

材料の物性や機能、現象の発現には、分子構造や結晶構造などのいわゆる化学構造が深く関連している。また、化学構造情報から、さまざまなトラブルや反応の原因を推定することも可能である。そのため、化学構造解析は、材料の物性や現象のメカニズムを理解する上で重要である。一方、分子構造や結晶構造を解析する多種多様な手法が開発されているが、化学構造の全体を正確に理解するためには、それぞれの手法を適切に使い分け、または組み合わせ、えられる信号を精密に解析する技術が求められる。本稿では、化学構造を解析する代表的な手法を紹介する。



E-1 化学構造解析とは

第1表に、代表的な化学構造解析法の概要をまとめた。それぞれの手法は、対象とできる試料やえられる情報が異なる。また、化学構造解析をおこなう上では決まった手順があるわけではないため、分析対象や目的に適した分析法を選択および組み合わせることが重要である。たとえば、純度が高く、化学構造をある程度予想できる物質の場合は、えられたスペクトルと標準化されたデータベースを指紋照合的に比較することで、物質やその化学構造を同定することができる。ただし、スペクトルの相違が見られる場合は、個々のピークの位置や強度から化学構造の違いを推定するか、合理的な説明が見つからない場合は複数の分析法をもちいて詳細な解

析をおこなう必要がある。一方、未知の化合物や混合物の場合、単一の手法で容易に化学構造を明らかにできることはまれであり、分析の複雑さも格段に上がる。たとえば、分光分析法によって化学結合に関する情報を取得し、さらに質量分析法によって分子量や分子内の部分構造に関する情報を取得する。また、必要に応じて元素分析なども組み合わせる。このように化学構造解析では、測定自体は比較的容易であるが、えられるさまざまな情報を正確にかつ多角的に読み解く非常に高度な技術が要求される。次項では化学構造解析の代表的な手法について概説する。

第1表 代表的な化学構造解析法の概要

分析法	原理	分析対象	えられる情報
赤外分光法 (FT-IR)	分子振動による赤外線吸収	有機化合物と一部の無機化合物	官能基、骨格構造、結晶構造、配向性、成分同定
ラマン分光法 (Raman)	分子振動によるレーザー光の散乱波長の変化	有機化合物、無機化合物、炭素材料	官能基、骨格構造、結晶構造、結晶性、応力、配向性、成分同定
紫外可視分光法 (UV-Vis)	電子遷移による光の吸収	多重結合をもつ有機化合物	部分構造、電子状態、配向性
核磁気共鳴法 (NMR)	磁場中における核スピン遷移による電磁波の共鳴吸収	主に有機化合物	骨格構造、官能基、立体構造、成分同定
質量分析法 (MS)	イオン化した分子やその断片の質量数	主に有機化合物	分子量、部分構造、官能基、成分同定
X線回折法 (XRD)	原子・分子の配列状態によるX線の回折	無機化合物、金属、有機化合物	結晶構造、結晶性、配向性、応力、ひずみ、成分同定

E-2 化学構造解析法

2.1 赤外分光法 (IR)

赤外分光法 (Infrared Spectroscopy ; IR) は、試料に赤外光 (最もよく利用されるのは波長 2.5~25 μm) を照射した際の透過または反射光を計測し、試料の化学構造解析や定量をおこなう手法である。有機化合物を対象とすることが多いが、一部の無機化合物にも利用される。

試料に赤外光を照射すると、赤外光は分子を構成する原子間の振動や回転運動に基づいて吸収される。分子振動を引き起こすために必要なエネルギー (赤外光の波長) は、物質の化学構造、具体的には結合する原子の相対的質量、化学結合の種類、および原子の幾何学的配置によって決まるため、赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) は物質固有のパターンを示す。この IR スペクトルから、物質の構成成分や分子中の官能基・骨格構造などの化学構造に関する情報がえられる。

IR には、光学系の違いにより、分散型赤外分光法 (分散型 IR) とフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) の二種類に分けられる。FT-IR は分散型 IR に比べ、高感度で、波数分解能が高く、測定時間も短いなど利点が多いことから、現在の主流となっている。FT-IR では、干渉計を使用して非分散で全波長を同時に検出し、フーリエ変換をおこない、IR スペクトルをえる。IR スペクトルの横軸は波長の逆数である波数 (単位は cm⁻¹) で表され、これは分子振動の振動数に比例する。縦軸は吸収の強度として透過率または吸光度で表され、存在量に対応する。なお、FT-IR には、透過法、反射法、ATR 法などいくつかの測定方法があり、目的に応じて適宜選択することで、液体、固体、粉末、半固体、気体、ペーストなど幅広い試料へ適用できる。また、IR スペクトルは有機化合物を中心に数十万以上のデータベースが市販されているため、未知試料の同定に非常に有効な手法である。

第1図に、樹脂製部品について FT-IR 分析をおこなった事例を示す。第1図左に示すように、この樹脂製部品のスペクトルでは

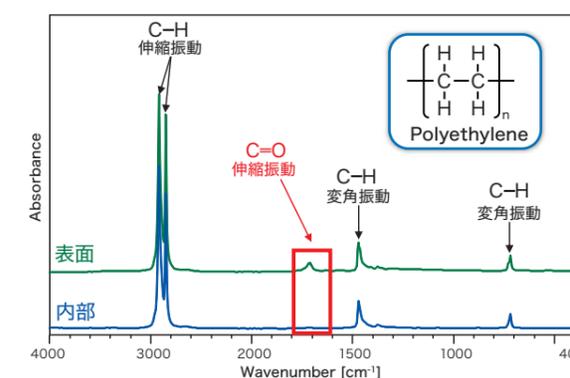
C-H 結合由来のピークがみられることから、材質はポリエチレンであると同定できる。また、表面では樹脂成分が酸化劣化したことによって生成したカルボニル基 (C=O 結合) 由来のピークがみられる。さらに、FT-IR のイメージング機能を利用して、この樹脂製部品の断面分析をおこなった (第1図右)。ここでは酸化によって生成した C=O 結合に着目した。その結果、表面からおおよそ 100 μm の深さまで C=O 結合が強く検出され、この深さまで酸化が顕著であり、さらに 700 μm 程度の深さまで酸化の傾向があることがわかる。試料が変質または劣化している場合や複数の成分が混在する場合には、さまざまなスペクトルの重ね合わせとなって検出されるため、その解析には高度な技術が必要である。

2.2 ラマン分光法¹⁾

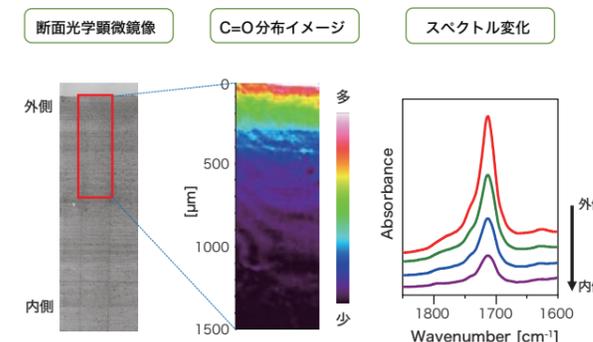
ラマン分光法は、光が物質に入射して分子と衝突した際にごくわずかに生じる“入射光と波長の異なる散乱光”を解析する手法である。物質にレーザー光 (単色光) を入射すると、光と物質の相互作用により散乱現象が起こる。この散乱光の大部分はレイリー散乱とよばれる入射光と同じ波長の光 (弾性散乱) であるが、ある確率で分子振動モードのエネルギーだけシフトした微弱な光 (非弾性散乱) が発生する。これがラマン散乱光である。このラマン散乱光を分光してえたラマンスペクトルを解析することによって分子構造や結晶構造に関するさまざまな情報がえられる。なお、ラマンスペクトルの縦軸は散乱強度、横軸は入射光と散乱光のエネルギー差、すなわち振動数の差 (ラマンシフト) を示し、波長の逆数である波数 (単位は cm⁻¹) として表す。

ラマン分光法は、半導体材料、炭素材料、セラミック材料、ポリマー材料など、有機、無機問わず幅広い物質を分析対象とすることができる。とくに低波数域 (一般的に 100 cm⁻¹~) に特徴的なスペクトルが検出されることが多い無機化合物の化学構造解析に有効である。試料の状態については、固体、液体、気体、フィルム、

第1図 樹脂製部品の FT-IR 分析事例



樹脂製部品表面と内部の IR スペクトル



樹脂製部品断面の IR イメージング結果

粉末、エマルジョンなどを特別な前処理をせずに測定できる。えられる情報も、物質の組成、分子中の官能基・骨格構造の同定や相対的な存在量、結晶性、結晶の応力・ひずみ、結晶形、分子の配向性、面方位など多岐にわたる。また、第2図に示すように、各種炭素材料について特徴的なスペクトルが検出され、それぞれのスペクトルを解析することで結合状態や立体構造、欠陥、結晶性などに関する情報がえられることから、炭素材料の強力な化学構造解析法として広く利用されている。その他、次のような特長がある。

- ① 非破壊・非接触分析法である。
- ② 1 μm 前後の微小領域の測定が可能である。
- ③ 可視光に対して透明なものであれば、その材質越しの測定が可能である。

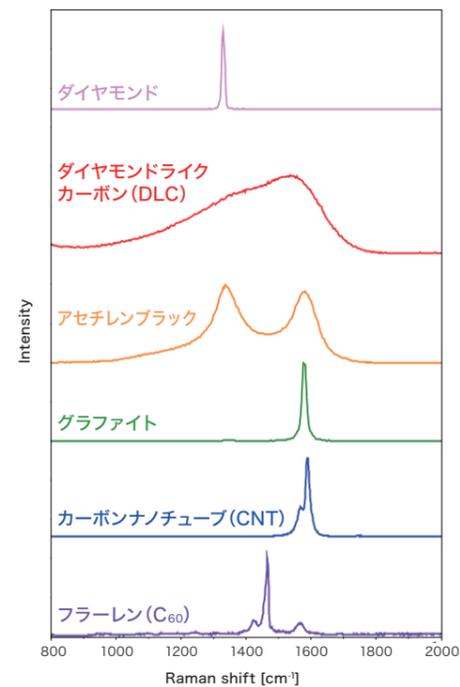
とくに、③については、共焦点光学系を利用することで、埋没した異物や深さ方向の非破壊分析、専用セル内に設置した反応中の試料を観察窓越しにリアルタイムに測定することもできる。

一方、ラマン分光法は先述のFT-IRと比較されることが多いため、双方の関係性について有機化合物を対象にして簡単に述べておく。FT-IRとラマン分光法は、いずれも分子の振動エネルギーに基づくスペクトルがえられるため、同じ官能基の振動モードが同じ波数に検出される。ただし、同一の成分でもスペクトルの現れ方が異なる。第3図に、先述のFT-IRと同じ樹脂製部品についてラマン分光分析をおこなった事例を示す。第3図左に示すように、ラマンスペクトルでは、ポリエチレンのC-H結合だけでなく、C-C結合に由来するピークもみられる。このように、FT-IRでは検出しない振動モードでもラマン分光法では検出される場合やその逆、または両方で検出される場合がある。これは選択律といわれるもので、たとえばFT-IRではC=OやO-H、N-Hのような結合が強く検出され、ラマン分光法ではC=CやS-Sのような同種の原子の結合が強く検出される。さらに、第3図右のラマンスペクトルに示す1420 cm⁻¹と1440 cm⁻¹のピークはそれぞれ結晶相と非晶相の指標となる。表面では1420 cm⁻¹のピークの相対強度が高く、結晶化度が高いことがわかる。さらに、断面についてマッピング分析をおこなった結果、表面からおおよそ5 μm程度の深さまで

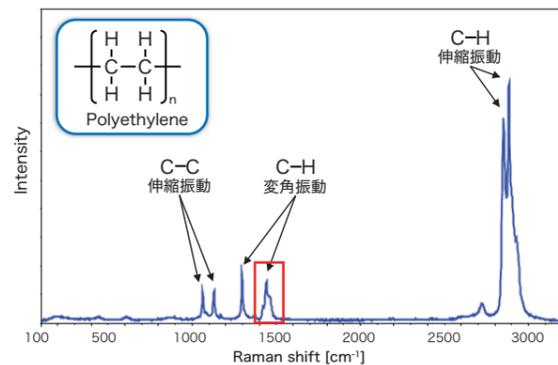
結晶化が進行していると推測される。このように、えられる情報が異なる二つの分析手法を相補的に併用することでより詳細に化学構造を解析することができる。

なお、近赤外光(一般的に1064 nm)を励起源に利用したフーリエ変換ラマン分光法(NIR FT-ラマン分光法)は、可視光をもちいた測定において問題となる蛍光による妨害を回避でき、さらにレーザー光照射による試料の変質・損傷(熱損傷や光分解など)のリスクも低減できることから、近年その活用が広がっている。

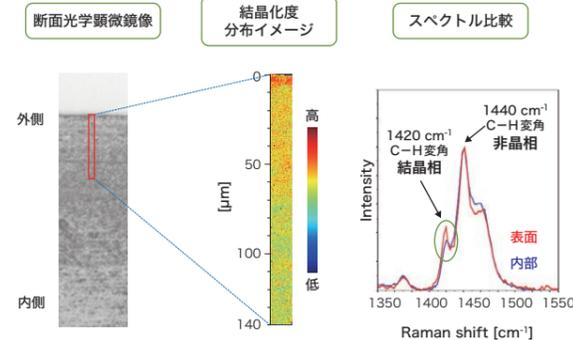
第2図 各種炭素材料のラマンスペクトル



第3図 樹脂製部品のラマン分析事例



樹脂製部品のラマンスペクトル



樹脂製部品断面のラマン分析結果

2.3 紫外可視分光法(UV-Vis)

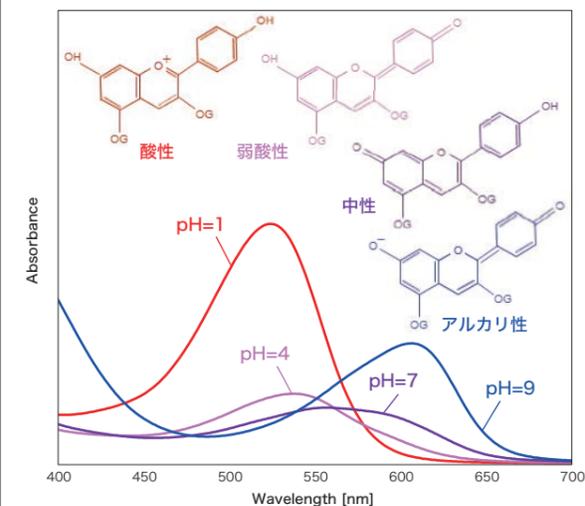
紫外可視分光法(Ultraviolet-Visible Spectroscopy ; UV-Vis)は、紫外から可視領域の光を試料に照射し、試料を透過または反射した光を検出することで、試料成分の分子構造および電子状態を解析する手法である。

分子内の電子は通常、より安定なエネルギー準位の低い基底状態にあるが、外部からエネルギー(紫外線や可視光線)を照射すると、電子が励起されてより高いエネルギー準位に遷移し、その際に光の吸収が起きる。ある特定の電子が基底状態から励起状態になるために必要なエネルギー量は決まっている、すなわち光の吸収特性は物質固有であるため、光の吸収波長や吸収の強さ(吸光度)をあらわす吸収スペクトルのパターンから、物質の分子構造や電子状態、会合状態、分子配向に関する情報がえられる。なお、UV-Visでは励起状態へ遷移するためのエネルギーが小さい二重結合や三重結合、配位結合を含む化合物が分析対象となる。たとえば、共役二重結合の増加によって起こる樹脂の黄変の解析などに利用できる。

第4図にアントシアニン色素水溶液の各pHにおけるUV-Vis吸収スペクトルを示す。アントシアニンは、発色団のアントシアニジンの酸性度に応じて色を示す。これはpHによってアントシアニジンが構造変化し、それにともない吸収する光の波長が変わることを意味している。具体的には、強酸性ではフラビリウムカチオン型により赤色を、弱酸性から中性では中性分子のアンヒドロ塩基型で紫色を、アルカリ性になるとアンヒドロ塩基アニオン型をとることで青色を示す。この変化にともないUV-Visスペクトルでは極大吸収波長が長波長側へ移動する。

なお、UV-Visでは一般的に液体を対象にして測定することが多いが、固体の透過スペクトルや反射スペクトルを測定することもできる。また、紫外領域(200~380 nm)と可視領域(380~780 nm)以外にも、真空紫外領域(200 nm以下)や近赤外領域(780 nm以上)を測定する装置も市販されている。

第4図 アントシアニン色素水溶液の各pHにおけるUV-Vis吸収スペクトル



2.4 核磁気共鳴分析法(NMR)²⁾

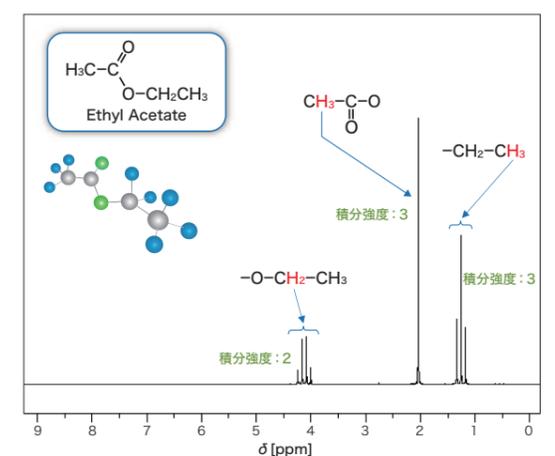
核磁気共鳴分析(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ; NMR)は、外部磁場中に置かれたスピンをもつ原子核が固有の周波数の電磁波に共鳴する現象を利用し、化合物の化学構造を解析する手法である。物質を構成する原子一つ一つについて詳細な情報がえられるため、とくに有機化合物の分析では中心的な役割を担っている。

物質を構成する原子の中には、その原子核が磁石の性質(これを表すベクトル物理量を核スピンという)をもっているものがあり、原子核はコマのように回転している。このような原子核を静磁場の中に入れたら、核スピンの外部磁場の方向と同じ方向と逆方向の二つのエネルギー準位に分かれ(ゼーマン分裂)、コマの首振り運動のようにふるまう(歳差運動)。この歳差運動の回転周期は原子核によって固有であり、その周期と同じ周波数のラジオ波を外部から照射すると、そのエネルギーを吸収して励起状態になる。これを核磁気共鳴という。その後、ラジオ波の照射を止めると励起状態から元の熱平衡状態に戻る。この過程を緩和といい、このときのエネルギーの放出過程を電気信号として捉え、フーリエ変換することでNMRスペクトルをえる。

なお、NMRで観測できる原子核の種類(核種)は核スピンをもつものに限られるが、天然に存在する同位体も含めると、有機化合物を構成する水素(¹H)、窒素(¹⁵N)、炭素(¹³C)や、そのほかにもフッ素(¹⁹F)、ナトリウム(²³Na)、アルミニウム(²⁷Al)、ケイ素(²⁹Si)、リン(³¹P)など数多くあり、それぞれが固有の共鳴周波数をもっている。NMRではそれぞれの核種を選択的に観測し、その核種に基づいた化学構造解析をおこなう。

第5図に酢酸エチルの¹H-NMRスペクトル³⁾を示す。NMRスペクトルでは、縦軸は共鳴ピークの相対的な強度、横軸は基準となる共鳴周波数からのずれの大きさを示し、磁場に対する比率である化学シフトδ(単位はppm)で表す。たとえば、¹H-NMR測定の場合テトラメチルシランのメチル基を基準(δ=0)とする。化学シフト、

第5図 酢酸エチルの¹H-NMRスペクトル³⁾



(ピークの横軸位置)からは観測する原子核を含む分子の骨格構造・官能基の種類に関する情報が、各ピークの分裂状態(スピン結合)からは隣接する同一原子の数や化学結合の角度など原子核同士のつながりに関する情報が、それぞれの共鳴ピークの積分強度からは原子核の数の相対比に関する情報がえられる。そして、緩和時間から分子の運動性に関する情報もえられ、たとえば結晶性、配向度、架橋度などの評価も可能である。さらに、専用のフローセルや温度可変機能を使用して、化学反応速度、相互作用、結合部位の特定などもできる。パルス磁場勾配(PFG)を利用して拡散係数を求めれば、それをもとに分子量、多量体の確認、分子・イオンの移動、制限空間の評価も可能である。

NMRには溶液NMRと固体NMRの二種類がある。溶液NMRは、試料をNMR測定に適した溶媒に溶解させて測定をおこなうもので、各種有機化合物や無機化合物、ポリマーなどの化学構造解析に広く利用されている。近年では、イオン液体の物性を特徴づけるアニオンやカチオンの構造の解明や運動性の評価、リチウムイオン電池における電解液中の電解質の変質・劣化生成物の解析やイオンの拡散係数の評価などもおこなわれている。

一方、固体NMRは、固体状態の試料をそのまま測定可能であるため、溶媒などに溶解しない試料や、溶解により変化する試料の分析に有効である。測定対象は、ガラス、セラミック材料、難溶性ポリマー、ゴムなど広範囲におよぶ。結晶質、非晶質を問わないため、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)におけるsp²/sp³組成比評価などにも利用される。

2.5 質量分析法(MS)

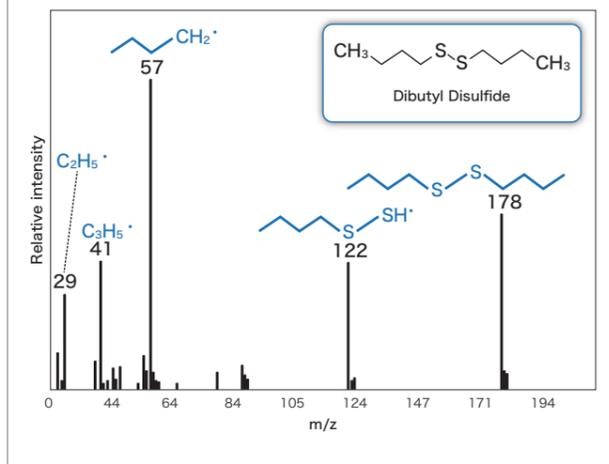
質量分析法(Mass Spectrometry ; MS)は、物質の質量から分子量や分子構造に関する情報をえる手法である。MSは非常に高感度であることから、とくに微量成分の分析に威力を発揮する。

質量分析計は、基本的には以下の構成となっている。まず試料が直接または何らかのプロセスにてイオン化部に運ばれ、目的に応じたイオン化法によってイオン化される。生成したイオンは電気的に加速されながら質量分離部に導入され、質量別に分離された後、検出器にて検出される。質量分析計からえられるマススペクトルは、横軸に質量と電荷の比(m/z)、縦軸にイオンの相対存在量で表示される。

質量分析計には、各種あるイオン化法と質量分離法を組み合わせたさまざまなタイプがある。イオン化法はスペクトルパターンに、質量分離法は質量分解能と感度に関わるため、これらの組み合わせはマススペクトルから読み取れる情報量に大きく影響する。そのため、分析試料の化合物の種類、状態(気体・液体・固体など)、推定分子量、揮発性や溶解性、酸化性・還元性といった情報をできるだけ正確に把握した上で目的に応じた最適な手法を選択することが重要である。

以下にイオン化法と質量分離法について概説する。イオン化法は、ハードイオン化法とソフトイオン化法に大別される。ハードイオン化法は、試料に大きなエネルギーを与え、細かな断片イオンに分解(フラグメンテーション)する。この断片イオンは試料の分子構造を反映していることから、詳細な構造解析に利用できる。例として、二硫化ジブチルのマススペクトルを第6図に示す。一方、ソフトイオン化法では、試料に意図的に加えたイオン化しやすい分子やマトリックス分子との電荷移動反応によってイオン化する。この方法で

第6図 二硫化ジブチルのマススペクトル



は、主にもとの分子にプロトン(H⁺)などが付加されたイオン(プリカーサーイオン)がえられ、これは分子量に関する情報を与える。一方、質量分離法については、詳細は各種専門書にゆだねるが、基本原理としては、イオン源でイオン化された分子を、磁場や電場を利用してイオンの質量と電気量に応じて分離する仕組みである。

分子構造を細部まで調べるために、二つの質量分離部を連結させることでより詳細なマススペクトルをえるMS/MSと呼ばれる方式がある。主な構成としては、一段目の質量分離部で一種類あるいは特定の質量範囲のイオンを選択し、選択したイオンに不活性ガス分子や反応ガス分子を衝突させてフラグメンテーションさせた後、生成した断片イオンを二段目の質量分離部で選択し検出する。この方法は、プリカーサーイオン以外の情報がえにくいソフトイオン化法を利用するときや、分子量が大きく複雑な化合物の詳細な化学構造解析に有用である。さらに、MS/MSを複数繰り返すMSⁿと呼ばれる手法もある。その他、目的に応じた選択的な化学結合解裂を可能とするさまざまなフラグメンテーション技術が開発・実用化されている。

MSは各種クロマトグラフと組み合わせたオンライン結合システム(GC/MSやLC/MSなど)として利用されることが多い。これらのシステムでは、連続的な混合物の分離や目的成分を精製しながら高感度な質量分析ができるため、微量成分の化学構造解析にとくに威力を発揮する。また、質量分析計のみでは判別が難しい“同一組成式をもつ異性体”をLCで分離するなど、質量分析計の弱点をクロマトグラフで補完することで、より高度な化学構造解析が可能となる。

2.6 X線回折法(XRD)

X線回折法(X-Ray Diffraction ; XRD)は、一定波長のX線を物質に照射した際に生じる回折パターンから化合物の同定や化学構造を解析する手法である。XRDは、金属、無機化合物、有機化合物(タンパク質やポリマー材料)の固体、粉末、薄膜、コロイド粒子などあらゆる物質を分析対象とすることができ、それらの化学構造を明らかにするために不可欠な解析手法である。

XRDは、試料にX線を照射した際にX線が原子の周りにある電子によって散乱・干渉して起こる回折スペクトルを解析する。X線をその波長と同程度の周期で規則的に原子や分子が配列した物質(結晶)に入射すると、上の格子面(第一格子面)と下の格子面(第二格子面)でそれぞれ反射されたX線は互いに干渉し合う。このとき散乱されるX線の経路差が波長の整数倍であると、それぞれの格子面からの反射波の位相が一致し、反射波はもっとも強め合う。この強め合う条件は、以下のブラッグの式で表される。

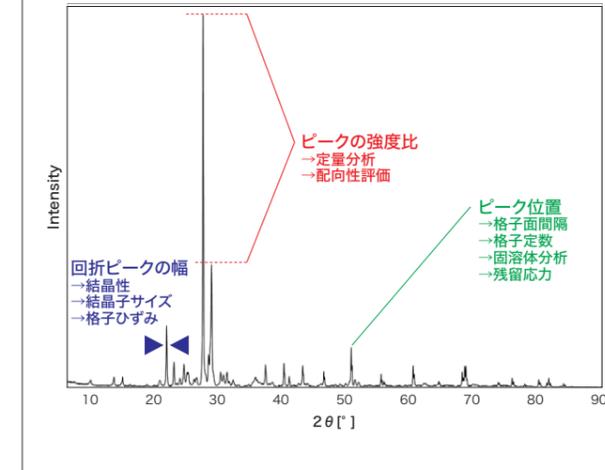
$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

ここに、
 d: 格子面間隔
 θ: ブラッグ角(X線ビーム角)
 λ: 物質に入射するX線の波長
 n: 整数(n=1, 2, 3, …)

逆に、二つの格子面間のX線の経路差(2 d sin θ)が波長(λ)の整数倍ではないときは、位相がずれた無数の散乱波の重ね合わせにより強度は平均的に0となるため検出されない。すなわち、XRDでは、基本的に結晶性をもつ物質が分析対象となる。

XRD装置は、主にX線を発生させるX線発生装置(管球)、角度を測るゴニオメーター、X線の検出器、制御・演算装置で構成される。管球または試料と検出器を動かして回折角度(2θ)、入射ビームと回折ビーム間の角度を変化させることで回折データが作成される。第7図にX線回折スペクトルの一例を示す。X線回折スペクトルは、横軸に回折角度(2θ)、縦軸に回折線ピークの強度で表す。回折角度は物質の格子面間隔に、回折強度は原子や分子の配列とその種類に、ピークの幅は結晶子の大きさや結晶のひずみなどに依存する。このように、X線回折スペクトルは原子の周期的な規則配列や格子サイズなど物質固有の結晶構造によって決

第7図 X線回折スペクトルの一例



まるため、スペクトルを読み解くことで化学構造に関わるさまざまな情報をえることができる。なお、粉末X線回折、単結晶X線回折、薄膜X線回折、X線小角散乱など特徴的な手法が多数あり、試料の状態や測定目的に応じて使い分ける。

2.7 その他の化学構造解析手法

今回は紙面の都合上割愛したが、本稿で紹介した手法以外にも、極表面の化学構造の情報がえられるTOF-SIMSやXPS、不対電子を有する欠陥や化学種の量、化学構造、運動性などに関する情報がえられるESRなども利用される。

本稿では代表的な化学構造解析手法について解説した。正確な情報をえるためには、各手法の特徴を理解し適切に組み合わせることが重要である。今後も、お客様のニーズに応える分析サービスを提供できるよう、さまざまな物理的・化学的手法とも組み合わせた応用技術の開発に引き続き取り組んでいく。

参考文献 *1) 浜口 宏夫ほか(編)：ラマン分光法(日本分光学会 測定法シリーズ(17))(2009)、学会出版センター
 *2) R. M. Silversteinほか：有機化合物のスペクトルによる同定法(第8版)(2016)、東京化学同人
 *3) SDBS Web: <https://sdbns.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2022.12)