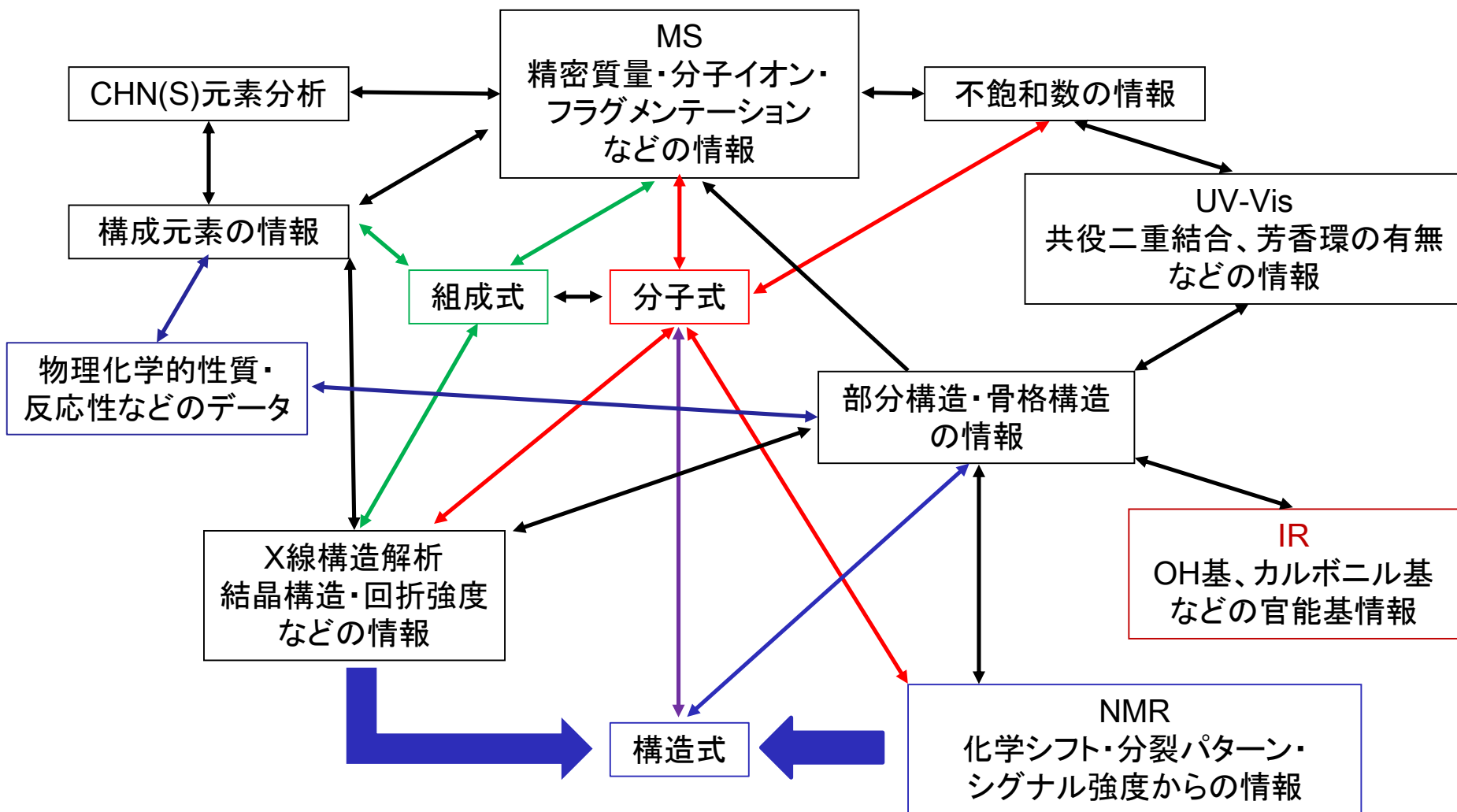


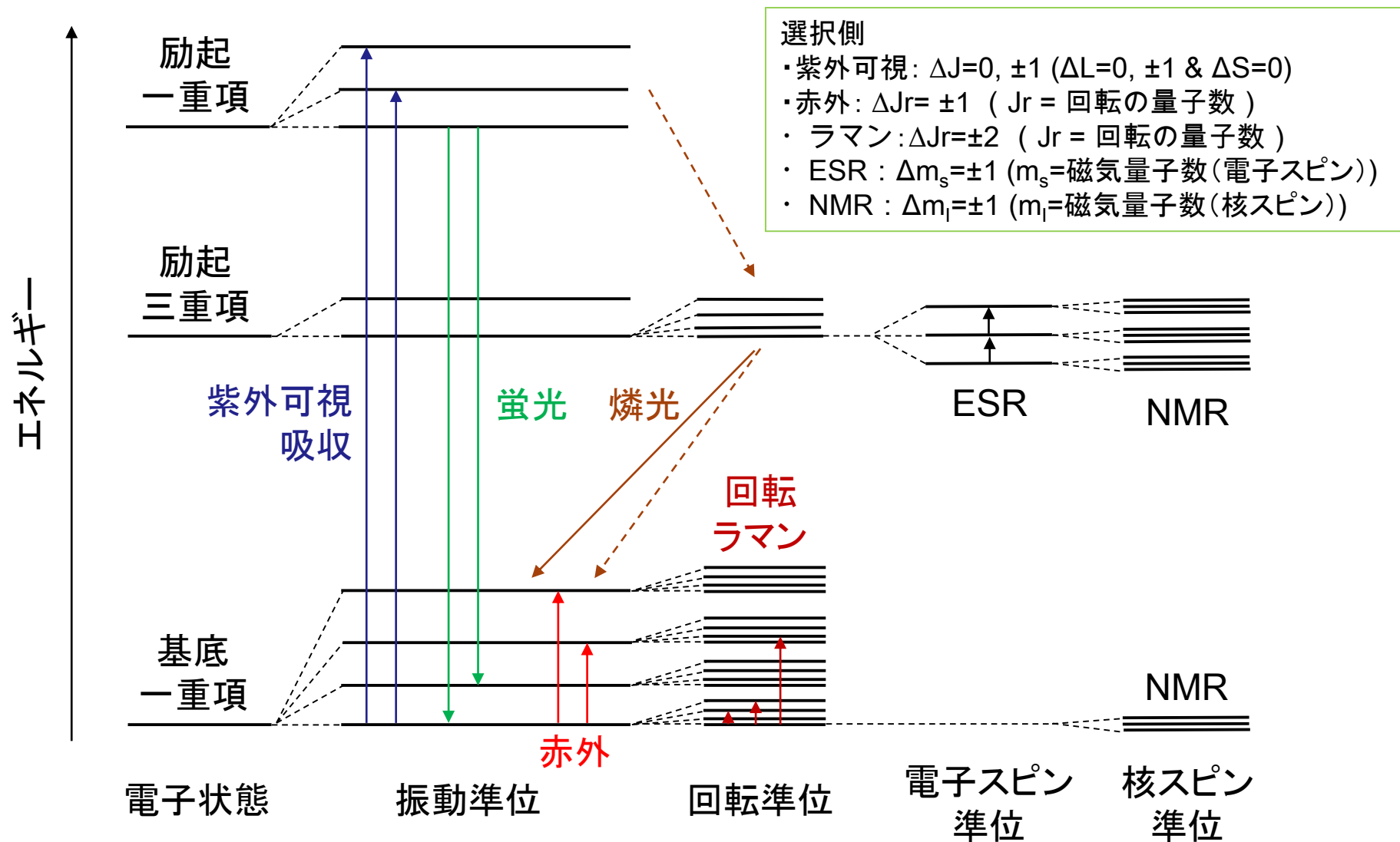
赤外分光 (IR)

IR測定と他の装置の関係



- ・NMR: 長距離の原子間の関係(立体配置)は分からない(次の項に例を示す)
ビニルエーテルなど回転異性体間の交換が非常に速い場合、**IR**より長い波長の電磁波(FM波)を使用するNMRでは個々を区別できない。カルボニル基およびその種類はIRの方が感度が高い
- ・MS: マススペクトル以外の機器分析法で、硫黄原子の存在に気が付くことは難しい
- ・X線構造解析: 単結晶が必要で、それを作成できる試料量が必要(結晶スポンジ法を除く)

分子内のエネルギー準位と遷移および対応する分光法



- ・左から右へ、種々の相互作用によってエネルギー準位が分裂する
- ・核スピン準位は核スピンの数に応じて多数あるが、磁場がなければその分裂は非常に小さい
- ・直線矢印は電磁波の吸収放出を伴い、破線矢印はそれらを伴わない遷移

代表的な赤外吸収スペクトルの測定法と測定試料の種類

	測定法	測定試料の種類
透過法	気体セル 液体セル(溶液セル) 液膜法 KBr法 ヌジオール法	気体 液体、溶液 高粘度、低蒸気圧の液体(KBr板などで挟む) 粉末、液体 粉末、液体
反射法	正反射法 高感度反射法(RAS) 全反射吸収法(ATR) 拡散反射法 一回反射ATR(ダイヤモンドATR)	金属表面の塗膜など 金属表面の薄膜、単分子膜 フィルム表面(μm オーダー)、液膜 (プリズムと密着させるため硬い材料は不可) 粉末、微小試料の簡易測定 粉末、液体、塗膜、微小試料など

それぞれの分光法に用いられる光の波長（波長・振動数）と関係する分子の遷移

分光法	波長(波数・振動数)の範囲	関係する分子の遷移
遠紫外分光法	140 - 200 nm, 71430 - 50000 cm^{-1}	電子遷移(リュードベリ遷移なども観測される)
紫外・可視分光法	200 - 800 nm, 50000 - 12500 cm^{-1}	電子遷移
近赤外分光法	800 - 2500 nm, 12500 - 4000 cm^{-1}	電子遷移、振動遷移の倍音、結合音
赤外分光法	2.5 - 25 μm , 4000 - 400 cm^{-1}	振動遷移
遠赤外分光法	25 μm - 1 mm, 400 - 10 cm^{-1}	振動遷移、回転遷移
テラヘルツ分光法	333 - 3.3 cm^{-1} (0.1 - 10 THz)	振動遷移、回転遷移
マイクロ波分光法	1 mm - 1 m (30 GHz - 300 MHz)	回転遷移

近赤外波長域と分光方式、試料選択の目安

波長 / nm	750 - 1100	1000 - 1700	1600 - 2500
波数 / cm ⁻¹	13333 - 9091	10000 - 5882	6250 - 4000
分散型 (回折格子)	○	○	○
FT型	△	○	○
検出器	Si	InGaAs	PbS
最適な試料	高水分		低水分
透過光路長	10 mm以上	1 mm	0.3 mm
特徴	<ul style="list-style-type: none"> ・電子遷移吸収 ・高次のOH倍音 ・透過性が高く、光路長が長い大型試料向き 	<ul style="list-style-type: none"> ・OH, CH第一倍音 ・情報が比較的多様で利用範囲が広い 	<ul style="list-style-type: none"> ・結合音の鋭いピーク（指紋領域的） ・吸収が強く、光路長は短い

赤外透過性素材の性質

材質	使用可能領域 / cm^{-1}	一般的な性質
NaCl	40000 - 625	吸湿性、水溶性、低価格、最も一般的に使われる材質
KCl	40000 - 500	吸湿性、水溶性
KBr	40000 - 400	吸湿性、水溶性、NaClよりも多少高価で、より吸湿性
CsBr	40000 - 250	吸湿性、水溶性
CsI	40000 - 200	強い吸湿性、水溶性、短波長の測定に適する
LiF	83333 - 1425	水にわずかに溶ける、よい紫外用材料
CaF ₂	77000 - 1110	水に不溶、ほとんどの酸・塩基に耐性あり
BaF ₂	67000 - 870	水に不溶、割れ易い、酸とNH ₄ Clに可溶
AgCl	10000 - 400	水に不溶、腐食して金属となる 短波長の可視光にさらすと黒ずむ、暗所に保存
AgBr	22000 - 333	水に不溶、腐食して金属となる 短波長の可視光にさらすと黒ずむ、暗所に保存
KRS-5 (40%TlBr, 60%TlI)	16600 - 285	水に不溶、高い毒性、塩基に可溶、柔らかい 全反射赤外分光法(ATR)測定に適する
ZnS	50000 - 760	水や一般的な酸および塩基に不溶、割れ易い
ZnSe	20000 - 500	水や一般的な酸および塩基に不溶、割れ易い
Ge	5000 - 560	割れ易い、屈折率が高い
Si	83333 - 140 400 - 30	ほとんどの酸・塩基に不溶
紫外用石英	56800 - 3700	水やほとんどの溶媒に影響されない
赤外用石英	40000 - 3000	水やほとんどの溶媒に影響されない
ポリエチレン	625 - 10	遠赤外分析用の低価格材質

赤外分光法における量子化学計算

補正後の振動数 = 振動数の計算値 * scaling factor

近似解法と基底関数	scaling facotr	rms _{ov} / cm ⁻¹ *
HF / 6-31G(d)	0.8953	50
MP2-fc / 6-31G(d)	0.9434	63
MP2-fc / 6-31G(d,p)	0.9370	61
MP2-fc / 6-311G(df,p)	0.9496	60
QCISD-fc / 6-31G(d)	0.9537	37
BLYP / 6-31G(d)	0.9945	45
B3LYP / 6-31G(d)	0.9614	34
AM1	0.9532	126
PM3	0.9761	159

代表的な近似解法と基底関数でのscaling factor

P. Scot and L. Radon, J. Phys. Chem., 100 (1996) 16502.

*波数残差の二乗平均平方根誤差

最もよく使われる

振動数の実験値と計算値の比は、常に一定ではなく、振動モードの波数が高いほど、計算値は実験値より大きく見積もられる。吉田らはこの傾きを補正する方法として、振動数に比例した次のような scaling factorを用いるwavenumber linear scaling (WLS)法を提案している。

補正後の振動数 = 振動数の計算値 * (1.0087 - 0.0000163 * 振動数の計算値)

このようなscaling 補正が必要となるのは、調和振動子近似が分子軌道法の計算法による誤差に加えて、分子振動の非調和性を無視しているのが当然である。それでも約5%程度で一致する

CCSD(T)計算を用いた高精度計算の結果は、実験値ときわめて良い一致を示す。これらの計算結果は、1%以内で実験結果を再現しておりscaling補正を必要としない

二原子分子の振動数

二原子分子の振動数は次のように計算される

$$\nu = (1/2\pi) * \sqrt{k/\mu}$$

ここで、 μ は換算質量。バネの振動数 ν は分子の振動数。したがって力の定数 k が大きくなると、すなわち結合が強くなると振動数 ν は大きくなる。また、振動する原子の質量が小さいと振動数が大きくなる。「**振動数 \propto 結合のエネルギー**」はI効果やM効果で重要になる

上式の関係はスペクトルの解釈において有用であり、これによりIRスペクトルにおける吸収波数を定性的に予測できる。たとえば炭素-炭素結合の強さから次のような関係となる

$$k_{C\equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$$

伸縮振動の振動数は次の法則に従う。つまり、二原子間の結合が強ければ強いほど振動数は高くなる。したがって三重結合は、二重結合あるいは単結合に比べてより高い波数領域で吸収を示す(**C=C二重結合は多置換の場合、より高振動数領域で吸収する傾向があり、逆に置換基が少ない場合、低振動数領域に吸収を示す**)

$$\nu(C\equiv C): \text{約 } 2200 \text{ cm}^{-1} \quad \nu(C=C): \text{約 } 1640 \text{ cm}^{-1} \quad \nu(C-C): \text{約 } 1000 \text{ cm}^{-1}$$

変角振動では結合角のみ変化し、結合長は変化しない。これらはふつう 1500 cm^{-1} 以下の低波数の指紋領域に現われる。例外的にNH変角振動は 1600 cm^{-1} 付近の領域に見られる

C-Xでも二原子分子の考え方が成り立つことが分かる

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

ベンゼン環

・ベンゼン環: 1600 cm^{-1} と 1500 cm^{-1}

アルキル基のみが置換したシグナルは弱いですが、電子求引基[C=O, NO₂など]や供与基[OCH₃, N(CH₃)₂など]が置換すると非常に強くなる。

ベンゼン環の存在と置換様式はNMRスペクトルから知ることができるので、IRスペクトルからそれ以上の情報を得ることは難しい

[補助情報]

ベンゼン環の=CHは 3050 cm^{-1} に弱い吸収を示す。アントラセンなどの高度に不飽和化した化合物では、このシグナルが顕著になる。一置換ベンゼンは 700 cm^{-1} 付近に特徴的な2本のシグナルを示す

ベンゼン環の置換パターン

官能基	バンド	備考
5個の隣接H	770 - 735 (s) 710 - 685 (s)	一置換、通常二つのバンド (トルエンなど)
4個の隣接H	760 - 740 (s)	1,2-二置換 (1,2-ジメチルベンゼンなど)
3個の隣接H	800 - 770 (s)	1,3-二置換、1,2,3-三置換
2個の隣接H	840 - 800 (s)	1,4-二置換、1,3,4-三置換など
孤立したH	900 - 800 (w)	1,3-二置換など、通常弱すぎる

* スペクトルの強度：s=強、m=中、w=弱、v=不定

C-H吸収

スペクトル上でC-H結合による吸収がないことは、試料化合物にこの構造が存在しないことを示している。不飽和および芳香族C-H伸縮振動は、容易に飽和C-H結合による吸収と区別できる

飽和C-H: 波数 $\nu < 3000 \text{ cm}^{-1}$

C=C-H: 波数 $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$

不飽和および芳香族C-H伸縮振動の吸収強度はかなり弱い

水酸基(OH)

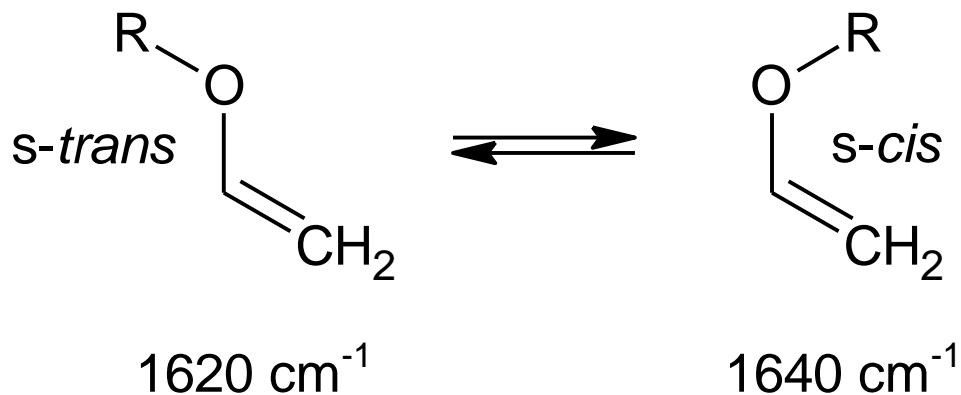
カルボキシ基(COOH)の水酸基、またはカルボニル基等と分子内水素結合したエノール性水酸基は、 $3500\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ に非常にブロードな吸収を示す

C-O伸縮振動による吸収も水酸基の種類を推定する際の参考になる

- ・第一級アルコール($\text{CH}_2\text{-OH}$): 1050 cm^{-1} (強)
- ・第二級アルコール(CH-OH): 1100 cm^{-1} (強)
- ・第三級アルコール(C-OH): 1150 cm^{-1} (強)
- ・フェノール性OH: 1200 cm^{-1} (強)

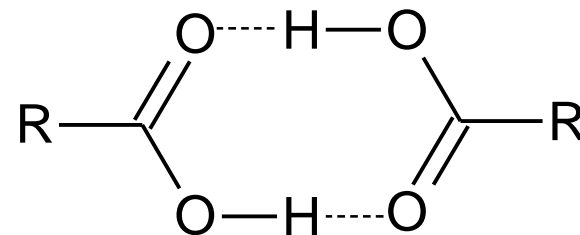
サンプルが湿っていると H_2O による吸収が同じ位置に現われるため注意が必要

オレフィン(C=C)



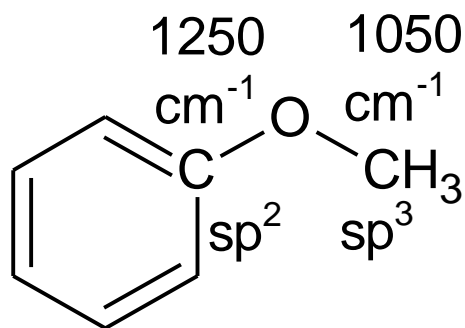
ビニルエーテルの吸収が2本に分かれるのは
s-シスとs-トランスの回転異性体による

カルボン酸(CO₂H)



カルボキシ基の水酸基は
通常の測定条件下では
二量体として存在する

エーテル(R-O-R')



メトキシベンゼンのような飽和アルコキシ基がついたフェノキシエーテルは、エノールエーテルと同様に 1250 cm^{-1} [C(sp²)-O伸縮振動]と 1050 cm^{-1} [C(sp³)-O伸縮振動](CH₃-O-の場合)に2本の吸収を示す

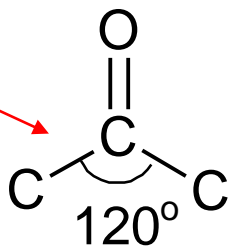
カルボニル基

^{13}C NMRスペクトルでは、化学シフトからケトン ($\delta 200$ 付近) とエステル (カルボニル基 $\delta 170$ 付近) の区別はつけられるが、エステルとアミドの区別は困難である

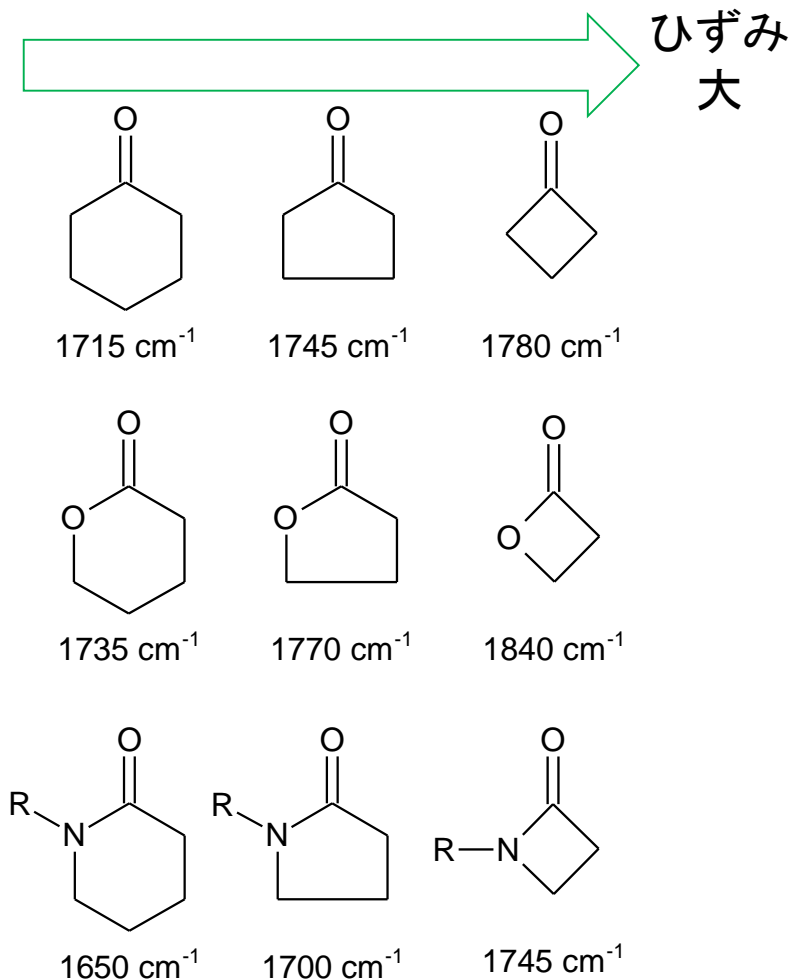
IRスペクトルを測定すれば、ケトン、カルボン酸、エステル、アミドなどのカルボニル基を容易に識別できる

1. ひずみの影響

ケトン ($\text{C}-\text{CO}-\text{C}$) のカルボニル炭素は sp^2 混成である。すなわちカルボニル基を構成する3個の炭素と1個の酸素原子は同一平面にあり、3個の炭素原子が作る結合角は 120° である。



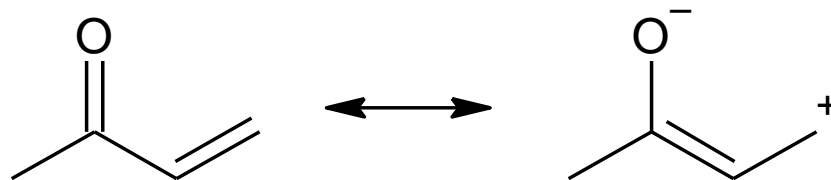
- ・カルボニル基の吸収はひずみが大きくなると高波数側へ移動する
- ・三員環、四員環、五員環に含まれるカルボニル基はひずみが大きく、六員環以上および直鎖状カルボニル基ではひずみが小さい



カルボニル基

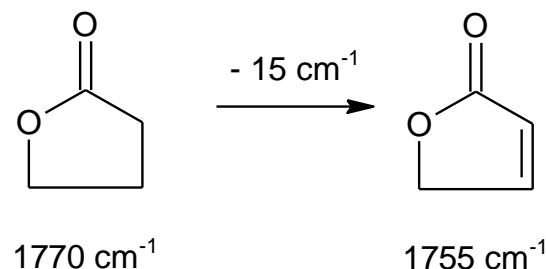
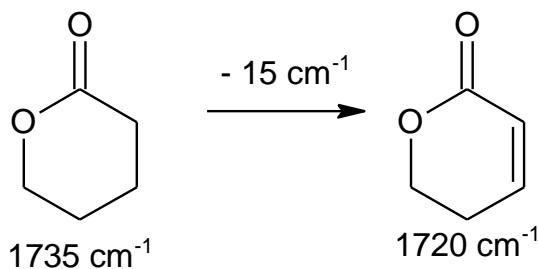
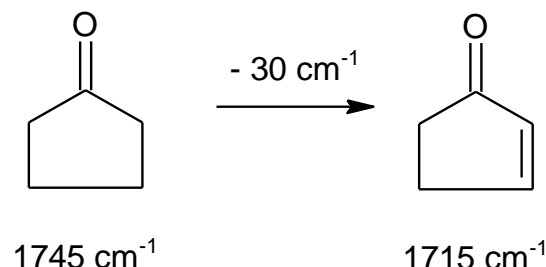
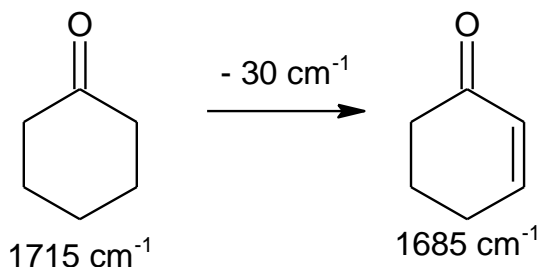
2. 共役の影響

オレフィンと共役すると、共鳴によりC=Oの二重結合は単結合性を帯びてくる



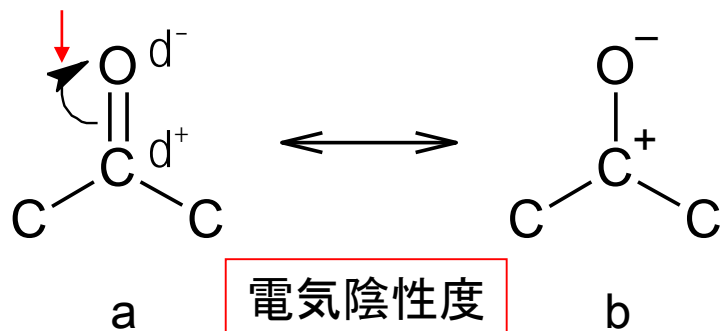
2本のバネのうち1本の強度が弱くなるので、伸縮振動に必要なエネルギーが小さくなる(低波数側へ移動する)

・カルボニル基がオレフィンと共役すると、ケトンの場合 30 cm^{-1} 、エステルの場合 15 cm^{-1} 低波数側へ移動



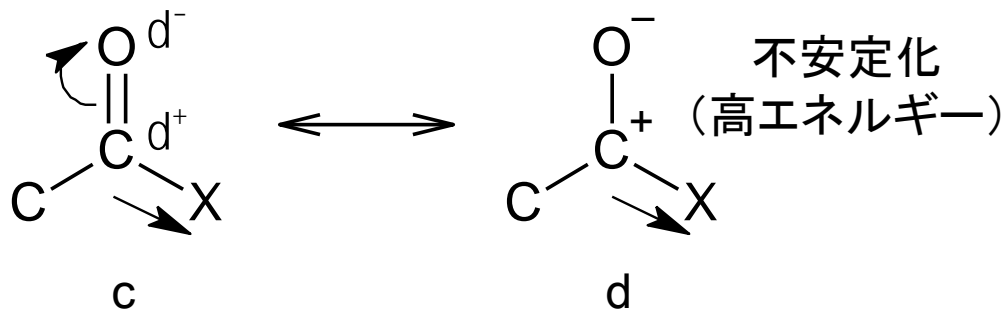
-I効果(誘起効果における電子吸引性の影響)

π 電子は自由度が高く動き易い



電気陰性度
 $O > C$

電気陰性度を持つ原子X(例えばCl)

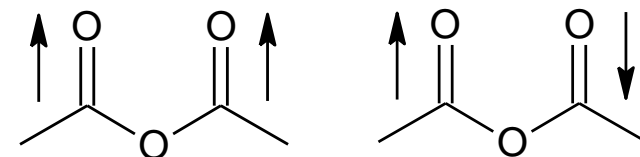
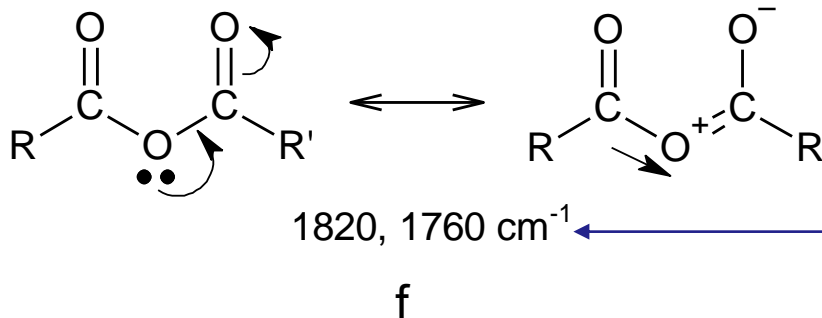
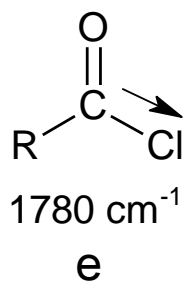


不安定化
(高エネルギー)

Xが $C^{\delta+}$ からさらに電子を引き抜こうとするため
共鳴構造式(d)は不安定化[(c)の寄与が大きくなる]

C=Oの二重結合性が(a)よりも大きくなり
カルボニル基の基本的な吸収波数(1715 cm^{-1})よりも高波数に移動する

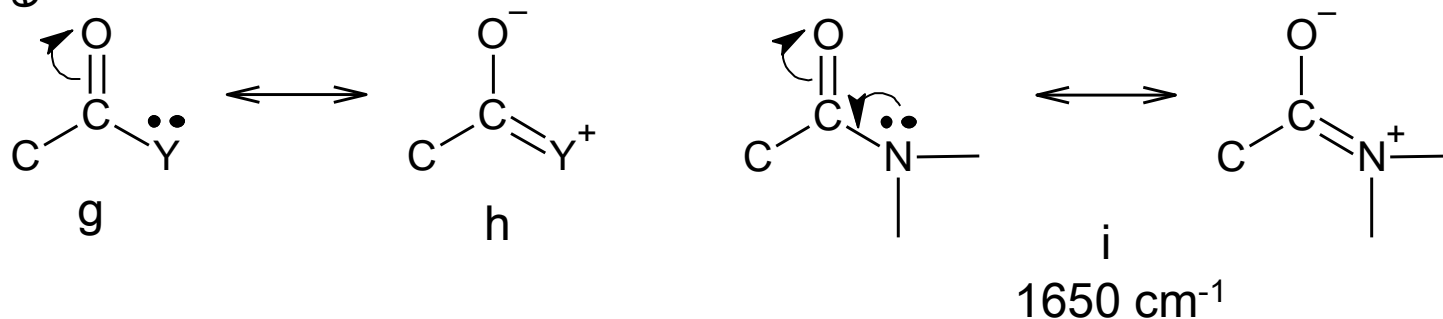
酸塩化物(下図 e)は塩素の-I効果により 1780 cm^{-1} と高波数に吸収を示す。また、酸無水物(下図 f)は共鳴により二つのカルボニル基に挟まれた酸素原子が大きな $\delta+$ を持つため、 1820 cm^{-1} と 1760 cm^{-1} に強い吸収を示す



2本のシグナルが現われるのは
振動方向が2種類存在するため

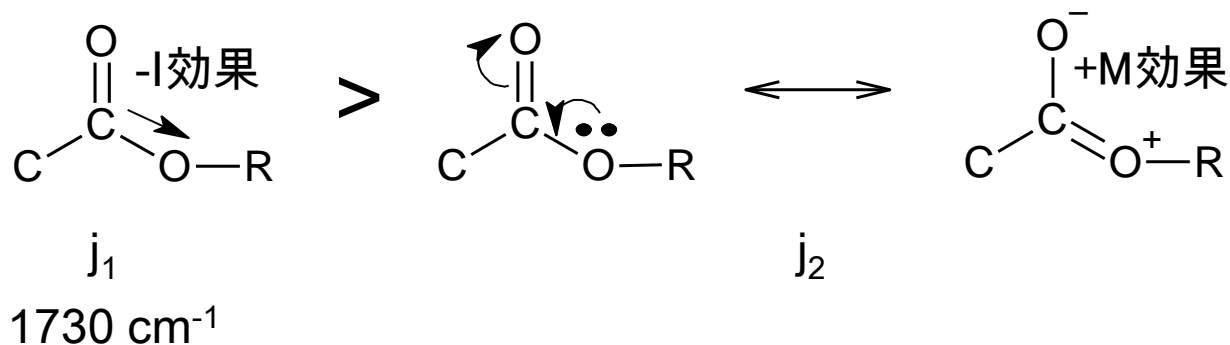
+M効果(メソメリー効果での電子供与性)

非共有電子対を持つ原子Yがカルボニル基に結合すると(下図 g)、Yの電子対がC-Y結合に流れ込む(+M効果)ため、共鳴構造式(下図 h)の寄与が大きくなる。その結果C=Oの二重結合性が弱まるため、カルボニル基の吸収は低周波数側に移動する。第三級アミドのカルボニル基による吸収が 1650 cm^{-1} と低波数であるのは、窒素原子の+M効果による



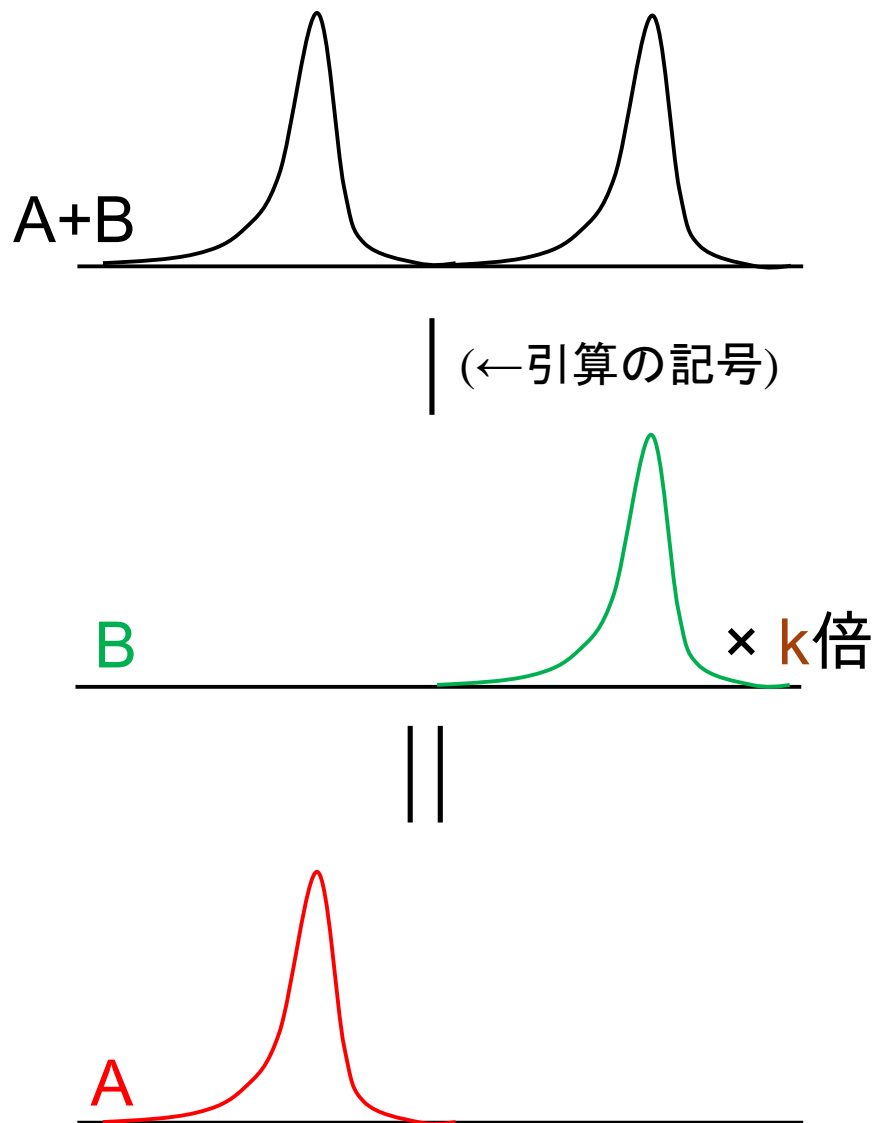
-I効果と+M効果

カルボニル基に酸素が結合したエステルカルボニル基の吸収は、酸素の-I効果(j_1)および+M効果(j_2)の両方に影響されるが、実際の吸収は 1730 cm^{-1} と通常のケトンの吸収よりも高波数であるので、-I効果(j_1)が優先していることがわかる。

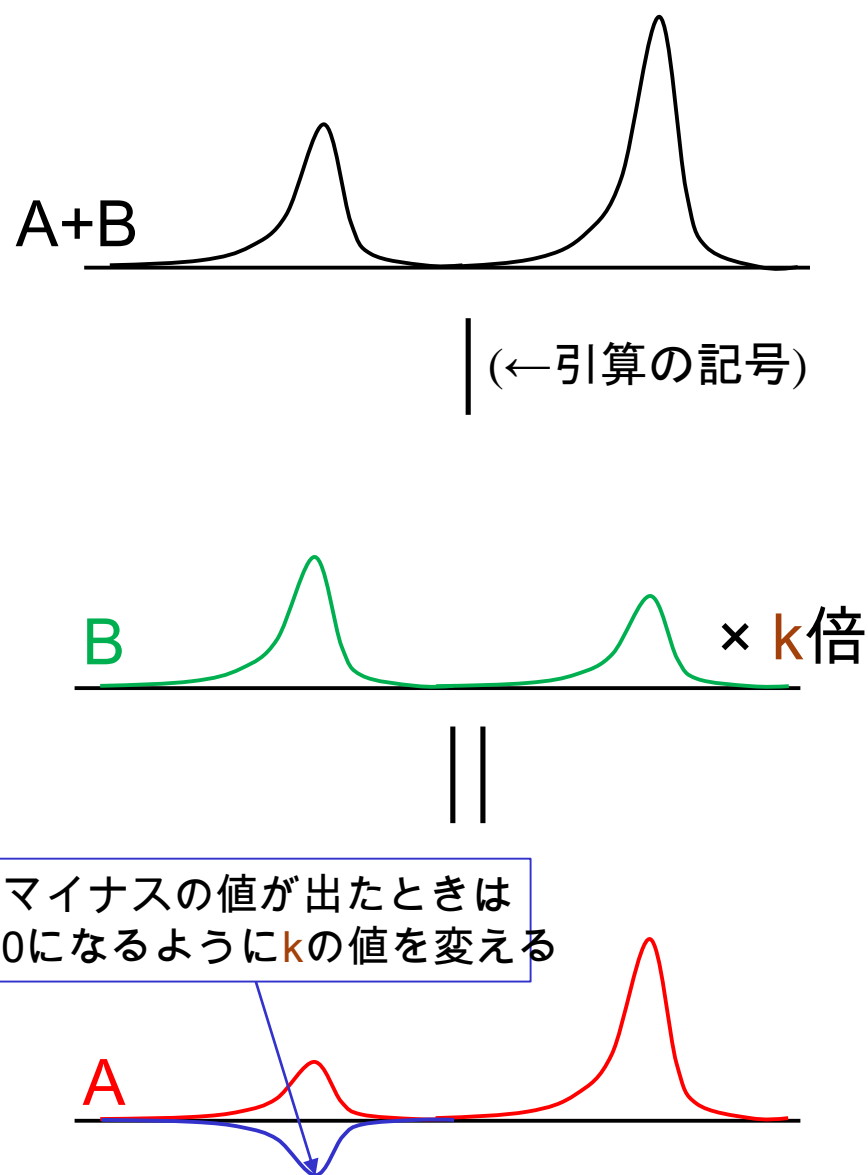


差スペクトルの計算方法

ピークの重なりが無い部分があるとき



全てのピークで重なりがあるとき



解析法(ステップ1、妨害吸収帯を排除する)

液体試料は、KBr板やNaCl板上に薄く伸ばしてフィルム状として、固体試料は、試料をKBr結晶とともに細かく粉碎した後に圧縮してペレットとして、IRスペクトルを測定します。他にも、固体試料をヌジオール(高沸点パラフィン)とよく練って測定する方法や、KBrやNaClの結晶の窓をもつ液体用セルに試料溶液を入れて測定する方法があります。また、試料表面での全反射する光を測定するATR法は、プリズム(Zn, Seなど)に試料を密着させて測定します。KBr法や液体セルと比較して前処理が非常に簡便であり、よく利用されています。

IRスペクトルでは、光が通過した分子の情報がすべて現われます。そのため、KBr、NaCl、ヌジオール、溶媒、セルなどに含まれる観測対象外の分子の情報をスペクトルから除くために、試料の入っていない状態(ブランク)の測定を事前に行ないます。例えば、空気中に含まれる二酸化炭素は 2360 cm^{-1} と 2340 cm^{-1} に二つの吸収帯として、水蒸気は 3500 から 4000 cm^{-1} と 1500 から 2000 cm^{-1} に小吸収帯群として、また試料中の水分は 3300 cm^{-1} 付近の幅広い吸収帯として観測されます。

解析法(ステップ2、特性吸収帯を探す)

波数4000から1300 cm^{-1} の範囲を下記の6のエリアに区切って、まず伸縮振動の特性吸収帯を探します(※ 図は文献[9]に記載されている)。

・エリア1: 4000 から 3100 cm^{-1}

ヒドロキシ基(O-H基)やアミノ(N-H基)が観測されます。O-H基は強く幅広い吸収帯を、N-H基は中程度の鋭い吸収帯を与えます。

・エリア2: 3100 から 2700 cm^{-1}

主としてC-H基が観測されます。3000 cm^{-1} よりも高波数側に吸収帯があれば、不飽和炭素(アルケンや芳香族)のC-H基、3000から2800 cm^{-1} 付近に吸収帯があれば、飽和炭素(アルカン)に結合したC-H基の存在が示されます。

・エリア3: 2700 から 2300 cm^{-1}

通常、スルファニル基(S-H基)に基づく吸収帯しか観測されないので、強度が弱くても有力な証拠を与えます。また、2350 cm^{-1} 付近には妨害吸収帯として空気中の CO_2 に特徴的な二つの吸収帯が現われるため、次に示す三重結合と混同するように注意が必要です。

・エリア4: 2300 から 1950 cm^{-1}

アルキン($\text{C}\equiv\text{C}$)やニトリル($\text{C}\equiv\text{N}$)などの三重結合伸縮振動や、アレン($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)やイソシアナート($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)などの逆対称伸縮振動によるものです。これらの吸収帯は共役によって強度の増加が起こります。

解析法(ステップ2、特性吸収帯を探す)

・エリア5: 1950 から 1650 cm^{-1}

カルボニル基($\text{C}=\text{O}$)の強い吸収帯や芳香族の吸収帯が観測される注目すべき範囲です。吸収帯の位置からだけでは、アルデヒド($\text{R}-\text{CHO}$)、ケトン(RCOR')、エステル($\text{RCO}_2\text{R}'$)、カルボン酸(RCO_2H)などの官能基を相互に区別することは困難ですが、 $\text{C}=\text{O}$ 基の分極が強ければカルボニル基の基準振動波数 1715 cm^{-1} よりも低波数に観測されます。また芳香族化合物の場合には、置換パターンに応じて $\text{C}-\text{H}$ 面外変角振動の倍音と結合音が観測されますが、上記のような強いカルボニル基吸収帯があると判別は困難です。

・エリア6: 1650 から 1300 cm^{-1}

$\text{C}-\text{H}$ 変角振動などの吸収帯が重なり合って観測されるため、スペクトルの解析が困難です。しかし、ニトロ基(NO_2 基) ($1550, 1350\text{ cm}^{-1}$) やスルホニル基($-\text{SO}_2$ -基)は、特徴的な2本の吸収帯を与えます。

1300 cm^{-1} 以下の領域は、人の指紋と同じように化合物に固有な吸収帯のパターンを与え、指紋領域と呼ばれます。既知物質の同定には有効ですが、未知試料の構造解析に用いるにはやや難解な領域です。

解析法(ステップ3、IR解析データを作成する)

実験ノートや研究報告などにIRスペクトルデータを記録する場合には、まずエリア1から6にある吸収帯のうちで特徴的なものを選び出します。次に、これら以外で強度の大きな吸収帯を選び出し、データとして記録します。

学術論文によっては、吸収帯の波数に加えて、観測された吸収帯の相対的な強度を、強い(s)、中程度(m)、弱い(w)と付記したものもあります。

天然物のIRスペクトル

IR分光法は基本的に分子の振動形態を測定する手法であり、ここから得られる情報から、化合物の同定ができ、構造の特徴がわかる。特に官能基、水素結合、キレーションについて構造情報を得るのに適している。UVスペクトルと異なり、定量の目的に使われることは比較的少ない。

IRで利用される振動の種類としては、結合の伸び縮みを伴う伸縮振動、結合角の変化を伴う変角振動がある。基本的な振動は、基準振動と呼ばれており、重心の変化を伴わない。例えば、二酸化炭素には四つの基準振動があるが、そのうち対称振動は、電気双極子モーメントの変化を伴わないので、IR吸収は与えない。IRスペクトルで吸収が観測されるためには、振動の双極子モーメントが非対称でなければならない。(省略)IRスペクトルでは、吸収位置が直感的に構造と結び付くので、NMRと同様官能基のあるなしの予想を付けるのには有効な手法である。

IRスペクトルのなかでも、カルボニル化合物の示すC=O伸縮振動は、強度も大きく構造解析によく用いられる。¹³C NMRスペクトルの化学シフトによって明確に同定できるのは、ケトン、アルデヒドであり、それ以外のカルボン酸、エステル、アミド、酸無水物などを区別するためにIRスペクトルの情報が役立つことも多い。カルボニルの種類を同定するためには、C=O伸縮振動以外のバンドを使うことも一般的だが、多くの経験則があり、官能基を同定するうえで有力な情報となる。

天然物のIRスペクトル

官能基のなかでも、炭素や水素を含まないものの検出にIRは有効である。例えば、ニトロ基については、その強い電子吸引性によって置換ベンゼン類ではオルト位水素のNMR化学シフトが大きく低磁場シフトすることなどから、類推するのが普通であるが、決め手とはならない。リン酸エステルや硫酸エステルなどもNMRでは判別の難しい官能基である。これらの官能基の存在が予想されるときには、丹念にIRスペクトルデータ集と見比べることも重要である。また、水素原子を含まない官能基の同定や、炭素の化学シフトが他の官能基と区別がつかないときにもIRスペクトルが威力を発揮する。 ^{13}C NMR化学シフトだけでは見分けがつかない、末端アルキンやニトリルなどは 2000 cm^{-1} 台の明確な位置に吸収帯を与える(内部アルキンなどは、ほとんど吸収を与えないので、シグナルがないことは証拠にならない)。

実際の試料の調製には、さまざまな方法が使われているが、筆者の経験ではKBr錠剤法が最も優れている。液体試料には使いにくい、粉末にできる場合にはまずKBrで測定すべきである。脱気すること、厚くしないことなど基本的な注意事項を守れば、それほど難しくはない。

参考文献

- [1] 津村ゆかり『よくわかる最新分析化学の基本と仕組み』秀和システム：
何も知らないで実験をするのは良くない
- [2] 日本分光学会、『光学実験の基礎と改良のヒント』、講談社サイエンティフィック：
レーザーを用いた実験をする場合には必読の書である
- [3] 日本分光学会『分光装置Q&A』講談社サイエンティフィック：
装置に関する技官が研究室に居ない場合は必須
- [4] 野瀬卓平ら『若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド』講談社サイエンティフィック
- [5] 尾崎幸洋『近赤外分光法』講談社
- [6] M. Hesseら『有機化学のためのスペクトル解析法』化学同人
- [7] Gary D. クリスチャンら『分析化学Ⅱ. 機器分析偏』丸善出版
- [8] Shimadzu FTIR TALK LETTER (<https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/support/lib/ftirtalk/ftirtalk.htm>):
赤外分光分析関連情報(こちらは無料なので読んでおくとい)
- [9] 臼杵 克之助ら『有機スペクトル解析 MS・IR・NMRデータを読む』丸善出版
- [10] 大津元一ら『近接場光の基礎』オーム社
- [11] 楠見武徳『有機スペクトル』裳華房
- [12] (社)日本分析化学会編『分析化学 実技シリーズ 応用分析編・3 有機構造解析』共立出版
- [13] 日本化学会編『有機機器分析』共立出版
- [14] 有機化学講義(http://www.ites.co.jp/newsitewp/wp-content/uploads/sem_orch.pdf)