

## 近赤外分光法による水素結合の分析

Analysis of Hydrogen bond by Near Infrared Spectrometry

近赤外分光分析には中赤外分光分析と比較して、吸光係数が小さく試料の希釈などの前処理が不要であることや、ガラスなどのセルが利用できること、水の吸収が比較的弱く食品や生体試料の分析に利用しやすいなどの特長があります。更に近赤外スペクトルでは、水素結合していないOH基と水素結合したOH基のピーク位置が大きく異

なることなどから水素結合に関する情報を得やすいという利点を持っています。

今回は、加熱透過セルを用いて測定したアルコールと脂肪酸の水素結合に関するアプリケーションをご紹介します。

T.Tsuchibuchi

### NIR加熱透過セル

NIR Heated Transmission Cell

NIR加熱透過セルの写真をFig. 1に示します。NIR加熱透過セルは室温から120℃までの透過測定が可能です。試料をサイズ6mm × 50mmの試験管に注入し、この試験管をNIR加熱透過セルに挿入するだけで測定が可能です。光路長は約4mmです。

### 1-ヘキサノールの水素結合

Hydrogen bond of 1-Hexanol

1-ヘキサノールなどのアルコール分子は、水素結合していない単量体とOH基同士の比較的弱い水素結合によりポリマーを形成しているものが混在していると考えられています。温度が上昇すると水素結合が弱まるのでポリマーが解離し単量体となります。

Fig. 2に1-ヘキサノールの各温度（15～85℃ / 10℃ステップ）における近赤外スペクトルとn-オクタンの近赤外スペクトル（常温）を示します。Fig. 2に見られるピークのうち、8400、8250、5800、5670 $\text{cm}^{-1}$ 付近がCHによる吸収で、8400、8250 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはCH伸縮振動第2倍音、5800、5670 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはCH伸縮振動第1倍音です。また、7400～6700 $\text{cm}^{-1}$ にもCH伸縮振動と変角振動の結合音（2×CH伸縮+変角）が見られます。これらのピークは温度上昇によりその強度が若干減少していますが、これは密度変化による影響です。

一方7100、6900～6000、4800 $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるのがOHによる吸収で、温度上昇により増加している7100 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは水素結合していない単量体のOHピーク（第一倍音）であり、逆に減少している6300 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは水素結合したポリマーのOHピークです。7100 $\text{cm}^{-1}$ 付近の単量体OH第一倍音はCH結合音と重なっていますが、加熱によってはCHのピークは増加しません。4800 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークはOHの結合音で、温度上昇により高波数側にシフトしていることがわかります。

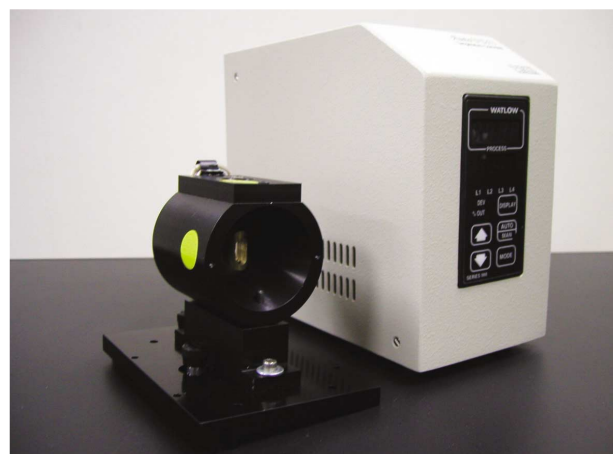


Fig.1 NIR加熱透過セルの外観写真  
Photograph of NIR Heated Transmission Cell

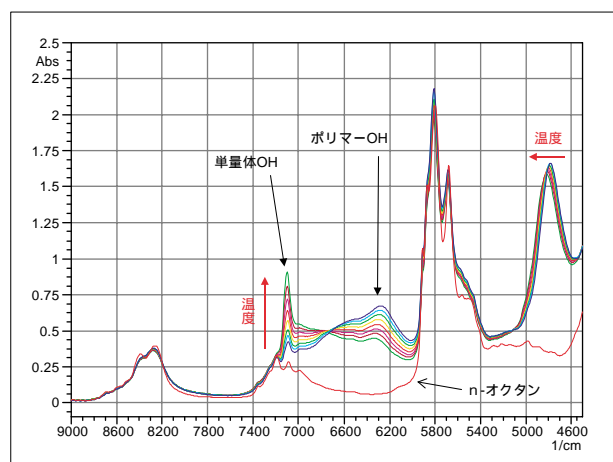


Fig.2 1-ヘキサノール各温度とn-オクタンの近赤外スペクトル  
1-ヘキサノールの温度：15,25,35,45,55,65,75,85  
NIR Spectra of 1-Hexanol(15,25,35,45,55,65,75,85℃) and n-Octane

## オクタン酸の水素結合

Hydrogen bond of Octanoic Acid

脂肪酸はカルボキシル基間の水素結合が強く、純度の高い液体や固体状態ではほとんどの分子が環状2量体を形成しています。Fig. 3にオクタン酸の各温度（15、30～120 / 10 ステップ）における近赤外スペクトルを示します。Fig. 3は密度変化による影響を15 のスペクトルを基準として補正処理した後のものです。温度の上昇に伴い2量体から解離して単量体となったOHの第一倍音が6900cm<sup>-1</sup>付近にはっきりと確認できます。

単量体となった分子のスペクトルをより明確に確認するため、各温度でのスペクトルと15 でのスペクトルとの差スペクトルを求めました。これをFig. 4に示します。Fig. 3で確認できた6900cm<sup>-1</sup>付近の単量体OHの第一倍音以外に、5300cm<sup>-1</sup>付近と4680cm<sup>-1</sup>付近に温度上昇により増加するピークが確認できますが、これらはそれぞれ単量体C=Oの第二倍音と単量体OHの結合音と考えられます。

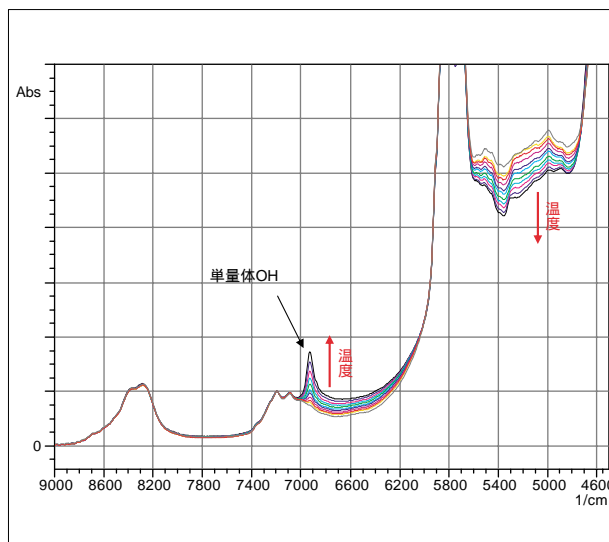


Fig.3 オクタン酸の近赤外スペクトル  
温度: 15, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 & 120  
NIR Spectra of Octanoic Acid

参考：日本分光学会測定法シリーズ32 近赤外分光法  
尾崎幸洋・河田 聡 編

Table 1 測定条件  
Analytical Conditions

Resolution	: 4cm <sup>-1</sup>
Accumulation	: 100
Detector	: InGaAs

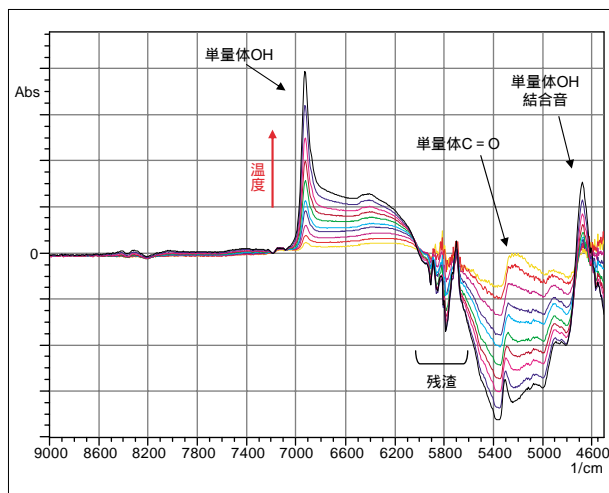


Fig.4 差スペクトル  
Spectra Subtraction

 島津製作所 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691

<http://www.an.shimadzu.co.jp>

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。  
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>  
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-07401-17A-1K  
2004.7