



IX.赤外吸収スペクトル測定法



1 基礎

1) 概要

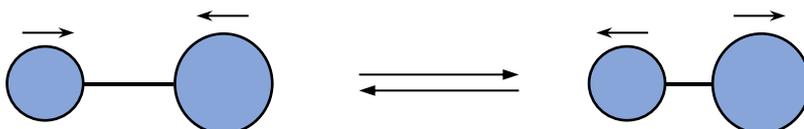
赤外吸収スペクトル測定法は、赤外線が試料を通過するとき吸収される度合いを各波数について測定する方法である。赤外吸収スペクトルの吸収波数とその強度は、対象とする物質の化学構造によって定まることから、**物質の確認**又は**定量**のために用いることができる。

2) 原理

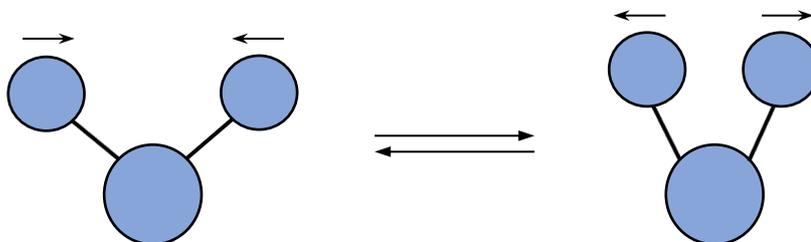
赤外吸収スペクトル測定法では、分子を構成する**原子核間の振動状態の変化**（双極子モーメントの変化）に伴い光を吸収する現象を利用している。

原子核間の結合はばねのように常に振動しており、その振動は次の2つに分類される。

- ・伸縮振動…原子が互いに伸びたり縮んだりする振動



- ・変角振動…結合角の角度が変わる振動



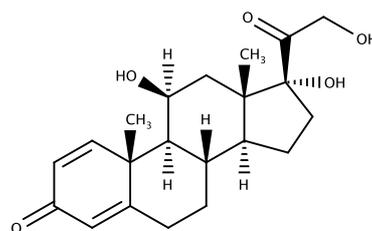
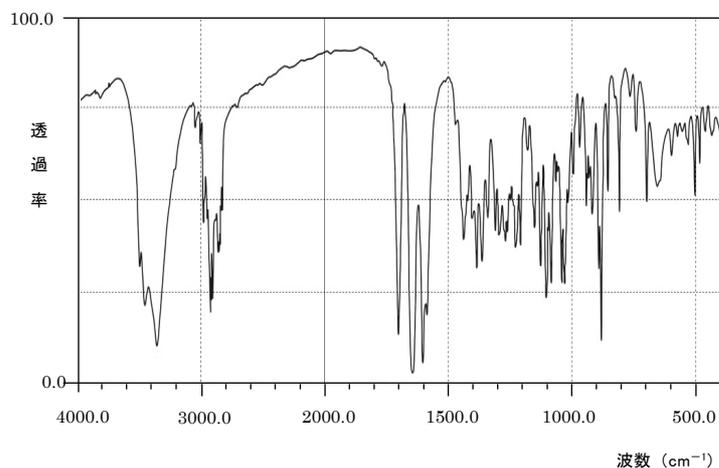
分子に赤外線を照射すると**分子の固有振動**（伸縮振動、変角振動）と同じ振動数の赤外線が吸収され分子の構造に応じたスペクトルが得られる。このスペクトルから分子の構造を解析することができる。

2 スペクトル解析

1) スペクトル

赤外吸収スペクトルは通例、横軸に波数 (cm^{-1})、縦軸に透過率 (%) 又は吸光度をとったグラフであらわされ、波数 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (測定波長 $2.5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$) の範囲で測定する。

・プレドニゾロンの赤外吸収スペクトル



プレドニゾン

(1) 特性吸収帯 (1500 cm^{-1} 以上)

特徴的な結合の振動は、他の結合とは独立して起こるため、特定の波長領域に吸収を示す。この吸収帯を特性吸収帯といい、吸収位置から化合物中に含まれる官能基が推定できる。

・主な官能基の特性吸収帯

官能基	特性吸収の位置 (cm^{-1})
カルボニル基 (C=O)	1700 付近
ヒドロキシ基 (O-H)	3600~3200
アミノ基 (N-H)	3500~3200
アルカン (C-H)	2800~3200
アルキン (C≡C)	2260~2100
アルケン (C=C)	1650~1550

(2) 指紋領域 (1500 cm^{-1} 以下)

低波数側のスペクトルはかなり複雑であり、化合物固有のスペクトルを示す。この吸収帯を指紋領域といい、既知スペクトルと比較することで化合物の同定を行うことができる。

2) 吸収帯 (cm⁻¹) の推定

原子核間の振動数は、ばねで近似することができるため、フックの法則を利用して振動数を推定することができる。以下、調和振動子の振動数の式である。

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

ν : 振動数
 k : 結合の強さ
 m_1, m_2 : 構成原子の質量

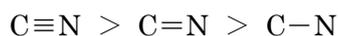
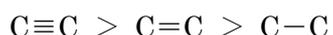
結合力/重さ で覚える!

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{(m_1 + m_2)}$$

・ 振動数に影響を与える要因

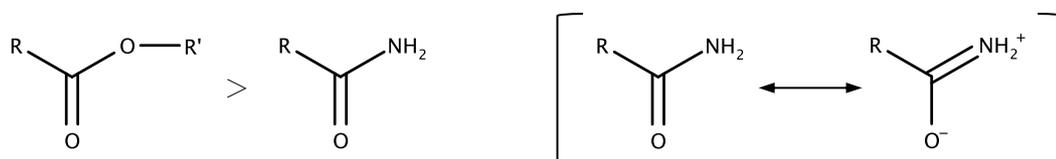
① 原子核間の結合数

単結合より二重結合、二重結合より三重結合の方が**結合力は大きい**ため、原子核間の振動数は増加し、吸収帯も**高波数**となる。



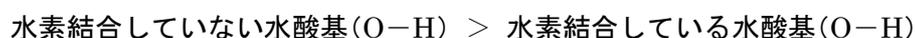
② カルボニル基の共鳴による影響

カルボン酸アミドのカルボニル基は、カルボン酸エステルのカルボニル基に比べて、共鳴により単結合性を帯びやすい。単結合性を帯びることで**結合力は弱くなり吸収帯が低波数**となる。



③ 水酸基の水素結合による影響

水酸基(O-H)は水素結合により、**電子が分散される(結合が弱くなる)**ため吸収帯が**低波数**となる。



④ 同位体元素による影響

尿素呼吸試験でも使用されている ¹³C と ¹²C の同位体元素により構成されている CO₂ の吸収帯を比較すると、¹³CO₂ の方が ¹²CO₂ より質量が大きいため、原子核間の振動数は低下し吸収帯は**低波数**となる。



