近赤外分光

Ⅳ. 近赤外スペクトルの解析

—炭化水素系有機・高分子化合物の近赤外吸収の解釈—

岩 本 令 吉

株式会社 KRI 京都市下京区中堂寺南町134

(2004年 5月31日 受理)

Near-Infrared Spectroscopy
IV. Interpretation of Near-infrared Absorptions of Organic and Polymeric Materials

Reikichi IWAMOTO

KRI, Inc. Chudoji Minamimachi 134, Shimogyoku, Kyoto 600-8813, JAPAN

(Received May 31, 2004)

Keywords: Interpretations of near-infrared spectra, Hydrocarbon compounds, Near-infrared absorptions, Near-infrared group absorptions, Combination/overtone absorptions of OH group

1. はじめに

赤外スペクトル法では4000–400 cm^{-1} 波数域の吸収を取り扱う。この波数域には有機・高分子化合物中の全ての結合に係る伸縮振動、変角振動及び内部回転振動の基本振動吸収が現れる。赤外スペクトルは、したがって有機・高分子化合物の構造に関する豊富な情報を持つ。また、赤外スペクトルについては過去に多くの研究が行われ、膨大なデータの蓄積がある。一方、FT-IR 分光計の発達により、波数及び測光精度に優れたスペクトル測定が可能になり、有機・高分子化合物の分析には必要不可欠な方法の一つとなっている¹⁻³⁾。

近赤外スペクトル法では、通常10000–4000 cm^{-1} 波数域に現れる結合音及び倍音による吸収を取り扱う。結合音(又は倍音)の吸収強度は、基本振動→第1次結合音→第2次結合音と次数が一段階上がる毎に、1/10から1/50の割合で減衰する。したがって、結合音(又は倍音)がある程度の強度を持つには、低い結合音(又は倍音)次数で4000 cm^{-1} 以上の波数となる必要がある。このため、近赤外波数域で結合音又は倍音として観測されるには、元の基本振動の波数が高く、また非調和性の大きいY-H (Y: C, N, O など, Hは水素)による振動に限られる(例えば、赤外吸収の強いC=Oでは、2次の倍音がやっと4000

cm^{-1} 以上となるが、その吸収強度は、Y-Hの1次の結合音・倍音に比較して著しく弱い)。したがって、有機・高分子化合物の近赤外スペクトルではYH、中でもCHによる倍音及び結合音が吸収の主要部分を占める。

一方、赤外分光計の発達以前には活発であった近赤外研究は⁴⁾、赤外スペクトル法の分子分光法としての有用さが認められると、逆に活発さを失った。近年に至って、近赤外スペクトル法は、結合音/倍音として有用な材料情報を含む上に、

- 石英をセル材質として利用できること、
- 10分の数 mm から数 mm 厚さの試料、又は同様厚さの石英液体セルを用いて測定でき、サンプリングが容易であること、
- 石英ファイバーを利用して遠隔スペクトル測定が可能で、スペクトル測定が簡易であること、

など、測定技術上の利点を持つことから、実用的価値の高い分光法として見直されている⁵⁾。しかしながら、近年、近赤外スペクトル解析にはケモメトリックスによる数学的处理に重きがおかれ、吸収それ自体の解釈研究には余力が注がれていない。このため、現在に至っても有機・高分子材料の分析やキャラクタリゼーションに役立つ近赤外スペクトル解析データの集積が十分には整っていない⁶⁾。

筆者らは、「近赤外スペクトル法の応用技術の新しい展

開のための基礎づくり」を目標に1998年に「NIRS 研究会」をつくり、株式会社 KRI（株式会社関西新技術研究所から2003年7月に社名を変更）においてスポンサー企業とともに、今春まで約6年間にわたって近赤外スペクトルの解析研究を行ってきた。その結果、有機・高分子化合物が、赤外スペクトルと同様に特有な近赤外グループ吸収を持つことなどが明らかになった。特に、水素結合性グループの結合音及び倍音吸収が、基本振動吸収と同様に有用であることも明らかになってきた。これらの結果は、近赤外吸収の解析研究が近赤外スペクトル法の応用に新しい展開をもたらし得ることを示している。以下には、NIRS 研究会の研究活動から明らかになった有機・高分子化合物の近赤外スペクトルの特徴及び結合音/倍音の解析結果の一部について述べる。

2. 炭化水素系化合物の近赤外スペクトル

有機化合物の近赤外スペクトルは、C-H に関係する基本振動の間のいろいろな組み合わせによる結合音が比較的狭い波数範囲に現れるため、多くの吸収が重なり合い、複雑なスペクトルの様相を示す。しかし、一見複雑に見える吸収群も結合音モード及び倍音モード、さらに結合音（又は倍音）次数をもとに解析することにより、スペクトルを構成する要素吸収群への分類が可能になり、スペクトル中各吸収群の解釈が一段と容易になる。そこで、近赤外スペクトルのこの特徴を把握するために、最も単純なスペクトルを持つ CHCl_3 から、 CH_2Cl_2 、さらに $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ など一連の分子の近赤外スペクトルを取り上げ、これらのスペクトルで近赤外吸収の特徴（波数、強度、吸収の数）が分子中の CH 構造とどのように関係するか、またこれらの吸収が結合音（又は倍音）次数によってどのように変化するかを考える。以下には、C-H 伸縮及び変角振動を、便宜上、それぞれ $\nu(\text{CH})$ 及び $\delta(\text{CH})$ と表現する。

2.1 CH の結合音及び倍音吸収

まず、 CHCl_3 を取り上げ、1 個の C-H の近赤外スペクトルの特徴について述べる。 CHCl_3 は C-H 1 個のみを持つことから、 4000 cm^{-1} 以上の波数域の吸収はその CH の結合音及び倍音に一義的に帰属され、帰属に不確かさがなく、倍音及び結合音波数及び強度の次数依存性を正しく把握できる。

図1が CHCl_3 の近赤外スペクトルである。このスペク

図1 CHCl_3 の近赤外スペクトル（スペクトル軸はベーススペクトルに対応、図中高波数域の縦軸を拡大）。

トルで、最も強い 4215 及び 5910 cm^{-1} バンドは、それぞれ $\nu(\text{CH})$ と $\delta(\text{CH})$ との第1次結合音 $\nu(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$ 及び $\nu(\text{CH})$ の第1次倍音 $2\nu(\text{CH})$ に帰属される。これらに比較して一段と弱い 5374 , 7090 及び 8676 cm^{-1} 吸収が、それぞれ第2次結合音（又は倍音）である $\nu(\text{CH}) + 2\delta(\text{CH})$, $2\nu(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$ 及び $3\nu(\text{CH})$ に帰属される。さらに、もう一段弱い 8230 及び 9840 cm^{-1} バンドは、それぞれ第3次の結合音 $2\nu(\text{CH}) + 2\delta(\text{CH})$ 及び $3\nu(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$ に帰属される。これらの帰属を表1にまとめた。図1スペクトルの各吸収の相対強度と表1の結合音及び倍音の次数を比較すると、 CHCl_3 の近赤外スペクトルの各結合音及び倍音の強度は、上述のように次数が一段階に上がる毎に約1/10に減衰することが分かる。同じ次数では相対的な吸収強さはほぼ同じレベルである。

表1には、基本振動波数をもとに算出した結合音又は倍音の予想波数値と実測波数値とを比較し、その間のずれ ($\Delta\nu$) も示した。結合音及び倍音は、基本振動が完全な調和振動ではなく、非調和項を持つために現れる⁷⁾。このため、調和振動を仮定して予測した結合音又は倍音の予測波数と実測波数の間には違いが生じ、そのずれ $\Delta\nu$ が CH 振動の持つ非調和性の一つの指標（非調和シフト幅）である。表のように、実測値は基本振動に基づく予測値よりも低波数側にあり、予測値との差 $\Delta\nu$ は結合音又は倍音の次数が上がるとともに大きくなる。すなわち、振動エネルギーレベル間の間隔が振動次数が高くなるとともに、少しずつ狭くなる。

1 個の C-H のみを持つ CHCl_3 では、上述のようにその

表1 CHCl_3 の基本振動、結合音及び倍音吸収波数 (cm^{-1})^a

	δ	ν	$\nu + \delta$	$\nu + 2\delta$	2ν	$2\nu + \delta$	$2\nu + 2\delta$	3ν	$3\nu + \delta$
CHCl_3	1216	3020	4215	5374	5910	7090	8230	8676	9840
相対強度			vs	w	vs	w	vvw	w	vvw
$\Delta\nu$			-21	-78	-130	-166	-242	-384	-436

^a 表中、 δ 及び ν は、それぞれ、 $\delta(\text{CH})$ 及び $\nu(\text{CH})$ を表す。また、 $\Delta\nu$ は結合音（又は倍音）モードをもとに基本振動吸収波数をもとに計算した波数値からのずれである。vs: very strong, w: weak, vvw: very very weak.

図2 CH_2Cl_2 の近赤外スペクトル (スペクトル軸はベーススペクトルに対応, 図中C, D及びE波数域の縦軸は同じ拡大率)

近赤外吸収は単純で, その帰属に全く不確かさはない. しかし, Cに2個のHが結合した CH_2Cl_2 では二つのC-H振動間の相互作用が起これ, このことが近赤外スペクトルの吸収の様相を一段と複雑化する. このことを実際のスペクトルで示す.

CH_2Cl_2 を $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ と表現する. $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ の CH_2 にはCH伸縮振動に対称伸縮及び逆対称伸縮の2基本振動型がある. これらを含めてCH伸縮振動を代表して $[\nu(\text{CH})]$ と表す. 一方, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ では挟み, 振れ, 縦揺れ及び横揺れなど4個のC-H変角振動型がある. これら全てのCH変角振動を代表して $[\delta(\text{CH})]$ と表す.

図2に CH_2Cl_2 の近赤外スペクトルを示した. この近赤外スペクトルによれば

$$4500-3900 \text{ cm}^{-1},$$

の波数域にシャープな4個の強い吸収群が現れる. 各基本振動と結合音モードとの対応は省略するが, この吸収群は $[\nu(\text{CH})]$ と $[\delta(\text{CH})]$ との間の第1次結合音であり, $[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]$ の結合音モードに帰属される. $[\nu(\text{CH})]$ 及び $[\delta(\text{CH})]$ に含まれる基本振動の数から予測すると, この結合音群には8個(2×4)の吸収が予測されるが, 実際には4個のみが観測される⁸⁾.

次に,

$$6100-5500 \text{ cm}^{-1},$$

の波数域に比較的強い吸収群が狭い波数範囲に密集して現れる. これらは $[\nu(\text{CH})]$ 間の結合音である. これを便宜上 $2[\nu(\text{CH})]$ で表すが, 倍音と結合音を含むため, 以下には結合音として取り扱う.

上の $[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]$ 及び $2[\nu(\text{CH})]$ は, ともに第1次結合音である. CHCl_3 の場合と同様に, いろいろな赤外域に現れる結合音吸収の中で第1次結合音吸収が最も強い.

これらの他に

表2 CH_2Cl_2 のA, B, C, D及びE近赤外吸収群の結合音群への帰属

吸収群の名称	波数域 (cm^{-1})	結合音/倍音群
A	4400-3500	$[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]$
C	5800-4700	$[\nu(\text{CH})]+2[\delta(\text{CH})]$
B	6100-5500	$2[\nu(\text{CH})]$
D	7500-6600	$2[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]$
E	9000-8500	$3[\nu(\text{CH})]$

$$5800-4700 \text{ cm}^{-1},$$

$$7500-6600 \text{ cm}^{-1},$$

$$9000-8500 \text{ cm}^{-1},$$

の波数域に弱い吸収群が現れる. これらの吸収群は, 基本振動群 $\{[\nu(\text{CH})]$ 及び $[\delta(\text{CH})]\}$ の持つ振動波数域をもとに, 上から順に $[\nu(\text{CH})]+2[\delta(\text{CH})]$, $2[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]$ 及び $3[\nu(\text{CH})]$ のモードを持つ2次結合音群に帰属される.

これらの吸収群の結合音モードへの帰属を表2にまとめた. 表中, これらの吸収群を, 第1次結合音を低波数側からA及びB, また第2次結合音を低波数側からC, D及びEと名付けた. C, D及びEの吸収群はA及びB吸収群に比較して強度がはるかに弱く, CHCl_3 と全く同様に, 結合音次数が一段階上がるとともに約1/10に減衰する. C, D及びEの吸収群は, 吸収強度が弱いため, 図2に縦軸を拡大して示した.

図2のスペクトルによればC吸収群は, CHCl_3 の場合と異なり, 数多くのシャープな吸収成分を持つ. これは CH_2Cl_2 の $-\text{CH}_2-$ 部分による $[\nu(\text{CH})]+2[\delta(\text{CH})]$ 結合音モードに数多くの組み合わせ($2 \times 4 \times 4$)があることに原因する. D吸収群にも多くの吸収成分があるが, C吸収群に比較すると成分数は少ない. この結合音モード $\{2[\nu(\text{CH})]+[\delta(\text{CH})]\}$ では成分数のより少ない $[\nu(\text{CH})]$ の第1次結合音と $[\delta(\text{CH})]$ との間の第2次の結合音であること($2 \times 2 \times 4$)による. E吸収群は $[\nu(\text{CH})]$ の第2次の結合音であり, もともとの基本振動群 $[\nu(\text{CH})]$ に成分数が少ないために, その吸収成分数はD吸収群よりもさらに少ない($2 \times 2 \times 2$).

上には1個のCHを持つ CHCl_3 及び1個の CH_2 を持つ CH_2Cl_2 を例として, 近赤外スペクトルがCに結合するH原子の数に依存してどのように変化するかを例示した. 表1と表2との対応で明らかのように, CHCl_3 では CH_2Cl_2 のA, B, C, D及びEに対応する吸収はいずれも1吸収のみである. $\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2$ の変化によって, 近赤外スペクトルが如何に複雑化するか分かる. CH_2Cl_2 の場合, 1個の CH_2 のみから成り, 構造的な不確かさがなく, 振動エネルギー準位がシャープである. このため, C吸収群は幅が狭く, 分離のよい吸収群を示す. 有機化合物では一般に

図3 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の近赤外スペクトル（スペクトル軸はベーススペクトルに対応，図中に 4500 cm^{-1} 以上の波数域を拡大）

CH, CH_2 , 及び CH_3 からなり，特に CH あるいは CH_2 が二つ以上連結する構造を持つことが多い．例えば CH_2 が二つ連結する場合，これを $\text{C}(1)\text{H}_2\text{-C}(2)\text{H}_2$ で表すと， $\text{C}(1)\text{H}_2$ の振動と $\text{C}(2)\text{H}_2$ の振動との間で，さらに相互作用が起こる．このために，結合音はピーク波数の僅かに異なる吸収が隣り合い，吸収幅が広がると予想される．ここでは， CH_2Cl_2 から急に構造が複雑になるが，代表的な炭化水素系化合物として $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ のスペクトルを取り上げ， $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ に対応して，その近赤外スペクトルがどのように変化するかを例示する．

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (*n*-Heptane) を図3に示した． CH_2Cl_2 のスペクトルの特徴と比較しながら， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の吸収群は， CH_2Cl_2 と同様に結合音モードへ分類される． $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の近赤外スペクトルの吸収群を， CH_2Cl_2 と同様に第1優先に吸収の強さ順に，第2優先に低い波数域側から順に，A, B, C, D 及び E の名称をつけると，吸収群は

- A: $4400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$,
- C: $5500\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$,
- B: $6000\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$,
- D: $7500\text{--}6600\text{ cm}^{-1}$,
- E: $8700\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$,

の5つの波数域の吸収群に分類される．

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の近赤外スペクトルでも CH_2Cl_2 の場合と同様に第1次結合音群に属する A 及び B 吸収群が最も強い．これらに対して第2次結合音群の C, D 及び E 吸収群の強度はほぼ10分の1に減衰する．これらのうち，C 吸収群は， CH_2Cl_2 のスペクトルによれば，数多くの吸収ピークが現れると予想される．実際にはそのベーススペクトルではこの波数域は一見平坦で，吸収がないかのように見える．しかし，縦軸拡大スペクトルによれば，この波数域の吸収はかなり底上げされている．このことは，C 波数域では多くの吸収があるが，これらが相互に密に重なり合

い，平坦であるかのように見えていることを示している．これは分子鎖中の CH_2 間の相互作用により，この結合音群に波数の僅かに異なる数多くの吸収成分が現れ，これらが密に詰まるためである． CH_2 と同様に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の C-H の伸縮振動及び変角振動を代表して，それぞれ $[\nu(\text{CH})]$ 及び $[\delta(\text{CH})]$ と表現すれば， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ のスペクトルの A, B, C, D 及び E 吸収群は， CH_2Cl_2 の場合と全く同様に，表2のように結合音モード群に帰属される．ただし，図2と図3のスペクトルによると， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ では CH_2Cl_2 に比較して，結合音の次数が高くなるほど相対的に低い波数域に現れる傾向がある．これは CH_2Cl_2 の基本振動波数が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ と比較して相対的に高いためである．

図3の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ のスペクトルの特徴は飽和炭化水素化合物に共通する近赤外スペクトルの一般的な特徴である．すなわち，有機化合物中の CH, CH_2 及び CH_3 グループは一般に波数域及び強度から仕分けられる A, B, C, D 及び E に分類される倍音/結合音吸収を持つ．このことは CH, CH_2 及び CH_3 グループは一般に

- $(5400\text{--}4400\text{ cm}^{-1})$,
- $6800\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$,
- $8000\text{--}7400\text{ cm}^{-1}$

波数域に障害になるほどの強い吸収を持たない

ということを意味する．このことは有機化合物の近赤外スペクトルでは，この波数域が「窓」として利用できる可能性のあることを示唆している．（このうち上に（ ）で示した波数域は C 吸収群の現れる領域であるが，C 吸収群は吸収が弱く，平坦であるためこの波数域は「窓」としての利用価値は高い）すなわち，有機化合物中あるいは高分子化合物中に CH, CH_2 , CH_3 以外の X-Y-H グループがあり，その結合音吸収がこの「窓」波数域に現れると，この吸収は X-Y-H グループに特有な近赤外吸収として利用できる可能性がある．実際に，特徴的な近赤外吸収を持つグループでは，多くの場合この波数域に特有吸収を持つ．近赤外グループ吸収については後に述べる．

2.2 有機・高分子化合物の第一次結合音吸収

多くの有機・高分子化合物では構造中に CH, CH_2 及び CH_3 を含む．その近赤外スペクトルでは $4400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 波数域に現れる第一次結合音群 $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ の吸収群が最も強い．この結合音吸収には選択律によって赤外不活性とならない限り，基本的には全ての伸縮振動と変角振動との組み合わせが現れる．したがって， $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ で表される第一次結合音吸収には CH に関する全ての基本振動の情報が含まれる．このことから，この結合音吸収群では構造に関する情報密度が最も高いと期待される．しかし，一般的には吸収間の重なりが多く，各基本振動の組み合わせとしての結合音に帰属することは実際上

不可能に近い。それでも、近赤外スペクトルの中では $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ 結合音が最も重なりが少なく、いろいろな結合音吸収の中で、構造あるいは状態分析への応用に最も有用な吸収である。

例えば、 $\text{F-CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ と $\text{H-CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ の $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ 結合音吸収は CH のみに由来し、 CF による振動は直接は関与しないため、両者で殆ど同じと推測される。実際には明らかな違いが認められ、 $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ 結合音吸収には分子の全体構造が微妙に反映する⁶⁾。また、ポリエチレン $(\text{CH}_2)_n$ は CH_2 の連鎖であり、基本的には *n*-Heptane のスペクトルとよく似ている。しかし、 CH_3 の有無がスペクトルの上に明確に現れるだけでなく、ポリエチレンでは結晶部分に由来するシャープな吸収が現れる⁹⁾。

通常、構造のよく似た物質、あるいは異なる状態における近赤外スペクトルを注意深く観察すると、何らかの違いが発見される。この違いに着目すれば、赤外スペクトルの場合と同様に、目的によっては分析・解析への利用できる期待される。さらに、飽和 CH 以外の X-Y-H グループが分子中に存在する場合、 Y-H に係る $\nu(\text{YH}) + \delta(\text{YH})$ は有用なグループ吸収として現れる。近赤外グループ吸収については次に述べる。

2.3 近赤外グループ吸収

上には飽和炭化水素系化合物の近赤外スペクトルの特徴について述べた。この際、この炭化水素系化合物の近赤外スペクトルの特徴として“特に強い吸収のない”「窓」波数域が存在すると述べた。分析対象の化合物が特有な近赤外吸収を持つとき、それがこの「窓」波数域に現れると、赤外スペクトルの場合と同様に、「グループ特有近赤外吸収」として有効に利用できる。近赤外グループ吸収を持つのは、一般に $-\text{X-Y-H}$ (X 及び Y は C , N , O など任意の元素, H は水素) で表されるグループに由来する。 X-Y-H グループの第 1 次結合音は

- (1) $\nu(\text{YH}) + \delta(\text{YH})$
- (2) $\nu(\text{YH}) + \nu(\text{XY})$
- (3) $2\nu(\text{YH})$

などの結合音/倍音モードを持つ。特徴的な近赤外グループ吸収を持つ代表的なものに C-O-H , C-N-H , C=C-H , $\text{C}\equiv\text{C-H}$ などがある。これらのグループ吸収は、上述のように「窓」波数域に現れ、グループの分析・同定に有効である。ここでは一例として 1-Heptene を取り上げ、これの持つ二重結合に特有な近赤外グループ吸収について簡単に述べる。

1-Heptene $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2]$ の近赤外スペクトルを図 4 に示す。図 4 のスペクトルで上述の第 1 の「窓」波数域の $5400\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$ 波数域に 3 個のシャープな吸収が現れる。これらの吸収は $-\text{CH}=\text{CH}_2$ グループの $\nu(=$

図 4 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ の近赤外スペクトル (スペクトル軸はベーススペクトルに対応、図中に 6100 cm^{-1} 以上の波数域を拡大)

$\text{CH}_2)$ (~ 3080 , $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) と $\nu(\text{C}=\text{C})$ ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) 又は $\delta(=\text{CH}_2)$ ($\sim 1380\text{ cm}^{-1}$) との間の

- ① $\nu(=\text{CH}_2) + \delta(=\text{CH}_2)$,
- ② $\nu(=\text{CH}_2) + \nu(\text{C}=\text{C})$,

結合音モードに帰属される。この結合音吸収は vinyl, benzene 環などのように分子中に $\text{C}=\text{C-H}$ があれば、必ず現れる上に、 $\text{C}=\text{C}$ 結合周辺の微妙な構造の違いを反映して吸収が変化するという特徴があり、有用な近赤外グループ吸収である。

図 4 のスペクトルには、また第 2 の「窓」波数域 $6500\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の 6100 cm^{-1} 付近にシャープな吸収が現れるが、これは $\nu(=\text{CH}_2)$ の倍音

- ③ $2\nu(=\text{CH}_2)$,

に帰属され、これも $\text{CH}=\text{CH}_2$ に特有な近赤外グループ吸収である。ただし、この吸収は化合物によっては必ずしも、明確な吸収として表れないなど、グループ吸収として利用するには難点はある。

図 4 のスペクトルでは、さらに第 3 の「窓」波数域にもシャープな吸収が現れる。図 3 の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ のスペクトルと比較して、これらが Heptane による吸収でないことは明らかである。その波数域から判断すると、これらは

- ④ $2\nu(=\text{CH}_2) + \delta(=\text{CH}_2)$,
- ⑤ $2\nu(=\text{CH}_2) + \nu(\text{C}=\text{C})$,

の結合音モードを持つ第 2 次結合音吸収に帰属される。①②及び③の第 1 次結合音と④及び⑤の第 2 次結合音の吸収強度の違いは明確で、結合音 (又は倍音) 次数が 1 段階上がる毎にその強度が $1/10$ から $1/50$ の率で減衰するとの経験則が、ここでも成り立っている。

1-Heptene の場合、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ に由来する結合音/倍音は次数が高くなってもシャープである。この場合のよう

に、一般に X-Y-H グループに特有な結合音/倍音は高次でもシャープな吸収として現れる。CHCl₃ のスペクトルに観測されたように、これは分子中で X-Y-H グループは孤立しており、同じグループ内の振動間での相互作用は起こらないこと、また分子中の他グループとの間で相互作用による結合音吸収は異なる波数域に現れることが原因である。

図4の1-Hepteneのスペクトルでは図3の*n*-Heptaneのスペクトルと同様に A, B, D 及び E 吸収群が現れる。これは CH₃(CH₂)₄CH=CH₂ の飽和炭化水素鎖部分の第1次結合音及び第2次結合音による吸収である。その全体的な特徴は *n*-Heptane の場合とよく似ているが、詳細に比較すると両者には微妙な違いがある。このように、飽和炭化水素部分の CH による結合音吸収群にも構造による微妙な違いが現れる。中でも第一次の結合音 $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ に現れる違いは構造との結びつきが比較的直接的であり、目的によっては解析でき、利用価値がある。

CH=CH と同様に Alcohol OH にも特徴的な近赤外グループ吸収が現れる。この近赤外グループ吸収については、筆者らの行った研究をもとに、次に詳細に紹介する。

3. Alcohol OH の近赤外スペクトル

3.1 Ethylene-vinyl alcohol 共重合体中 OH の解析¹⁰⁾

エチレンとビニルアルコールとの共重合体 (EVOH) は CH₂CH₂ と CH₂CHOH が構造単位である。CH₂CH₂ 部分は代表的な疎水性グループであり、CH₂CHOH、中でも OH は代表的な親水性グループである。筆者らは、EVOH 中の OH の第1次結合音 $[\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})]$ 吸収が、エチレン組成によってどのように変化するかを調べた。その結果、この結合音吸収が EVOH 中の OH 会合状態によって微妙に変化することを見出した。この変化に着目し、研究を進める中でこの結合音吸収にフリー OH の吸収が現れることを見出した。以下に、その研究について述べる。この際、EVOH 共重合体はエチレンのモル%組成 X を付して EVOHX で表す。

図5にエチレン組成が33% (EVOH33) 及び75% (EVOH75) のスペクトルを示した。これらのスペクトルで4780及び6320 cm⁻¹ 付近の幅広い吸収が OH グループに帰属される。これら以外の4400-3800, 6000-5500及び7300-6800 cm⁻¹ 波数域の吸収群は図3の CH₃(CH₂)₅CH₃ のスペクトルとの比較から明らかなように、CH 成分による吸収である。これらの吸収群は、それぞれ

$$\begin{aligned} &[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})] \\ &2[\nu(\text{CH})] \\ &2[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})] \end{aligned}$$

結合音群に対応する (図5上の4020 cm⁻¹ 付近の吸収は $\nu(\text{CH}) + \nu(\text{CO})$ に帰属される)。図中の下に示した

図5 EVOH33 (上) 及び EVOH75 (下) の近赤外スペクトル

EVOH75のスペクトルでは OH による吸収は相対的に減衰し、エチレン成分の吸収は相対的に強く、シャープになる。

ここで、第1「窓」波数域に現れる OH の第1次結合音 $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ による4780 cm⁻¹ 吸収に注目する。図中上はエチレン組成33%の場合である。この吸収は強い上に、対称的で幅広い。このことはこの組成で OH は会合していることを示す。下の75%組成の EVOH のスペクトルでは上記 OH 結合音吸収の強度は相対的に著しく減衰する。この吸収をより詳細に見ると、ピーク波数が僅かに高波数側にシフトする上に、吸収ピークの高波数側の裾にごく弱いショルダーが現れる。エチレン組成33→75%に伴う OH 吸収のこの (ショルダーが高波数側に現れる) 変化は、OH が一部エチレン中に孤立して、水素結合を形成せず、フリーになるためであると解釈できる。そこで、エチレン組成89%の共重合体中の OH 吸収を調べたところ、上述のショルダー吸収はシャープで明確な吸収として分離することから、この吸収がフリー OH に由来することを確認できた。フリー OH によるこの結合音吸収は、会合 OH に比較して、著しくシャープである上に、ピーク波数が約180 cm⁻¹ も高波数側にある。

フリー OH は、上述の結合音吸収以外に、7100 cm⁻¹ 付近にも倍音吸収を持つと予想される¹¹⁾。そこで、エチレン組成の変化に対応するこの波数域のスペクトル変化に注目した。図6にエチレン組成が (上から) 33, 49, 75 及び89%に対応する7600-5900 cm⁻¹ 波数域のスペクトルを比較して示した。これらの組成の EVOH で、この波数域のスペクトルは、エチレン組成変化に対して顕著に変化する。エチレン組成33%でブロードな6700及び6300 cm⁻¹ 付近の OH 倍音吸収は、組成の増加とともに減衰し、89%では非常に弱くなる。一方、7200-7000 cm⁻¹ 波数域の吸収がエチレン組成の増加に対応して著しく変化する。エチレン組成33%で認められる7064 cm⁻¹ のショルダー吸収が組成の増加とともにより明確になり、89%では7092 cm⁻¹ の顕著な主吸収となる。この波数域にはフリー OH

図6 上から EVOH33, EVOH49, EVOH75 及び EVOH89 の7500–6000 cm^{-1} 域スペクトル

図7 (EVOH89-EVOH75) 差スペクトル (上) 及び PE のスペクトル (下)

の倍音吸収だけでなく、エチレン成分による吸収も現れる。したがって、このスペクトル変化はフリー OH 存在量の変化及びエチレン部分の組成増加に伴う（結晶化）変化が重複して現れると解釈される。そこで、エチレン組成の変化に伴う EVOH 近赤外スペクトル変化からフリー OH 存在比率増加による変化分の分離を試みた。

エチレン部分の結晶化率及びフリー OH 存在量の増加率は75%→89%のエチレン組成変化に対して最も顕著と予想される。そこで、EVOH89とEVOH75で差スペクトル [(EVOH89-EVOH75) と表す] を取った。これを図7 (上) に示す。図には、比較のために高結晶性ポリエチレン (PE) のスペクトルを図7 (下) に示した。(EVOH89-EVOH75) 差スペクトルで会合 OH による吸収が差し引かれ（ピークシフトに原因する低波数側の凹みが見れるが）、4970 cm^{-1} に弱い、シャープな吸収が見れる。一方、5800–5500 cm^{-1} 波数域のシャープな吸収は図7 (下) ポリエチレンの吸収と波数及び吸収形状がよく似ており、75→89%組成変化に伴うエチレン成分の結晶化部分の吸収に帰属される。(EVOH89-EVOH75) 差スペクトルの7200–7000 cm^{-1} 波数域にはいくつかの吸収が見れるが、PE のスペクトルと比較すると、7090 cm^{-1} 付近の吸収は

図8 [(EVOH89-EVOH75)-PE] の二重差スペクトル

上のスペクトルのみに現れ、これがフリー OH に由来することを示唆している。そこで、(EVOH89-EVOH75) スペクトルから、さらに PE のスペクトルを差し引き、フリー OH による吸収の分離を試みた。図8が得られた二重差スペクトル [(EVOH89-EVOH75)-PE] である。

図8の二重差スペクトルの吸収は、基本的には全てフリー OH に由来する。すなわち、4970及び7094 cm^{-1} 吸収は、それぞれフリー OH の $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ 及び $2\nu(\text{OH})$ に帰属される。ただし、5800–5500 cm^{-1} 波数域にはかなり顕著なスパイク状ノイズが見れるが、これは (EVOH89-EVOH75) スペクトル中に現れるエチレン成分の結晶化部分と PE 自体との間で吸収形状に微妙な差異のあることに原因する。

上には近赤外スペクトル法を用いて EVOH 共重合体中 OH の状態分析した例を紹介した。また、同時に同じ EVOH 試料を用いてエチレン組成変化に伴う赤外スペクトル変化も調べた。EVOH89の赤外スペクトルでは3627 cm^{-1} にフリー OH による OH 伸縮振動吸収、すなわち $\nu(\text{OH})$ 吸収が見れる。(赤外スペクトルでは会合 OH の吸収は3370 cm^{-1} に現れ、フリー OH の吸収との間に257 cm^{-1} もの波数差があり、その吸収は差スペクトルを用いずに観測できる。) 近赤外スペクトルで観測されたフリー OH の $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ と $\nu(\text{OH})$ の吸収波数を考え合わせると、フリー OH の変角振動 $\delta(\text{OH})$ の吸収波数は1343 cm^{-1} ($=4970 - 3627$) と算出される（実際には非調和項があるため、この波数値より僅かに高い）。フリー OH の変角振動吸収の現れる波数域には CH 変角振動吸収が重なって現れるため、その OH 変角振動吸収の観測は事実上困難である。この $\delta(\text{OH})$ が $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ 及び $\nu(\text{OH})$ から求められることは、近赤外スペクトル法と赤外スペクトル法の併用の効用である。

一方、フリー OH の $\nu(\text{OH})$ 実測値から算出した倍音波数と実測の $2\nu(\text{OH})$ 波数との間には160 cm^{-1} ($=2 \times 3627 - 7094$) の差異がある。これは OH 伸縮振動の持つ非調和性の目安となる。この値は CHCl_3 で観測される $\nu(\text{CH})$ 実測値の2倍と実測の倍音吸収波数 $2\nu(\text{CH})$ の間の差128

cm^{-1} ($=2 \times 3019 - 5910$) に比較してかなり大きい。この違いは OH と CH の基本振動波数の違いによると考えられる。

3.2 2-Nonanol¹²⁾

上には EVOH 共重合体中の OH の状態を近赤外スペクトル法で研究した例を述べた。この共重合体中ではエチレン組成が増加するほど、エチレン中に孤立したフリー OH の存在比率が増大する。CH₂グループ中の OH 挙動を明らかにするには、エチレン組成がさらに大きい EVOH 共重合体中の OH の状態を研究する必要がある。しかし、エチレン組成 89% 以上の共重合体の入手は実際上困難である。炭化水素溶媒中の OH グループの挙動をより詳細に研究するために、Heptane 溶液中 2-Nonanol [CH₃(CH₂)₆CHOHCH₃] の OH 挙動を広い濃度範囲で調べた。

2-Nonanol は Heptane 中に自由に溶解する。このため、2-Nonanol の Heptane 溶液は任意の濃度で自由に調製できる。スペクトル測定には 1 mm 厚の石英液体セルを用いた。2-Nonanol の *n*-Heptane 溶液スペクトルから *n*-Heptane 自体のスペクトルを差し引くことにより、Heptane 中に溶解した 2-Nonanol のスペクトルを得た。

図 9 に 1% 濃度の 2-Nonanol/Heptane 溶液及び Heptane 溶媒自体のスペクトルを重ねて示した。両者のスペクトルは、8000–3700 cm^{-1} 波数域では違いは認められないが、3700–3300 cm^{-1} 波数域においては僅かな違いがある。ここで上側に現れるスペクトルが、溶液中の Nonanol に由来し、シャープな 3635 cm^{-1} バンドがフリー OH による $\nu(\text{OH})$ 基本振動吸収である。上述の EVOH 共重合体試料のスペクトルでは、図 5 のように OH 伸縮基本振動吸収は完全に飽和し、全く観測することはできない。これに対して 2-Nonanol/Heptane 溶液中では OH 濃度が低いいため、1 mm セルでも基本振動吸収を観測できる (2-Nonanol/Heptane の 1% 濃度溶液中の OH 濃度は EVOH では約 0.1% の Vinyl alcohol 組成に相当する)。

次に、2-Nonanol/*n*-Heptane 溶液のスペクトルから *n*-Heptane 溶媒自体のスペクトルを差し引くことによって、溶液中の 2-Nonanol のスペクトルを分離して図 10 のスペクトルを得た。このスペクトルでは

- ① 3700–3300 cm^{-1} ,
- ② 5100–4700 cm^{-1} ,
- ③ 6000–5500 cm^{-1} ,
- ④ 7100–7000 cm^{-1} ,

波数域に吸収が現れる。③吸収群は 2-Nonanol の炭化水素部分の CH 伸縮振動の結合音吸収に帰属される。①、②及び④吸収群が OH グループに由来する。①波数域の吸収は OH 基本振動による吸収である。3635 cm^{-1} バンドはフリー OH に、3521 cm^{-1} バンドは少数 OH グループからなるクラスターに、3368 cm^{-1} バンドは多数の OH

図 9 2-Nonanol の 1% 濃度の Heptane 溶液及び Heptane 自体の赤外/近赤外スペクトル (スペクトル中 3700–3300 cm^{-1} 波数域で上にあるスペクトルが 1% 溶液による)

図 10 Heptane 1% 溶液中 OH の赤外/近赤外スペクトル (図 9 の溶液スペクトルから溶媒スペクトルを差し引いて分離)

グループからなるクラスターに帰属される。②波数域には 3 吸収が現れる。これらはフリー OH の C–O–H に係る結合音であり、

$$5026 \text{ cm}^{-1} : \nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH}),$$

$$4985 \text{ cm}^{-1} : \nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH}),$$

$$4868 \text{ cm}^{-1} : \nu(\text{OH}) + \nu(\text{CO}),$$

と帰属される。ここで、二つの吸収を $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ 結合音モードに帰属するのは、後に述べるように O–C 結合周りの内部回転位置によって OH 伸縮振動及び OH 変角振動の波数が異なることによる。4985 cm^{-1} バンドが EVOH の 4970 cm^{-1} バンドに対応する。さらに、④波数域では 7052 cm^{-1} にサイドバンドを持つ 7097 cm^{-1} バンドが現れる。この吸収はフリー OH の倍音吸収に帰属される。

フリー OH による 3635 cm^{-1} 基本振動吸収ピークの低波数側の裾に 3613 cm^{-1} ショルダーが現れる。このようにフリー OH が二つの吸収をもつことは OH に O–C 軸回りの内部回転異性のあることに原因することが知られている¹³⁾。フリー OH 基本振動吸収のこのショルダーと同様

図11 OHのO-C結合軸回りの内部回転位置(図中O-C軸は紙面に垂直でOが手前にある。a, b及びcがOHの占める内部回転位置, A及びBは第一級及び第二級アルコールに対応)

に、倍音吸収7097 cm^{-1} の低波数位置7052 cm^{-1} にサイドバンドが現れる。この吸収の出現は、基本振動吸収の場合と同様にOHグループの内部回転異性の存在によることを推測させる。このことを、他の1級、2級及び3級アルコールの基本振動及び倍音吸収の測定から確認した。

図11に示すように、第1級(A)及び第2級(B)アルコールの場合、OHの占める内部回転位置としてa, b及びcが許される。いろいろなアルコールの基本振動及び倍音吸収波数を相互比較した結果、a, b及びcの内部回転異性体のOHの吸収波数は表3のように整理できた。この表によれば、a, b及びcの内部回転位置にあるOHの倍音吸収は、それぞれ約7120, 7095及び7060 cm^{-1} の吸収波数を持つ。これらの波数値はこれら内部回転異性体の基本振動のOH吸収波数とよく対応する上に、基本振動吸収の異性体間の波数差のほぼ2倍であり、帰属が正しいことを裏付けている。なお、2-Nonanolは第2級で、図11Bのようにbとcの内部回転位置がある。基本振動及び倍音の主吸収はいずれもb異性体に帰属され、弱い副吸収がc異性体に帰属される。

2-NonanolのフリーOHの結合音吸収から求められるOH変角振動波数をEVOH共重合体の場合と比較する。OH変角振動波数 $=\{\nu(\text{OH})+\delta(\text{OH})\}-\nu(\text{OH})$ の関係から求められる。2-Nonanol OHのフリーOHの変角振動波数として1350 cm^{-1} が得られる。この値は上にEVOH中のフリーOHについて得られた1343 cm^{-1} とよく一致する。また、EVOH中のフリーOHと同様に、2-NonanolのフリーOH伸縮振動の非調和性の目安として基本振動波数の倍数値と倍音波数との差 $\Delta\{=2[\nu(\text{OH})]-[2\nu(\text{OH})]\}$ を求め、いろいろなアルコールについて得た値を表4に挙げた。表によれば、 Δ 値は169–175 cm^{-1} 範囲にあり、ほぼ一定値を持つ。このことは、一価アルコールの場合、OHの伸縮振動の振動特性は、非調和性を含め、OH自体に固有であることを示唆している。表中にEVOHのフリーOHの Δ 値も示したが、いろいろなアルコールの値と比較して若干低い。

表3 いろいろなアルコールにおけるOH伸縮振動の基本振動 $\nu(\text{OH})$ 及び倍音 $[2\nu(\text{OH})]$ 吸収の内部回転異性体への帰属

Alcohol 内部回転位置	$\nu(\text{OH})$			$[2\nu(\text{OH})]$		
	a	b	c	a	b	c
Methanol	3652	—	—	7134	—	—
1-Propanol	3646	n	—	7122	7093sh	—
1-Nonanol	3645	n	—	7121	7097sh	—
2-Propanol	—	3634	n	—	7094	7058sh
2-Nonanol	—	3635	3613sh	—	7097	7052
t-BuOH	—	—	3623	—	—	7071

^a n: 対応する異性体吸収は観測されず, sh: ショルダー

表4 OH振動の非調和シフト波数^a

	$\nu(\text{OH})$	$[2\nu(\text{OH})]$	Δ
EVOH	3627	7094	160
MeOH	3652	7134	170
1-Propanol	3646	7122	170
1-Nonanol	3645	7121	169
2-Propanol	3634	7094	174
2-Nonanol	3635	7097	173
	3613sh	7052	175
t-BuOH	3623	7071	175

^a $\nu(\text{OH})$: 実測基本振動波数, $[2\nu(\text{OH})]$: 実測倍音吸収波数, $\Delta=2\nu(\text{OH})-[2\nu(\text{OH})]$

上に論じてきたHeptane中のフリーOHのスペクトル(図10)では、OHの結合音及び倍音吸収は基本振動吸収に対して20分の1以下の吸収強度である。また、Heptaneの吸収に比較して非常に弱い。しかし、図10のスペクトルから明らかなように、1%濃度でHeptane中に溶解している2-Nonanolのスペクトルが差スペクトル法によって明確に分離される。また、EVOHではエチレン部分による吸収が重複するため、PEのスペクトルと比較することによって、はじめてOHの倍音吸収として確認した。これに対して、2-Nonanol/Heptane溶液では通常の差スペクトル法の利用により、容易にOH倍音吸収を分離することができた。

上には溶液の近赤外スペクトルに差スペクトル法を応用してHeptane溶液中の2-Nonanol、中でもOH状態のスペクトルを分離した。この応用例では

- Heptaneの近赤外スペクトルの吸収が比較的弱く、
- 注目するOHの吸収が「窓」波数域にある、

ために、溶媒吸収の障害を殆ど受けずに溶液中のOHのスペクトルを得ることができた。この例から明らかなように、この方法は溶液中の溶質の状態を分析する上で極めて有力である。また、1 mm厚の石英液体セルを利用できることは近赤外スペクトル法を用いることの重要な利点である。

次に、5%のn-Heptane溶液中の2-Nonanolの状態のス

図12 2-Nonanol/Heptane 5%溶液中2-Nonanolの赤外/近赤外スペクトル

ペクトルを差スペクトル法によって分離したのが、図12のスペクトルである。

このスペクトルでは、フリーOHによる 3635 cm^{-1} 吸収に比較して、会合したOHによる 3351 cm^{-1} 吸収が相対的に非常に強い。このことは5%濃度ではOHの主要部分が会合し、フリーOHの相対的な存在率が著しく減少することを示している。また、 $5100\text{--}4600\text{ cm}^{-1}$ 波数域のスペクトルでは、 4780 cm^{-1} に会合体による幅広い吸収が現れる。これは会合OHの結合音吸収であり、EVOH(図5)の同じ波数域の結合音吸収に当たる。他の3吸収は1%濃度の場合と同じである。さらに、 $7100\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ 波数域では、1%濃度の場合と同様に 7096 cm^{-1} バンドが最も強い。OH基本振動吸収による $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 波数域とOH倍音吸収による $7100\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ 波数域のスペクトルを比較して、特に注目されるのが、OH基本振動では会合体による吸収は非常に強いのにに対してOH倍音吸収ではフリーOHによる吸収が圧倒的に強く、会合OHによる吸収は実際上観測されないことである。このことは水素結合形成の影響がOHの基本振動と倍音では顕著に異なることを示している。

このことは会合体OHの基本振動吸収はより強く水素結合(又は会合)しているOHに関してより密度の高い情報を持ち、OH倍音吸収はより弱く水素結合(又は会合)しているOHに関してより密度の高い情報を持つことを示している。

3.3 OH状態に係る近赤外スペクトルの持つ特徴

上にEVOH中及び*n*-Heptane溶液中のOH状態を赤外/近赤外スペクトル法を用いて解析した。EVOH共重合体では、近赤外スペクトルに現れるOHの $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ 結合音吸収の組成依存性から、先ずエチレンマトリックス中に孤立したフリーOHの生ずることを見出した。この際、OHの結合音吸収が「窓」波数域に現れることから、OH結合音吸収の微妙なスペクトル変化をOHの状態変化に対応させて解析することができた。一方、EVOH中の

OHの倍音吸収 $[2\nu(\text{OH})]$ はCHの吸収波数域に重なるため、これからすぐにフリーOHの存在を認めることはできなかったが、PEとの比較、また差スペクトル法の利用によって、フリーOHの倍音吸収を認めることができた。

次に、2-Nonanol/Heptane溶液系の赤外/近赤外スペクトルからHeptane媒体中OHの状態解析を試みた。2-Nonanol/Heptaneの系では、OHの濃度を自由に制御できるため、完全にフリーなOHの状態から大部分のOHが会合した状態までの広い濃度範囲で「溶液中のOH状態」のスペクトル分離できる。その結果、*n*-Heptane溶媒中でのOH状態を詳細に解析することができた。

このことをもとにOHの研究する上での赤外スペクトル法と近赤外スペクトル法の利点を比較すると、以下のようにならめることができる。

- ① OHの基本振動吸収の吸光係数が大きく、Heptane溶液中の比較的濃度の高い会合状態から低濃度の完全にフリーOHまでの状態を広い濃度範囲で分析可能、
- ② O-C結合の回りの内部回転異性体などOH構造の精密構造解析には、基本振動吸収よりもOH倍音吸収が有効、
- ③ OH基本振動吸収が会合状態とフリー状態を解析できるのに対して、OH倍音吸収はフリーOHの分析により有効。

上の特徴は、近赤外スペクトル法が、赤外スペクトル法による測定結果を補強するだけではなく、赤外スペクトル法に劣らない貴重なデータを提供することを示している。

4. 近赤外スペクトルの解析の重要性和今後の応用展開の可能性

以上、最近筆者らの行った研究から明らかになった近赤外スペクトルの特徴及び研究成果の一部を紹介した。上述の近赤外スペクトルの特徴及び解析例は、近赤外スペクトル法は、従来から注目されている実用技術としてだけでなく、基礎的研究上も有力な研究手段となり得る示唆している。

表5に赤外スペクトル法と近赤外スペクトル法の特徴を比較した。表に挙げたように、利用できるスペクトルデータの少ないことが近赤外スペクトル法に欠けている一番重要なところである。一方では、近赤外スペクトル法は、測定法が簡易で、かつ多様性に富むという重要な利点を持っている。中でも、溶媒の吸収の強度が弱いことは「実溶媒と溶質との相互作用」の研究法として基礎研究分野で新しい分野を拓くポテンシャルを秘めている。

近赤外スペクトル法の測定法としてのこのような利点を活かす上には、「特徴」ある近赤外吸収の発見が今後の近赤外スペクトル法研究開発の鍵を握る。近赤外スペクトル法には-X-Y-H(X, Y: C, N, O, C=C, C≡Cなど)グループの

表 5 赤外スペクトル法 (IR) 及び近赤外スペクトル法 (NIR) の特徴

IR	(1) 有機化合物構造に関する情報が極めて豊富 ① 物質/材料の構造及び状態を含めた指紋的情報を含む ② グループ特有吸収が豊富で、高い利用価値 (2) 吸光係数が大きく、微量分析、薄膜分析など高感度測定が可能 (3) 吸光係数が大きいことに原因する問題 ① (薄いフィルム作りなど) 試料調製に労力を要すること ② 溶液測定では吸収係数の小さい溶媒選択が不可欠 (4) 集積スペクトルのデータが豊富
NIR	(1) 第 1 次結合音/倍音に構造情報が高密度に濃縮 ① 「H の結合に係る振動」に影響する分子構造情報 ② X-Y-H に係る結合音及び倍音吸収 ③ 水素結合が及ぼす影響は基本振動と倍音吸収の間で顕著な違い (2) 吸光係数が小さい ① 数 mm-10 分の数 mm 厚さの試料を測定でき、試料調製が簡易 ② 吸収強度が波数域により大きく変動 ③ 厚いセルを利用可能及び良質のセル材質: 溶液測定が簡易 ④ 溶媒吸収の弱いこと: 差スペクトル法応用により「実溶媒中の溶質」研究に有効 (3) 石英ファイバーを利用した遠隔測定が可能 ① 石英ファイバーと拡散反射を組み合わせた方法がスペクトルの簡易測定が有効 (4) スペクトル解析データが乏しい

⑥ $\nu(\text{YH}) + \delta(\text{YH})$ ⑦ $\nu(\text{YH}) + \nu(\text{XY})$ ⑧ $2\nu(\text{YH})$

等の第一次結合音/倍音吸収が最も特徴的で、解析しやすい。筆者らの研究によれば、水素結合性の OH (H_2O を含む)、NH などのグループの場合、水素結合の影響が基本振動と結合音/倍音の間で著しく異なる。この事実はこれらのグループを分析・評価する場合、結合音/倍音だけでなく、基本振動吸収をも同時に利用することによって、どちらか一方では得られない、より質の高い情報の得られることを示唆している。

ここに NIRS 研究会の参加企業 (アイシーエス株式会社、株式会社クラレ、株式会社島津製作所、サーモニコレー・ジャパン株式会社 (現サーモエレクトロン株式会社)、シーエーシーズ株式会社、ジェイティ エンジニアリング株式会社、東亜合成株式会社、東洋紡績株式会社、日本合成化学工業株式会社、日本分光株式会社、横河電機株式会社) に深く謝意を表する。また、一部試料のスペクトル測定にご協力いただいたサーモニコレー・ジャパン株

式会社奈良明司氏に深謝する。

参考文献及び注釈

- 1) P. R. Griffiths and J. A. de Haseth: *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (John Wiley & Sons, 1986).
- 2) *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, ed. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (John Wiley & Sons, 2001).
- 3) G. Socrates: *Infrared Characteristic Group Frequencies* (John Wiley and Sons, 2001), 3rd. ed.
- 4) W. Kaye: *Spectrochim. Acta* **6**, 257 (1954).
- 5) W. Fred McLure and Making light work: Lighting new frontiers in *Making Light Work: Advance in Near Infrared Spectroscopy*, ed. Ian Murray and Ian A. Cowe, (VCH, Weinheim, 1992).
- 6) M. Buback and H. P. Voegelé: FT-NIR Atlas (VCH, New York, 1993).
- 7) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand Company, Princeton, 1945) pp. 201-227.
- 8) CH_2Cl_2 は C_{2v} の分子対称を持つ。 C_{2v} は A_1 , A_2 , B_1 及び B_2 の対称種を持つ。これらの対称種のうち、 A_1 , B_1 及び B_2 の対称種に属する基本振動が赤外活性である。結合音の対称種はその成分基本振動の持つ対称種の間の積によって決まる (E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibration* McGraw-Hill, New York, 1955, Appendix 参照)。 CH_2Cl_2 の 2 個の CH 伸縮振動は A_1 及び B_1 に属する。一方、4 個の CH 変角振動は、各 A_1 , A_2 , B_1 及び B_2 に属する。これら CH 伸縮振動と CH 変角振動との間の第 1 次結合音 $[\nu(\text{CH})] + [\delta(\text{CH})]$ 群には合計 8 成分があるが、このうちの各 2 成分が A_1 , A_2 , B_1 及び B_2 に、それぞれ含まれる。このうち A_2 に属する 2 成分が選択率から赤外不活性で、残りの 6 成分が赤外活性である。実測では赤外活性の 6 個のうち 4 個のみが観測される。2 個が観測されないのは、これらの結合音の吸収係数が小さいこと、あるいは非調和係数が小さいことが原因ではないかと考えられる。
- 9) R. Iwamoto: 未発表。
- 10) R. Iwamoto, S. Amiya, Y. Saito, and H. Samura: *Appl. Spectrosc.* **55**, 864 (2001).
- 11) M. Iwahashi, M. Suzuki, N. Katayama, H. Matsuzawa, M. A. Czarnecki, Y. Ozaki, and A. Wakisaka: *Appl. Spectrosc.* **54**, 268 (2000).
- 12) R. Iwamoto and T. Matsuda: *Appl. Spectrosc.* 印刷中。
- 13) L. J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Vol. 2 (Chapman and Hall, 1980), 2nd ed., pp. 98-101.

PROFILE

岩本令吉 KRI 株式会社 特別研究員 理学博士
 [略歴] 1965年大阪大学大学院博士課程中退、大阪大学理学部助手、1967年工業技術院大阪工業技術試験所研究員、1995年同所を退職。[主な研究] 全反射ラマン分光及び FT-IR/ATR 分光法、著書に「赤外法による材料分析」(講談社サイエンスフィック)。1998年より株式会社関西新技術研究所 (現株式会社 KRI) 委託研究員、1998年

から「NIRS 研究会」を主宰し、「有機・高分子化合物の近赤外スペクトル解析」及び「有機・高分子化合物と水との相互作用研究」に従事、現在に至る。