

### 3 赤外分光法

分子の結合はバネのような**伸縮振動**と結合角の変化 (**変角振動**) を絶えず行っている。これらのうちで、双極子モーメントの変化を伴うものが赤外線吸収する。多くの結合の振動は周囲の結合の伸縮と連動してしまうので有用な情報を与えにくい。周囲の結合とは異なる特徴的な結合の振動は分子の他の部分とは独立して起こる。このような結合は、特定の波長領域に吸収 (**特性吸収帯**とよばれる) を示すので、分子内に存在する結合の種類、したがって官能基の種類に関する情報を与える。

赤外 (IR) スペクトルは通常  $2.5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$  の波長範囲で、波数 ( $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ) に対して赤外線の透過率を記録する。代表的な官能基の特性吸収帯を表 3.1 にまとめてある。

表 3.1 官能基の特性吸収帯の波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

アルカン	C-H	2850~2960 (m~s)		
アルケン	C(sp <sup>2</sup> )-H	3020~3100 (m)	C=C	1620~1680 (m~w)
アルキン	C(sp)-H	~3300 (s)	C≡C	2100~2260 (m~w)
アルコール (エーテル)	O-H	3200~3600 (br.s)	C-O	1050~1250 (s)
		3590~3650 (水素結合していない OH)		(m)
アルデヒド (ケトン)	C(O)-H	~2720 と 2820 (w)	C=O	1630~1750 (s)
カルボン酸	O-H	2500~3300 (br.s)	C=O	1710~1780 (s)
アミン	N-H	3300~3500 (br.m)	C-N	1020~1230 (m)

( ) 内に吸収の強さを示す : s, 強い, m, 中程度, w, 弱い, br. 幅広い吸収.

表 3.2 アルケンとベンゼン誘導体の面外変角振動

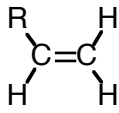
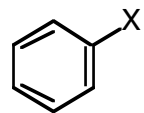
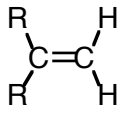
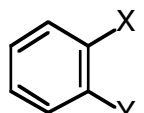
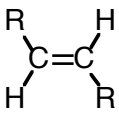
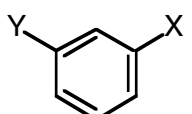
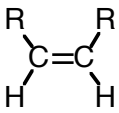
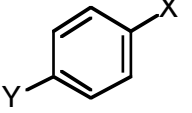
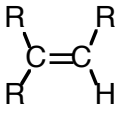
	990 (s) 910 (s)		730~770 (s) 690~710 (s)
	890 (s)		735~770 (s)
	960~980 (s)		860~900 (m) 750~810 (s) 680~725 (m)
	665~730 (s)		800~860 (s)
	790~840 (m)		

表 3.1 に示したのは、結合の伸縮振動に基づく吸収であるが、結合角の変化に基づく変角振動の吸収も現れる。特にアルケンや芳香族化合物の平面状化合物の面外変角振動は、これらの化合物の置換様式を反映しているのが有用である（表 3.2）。

以下に実際の IR スペクトルを見ていこう。まず図 3.1～3.3 に、三つの炭化水素化合物、ヘプタン、1-ヘプテン、1-ヘプチンの IR スペクトルを示す。

この三つのスペクトルでアルカンの C-H 結合の伸縮振動に基づく吸収は  $2850\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  に見られるが、二重結合と三重結合の  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$  と  $\text{C}(\text{sp})\text{-H}$  結合の吸収は  $3080$  と  $3320\text{ cm}^{-1}$  の高波数側に見られる。これは炭素-水素結合の強さが  $\text{sp}^3 < \text{sp}^2 < \text{sp}$  の順に大きくなるために、結合の伸縮に必要なエネルギーも大きくなるからである。アルケンとアルキンは  $\text{C}=\text{C}$  結合伸縮と  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合伸縮の吸収をそれぞれ  $1645$  と  $2120\text{ cm}^{-1}$  に示す。C-C 単結合の吸収は  $800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  に現れている。炭素-炭素結合の強さは単結合 < 二重結合 < 三重結合の順であり、吸収もこの順に高波数に見られる。図 3.2 の 1-ヘプテンの  $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  に見られる 2 本のピークは一置換アルケンに特徴的な面外変角振動の吸収である。

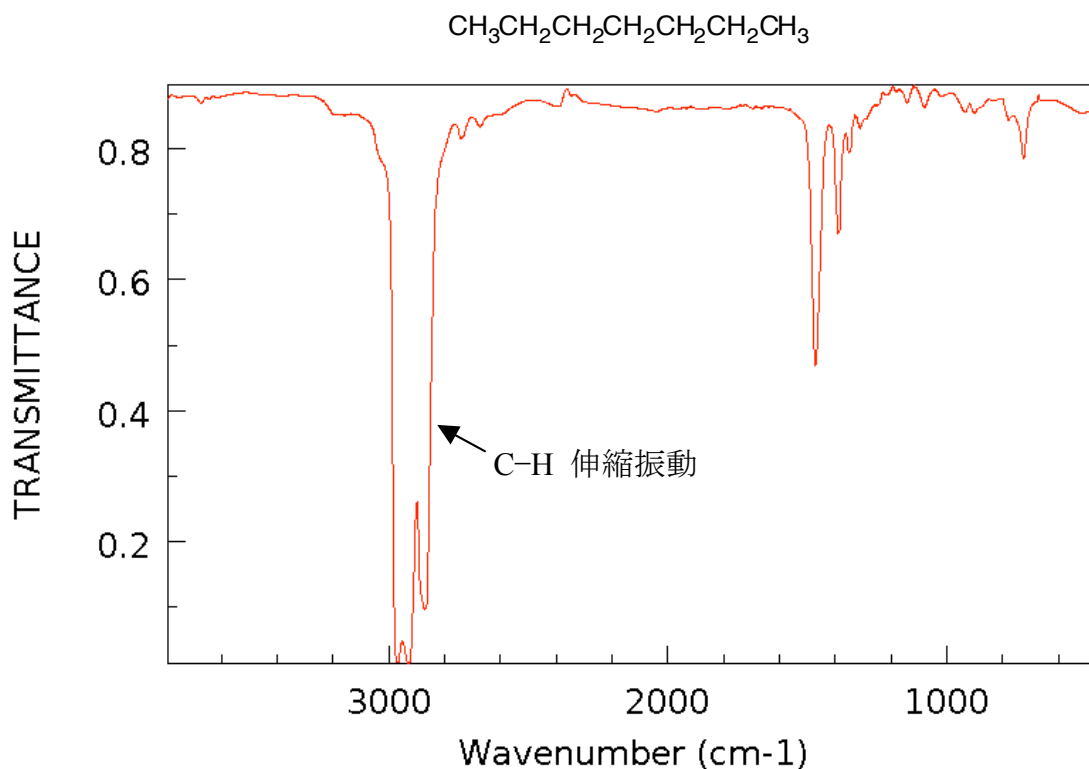


図 3.1 ヘプタンの IR スペクトル (気体)

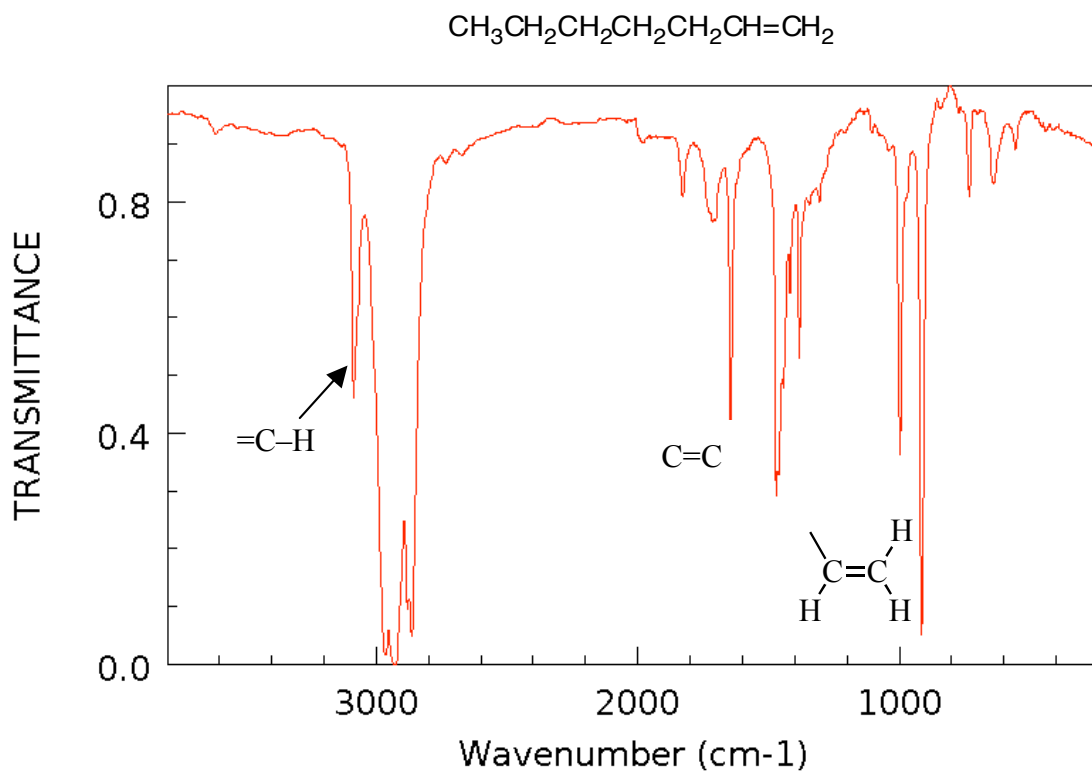


図 3.2 1-ヘプテンの IR スペクトル (10% CCl<sub>4</sub> 溶液)

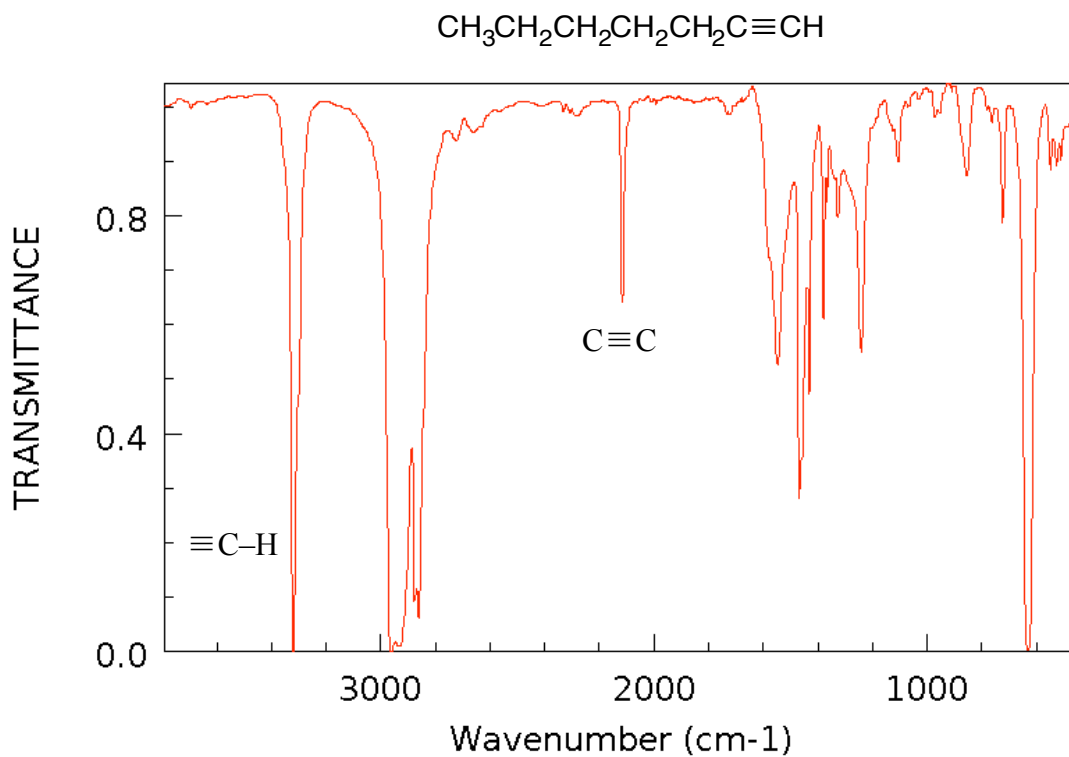


図 3.3 1-ヘプチンの IR スペクトル (10% CCl<sub>4</sub> 溶液)

次に、アルコールの IR スペクトルの例として図 3.4 に 2-ブタノールのスペクトルを示す。O-H 伸縮振動は水素結合しているために  $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  に幅広い強い吸収帯として現れる。希薄溶液では水素結合していない OH が高波数側に鋭い吸収として見られる。

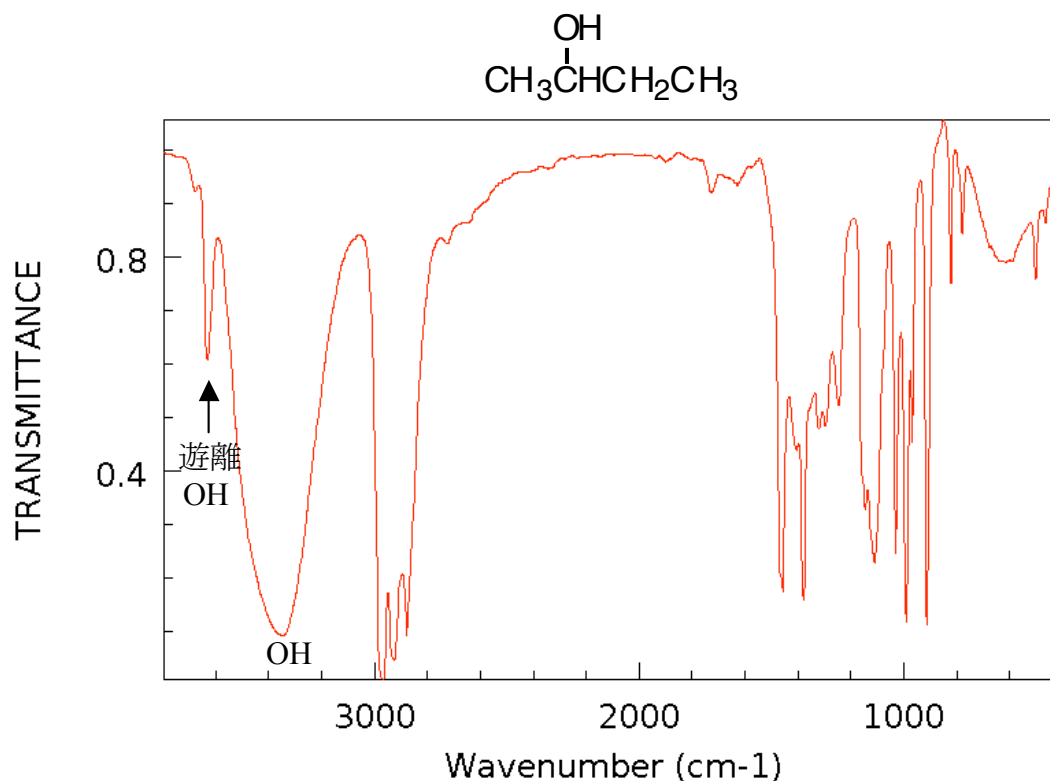


図 3.4 2-ブタノールの IR スペクトル (10%  $\text{CCl}_4$  溶液)

カルボニル結合をもつ化合物の特徴は、 $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の吸収を示すことである (図 3.5 と 3.6)。アルデヒドは、 $2720$  と  $2820\text{ cm}^{-1}$  あたりに C-H 伸縮に基づく 2 本の特徴的な吸収を示す (図 3.5)。

以上のように官能基の存在を示す主な特性吸収帯は  $1500\text{ cm}^{-1}$  よりも高波数に見られるが、それより低波数側のスペクトルはかなり複雑であり、分子全体の特徴を反映しているので、指紋領域とよばれている。この領域の吸収を一つずつ帰属することは簡単ではないが、そのパターンを既知のスペクトルと比べて化合物の同定に使うことができる。

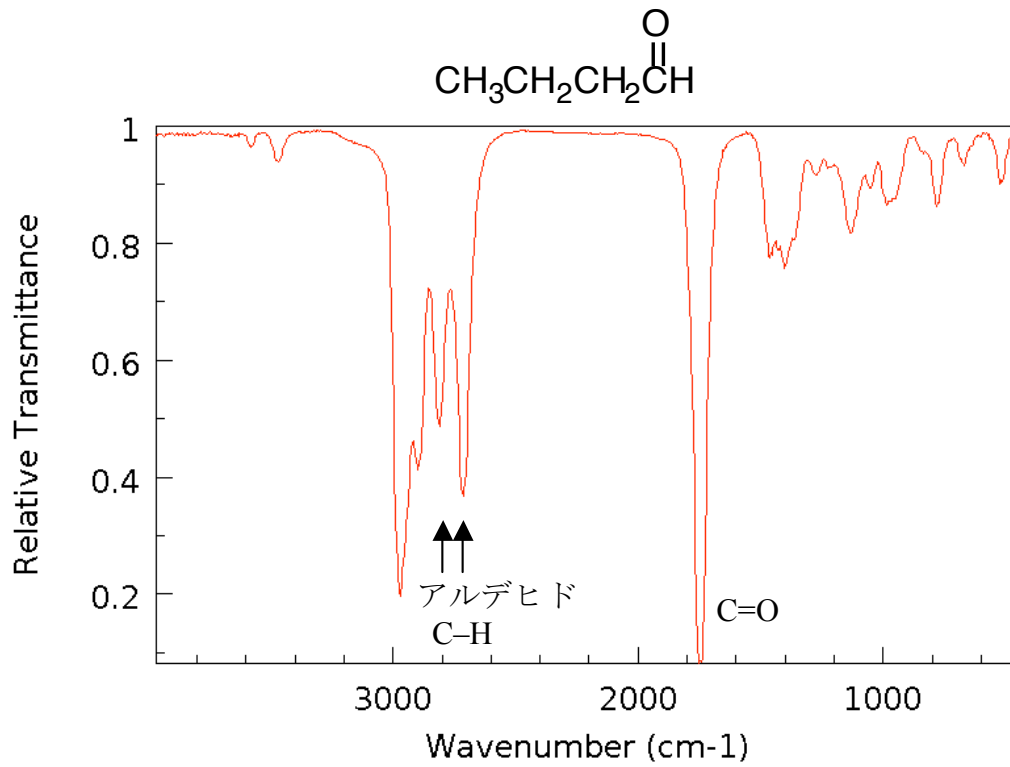


図 3.5 ブタナールの IR スペクトル (気体)

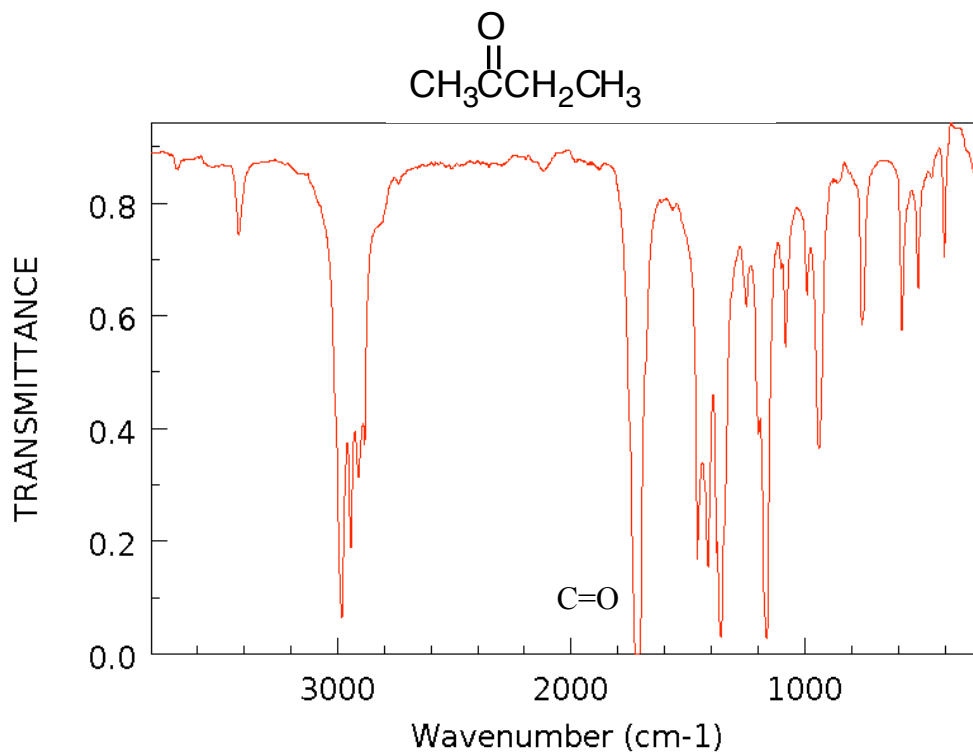


図 3.6 2-ブタノンの IR スペクトル (10%  $\text{CCl}_4$  溶液)