

# FTIR

## TALK LETTER

Vol. 39  
August 2022



1300年以上の歴史を持つ丹後ちりめん。横糸に強撚糸(きょうねんし)を使って織ることで美しいシボ(凹凸)を生む。

卑金属窒素錯体を用いた温和な条件下での触媒的窒素固定反応の開発 …… P. 2

赤外顕微鏡の規制対応 …… P. 6

微分スペクトルの活用 …… P. 10

Q&A 潤滑油(オイル)の劣化確認のために  
適した測定方法を教えてください …… P. 15

EDX-FTIR統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis  
分析天びん AP W-AD Series …… P. 16

# 卑金属窒素錯体を用いた温和な条件下での触媒的窒素固定反応の開発



東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻  
助教 栗山 翔吾

## 1. はじめに

アンモニアは、生体を構成するタンパク質やDNAの窒素源となる化学物質で、種々の含窒素化成品の原料として用いられている。近年では、アンモニアが容易に液化し、高いエネルギー密度を有し、かつ燃焼しても二酸化炭素を排出しないことから、脱炭素燃料の候補としても着目されている。アンモニアは大気中に約80%含まれる窒素分子から合成するが、窒素分子は非常に強い窒素-窒素三重結合を有するため、窒素分子をアンモニアへと還元する反応、窒素固定反応は非常に困難な化学反応である。

工業的な窒素固定法は100年前に開発されたハーバー・ボッシュ法が用いられている(図1a)。ハーバー・ボッシュ法では、鉄系固体触媒を用いて窒素ガスと水素ガスを高温・高圧で反応させることでアンモニアを合成している。この反応で用いられる水素ガスは化石燃料の改質によって得ており、その製造は二酸化炭素排出を伴うとともに多大なエネルギーが必要である。そのため、化石資源に依存しない温和な反応条件下で進行するアンモニア合成法が次世代型窒素固定反応として望まれている。

一方で自然界では、窒素固定酵素であるニトロゲナーゼが大気中の常圧の窒素分子を常温でアンモニアへと変換している(図1b)。ニトロゲナーゼの活性部位は中心に炭素原子を持つ硫黄架橋鉄・モリブデンクラスター構造であることが明らかとなっている。そこで、ニトロゲナーゼの活性中心を模倣した、遷移金属中心に窒素分子が配位した窒素錯体を用いた温和な条件下での窒素固定反応の開発が古くからなされてきた。遷移金属錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応は2003年にSchrockらによって初めて報告され、モリブデン窒素錯体が触媒として用いられた<sup>[1]</sup>。これらの例以降、いくつかの研究グループによって様々な遷移金属触媒を用いた触媒的アンモニア生成反応が達成され

ている<sup>[2]</sup>。

我々の研究室は3座配位子であるピンサー配位子を持つモリブデン窒素錯体を用いた触媒的アンモニア生成反応を報告している(図1c)<sup>[3,4]</sup>。この報告以降、モリブデン錯体を中心に様々な遷移金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応を報告している<sup>[5]</sup>。本稿では、最近の鉄やコバルトといった卑金属窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応について紹介したい<sup>[6,7]</sup>。

さて、窒素分子が金属に配位するとき、通常の $\sigma$ 供与に加え、金属の被占有 $d$ 軌道から窒素分子の $\pi^*$ 軌道への逆供与によって結合次数が低下する(図1d)。遊離の窒素分子の伸縮振動は $2331\text{ cm}^{-1}$ に観測されるが、配位により振動数が低波数側にシフトする。遷移金属錯体上の末端配位窒素分子の伸縮振動は赤外活性であり、その赤外吸収を測定することでその活性化度を定量化することが可能である。さらに、赤外スペクトルにおける伸縮振動の吸収パターンによって配位窒素分子の数や配位形式を知ることも可能である。このように遷移金属窒素錯体の合成において赤外スペクトルは不可欠な分析であるが、遷移金属窒素錯体はしばしば空気や水に不安定という問題点がある。赤外スペクトルの測定はKBr錠剤や有機溶媒の溶液状態で行うことが多いが、空気・水との接触を避けて調製・測定することは困難を伴う。そこでグローブボックス内に設置したIRSpiritを使用することで、こうした問題を気にせずに反応性の高い錯体の赤外スペクトルを簡便に測定できるようになった。

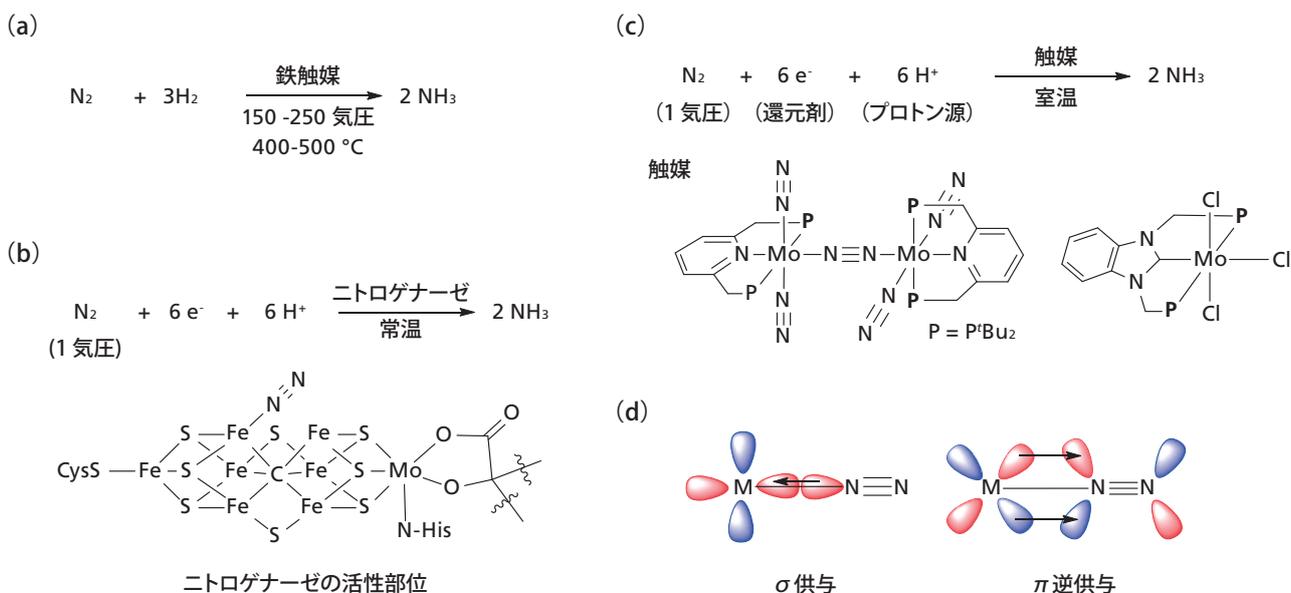


図1 (a) ハーバー・ボッシュ法 (b) ニトロゲナーゼ (c) 遷移金属錯体による窒素固定反応 (d) 窒素分子の配位

## 2. 鉄錯体を用いた窒素分子からの触媒的アンモニア・ヒドラジン合成反応

ニトロゲナーゼの活性部位の構造は鉄-炭素結合を含むクラスター構造であることが明らかになっているがその詳細な反応機構は明らかになっていない。最近の研究により、炭素原子が配位した鉄中心に窒素分子が配位していることが示唆された(図1b)。そのため、ニトロゲナーゼのモデルとして、鉄-炭素結合を有する鉄窒素錯体の反応性に興味を持たれる。この背景の下我々は、強い電子供与性を有し金属に強固に配位できるベンゼン骨格を含むアニオン性PCP型ピンサー配位子を持つ鉄錯体を触媒として着想した<sup>6)</sup>。

図2aに示すPCP型ピンサー配位子を持つ鉄(II)窒素錯体(1)を合成した。錯体1の赤外スペクトルでは末端窒素配位に帰属できる吸収が $1954\text{ cm}^{-1}$ に観測された。次にこの鉄錯体を用いた触媒的な窒素分子の還元反応を検討した。触媒量の錯体1存在下、常圧の窒素ガスを還元剤としてカリウムグラファイト( $\text{KC}_8$ )、プロトン源としてオキソニウム塩( $[\text{H}(\text{OEt})_2]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ,  $\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ )とジエチルエーテル中 $-78^\circ\text{C}$ で反応させることで触媒当たり252当量のアンモニアと68当量のヒドラジンが生成した。この反応で固定された窒素原子は触媒当たり388当量に達した。この値は従来の鉄触媒の活性より高く、本錯体が窒素固定反応に対して最も高活性な鉄触媒として働くことが分かった。

反応機構に関する知見を得るため、鉄錯体の還元を検討した(図2b)。錯体1を窒素雰囲気下でカリウムを用いて1電子還元すると、原料の吸収に加え末端窒素配位に帰属される吸収が $1981\text{ cm}^{-1}$ と $1894\text{ cm}^{-1}$ に新たに2本観測され、2分子の窒素分子が鉄中心にcisで配位した錯体の生成が示唆された(図2c)。最終的にこの錯体の構造は単結晶X線構造解析により、アニオン性鉄(0)窒素錯体(2)であることを明らかにしている。このアニオン性錯体も触媒として働いたことから、アンモニア・ヒドラジン生成反応においても同様の鉄(0)窒素錯体が活性種として働いていると考えられる。

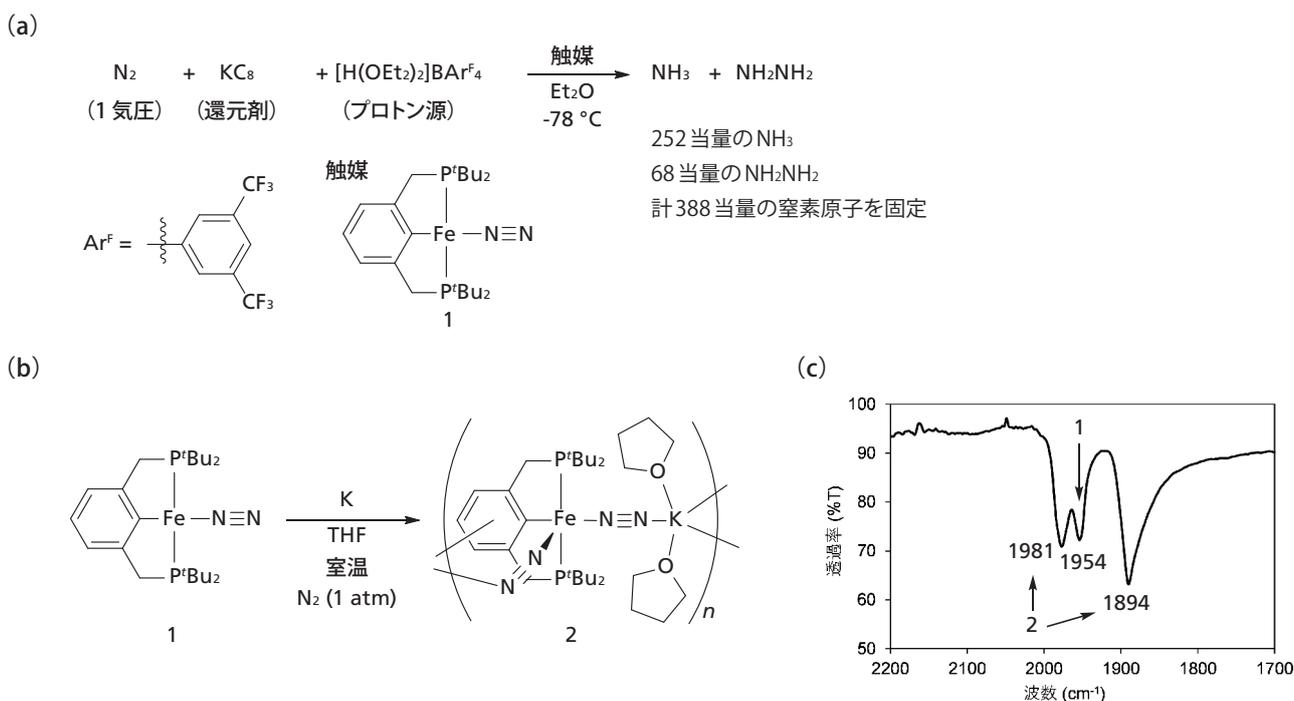


図2 (a) 鉄窒素錯体を用いた窒素分子からのアンモニア・ヒドラジン生成反応  
(b) 鉄窒素錯体の還元反応 (c) 鉄窒素錯体のIRスペクトル

### 3. コバルト錯体を用いた窒素分子からの触媒的シリルアミン生成反応

シリルアミン (N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) は加水分解によって容易にアンモニアへと変換されることから、窒素分子からのシリルアミン合成はアンモニア合成反応のモデル反応および窒素固定反応として広く研究されている。これまでに様々な遷移金属錯体が触媒的シリルアミン生成反応の触媒として働くことが報告されているが、中でもコバルト錯体が高い活性を有することが知られている<sup>[8]</sup>。

当研究室ではアニオン性ピンサー配位子を持つ9族ロジウム・イリジウム錯体がシリルアミン生成反応の触媒として働くことを報告している<sup>[9,10]</sup>。そこでアニオン性ピンサー配位子を持つ同族のコバルト錯体も同様にシリルアミン生成反応の触媒として働くと考えた<sup>[7]</sup>。

PCP型ピンサー配位子を持つコバルト窒素錯体を合成した。さらに、配位子のベンゼン環に置換基を導入した錯体を合成し、置換基の電子的性質が錯体に与える影響を調べることにした。無置換の錯体3の赤外スペクトルでは、2009 cm<sup>-1</sup>に配位窒素分子の吸収が観測される。電子供与性基であるメトキシ (OMe) 基および *tert*-ブチル (<sup>t</sup>Bu) 基を持つ錯体4と5では2005、2006 cm<sup>-1</sup>に低波数シフトし、コバルト中心から配位窒素分子への逆供与が増加して窒素分子がより活性化されたことが示唆された。一方、電子求

引性基である3,5-ビストリフルオロメチルフェニル (Ar<sup>F</sup>) 基を導入した錯体6では2014 cm<sup>-1</sup>と高波数シフトし逆供与が低下したことが分かった。

続いてこれら錯体を用いたシリルアミン生成反応を検討した。触媒として無置換の錯体3を用いて常圧の窒素ガスを、還元剤としてカリウムグラファイト、シリル化剤としてトリメチルクロロシランとTHF中室温で96時間反応させると、触媒当たり351当量のシリルアミンが生成した。この触媒活性はこれまで報告された他の触媒の活性より高い。次に電子供与性基を有する錯体4と5を触媒としたときは、332および371当量のシリルアミンが得られ、無置換と錯体3とほぼ同等の触媒活性が見られた。一方で、電子求引性基を有する錯体6では、生成したシリルアミンは106当量へと低下した。電子求引性基の導入で配位窒素分子への逆供与が弱くなり窒素分子が活性化されていないことが、触媒活性が低下した原因と考えられる。以上、新規に合成したコバルト錯体がこれまでで最も高活性なシリルアミン生成触媒として働くことがわかった。

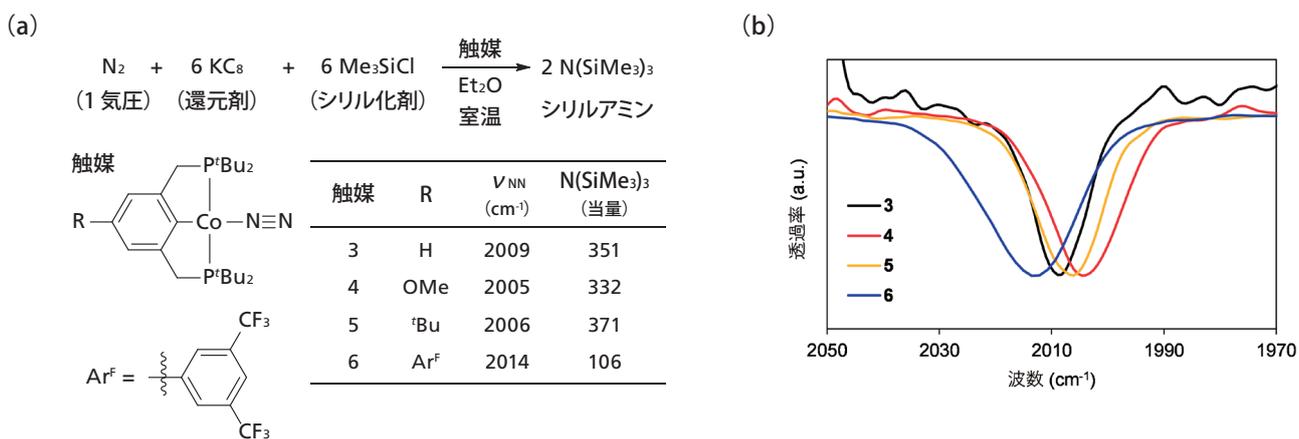


図3 (a) コバルト窒素錯体を用いた窒素分子からのシリルアミン生成反応 (b) コバルト窒素錯体のIRスペクトル

## 4. おわりに

本研究ではアニオン性PCP型ピンサー配位子を持つ卑金属錯体を用いることで温和な条件下での触媒の窒素固定反応が効率的に進行することを見出した。現在はより高活性な触媒開発や、電気化学反応などを合わせてより環境調和型の反応系開発に取り組んでいる。

### 謝辞

上記の研究は西林仁昭教授の下で得られた成果であり、研究室構成員の方々のご協力に感謝申し上げます。共同研究者である九州大学吉澤一成教授、大同大学田中宏昌教授の研究グループにもこの場を借りて感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*. 2003, 301, 76–78.
- [2] Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 5201–5242.
- [3] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* 2011, 3, 120–125.
- [4] Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* 2019, 568, 536–540.
- [5] Y. Ashida, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* 2021, 57, 1176–1189.
- [6] S. Kuriyama, T. Kato, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2022, 95, 683–692.
- [7] S. Kuriyama, S. Wei, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* 2022, 61, 5190–5195.
- [8] Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Coord. Chem. Rev.* 2019, 389, 73–93.
- [9] R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, K. Arashiba, A. Konomi, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* 2019, 55, 14886–14889.
- [10] R. Kawakami, S. Kuriyama, H. Tanaka, A. Konomi, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Lett.* 2020, 49, 794–797.

# 赤外顕微鏡の規制対応

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット  
青位 祐輔

昨今製薬業界では、規制当局よりデータインテグリティ (Data Integrity: データの完全性、以降DIと記載します) の順守が厳しく求められています。その中で、分析機器に対する規制当局の関心は液体クロマトグラフ (LC) やガスクロマトグラフ (GC) などのクロマト機器だけでなく、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) などのスペクトロ機器にも向けられつつあります。

島津製作所ではDI対応が可能な分析データシステムとして、データベース管理版およびクライアントサーバー版のLabSolutionsソフトウェア (以下LabSolutions DB/CSと記載します) を販売しております。LabSolutions DB/CSではDI対応をサポートする機能を有しており、FTIR制御/解析用ソフトウェアLabSolutions IRがLabSolutions DB/CSに対応しています。

なお、FTIRを用いた確認試験ではDI対応が必須となり

ますが、微小な異物解析を行う赤外顕微システムについては、規制対応が必須ではありません。しかしながら、異物解析用途の赤外顕微システムは、確認試験用途の装置と同じラボ内に設置することが多く、査察の際には都度査察官に対して規制非対応であることを説明する必要があります。このような煩雑な手間を省略するため、島津製作所では異物解析用途の赤外顕微鏡制御ソフトウェアAIMsolutionでも、DI対応が可能となりました。具体的には、すでに確認試験用途で実績のあるLabSolutions IRとAIMsolutionをリンクさせ、測定のみAIMsolutionで実施し、その他はLabSolutions IRにてデータ管理を行うシステムとなります。以下では、このシステムの詳細をご紹介します。なお、島津製作所製赤外顕微鏡AIM-9000については、FTIR TALK LETTER Vol.28を参照ください。

## 1. 測定手順

ソフトウェアは図1のようにDI対応で実績のあるLabSolutionsから起動し、ユーザーのログインを行います。その後、装置選択でFTIRを選択し、LabSolutions IRのランチャー画面を起動します。この時、AIMsolution DB/CS版をインストールしている場合、AIM測定起動ボタンが有効表示されていますので、クリックしてAIMsolutionを起動します。

AIMsolution DB/CS起動後は通常のAIMsolutionと操作方法は同じです (詳細な操作方法はFTIR TALK LETTER Vol.28を参照ください)。

装置の初期化後、顕微鏡設定画面で、広視野カメラおよび顕微カメラを制御し測定対象物を探します。測定対象物をカメラで確認後、図2に示したように、顕微カメラ上で測定位置を設定します (アパーチャの設定)。

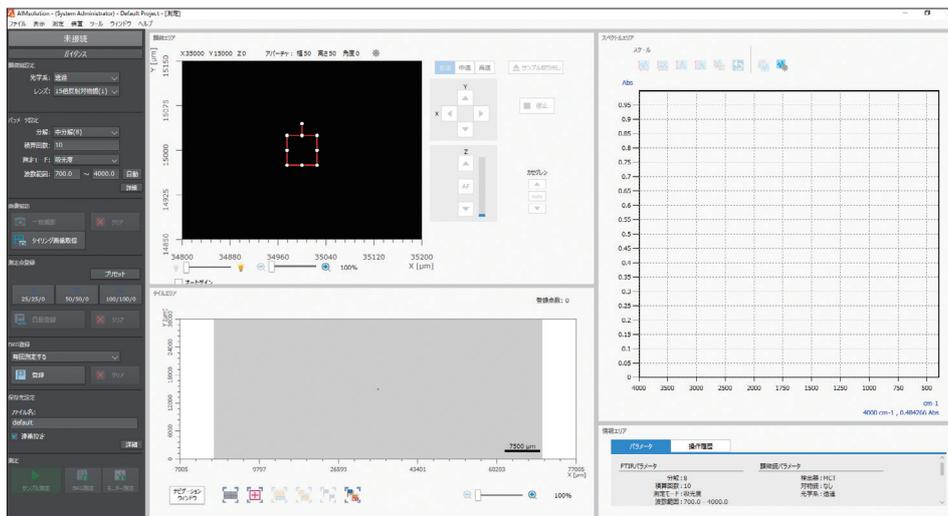
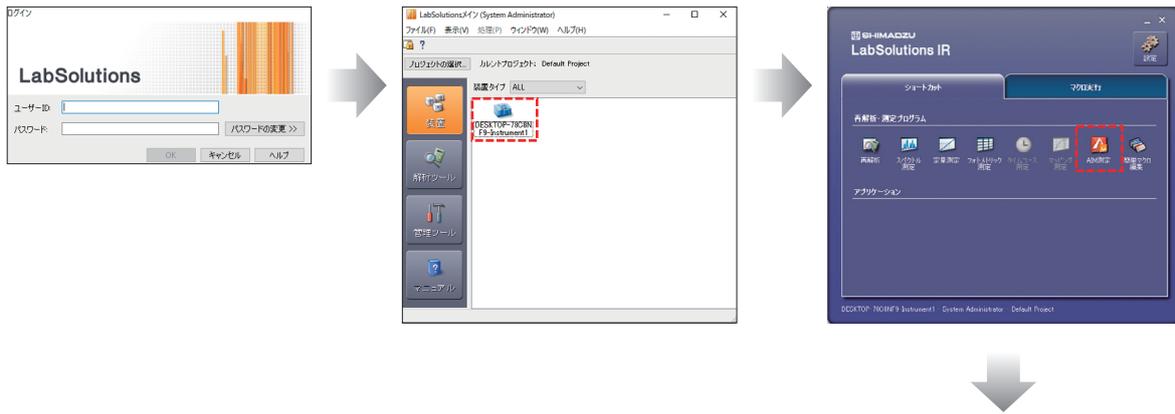


図1 AIMsolution DB/CSの起動手順

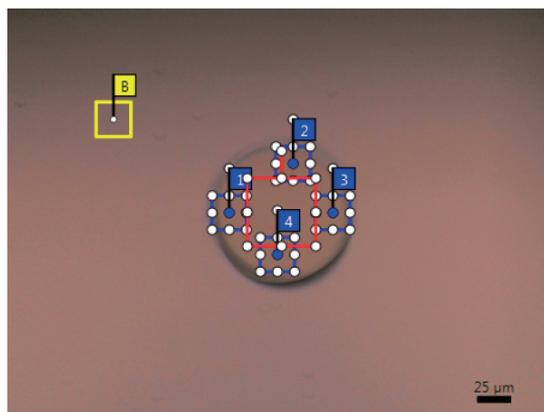


図2 アパーチャの設定

その後、測定パラメータを設定してからサンプル測定ボタンを押すと、アパーチャで設定した領域の赤外吸収スペクトル測定が開始されます。測定が完了すると、画像データや赤外スペクトルなどを含んだ測定データは、

LabSolutions IRの形式に変換され、LabSolutionsのデータベースに格納されます。また、起動から測定完了までのオーディットトレイルログはLabSolutionsのデータベースに格納されているため、ログブラウザで閲覧可能です。

## 2. 解析方法

LabSolutions IRにインポートされたデータは図3に示す通り、登録点の画像と各測定点でのスペクトルが一つのファイルに格納されます。本データはLabSolutions IRのファイ

ル形式のため、LabSolutions IRのデータ処理機能、検索機能などすべての機能が有効で、解析処理に対するオーディットレイルログも残ります。

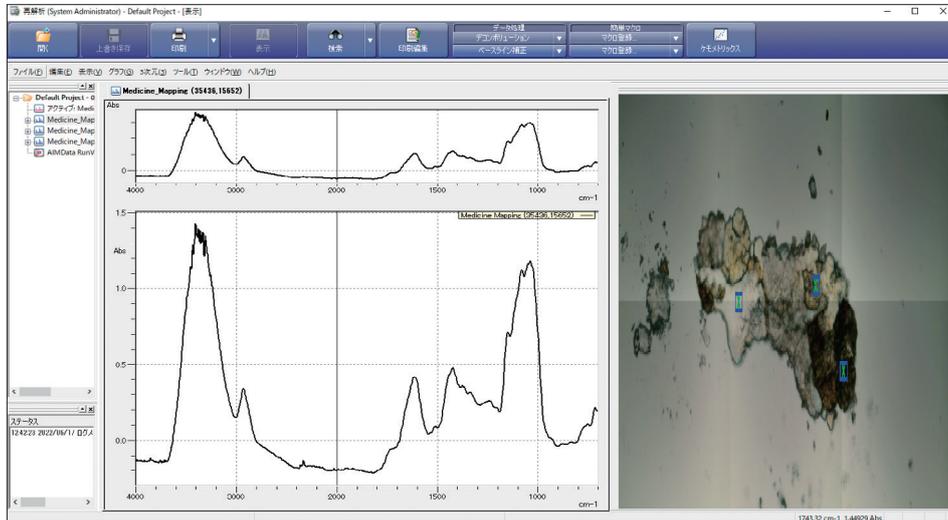


図3 LabSolutions IRにインポートされた赤外顕微鏡の測定データ

データマネージャ上でデータを開覧すると、LabSolutions IRで測定したデータ同様、測定結果レポートのPDFファイル、パラメータなどのhtmlファイルなどが保存されています。図4に示すように、LabSolutionsの機能であるレポートセットの作成を行うことにより、DIを担保するための情報

である分析台帳、ログ、分析レポートが一つのPDFレポートとして出力されます。また、レポートセットとデータが電子的にリンクしているため、レポートの検討・承認作業を電子的に行うことで測定データの検討・承認も自動で行われます。

① 任意のファイルを選択

データマネージャ画面

② 右クリックして「レポートセットの作成」を選択

③ レポートセットが自動作成された

データマネージャ画面

データベースの中でひとつのPDFファイルに綴じられ、そのままデータベースの中に保存される。

分析台帳

ログ (データ採取 (操作) レポート)

分析レポート

LabSolutions DB/CSによる  
スペクトロ機器のレポートセット例

測定パラメータ

データ履歴

図4 レポートセットの概要

### 3. 注意点

---

AIMsolution DB/CSでは、LabSolutions IRのデータベースでデータを管理するため、通常版AIMsolutionの解析ソフトではデータを解析することはできません。また、AIMsolutionのマッピング測定には対応していませんのでご注意ください。

### 4. まとめ

---

以上のように、LabSolutions DB/CS、LabSolutions IR、AIMsolution DB/CSを使用することにより、赤外顕微鏡システムとして、ユーザー管理、セキュリティ管理、オーディットトレイルログの閲覧、ファイルの版数管理、レポートセットを使用した承認作業など、LabSolutionsの機能を使用した強固な規制対応システムが実現可能となります。

# 微分スペクトルの活用

分析計測事業部 Solutions COE

岩崎 祥子

微分スペクトルは、正確なピーク位置の決定、近接している複数のピークの分離、また、定量計算などに使われます。FTIR TALK LETTER Vol. 10 では、FTIR でのデータ処理のアルゴリズムについてご紹介しました。今回は微分スペクトルについてご紹介します。

## 1. 微分スペクトルの概要

微分スペクトルのメリットは、以下のようなものが挙げられます。

- ①幅広いピークの極大波数の確認ができる
- ②2つ以上のピークがわずかな波数差で重なりあっている場合でも分離ができる
- ③ショルダーピークの確認ができる
- ④ベースラインの縦軸方向での変動を補正できる

特に、ピークが単一成分に起因したものでない場合には、スペクトルに微分処理を行うことで、1つに見えるピークに隠れている複数成分のピークやショルダーピークを分離し、分離した各々のピーク位置を決定することが可能となります。また、微分スペクトルは定量分析への応用も可能です。これは、式 (1) で与えられるランバート-ベール (Lambert-Beer) の法則により説明できます。

式 (1) と図1の Lambert-Beer の法則に表す通り、吸光度 (Absorbance :  $A$ ) は、物質の濃度  $c$  と光路長  $L$  に比例します。そのため、光路長が一定であれば、検量線を使って吸光度から物質の濃度  $c$  を計算することができます。

次に、式 (1) を微分計算してみます。一次微分は式 (2)、そして、 $n$  次微分は式 (3) で表されます。微分を行っても、濃度  $c$  と光路長  $L$  に対する比例関係が変わらないことがわかります。このため、微分処理によって複数のピークを分離し、分離した各成分のピーク高さや面積を用いて定量することも可能となります。

$$\text{吸光度 (Absorbance : } A) = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad \cdots \text{式 (1)}$$

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \cdot c \cdot L \quad \cdots \text{式 (2)}$$

$$\frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \varepsilon}{d\lambda^n} \cdot c \cdot L \quad \cdots \text{式 (3)}$$

$\varepsilon$  : モル吸光係数、 $c$  : 濃度 (mol/l)、  
 $L$  : 光路長 (cm)、 $\lambda$  : 波長

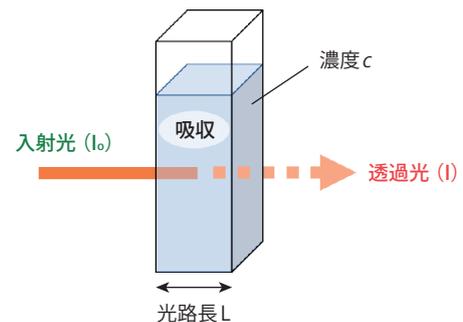


図1 Lambert-Beerの法則の模式図

微分スペクトルを計算する際には、サビツキー-ゴーレー (Savitzky-Golay) 法が広く使われています<sup>[1,2,3]</sup>。本来はスペクトルの平滑化 (スムージング) のために開発された手法です。当社の FTIR 制御ソフトウェア LabSolutions IR の微分、スムージング処理にも採用しています。

Savitzky-Golay 法は、等間隔でサンプリングされたデータポイント近傍のある範囲は多項式曲線で表せると仮定し、最小二乗法を用いてスペクトルと多項式曲線を適合させることによって重み係数を求める方法です<sup>[4]</sup>。Savitzky と Golay により、各多項式の次数とスムージング点数や微分点数に対応した重み係数表が報告されているため、毎回複雑な計算をする必要はありません。

図2は、スムージングの手順を模式的に表したものです。ここでは7点のデータ範囲を選びました。白い丸印は計算によって求められたスムージング後のデータ点 (i) です。

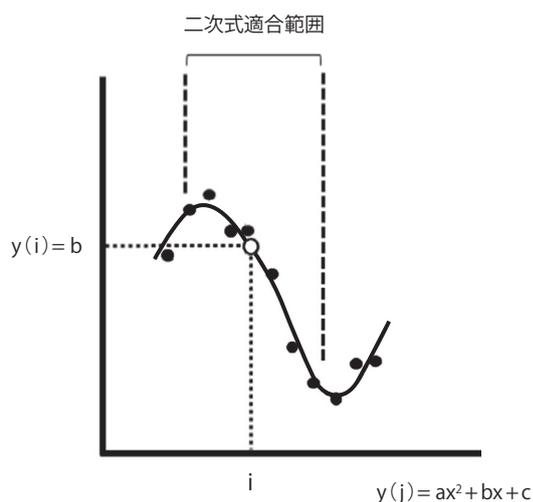


図2 二次・三次多項式適合による7点スムージングの模式図<sup>[3]</sup>

ここで、点*i*を中心とした各点*j*において、式(4)で表されると仮定します。

$$y(j) = a(j-i)^2 + b(j-i) + c \quad \dots \text{式(4)}$$

*i*: 中心点、*j*: 各点

この式を微分すると、式(5)で表されます。

$$y'(j) = 2a(j-i) + b \quad \dots \text{式(5)}$$

中心点*i*においては $y'(i) = b$ となり、この係数*b*を求めることにより、中心点*i*における微分値 $y'(i)$ を求めることができます。

最後に、注意点として、微分点数を大きくするほど、ノイズは減少しますが、同時にピーク強度が小さくなり、ピークの幅が広がります<sup>[4]</sup>。そのため、元の赤外スペクトルと比較しながら、目的に応じて設定する必要があります。また、高次になるほどフィットはよくなりますが滑らかさは低くなるため、一般的には、二次(三次)が用いられています<sup>[3]</sup>。このように、適切なパラメータを設定する必要があります。

## 2. 微分スペクトルの特徴

一次微分から四次微分スペクトルの特徴を説明します。植物油の赤外スペクトルを図3に、図3の赤外スペクトルに対して一次から四次の微分処理を行ったスペクトルを図4(a)から(d)に示します。微分点数は25に設定しました。

まず、単一の極大波数の確認を行う際には、一次微分スペクトルを使います。一次微分スペクトルの正から負、負から正に変化する部分の「0」を示す点の波数が、ピーク位置、またはベース位置を示します。図4(a)の一次微分スペクトルより、ベースラインとの交差点 $1,745 \text{ cm}^{-1}$ 付近に極大波数が存在していることがわかります。

近接したピークの分離、ショルダーピークの分離のためには、一次、二次、さらに、高次の三次、四次微分スペクトルが使われます。図4(a)(c)より、一次、三次微分スペクトルにおいて、元のスペクトルのピーク位置は「0」の値を示します。一方、図4(b)(d)の二次、四次微分スペクトルにおいて、元のスペクトルが吸光度のため、二次微分スペクトルのピークは谷となり、四次微分スペクトルのピークは山となります。透過率の場合は二次微分スペクトルで山となり、四次微分スペクトルで谷となります。

また、高次になればなるほど、微分スペクトルの半値幅は狭くなります。したがって、より高次の微分スペクトルを計算することにより、近接したピークやショルダーピークを分離できます。ピークの分離状態を観察しながら、適当な次数の微分スペクトルを計算してください。なお、LabSolutions IRで使用できるのは一次から四次までの微分ですが、これらを繰り返し使用すれば、さらに高次の微分スペクトルを計算できます。

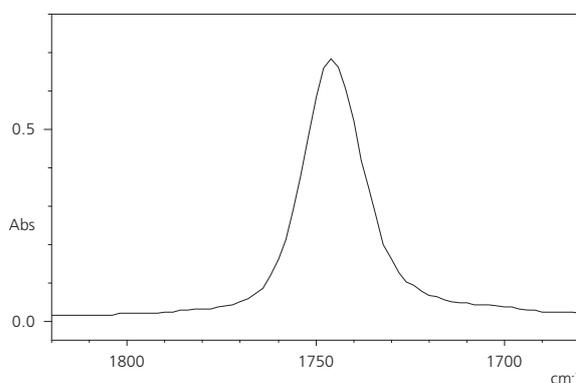


図3 植物油の赤外スペクトル

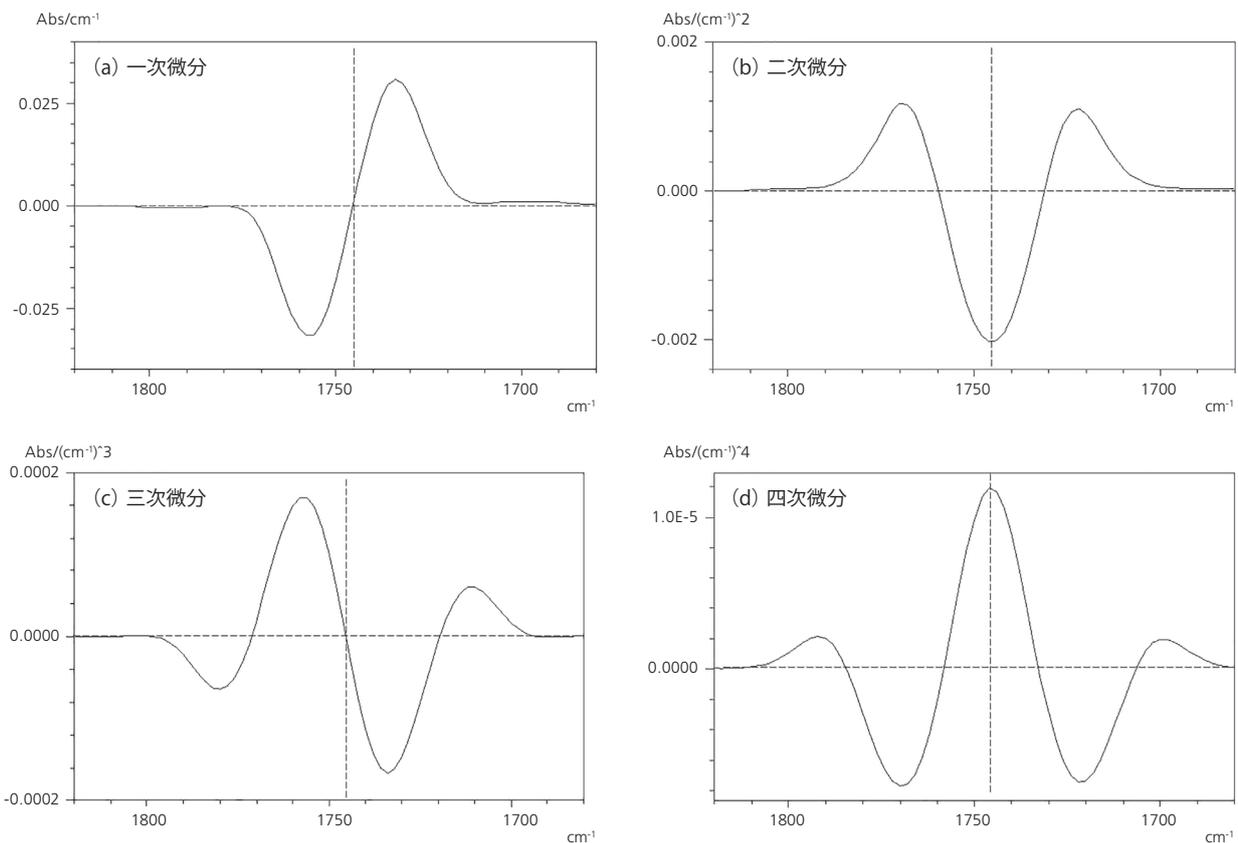


図4 植物油の微分スペクトル  
(a) 一次微分 (b) 二次微分 (c) 三次微分 (d) 四次微分

### 3. 微分スペクトルの応用

微分スペクトルの具体的なアプリケーション事例を3つご紹介します。

#### 3-1. 紫外線劣化プラスチック解析

試料として、紫外線で劣化させたポリエチレンテレフタレート (PET) を用意しました。0～12時間紫外線を照射したPETの赤外スペクトルを図5に示します。照射時間が長くなるにつれて、1,700 cm<sup>-1</sup>付近のピーク位置は低波数側にシフトしていることがわかりますが、ベースラインが変動しているため、ピーク強度の増減の比較が困難です。このとき、図6に示す通り、一次微分や二次微分処理を行うことにより、ベースラインが揃い、ピーク強度の増減を比較しやすくなります。一次微分、そして、二次微分と高い次数になるほど、ベースラインが揃います。また、幅広いピークの極大波数を確認できました。このように、微分スペクトルを求めると、ピークの微小な変化を明瞭に示すことができます。

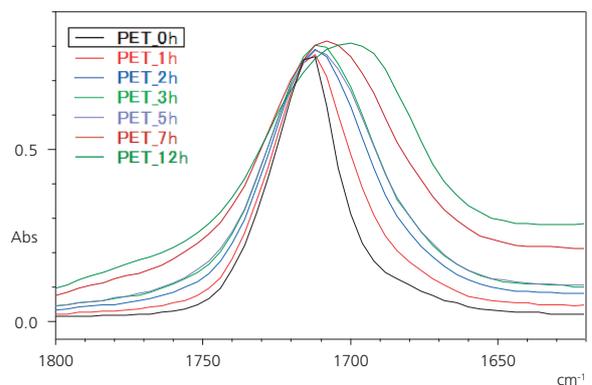


図5 PETの赤外スペクトル

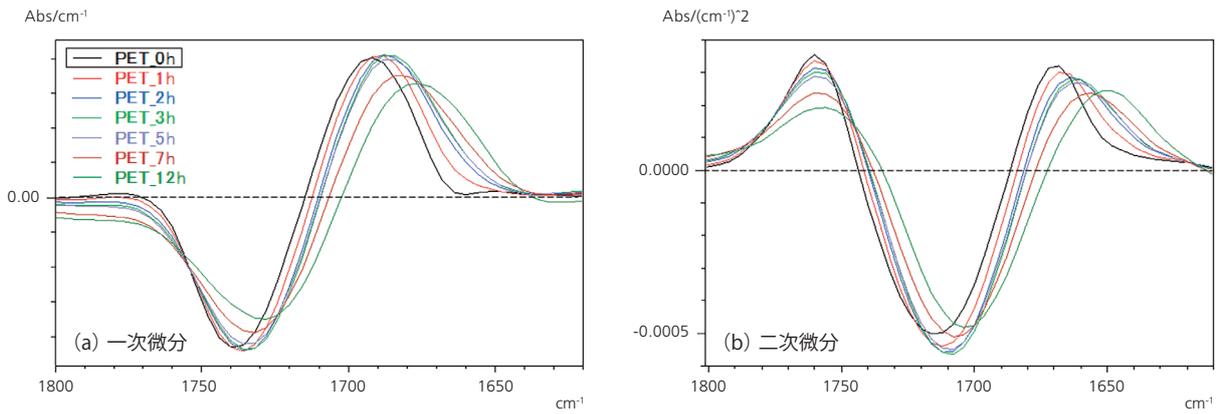


図6 PETの微分スペクトル  
(a) 一次微分 (b) 二次微分

### 3-2. タンパク質の二次構造解析

タンパク質の二次構造 ( $\alpha$ -ヘリックス、 $\beta$ -シート、 $\beta$ -ターン、ランダムコイル) の解析を行う際にも微分処理は有効です。タンパク質のように分子量が大きく、複雑な分子構造をもつ物質の赤外スペクトルは、いくつかの振動が重なってピークが分離されていない幅広いピークが観測されます。このような場合に、微分処理を行い、ピークの正しい位置を求めることが有効です<sup>[5]</sup>。

試料として、鶏卵の卵白を用意しました。温度を40℃から100℃まで10℃ずつ上昇させ、各温度において卵白に十分に熱が伝わるよう、昇温後に卵白を滴下し測定を行いました。図7に卵白の赤外スペクトル(アミドIバンド)、図8に卵白の二次微分スペクトルを示します。元の赤外スペクトルでも差が見られますが、微分処理を行うことにより、より明瞭にピークを分離できることがわかります。アミドIバンドの波形分離を行う場合、あらかじめフィッティングさせるピークの位置、本数などの設定が必要です。これらの

決定については、二次あるいは四次微分スペクトルを参考にします<sup>[5]</sup>。

これらのアプリケーションは当社 Application News No. A592で詳しくご紹介しておりますので、ご参照ください。

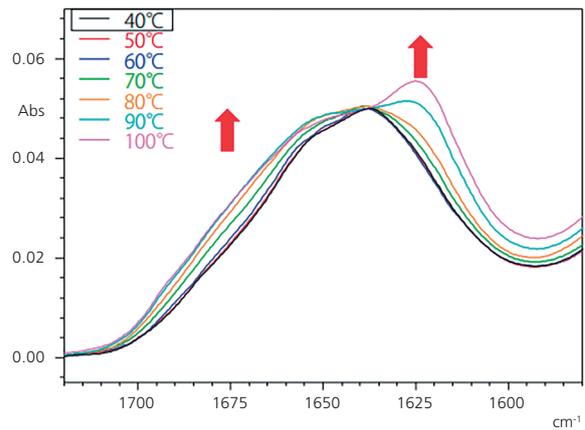


図7 卵白の赤外スペクトル(アミドIバンド)

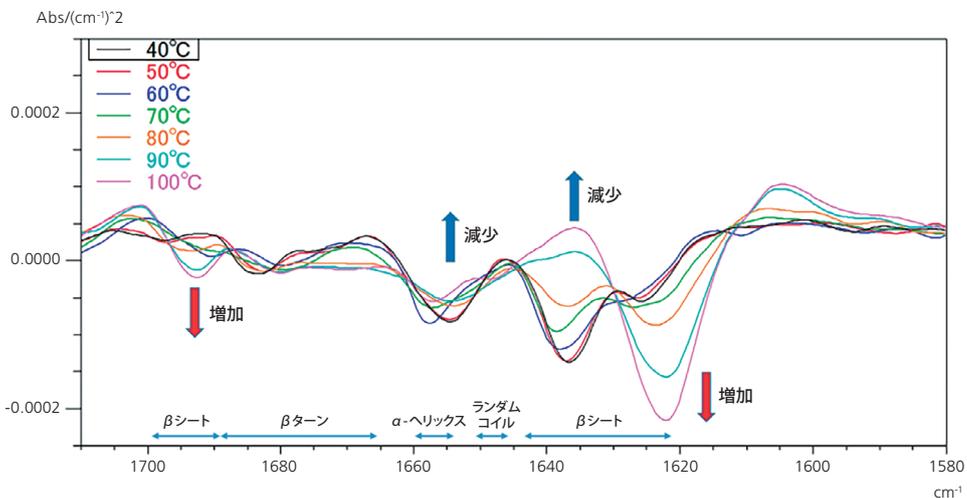


図8 卵白の二次微分スペクトル(アミドIバンド)

### 3-3. シリコンウェハー上SiO<sub>2</sub>膜の物性評価

ベースラインが変動しているスペクトルを使って定量計算をするのは困難です。このような場合は、二次微分スペクトルを計算し、そのピークの高さにより定量測定をするとう良好な結果が得られる場合があります。

ここでは、シリコンウエハー上のSiO<sub>2</sub>膜の物性評価として、リン (P)、ホウ素 (B)、ケイ素 (Si)、膜厚の定量計算を行いました。赤外スペクトルを図9に示します。これらのス

ペクトルを使用してPLS定量を行いました。代表として、リン (P) の真値と予測値を図10に示します。元のスペクトルの相関係数 $r^2$ は0.9769、二次微分スペクトルの相関係数 $r^2$ は0.9908となり、二次微分処理を行うことで、より良好な結果になることがわかります。このように、定量測定、フォトメトリック測定、そして、PLSなどのケモメトリックス分析の際には、前処理としてスペクトルの微分処理を行うと有効な場合があります。

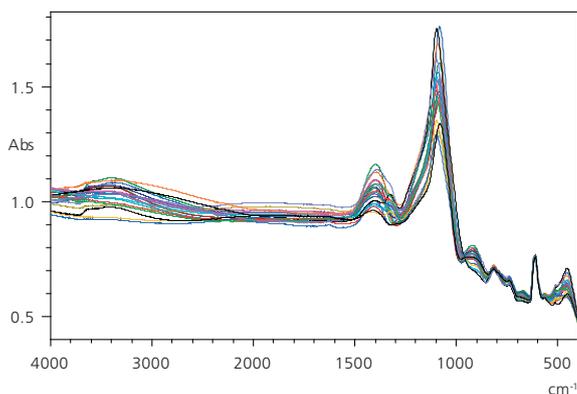


図9 シリコンウエハー上のSiO<sub>2</sub>膜の赤外スペクトル

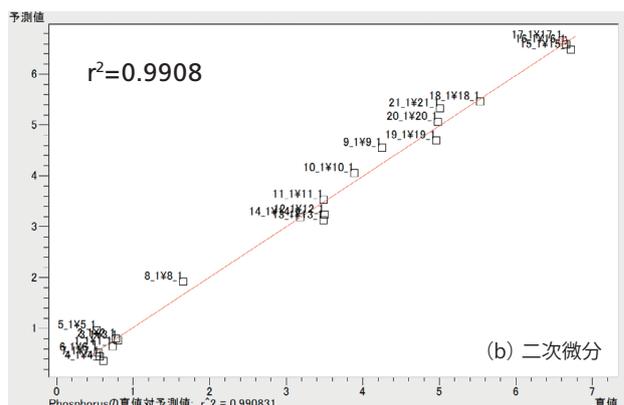
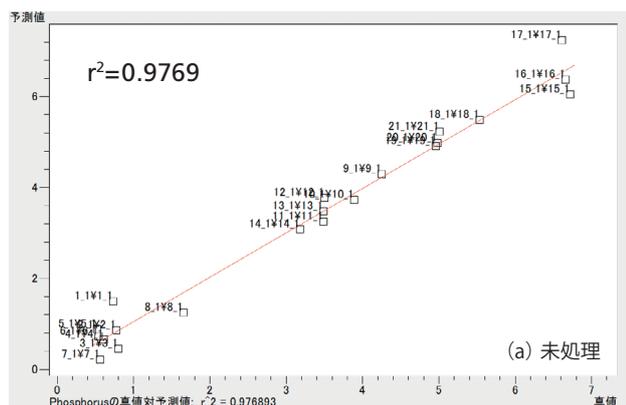


図10 リン (P) の真値と予測値  
(a) 未処理 (b) 二次微分

## 4. まとめ

今回は、微分スペクトルの概要や特長、そして、応用事例をご紹介しました。紫外線劣化プラスチックやタンパク質二次構造の解析事例、また、シリコンウエハー上のSiO<sub>2</sub>膜のPLS定量の分析事例を取り上げました。ピークの微小な変化を明瞭にする場合や、ピーク位置を正確に把握する場合、さらに、PLSなどの定量分析においてベースラインの変動の除去を行う場合は、スペクトルの微分処理をお試しください。

なお、微分を行うとノイズが増大するため、元となる赤外スペクトルは良質であることが求められます。そのため、より高感度なFTIRを選択することをおすすめします。

## 参考文献

- [1] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Anal. Chem. 1964, 36(8), 1627-1639.
- [2] 南茂夫, 「科学計測のための波形データ処理」, CQ出版 (1986)
- [3] 高橋 和裕, Journal of Surface Analysis. 2000, 7(1), 68-77.
- [4] 田隅三生「赤外分光測定法 基礎と最新手法」, 株式会社エス・ティ・ジャパン (2012)
- [5] 平松 弘嗣「赤外吸収スペクトルを用いた二次構造解析法」, 蛋白質科学会アーカイブ (2009)

## Q&A

# 潤滑油（オイル）の劣化確認のために 適した測定方法を教えてください

潤滑油（オイル）は使用すると酸化や添加剤の消耗、スラッジの蓄積などにより劣化していきます。潤滑油の劣化は、使用している機器の寿命低下や動作不良の原因となるため、適切な時期にオイル交換を行う必要があります。

FTIRを用いた潤滑油の劣化評価方法はASTM E2412に記述されています。この規格では透過法を用いて赤外スペクトル測定を行い、その吸収の変化から劣化の評価を行います。使用済み潤滑油と新品の潤滑油を透過法で測定しました。測定には、図1に示すSpecac社製の水平型液体透過測定装置 Pearl を用いました。Pearlは、液体試料を水平に保持でき、気泡が入りにくく、一般に使用される液体セルよりもク

リーニングが容易で使い勝手の良い付属品です。測定結果を図2に示します。使用済みの潤滑油では3,500 ~ 3,150  $\text{cm}^{-1}$ 、1,750 ~ 1,700  $\text{cm}^{-1}$ 、1,650 ~ 1,600  $\text{cm}^{-1}$ の領域に吸収の増加が見られます。これらの吸収変化はそれぞれ水分による汚染、潤滑油の酸化・ニトロ化によるものです。これらの成分以外にも潤滑油の硫化、ガソリンやディーゼル油の汚染、すすの混入、酸化防止剤や摩耗防止剤の消耗などがFTIRで測定可能です。

潤滑油の分析の詳細はアプリケーションニュースNo.A603をご参照ください。



図1 水平型液体透過測定装置 Pearl

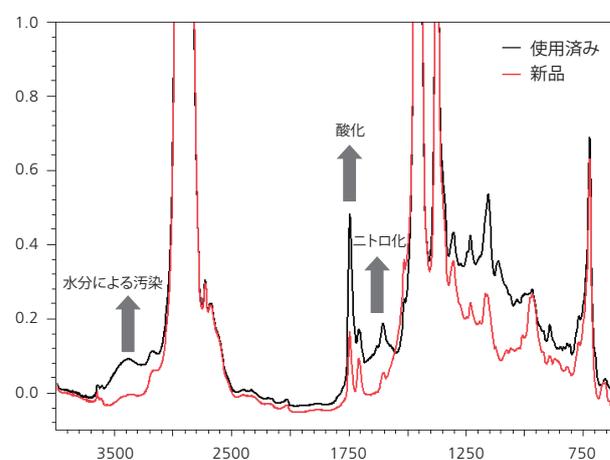


図2 潤滑油の赤外スペクトル

# 島津オンリーワンの統合解析で、 異物同定・不良解析のお悩みを解決します

EDX-FTIR 統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis



**NEW** EDX-7200

**NEW** IRXross

EDX/FTIRは混入異物解析だけではなく、不良解析やサイレントチェンジ対策など活用の広がりにより、測定ニーズが増加しています。増加するニーズに対して、最新のEDX/FTIRは測定感度や操作性の向上により測定時間短縮や効率化を実現し、さらに島津オンリーワンの「EDX-FTIR統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis」により、無機/有機の統合解析も可能となりました。この機会に、ぜひ更新をご検討ください。

EDXIR-Analysis についてはこちら

<https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/sas/index.htm>



## 高速応答、高安定性を実現 身近になったオートドアで より快適なひょう量作業が可能に

分析天びん

Advanced Performance UniBloc Balances

# AP W-AD Series



APシリーズについてはこちら

[https://www.an.shimadzu.co.jp/balance/products/p01/ap\\_d.htm](https://www.an.shimadzu.co.jp/balance/products/p01/ap_d.htm)



本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

**FTIR**  
TALK LETTER

Vol. 39  
August 2022

発行日 ● 2022年8月30日  
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 Solutions COE  
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局  
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
E-mail: [analytic@group.shimadzu.co.jp](mailto:analytic@group.shimadzu.co.jp)