

有機構造解析

解説

豆 塚 廣 章*

Structural Analysis of Organic Materials

Hiroaki MAMETSUKA

1. はじめに

鉄鋼業における有機化合物との関わりは石炭、コークス、潤滑油、塗膜などが主なものであった。しかしながら、新規事業が企画され、これまでとは異なる分野の研究が行われるようになり、対象となる有機化合物は石炭化学関連の化学品や高分子材料、さらに最近ではバイオ分野の天然物や生体高分子まで拡大している。このような環境の変化に伴い鉄鋼メーカーにおける有機分析も従来とはかなり異なった内容になっている。

一方、鉄鋼業における有機分析は石炭、コークスが中心であったことから、元素分析、工業分析を中心に発展してきた。しかしながら、現在の有機分析は材料の物性評価と結びつく化学構造解析が中心となっている。

このような背景を考慮して本稿では有機構造解析の中心となっている核磁気共鳴分析 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR)、質量分析 (Mass Spectrometry, MS)、赤外分光分析 (Infrared Spectrometry, IR)、ラマン分光分析 (Raman Spectrometry) について、ここ数年の応用例を中心にとりあげることにする。なお、これら4種の分析手法についても非常に多くの報告がなされており、それらを網羅することは不可能である。本稿では石炭、ピッチ、高分子、生体高分子についてのごく一部の例をとり上げたのみである。

2. 核磁気共鳴分析 (NMR)

NMR は、その現象の発見以来有機化学の構造解析分野で広く使われ重要な役割を果たしている。特に超伝導磁石を使った高磁場型 NMR の出現で高性能化が図られ、さらに新しいパルスシーケンスの出現や計算機の高速化に伴う二次元、三次元 NMR の登場で、その重要性はますます高くなっている。また、最近では、固体高分解能 NMR もマジック角回転法 (Magic Angle Spinning, MAS) と交差分極法 (Cross Polarization, CP) の併用

により、日常的に測定できる装置が市販され、固体状態での材料研究へも NMR が応用され、触媒、高分子、石炭、セラミックなどの例もみられるようになった。

この章では、石炭、ピッチ、高分子への応用例を中心に解説する。その他の材料への応用例の詳細については文献を参照していただきたい¹⁾。

2.1 石炭、炭素材料の NMR

まず、水素の固体 NMR (CRAMPS, Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy) の石炭への応用例から述べる。水素核は双極子-双極子相互作用のために固体状態では 100 kHz にも及ぶ幅広いピークを与え、溶液状態のような高分解能のスペクトルは得ることができなかった。しかし、MAS 法と多重パルス法の組合せにより高分解能スペクトルが得られるようになり、構造解析に用いられるようになった^{2)~5)}。

例えば、JURKIEWICZ は、瀝青炭と、そのピリジン抽出物の構造解析に CRAMPSNMR を用いている⁶⁾⁷⁾。彼らは Fig. 1 に示すように分解能を向上させるためにピリジン飽和させた試料の測定を行い、脂肪族に二つの、芳香族に三つのピークが存在することを確認している。また、Dipolar-dephasing 法におけるピーク強度の変化から 2~3 個の成分(相)が存在することを示している。HOFFMANN らは褐炭の CRAMPS スペクトルのピーク分離を行い芳香族性指数 (*fa*) を求めている⁸⁾。NETZEL らはタールサンドの抽出物及び熱分解後の残渣について CRAMPS スペクトルから構造推定を行っている⁹⁾。

¹³C-CPMAS 法も CRAMPS 法以上に使われている。NEWMAN らは 27 種のニュージーランド炭について、CPMASNMR を解析し、芳香族炭素、フェノール性水酸基の置換した炭素の割合を求め、石炭の産出された深さが深いほど芳香族性指数が高く、フェノール性水酸基の置換した炭素の割合が少ないことを示している¹⁰⁾。さらに、AXELSON らは、Dipolar-dephasing CPMAS 法で得られたカナダ炭の¹³CNMR スペクトルにおける炭

平成3年3月22日受付 (Received Mar. 22, 1991) (依頼解説)

* NKK中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho, kawasaki-ku Kawasaki 210)

Key words : NMR ; mass ; FT-IR ; Raman ; polymer ; peptide ; coal ; pitch ; organic analysis.

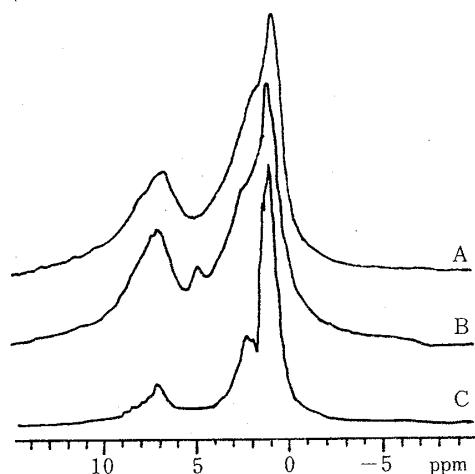


Fig. 1. ^1H CRAMPS spectra of; A: $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ -saturated coal; B: $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ -saturated residue; C: $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ -saturated extract⁷⁾. Reprinted with permission of the publishers, Butterworth-Heinemann Ltd. ©.

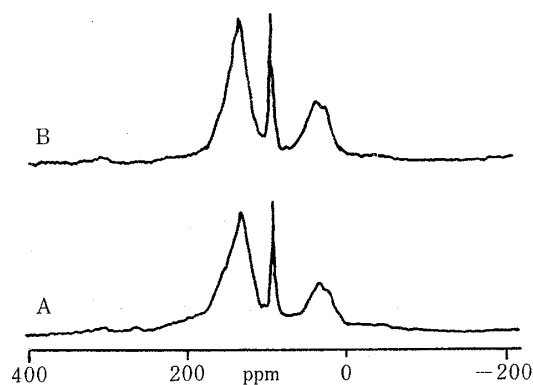


Fig. 2. ^{13}C MAS spectra of powhatan No.5 coal obtained; A: SPMAS; B: CPMAS¹²⁾. Reprinted with permission of the publishers, Butterworth-Heinemann Ltd. ©.

素の官能基別の分布を求め、種々の構造パラメーターを決定している¹¹⁾。MACIELらはCPMAS法とSPMAS (Single Pulse MAS) 法の比較をしている¹²⁾。彼らは容量の大きな試料管を用い、パルス繰返し時間を十分にとることにより非常にS/Nの良いスペクトルを得ている (Fig. 2)。特に定量性の点ではCPMAS法より優れ、緩和時間に関する結果を定量的に議論する場合には有効であることを示している。WINDらはDynamic Nuclear Polarization (DNP) 法を石炭の ^1H および ^{13}C NMRに適用している¹³⁾。DNP法は不対電子を持つ試料のNMRピークにおいてみられる現象で電子スピン系から核スピン系への分極移動によって起きる。 ^1H DNP実験によるピーク強度の増大は石炭化度の高い石炭ほど大きく、石炭化度の比較に有効である。また、短時間で結果

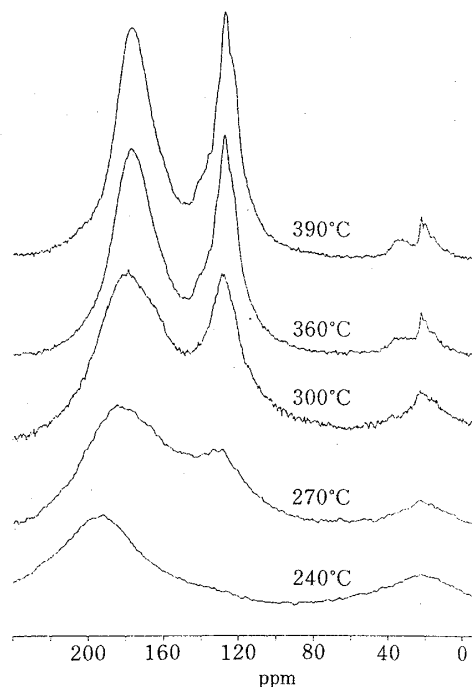


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of mesophase pitch at various temperatures¹⁹⁾.

が得られることから磁気共鳴を利用したオンライン分析に応用することも可能と考えられる。

石炭のように異方性の大きな芳香環を持つ物質のCPMASNMRスペクトルはスピニングサイドバンドが大きく現れ解析が困難になる場合がある。AXELSONはToss法 (Total Suppression of Spinning Sidebands) を用いてサイドバンドを消去し、39種の試料の ^{13}C スペクトルからfaを定量的に求めている¹⁴⁾。

また、真田、横野らはピッチの高温NMRをin-situで測定し、 ^1H NMRのスペクトル変化を化学構造の変化と結び付けて論じている^{15)~17)}。さらに高温NMRでは加温状態を直接観測することにより、ピッチのカルボニル化反応や炭素化反応、炭素化初期のメソフェーズ状態の構造変化を推定できる¹⁸⁾。例えば、西澤らは炭素質液晶の ^{13}C NMRスペクトルを測定して、磁場に配向した分子の芳香族炭素と、配向せずに自由に動いている芳香族炭素の化学シフトが異なることを見いだしている (Fig. 3 参照)¹⁹⁾。

最近では、固体の ^1H - ^{13}C シフト相関二次元NMRの測定例もみられる²⁰⁾。

2.2 合成高分子のNMR

合成高分子についても数多くの報告がある²¹⁾²²⁾。例えば、HEATLEYは溶液あるいは固体NMRによって解析された高分子の例について高分子の名称と研究内容を約400報の文献についてまとめている²¹⁾。また、SPIESSらは二次元固体NMRによる固体高分子の配向と運動性についての報告をしている²³⁾²⁴⁾。彼らは重水素の二次元

NMR スペクトルを重水素化ポリプロピレンの主鎖の非同位体回転運動に適用し、運動の機構が主鎖のコンホメーションとパッキングの相違を反映すること示している。MATHIAS らは、高分子量ポリエチレンの ^{13}C CPMASNMR スペクトルからポリエチレンの結晶状態を論じ単斜晶と斜方晶を区別できること、合成条件に結晶状態が大きく依存していることを示している²⁵⁾。また、測定温度を変化させた CPMASNMR では、単斜晶から斜方晶への変化を直接的に見ている。HENRICH は二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに二次元 NMR を使い、フィルムを磁場に対して垂直あるいは平行においた場合に CP 固体 NMR を測定して配向性を論じている²⁶⁾。この場合に配向性が小さい部分の ^1H の緩和時間は短く、逆に配向性の高い部分は運動性が低く緩和時間が長いことを示している。MIRAU らは、スチレン-メチルメタクリレート共重合体の溶液二次元 NOE 相関 (Nuclear Overhauser Effect) スペクトルを測定し、主鎖のメチレン水素間の双極子-双極子相互作用を解析し、溶液中の平均的コンホメーションを求めている²⁷⁾。さらに彼らはポリスチレンとポリビニルメチルエーテルの混合物について二次元 NOE 相関 NMR スペクトルを使って分子間相互作用への高分子の濃度と分子量の影響を調べ、鎖-鎖間の NOE が濃度に依存することを示している²⁸⁾。ポリスチレンのフェニル水素とポリビニルメチルエーテルのメトキシ水素に NOE が観測され、分子量が減少すると NOE は減少し、ポリスチレン分子量 4000 以下では観測されなかった。そして分子間の磁化移動は高分子のタクシシティには依存せず分子鎖のからみの程度に依存していることを示している。最近では NOE およびカップリング定数がコンホメーションに関する情報を含んでいることを利用して三次元 NMR (3DNOE/J 分解 NMR) を使い高分子のコンホメーション解析を行った例もみられる²⁹⁾。その他にも ^{15}N や ^{29}Si , ^2H 核の NMR を利用した構造解析や高分子のダイナミクスに関する報告もみられる^{30)~32)}。FANG は 2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンについて、その平均分子量を骨格の炭素と末端炭素の NMR ピーク強度から求める手法を提案している³³⁾。ブレンドした高分子の相互の相溶性を CPMASNMR から評価した例もある³⁴⁾。

2.3 生体高分子の NMR

最近 NMR を使った研究が活発に行われている分野に生化学分野がある。特に、蛋白質、ペプチドの溶液中の構造研究に頻繁に使用され、総説も数多く報告されている^{35)~37)}。現在分子量 1 万程度の低分子蛋白質であれば NMR により溶液中の平均的な構造が求まる。この手法ではまず二次元 ^1H - ^1H 相関スペクトル (Correlation Spectroscopy, COSY) あるいは二次元 HOHAHA (Homonuclear Hartman Hahn) スペクトルから NMR

Angiotensin-1

Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu

Asp:Aspartic acid
Arg:Arginine
Val:Valine
Tyr:Tyrosine
Ile:Isoleucine
His:Histidine
Pro:Proline
Phe:Phenylalanine
Leu:Leucine

Fig. 4. Sequence of angiotensin 1.

ピークのペプチド各残基への帰属を明らかにする。一例として、アミノ酸残基数が 10 個のアンジオテンシン 1 (Fig. 4 参照) について我々が測定した COSY および HOHAHA スペクトルを Fig. 5, 6 に示す。次に NOE 相関二次元スペクトル (Nuclear Overhauser Enhancement Exchange Spectroscopy, NOESY) を測定する。なお、NOESY スペクトルにもとづく立体構造の決定の基本になるものは NOE が ^1H - ^1H 核間の空間的な距離の 6 乗に反比例することを利用したものである。NOE の情報を含んだ二次元 NMR スペクトルから水素核間の距離を推定しディスタンスジオメトリーというアルゴリズムの手法を用いて構造を組み立てていくものである。現在まで既に数十にのぼるペプチド、ホルモンなどの立体構造が報告されている。しかし分子量 1 万以上のペプチドなどについては二次元 NMR を使ってもピークの重なりが多く帰属が困難で立体構造の決定は難しい。そこでこれらの点を克服するために、もう一次元増やしてピークの分離を良くしようとする三次元 NMR が最近報告された^{38)~40)}。また、試料そのものを NMR に適したように変える方法も用いられている。例えば、同位体 (^{13}C , ^{15}N などの NMR に陽性の核) ラベルした試料を使う方法では、ラベルされた位置のピークは他のピークより強調されてスペクトルに現れるので、あらかじめラベルした位置がわかっているならばピークの帰属が容易になるわけである⁴¹⁾。

3. 質量分析 (MS)

質量分析は、ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC-MS) が汎用的に使用されるようになってから、多成分混合試料の分析に非常に有効であることがわかり急速に普及した。特に石炭化学関連では、ピッチ中の溶剤可溶成分、石炭液化油成分、タール蒸留成分などの分析に広く用いられている。さらに、高速原子衝撃法 (Fast Atom Bombardment, FAB), レーザー脱離 (Laser Desorption, LD), ^{252}Cf プラズマ脱離 (Plasma Desorption, PD), サーマスプレイ (Thermospray, TSP), 多光子イオン化

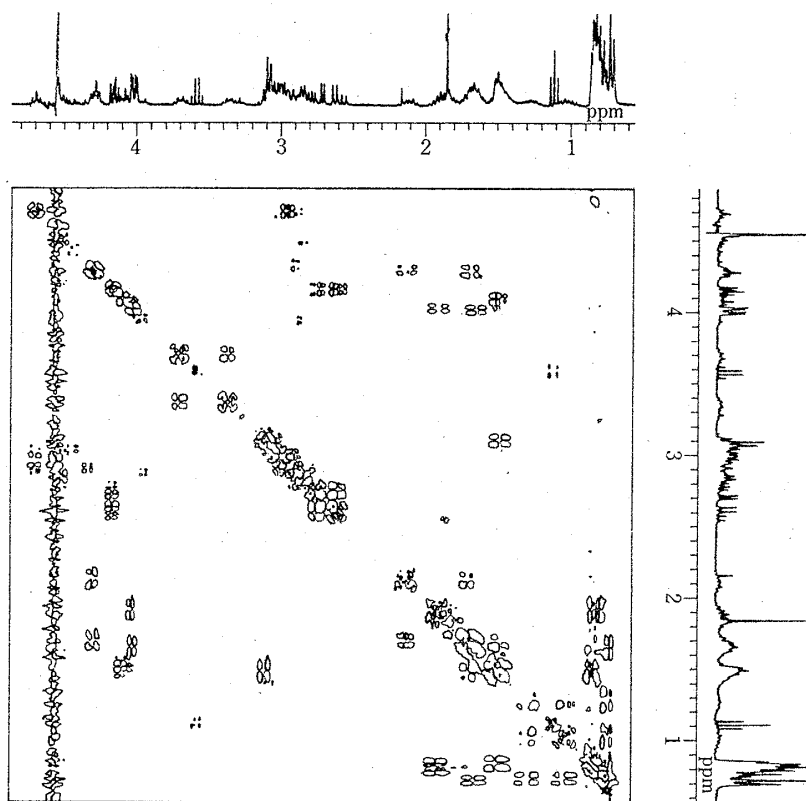


Fig. 5. COSY spectrum of angiotensin 1.

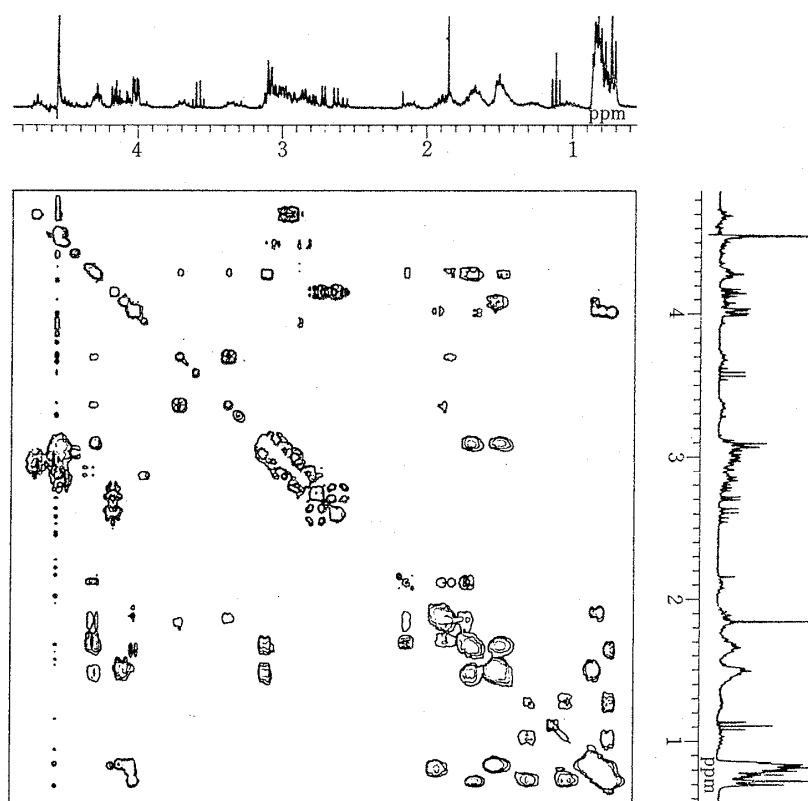


Fig. 6. HOHAHA spectrum of angiotensin 1.

(Multiphoton Ionization, MPI) などのさまざまなイオン化法や、高磁場型 MS、飛行時間型 MS (TOFMS) イオンサイクロトロン共鳴を利用した質量分析計 (ICR-MS), タンデム MS などの出現で測定質量数は飛躍的に大きくなった, そのために高分子や生体高分子への応用例が増加している. なお, ここではこれらのイオン化法や装置の詳細については触れないので解説書や総説などを参照していただきたい⁴²⁾.

3.1 石炭, ピッチ, 液化油等の質量分析

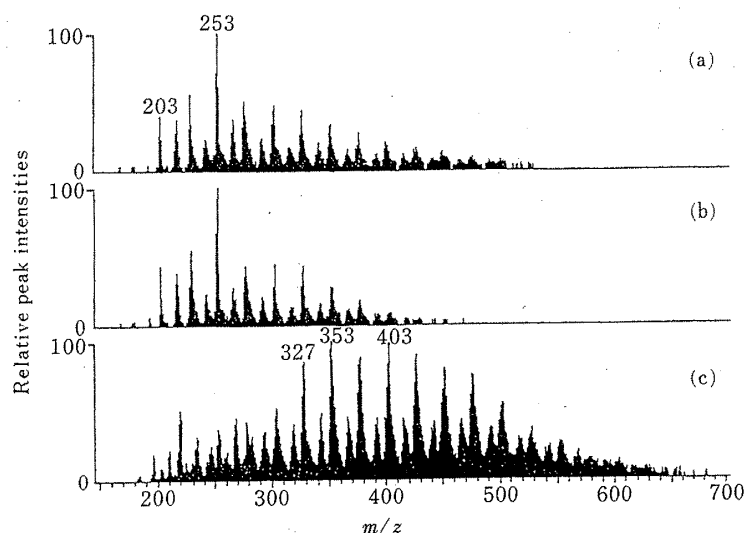
石炭, ピッチ, 液化油については, 揮発性成分は GC-MS, 難揮発性成分は FD-MS で分析する方法が主であった. しかしながら最近では, さらに種々のイオン化を利用した測定や, MS-MS を利用した詳細な検討もなされている. 例えば, 藤岡らは液体イオン化 (LI 法) を利用したタールピッチの溶剤可溶分の測定例を報告している⁴³⁾⁴⁴⁾. その結果によれば m/z 326 程度までは EI 法の結果と一致し, m/z 228 以上の低難揮発性成分では FD 法と似た結果を示している. このことから, LI 法は EI 法と FD 法の両者の情報を合わせもつ方法であると言える. LI 法による測定結果を Fig. 7 に示した. また, LI 法では電子親和力の大きい化合物の方が相対強度が高くなる傾向にある. それゆえ, 含窒素, 含酸素などの極性化合物のピーク強度が FD 法に比較して相対的に強く現れ, LI 法は極性化合物の分析に有効であることを示している. GREENWOOD らはレーザーイオン化 (Nd-YAG レーザー, 1064 nm) FT-ICR をグラファイト, 石炭に適用してグラファイトでは $C^{+}_{11} \sim C^{+}_{28}$ が, 石炭では $C^{+}_{60} \sim C^{+}_{250}$ が観測されることを報告している⁴⁵⁾. MS-MS の適用例では DECANIO らの RATAWI オイル蒸留残渣の解析⁴⁶⁾, 丹羽らの石炭抽出物中の直鎖脂肪酸の解析⁴⁷⁾, FENG らの水添重油の重留分の解析例がある⁴⁸⁾. MOEDER らは液化油中の水酸基を持つ化合物をトリフルオロ誘導体化後 MS-MS で解析している⁴⁹⁾.

3.2 合成高分子の質量分析

測定質量数の増加及びレーザーイオン化の登場で高分子への MS の適用も数多く見られるようになった. 例えば, BRENNAN はレーザーマイクロプローブ FT-ICR-MS の高分子への適用例を報告している⁵⁰⁾. 測定された高分子はポリイミド, ポリエチレン, ポリエチレングリコール, ポリスチレン, ポリ塩化ビニル, ポリメチルメタアクリレート, ポリアクリロニトリルなどである. 彼らはレーザーアブレーション後のイオンについて分析を行い, MS スペクトルはモノマー単位ごとのスペクトルを与えることを示している. HANSEN はレーザーアブレーション MPI-TOF-MS で, ポリメチルスチレン, ポリカーボネート, ポリエチレンテレフタレート, ポリイミド等の測定例を報告している⁵¹⁾. HANSEN はポリカーボネート, ポリエチレンテレフタレート, ポリイミドではカーボンクラスターが生成する場合と, 芳香族フラグメンテーションが起きる場合があることを示している. さらに高質量域の測定では, ポリプロピレングリコール (m/z , 5922, 分解能 60000) の例や⁵²⁾, ベンゼン煤の試料 (m/z 7200, C 600) の例がある⁵³⁾.

3.3 生体高分子の質量分析

生化学の分野でも現在質量分析が頻繁に使われており, 非常に多くの報告がなされている. その中で蛋白質, ペプチドの例を少し挙げる. KAISER らは四重極イオントラップ MS (QITMS) でフェムトモルのペプチド (m/z 4000) の MS-MS スペクトルが十分な感度で得られることを示している⁵⁴⁾. LIM らは QITMS において低分子量のペプチドに対する感度を調べ, 50 pg-100 ng の範囲で直線性を持つことを示している⁵⁵⁾. TOF-MS では COTTER の生化学への応用の総説がある⁵⁶⁾. KARAS は分子量 67000 のアルブミンについて LDTOFMS で分子イオンを確認しており⁵⁷⁾, 田中らは 34000 の蛋白の例を報告している⁵⁸⁾. さらに高質量域では FENN らがア



(a) Toluene solubles (b) Hexane solubles
(c) Hexane insoluble/toluene solubles

Fig. 7. LI mass spectra of coal tar pitch separated by solvent extraction⁴⁴⁾.

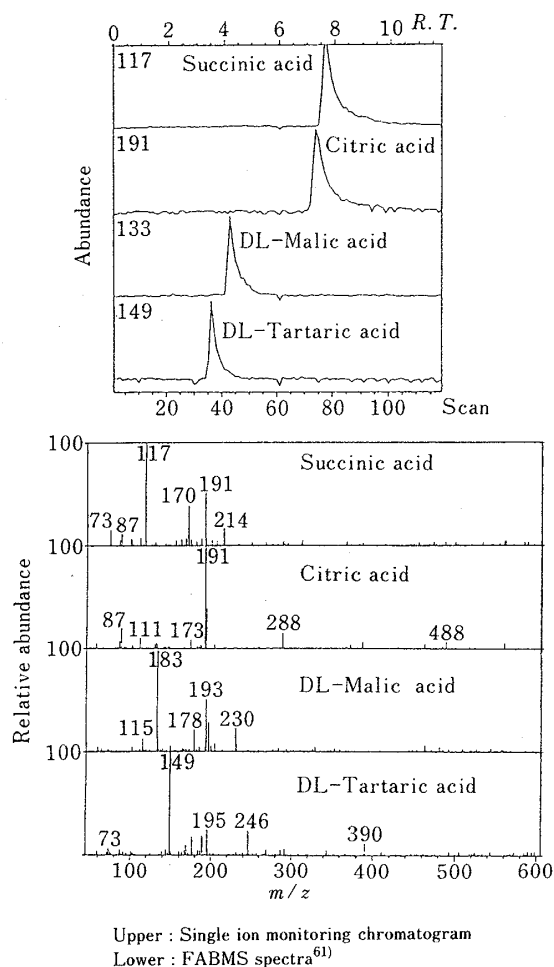
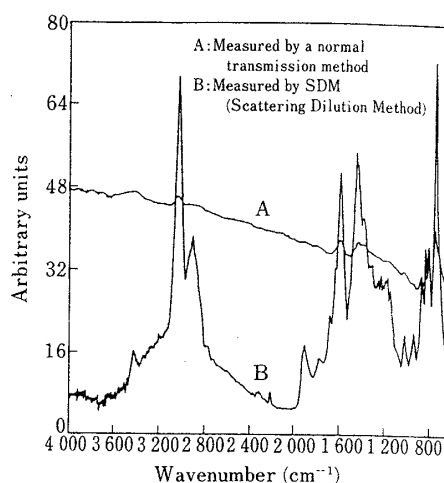


Fig. 8. FRIT-FAB/LC-MS spectra of organic acid mixtures.

ルブミン二量体についてエレクトロスプレー法を用いて 133 000 のイオンを測定している⁵⁹⁾。また、液体クロマトグラフ (LC) との直結により、TSP/LC-MS や、FRIT-FAB/LC-MS の報告もみられる。STACHOWIAK らは TSP/LC-MS により、ペプチドのシーケンス決定ができることをトリプシンの阻害剤で示している⁶⁰⁾。FRIT-FAB/LC-MS は、ペプチド混合物や難揮発物質の分析に有効である。測定例を Fig. 8 に示した⁶¹⁾。

4. 赤外分光分析 (IR)

赤外吸収スペクトルは古くから有機化合物の分析に用いられ、NMR が登場するまでは非常に重要な地位を占めていた。NMR の登場後はその地位を NMR に譲った感があるが、非常に簡単に測定できることからさまざまな分野で頻繁に使われている。特に、FT-IR の登場による感度の向上、高感度反射法や全反射法、顕微 IR、光音響分光法等の発展に伴って応用分野はさらに広がっている。また、GC や LC 等の他の分析機器との連結も盛んに行われており、詳細は GRIFFITHS らの総説に報告



A: Normal transmission method B: Scattering dilution method
Fig. 9. FT-IR spectra of a pitch⁶⁵⁾.

されている⁶²⁾。既に GC-IR や GC-IR-MS は数年前から市販されており、筆者らも使用している。鉄鋼メーカーにおける IR の使用例は石炭および有機塗膜に関するものであろう。

4.1 石炭、ピッチなどの赤外分光分析

石炭、ピッチのような色が黒く屈折率の高い試料の IR スペクトルでは各吸収帯に属する官能基の量を定量的に評価するのは困難である。しかしながら同一スペクトルの吸収帯間での相対比較は可能であり、IR スペクトルの伸縮振動の強度比を使って芳香族性指数を求められる。例えば、SOLOMON らは脂肪族水素 (H_{al}) と、芳香族水素 (H_{ar}) の比を定量的に求める方法を提案し、 H_{al} については 2900 cm^{-1} のピークを、 H_{ar} については 800 cm^{-1} のピークを使うことによって種々の石炭の芳香族性指数を求めている⁶³⁾。その結果、 H_{al} についてはすべてのランクの石炭について、 H_{ar} については炭素含有量 85% 以上の石炭について信頼できる値を得ている。西澤らはピッチ及び希釈剤の粒径を $44\mu\text{m}$ 以下に調整することにより、拡散反射法でピッチの良好なスペクトルを得ている⁶⁴⁾。

ところで石炭ピッチなどの IR スペクトルでは KBr 錠剤透過法を使った場合に散乱や乱反射の影響で Fig. 9 に示すように官能基の特性吸収よりはるかに大きなバックグラウンドが生じ特性吸収帯は観測しにくい。貝原らはこの問題を解決するための方法を提案している⁶⁵⁾。すなわち、KBr と CsI を 4 対 6 の比で混合した希釈剤あるいはこれらを成形して得たフィルターを用いることにより Fig. 9 に示すような良好なスペクトルを透過法で得ている。FREDERICKS らは、拡散反射法で得たスペクトルに IR スペクトルを処理するためのパッケージソフト (Computerized Infrared Characterization of Materials, CIRCOM) を用いて、石炭のブレンド比を

FT-IR で迅速に求める方法を報告している⁶⁶⁾。また、伊藤らは CPMASNMR と FT-IR の結果から炭素の種類の区別を行っている⁶⁷⁾。

石炭液化油等の分析においては LC と組み合わせた例や⁶⁸⁾ GC との組合せ⁶⁹⁾、GPC との組合せ⁷⁰⁾、超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) との組合せ等の報告がある⁷¹⁾。SFC との組合せでは多環芳香族異性体が正確に分析されている。

一方、IR は極表層の分析にも有効であり広く用いられている。石田らは、炭素繊維表面の酸化により生成する含酸素官能基の分析を ATR (Attenuated Total Reflection) 法で行い、カルボン酸、カルボン酸エステル、ラクトン、エノール、キノンが存在することを示している⁷²⁾。

4.2 高分子の赤外分光分析

高分子への IR の応用例は多く特に工業製品に使われる樹脂についてはライブラリーデータが豊富なこともあり同定に広く使われている。工業的な応用については CRUMMETT らの総説がある⁷³⁾。また、*in-situ* 測定を利用した樹脂の硬化反応解析にも用いられている。URBAN らは光音響 FT-IR を使って鋼板表面にコーティングされたアルキッド樹脂の硬化過程を追跡し、その結果から三次元網目構造形成の機構を推定している⁷⁴⁾。RAYNOR らはポリオレフィン用の高分子添加剤について SFC-顕微 FT-IR を使って 21 種の添加剤を分析し 100 ng 程度の量で良好なスペクトルが得られることを示している⁷⁵⁾。SNYDER らは 1475 cm^{-1} ~ 1420 cm^{-1} のメチレン挟み振動と 735 cm^{-1} ~ 715 cm^{-1} のメチレンロックン振動を使ってポリエチレンの結晶化度の評価をしている⁷⁶⁾。

樹脂のバルク分析の例を幾つか挙げたが、最近では微小領域の化学構造情報が必要とされるようになり、それに伴って顕微赤外分光法が急速に発展し、現在では微小部分分析手法の中で重要な手法の一つとなっている。顕微 IR の検討例では石田らの空間分解能の検討や積層フィルムの例があるが詳細については石田らの解説を参照していただきたい⁷⁷⁾。

5. ラマン分光分析

ラマンスペクトルは以前は、工業用材料の分析に用いられることはほとんど無かった。しかし、レーザーを光源として使うレーザーラマン分光計が市販されるようになってからラマン分光法も赤外分光法と同様に使われるようになり、現在では、一般的な分析手法として定着している。ラマン分光法では高空間分解能、*in-situ* 測定、非破壊測定という特徴をいかして、バルク分析のみならず表面分析、微小部分分析へと応用範囲が拡大している。表面分析法としては、鏡面反射法、全反射ラマン分光法、共鳴ラマン分光法、表面増強ラマン散乱 (SERS) 等があり、微小部分分析法としては顕微ラマン分光法がある。

また、有機化合物において見られる蛍光の問題は FT-ラマンを初めとするいくつかの手法で解決されている。有機分析への応用としては炭素材料、高分子が挙げられる。

5.1 炭素材料のラマン分光

炭素材料におけるラマンスペクトルは構造変化を敏感に反映するが、一般的には 1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} のラマンバンドをブローブとして議論されている^{78)~80)}。すなわち、完全なグラファイト構造を有するものは 1580 cm^{-1} 付近に鋭いラマンバンドを示し、グラファイト構造からのずれが大きくなるにつれてラマンバンドは次のような変化を示す。

- 1) 1360 cm^{-1} 付近に新たなラマンバンドが現れる。
- 2) 1580 cm^{-1} 付近のラマンバンドが高波数側へシフトする。
- 3) 二つのラマンバンドの幅が広がる。

一例としてコークス及びカーボンウィスカのラマンスペクトルを Fig. 10 に示した。

例えば、中溝らは熱分解炭素とグラッシーカーボンについて表面研磨をすると 1620 cm^{-1} に新たにラマンバンドが現れることを示している⁸¹⁾。そしてこの原因について、炭素表面を研磨することにより構造欠陥が生じ、直ちに表面酸化物が形成され、その結果、六員環の伸縮振動が 1590 cm^{-1} から 1620 cm^{-1} へ増加したものと結論している。また、片桐らは熱分解炭素、PAN 系及びピッチ系炭素繊維についてラマンスペクトルの 1355 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} の強度比から構造変化を追跡している⁸²⁾。その他にも等方性ピッチと異方性ピッチとの

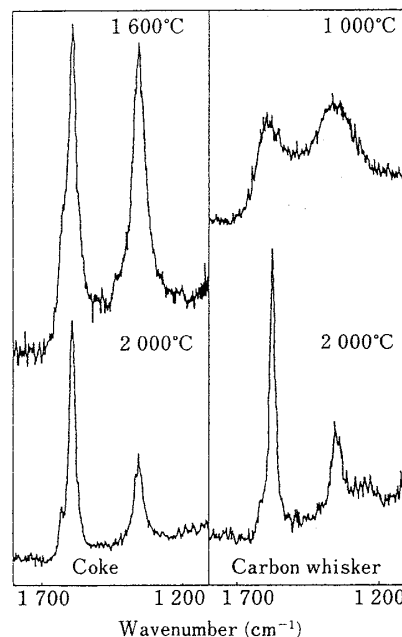


Fig. 10. Raman spectra of coke and carbon whisker⁸⁴⁾.

スペクトルの違いを示した報告もある⁸³⁾。等方性ピッチでは 1600 cm^{-1} 付近に非晶質炭素化合物に帰属されるブロードな吸収を示し、異方性ピッチでは 1580 cm^{-1} と 1360 cm^{-1} にグラファイト構造に基づく鋭い吸収を示している。

千野らは、コークスのラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} の強度比を用いてコークスの熱履歴を推定している⁸⁴⁾。Fig. 11 に示すように熱処理温度が低くなるにつれて 1580 cm^{-1} の強度が小さくなり、かつバンドが高波数側へシフトしている。また 1360 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} の強度比は熱処理温度が高くなるにつれて小さくなる。

5.2 高分子のラマン分光分析

ラマンスペクトルの高分子への応用としては、主に結晶化度評価や偏向ラマンスペクトルを用いた配向性の評価の例がある。例えば、STROBL や GLOTIN らはポリエチレンについてアモルファス相に帰属されるピーク 1080 cm^{-1} (C-C 伸縮) と 1303 cm^{-1} (CH_2 ねじれ) 及び結晶相に帰属される 1295 cm^{-1} (CH_2 ねじれ) と 1416

cm^{-1} (CH_2 変角) のピークの積分強度を使って結晶化度を求めている⁸⁵⁾⁸⁶⁾。 1295 cm^{-1} と 1303 cm^{-1} の積分強度の和を I_T として、結晶相の量は $a_c = I_{1416} / (I_T \times 0.46)$ 、アモルファス相の量は $a_a = I_{1303} / I_T$ 、あるいは、 $a_a = I_{1080} / (I_T \times 0.79)$ で表される。なお、境界相の量は $a_b = 1 - (a_c + a_a)$ で求められる。また RUSSELL らはエチレンと 1-アルケン類の共重合体についてラマンスペクトルから求めた結晶相の量を X 線回折、示差走査熱量分析、CPMAS¹³CNMR のそれぞれの方法で求めた値と比較している⁸⁷⁾。その結果から、彼らは次の結論を得ている。

1) コモノマーの含量が低いランダム共重合体では X 線回折、示差熱分析が信頼できる値を示す。ラマン、NMR は境界相に相当するピークが存在するために一般に低値を示す。

2) 分岐鎖が長くコモノマー含量の高い共重合体では方法により異なった値を示す。

3) 分岐の多い 1-オクタデセンの共重合体では三方晶と考えられる第二の結晶相が見られる。

また、応力をかけたときのスペクトルの変化を見た例もある。FINA らは配向させたポリエチレンテレフタレートフィルム of the 1616 cm^{-1} のピークについて調べ、 0.1 GPa 程度まではシフトと応力が直線性を持つことを示している⁸⁸⁾。DAY らは、ポリ p-フェニレンベンゾビスチアゾールの 1600 cm^{-1} のピークについて、 $3.2\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ という値を得ている⁸⁹⁾。ZWAAG らはポリ p-フェニレンテレフタルアミドの 1610 cm^{-1} のピークで、 $3.3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ という値を求めている⁹⁰⁾。

ところで高分子のラマンスペクトル測定時に蛍光が問題になることがある。この問題は近赤外領域のレーザーを使った FT-ラマン分光法を用いれば解決できる⁹¹⁾。例えば、ポリエチレンのスペクトルを分散型と FT 型で測定した結果を Fig. 12 に示した。 1064 nm 励起のスペクトルでは蛍光の影響は全く認められない⁹²⁾。BERGIN らは 1064 nm の Nd-YAG レーザーを励起光源として近赤外 FT 分光器を使い高分子 (ポリウレタン、

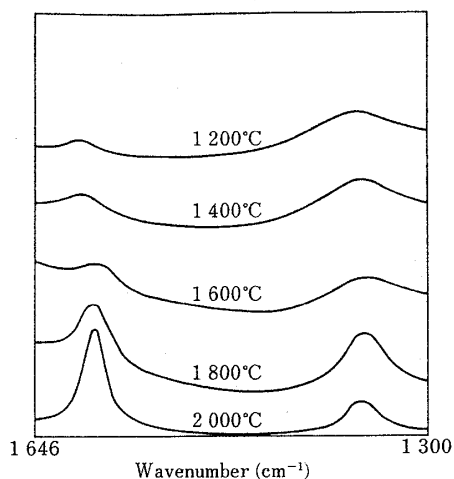
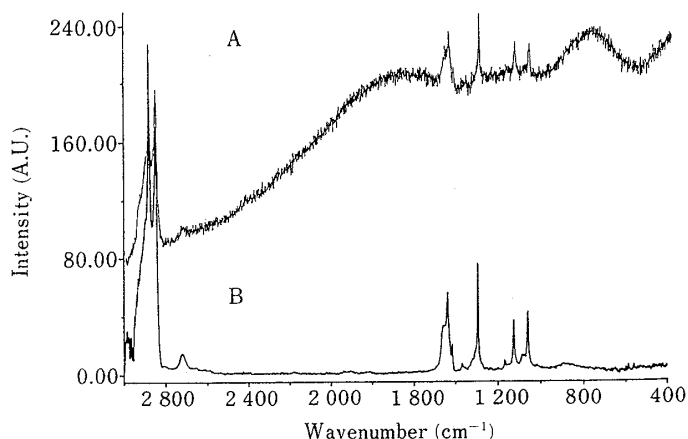


Fig. 11. Raman spectra of cokes exposed to various temperatures⁸⁴⁾.



A : Measured with excitation at 514.5 nm
B : Measured with excitation at 1064 nm

Fig. 12. FT-Raman spectra of polyethylene⁹²⁾.

ポリイミド), 添加剤, オイルについて FT-ラマンスペクトルを得ている⁹³⁾. FT-ラマン分光法については, その他にも HALLMARK らのりん脂質やポルフィリンに関する報告⁹⁴⁾, LEVIN らのりん脂質膜と薬物の相互作用モデルに関する報告もある⁹⁵⁾.

高分子一般へのラマン分光の応用としては STEGER らの総説もある⁹⁶⁾. なお, この項でとりあげなかった SERS など表面分析に関するものについては他の成書を参照されたい.

6. おわりに

我々が主に分析対象としている有機化合物として, 石炭, ピッチ, 高分子などをとり上げ, NMR, MS, IR, ラマンによる分析例について述べた. しかしながら, 紙数の制限もあって現在では高分子の分野で活発に研究されている光電子分光法 (XPS), 二次イオン質量分析法 (SIMS), レーザーマイクロプローブ質量分析法 (LIMA) については全く触れなかった. また, 分析手法の原理や測定手法の詳細についても触れなかったので, さらに興味のある方は他の総説や成書を参考にしてください.

今後, 分析技術はますますミクロな領域を目指して発展を続けるであろう. そして新しい原理を利用した分析方が開発され, 原子レベルでの分析が可能となるであろう. 最後になったが, 本稿の中に有機構造解析の問題を抱えている技術者の方がたに参考にしていただける点があれば幸いである.

文 献

- 1) 斉藤 肇: 高分解能 NMR (森島 績編) (1987) [東京化学同人]
- 2) J. S. WAUGH, L. M. HUBER and U. HAEGERLEN: *Phys. Rev. Lett.*, **20** (1986), p. 180
- 3) P. MANSFIELD, M. J. ORCHARD, D. C. STALKER and K. H. B. RICHARD: *Phys. Rev. B*, **7** (1973), p. 90
- 4) L. M. LYAN, R. E. TAYLOR, A. J. PÁFF and B. C. GERSTEIN: *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), p. 508
- 5) H. ROSENEBERGER, G. SCHELER and E. KUNSTNER: *Fuel*, **67** (1988), p. 509
- 6) A. JURKIEWICZ, C. E. BRONNIMAN and G. E. MACIEL: *Fuel*, **68** (1989), p. 872
- 7) A. JURKIEWICZ, C. E. BRONNIMAN and G. E. MACIEL: *Fuel*, **69** (1990), p. 804
- 8) W. D. HOFFMANN, T. SCHALLER and D. MICHEL: *Fuel*, **69** (1990), p. 810
- 9) D. A. NETZEL, P. T. COOVER and C. E. BRONNIMANN: *Fuel*, **69** (1990), p. 429
- 10) R. H. NEWMAN, M. N. SIM, J. H. JOHNSTON and J. D. COLLEN: *Fuel*, **67** (1988), p. 420
- 11) Y. THERIAULT and D. E. AXELSON: *Fuel*, **67** (1988), p. 62
- 12) M. ZHANG and G. E. MACIEL: *Fuel*, **69** (1990), p. 557
- 13) R. A. WIND, M. J. DUIJVESTIJN, C. van der LUGT, J. SMIDT and H. VRIEND: *Fuel*, **66** (1987), p. 876
- 14) D. E. AXELSON: *Fuel*, **66** (1987), p. 195
- 15) K. AZAMI, T. YOKONO, Y. SANADA and S. UEMURA: *Carbon*, **27** (1989), p. 177
- 16) H. LOPEZ, T. YOKONO, N. TAKAHASHI and Y. SANADA: *Fuel*, **67** (1988), p. 301
- 17) T. YOKONO, N. TAKAHASHI, T. KANEKO and Y. SANADA: *Fuel*, **69** (1990), p. 796
- 18) 横野哲朗: 炭素, **133** (1988), p. 115
- 19) 西澤 節, 澤真理子: 第 14 回炭素材料学会年会要旨集 (1987), p. 30
- 20) K. W. ZILM and G. G. WEBB: *Fuel*, **67** (1988), p. 707
- 21) F. HEATLEY: *Nucl. Magn. Reson.*, **18** (1989), p. 259
- 22) V. D. FEDOTOV and H. SCHNEIDER: *Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR Methods* (1989) [Springer-Verlag, New York]
- 23) H. W. SPIESS: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **26** (1989), p. 197
- 24) D. SCHAEFER and H. W. SPIESS: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 3431
- 25) W. L. JARRETT, L. J. MATHIAS and R. S. PORTER: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 5164
- 26) P. M. HENRICH: *Macromolecules*, **20** (1987), p. 2099
- 27) P. A. MIRAU, F. A. BOVEY, A. E. TONELLI and S. A. HEFFNER: *Macromolecules*, **20** (1987), p. 1701
- 28) P. A. MIRAU and F. A. BOVEY: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 4548
- 29) P. A. MIRAU, S. A. HEFFNER and F. A. BOVEY: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 4482
- 30) T. L. WEDDING, W. S. VEEMAN, L. W. LJENNESKENS, H. A. GAUR, H. E. C. SCHUURS and W. G. HUYSMANS: *Macromolecules*, **22** (1989), p. 706
- 31) D. W. DUFF and G. E. MACIEL: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 3069
- 32) D. W. DUFF and G. E. MACIEL: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 4367
- 33) T. FANG: *Macromolecules*, **23** (1990), p. 4553
- 34) J. F. PARMER, L. C. DICKINSON, J. C. W. CHEN and R. S. PORTER: *Macromolecules*, **20** (1987), p. 2308
- 35) K. WUTHRICH: *NMR of Proteins and Nucleic Acids* (1986) [John Wiley & sons]
- 36) K. WUTHRICH: *Acc. Chem. Res.*, **22** (1989), p. 36
- 37) G. M. CLORE and A. M. GRONENBORN: *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **24** (1989), p. 479
- 38) C. GRIESINGER, O. W. SORESENSEN and R. R. ERNST: *J. Magn. Reson.*, **84** (1989), p. 14
- 39) H. OSCHKINAT, C. CIESLER, A. M. GRONENBORN and G. M. CLORE: *J. Magn. Reson.*, **81** (1989), p. 212
- 40) S. S. WJMEGA, K. HALLENGA and C. W. HILBERS: *J. Magn. Reson.*, **84** (1989), p. 634
- 41) 甲斐莊正恒, 内田健一, 長尾洋昌: 蛋白質の NMR (荒田洋治, 京極好正編) (1987), p. 40 [共立出版]
- 42) 土屋正彦: 質量分析法の親展開 (大橋 守, 上野民夫編) (1988) [東京化学同人]
- 43) 藤岡裕二, 土屋正彦: 分析化学, **37** (1988), p. 17
- 44) 藤岡裕二, 小池俊夫: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 566
- 45) P. F. GREENWOOD, M. G. STRACHAN, H. J. EL-NAKAT, G. D. WILLETT, M. A. WILS and M. I. ATTALA: *Fuel*, **69** (1990), p. 257
- 46) S. J. DECANIO, V. P. NERO, M. M. DETAR and D. A. STORM: *Fuel*, **69** (1990), p. 1233
- 47) Y. NIWA, M. YUMURA, K. ISHIKAWA, Y. KURIKI and M. KAWAMURA: *Fuel*, **67** (1988), p. 98
- 48) F. WEI, L. LIU, M.-Z. WANG, Y.-X. XIAO and S.-A. QIAN: *Fuel*, **67** (1988), p. 1653
- 49) M. MOEDER, D. ZIMMER, J. STACH and R. HERZSCHUH: *Fuel*, **68** (1989), p. 1422
- 50) J. T. BRENNAN: *Microbeam Anal.*, **24** (1989), p. 306

- 51) S. G. HANSEN: *J. Appl Phys.*, **66** (1989), p. 1411
- 52) C. F. IJAMES and C. L. WILKINS: *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988), p. 2687
- 53) H. Y. So and C. L. WILKINS: *J. Phys. Chem.*, **93** (1989), p. 1184
- 54) R. E. KAISER, R. G. COOKS, J. MOSS and P. H. HEMBERGER: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3** (1989), p. 50
- 55) H. K. LIM, C. O. SAKASHITA and R. L. FOLTZ: *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, **2** (1988), p. 129
- 56) R. J. COTTER: *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **18** (1989), p. 513
- 57) M. KARAS and F. HILLENKAMP: *Anal. Chem.*, **60** (1988), p. 2299
- 58) K. TANAKA, Y. IDO, S. AKITA, Y. YOSHIDA and T. YOSHIDA: *Second Japan-China Joint Symposium on Mass Spectrometry, Osaka* (1989), p. 15
- 59) J. B. FENN, M. MANN, C. K. MENG, S. F. WONG and C. M. WHITHOUSE: *Science*, **246** (1989), p. 64
- 60) K. STACHOWIAK, C. WILDER, M. L. VESTAL and D. F. DYCKES: *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988), p. 1758
- 61) 土屋博嗣, 豆塚廣章, 郡司直樹: *材料とプロセス*, **3** (1990), p. 570
- 62) P. R. GRIFFITHS, S. L. PENTONEY, Jr., A. GIOGETTI and K. H. SHAFER: *Anal. Chem.*, **58** (1986), p. 1349A
- 63) P. R. SOLOMON and R. M. CARANGELO: *Fuel*, **67** (1988), p. 949
- 64) 鈴木哲雄, 西澤 節: *炭素*, **141** (1990), p. 45
- 65) M. KAIHARA, H. MAMETSUKA, N. GUNJI and Y. GOHSHI: *Tanso*, **137** (1989), p. 88
- 66) P. M. FREDERICKS, R. KOBAYASHI and P. R. OSBORN: *Fuel*, **66** (1987), p. 1603
- 67) O. ITO, S. AKIKO, T. NOZAWA, M. HATANO and M. IINO: *Fuel*, **68** (1989), p. 335
- 68) P. G. AMETEIS, J. W. HELLGETH and L. T. TAYLOR: *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **30** (1985), p. 225
- 69) E. S. OLSON and J. W. DIEHL: *J. Chromatogr.*, **468** (1989), p. 309
- 70) C. V. PHILLIP and R. G. ANTHONY: *Prep. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **33** (1988), p. 422
- 71) M. W. RAYNOR, I. L. DAVIES, K. D. BARTLE, A. A. CLIFFORD, A. WILLIAMS and B. W. COOK: *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.*, **11** (1988), p. 766
- 72) C. SELLITTI, L. KOENIG and H. ISHIDA: *Carbon*, **28** (1990), p. 221
- 73) W. B. CRUMMETT, H. J. CORTES, T. G. FAWCETT, G. J. KARROS, S. J. MARTIN, C. L. PUTZIG, J. C. TOU, V. T. TURKERSON, L. YURGA and D. ZAKETT: *Talanta*, **36** (1989), p. 63
- 74) E. M. Salazar-ROJAS and M. W. URBAN: *Progr. Org. Coat.*, **16** (1989), p. 371
- 75) M. W. RAYNOR, K. D. BARTLE, I. L. DAVIES, A. WILLIAMS, A. A. CLIFFORD, J. M. CHALMERS and B. W. COOK: *Anal. Chem.*, **60** (1988), p. 427
- 76) H. HAGEMANN, R. G. SNYDER, A. J. PEACOCK and L. MANDELKERN: *Macromolecules*, **22** (1989), p. 3600
- 77) 嘉本 律, 石田英之, 石谷 炯: *ペトロテック*, **12** (1989), p. 746
- 78) F. TUINSTRAN and J. L. KOENIG: *J. Chem. Phys.*, **53** (1970), p. 1126
- 79) M. NAKAMIZO, R. KAMMERECK and P. L. WALKER, Jr.: *Carbon*, **12** (1974), p. 259
- 80) Y. SATO, M. KAMO and N. SETAKA: *Carbon*, **16** (1978), p. 279
- 81) 中溝 実, 玉井桂子: *炭素*, **117** (1984), p. 94
- 82) G. KATAGIRI, H. ISHIDA and A. ISHITANI: *Carbon*, **26** (1988), p. 563
- 83) D. COTTINET, P. COUDERC, J. L. S. ROMAIN and P. DHAMELIN COURT: *Carbon*, **26** (1988), p. 339
- 84) 千野 淳, 石橋耀一, 郡司直樹, 岩田英夫, 鈴木喜夫, 板垣省三, 三谷成康: *鉄と鋼*, **76** (1990), p. 34
- 85) G. R. STROBL and W. HAGEDORN: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16** (1978), p. 1181
- 86) M. GLOTIN and L. MANDELKERN: *Colloid and Polym. Sci.*, **260** (1982), p. 182
- 87) S. D. CLASS, R. D. HEYDING, D. C. MCFADDIN, K. E. RUSSELL, E. C. KELUSKY and D. ST-CYR: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **26** (1988), p. 1271
- 88) L. J. FINA, D. I. BOWER and I. M. WORD: *Polymer*, **29** (1988), p. 2146
- 89) R. J. DAY, I. M. ROBINSON, M. ZAKIKHANI and R. J. YOUNG: *Polymer*, **28** (1987), p. 1833
- 90) S. van der ZWAGG, M. G. NORTHOLT, R. J. YOUNG, I. M. ROBINSON, C. GALIOTIS and D. N. BATCHELDER: *Polym. Commun.*, **28** (1987), p. 276
- 91) B. CHASE: *Anal. Chem.*, **59** (1987), p. 881A
- 92) 川内一晃: *第 10 回日本電子 FT-IR ユーザーズミーティング資料* (1990), p. 11
- 93) F. J. BERGIN and H. F. SHURVELL: *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989), p. 516
- 94) V. M. HALLMARK, C. G. ZIMBA, J. D. SWALEN and J. F. RABOLT: *Mikrochim. Acta*, **2** (1989), p. 215
- 95) E. N. LEWIS, V. F. KALASINSKY and I. W. LEVIN: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988), p. 1188
- 96) W. E. STEGER: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **18** (1988), p. 77