



# 8. 赤外分光分析法 (infrared spectrometry)

## [1] 赤外吸収

振動エネルギー

波数,  $\text{cm}^{-1}$  (Kayser)

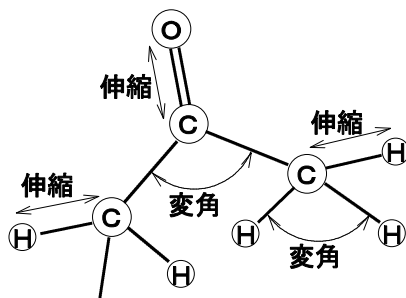
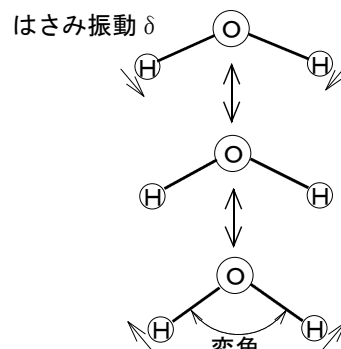
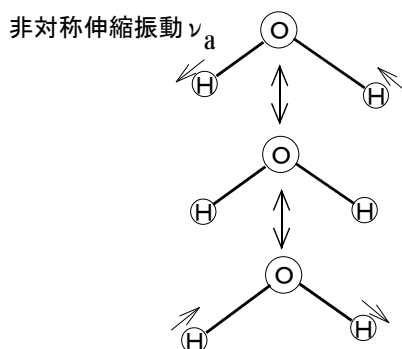
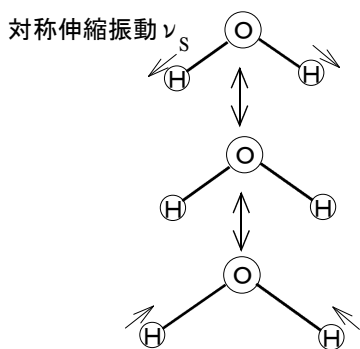


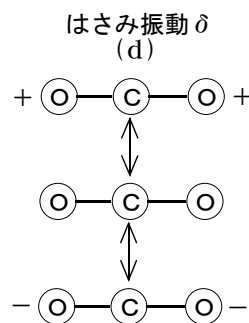
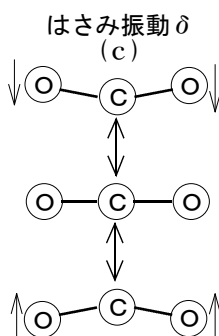
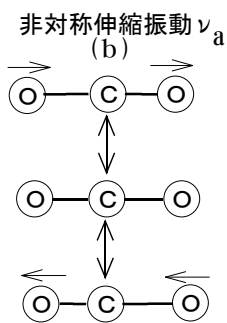
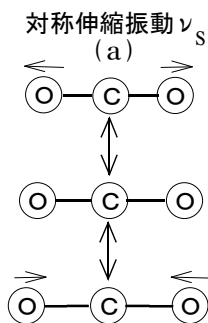
図1. 伸縮振動と変角振動

[問1] 水分子の対称伸縮振動による赤外吸収は  $2.74 \mu\text{m}$  に、非対称伸縮振動は  $2.66 \mu\text{m}$  に、変角振動 (はさみ, scissoring) は  $6.27 \mu\text{m}$  にみられる。それぞれを波数で表せ。



双極子能率 (dipole moment)

[問2] 二酸化炭素の振動は4種類ある。その内の2種類 (c, d) は、同じ様式の振動 (縮重している) である。赤外を吸収できる振動か否かを判定せよ。



## [2] メチレンの振動

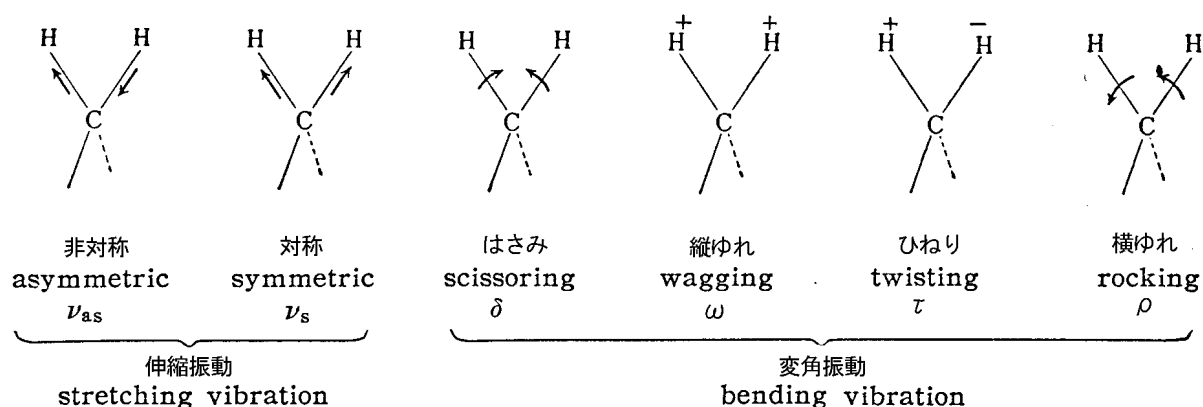


図2. メチレンの伸縮振動と変角振動

## [3] 吸収帯

rotation energy level

倍音 (overtone), 結合音 (combination tone)

測定領域外, weak absorption, 縮重, 近接, 双極子能率

[問3] 伸縮振動の赤外吸収波数は、一重結合、二重結合、三重結合の順に、

C—C, C—O, C—N	1300 ~ 800 $\text{cm}^{-1}$
C=C, C=O, C=N, N=O	1900 ~ 1500 $\text{cm}^{-1}$
C≡C, C≡N	2300 ~ 2000 $\text{cm}^{-1}$

である。また、同じ一重結合でも、水素を含む場合は大きく違っていて、

C—H, O—H, N—H	3800 ~ 2700 $\text{cm}^{-1}$
---------------	------------------------------

である。

- 赤外線振動数は波数と比例関係にあることを示せ。
- 2つの物体がバネで結ばれていて、そのバネはフックの法則が成り立つものとする。この2つの物体が振動するとき、その振動数が、バネの強さや2つの物体の質量によってあらわされることを示せ。
- 原子間の結合がバネであると仮定すると、一重結合、二重結合、三重結合では、そのバネの強さはどちらが強いといえるか。
- 原子間の結合がバネであるとしたとき、一重結合、二重結合、三重結合のバネの強さの大小から、一重結合、二重結合、三重結合での原子間の振動数の大小を記せ。
- 原子間の結合がバネであるとしたときの振動数が、赤外吸収波数と比例の関係があると仮定する。この仮定の下で、一重結合、二重結合、三重結合の違いと赤外吸収波数の関係を明らかにせよ。
- 同様の仮定の下で、C—C赤外吸収波数とC—H赤外吸収波数との関係を明らかにせよ。

## [4] 装置

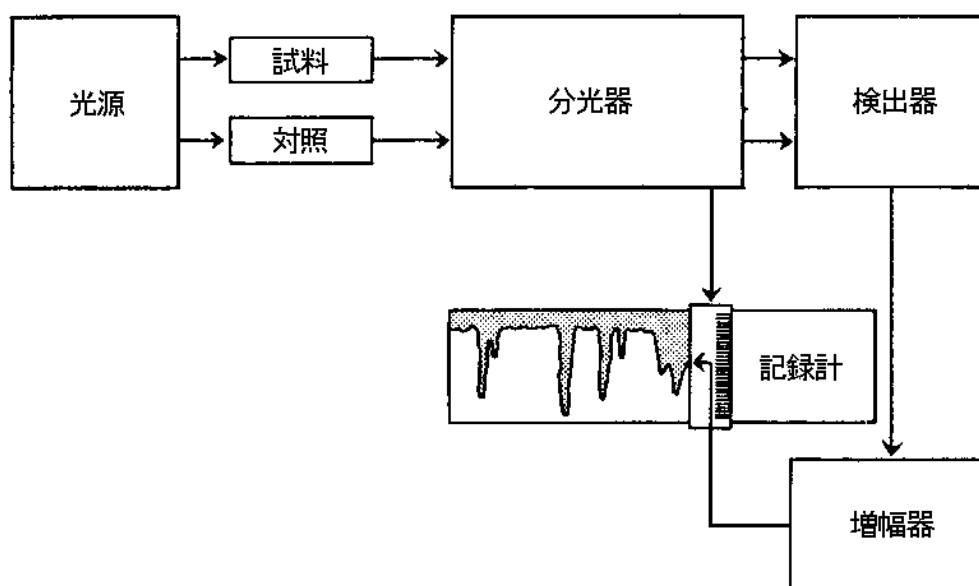


図3. 赤外分光分析装置の概要

## [5] 光源

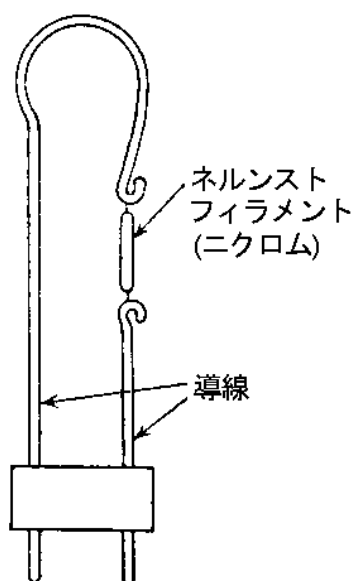


図4. Nernst filament

## [6] 試料

フィルム法, 液膜 (neat, Nujol) 法, 気体法, 錠剤 (KBr) 法  
潮解性

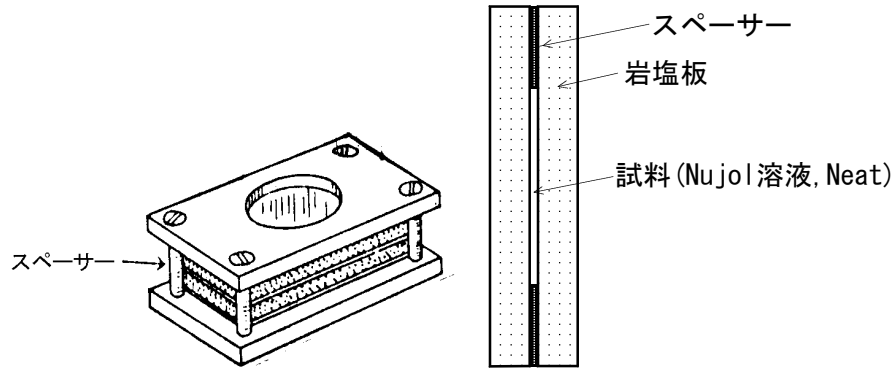


図5. 液体セル

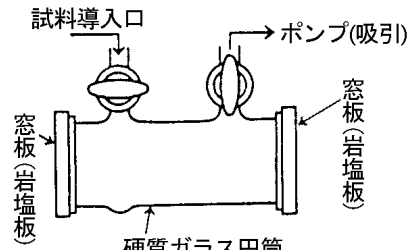


図6. 気体セル

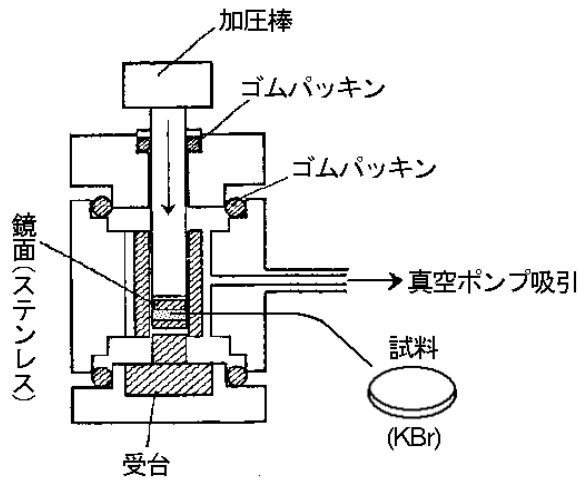


図7. 錠剤成型器

## [7] 分光器

プリズム, NaCl ( $2 \sim 15 \mu\text{m}$ ), KBr ( $10 \sim 24 \mu\text{m}$ ), CsI ( $20 \sim 40 \mu\text{m}$ )  
回折格子

[8] 検出器

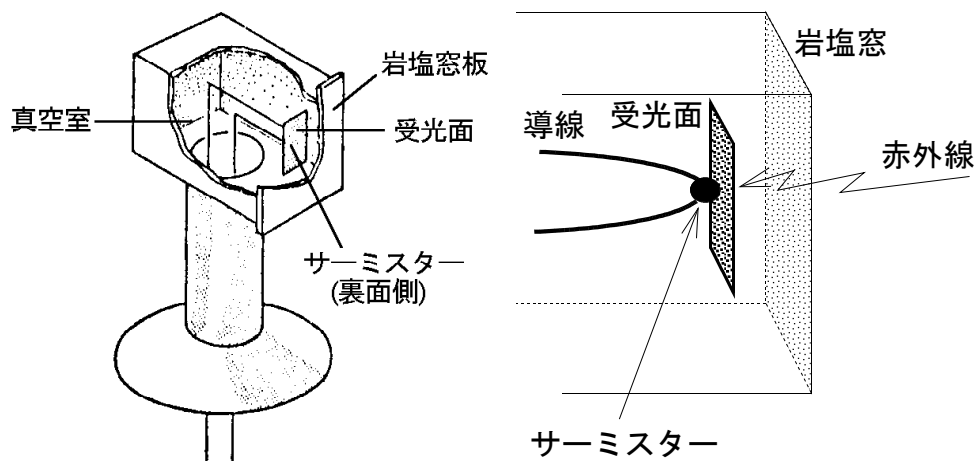


図8. ボロメーター検出器

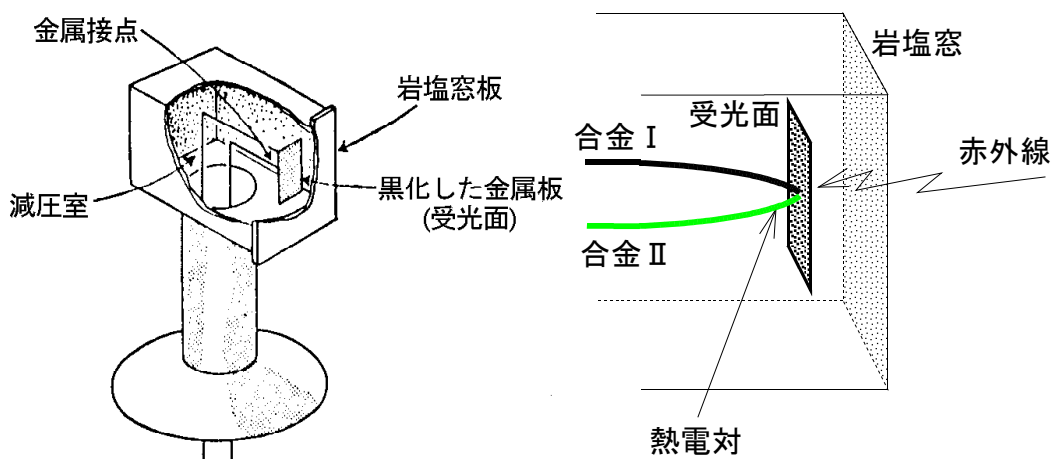


図9. 熱電対検出器

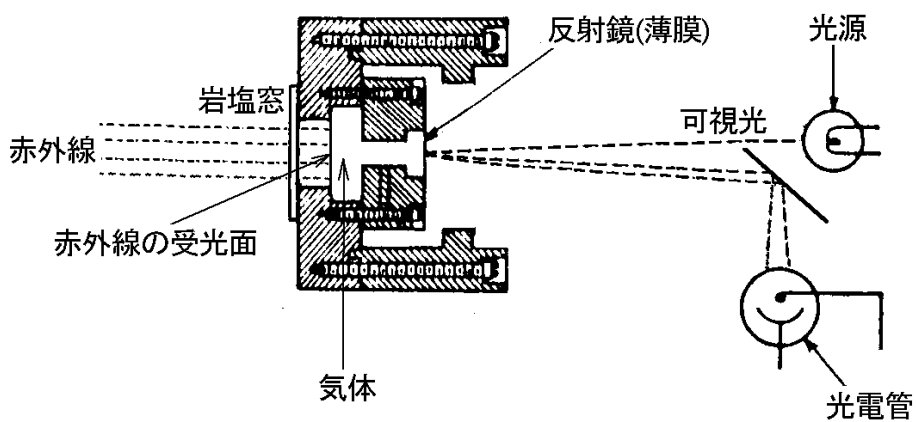


図10. ゴーレイ検出器

[9] 赤外スペクトル

部分構造 (原子数個分の構造)

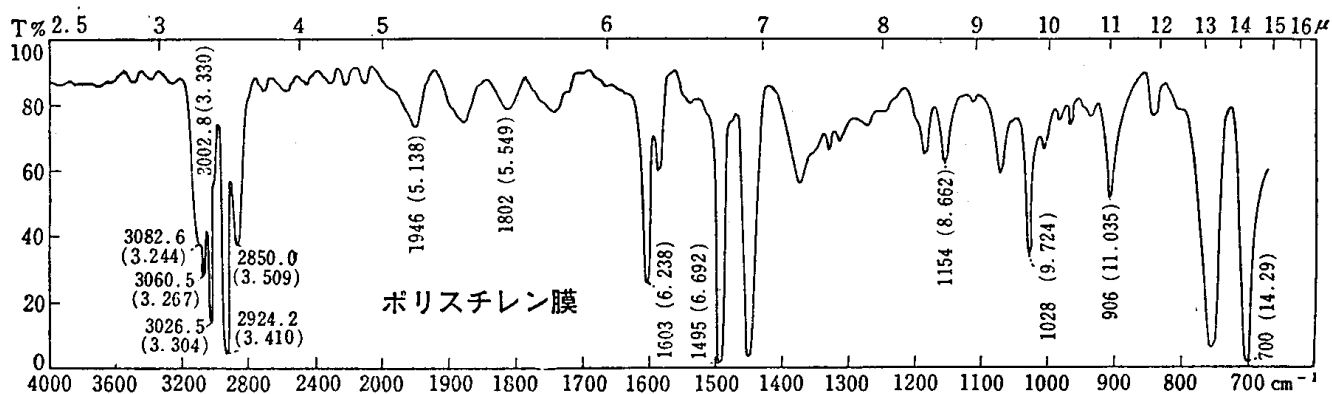


図 1 1. ポリスチレン膜の赤外吸収スペクトル

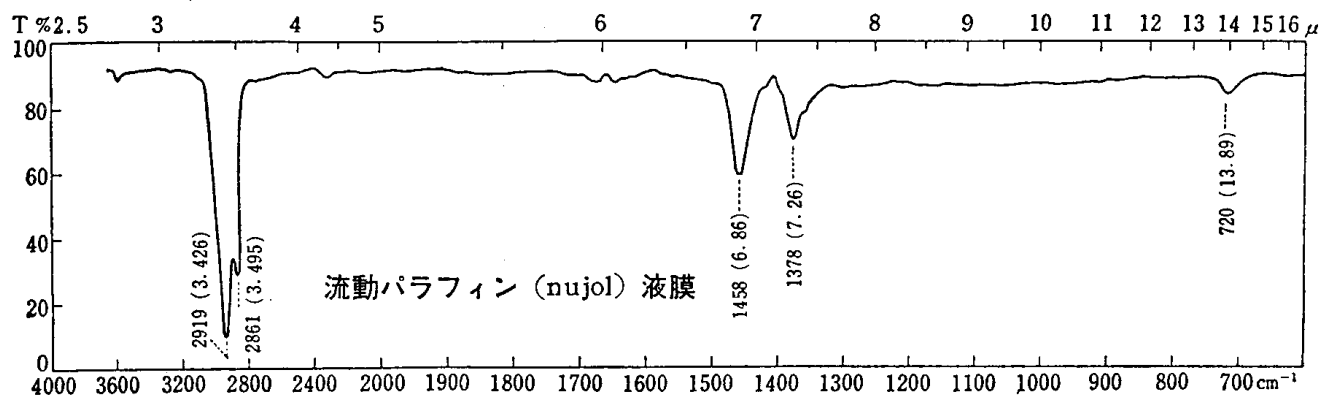


図 1 2. nujol (溶媒) の赤外吸収スペクトル

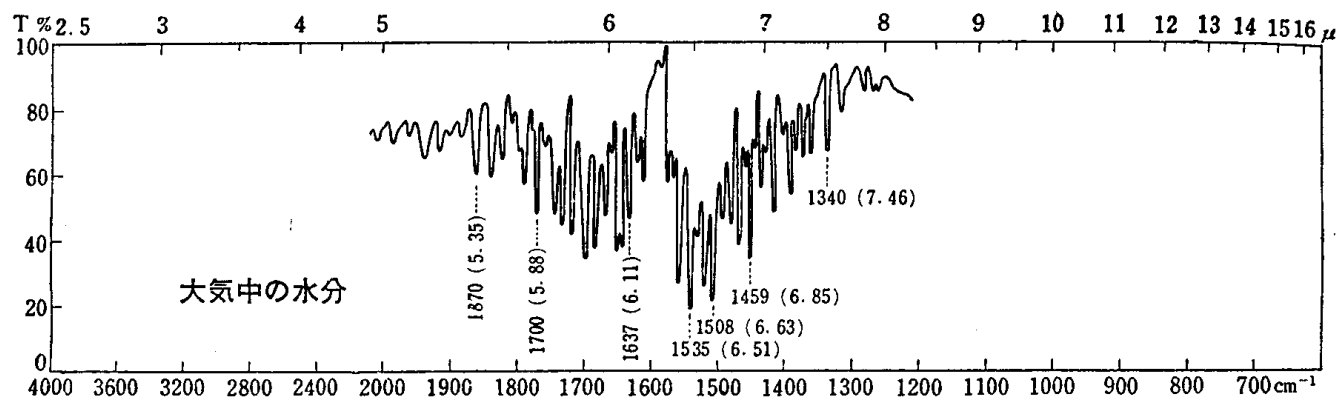


図 1 3. 大気中の水分の赤外吸収スペクトル

[10] 赤外特性吸収帯

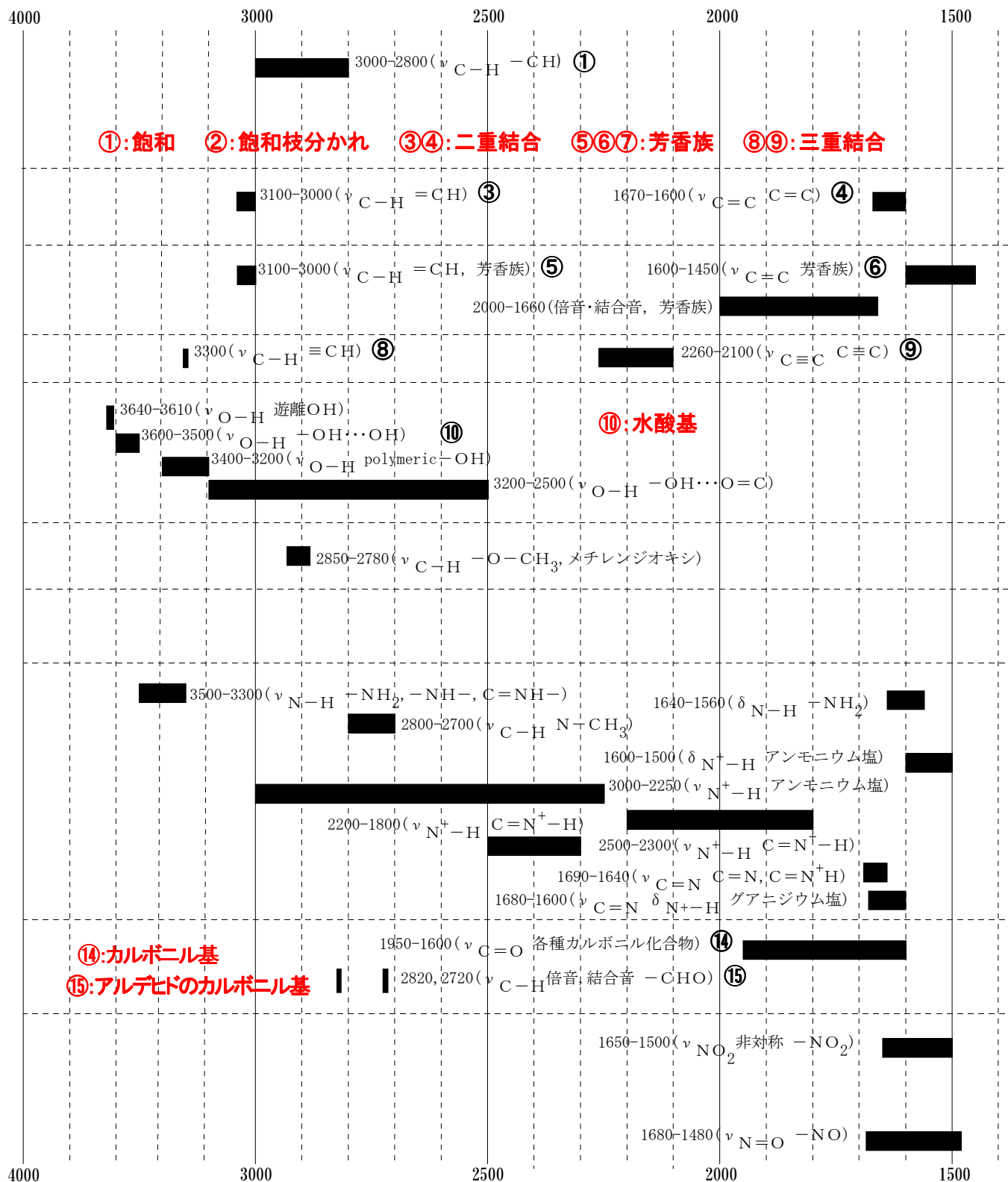


図14. グループの特性吸収帯 (その1)



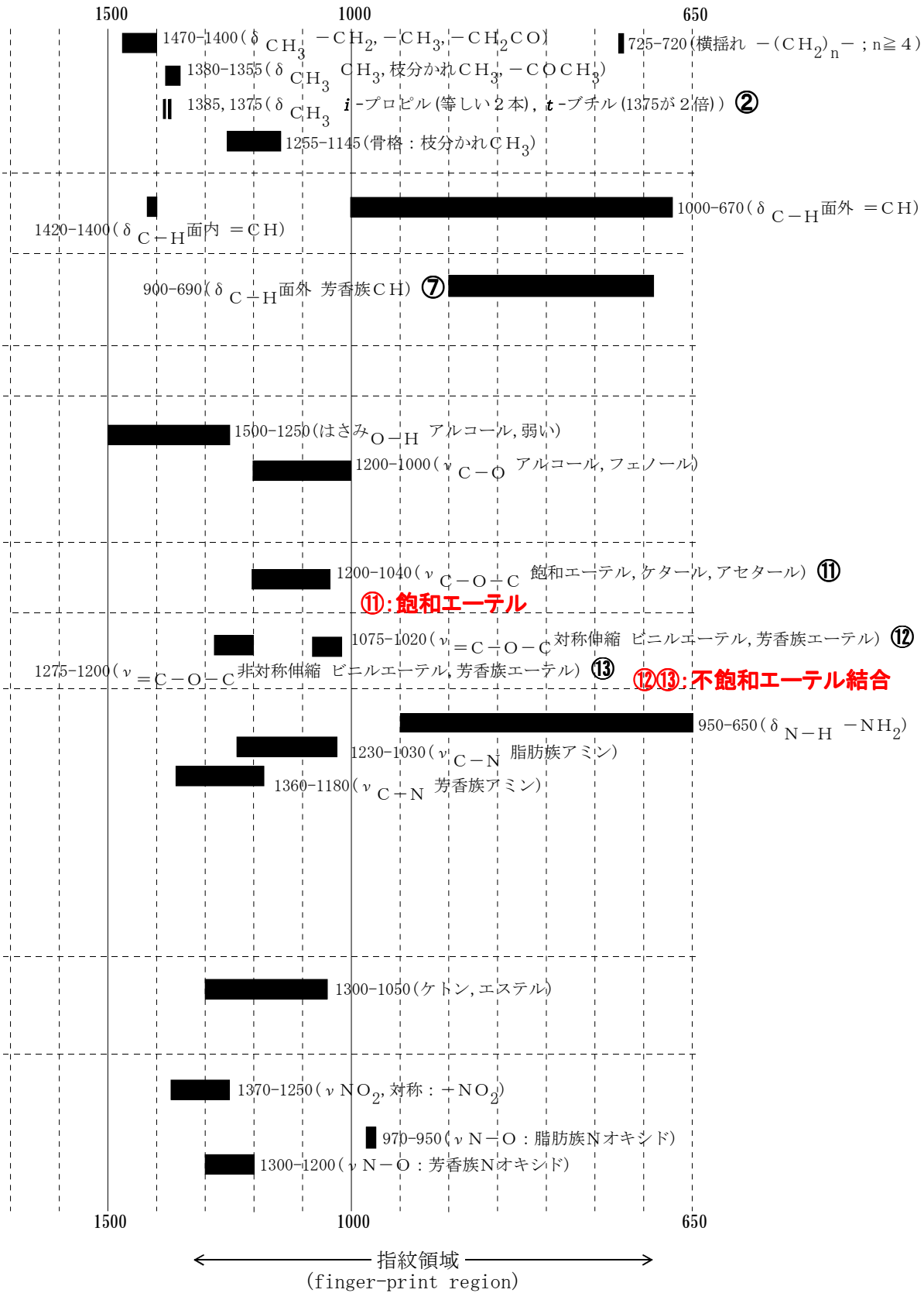


図14. グループの特性吸収帯 (その2)

表 1. 赤外吸収帯

(i) 脂肪族飽和炭化水素の特性吸収

帰 属	吸収位置 $\text{cm}^{-1}(\mu)$	強 度
$\text{C-CH}_3$		
$\nu_{as}$	2960 (3.38)	150
$\nu_s$	2890~2870(3.46~3.48)	90
$\delta_{as}$	1460 (6.85)	15
$\delta_s$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{C-CH}_3 \\ >\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{tert フチル} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1380 (7.25) \\ 1385 (7.22) \\ 1375 (7.27) \end{array} \right.$	15 2本同程度 長波長側 2倍
$-(\text{CH}_2)_n-$		
$\nu_{as}$	2925 (3.42)	75
$\nu_s$	2850 (3.51)	45
(はさみ)	1470 (6.80)	8
横ゆれ $\left\{ \begin{array}{l} n \geq 4 \\ n < 4 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{結晶} \\ \text{非晶} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 730.720 (13.7, 13.9) \\ 722 (13.85) \end{array} \right.$ 770~730 (13.0~13.7)	
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$		
$\nu$	2890 (3.46)	w
$\delta$	1340 (7.46)	w

(ii) 脂肪族不飽和炭化水素の特性吸収

構造 \ 帰属	$\nu_{\text{C-H}}$	$\delta_{\text{C-H}}$ (面内)	$\delta_{\text{C-H}}$ (面外)	$\nu_{\text{C=C}}$
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$	$\nu_{as}$ 3095~3075 (3.23~3.25) $\nu_s$ 2975(3.36)	1135(8.81)	890(11.24) 強度100~150 倍音1800~1750 (5.55~5.70) 強度 30	1658~1648 (6.03~6.07)
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$	$\nu_{as} \text{CH}_2$ 3095~3075 (3.23~3.25) $\nu_{\text{CH}}$ 3040~3010 (3.29~3.32) $\nu_s \text{CH}_2$ 2975(3.36)	1420~1300 (7.04~7.69)	990(10.10)と 910(10.99) 強度 50と110 倍音1860~1800 (5.38~5.56) 強度 30	1645~1640 (6.08~6.10)
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_3 \\ \text{H} \end{array}$	3040~3010 (3.29~3.32)		840~800 (11.90~12.50) 強度 40	1675~1665 (5.97~6.00)
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R}_2 \end{array}$ (トランス型)	3040~3010 (3.29~3.32)		965(10.36) 強度 100	1675~1665 (5.97~6.00)
$\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{H} \end{array}$ (シス型)	3040~3010 (3.29~3.32)	1405(7.12)	730~675 (13.7~14.8) (不確実)	1665~1650 (6.00~6.06)

## (iii) 芳香族炭化水素の特性吸収

帰 属	吸 収 位 置	強 度
$\nu_{C-H}$	3100~3000 (3.23~3.33) 数本	20~60
$\delta_{C-H}$ 倍, 結合振動	2000~1660(5.0~6.0)	~ 5
$\nu_{C=C}$	1600, 1500 (6.25, 6.67) 付近	~100
$\delta_{C-H}$ 面外		
5 隣接水素原子	770~730(13.0~13.7) 710~690(14.1~14.5)	100~300 100~200
4 "	770~735(13.0~13.6)	100~500
3 "	810~750(12.4~13.3)	100~300
2 "	860~800(11.6~12.5)	100~300
孤立 "	900~860(11.1~11.6)	<i>m</i>
$\delta_{C-H}$ 面内		
1,2-;1,4-;1,2,4-	1275~1175(7.87~8.51) 1175~1125(8.51~8.89) 1070~1000(9.35~10.00) 2本	<i>w</i>
mono; 1,3-;1,2,3-;1,3,5-	1175~1125(8.51~8.89) 1110~1070(9.01~9.35)(除 1,3,5-) 1070~1000(9.35~10.00)	<i>w</i>
1,2-;1,2,3-;1,2,4-	1000~960 (10.00~10.42)	<i>w</i>

## (iv) その他の炭化水素の特性吸収

アセチレン誘導体		
$\nu_{C-H}$	3310~3300(3.02~3.03)	100
$\nu_{C=C}$ 末端	2140~2100(4.67~4.76)	5
中央	2260~2190(4.43~4.57)	1
アレン誘導体		
$\nu_{C=C=C}$	1950(5.13)	<i>s.</i>
$\delta_{C-H}$ 末端	850(11.76)	<i>v. s</i>
脂環族炭化水素		
シクロプロパン	1020~1000 (9.8~10.0)	20~80
シクロブタン	920~860(10.87~11.55) または 1000~960(10.00~10.40) (不確実)	<i>m</i>
シクロヘキサン	1005~925(9.95~10.80) および 1055~1000(9.50~10.00) (不確実)	<i>m</i>

## (v) アルコールおよびフェノールの特性吸収

$\nu_{O-H}$		
遊 離	3650~3590(2.74~2.79)	40~70
二分子会合	3600~3500(2.78~2.86)	100
多分子会合	3400~3200(2.94~3.13)	幅広く強い
$\pi$ 電子会合	3600~3500(2.78~2.86)	
キレーション	3200~2500(3.13~4.00)	{ 程度の強いほど ずれがひどく非 常に幅広くなる
$\delta_{O-H} \nu_{C-O}$		
第一アルコール	1050(9.5) 付近 1350~1260(7.4~7.9)	60~200 <i>m</i>
第二アルコール	1100(9.1) 付近 1350~1260(7.4~7.9)	60~200 <i>m</i>
第三アルコール	1150(8.7) 付近 1410~1310(7.1~7.6)	60~200 <i>m</i>
フェノール類	1200(8.3) 付近 1410~1310(7.1~7.6)	60~200 <i>m</i>

## (vi) アルデヒドの特性吸収

$\nu_{C=O}$		
飽和脂肪族	1740~1720(5.75~5.81)	s
$\alpha\beta$ 不飽和	1705~1680(5.78~5.95)	s
$\alpha\beta$ - $\gamma\delta$ 不飽和	1680~1660(5.95~6.02)	s
芳香族	1715~1695(5.85~5.93)	s
$\alpha\beta$ 不飽和 $\beta$ ヒドロキシ	1670~1645(5.99~6.08)	s
$\nu_{C-H}$	2900~2700(3.45~3.70) 通常 2本あり, 1本は2720(3.7) 付近	w
$\delta_{C-H}$	975~780(10.3~12.8)	m
その他の振動		
脂肪族	1440~1325(6.94~7.55)	m
芳香族	1415~1350(7.07~7.41)	m
	1320~1260(7.58~7.94)	m
	1230~1160(8.13~8.62)	m

## (vii) ケトンの特性吸収

帰 属	吸 収 位 置
$\nu_{C=O}$	
飽和鎖状 (-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -)	1715(5.83)
$\alpha\beta$ 不飽和 (-CH=CH-CO-)	1685~1665(5.93~6.00)
$\alpha\beta$ - $\alpha'\beta'$ 不飽和 (-CH=CH-CO-CH=CH-)	1670~1663(5.99~6.01)
芳香族 (Ph-CO-)	1700~1680(5.88~5.95)
ジアリル (Ph-CO-Ph)	1685~1660(5.93~6.02)
$\alpha$ -ハロゲン置換 (-CBr-CO-など)	1745~1725(5.73~5.80)
$\alpha\alpha'$ ジハロゲン置換 (-CBr-CO-CBr-など)	1765~1745(5.67~5.73)
$\alpha$ ジケトン (-CO-CO-)	1730~1710(5.78~5.85)
$\beta$ ジケトン (エノール型) (-CO-CH <sub>2</sub> -CO-)	1640~1540(6.10~6.49)
$\alpha\beta$ 不飽和 $\beta$ ヒドロキシ(またはアミノ) $\left( \begin{array}{c} -CO-C=C \\   \\ OH \text{ または } NH_2 \end{array} \right)$	1640~1540(6.10~6.49)
1ケト2ヒドロキシ(またはアミノ)芳香族 $\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ CO- \\   \\ OH \text{ または } NH_2 \end{array} \right)$	1655~1635(6.04~6.12)
$\gamma$ ジケトン (-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-)	1725~1705(5.80~5.87)
(-CO-CH <sub>2</sub> -O-CO-)	1745~1725(5.73~5.80)
6員環または7員環ケトン	1725~1705(5.80~5.87)
5員環ケトン	1750~1740(5.71~5.75)
4員環ケトン	1795~1775(5.60~5.63)
3員環ケトン	1815(5.51)
キノン 1環 2CO	1690~1660(5.90~6.02)
2環 2CO	1655~1635(6.04~6.12)
トロポロン	1600 付近 (6.25 付近)
$\nu_{C=O}$ 以外の吸収	
アルキルケトン	1225~1075(8.16~9.30)
芳香族ケトン	1325~1215(7.55~8.23)

## (viii) カルボン酸の特性吸収

帰 属	吸 収 位 置	強 度
$\nu_{O-H}$ (会合状態、以下同じ)	3300~2500(3.0~4.0)	w
$\nu_{C=O}$		
飽和脂肪族	1725~1700(5.80~5.88)	約 500
$\alpha$ ハロゲン置換脂肪族	1750~1720(5.41~5.81)	s
$\alpha\beta$ 不飽和	1715~1690(5.83~5.92)	s
芳香族	1700~1680(5.88~5.95)	s
分子内水素結合のある場合	1670~1650(5.99~6.06)	s
$\nu_{C-O}$ および $\delta_{O-H}$ (面内)	{ 1440~1395(6.94~7.17) 1320~1210(7.58~8.26)	{ w s
$\delta_{O-H}$ (面外)	955~890(10.47~11.24)	幅広く強度一定せず
$-C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} -$	{ 1610~1550(6.21~6.45) 1420~1300(7.04~7.69)	{ s s
特に固体脂肪酸の場合の band progression	1350~1180(7.41~8.47)	w

## (ix) エステルおよびラクトンの特性吸収

帰 属	吸 収 位 置
$\nu_{C=O}$ ( $\epsilon$ 500~1000)	
飽和脂肪族エステル	1750~1735(5.71~5.76)
$\alpha\beta$ 不飽和および芳香族エステル	1730~1715(5.78~5.83)
ビニルエステル	1780~1740(5.62~5.75)
$\alpha$ 電気陰性置換基をもつエステル	1770~1745(5.65~5.73)
$\alpha$ ケトエステル	1755~1740(5.70~5.75)
$\beta$ ケトエステル(エノール型)	1650 付近 (6.1 付近)
#          (ケト型)	1750~1735(5.71~5.76)
サリチル酸およびアンスラニル酸エステル	1690~1670(5.92~5.99)
$\gamma$ ケトエステルおよびそれより高級のもの	1750~1735(5.71~5.76)
$\delta$ ラクトン	1750~1735(5.71~5.76)
飽和 $\gamma$ ラクトン	1780~1760(5.62~5.68)
$\alpha\beta$ 不飽和 $\gamma$ ラクトン	1785, 1755(5.60, 5.70)
$\beta\gamma$ 不飽和 $\gamma$ ラクトン	1800 付近 (5.55 付近)
$\beta$ ラクトン	1820 付近 (5.5 付近)
チオエステル	1675 付近 (6.0 付近)
$\nu_{C-O-C}$ ( $\epsilon$ 500~1000, 2本)	
ギ酸エステル	{ 1180 (8.48) 1100~1000(9.09~10.00)
醋酸エステル	{ 1240 (8.07) 1150~1050(8.70~9.52)
芳香族醋酸エステル	1210 付近 (8.3 付近)
プロピオン酸エステルおよびそれより高級のもの	{ 1200~1150(8.33~8.70) 1150~1050(8.70~9.52)
アクリル酸, フマル酸, マレイン酸エステル	{ 1300~1200(7.7~8.3) 1180~1130(8.48~8.85)
安息香酸およびフタル酸エステル	{ 1310~1250(7.63~8.00) 1150~1100(8.70~9.09)

## (x) エーテルおよびパーオキシドの特性吸収

帰 属	吸 収 位 置	強 度
$\nu_{C-O-C}$		
アルキルエーテル	1150~1070(8.70~9.35)	<i>v. s</i>
芳香族エーテルおよび =C-O グループを有するその他の化合物	{ 1275~1200(7.34~8.33) 1075~1020(9.31~9.80)	<i>v. s.</i> 次項より強い 200~1000
環状エーテル (1) エポキシ化合物	{ 1250 付近 (8.00 付近) 950~810(10.53~12.35) 840~750(11.90~13.33)	<i>s</i> <i>m</i>
(2) それより大きい環	1140~1070(8.8~9.4)	<i>v. s</i>
アルキルパーオキシド { 脂肪族 芳香族	{ 890~820(11.2~12.2) 1000 付近 (10.00 付近)	<i>v. w</i> "

## (xi) その他の含酸素化合物の特性吸収

酸塩化物		
$\nu_{C=O}$	1815~1770(5.51~5.65)	<i>s</i>
共役の場合	1780~1750(5.62~5.71)	<i>s</i>
酸無水物		
$\nu_{C=O}$ (鎖状)	{ 1850~1800(5.41~5.56) 1790~1740(5.59~5.75)	<i>s</i> <i>s</i>
(5員環)	{ 1870~1820(5.35~5.49) 1800~1750(5.56~5.71)	<i>s</i> <i>s</i>
(6員環)	{ 1800 付近 (5.56 付近) 1750 付近 (5.71 付近)	<i>s</i> <i>s</i>
(芳香族)	{ 1805~1780(5.54~5.62) 1785~1755(5.60~5.70)	<i>s</i> <i>s</i>
$\nu_{C-O-C}$ (鎖状)	1175~1045(8.51~9.57)	<i>s</i>
(環状)	1310~1210(7.63~8.26)	<i>s</i>
ヒドロパーオキシド		
$\nu_{O-H}$	3450(2.90)	<i>s</i>
有機炭酸塩		
$\nu_{C=O}$ (飽和)	1750(5.71)	<i>s</i>
(不飽和)	1770(5.65)	<i>s</i>

## (xii) アミンおよびイミンの特性吸収

$\nu_{N-H}$		
第一アミン	{ ~3500~( ~2.86~ ) ~3400~( ~2.94~ )	芳香族 30 脂肪族では弱い
第二アミン 脂肪族	3450~3310(2.90~3.02)	<i>w</i>
両方芳香族	3490(2.87)	<i>m~s</i>
片側芳香族	3450(2.90)	30~45
複素芳香族	3490(2.87)	150~300
$\delta_{N-H}$		
第一アミン 面内	1640~1560(6.10~6.41)	<i>s~m</i>
面外	900~650(11.11~15.38)	幅広い
第二アミン	1580~1490(6.33~6.71)	<i>v. w.</i>
$\nu_{C-N}$		
芳香族アミン 第一	1340~1250(7.45~8.00)	<i>s</i>
第二	1350~1280(7.40~7.80)	<i>s</i>
第三	1360~1310(7.35~7.65)	<i>s</i>
脂肪族アミン	1230~1030(8.13~9.71)	<i>m~w</i>

## (xiii) アミドの特性吸収

$\nu_{N-H}$				
第一アミド	非会合	トランス	{ 3540~3480(2.83~2.88) 3420~3380(2.92~2.96)	<i>m</i> <i>m</i>
	会合		3360~3120(2.97~3.15)に数本	<i>m</i>
第二アミド	非会合	トランス	3460~3440(2.89~2.91)	<i>m</i>
		シス	3440~3420(2.91~2.93)	<i>m</i>
	会合	シス	3100~3070(3.23~3.26)	<i>w</i>
		トランス	3180~3140(3.15~3.19)	<i>m</i>
		トランス	3330~3270(3.00~3.06)	<i>m</i>
$\nu_{C=O}$ (アミド I)				
第一アミド	非会合		1690 付近 (5.92 付近)	<i>s</i>
	会合		1650 付近 (6.06 付近)	<i>s</i>
第二アミド	非会合		1670 付近 (5.99 付近)	<i>s</i>
	会合		1650 付近 (6.06 付近)	<i>s</i>
第三アミド	両方		1650 付近 (6.06 付近)	<i>s</i>
環状アミド				
	6員環以上		1680 付近 (5.95 付近)(非会合)	<i>s</i>
$\gamma$ ラクタム	{ unfused fused		1750~1700(5.71~5.88) 1700 付近 (5.88 付近)	<i>s</i> <i>s</i>
	$\beta$ ラクタム	{ unfused fused		1760~1730(5.68~5.78)(非会合) 1780~1770(5.62~5.65)(非会合)
$\delta_{NH}$ (アミド II)				
第一アミド	非会合		1620~1590(6.17~6.29)	<i>s</i>
	会合		1650~1620(6.06~6.17)	<i>s</i>
第二アミド(非環状)	非会合		1550~1510(6.45~6.62)	<i>s</i>
	会合		1570~1515(6.37~6.60)	<i>s</i>
$\nu_{C-N}$ 第一アミドのみ			1420~1400(7.04~7.14)	<i>m</i>

## (xiv) アミノ酸, その塩酸塩, およびアミド酸の特性吸収

$NH_3^+$ 振動*				
{	$\nu_{NH_3^+}$		3130~3030(3.19~3.30)	<i>m</i>
	$\delta_{NH_3^+}$	{ アミノ酸 1 " 2	1660~1610(6.02~6.21)塩酸塩は1590(6.29)まで 1550~1485(6.45~6.73)	<i>w</i> <i>m</i>
NH 振動	$\nu_{NH}$ アミド酸**		3390~3260(2.95~3.07)	<i>m</i>
COOH 振動	カルボン酸イオン***		1600~1560(6.25~6.41)	<i>s</i>
通常の酸の C=O (イオンでない), 塩酸塩				
$\alpha$ アミノ酸			1754~1720(5.70~5.81)	<i>s</i>
$\alpha$ アミド酸			1724~1695(5.80~5.90)	<i>s</i>
$\beta, \gamma$ またはそれより低度のアミノ酸			1730~1700(5.78~5.88)	<i>s</i>
3.3~5 $\mu$ (3000~2000 $cm^{-1}$ ) 域				
アミノ酸****			2760~2530(3.62~3.95)	<i>w</i>
			2140~2080(4.67~4.81)	<i>w</i>
アミノ酸塩酸塩			3030~2500(3.3~4.0)	<i>w</i>
			一連の連続吸収帯	
アミド酸****			2640~2360(3.79~4.24)	<i>w</i>
			1945~1835(5.14~5.45)	<i>w</i>
その他の特性吸収				
アミノ酸	{ 大部分のアミノ酸, 塩 酸塩, 大部分のアミノ 酸およびその誘導体		2000 付近 (5.0 付近)	<i>w</i>
			1300 付近 (7.7 付近)	<i>m</i>
アミド酸	{ アミド I (C=O) $\alpha$ 酸 他の酸 アミド II		1620~1600(6.17~6.25)	<i>s</i>
			1650~1620(6.06~6.17)	<i>s</i>
			1570~1500(6.37~6.67)	<i>s</i>

## (xv) 不飽和窒素化合物の特性吸収

$\nu_{C=N}$		
飽和アルキルニトリル	2260~2240(4.43~4.46)	<i>w~m</i>
芳香族ニトリル	2240~2220(4.46~4.50)	<i>s</i>
$\alpha\beta$ 不飽和アルキルニトリル	2235~2215(4.47~4.51)	<i>s</i>
イソシアネート	2275~2250(4.39~4.44)	1300~2000
$\nu_{C=N}$		
鎖状化合物	1690~1640(5.92~6.10)	一定せず
鎖状 $\alpha\beta$ 不飽和化合物	1680~1630(5.95~6.13)	<i>#</i>
共役環状化合物	1660~1480(6.02~6.76)	<i>#</i>
$\nu_{N=N}$	1630~1575(6.13~6.35)	<i>#</i>
$\nu_{N=C=N}$	2155~2130(4.64~4.70)	<i>s</i>
$\nu_{N=N}$ (アジド)	2120~2090(4.72~4.79)	<i>s</i>
	1310~1200(7.63~8.33)	<i>w</i>

## (xvi) 複素芳香族化合物の特性吸収

ピリジン類およびキノリン類		
$\nu_{C-H}$	3020 付近 (3.3 付近)	<i>s</i>
$\nu_{C=C}$ および $\nu_{C=N}$	{ 1650~1550(6.06~6.45) 1550~1500(6.45~6.67) }	<i>m</i>
環の振動および $\delta_{C-H}$	{ 1200 付近 (8.3 付近)	<i>s</i>
	{ 1100~1000(9.1~10.0)	<i>s</i>
	{ 900~650(11.1~15.4)	<i>s</i>
	{ 710 付近 (14.1 付近)	<i>s</i>
ピリミジン類		
$\nu_{C-H}$	3060~3010(3.27~3.32)	<i>s</i>
$\nu_{C=C}$ および $\nu_{C=N}$	1580~1520(6.33~6.58)	<i>m</i>
環の振動および $\delta_{C-H}$	{ 1000~960(10.0~10.4)	<i>m</i>
	{ 825~775(12.1~12.9)	<i>m</i>

## (xvii) ニトロおよびニトロソ化合物の特性吸収

$RNO_2$			
-C-NO <sub>2</sub>	$\nu_{as}NO_2$	1580~1500(6.33~6.67)	<i>s</i>
	$\nu_sNO_2$	1380~1300(7.25~7.69)	<i>s</i>
	$\nu_{C-N}$	920~850(10.87~11.76)	
	$\delta_{C-NO}$	~610~(~16.4~)	
-O-NO <sub>2</sub>	$\nu_{as}NO_2$	1650~1620(6.06~6.17)	<i>s</i>
	$\nu_sNO_2$	1285~1270(7.78~7.87)	<i>s</i>
-N-NO <sub>2</sub>	$\nu_{as}NO_2$	1630~1550(6.14~6.45)	<i>s</i>
	$\nu_sNO_2$	1300~1250(7.69~8.00)	<i>s</i>
$RNO$			
-O-N=O	$\nu_{N=O}$	1680~1610(5.95~6.21)2本	<i>s</i>
	$\nu_{O-N}$	815~710(12.27~14.08)	
-C-N=O	$\nu_{N=O}$	1600~1500(6.25~6.67)	<i>s</i>
-N-N=O	$\nu_{N=O}$	1500~1430(6.67~6.99)	<i>s</i>
アミノオキシド		1300~1200(7.69~8.33)	<i>s</i>



## (xviii) その他の含窒素化合物の特性吸収

オキシム類(-C=N-OH)		
$\nu_{O-H}$	3650~3500(2.74~2.86)	s
$\nu_{C=N}$	1685~1650(5.93~6.06)	一定せず
$\nu_{N-O}$	960~950(10.42~10.53)	
ウレタン類(R-O-CO-N-)		
$\nu_{C=O}$	1740~1690(5.75~5.92)	s
尿素誘導体(-NH-CO-NH-)		
$\nu_{C=O}$	1680~1640(5.95~6.10)	s
$\delta_{NH}$	1620~1500(6.17~6.67)	s
イミド類(-CO-NH-CO-)		
$\nu_{C=O}$	{ 1790~1720(5.59~5.81) 1710~1670(5.85~5.99)	s s
N-オキシド(N→O)		
脂肪族	970~950(10.31~10.53)	s
芳香族	1350~1200(7.40~8.33)	s
	890~845(11.20~11.80)	s

## (xix) 有機リン化合物の特性吸収

リン-酸素結合		
$\nu_{P-O}$ (非会合)	1350~1250*(7.4~8.0)*	s
(会合)	1250~1150(8.0~8.7)	v. s
$\nu_{P-O-C}$ (芳香族)	1240~1190(8.1~8.4)	s
(脂肪族)	1050~990**(9.5~10.1)**	v. s
P-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (含P-O-Ar)	1170~1150(8.5~8.7)	w
P-O-CH <sub>3</sub>	1180±10(8.5±0.1)	w
$\nu_{P-O-P}$	970~940(10.3~10.6)	幅広い
$\nu_{O-H}$ (P-OHの場合)	2700~2560(3.7~3.9)	幅広い
リン-水素結合		
$\nu_{P-H}$	2440~2250(4.10~4.44)	m
$\delta_{P-H}$	1080~1070(9.26~9.34) ~805(~12.42)	
リン-炭素結合		
P-C (芳香族)	1450~1435(6.9~7.0)***	m
P-C (アルキル)	良い特性吸収なし	
P-CH <sub>3</sub> ( $\delta_{CH_3}$ )	1320~1280(7.6~7.8)	
リン-イオウ結合		
$\nu_{P-S}$	800~650(12.5~15.4)	v. w
リン-ハロゲン結合		
P-Cl	580~440(17.2~22.7)	s
P-F	885~810(11.3~12.4)	s
有機リン酸塩		
芳香族置換体	1090~1040(9.2~9.6)	
アルキル置換体	1180~1150(8.5~8.7) 1080 付近 (9.3 付近)	s

## (xx) 有機イオウ化合物の特性吸収

帰 属	吸 収 位 置	強 度
$\nu_{S-H}$	2590~2550(3.86~3.92)	<i>w</i>
$\nu_{S-S}$	500~400(20.0~25.0)	<i>w</i>
$\nu_{C-S}$	700~600(14.3~16.7)	<i>w</i>
$\nu_{C=S}$	1200~1050(8.3~9.5)	<i>s</i>
(-N-C=S)	1500~1470(6.67~6.80)	<i>s</i>
$\nu_{S=O}$ (-SO-)	1060~1040(9.43~9.62)	<i>s</i>
(-SO-OH)	1090 付近 (9.2 付近)	<i>s</i>
(-SO-OR)	1140~1125(8.77~8.89)	<i>s</i>
(-O-SO-OR)	1215~1150(8.23~8.70)	<i>s</i>
-SO <sub>2</sub> - $\nu_{as}SO_2$	1350~1310(7.41~7.63)	<i>s</i>
$\nu_s SO_2$	1160~1120(8.62~8.93)	<i>s</i>
-SO <sub>2</sub> -Cl	上のものよりいくぶん短波長側	
-SO <sub>2</sub> -N- $\nu_{as}SO_2$	1370~1330(7.30~7.52)	<i>s</i>
$\nu_s SO_2$	1180~1160(8.48~8.62)	<i>s</i>
-O-SO <sub>2</sub> - $\nu_{as}SO_2$	1420~1330(7.04~7.52)	<i>s</i>
$\nu_s SO_2$	1200~1145(8.33~8.64)	<i>s</i>
-O-SO <sub>2</sub> -O- $\nu_{as}SO_2$	1450~1330(6.90~7.52)	<i>s</i>
$\nu_s SO_2$	1230~1150(8.13~8.70)	<i>s</i>
-SO <sub>3</sub> Hおよび-SO <sub>3</sub> - $\nu_{as}SO_2$	1260~1150(7.94~8.70)	<i>s</i>
$\nu_s SO_2$	1080~1010(9.26~9.90)	<i>s</i>
$\nu_{C-S}$	800~600(12.5~16.7)	

## (xxi) ハロゲン化合物の特性吸収

$\nu_{C-F}$	1400~1000(7.1~10.0)	<i>v. s</i>
$\nu_{C-Cl}$	800~600(12.5~16.7)	<i>s</i>
$\nu_{C-Br}$	600~500(16.7~20.0)	<i>s</i>
$\nu_{C-I}$	500 付近 (20.0 付近)	<i>s</i>
CF-CF <sub>3</sub> 原子団	{ 1365~1325(7.32~7.55) 745~730(13.4~13.7)	<i>m~s</i> <i>v. s</i>

## (xxii) 有機ケイ素化合物の特性吸収

Si-CH <sub>3</sub>	} $\delta_{as}CH_3$ $\delta_s$	1440~1390(6.94~7.19)	<i>w</i>
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1260~1250(7.94~8.00)	<i>v. s</i>
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		850~800(11.76~12.50)	<i>v. s</i>
Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1250~1230(8.00~8.13)	<i>v. s</i>
Si- <i>n</i> CH <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		1210~1200(8.26~8.33)	2本 <i>v. s</i>
Si- <i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		1187~1180(8.40~8.47)	2本 <i>v. s</i>
Si-芳香族		~1430~(~7.0~)	<i>v. s</i>
		1135~1090(8.81~9.17)	<i>v. s</i>
Si-O-Si 環状構造			
$\nu_{Si-O}$ {	三量体	1020~1010(9.8~9.9)	<i>v. s</i>
	四量体	1090~1080(9.2~9.3)	<i>v. s</i>
	それ以上のもの	1080~1050(9.3~9.5)	<i>v. s</i>
Si-O-CおよびSi-O-Si鎖状		1090~1020(9.2~9.8)	<i>v. s</i>
SiH $\nu_{SiH}$		2300~2100(4.4~4.8)	<i>v. s</i>
Si-OH $\nu_{O-H}$ (非会合)		3690 付近 (2.7 付近)	
$\nu_{O-H}$ (会合)		3250 付近 (3.1 付近)	
$\delta_{O-H}$		880~830(11.36~12.05)	

表2. ベンゼン置換体の面外変角振動

ベンゼン	$671\text{cm}^{-1}$
一置換体	$770\sim 730\text{cm}^{-1}$ と $710\sim 690\text{cm}^{-1}$
二置換体	
1,2-	$770\sim 735\text{cm}^{-1}$
1,3-	$810\sim 750\text{cm}^{-1}$ と $710\sim 690\text{cm}^{-1}$
1,4-	$833\sim 810\text{cm}^{-1}$
三置換体	
1,2,3-	$780\sim 760\text{cm}^{-1}$ と $745\sim 705\text{cm}^{-1}$
1,2,4-	$825\sim 805\text{cm}^{-1}$ と $885\sim 870\text{cm}^{-1}$
1,3,5-	$865\sim 810\text{cm}^{-1}$ と $730\sim 675\text{cm}^{-1}$
四置換体	
1,2,3,4-	$810\sim 800\text{cm}^{-1}$
1,2,3,5-	$850\sim 840\text{cm}^{-1}$
1,2,4,5-	$870\sim 855\text{cm}^{-1}$
五置換体	$870\text{cm}^{-1}$

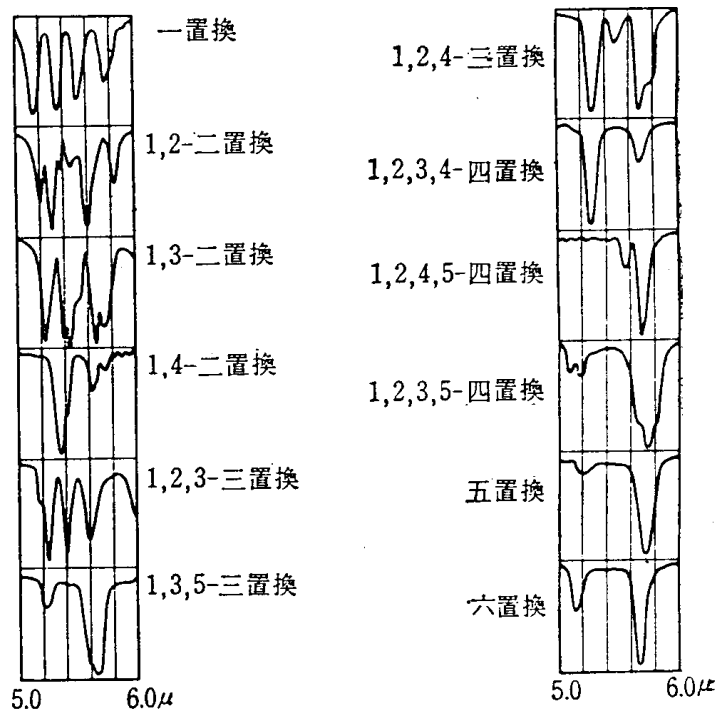
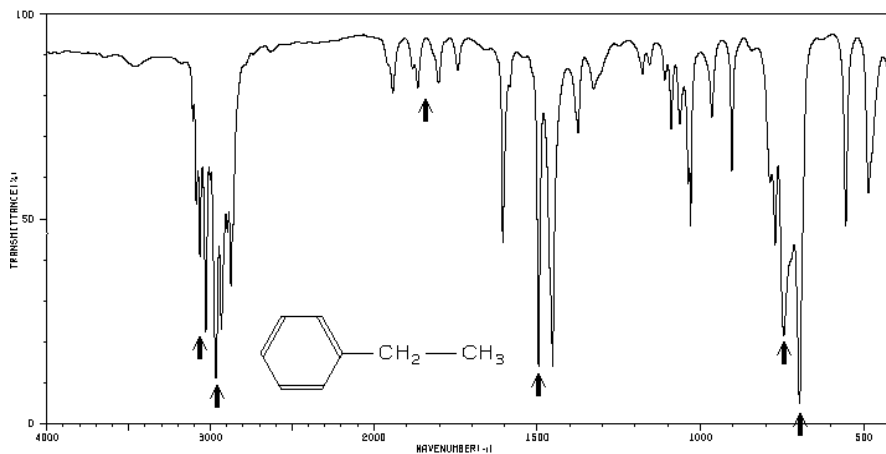
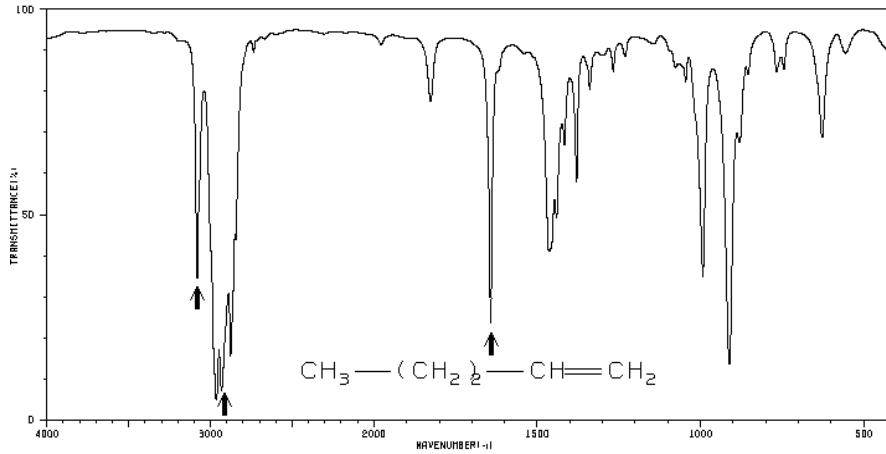
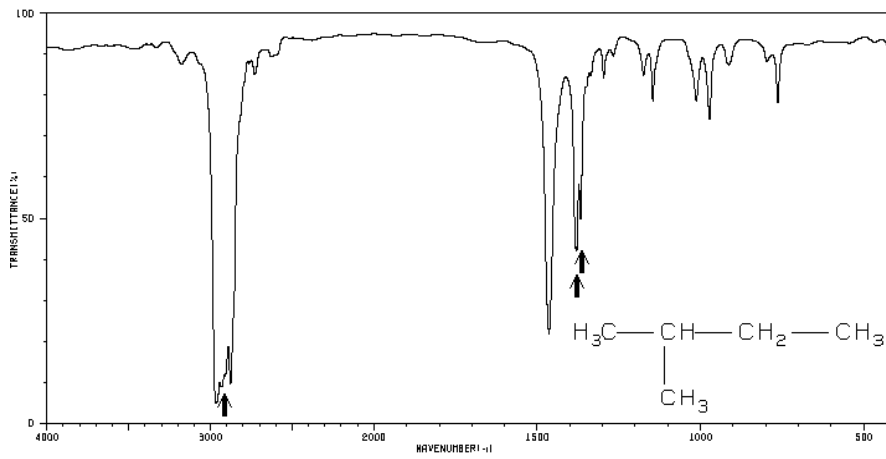
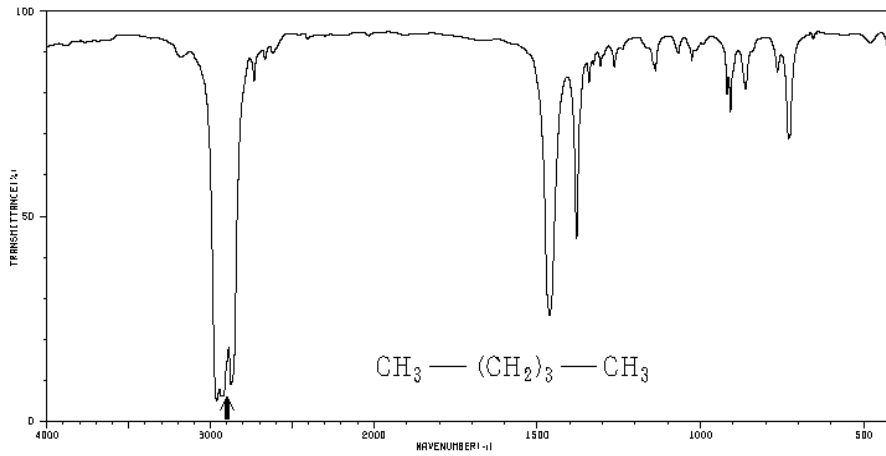
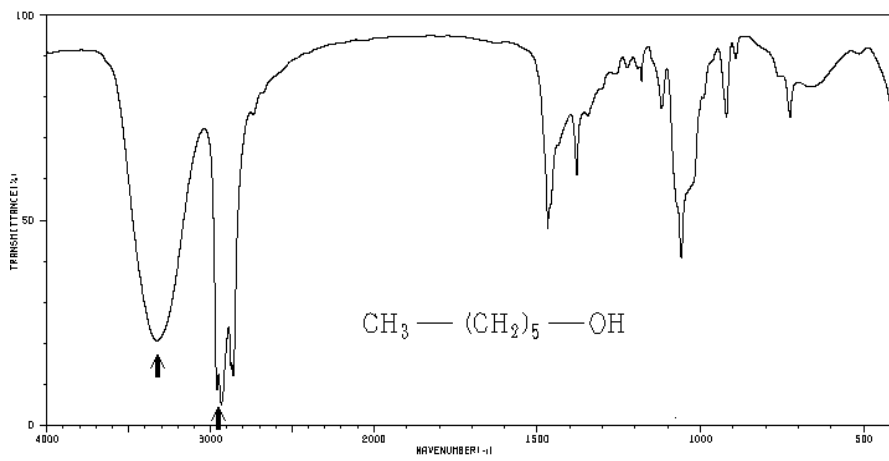
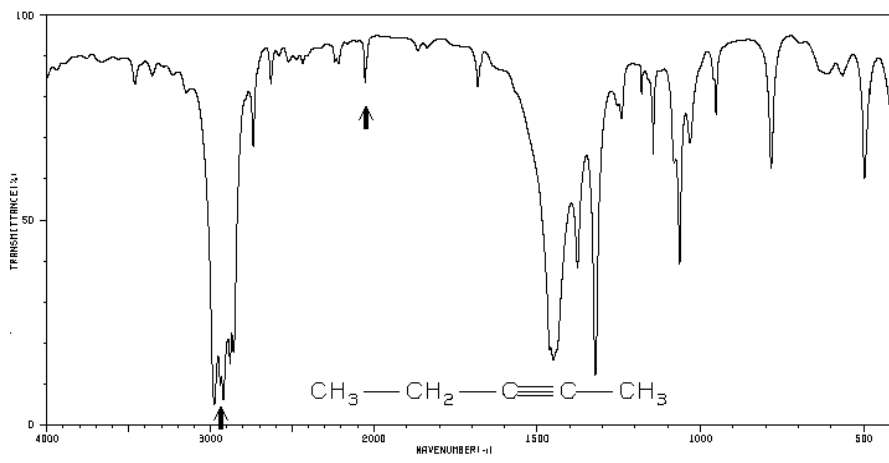
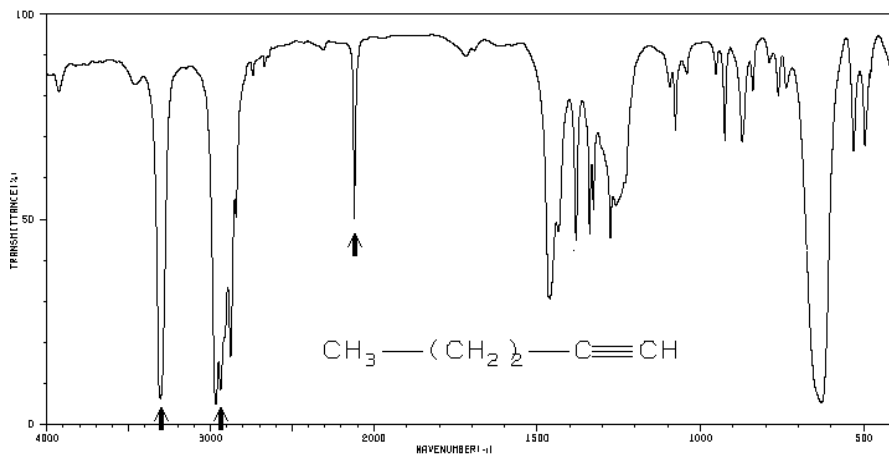
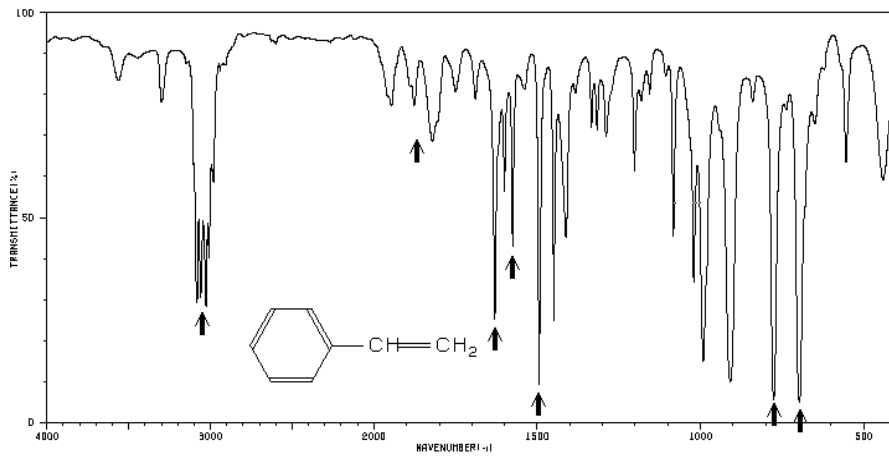
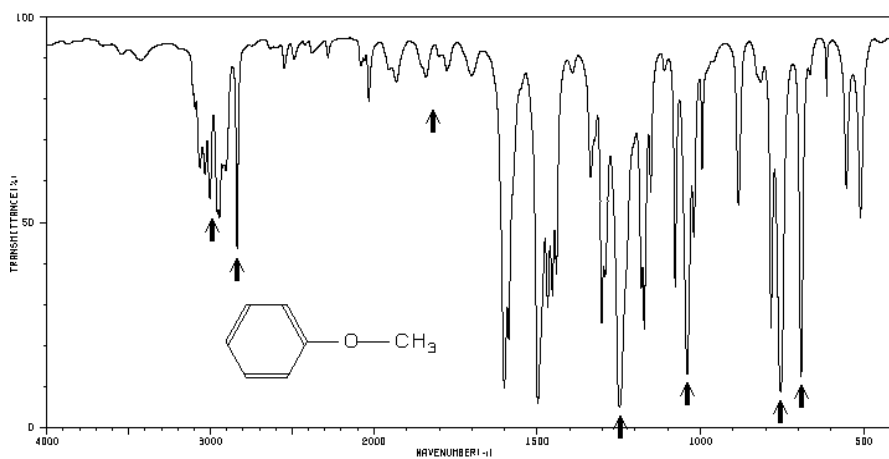
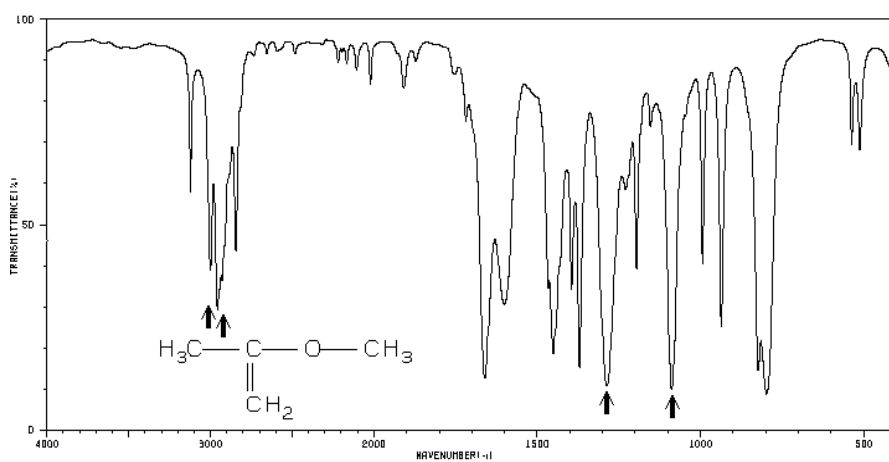
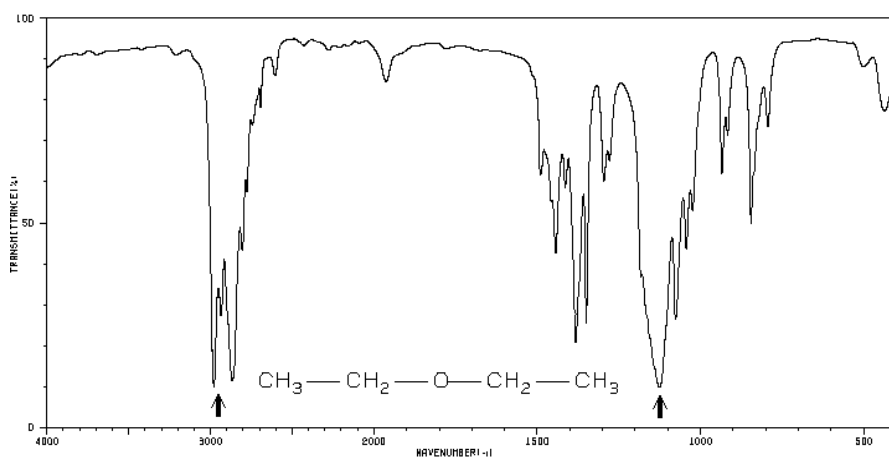
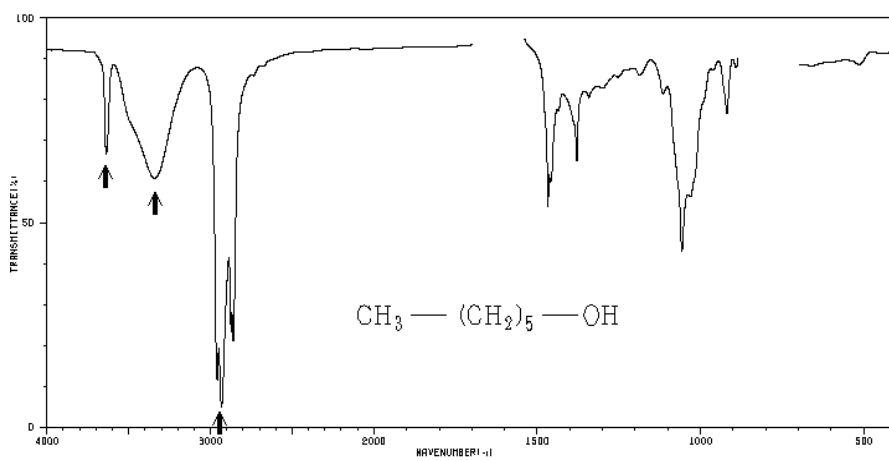


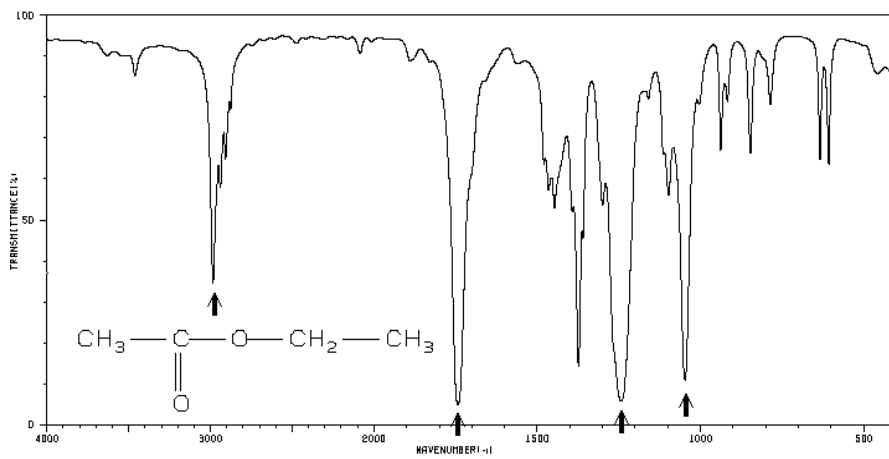
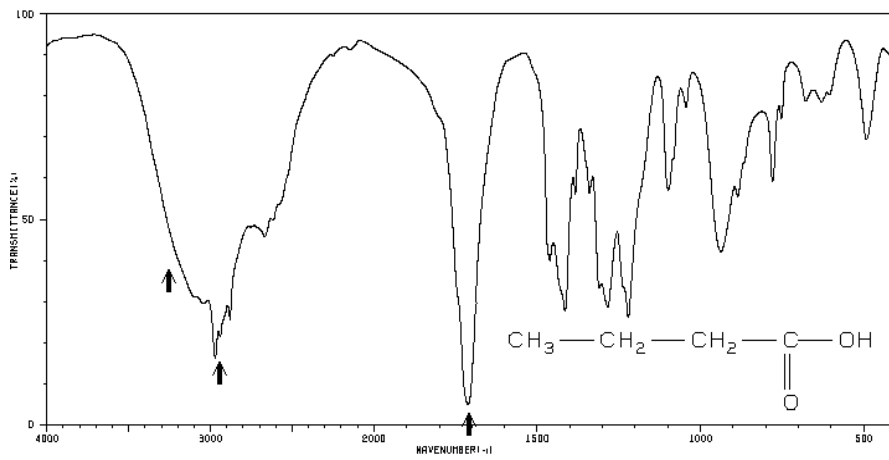
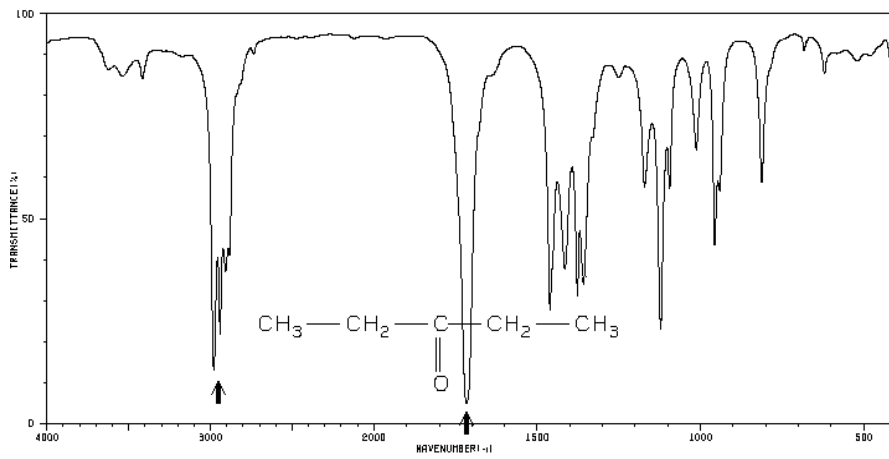
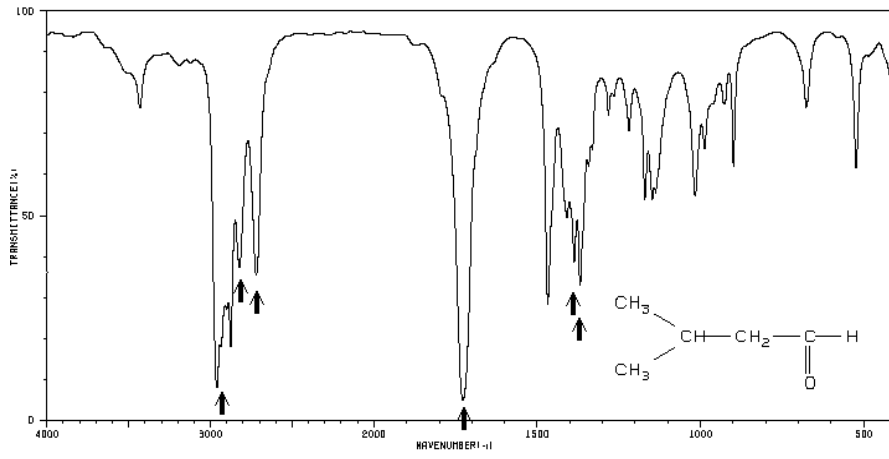
図15. ベンゼン置換体の面外変角振動

[問4] 以下に示すIRスペクトルのなかの「↑」で示されている吸収を、図14に示されている典型的な赤外吸収である①～⑮をもとにして、帰属 (assignment) せよ。

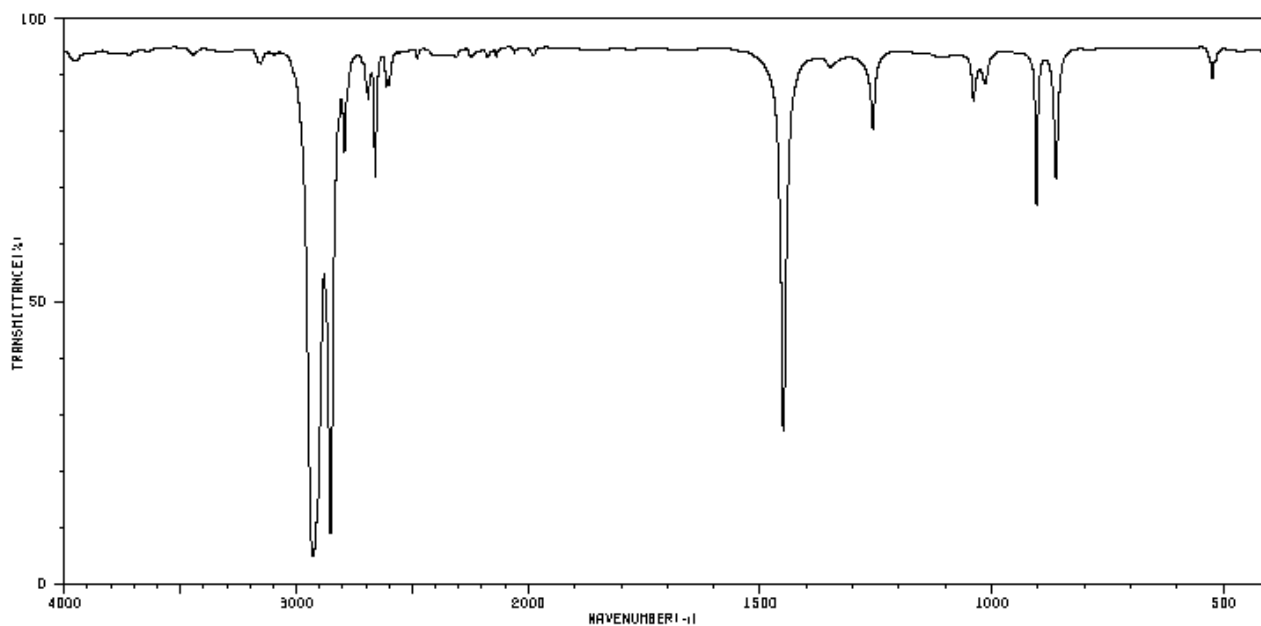






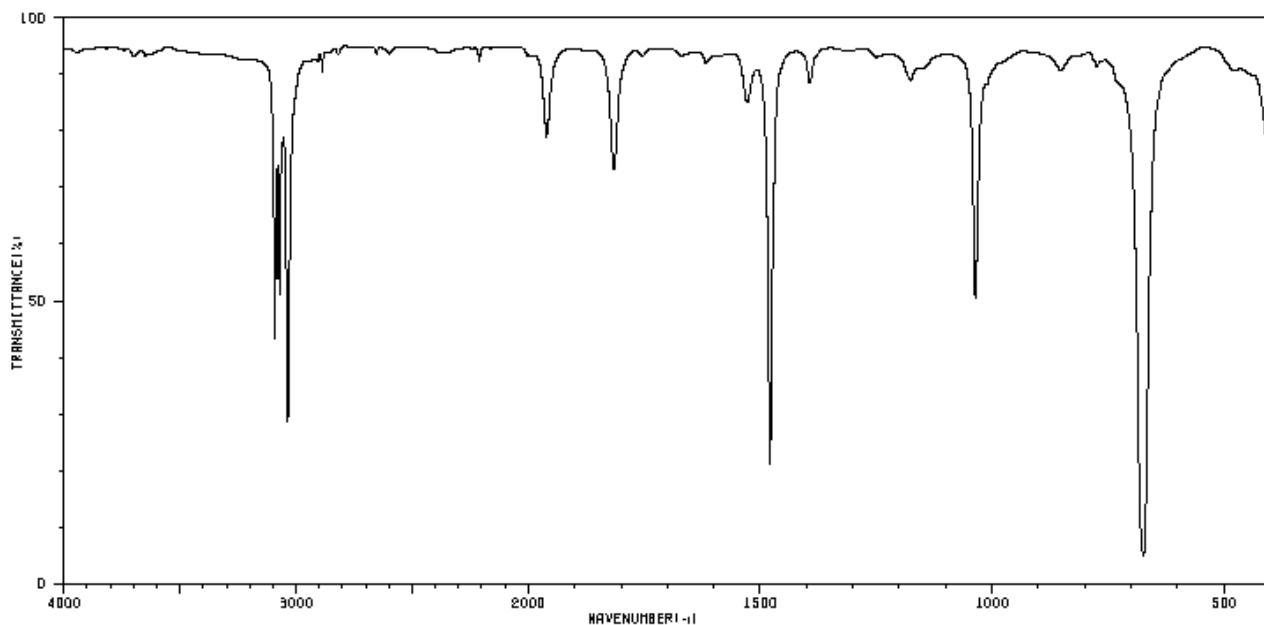


[問5]  $C_6H_{12}$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

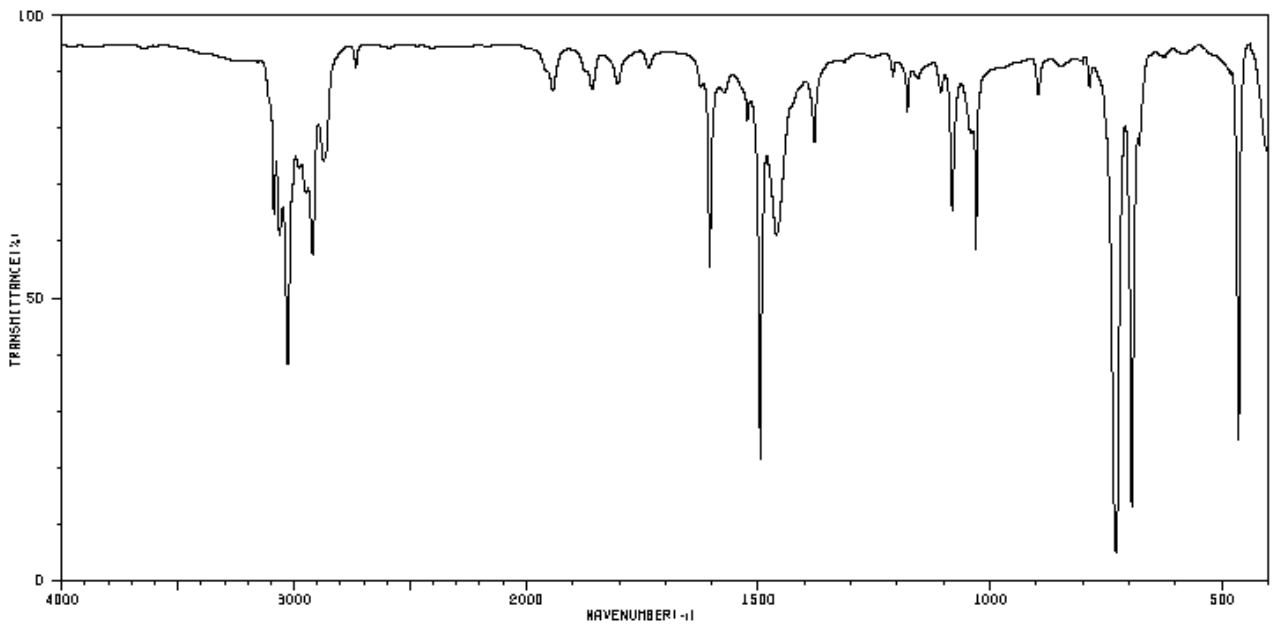
[問6]  $C_6H_6$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

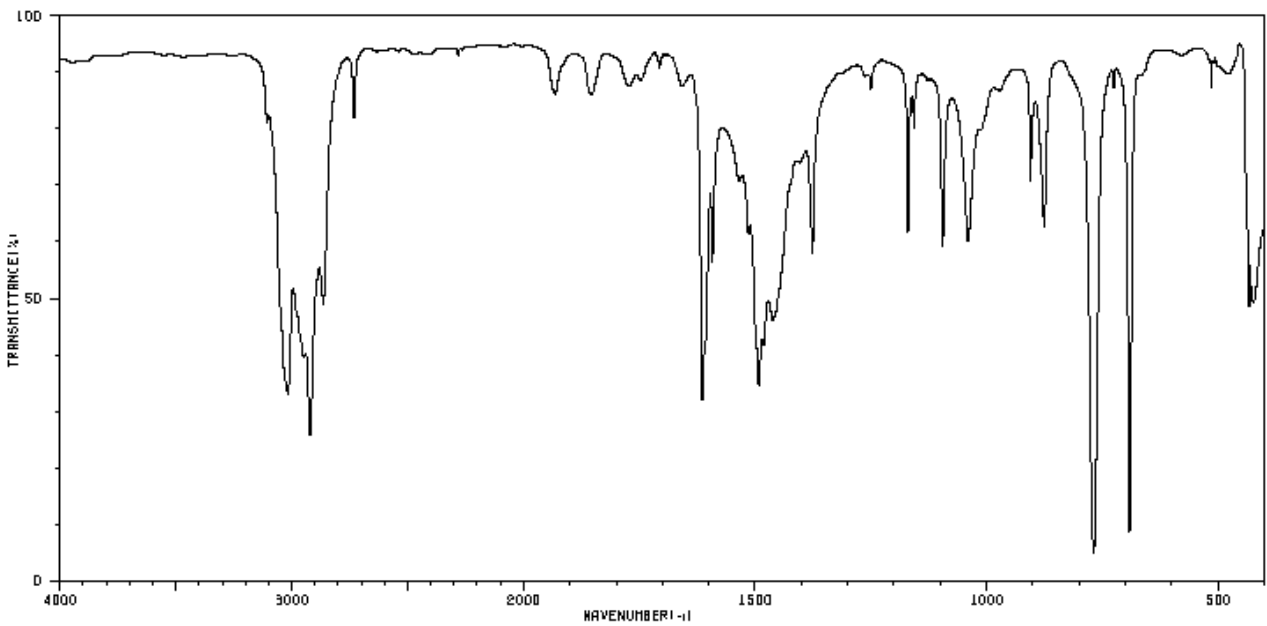


[問7]  $C_7H_8$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



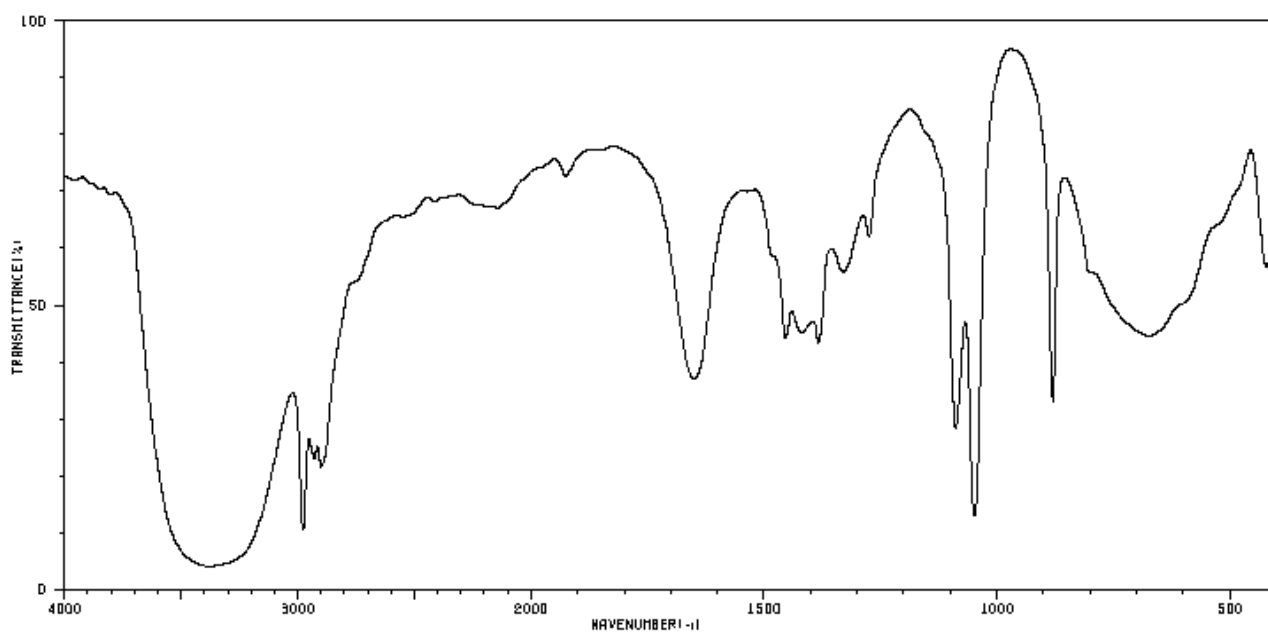
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問8]  $C_8H_{10}$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



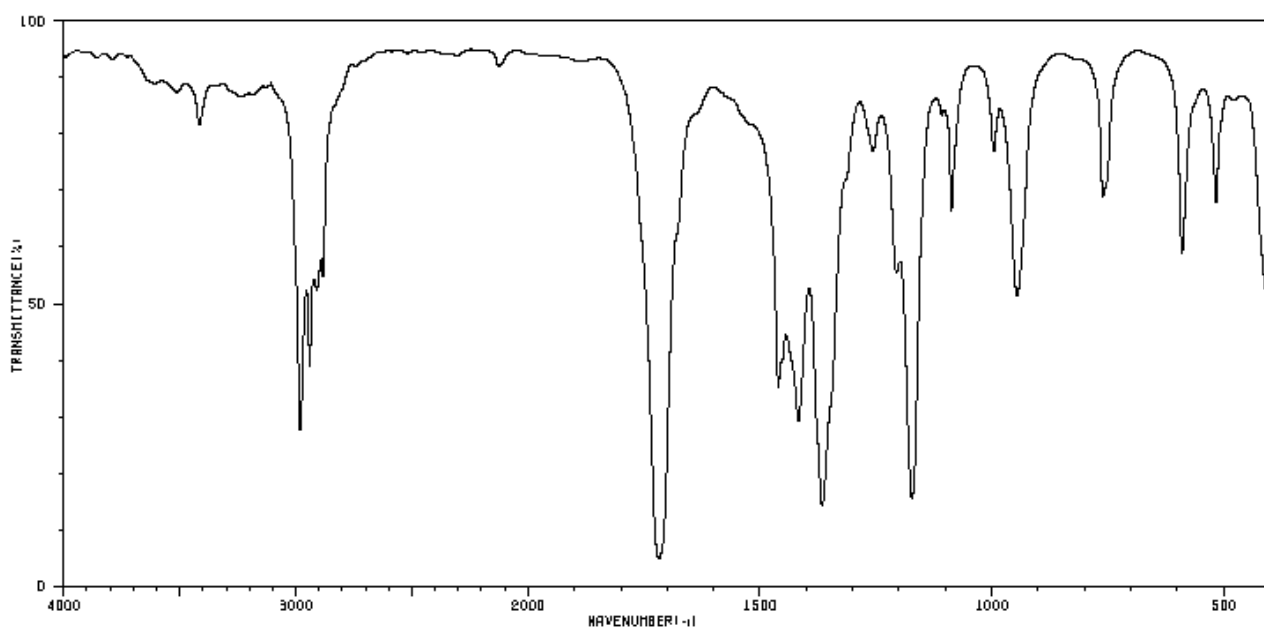
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問9]  $C_2H_6O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



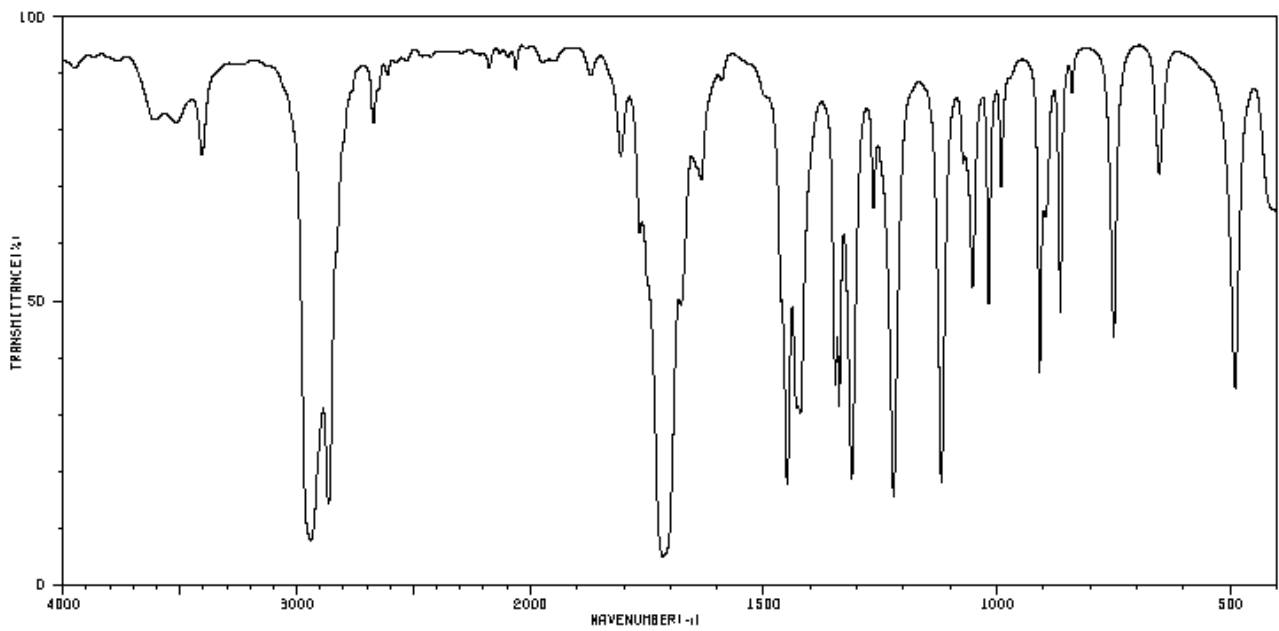
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問10]  $C_4H_8O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



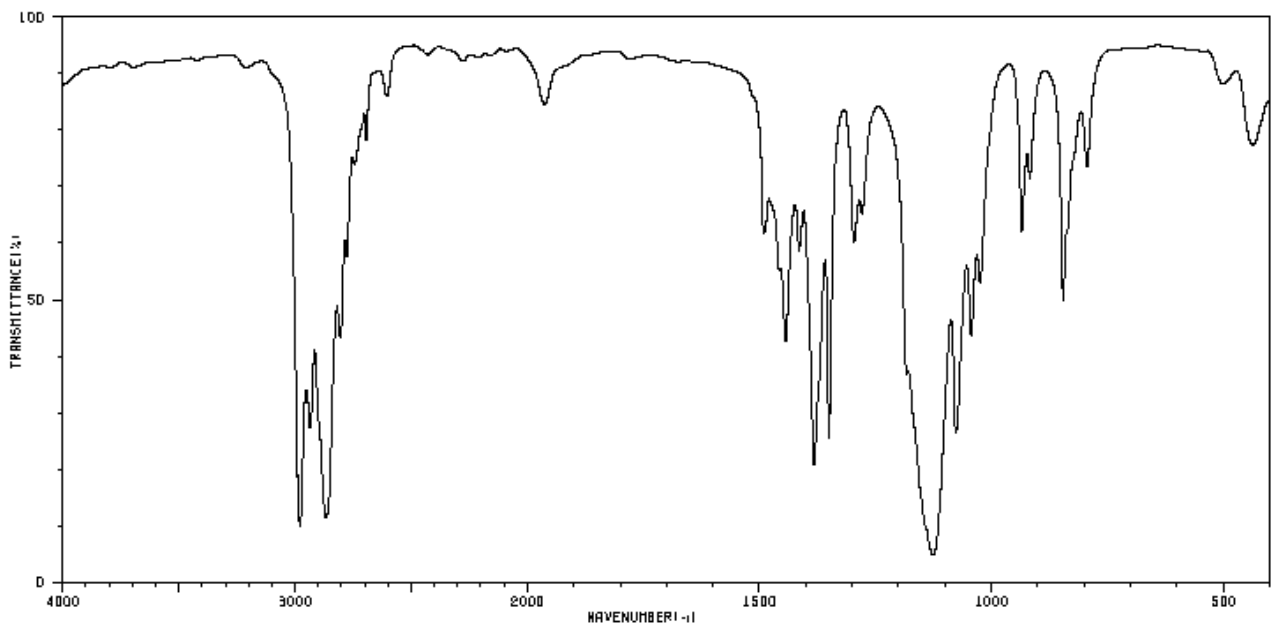
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問11]  $C_6H_{10}O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



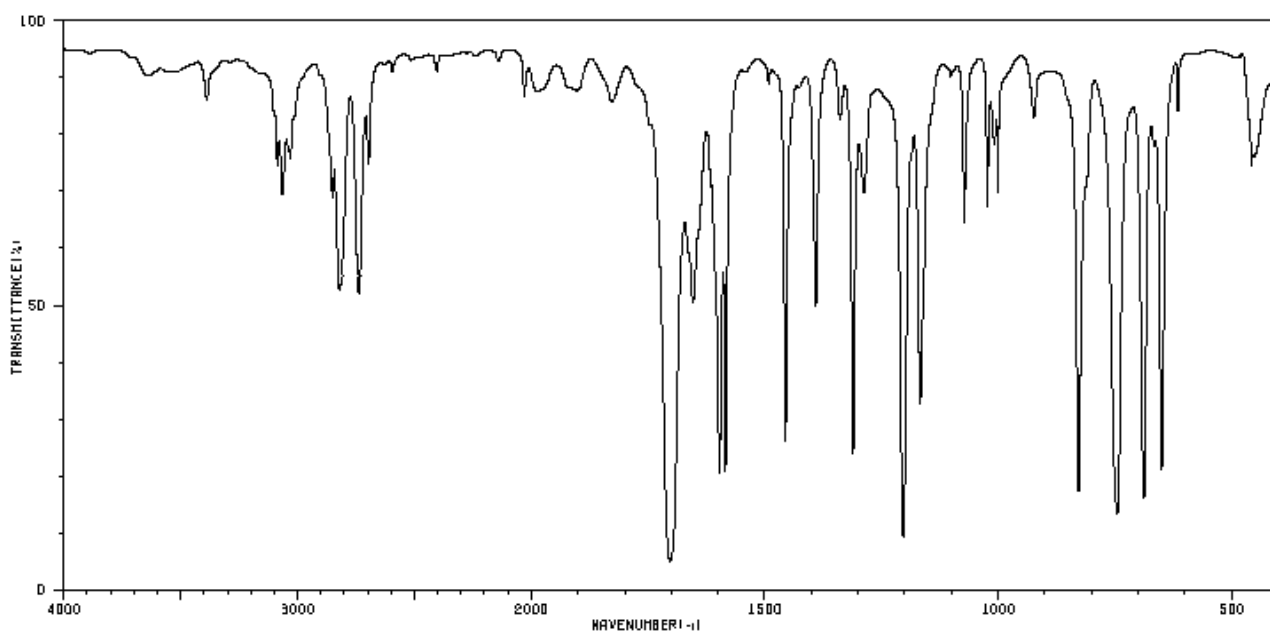
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問12]  $C_4H_{10}O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



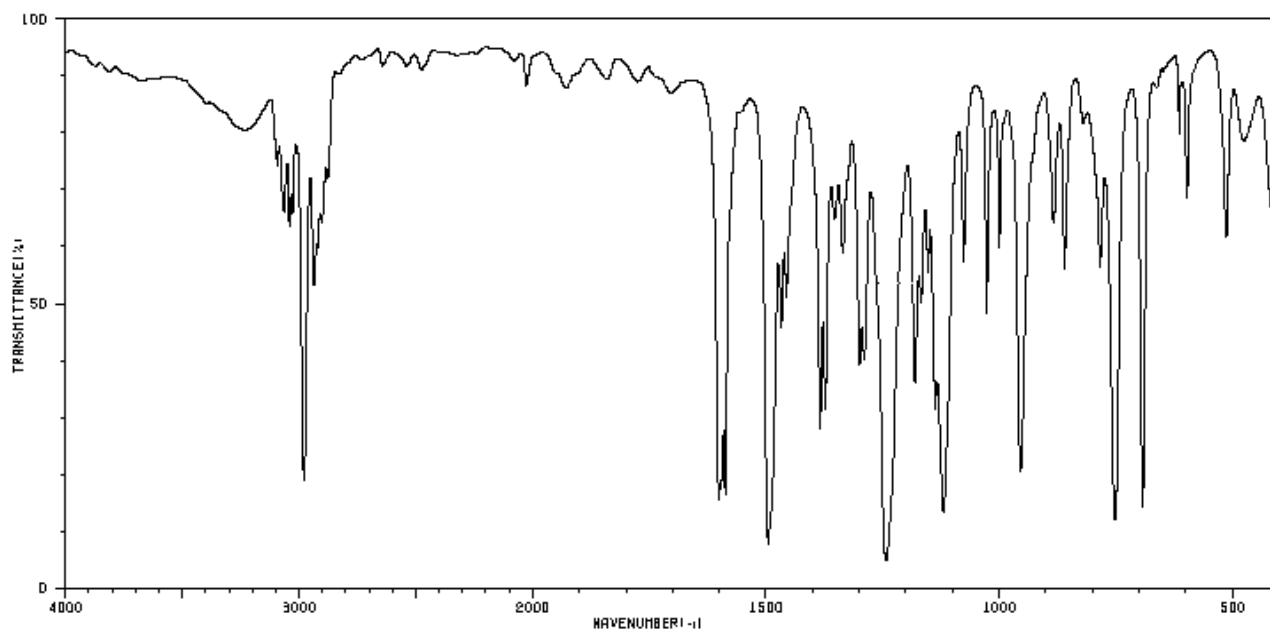
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問13]  $C_7H_6O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



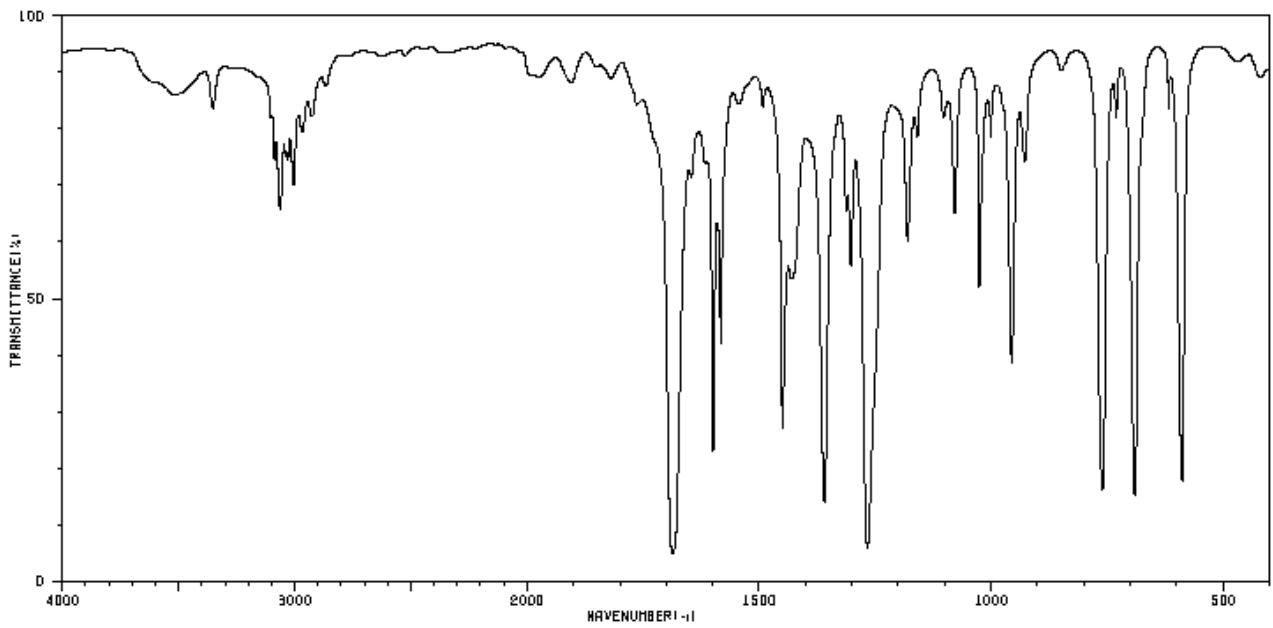
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問14]  $C_9H_{12}O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



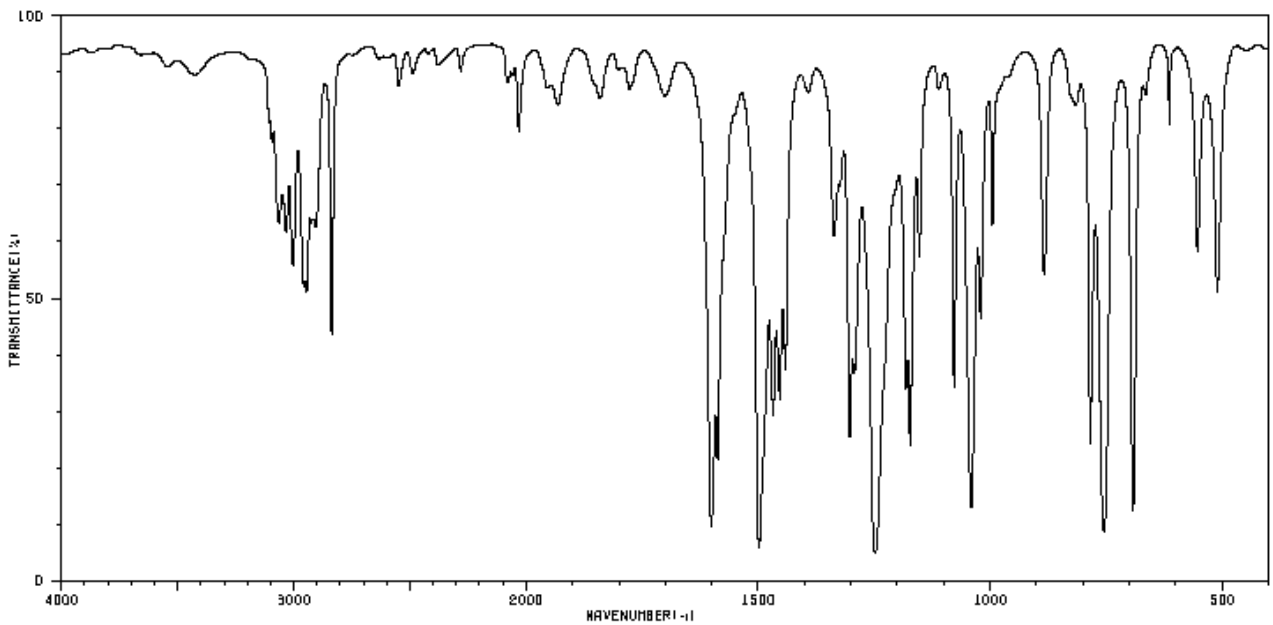
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問15]  $C_8H_8O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



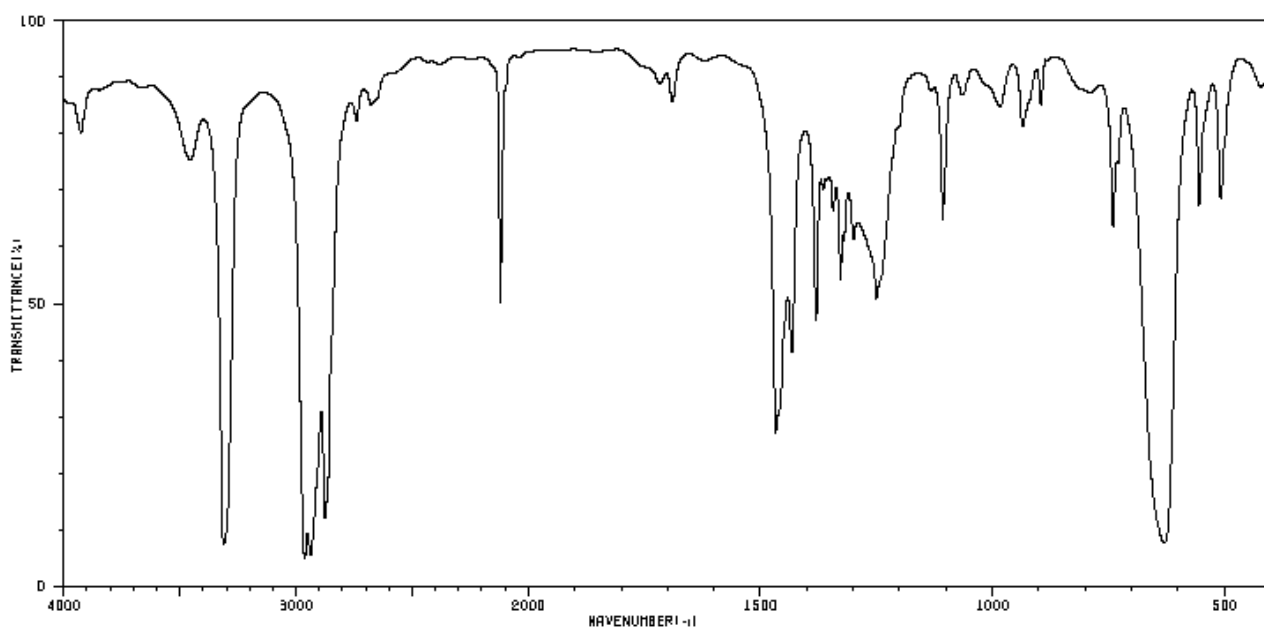
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問16]  $C_7H_8O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



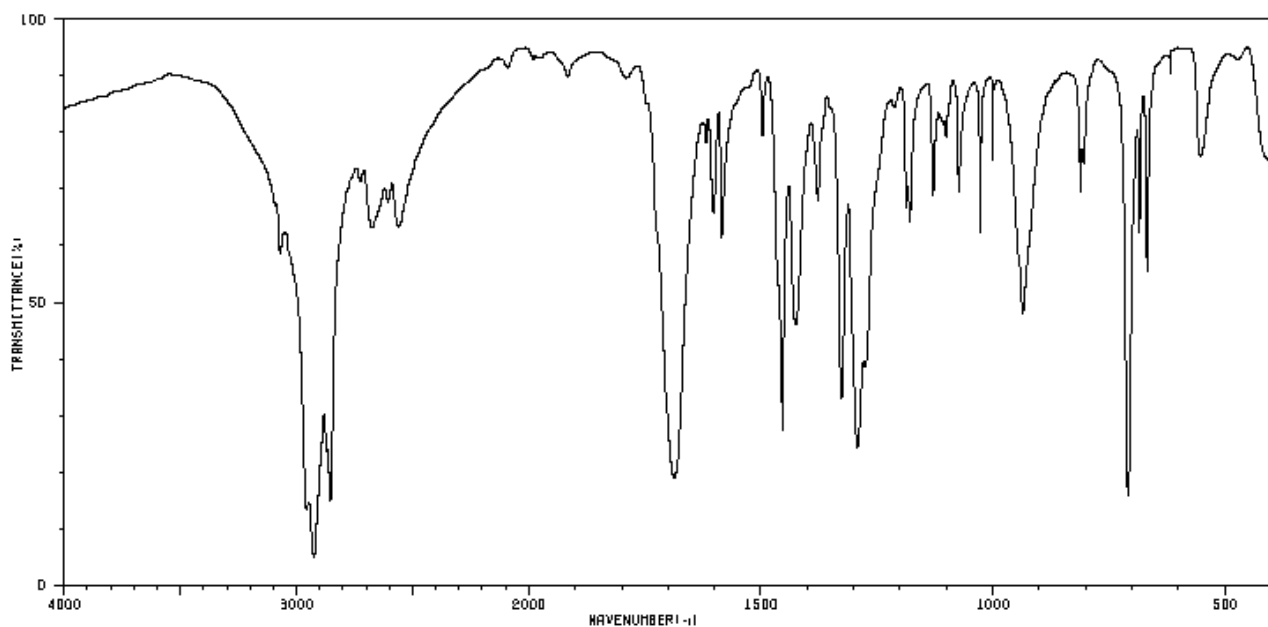
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問17]  $C_6H_{10}$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



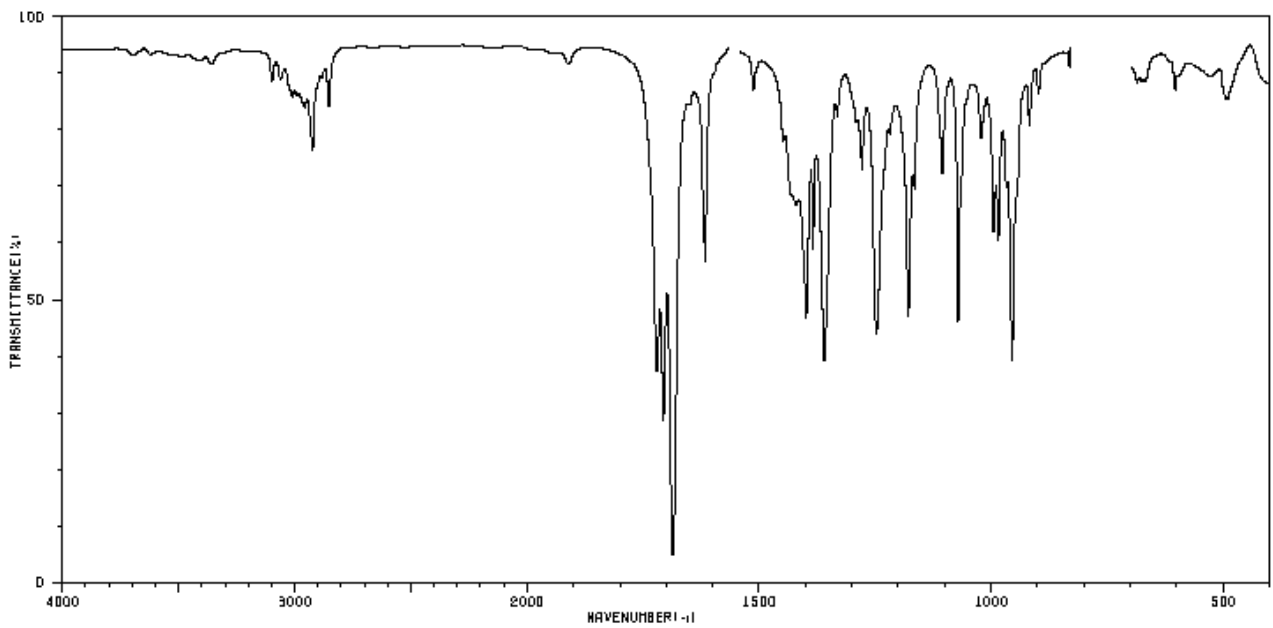
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問18]  $C_7H_6O_2$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



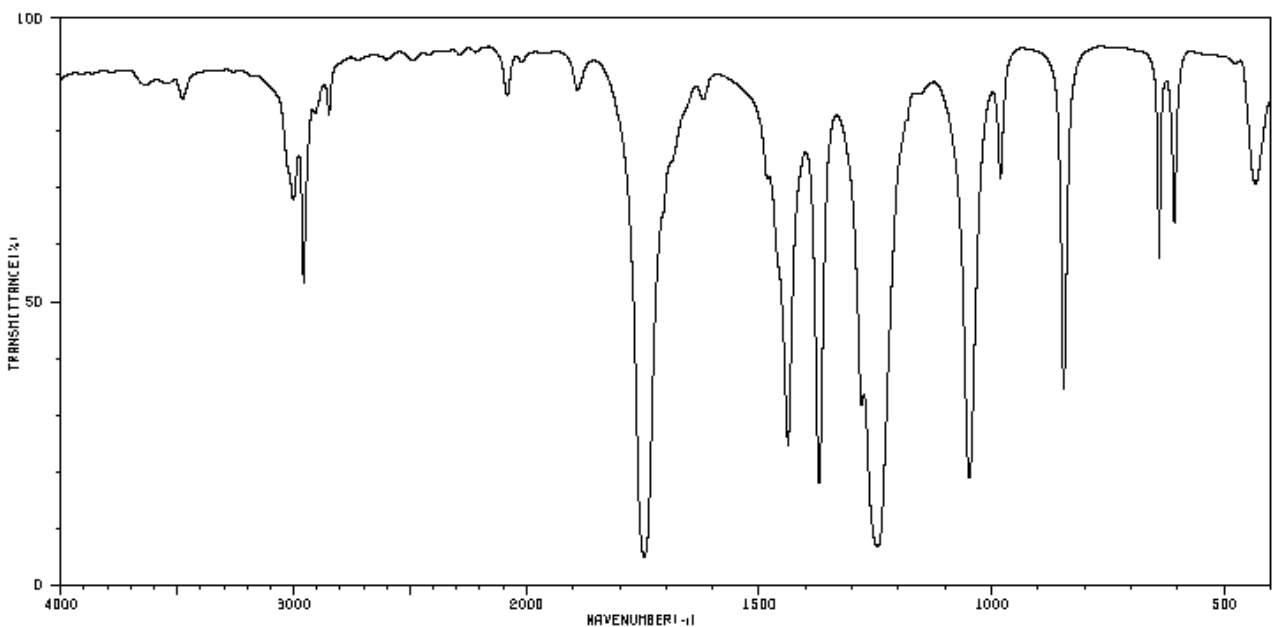
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問19]  $C_4H_6O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



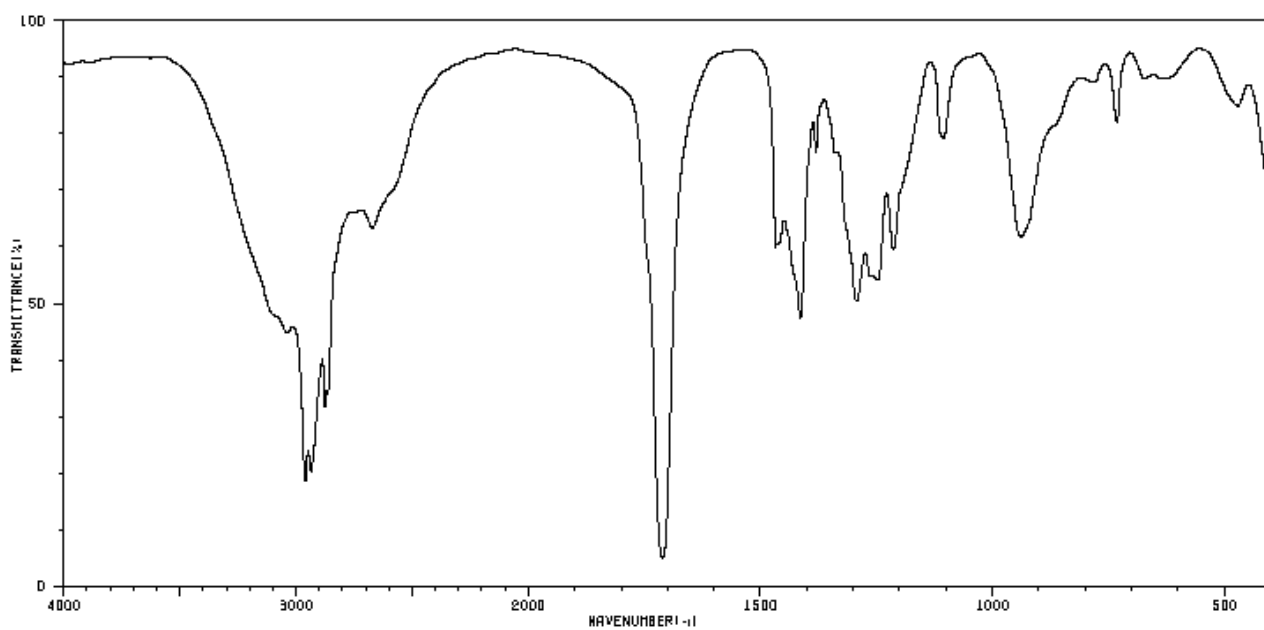
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問20]  $C_3H_6O_2$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



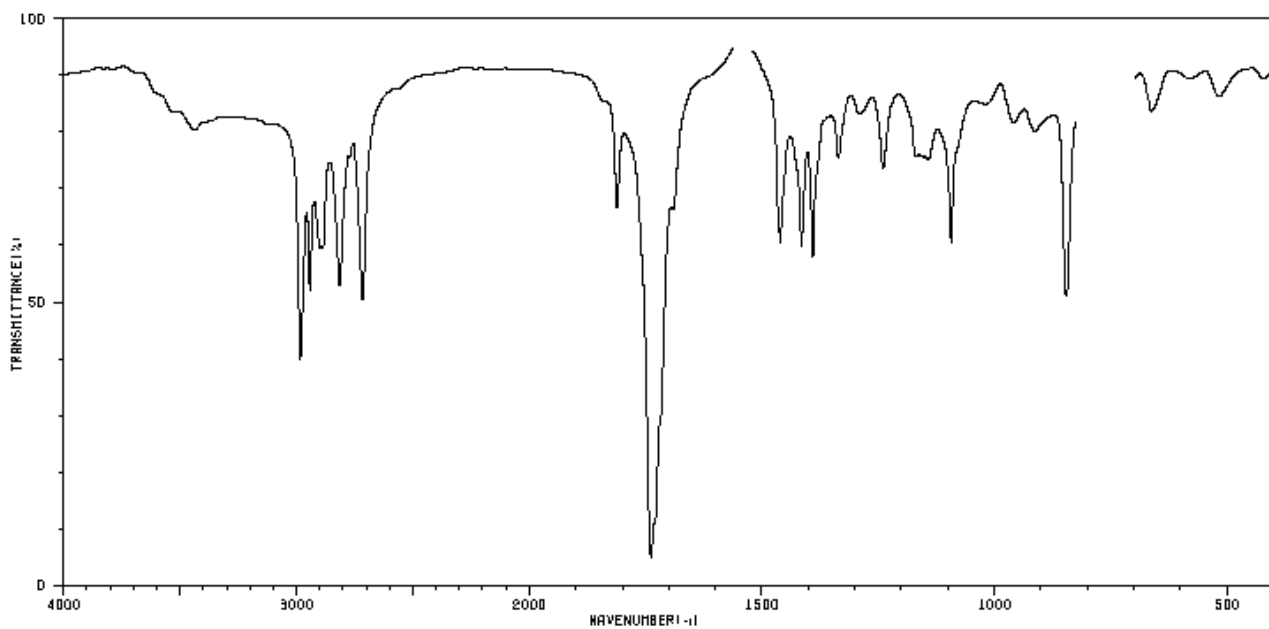
(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問21]  $C_6H_{12}O_2$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

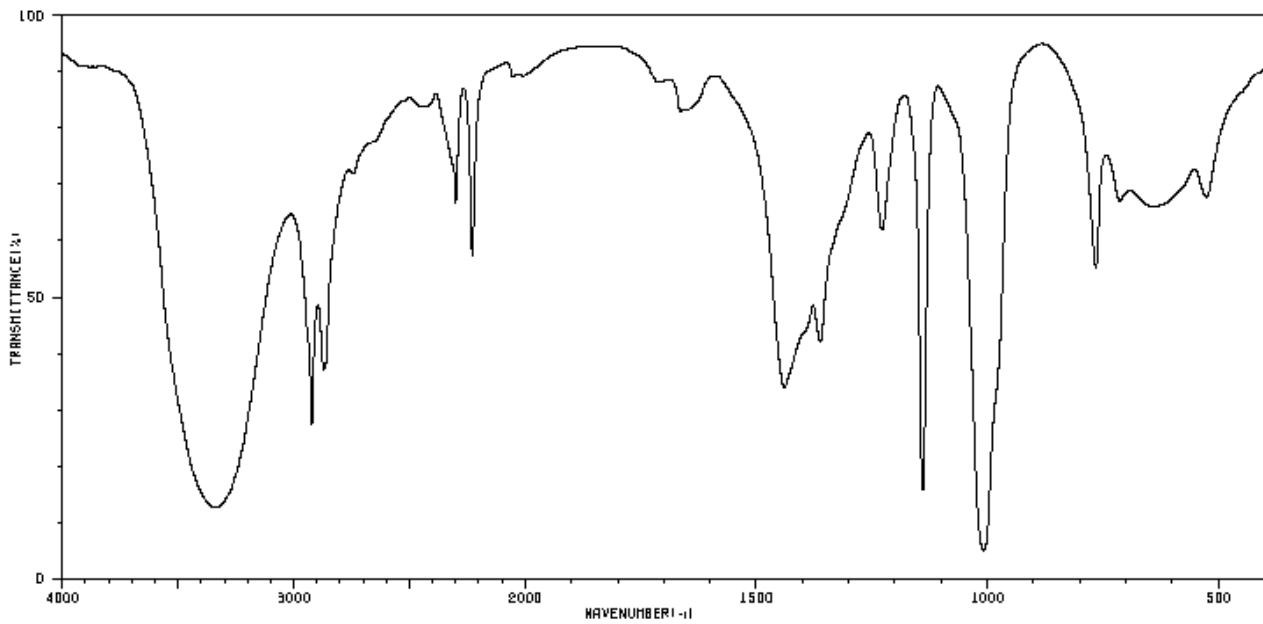
[問22]  $C_3H_6O$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )



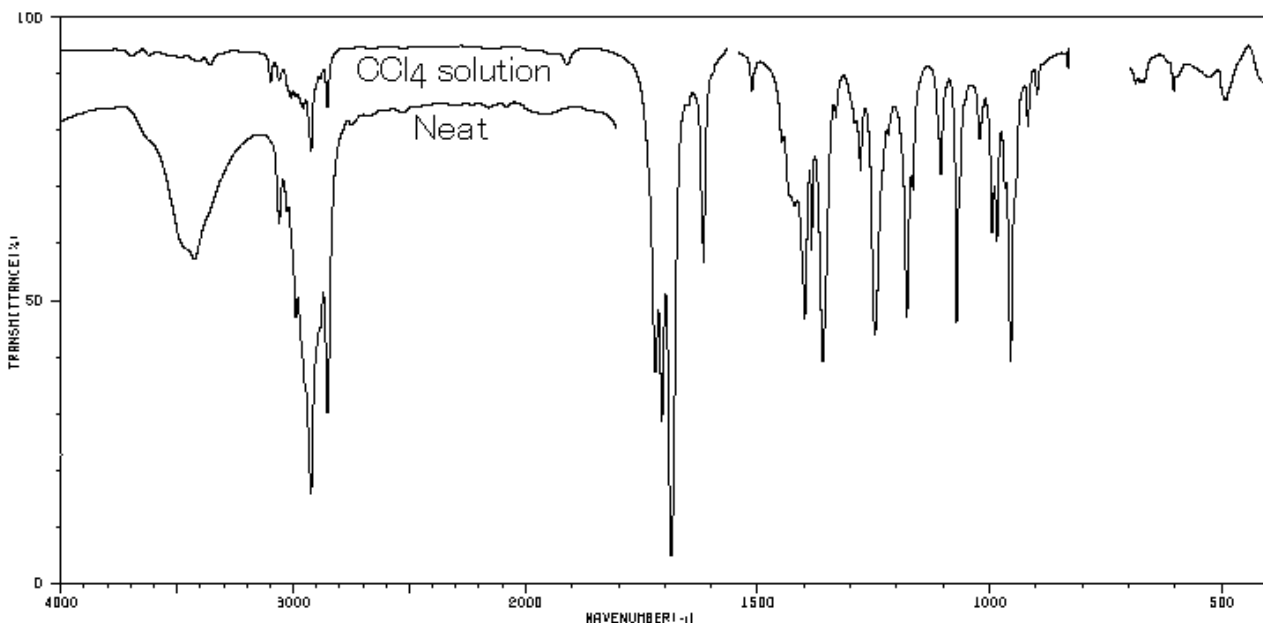
[問23]  $C_6H_{12}O_2$  の赤外吸収スペクトルである。分子構造を決めよ。



(注：解答は <http://www.geocities.jp/n1625toshi/txt/iac/IR.html> )

[問24] 3-buten-2-oneの赤外吸収スペクトルである。四塩化炭素を溶媒とした時（上側）と、そのままを液膜とした時（下側）である。3500  $cm^{-1}$  付近の吸収に、大きな違いが見られる。

- (a) 下側スペクトルの3500  $cm^{-1}$  付近での幅広い吸収から推定される部分構造を記せ。  
 (b) 上側スペクトルではほとんど見られない3500  $cm^{-1}$  付近の吸収が、下側スペクトルでは明瞭に観察される。化合物の構造変化の観点から、この違いを説明せよ。



## [11] 参考図書

- (1) E. プレシュ 他 (中西 香爾 他) 「有機化合物スペクトルデータ集」講談社サイエンティフィック, 1982
- (2) D. J. P a s t o, C. R. J o h n s o n (平田 義正 他) 「有機化合物の構造決定法」東京化学同人, 1980, p103
- (3) 田中 誠之, 飯田 芳男 「機器分析」裳華房, 1979, p66
- (4) J. W. ロビンソン (氏平 祐輔) 「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p137
- (5) 武内 次夫編 「工業分析化学 下巻」学術図書, 1977, p337
- (6) 中西 香爾 「赤外線吸収スペクトル—定性と演習—」南江堂, 1969
- (7) 有機化合物のスペクトルデータベース SDBS (<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>), 独立行政法人 産業技術総合研究所

## [12] 総合問題

[問25] \* 以下の設問に答えよ。

(1) 水および二酸化炭素の基準振動はそれぞれいくつあるか。

(2) 二酸化炭素のすべての基準振動モードを図示せよ。

(3) 上記基準振動モードのそれぞれについて、赤外吸収およびラマン散乱に対する活性の有無を示し、その理由を述べよ。



