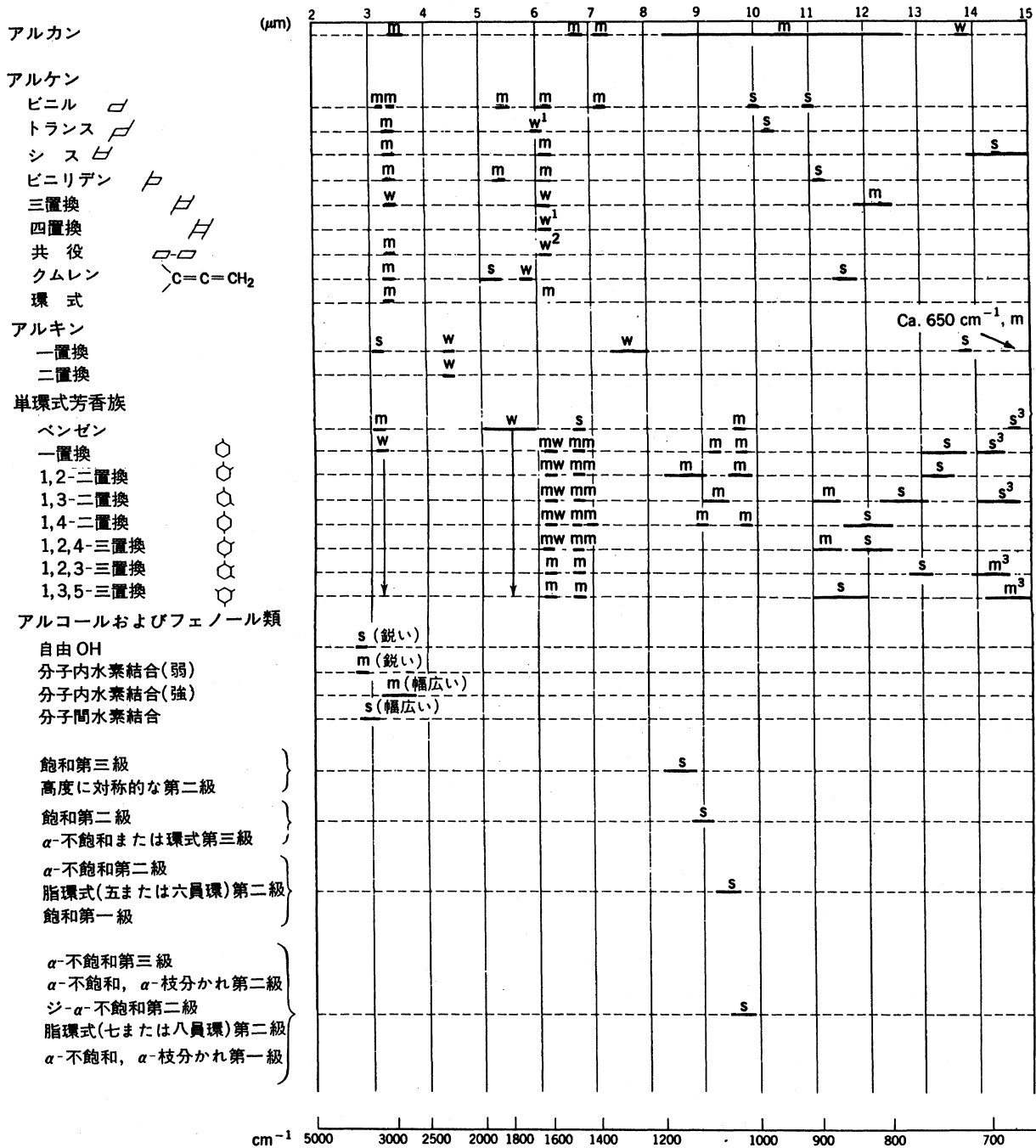


付録 C 特性基吸収帯



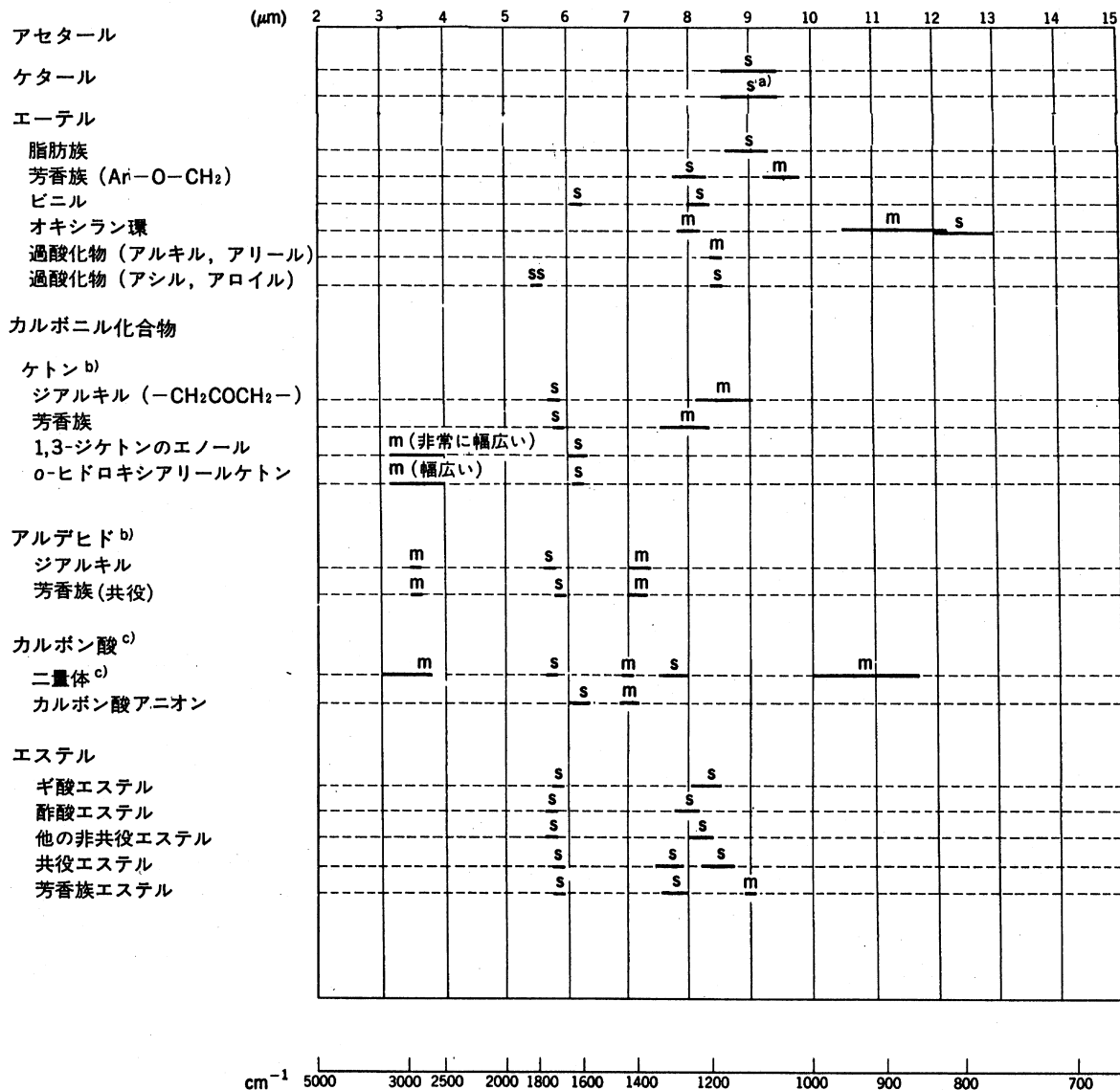
¹ 観測されないこともある

² しばしば二重吸収帯

³ 環変角吸収帯

特性基振動数吸収帯の強度は略字 (s=強, m=中, w=弱) で記されている。たとえば、一置換単環式芳香族は 1667 ~ 1429 cm^{-1} の間に 4 個の吸収帯があるが、そのうち 3 個は中程度の強度で 1 個は弱い吸収帯である。

付録 C (つづき)



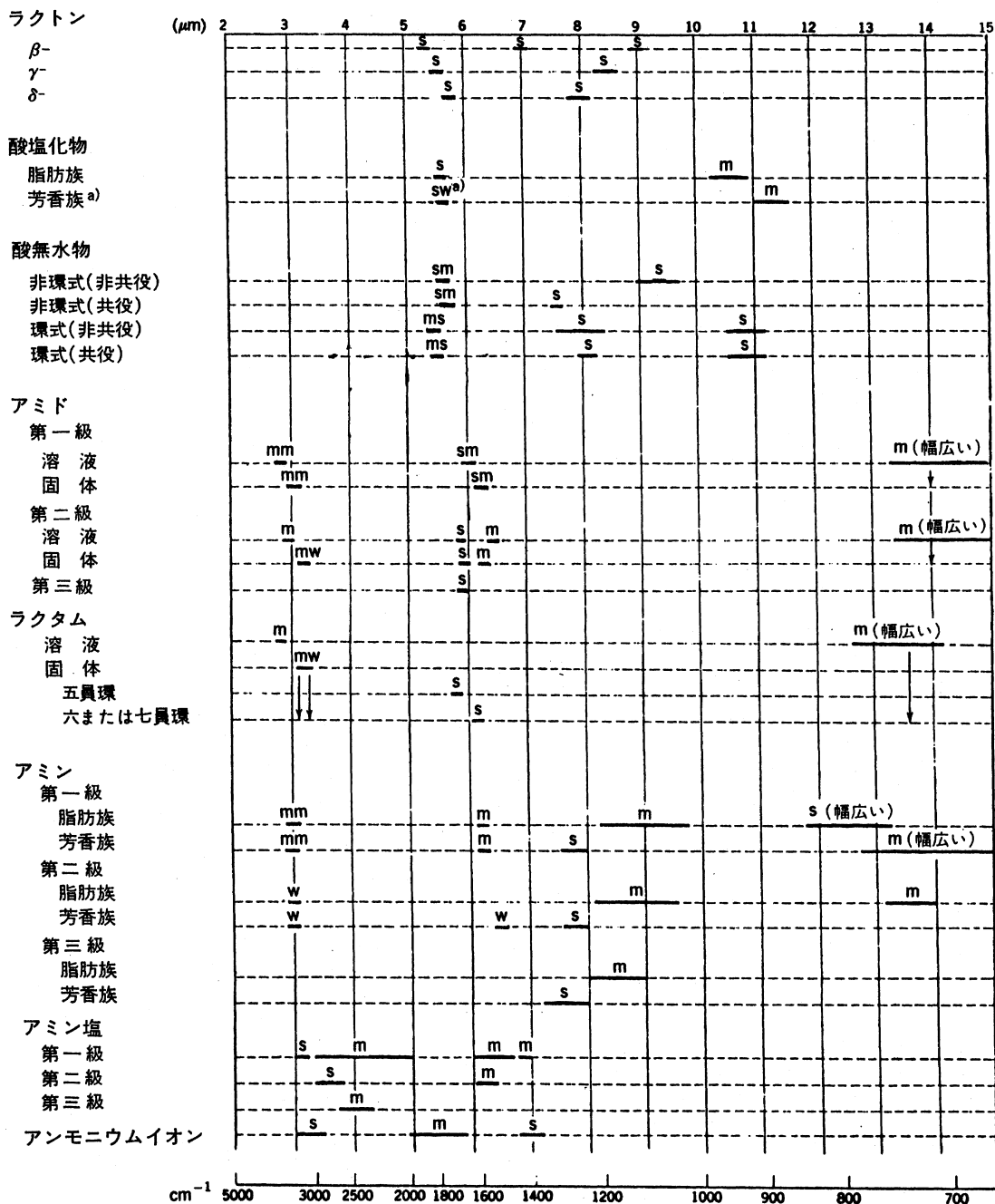
cm^{-1} 5000 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 900 800 700

a) 3個の吸収帯からなるが、場合によりケタールでは4番目、アセタールでは5番目の吸収帯がある。

b) 脂肪族で共役した場合、C=O伸縮振動は共役した芳香族構造と事実上同じ位置に現れる。

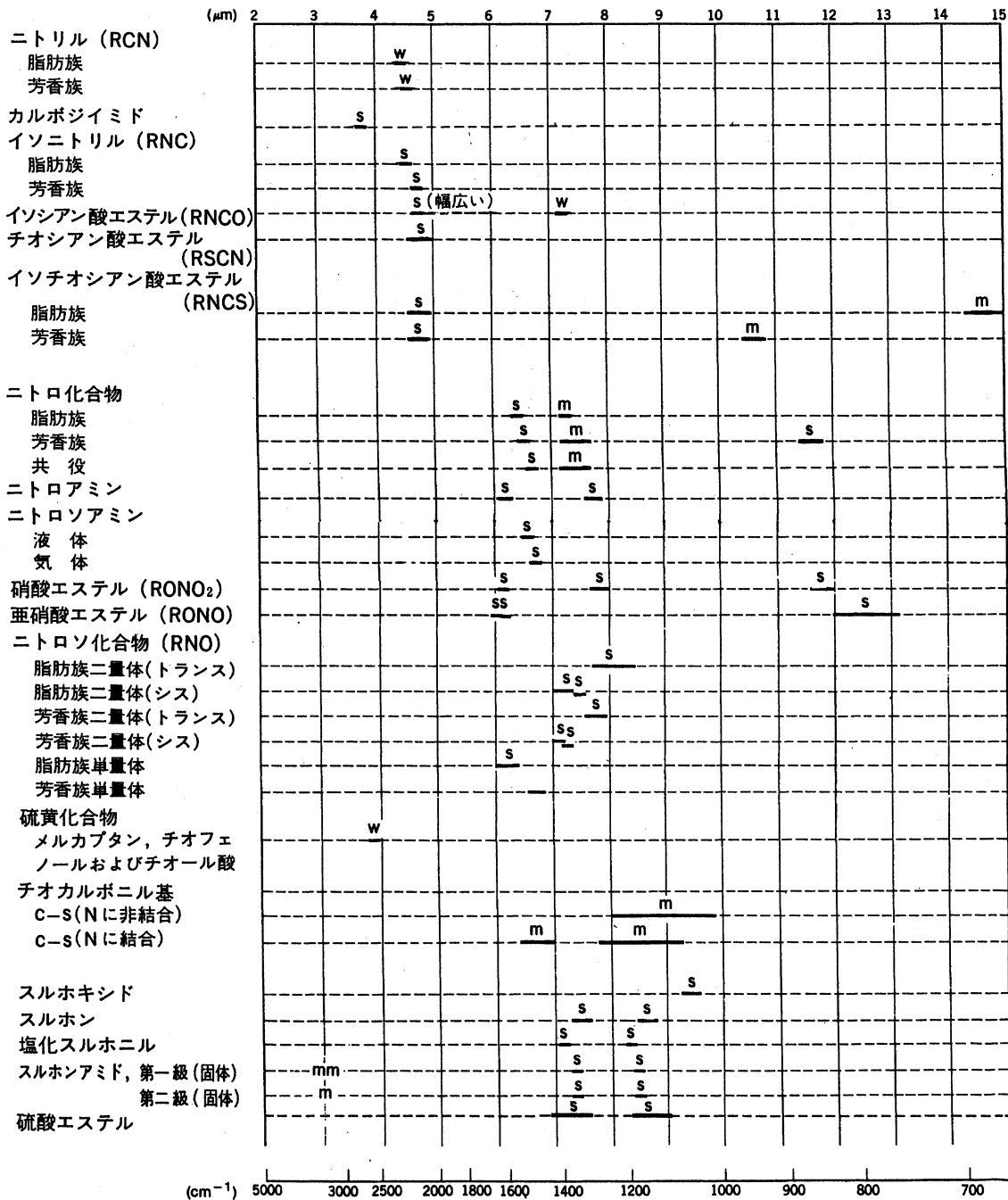
c) 共役した場合 C=O伸縮振動はもっと低波数領域 ($1710\sim 1680\text{ cm}^{-1}$) にある。O-H伸縮振動 ($3300\sim 2600\text{ cm}^{-1}$) は非常に幅広い。

付録C (つづき)

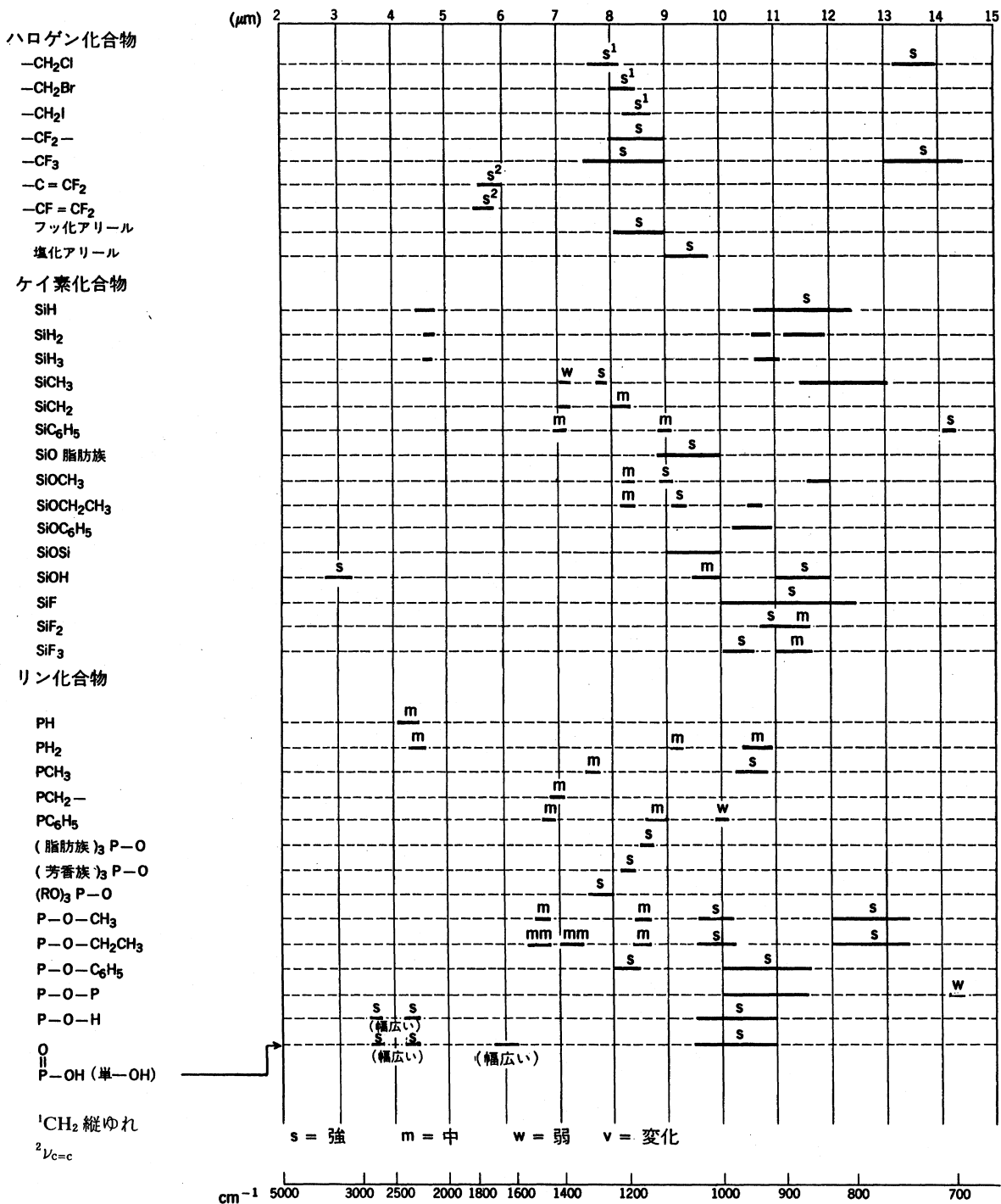


a) $1750 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ に弱い吸収帯あり (フェルミ共鳴のため分裂)。共役した脂肪族ハロゲン化アシルは (共役した) 芳香族ハロゲン化アシルと実質的に同じ位置に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動を示す。

付録C (つづき)



付録 C (つづき)



付 録 D

表 D・1 アルケンの吸収^{a)}

| | |
|--|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$ ビニル 1648~1638 cm ⁻¹ 995~ 985 cm ⁻¹ (s) ^{b)} 915~ 905 cm ⁻¹ (s) | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ シス 1662~1626 cm ⁻¹ (v) 730~ 665 cm ⁻¹ (s) |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$ トランス 1678~1668 cm ⁻¹ (v) 980~ 960 cm ⁻¹ (s) ^{c)} | $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$ ビニリデン 1658~1648 cm ⁻¹ (m) 895~ 885 cm ⁻¹ (s) |
| $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$ 三置換 1675~1665 cm ⁻¹ (w) 840~ 790 cm ⁻¹ (m) | $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 四置換 1675~1665 cm ⁻¹ (非常に弱いかま たは現れない) |

a) s=強, m=中, w=弱, v=変化.

b) この吸収帯はまた強い倍音振動吸収帯を示す.

c) この吸収帯はソルビン酸エステルのような共役トランス-トランス系では 1000 cm⁻¹ 付近に生じる.表 D・2 環式または非環式系の C=C 伸縮振動数 (cm⁻¹)

| 環または直鎖 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ |
|--------|--|---|--|--|
| 直鎖シス | 1661 | | 1672 | 1661 |
| 直鎖トランス | 1676 | 1681 | | |
| 三員環 | 1641 | | 1890 | 1780 |
| 四員環 | 1566 | | 1685 | 1678 |
| 五員環 | 1611 | 1658 | 1686 | 1657 |
| 六員環 | 1649 | 1678 | 1685 | 1651 |
| 七員環 | 1651 | 1673 | | |
| 八員環 | 1653 | | | |

すべての環はシス二重結合をもっている.

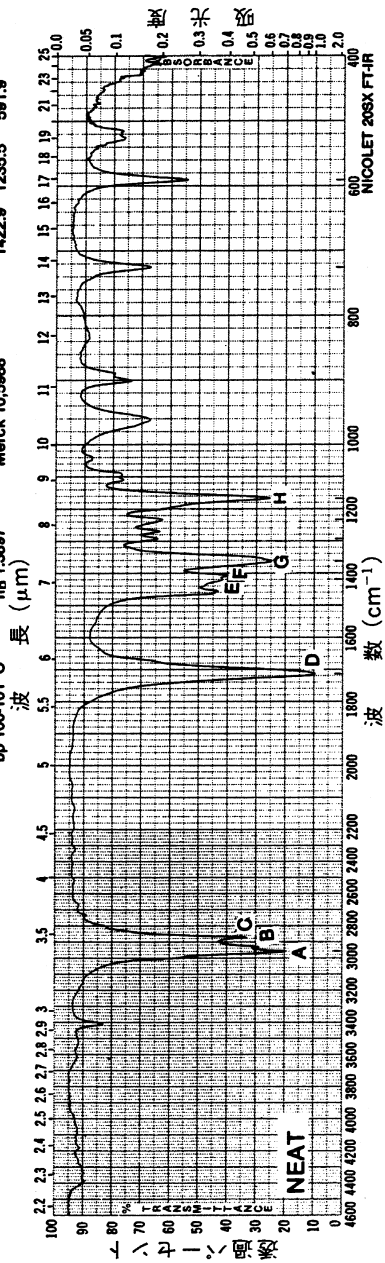
P810-6 CAS [107-87-9]
2-Pentanone, 97%



FW 86.13
mp -78°C
bp 100-101°C

IR III, 240D
NMR II, 1,389C
Merck 10,5988

2963.9 1366.0 1170.7
1717.4 1295.5 727.0
1422.9 1235.5 591.9

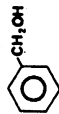


- A : ν_{as} CH₃, 2964 cm⁻¹
- B : ν_{as} CH₂, 2935 cm⁻¹
- C : ν_s CH₃, 2870 cm⁻¹
- D : 正常* な C=O 伸縮, 1717 cm⁻¹
- E : δ_{as} CH₃, 約 1423 cm⁻¹
- F : δ_s CH₂, 約 1410 cm⁻¹
- G : δ_s, CH₃CO の CH₃, 1366 cm⁻¹
- H : C-CO-C 伸縮および変角, 1171 cm⁻¹

* “正常” の定義については本文 3・6・10 節参照

図 3・20 2-ペンタノン

B1620-8 CAS [100-51-6]
Benzyl alcohol, 99 + %

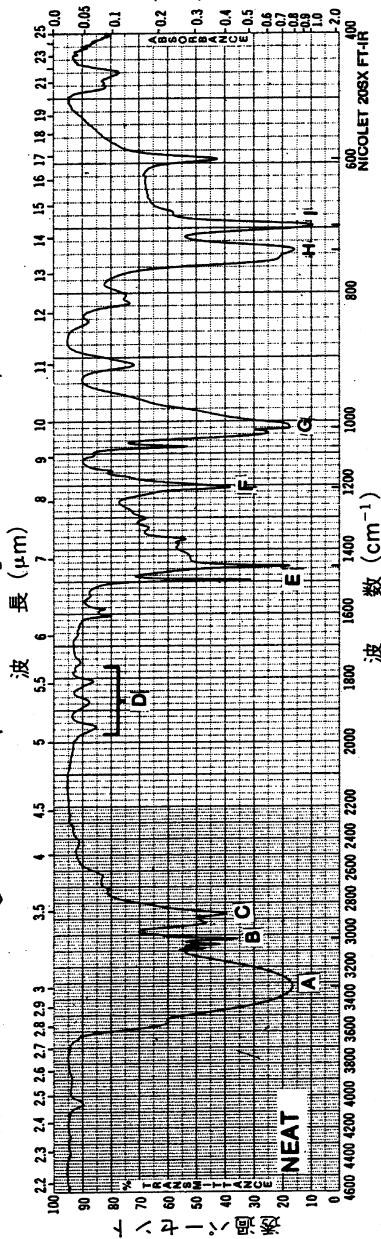


FW 106.14
mp -15°C
bp 205°C

d 1.045
Fp 213°F
n_D 1.5403

IR III, 674C
NMR II, 1,921A
Merck 10,1130

3330.6 1208.7 735.2
3030.4 1079.7 697.3
1453.5 1022.5 595.0



- A : O-H 伸縮, 3331 cm^{-1} , 分子間水素結合
- B : 芳香族 C-H 伸縮, 3100~3000 cm^{-1}
- C : メチレン C-H 伸縮, 2980~2840 cm^{-1}
- D : 倍音振動または結合音振動吸収帯, 2000~1667 cm^{-1}
- E : C=C 環伸縮, 1497, 1454 cm^{-1} , 約 1471 cm^{-1} の CH_2 はさみと重なっている
- F : C-H 面内変角の重なった可能性のある O-H 変角, 1209 cm^{-1}
- G : C-O 伸縮, 1023 cm^{-1} , 第一級アルコール, 表 3・2 参照
- H : 芳香族 C-H 面外変角, 735 cm^{-1}
- I : C=C 環変角, 697 cm^{-1}

図 3・14 ベンジルアルコール

14687-0 CAS [117-14-8]
Heptanoic acid, 96%

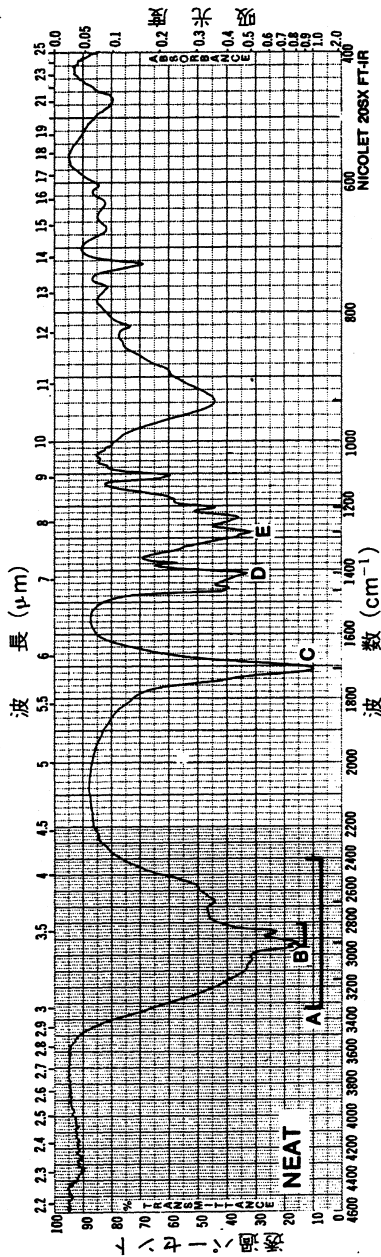


FW 130.19
mp -10.5°C
bp 223-223.5°C

d 0.918
Fp > 235°F
n_D 1.4221

IR III, 284G
NMR II, 1,420C
Merck 10,455Z

3156.0 1710.7 1284.7
2831.8 1467.5 1207.6
2676.6 1413.3 938.5



- A : 幅広い O-H 伸縮, 3300~2500 cm^{-1}
 - B : C-H 伸縮 (図 3・8 参照) 2950, 2932, 2855 cm^{-1} (O-H 伸縮と重なっている)
 - C : 正常な二量体カルボキシル C=O 伸縮, 1711 cm^{-1}
 - D : C-O-H 面内変角*, 1413 cm^{-1}
 - E : C-O 伸縮*, 1285 cm^{-1} , 二量体
 - F : O-H 面外変角, 939 cm^{-1}
- * D と F の吸収帯は C-O-H の相互作用を含む

図 3・23 ヘプタン酸

10.7.3 原子団特性振動

種々の原子団は特有のグループ振動数を示す。このグループ振動数は分子のスペクトルを整理する上にきわめて便

利である。グループ振動数には結合伸縮振動数と変角振動数と両方がある。以下記する波数範囲は大体の領域であって例外もありうる。特殊の場合にはこの範囲外にずれる場合もある。また構造によって波数が変化する特性振動もある。

a. 重要な特性振動数

表 10.43 重要な特性振動数 (1)

表中～印は約を意味し、Rはアルキル基をArはアリアル基を代表している。波数は凝相に関するもので、気体ではかなり波数が大になるものがあるがその記述は省略する。


| 波 数 | 振 動 の 種 類 | 化 合 物 の 形 | 注 意 |
|-------------|--------------------------|---|------------------------------|
| 3 650~3 590 | 遊離 OH 伸縮 | 1 価アルコール希薄溶液 | 鋭 |
| ~3 500 | 遊離 NH ₂ 逆対称伸縮 | RCONH ₂ , RNH ₂ の希薄溶液 | |
| 3 570~3 450 | 結合 OH 伸縮 | 分子間水素結合 | |
| 3 500~3 400 | 遊離 NH 伸縮 | R ₁ R ₂ NH | |
| ~3 400 | 遊離 NH ₂ 対称伸縮 | RCONH ₂ , RNH ₂ の希薄溶液 | |
| 3 400~3 200 | 結合 OH 伸縮 | 分子内水素結合 | |
| ~3 400 | C=O 伸縮倍振動 | 一般 | 弱 |
| 3 305~3 270 | ≡C-H 伸縮 | RC≡CH | |
| 3 200~2 500 | 結合 OH 伸縮 | カルボン酸二量体, キレート化合物 | 著広 |
| 3 100~3 000 | =C-H 伸縮 | 芳香族化合物 | |
| 3 090~3 075 | =C-H 伸縮 | オレフィン系化合物 | |
| 2 960 | CH ₃ 逆対称伸縮 | 飽和炭化水素 | |
| 2 925 | CH ₂ 逆対称伸縮 | 飽和炭化水素 | |
| 2 890 | CH 伸縮 | 飽和炭化水素 | |
| 2 870 | CH ₃ 対称伸縮 | 飽和炭化水素 | |
| 2 850 | CH ₂ 対称伸縮 | 飽和炭化水素 | |
| 2 600~2 550 | S-H 伸縮 | RSH | 弱 |
| ~2 270 | N=C=O 逆対称伸縮 | R-N=C=O | |
| 2 260~2 190 | C≡C 伸縮 | R ₁ C≡CR ₂ | |
| ~2 250 | C≡N 伸縮 | R-C≡N | |
| 2 240~2 230 | C≡N 伸縮 | Ar-C≡N | |
| 2 183~2 150 | NC 伸縮 | R-NC | |
| ~2 150 | -C=C=O 逆対称伸縮 | ケテン | 強 |
| 2 140~2 100 | C≡C 伸縮 | RC≡CH | |
| ~2 123 | NC 伸縮 | Ar-NC | |
| 2 000~1 650 | 倍振動と結合振動 | ベンゼン誘導体 | 弱, 置換基の位置を示す |
| ~1 980 | -C=C=C- 逆対称伸縮 | アレンとその誘導体 | 強 |
| 1 820~1 650 | C=O 伸縮 | 一般 | 強 |
| ~1 810 | C=O 伸縮 | RCOCl | 強 |
| ~1 735 | C=O 伸縮 | R ₁ COOR ₂ | 強 |
| ~1 730 | C=O 伸縮 | RCHO | 強 |
| ~1 724 | C=O 伸縮 | CH ₂ CICOR | 強 |
| ~1 715 | C=O 伸縮 | R ₁ COR ₂ | 強 |
| ~1 705 | C=O 伸縮 | ArCHO | 強 |
| 1 700~1 630 | C=O 伸縮 | RCONHR | 強 (アミド I 帯) |
| ~1 690 | C=O 伸縮 | RCONH ₂ | 強 |
| ~1 690 | C=O 伸縮 | ArCOR | 強 |
| ~1 677 | C=O 伸縮 | R ₁ -CH=CH-COR ₂ | 強 |
| ~1 667 | C=O 伸縮 |  | 強 |
| 1 680~1 640 | C=C 伸縮 | 一般 | 通常弱 |
| 1 680~1 630 | C=N 伸縮 | 一般 | |
| 1 675~1 665 | C=C 伸縮 | R ₁ R ₂ C=CR ₃ R ₄ | シクロヘキセン 1646 シクロペンテン 1611 |
| ~1 670 | C=N 伸縮 | R ₁ CH=NR ₂ | |
| 1 658~1 648 | C=C 伸縮 | R ₁ R ₂ C=CH ₂ | |
| ~1 654 | C=N 伸縮 | ArCH=NR | |
| 1 648~1 638 | C=C 伸縮 | RHC=CH ₂ | |
| ~1 640 | C=N 伸縮 | オキシム | |
| 1 640~1 628 | NO ₃ 逆対称伸縮 | 硝酸アルキル | |
| 1 640~1 560 | NH ₂ はさみ | RNH ₂ | |
| ~1 637 | C=N 伸縮 | ArCH=NAr | |

表 10.43 重要な特性振動数 (2)

| 波 数 | 振 動 の 種 類 | 化 合 物 の 形 | 注 意 |
|-------------|-----------------------|--|---------------------------------|
| 1 630~1 615 | H-O-H 変角 | 塩の結晶水 | |
| 1 625~1 610 | NO ₂ 伸縮 | 亜硝酸アルキル | |
| 1 610~1 590 | 環の振動 | ベンゼン誘導体 | |
| 1 610~1 550 | CO 伸縮 | RCO ₂ ⁻ | 固体で1 650~1 620 にずれる (アミドII帯) |
| ~1 590 | おもにNH ₂ 変角 | RCONH ₂ の希薄溶液 | |
| 1 580~1 490 | NH 変角 | R ₁ R ₂ NH | 弱 |
| ~1 577 | N=N 伸縮 | Ar ₁ N=NAr ₂ | |
| 1 562~1 470 | C-N=O 逆対称伸縮 | アルキルニトロソ化合物 | |
| ~1 560 | NH 変角と CN 伸縮 | R ₁ CONHR ₂ (固体) | (アミドII帯) |
| ~1 560 | NO ₂ 逆対称伸縮 | RNO ₂ | |
| 1 585~1 500 | NH 変角と CN 伸縮 | R ₁ CONHR ₂ | (アミドII帯) |
| ~1 518 | NO ₂ 逆対称伸縮 | ArNO ₂ | |
| ~1 517 | N=O 伸縮 | ニトロソベンゼン誘導体 | |
| 1 500~1 480 | 環の振動 | ベンゼン誘導体 | |
| ~1 450 | CH ₂ はさみ | 飽和炭化水素誘導体 | |
| ~1 450 | CH ₃ 縮重変角 | 飽和炭化水素誘導体 | |
| ~1 380 | CH ₃ 対称変角 | 飽和炭化水素誘導体 | |
| 1 360~1 330 | >C-H 変角 | 飽和炭化水素誘導体 | |
| 1 350~1 200 | CH ₂ 縦ゆれ | 飽和炭化水素誘導体 | |
| 1 335~1 310 | SO ₂ 逆対称伸縮 | アルキルスルホン | |
| 1 315~1 162 | -N-N=O 振動 | アルキルニトロソアミン | 強 |
| 1 285~1 260 | NO ₃ 対称伸縮 | RONO ₂ | 弱 |
| ~1 280 | CN 伸縮と NH 変角 | R ₁ CONHR ₂ (固体) | (アミドIII帯) |
| 1 280~1 230 | CN 伸縮 | ArNHR | |
| 1 280~1 150 | C-O-C 逆対称伸縮 | エステル、ラクトンなど | 強 |
| 1 275~1 200 | C-O-C 逆対称伸縮 | -C=C-O-C 形エーテル | 強 |
| 1 250~1 180 | C-N 伸縮 | ArNR ₁ R ₂ | |
| 1 230~1 130 | C-N 伸縮 | (RCH ₂) ₃ N | |
| 1 205~1 125 | C-O 伸縮 | R ₁ R ₂ R ₃ COH | 強 |
| 1 200~1 100 | C-N 伸縮 | R ₁ R ₂ CHNH ₂ | |
| 1 150~1 070 | C-O-C 逆対称伸縮 | 脂肪族エーテル | 強 |
| 1 150~1 080 | CN 伸縮 | R ₁ CH ₂ NHCH ₂ R ₂ | |
| 1 150~900 | CH ₃ ゆれ | (CH ₃) ₂ CHX あるいは (CH ₃) ₃ CX (X:ハロゲン) | |
| ~1 135 | CH ₃ ゆれ | 飽和炭化水素 | |
| 1 130~1 120 | C=C=O 対称伸縮 | ケテン、そのアルキル誘導体 | 強 |
| 1 130~1 030 | C-N 伸縮 | (RCH ₂) ₃ N | |
| 1 120~1 030 | C-N 伸縮 | RCH ₂ NH ₂ | |
| 1 116~1 105 | 骨格伸縮 | アセタール | |
| 1 098~1 063 | 骨格伸縮 | アセタール、ケタール | |
| 1 085~1 050 | C-O 伸縮 | 脂肪族直鎖第一アルコール | 強 |
| 1 075~1 020 | C-O-C 対称伸縮 | Ar-O-R, CH ₂ =CH-O-R など | |
| ~1 070 | C=C=C 対称伸縮 | アレンとその誘導体 | |
| 1 056~1 038 | 骨格伸縮 | アセタール、ケタール | |
| ~1 050 | C-O 伸縮 | 不飽和第一アルコールなど | 強 |
| ~1 046 | N=N 振動 | Ar ₁ N=NAr ₂ | 弱 |
| 1 025~1 017 | 環振動 | アルキルシクロプロパン | |
| ~990 | C=C-H 面外変角 | RCH=CH ₂ | 910 と対 |
| 980~965 | C=C-H 面外変角 | R ₁ CH=CHR ₂ (trans) | |
| ~935 | OH 面外変角 | カルボン酸二量体 | 弱 |
| ~910 | C=C-H 面外変角 | RCH=CH ₂ | |
| ~890 | C=C-H 面外変角 | R ₁ R ₂ C=CH ₂ | |
| ~880 | CH 面外変角 | 1, 2, 4-ベンゼン三置換体 | 825~800 と対 |
| ~870 | CH 面外変角 | ベンゼン五置換体 | |
| ~870 | CH 面外変角 | ベンゼンメタ置換体 | 790~750 と対 |
| 870~850 | CH 面外変角 | 1, 2, 4, 5-ベンゼン四置換体 | |
| 850~840 | CH 面外変角 | 1, 2, 3, 5-ベンゼン四置換体 | |
| 840~810 | C=C-H 面外変角 | R ₁ R ₂ C=CHR ₃ | |

表 10.43 重要な特性振動数 (3)

| 波 数 | 振 動 の 種 類 | 化 合 物 の 形 | 注 意 |
|---------|--|---|-----|
| 835~825 | CH 面外変角 | 1,3,5-ベンゼン三置換体 | |
| 830~770 | CH 面外変角 | ベンゼンパラ置換体 | |
| 825~800 | CH 面外変角 | 1,2,4-ベンゼン三置換体 | |
| 810~800 | CH 面外変角 | 1,2,3,4-ベンゼン四置換体 | |
| 790~750 | CH 面外変角 | ベンゼンメタ置換体 | |
| 780~760 | CH 面外変角 | 1,2,3-ベンゼン三置換体 | |
| 780~710 | >CCl ₂ , -CCl ₃ 伸縮 | 飽和炭化水素塩素誘導体 | |
| 760~740 | CH 面外変角 | ベンゼンオルト置換体 | |
| 760~720 | CH 面外変角 | ベンゼン一置換体 | |
| 725~675 | C=C-H 面外変角 | R ₁ CH=CHR ₂ (<i>cis</i>) | |
| ~720 | CH ₂ 横ゆれ | -(CH ₂) _n - (n>4) | |
| 705~685 | C-S 伸縮 | CH ₃ -S- | |
| 700~600 | C-S 伸縮 | メルカプタン | 強 |
| 680~600 | >CBr ₂ , -CBr ₃ 伸縮 | 飽和炭化水素臭素誘導体 | 強 |
| 750~650 | C-Cl 伸縮 | RCH ₂ Cl | 強 |
| 650~600 | -C≡C-H 変角 | アセチレン一置換体 | 強 |
| 620~570 | C-Cl 伸縮 | R ₁ R ₂ R ₃ C-Cl | 強 |
| 615 | C-Cl 伸縮 | (CH ₃) ₂ CH-Cl | 強 |
| 630~600 | C-S 伸縮 | R ₁ R ₂ CH-S- | |
| 600~570 | C-S 伸縮 | R ₁ R ₂ R ₃ C-S- | |

b. C=C 伸縮振動の構造による変化

表 10.44 C=C 伸縮振動の構造による変化

| 分 子 | 振動数 [cm ⁻¹] | 分 子 | 振動数 [cm ⁻¹] |
|---|-------------------------|--|-------------------------|
| CH ₂ =CH ₂ | 1620 | CH ₃ CH=CHCH(CH ₃) ₂ | <i>cis</i> 1659 |
| CH ₂ =CHCH ₃ | 1647 | | <i>trans</i> 1673 |
| CH ₂ =CHCH ₂ R, | 1642 | CH ₃ CH=CHCH ₂ Cl | <i>trans</i> 1671 |
| R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , | | CH ₃ CH=CHCHCl ₂ | <i>trans</i> 1666 |
| C ₄ H ₉ , C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₃ , | | CH ₃ CH=CHCOOH | <i>cis</i> 1645 |
| CH ₂ C ₆ H ₅ | | | <i>trans</i> 1652 |
| CH ₂ =CHCH ₂ Br | 1635 | CH ₃ CH=CHCN | <i>cis</i> 1628 |
| CH ₂ =CHCH ₂ Cl | 1640 | | <i>trans</i> 1645 |
| CH ₂ =CHCH ₂ OH | 1646 | CH ₃ CH=CHCHO | <i>cis</i> 1625 |
| CH ₂ =CHBr | 1598 | | <i>trans</i> 1642 |
| CH ₂ =CHCl | 1608 | (CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ | 1679 |
| CH ₂ =CHCOOH | 1638 | CH ₃ \ C=CHCH ₃ | 1673 |
| CH ₂ =CHCHO | 1618 | C ₂ H ₅ / | |
| CH ₃ CH=CHR | 1658 | (CH ₃) ₂ C=CHC ₂ H ₅ | 1676 |
| R=C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ , | <i>cis</i> 1674 | (CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂ | 1676 |
| C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₃ | <i>trans</i> | | |

c. C=O 伸縮振動の構造による変化

表 10.45 C=O 伸縮振動の構造による変化

| 分 子 | Xがそれぞれ下記の原子または原子団なるときの振動数 [cm ⁻¹] | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------------------------------|---|----------------------------|-----------------|------------------|
| | X=OH 酸 | X=OCH ₃ メチルエステル | X=OC ₂ H ₅ エチルエステル | X=CH ₃ ケ ト ン | X=Cl 酸 塩 化 物 | X=H ア ル デ ヒ ド |
| CH ₃ COX | 1666 | 1736 | 1736 | 1710 | 1798 | 1715 |
| RCH ₂ COX | 1652 | 1735 | 1732 | 1709 | 1793 | 1719 |
| R ₂ CHCOX | 1648 | 1732 | 1728 | 1709 | 1788 | 1719 |
| CR ₃ COX | 1644 | 1728 | 1724 | 1702 | 1790 | 1723 |
| C ₆ H ₅ COX | 1647 | 1720 | 1721 | 1677 | — | 1689 |