図5 液体と気体における吸収強度の比較

である。

液体において 1229 と 1248 cm^{-1} に測定された吸収帯は、気体では 1235 と 1255 cm^{-1} に現われる。これらの吸収帯を塩化ナトリウムプリズムを用いて測定した結果を図5に示す。気体における両吸収帯の強度比と液体における強度比との間にいちじるしい変化は認められない*2。したがって気体における e, a 両構造の存在比、換言すれば気体におけるこの分子の反転異性体のエネルギー差は液体におけるそれに近いことがわかる。

終りに御指導、御鞭撻をいただいた児島邦夫先生ならびに日立研究所部長高橋治男博士に厚くお礼申上げる。また試料合成にあたって御助力をいただいた関東化学工業株式会社工場長加藤 亮博士および斎藤卓三氏に感謝の意を表する。

(昭和31年10月、日本化学会構造化学討論会(一部)講演)

*2 気態では両吸収帯の重なりがいちじるしく、定量的取り扱いが困難であった。

ホルマール類、アセタール類化合物および関連物質のCH伸縮振動

(昭和34年5月6日受理)

額 田 健 吉†

ホルマール類化合物 ($R_1OCH_2OR_2$)、アセタール類化合物 ($R_1OCH(CH_3)OR_2$) および種々の関連物質 ($CH(OR)_3$, $CH_3 \cdot (OCH_2CH_2)_nOCH_3$, $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OC_2H_5$) の 3000 cm^{-1} 付近の赤外線吸収を LiF プリズムを用いて測定した。得られたスペクトルを比較対照して官能基の特性吸収を見いだした。そのうち確実と思われるものは $2989 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ (OCH_3 , CH_3 非対称伸縮), $2977 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ (OC_2H_5 , CH_3 非対称伸縮), $2925 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ (OCH_2O および OCH_2C , CH_2 逆対称伸縮), $2876 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ (OCH_2C , CH_2 対称伸縮), $2825 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ (OCH_3 , CH_3 伸縮) である。

1 緒 言

飽和炭化水素分子中の CH_3 , CH_2 , CH 基が分子内でたがいに強い相互作用をもたず、それぞれ特有の伸縮振動数をもっていることは Fox らの開拓的研究によって明らかにされている。分子鎖中に炭素以外の原子が入った場合には、分子内のポテンシャルエネルギーの場が変化するから、これら官能基の特性振動もまた Fox らが与えた値から変化することが期待される。分子鎖中に酸素原子が入った場合については、すでに Pozefsky ら²⁾(アルコール、エーテル、ケトン、脂肪酸、アルデヒド、エステルについて) および Henbest ら³⁾(エーテル、シクロヘキサン誘導体、ステロイド、芳香族化合物について) の系統的研究がある。

われわれはホルマール類化合物(ジメチル・ホルマール、ジエチル・ホルマール、メチル・エチル・ホルマール)、アセタール類化合物(ジメチル・アセタール、ジエチル・アセタール)、オルトギ酸メチルおよびエチル、ポリエチレングリコール・ジメチルエーテル($CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$; $n=1, 2, 3, 4$)、ジエチレングリコール・ジエチルエーテルの CH 伸縮振動を LiF プリズムを用いた単光路赤外分光器により測定し、これら分子中の種々

の官能基の特性振動を見いだした。

これらの分子はいずれも骨格に2個以上の内部回転軸をもち、種々の回転異性体の存在が可能である。しかしながら分子の骨格の空間的配置の変化に対する CH 伸縮振動の変化は少ないと考えられるのでこの報告においてはその点を考慮しないことにした。官能基と分子骨格の相対的位置が異なれば CH の力の定数が若干変化し、したがって波数に僅かな変化が認められる可能性がある*1。これをはっきり確かめるためには格子分光器のように分解能の高い装置を用いることが必要である。

2 実 験

2.1 試料の合成*2

a) ジメチル・ホルマール*3 ($CH_3OCH_2OCH_3$): Houben の方法⁴⁾に改良を加えて合成した。この方法はメタノールとホルマリンとから合成するもので、ホルマール類、アセタール類化合物合成法のうちもっとも典型的なものである。

60 cc のメタノールに無水塩化カルシウム粉末 480 g を冷しながらまぜ合わせ、さらにメタノール 530 cc をかきまぜながら加える。14 g の塩酸を加え、480 g のホルマリンを徐々に加える。1夜放置後上層の油状粗ジメチル・ホルマールをとり、アルカリ、

† 東京工業試験所, 東京都渋谷区幡ヶ谷本町

- 1) J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 167**, 257 (1938); **A 175**, 208 (1940).
- 2) A. Pozefsky, N. D. Coggeshall, *Anal. Chem.*, **23**, 1611 (1951).
- 3) H. B. Henbest, G. D. Meakins, B. Nichollas, A. A. Wagland, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1462.

*1 島内武彦教授からの私信。

*2 試料の合成についての詳細な報告は額田, “脂肪族ジエーテルおよび関連物質の CH 伸縮振動” 東工試報告, **54**, (1959)。

*3 メチラールとも呼ばれる。

4) J. Houben, “Die Methoden der Org. Chem.” p. 193 (1930)。

水で洗い, 単蒸留して $40^{\circ}\sim 42^{\circ}\text{C}$ の留分 (メタノールとの共沸混合物) をとり, 塩化カルシウムを加えて 1 夜放置後単蒸留し, 主留分に金属ナトリウム少量を加えてふたたび単蒸留する。以上の操作で完全な脱アルコール, 脱アルデヒドが行なわれる。主留分を精留して純ジメチル・ホルマールをうる。bp 44.1°C 。

b) ジエチル・ホルマール^{*4} ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$): エタノール 320 cc に無水塩化カルシウム 260 g を冷却しつつかきまぜながら加える。塩酸 7 g を加え, さらにホルマリン 260 g をかきまぜながら徐々に加え, 30°C に熱すると上層に粗ジエチル・ホルマールをうる。ジメチル・ホルマールと同様な方法で精製して純ジエチル・ホルマールをうる。bp 89°C 。

c) メチル・エチル・ホルマール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$): 文献記載の方法^{*5}によらず混合アルコールとホルマリンとから合成した。エタノール 230 cc, メタノール 160 cc, 塩化第二鉄 16 g をまぜてかきまぜる。塩化第二鉄はアルコールに溶けて液は赤褐色となる。ホルマリン 350 g を徐々に滴下し 3 時間加熱後 12 時間放置し, 単蒸留して $54^{\circ}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の留分をとる。これはジメチル・ホルマール, ジエチル・ホルマールおよびメチル・エチル・ホルマールの混合物である。混合ホルマール中の未反応アルデヒドを過酸化水素のアルカリ溶液で除き, 水洗後無水炭酸カリウムで乾燥する。このもののガスクロマトグラムを図 1 (A) に示す。既知のジメチル・ホルマール, ジエチル・ホルマール, メタノール混合物のスペクトラムのピーク (B) から判断して矢印で示したものがメチル・エチル・ホルマールのピークと推定される。ジメチル・ホルマールと同様の方法で精製して純品をうる。bp 66.0°C 。主留分のガスクロマトグラムは図 1 の矢印のピークと完全に一致した。

d) ジメチル・アセタール ($\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$): 二通りの方法で合成を試みた。

A 混合ホルマール。これを精留して 66°C の留分のクロマトグラムをとると完全に矢印のピークのみとなる。

B 混合ホルマールにメタノールをまぜたもの。沸点の順序から判断して矢印はメチル・エチル・ホルマールのピークと推定される。

図 1 混合ホルマールのガスクロマトグラム (キャリアー, H_2 ; TCP 60°C)

表 1 ホルマール類, アセタール類化合物および関連物質の CH 伸縮振動の

	A	B	C	D	E	F	G
a ジメチル・ホルマール	2992(m)	—	2944(m)	2930(s)	2898(w) 2883(w)	—	2838(sh) 2822(s)
b ジメチル・アセタール	2990(s)	—	2947(m)	2936(m)	2902(s)	—	2832(s)
c オルトギ酸メチル	2997(s)	—	2942(vs)	—	2913(sh) 2888(m)	—	2839(s)
d メチル・エチル・ホルマール	—	2977(m)	2948(sh)	2929(s)	—	2884(s)	2846(w) 2823(m)
e ジエチル・ホルマール	—	2977(s)	—	2929(s)	2896(sh)	2878(s)	—
f ジエチル・アセタール	—	2976(s)	—	2929(m)	2900(m)	2875(m)	—
g オルトギ酸エチル	—	2978(vs)	—	2931(m)	2899(m)	2881(s)	2815(w)
h エチレンジグリコール・ジメチルエーテル	2982(m)	—	—	2924(m)	—	2884(s)	2818(m)
i ジエチレンジグリコール・ジメチルエーテル	2982(m)	—	—	2918(w)	—	2880(s)	2821(m)
j トリエチレンジグリコール・ジメチルエーテル	2981(w)	—	—	2920(sh)	—	2877(s)	2823(w)
k テトラエチレンジグリコール・ジメチルエーテル	2981(w)	—	—	2921(sh)	—	2877(s)	2821(w)
l ジエチレンジグリコール・ジエチルエーテル	—	2976(m)	—	2922(sh)	—	2868(s)	2805(w)
帰 属	OCH_3 CH_3 非対称	OC_2H_5 CH_3 非対称	OCH_3 CH_3 対称 + 1450×2 (?)	OCH_2O OCH_2C CH_2 逆対称	OCH_2CH_3 OCH_2O O O O O C CH_3 対称(?) CH_2 逆対称(?) C-H	OCH_2CH_3 OCH_2C CH_2 対称 CH_3 対称 (?)	OCH_3 CH_3 対称 + 1450×2 (?)

注 a) 帰属の(?)印はやや疑問の点のあるもの。

^{*4} エチラールとも呼ばれる。

^{*5} $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ あるいは $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{I}$ と $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ とから, または $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$ あるいは $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{I}$ と CH_3ONa とから合成する方法。本文記載の方法による方がはるかに簡単に純度の高い試料が得られる。

1) 酢酸ビニルとメタノールとから合成する方法⁵⁾—脱水メタノール 75 cc, 酢酸水銀 1 g, 三フッ化ホウ素 1 cc をまぜ, かきまぜながら 90 cc の酢酸ビニルを加える。1 時間後炭酸ナトリウム水溶液 250 cc を加え, 上層の油状分を取り無水炭酸カリウムで乾燥して粗ジメチル・アセタールをうる。粗ジメチル・アセタールは多量のメタノールを含むが, 両者は 57.5°C で共沸混合物をつくるから, そのまま精留しても分離はきわめて困難である。そこで二硫化炭素を加え共沸蒸留により⁶⁾メタノールを分離し, 精製して純品を得た。

2) アセトアルデヒドとメタノールとから合成する方法—メタノール 210 cc, 無水塩化カルシウム 50 g, 塩酸 0.8 g をまぜ, 10°C 以下に冷却してかきまぜ, 塩化カルシウムがほとんど溶けたら新たに蒸留したアセトアルデヒドをゆっくり滴下, 10 分間還流後上層に粗ジメチル・アセタールをうる。ジエチル・アセタールと同様な方法で脱アルデヒド, 脱アルコールを行ない, 精留して純品をうる。bp 64.5°C。

e) ジエチル・アセタール ($C_2H_5OCH(CH_3)OC_2H_5$): 脱水エタノール 120 cc と無水塩化カルシウム 100 g をまぜ, 8°C 以下に冷却し新たに蒸留したアセトアルデヒド 250 g を徐々に滴下し 1~2 時間かきまぜたのち上層の粗ジエチル・アセタールを取り, ジメチル・ホルマールと同様な方法で精製し, 精留して純品をうる。bp 102°~104°C。

2.2 市販の試料

オルトギ酸メチル ($HC(OCH_3)_3$), オルトギ酸エチル ($HC(OCH_2CH_3)_3$), ポリエチレングリコール・ジエーテル ($CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$ [$n=1, 2, 3, 4$], $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OC_2H_5$) は市販の特級または 1 級試薬をそのまま試料に供した。

2.3 純度の確認

ジメチル・ホルマール, ジエチル・ホルマール, メチル・エチル・ホルマール, ジメチル・アセタール, ポリエチレングリコール・ジエーテルはいずれもガスクロマトグラフにより純度 99% 以上であることを確認した。

ジエチル・アセタール, オルトギ酸エステルはガスクロマトグラフの分離管中で試料が分解するため, この方法で純度を確認することは不可能であった。そこで高分解能核磁気共鳴スペクトロメーター (分解能約 1 cps) により 99% 以上の純度を確認した。

2.4 測定

赤外線吸収は Perkin-Elmer 12C 型分光器により, LiF プリズムを用いて測定した。波数の校正は水, 炭酸ガス, アンモニア, メタン, 塩化水素, 臭化水素で行なった。セルは CaF_2 または $NaCl$ の窓をもった厚さ 0.1 mm のものを使用した。すべて四塩化炭素溶液にて測定した。

ガスクロマトグラムは Podbielniak Chromacon 9475 2V 型により測定した。

核磁気共鳴は Varian 4300 B 型スペクトロメーターにより測定した。

3 結果および考察

得られた赤外線吸収スペクトルを図 2~4 に示す。各試料は

a ジメチル・ホルマール ($CH_3OCH_2OCH_3$): 5 vol%
b ジメチル・アセタール ($CH_3OCH(CH_3)OCH_3$): 5 vol%
c オルトギ酸メチル ($HC(OCH_3)_3$): 5 vol%
d メチル・エチル・ホルマール ($CH_3OCH_2OC_2H_5$): 10 vol%

図 2 ホルマール類およびアセタール類化合物の CH 伸縮振動領域赤外線吸収スペクトル (いずれも四塩化炭素溶液)

OCH_3 , OCH_2CH_3 , OCH_2CH_2O , $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ O > C < \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ など種々の官能基がいろいろに組合わさった化合物である。これらの官能基は第一近似としてたがいにあまり強い相互作用をもたないと考えられるので各スペクトルを比較対照することにより各官能基の経験的帰属を行なうことができる。その結果を各波数領域にわけて表 1 に示した。

図 2 は CH_3O 基をもったもの, 図 3 は C_2H_5O 基をもったもの, 図 4 はポリエチレングリコール・ジエーテルのスペクトルである。メチル・エチル・ホルマールは CH_3O 基と C_2H_5O 基をもっているため図 2, 3 の両方にかかげた。

〔領域 A〕 2981~2997 cm^{-1} に OCH_3 基をもつもののみに吸収が認められる。炭化水素の CH_3 非対称伸縮振動が 2960 cm^{-1} 付近にあらわれる⁷⁾ことから考えて, この領域の吸収は OCH_3 基

5) W. J. Croxall, F. J. Glavis, H. T. Neher, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2805 (1948).

*6 メタノールは二硫化炭素と 37.7°C で共沸混合物をつくる。

*7 単にアセタールとも呼ばれる。

6) K. Nukada, U. Maeda, "NMR Spectra of Formals, Acetals and the Related Compounds" *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 655 (1959).

e ジエチル・ホルマール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$): 5 vol%
 f ジエチル・アセタール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$): 5 vol%
 g オルトギ酸エチル ($\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$): 5 vol%
 d メチル・エチル・ホルマール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$): 10 vol%

図 3 ホルマール類およびアセタール類化合物の CH 伸縮振動領域赤外線吸収スペクトル (いずれも四塩化炭素溶液)

の CH_3 縮重伸縮振動によるものと思われる。ポリエチレングリコール・ジメチルエーテル(図4)において、 OCH_2CH_2 鎖が長くなるにつれてこの領域の吸収の強度が 2880 cm^{-1} 付近 (CH_2 の伸縮振動と考えられる。後述)の吸収の強度にくらべて小さくなることから考えてもこの帰属は妥当と思われる。ただ一つの例外はメチル・エチル・ホルマールで、このものは OCH_3 基をもっているにもかかわらずこの領域に吸収をもたない。この理由については目下検討中であるがまだ明確な結論を得ていない*8。

【領域B】 2977 cm^{-1} 付近に OC_2H_5 基をもった化合物のみに吸収が認められる。これは OC_2H_5 基の CH_3 非対称伸縮振動と考えられる。 OCH_3 基の場合より炭化水素における値に近づいているのは、前者より CH_3 と O との距離が遠くなっていることから考えて妥当である。

【領域C】 ポリエチレングリコール・ジメチルエーテルを除く

*8 同一分子中に OCH_3 基と OC_2H_5 基とが共存するときは、前者の非対称伸縮振動の強度が後者のそれにくらべていちじるしく小さくなることは、すでに Pozefsky らが他の系統の化合物において見いだしている。

h エチレングリコール・ジメチルエーテル
 $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OCH}_3)$
 i ジエチレングリコール・ジメチルエーテル
 $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)$
 j トリエチレングリコール・ジメチルエーテル
 $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3)$
 k テトラエチレングリコール・ジメチルエーテル
 $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3)$
 l ジエチレングリコール・ジエチルエーテル
 $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5)$

図 4 関連物質 (ポリエチレングリコール・ジエーテル) の CH 伸縮振動領域の赤外線吸収スペクトル (いずれも四塩化炭素 3 vol% 溶液)

で、 OCH_3 基をもつすべての化合物は 2945 cm^{-1} 付近に吸収をもつ。炭化水素のスペクトルからの類推のみではこの領域の帰属を行なうことは不可能であるが、一つの試みとしてつぎのように考えることもできる。 CH_3OCO 骨格をもったホルマール類、アセタール類化合物においては、この領域の吸収はつねに領域Gの吸収と対をなしてあらわれる。さらにこの種の化合物はすべて 1450 cm^{-1} 付近に CH_3 非対称変角振動と考えられる吸収をもつので、 1450 cm^{-1} の倍振動と本来の OCH_3 の対称伸縮振動の原振動 (2900 cm^{-1} 付近にあると考えられる) とが Fermi 共鳴の結果

7) 額田, “ホルマール類, アセタール類化合物の特性振動” 日化 80, (1959). 未発表.

領域Cと領域Gの二組の吸収に分裂したと考えることができる。しかしながらこのような考察からは CH_3OCC 骨格をもつ化合物 (ポリエチレングリコール・ジメチルエーテル) が領域Gのみに吸収をもつことが説明できない。この点については目下種々検討中である。

〔領域D〕 オルトギ酸メチルを除くすべての化合物は $2918\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ に吸収をもつ。炭化水素の CH_2 逆対称伸縮振動が 2926 cm^{-1} 付近にあることから考えて、この領域の吸収を OCH_2O 基および OCH_2C 基の CH_2 逆対称伸縮振動と帰属する。 XCH_2Y なる基において X, Y を炭素原子、酸素原子のいずれの組合わせにしても CH_2 伸縮振動の値にいちじるしい差異が認められないのは直観と相反していて興味ある事実である。ただ一つの例外はジメチル・アセタールで、このものは CH_2 基をもっていないにもかかわらず 2936 cm^{-1} に吸収をもつ。この原因はまだ明らかではない。

〔領域E〕 $2880\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ にメチル・エチル・ホルマール、ポリエチレングリコール・ジエーテルを除くすべての化合物の吸収が認められる。この領域の吸収の帰属を一義的に行なうのははなはだ困難であるが、可能と考えられる帰属を挙げればつぎのとおりである。ジメチル・アセタール、ジエチル・アセタール、オルトギ酸メチルおよびエチルにおける s または m の吸収は $\text{C}=\text{O}$ 基および $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ 基の CH 伸縮振動の可能性があり、 $\text{C}=\text{O}$ 基の CH 伸縮振動は 2900 cm^{-1} 付近にあるが強度はきわめて小さいのが普通である。三級の炭素原子に隣接する原子が酸素原子のように電気陰性度の大きなものになると、 CH 伸縮振動の強度もまた大きくなることは十分に考えられる⁹⁾。この領域にはまた OCH_2CH_3 基の CH_3 対称伸縮振動、 OCH_2O 基の CH_2 逆対称伸縮振動も存在する可能性がある。しかしこれらの特性振動は吸収強度は概して小さいと考えられる。

〔領域F〕 ジメチル・ホルマール、ジメチル・アセタール、オルトギ酸メチルを除くすべての化合物は $2868\sim 2884\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収をもつ。上記3種以外のものはすべて OCH_2C 基をもち、かつ炭化水素の CH_2 対称伸縮振動が 2853 cm^{-1} 付近にあることから考えて、これらを OCH_2C 基の CH_2 対称伸縮振動と帰属する。ポリエチレングリコール・ジエーテルにおいて OCH_2CH_2 の鎖が長くなるにつれて、この領域の吸収強度と領域A, BまたはGの吸収強度との比が大になることはこの帰属の妥当性を裏書きしている。

この領域にはまたジエチル・ホルマール、メチル・エチル・ホルマール、ジエチル・アセタール、オルトギ酸エチル、ジエチレングリコール・ジエチルエーテルの OC_2H_5 基の CH_3 対称伸縮

振動が上記の CH_2 伸縮振動と重なって存在する可能性がある。 OC_2H_5 基をもつ化合物のこの領域の吸収において、 CH_3 , CH_2 両伸縮振動のどちらが強度が大であるかをただちに明らかにすることはできないが、 OC_2H_5 基をもたない化合物がこの領域で強い CH_2 伸縮振動をもつことから類推すると、 OC_2H_5 基をもつた化合物においても CH_2 伸縮振動の方が CH_3 伸縮振動よりはるかに強度が大きいことが考えられる。

〔領域G〕 OCH_3 基をもつすべての化合物は $2818\sim 2839\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収をもつ (オルトギ酸エチル、ジエチレングリコール・ジエチルエーテルにおける弱い吸収は別の原因によると考える)。Henbest ら³⁾は他の系統の化合物において同様の事実を見だし、これらの吸収を OCH_3 基の CH_3 対称伸縮振動と考えた。しかし後の報告で詳述するように、基準振動の計算を行なってみると、いかなるポテンシャル場を仮定してもこのような低波数領域に CH_3 対称伸縮振動が存在することは考えられないことがわかる。したがって現在のところはっきりいえることは、この領域の吸収が OCH_3 基の特性振動の一種であることのみである。また領域Cの項で述べたように、この領域の吸収が 1450 cm^{-1} の倍振動と OCH_3 の原振動との Fermi 共鳴の結果生じた doublet の一方であると考えすることは可能である。

各波数領域における官能基の経験的帰属は以上のとおりであるが、これらの帰属をさらに明確にするために、(1) ラマンスペクトルの偏光消滅度を測定すること、(2) 官能基のHをDにおきかえて赤外線吸収を測定すること、(3) 妥当な力の定数を用いて基準振動の計算を行なうことが必要である。これらの手段によって上述の帰属を検討した結果については以後の報告に詳述する予定である。なお本報告によって明らかにされたように、たとえ LiF プリズムを使用しても真空熱電対を検出器とした単光路分光器を用いるかぎり、酸素原子を含んだ種々の官能基のすべてを検出し帰属することは困難である。とくに OCH_2O と OCH_2C , $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ と $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ をそれぞれ区別できるような特性振動を見出すことは不可能と思われる⁹⁾。

本研究を行なうにあたり終始適切な助言を賜った当所益子洋一郎博士に厚く御礼申上げる。またスペクトル測定に協力された当所前田うた子技官、試料の合成に助力された東京理科大学鈴木昭夫、福田輝雄、岡野 賢、関口 宏の諸氏、ガスクロマトグラムおよび核磁気共鳴の測定に便宜を与えられた当所竹田一郎技官および資源技術試験所本田英昌博士に謝意を表する。

(昭和33年11月、化学関係学協会連合秋季研究発表大会、および昭和34年4月、日本化学会第12年会講演)

*9 硫化鉛を検出器として用いるか、あるいは格子分光器を用いればより詳しい解析ができるかも知れない。いまのところこれらの官能基のすべてを明確に検出するには、高分解能核磁気共鳴スペクトロメーターによる以外はないと考えられる。文献6) 参照。

8) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" p. 15, (1954) John Wiley & Sons, Inc (New York).