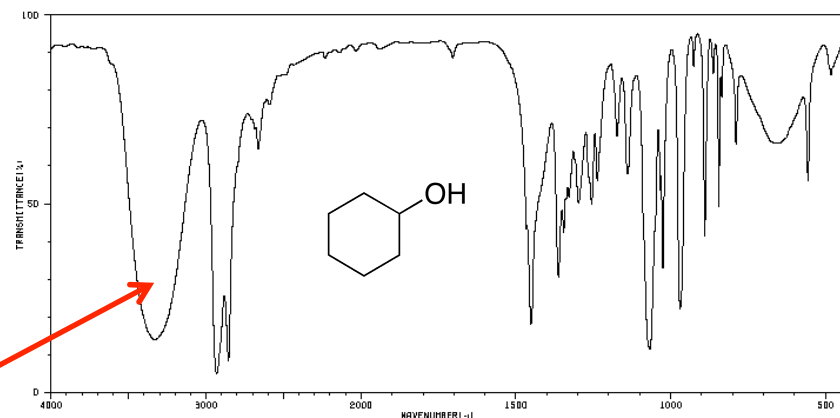
官能基ごとの特性吸収①: C-H, O-H, N-H

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 cm^{-1} 以下に強い吸収
- ・ sp^2 炭素-Hは 3000 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

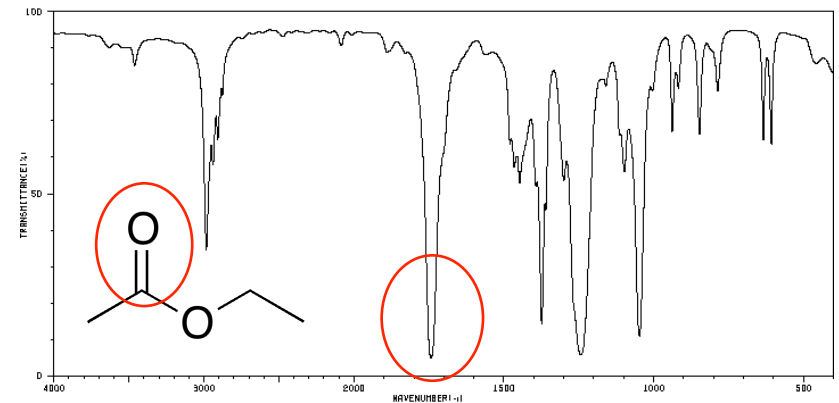
- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
 - ・X=Y=Zは二重結合にしては高振動数にある
-

・

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 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
 - ・a,b-不飽和化合物では
- ・
- ・ニトロ基は

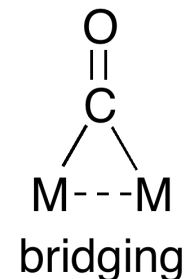
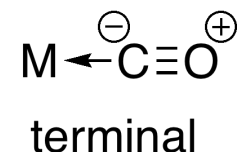


官能基ごとの特性吸収③:カルボニル錯体・ヒドリド錯体

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

・

同位体ラベル法

調和振動子の振動数

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

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

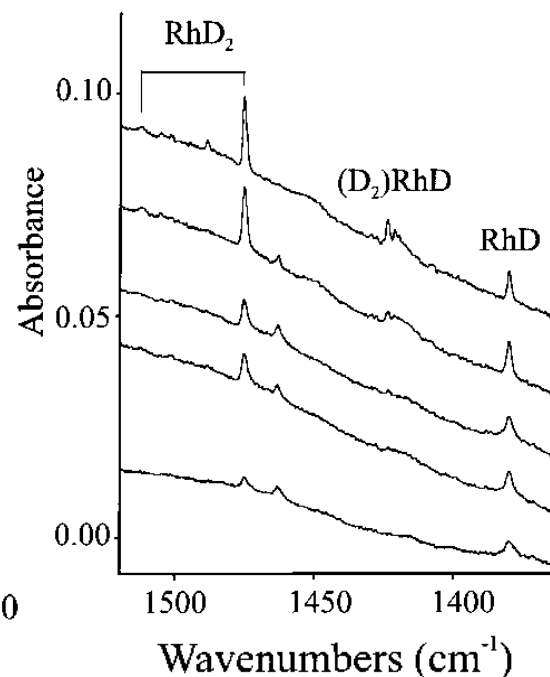
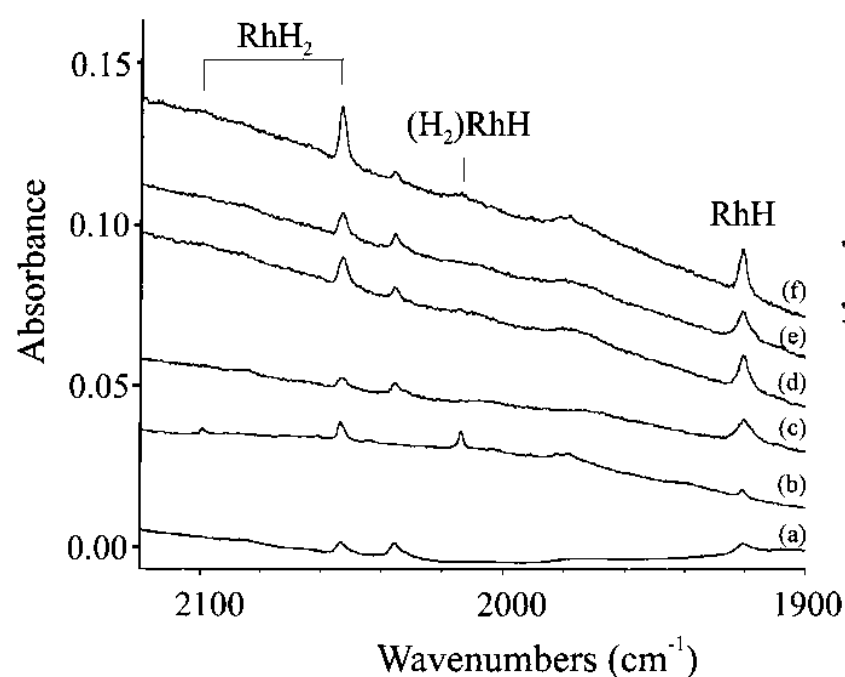
原子質量が大きくなると低振動数側へ

→ 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

→

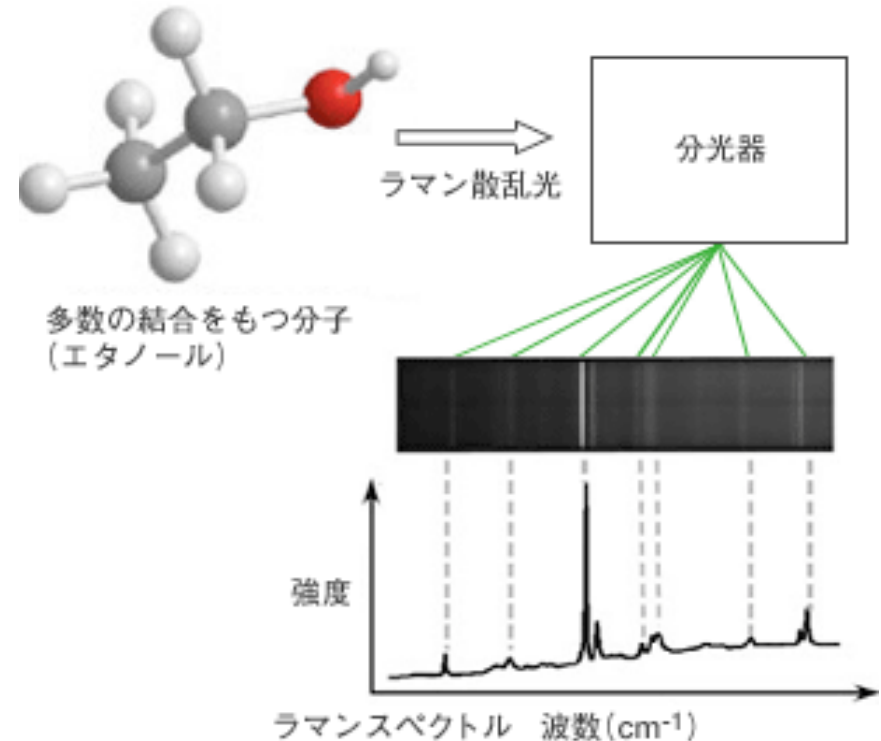
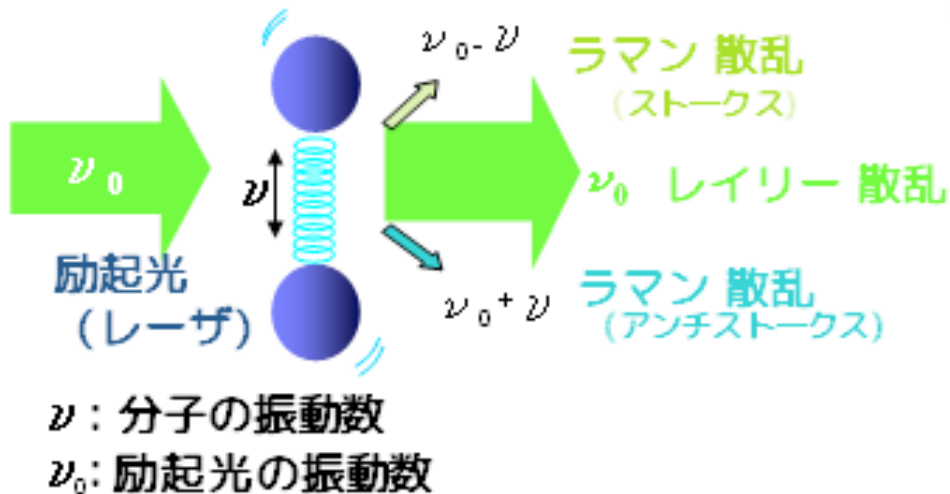
例: レーザー励起されたRh原子の水素化

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→



<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

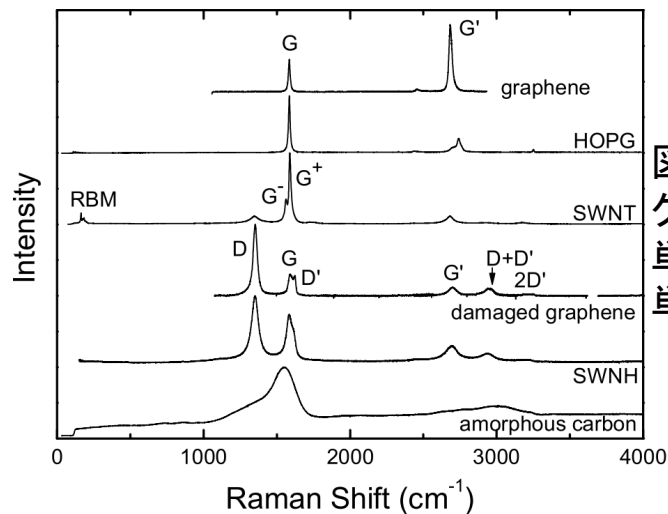


図2: いろいろな炭素のラマンスペクトル

グラフェン、HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)

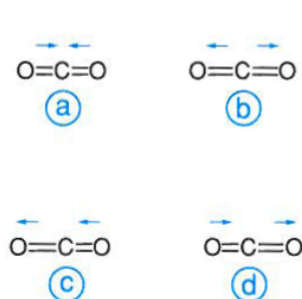
単層カーボンナノチューブ(SWNT)、グラフェンの結晶性の悪いもの
 単層カーボンナノホーン、非晶質炭素(amorphous carbon)

▲分子のラマンスペクトルには複数のピーク

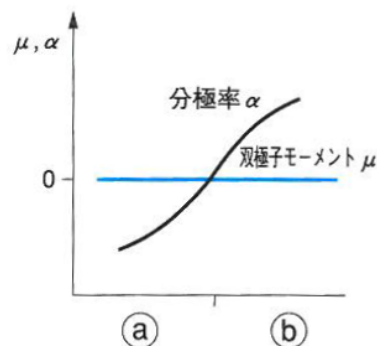
選択則：赤外分光法とラマン分光法

赤外分光法：振動による
ラマン分光法：振動による

を検出
を検出



対称伸縮振動 ν_s



逆対称伸縮振動 ν_{as}

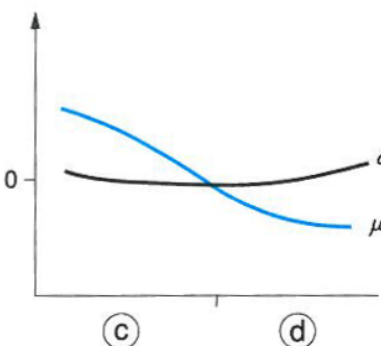


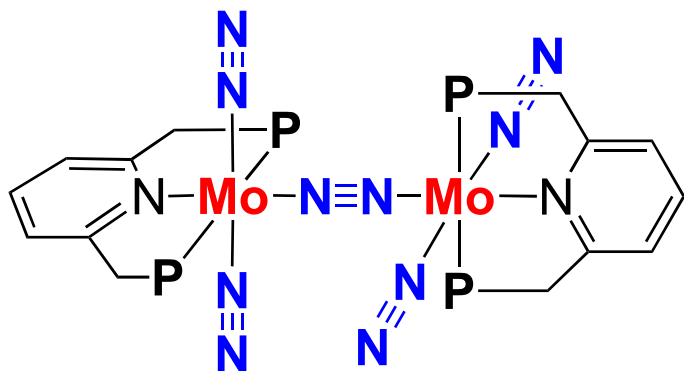
図 2.33 CO₂分子の伸縮振動および分極率 α と
双極子モーメント μ の変化

逆対称伸縮振動：
対称伸縮振動：

※同核二原子間での振動はIRによる観測が難しい

⇔

応用例：窒素分子錯体の同定



IR (KBr, cm⁻¹): 1936 (terminal **NN**)
Raman (THF, cm⁻¹): 1890 (bridging **NN**)
cf. N₂ (gas): 2331 cm⁻¹

K. Arashiba (石井研卒業生), Y. Miyake, Y. Nishibayashi
Nature Chem. **2011**, 3, 120.

振動の タイプ	逆対称振動 (IR 活性)	IR バンド 図 2.34 (cm ⁻¹)	対称振動 (ラマン活性)	ラマンバンド 図 2.35 (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C-H})$		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 ⁻¹ 以下	-		350(F')