# 赤外分光法の基本原理:振動のポテンシャルエネルギー

二原子分子の振動をばねで近似

有機化学4 第2回(2013/04/20)

 $m_1 m_2$ 

 $m_1 + m_2$ 



Eo:ゼロ点エネルギー, Eo: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.

ばね定数kの違い 三重結合>二重結合>単結合

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、不連続な 値をとる (n=0がゼロ点振動エネルギー)

図 2.2 不連続な振動準位 E.をともなう調和振動子の

原子の質量(µ)が大きいと振動数vは小さくなる

n = 4

n = 3

n = 2

n = 1

n = 0

En

※結合が強い(kが大きい)と振動数vは大きく、

*k*: ばね定数

 $v = \frac{1}{k}$ 

調和振動子の振動数は

以下で示される

*v*: 振動数

*μ*:換算質量 =

## 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 波長ごとに分析するため時間がかかる ダブルビーム方式なのでBG補正が容易

![](_page_1_Figure_2.jpeg)

![](_page_1_Figure_3.jpeg)

![](_page_1_Figure_4.jpeg)

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)

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)

![](_page_2_Figure_6.jpeg)

縦軸:通常は透過率*T*(%)が使用される(吸光度%A=100–%Tも使用される) 横軸:波数と波長の両方が示されることが多い 通常は2000 cm<sup>-1</sup>より高波数は目盛幅が小さくなっている

### 振動の分類と特性吸収の一般傾向

伸縮振動:結合の長さが変化する振動

変角振動:結合距離はそのままで結合角が変化する振動

![](_page_3_Figure_3.jpeg)

変角振動

+ = 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 =水素の質量が小さく高振動数領域

結合	$\tilde{\nu}$ (C – X) (cm <sup>-1</sup> )	Xの原子質量
С—Н	≈ 3000	1
C-D	≈ 2100	2
с—с	$\approx$ 1000	12
C-CI	$\approx$ 700	35

多重結合の特性吸収の傾向 =対応する単結合よりも高振動数側に

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

2節参照. 波数 ジと振動数はたがいに比例.

# 官能基ごとの特性吸収①:C-H, O-H, N-H

RANSHLTTANCELS 05

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=重なりやすい
- ・アルカン型C-Hは3000 cm<sup>-1</sup>以上に強い吸収...
- ・sp<sup>2</sup>炭素–Hは3000 cm<sup>-1</sup>以下に弱い吸収

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
  →水素結合していたら低振動数・広幅化
- ・N-H吸収はO-H吸収よりも少し弱く低振動数側
- ・アルカン型C-Hは3000 cm<sup>-1</sup>以上に強い吸収 (p3のA参照)
- ・sp<sup>2</sup>炭素–Hは3000 cm<sup>-1</sup>以下に弱い吸収

# 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
  - →二種の振動のカップリングだと考えられている
- ・二酸化炭素(2349 cm<sup>-1</sup>)の吸収が現れやすい

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ため同定は容易
- ・ケトンが1715 cm<sup>-1</sup>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 電気陰性度が高い原子が結合すると高振動数化
- ・カルボン酸では単量体と二量体が別々に見えることあり
- ・α,β-不飽和化合物では低振動数化
- ・対称に置換されたC=CやN=Nは弱い(ラマンで見える)
- ・ニトロ基は対称および逆対称伸縮が別々に観測可能

![](_page_5_Figure_13.jpeg)

# 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ため同定は容易
- ・一般には2125~1850 cm<sup>-1</sup>に現れる (金属に配位していないCOは2143 cm<sup>-1</sup>)

M←C≡O⊕

terminal

M---M bridging

- ・金属からの逆電子供与が強いとC=Oが弱く低振動数側に 金属上の電子密度上昇→低振動数側に 金属上に正電荷→高振動数側に
- ・カルボニル配位子が複数あると 複数の振動モード(対称伸縮や非対称伸縮)のために 吸収の数が増える

Bridging型の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいため同定は容易
- ・一般には1850~1700 cm<sup>-1</sup>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2200-1600 cm<sup>-1</sup>に bridging型は1600-800 cm<sup>-1</sup>現れる(吸収は弱め)
- ・ラマンスペクトルの方が観測はしやすい

# 同位体ラベル法

調和振動子の振動数

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

→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 その結合による振動が低振動数側へ移動する →未知化合物の吸収の確認ができる

![](_page_7_Figure_5.jpeg)

![](_page_7_Figure_6.jpeg)

**Figure 3.** Infrared spectra of laser-ablated rhodium and deuterium hydride reaction products in solid argon: (a) 2% HD in argon co-deposited at 7 K for 60 min, (b) after annealing to 20 K, (c) after broadband photolysis, (d) after annealing to 30 K, and (e) after annealing to 35 K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3706.

# ラマン分光法:原理

分光器

ラマン散乱光

多数の結合をもつ分子

強度

(エタノール)

レーザーをサンプルに当てる→分子の振動数情報を持ったラマン散乱が観測される

![](_page_8_Figure_2.jpeg)

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

![](_page_8_Figure_5.jpeg)

# 選択則:赤外分光法とラマン分光法

赤外分光法:振動による双極子モーメントの変化を検出 ラマン分光法:振動による分子分極率の変化を検出

![](_page_9_Figure_2.jpeg)

※同核二原子間での振動はIRによる観測が難しい ⇔ラマンスペクトルが強力な手段になりうる

応用例:窒素分子錯体の同定

![](_page_9_Figure_5.jpeg)

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>

Nature Chem. 2011, 3, 120.

![](_page_9_Figure_8.jpeg)