

## 1 はじめに

ゴム NMR 法は, 試料を溶媒に溶かすことなく高分解 能 NMR 測定および二次元 NMR 測定を可能にする, ゴ ム状高分子のための新しい機器分析法である。

ゴム状態は,長くて柔軟な鎖状分子を熱運動させなが ら流動を抑制することにより発現する,高分子に特有の 状態である。この状態は,固体,液体,気体の物質の3 態とは異なり,固体の形をしていても分子は活発に運動 しているため,液態でもなく固態でもない中間の状態で あるといえる。それ故,この状態にある高分子の構造お よび相互作用を解析するためには,溶液 NMR 法および 固体 NMR 法とは異なる,新たな NMR 法を開発する必 要がある<sup>1)2)</sup>。

NMR 法は、F. Bloch と E. M. Purcel が 1946 年に核 磁気共鳴をシグナルとして観測して以来、溶液測定が主 に行われ、1972年から固体測定も行われるようになっ た。溶液 NMR 法は、静磁場に置いた試料に電磁波を照 射し、自由誘導減衰(FID)を測定することにより核ス ピンを持つ原子核の化学的環境を解析する方法である。 この方法では、核スピンを持つあらゆる原子核が観測可 能であり、ゴムのキャラクタリゼーションでは主に核ス ピンが1/2の1Hと13Cが測定に用いられる。溶液 NMR 法では、分子の活発な運動によって高分解能スペ クトルが得られているが、より分解能の高いスペクトル を得るため、試料調製、プローブチューニング、シム調 整,パルス幅設定等が慎重に行われている。これに対 し、固体 NMR 法では、試料の分子運動が凍結されてい るか緩慢であるため、種々の工夫が凝らされている。例 えば, 交差分極 (CP), マジック角回転 (MAS), 高出 カプロトンデカップリング (DD) 等を適用することに より高分解能スペクトルが得られている。ゴムの場合, マジック角回転および高出力プロトンデカップリングを



図1 高出力デカップリングを併用したマジック角回転による 加硫天然ゴムの固体<sup>13</sup>C-NMR スペクトル

併用した DD-MAS 固体 NMR 測定が行われている。

天然ゴムの架橋点の構造は、これまで固体 NMR 法に より解析されてきた。Koenig らは、高出力デカップリ ングおよびマジック角回転を適用した固体 <sup>13</sup>C-NMR 法により加硫天然ゴムの構造解析を行い、未加硫天然ゴ ムのスペクトルにはないシグナルが加硫後に現れている ことを見いだした<sup>3)~9)</sup>。図1に Koenig らが報告した加 硫天然ゴムの <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを示す。加硫後に 新たに現れた小さなシグナルを帰属するため、Koenig らは図2に示す加硫機構に基づいて架橋点の構造を3 級炭素と仮定し、図3に示す化学シフトの推定計算値 を算出した。この推定計算値が実測により得られたシグ ナルの化学シフトの値とほぼ同じであったため、図1 に示されるシグナルを硫黄に結合した3級炭素に帰属 した。

しかし、図2に示されるラジカル機構だけを考えて も、硫黄ラジカルによる水素引抜は複雑であり、図2 に示す反応が単純に進行しているとは考えられない。天 然ゴムのアリル位の水素が引き抜かれることにより生成 するラジカルは、図4に示すように共鳴するため、硫 黄ラジカルと再結合することにより生成する架橋点の構

Structural Characterization of Crosslinked Rubber through Rubber State NMR Spectroscopy.







図3 加硫天然ゴムの架橋点の化学シフトの計算値

造は複雑になると考えられる。例えば、図4に示すラ ジカルと硫黄が結合しただけでも図5に示す架橋点が 生成すると考えられる。したがって、加硫天然ゴムの架 橋点の構造を解析するためには実証的構造解析法を確立 することが望まれる。

# 2 ゴム NMR 法とは

ゴムは,活発に運動している高分子と運動が緩慢な架 橋点から構成される<sup>10)11</sup>。それ故,新しいNMR法で は運動の異なる構造単位を同時に測定する工夫を凝らさ なければならない。とりわけ、架橋点は微量成分である ため、この構造単位を実証的に解析するためには、架橋 点に由来する微小なシグナルを分離し、同種核相関およ び異種核相関を測定する必要がある。これらの相関は、 NMR スペクトルの分解能を高くし、すべてのシグナル を完全に分離することにより実測できるようになる。こ のような条件を満足するためには、シグナルの広幅化の 原因である双極子-双極子相互作用の効果を消去しなけ ればならない。理論的には、20 kHz 以上のマジック角 回転(MAS)で双極子-双極子相互作用の効果は無視



図 4 cis-1,4-イソプレン単位のアリルラジカルの共鳴



図5 加硫天然ゴムの架橋点の推定構造

できるほど小さくなり、NMR スペクトルの分解能は高 くなることが予測されている<sup>12)</sup>。この高速 MAS は、試 料管の直径を小さくし、回転における重心の振れ幅を小 さくすることにより実現できると考えられる。実際、試 料管の直径を1mm φ以下にすることにより, MASは 80 kHz 以上になることが報告されている<sup>13)</sup>。しかし、 試料管の直径が小さくなれば充填できるゴムの量は少な くなるため、濃度がモノマー単位の1/100程度の架橋 点を NMR シグナルとして検出することは困難になる。 この二律背反の問題を解決するためには、20 kHz 以上 の高速 MAS と最大量の試料充塡を両立できるように、 試料管の直径を最適化する必要がある。さらに、分極移 動および磁場勾配測定を併用できるようにすれば, NMR 測定における感度は上がり、二次元 NMR 測定が 可能になると考えられる14)。このような背景のもとで 開発されたのが、磁場勾配高速マジック角回転(FG-FMAS) プローブである<sup>1)2)</sup>。

図6に加硫天然ゴムのゴム<sup>13</sup>C-NMR スペクトルと 未加硫天然ゴムの溶液<sup>13</sup>C-NMR スペクトルを示す。 ここで、ゴム<sup>13</sup>C-NMR 測定では、高速 MAS および重 水を用いた重水素ロックが適用されている。<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに示された5本のシグナルは図中の*cis*-1,4-イソプレン単位のC1からC5にそれぞれ帰属される。



図 6 (A) 加硫天然ゴムのゴム<sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび (B) 未加硫天然ゴムの溶液<sup>13</sup>C-NMR スペクトル

表1 <sup>13</sup>C-NMR 測定のパラメーター

図	6 (A)	6 (B)
試料	加硫天然ゴム	未加硫天然ゴム
測定温度 (K)	323	323
積算回数	90000	90000
遅延時間(s)	2.0	2.0
SN 比	4882	5295
半值幅 (Hz)	17.05	11.47
積算時間(h)	76.5	76.5

これらのシグナルの中で、24.3 ppmのC5シグナルの 半値幅とSN比の値を表1に示す。加硫天然ゴムのゴム <sup>13</sup>C-NMRスペクトルの半値幅とSN比の値は溶液<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの半値幅とSN比の値とほぼ同じであ る。20 kHz以上という高速MASにより、異種核間の 双極子-双極子相互作用の効果が無視し得るほど小さく なり、高出力<sup>1</sup>Hデカップリングしなくてもゴム<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの分解能が高くなったものと考えられ る。Kluppelら<sup>15)</sup>は、加硫天然ゴムの固体<sup>13</sup>C-NMR 測 定において、MASが3kHzのときにシグナルがブロー ドとなり、C5、C4、C1のシグナルが互いに重なり合う ことを報告した。また、Koenigらは、加硫天然ゴムの 固体<sup>13</sup>C-NMR 測定を行う際、高分解能スペクトルを 得るために、常に高出力<sup>1</sup>Hデカップリングを適用し た<sup>16)~18)</sup>。これらは、過去の研究におけるMASは不十 分であったため、異種核間の双極子-双極子相互作用の 効果を消去できなかったことを反映している。このよう な過去の<sup>13</sup>C-NMR スペクトルとは異なり、高速 MAS を行うだけで、加硫天然ゴムについて図6に示すよう な高分解能<sup>13</sup>C-NMR スペクトルが得られたことか ら、ゴムの構造解析は新たな段階に進展したといえる。

図7に加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペクトルと未 加硫天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおける 1.7, 2.1 および 5.1 ppm の 大きなシグナルは図中の cis のメチル基.メチレン基お よび不飽和メチン基の<sup>1</sup>Hに帰属される。これらのシグ ナルの中で1.7 ppmのメチル基のシグナルの半値幅と SN比を表2に示す。未加硫天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H-NMR スペクトルと比較して、加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの SN 比の値は低く、半値幅の値は高くなっ ている。しかし、加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペク トルと未加硫天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの差 異はわずかであり、FG-FMAS プローブを使用し、高 速 MAS および重水素ロックを行うことにより、固体に おいても高分解能<sup>1</sup>H-NMR スペクトルが得られている ことがわかる<sup>1)19)</sup>。すなわち、高速 MAS により同種核 間の双極子-双極子相互作用の効果を極めて小さくし、 重水素ロックにより正確にシムを調整できることが明ら かとなった。



図7 (A) 加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび (B) 未加硫天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

図	7 (A)	7 (B)
試料	加硫天然ゴム	未加硫天然ゴム
測定温度 (K)	323	323
積算回数	128	128
遅延時間(s)	5.0	5.0
SN 比	26732	27178
半值幅(Hz)	7.00	5.20
積算時間 (min)	13	13

### 表 2 <sup>1</sup>H-NMR 測定のパラメーター

## 3 FG-FMAS プローブを用いた構造解析

### 3・1 事例1:加硫天然ゴムの架橋点の構造解析

図8に拡大した加硫天然ゴムのゴム<sup>13</sup>C-NMRスペ クトルと未加硫天然ゴムの溶液<sup>13</sup>C-NMR スペクトル を示す。加硫天然ゴムのゴム<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに は、40~60 ppm 付近に複数の小さなシグナルを確認す ることができる。これらは未加硫天然ゴムの溶液 <sup>13</sup>C-NMR スペクトルには示されていないことから、架橋点 に由来するシグナルであるといえる。過去の研究では、 40,44,50,58 ppm にそれぞれブロードな1本のシグ ナルが示され、それらは各々1本のシグナルとして帰 属および解析に用いられた<sup>5)~9)</sup>。しかし、FG-FMAS プローブを使用し、高速 MAS および重水素ロックを行 うことにより、40、44、50、58 ppm にそれぞれ複数の 鋭いシグナルが示され、ブロードなシグナルはもはやど こにも確認できなくなっている。高速 MAS に加え、重 水素ロックによりシム調整が正確に行われたため、シグ ナルは分離されたものと考えられる。すなわち、過去に 報告されたブロードな1本のシグナルは、複数の小さ なシグナルが重なり、見かけ上1本となって<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに示されていたことがわかる。

図9に拡大した加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペク トルと未加硫天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示 す。加硫天然ゴムのゴム<sup>1</sup>H-NMR スペクトルには,小 さなシグナルが 3.4 および 4.2 ppm に示されていること がわかる。3.4 ppm のシグナルは - C-CH-Sx の<sup>1</sup>H に帰属され、4.2 ppm のシグナルは = C-CH-Sx の <sup>1</sup>H に帰属される<sup>1)</sup>。ここで,xは架橋点における硫黄の 数を表している。このように,高速 MAS を行うことに より,<sup>1</sup>H-NMR 測定でも架橋点に由来するシグナルが 解析できることがわかる。



天然ゴムの溶液 <sup>13</sup>C–NMR スペクトル

図 8 拡大した <sup>13</sup>C-NMR スペクトル



(A) 加航 スペコムのコム H=NMR スペクトル, (B) 未加値 天然ゴムの溶液<sup>1</sup>H=NMR スペクトル

表 3 **DEPT** および **APT** におけるシグナルの出現方向と 置換基の数の関係

	1 級炭素 - CH <sub>3</sub>	2 級炭素 -CH <sub>2</sub> -	3級炭素 >CH-	4級炭素 >C<
DEPT45	$\uparrow$	$\uparrow$	Ŷ	—
DEPT90	_	—	↑	_
DEPT135	$\uparrow$	$\downarrow$	↑	_
APT	↑	$\downarrow$	Ŷ	$\downarrow$
↑:上向き:	シグナル,	↓:下向きシ	グナル,一	:消失

<sup>13</sup>C-NMR スペクトルの 40~60 ppm 付近の小さなシ グナルは、各炭素の置換基の数を決めることにより、帰 属できると考えられる。炭素の置換基の数は、<sup>1</sup>Hと <sup>13</sup>Cの相互作用を利用した distorsionless enhancement by polarization transfer (DEPT) および attached proton test (APT) のパルスシーケンスを適用することに より測定できる。表3に DEPT および APT における シグナルの出現方向と置換基の数との関係を示す。シグ ナルの出現方向により、1級、2級、3級および4級炭 素を区別することができる。図10に加硫天然ゴムの DEPT45, DEPT90, DEPT135 および APT スペクト ルを示す。ここで、APT スペクトルにはシグナルに矢 印を付している。24,26,32 ppmのシグナルは DEPT45スペクトルでは上向き、上向き、上向きに現 れ, DEPT90 スペクトルでは消失している。また、こ れらのシグナルは、DEPT135スペクトルでは、上向 き、下向き、下向きに現れている。これらを表3に基 づいて帰属すると、24 ppm のシグナルは cis-1,4-イソ プレン単位のメチル基, 26 および 32 ppm のシグナル はメチレン基であることがわかる。同様に、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルの 40~60 ppm 付近の小さなシグナルの帰属 を行う。40および44 ppmの小さなシグナルは, DEPT45 スペクトルでは上向き、DEPT90 スペクトル では消失, DEPT135 スペクトルでは下向きに現れてい る。一方, 58 ppm のシグナルは DEPT45, DEPT90, DEPT135 スペクトルではすべて上向きまたは消失して

(D) 60 50 55 40 45 (C) 60 50 55 4540(B) 60 55 50 45 40(A) 60 5045 55 40PPM from TMS 125 100 150 75 50 25 0

図 10 ゴム NMR 法による加硫天然ゴムの (A) DEPT45 スペ クトル, (B) DEPT90 スペクトル, (C) DEPT135 スペ クトル, (D) APT スペクトル

いる。これにより、40 および 44 ppm のシグナルは2 級炭素に帰属され、58 ppm のシグナルは3 級炭素と4 級炭素に帰属される。この帰属を確認するため、APT スペクトルに目を移すと、40 および 44 ppm のシグナ ルはどちらも下向きに現れ、58 ppm のシグナルは上向 きおよび下向きに現れている。これらを表3に基づい て帰属すると、40 および 44 ppm のシグナルは2 級炭 素、58 ppm のシグナルは3 級炭素と4 級炭素に帰属さ れ、DEPT により得られた結果と一致する。FG-FMAS プローブを用いることによりすべてのシグナル は分離できるようになり、Koenig<sup>16)~18)</sup>や Gronski<sup>20)21)</sup> の報告とは異なり、40~60 ppm 付近のシグナルは実証 的に帰属できるようになったことがわかる。

図 11 にゴム NMR 法により得られた加硫天然ゴムの heteronuclear multi quantum correlation (HMQC) スペ クトルを示す。ここで、カノイズは選択測定を行うこと により消去されている。磁場勾配を印加しながら多量子 コヒーレンス測定を行うことにより、微弱な40,44お よび58 ppmの<sup>13</sup>C-シグナルと2.1, 1.7, 3.4 および 4.2 ppm の<sup>1</sup>H-シグナルとの間に明瞭に相関ピークが観 測されている。ここで、1.7 および 2.1 ppm の<sup>1</sup>H シグ ナルはCとHから成る置換基に帰属され, 3.4 ppmの <sup>1</sup>H シグナルは -C-CH-Sx の H, 4.2 ppm の <sup>1</sup>H シグ ナルは =C-CH-SxのHに帰属される。図11の異種 核相関から、40 および 44 ppm の <sup>13</sup>C シグナルは 2.1 お よび 1.7 ppm の<sup>1</sup>H シグナルと相関しているため C と H から成る置換基に結合した2級炭素に, 58 ppm の<sup>13</sup>C シグナルは-C-CH-Sxと=C-CH-Sxの3級炭素 にそれぞれ帰属される。また、58 ppm の <sup>13</sup>C シグナル の一部は、硫黄に結合した4級炭素に帰属される(図 10)。これまでの研究で, Koenig ら<sup>3)8)</sup>は, 40 ppm のシ グナルを異性化により生じた trans-1.4-イソプレン単

ぶんせき 2018 6



図 11 ゴム NMR 法による加硫天然ゴムの HMQC スペクト ル

位のメチレン基に帰属したが、44、58 ppm のシグナル は硫黄に結合した3級炭素に帰属した。一方、Gronski ら<sup>20)21)</sup>は、44 ppm のシグナルを硫黄に結合した2級炭 素と3級炭素であり、58 ppm のシグナルを硫黄に結合 した3級炭素と4級炭素に帰属した。これに対し、ゴ ム NMR 法を適用することにより、40、44 および58 ppm の<sup>13</sup>C-シグナルは実証的に帰属できる。40 ppm のシグナルは異性化により生じた trans-1,4-イソプレ ン単位のメチレン基に帰属され、44 ppm のシグナルは 硫黄に結合した炭素の隣のメチレン基に帰属される。ま た、58 ppm のシグナルはSに結合した3級および4級 炭素に帰属される。

# **3・2** 事例 2:ゴム NMR 法による架橋クロロプレン ゴムの構造解析

クロロプレンゴム (CR) は主として trans-1,4-クロ ロプレン単位から構成されており、そのほかに cis-1,4-クロロプレン単位、3,4-クロロプレン単位、1,2-クロ ロプレン単位および異性化した1,2-クロロプレン単位 を数%含んでいる22)~24)。これらの繰返し単位の中で、 1,2-クロロプレン単位は結合エネルギーが低いため, 架橋反応の開始点や劣化の起点になるとされている。実 際,過去の研究では,CRを架橋する際,1,2-クロロプ レン単位が熱により異性化した後、ゴムに配合されてい る酸化亜鉛などの金属塩と反応することでエーテル結合 による架橋構造が生成すると推定されている25)26)。し かし、この架橋点の構造は実証されたものではなく、 CR の架橋中に生じる反応には不明点が多く残されてい るため、架橋 CR の構造を実証的に明らかにする必要が あるといわれている。ここでは、筆者らが架橋 CR にゴ ムNMR法を適用することにより得られた結果27)を紹 介する。



図 12 (A) 未架橋 CR の溶液 <sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび (B) 架橋 CR のゴム <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

架橋 CR のゴム<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを原料 CR の溶 液<sup>1</sup>H-NMR スペクトルとともに図 12 に示す。それぞ れのシグナルは既報に従って図中に示すように帰属され る<sup>28)</sup>。架橋前後で比較すると,架橋後では 1.95 ppm, 5.2 ppm および 5.4 ppm の微小シグナルが消失し,新た に 0.9 ppm および 1.3 ppm 付近にシグナルが現れてい る。消失したシグナルはいずれも 1,2-クロロプレン単 位に帰属されるものであることから,既報で推定されて いるように,1,2-クロロプレン単位の異性化が生じ, エーテル結合による架橋構造が形成された可能性があ る。しかし,異性化した 1,2-クロロプレン単位および 架橋構造に起因するシグナルはいずれも現れていない。 一方,0.9 ppm および 1.3 ppm 付近のシグナルはこれま での研究では未帰属であるため,未知の構造としてゴム NMR 法により解析を行った。

図 13 に架橋 CR および原料 CR の <sup>13</sup>C-NMR スペク トルを示す。それぞれのシグナルの帰属は既報を参照さ れたい<sup>28)</sup>。架橋 CR および原料 CR の <sup>13</sup>C-NMR スペク トルを比較すると、ゴム<sup>1</sup>H-NMR 測定(図12)の結 果と同様に、架橋により1,2-クロロプレン単位に帰属 されるシグナルはすべて消失し、新たなシグナルが 14.5 ppm, 22.5 ppm, 29.5 ppm, 31.8 ppm 付近に現れ ている。DEPT 測定によりこれらのシグナルを解析す ると、14.5 ppm 付近のシグナルは1級炭素、22.5 ppm、 29.5 ppm および 31.8 ppm 付近のシグナルは 2 級炭素 に帰属される。図12および図13のスペクトルに示さ れた新たなシグナルをさらに詳細に解析するためには二 次元 NMR 測定により<sup>1</sup>H-シグナルと<sup>13</sup>C-シグナルの 相関を解析する必要がある。従来の固体 NMR 法では二 次元 NMR 測定は不可能であり、これ以上の解析は非常 に困難であった。



図 13 (A)未架橋 CR の溶液<sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび(B) 架橋 CR のゴム <sup>13</sup>C-NMR スペクトル



図 14 ゴム NMR 法による架橋 CR の HSQC スペクトル

図 14 に架橋 CR のゴム heteronuclear single quantum correlation (HSQC) スペクトルを示す。架橋後に現れ たシグナルは、非常に小さいにもかかわらず、いずれも 構造を特定するために十分な感度で H−シグナルと <sup>13</sup>C-シグナルの間に相関が現れている。例えば、架橋 後に現れた 0.9 ppm 付近の <sup>1</sup>H-シグナルと 14.5 ppm 付 近の<sup>13</sup>C-シグナルとの間に相関があり、1.3 ppm 付近 の<sup>1</sup>H-シグナルと22.5 ppm, 29.5 ppm, 31.8 ppm 付近 の<sup>13</sup>C-シグナルとの間に相関がある。HSQC 測定では 直接結合した H と C との間に相関が現れるため、相関 を示したシグナルは対応するHとCが直接結合してい ることを示唆している。この HSQC 測定により得られ たシグナルの相関に加え, heteronuclear 2 bond correlation (H2BC) 測定による<sup>1</sup>H と一つ及び二つ離れた<sup>13</sup>C との間の相関および heteronuclear multiple bond correlation (HMBC) 測定による<sup>1</sup>H と二つ及び三つ離れた <sup>13</sup>C との間の相関を相補的に解析したところ、CR の架 橋時に  $CH_3 - CH_2 - CH_2 - S - R$ の構造が生じたことが 示唆された。すなわち、ゴム NMR 法を適用することに より CR の架橋中に生じる構造の一つを特定することが できた。ただし、架橋点に存在するとされるエーテル結 合によるシグナルは不検出であり、CR の架橋構造は未 だ実証されていないことから、さらなる研究が必要であ る。

# 5 おわりに

ゴム NMR 法の開発により,加硫ゴムの構造は実証的 に解析できるようになった。すなわち,従来の溶液 NMR 法や固体 NMR 法をゴムに無理やり応用する必要 はなくなり,ゴムのための NMR 法を用いて HSQC, HMQC および HMBC 等の測定を行うことにより,ゴ ムの構造が精緻に解析できるようになった。これは,従 来の NMR 法が溶液や固体に限られていたことを考慮す ると,画期的な技術革新であるといえる。なぜなら,ゴ ムやゲルの構造解析は,溶液 NMR 法や固体 NMR 法を 適用せざるを得なかったため,汎用高分子,機能性高分 子,タンパク質や糖鎖等の構造解析に比べ,圧倒的に遅 れていたからである。今後,FG-FMAS プローブを用 いたゴム NMR 法が普及し,これまでの研究で未知とさ れてきたゴムの末端基,分岐点および架橋点の構造と物 性との関係が完全に解明されることを期待する。

謝辞 ゴム NMR 法は,日本電子株式会社(JEOL)との共同 研究により開発されたものである。日本電子株式会社に感謝の 意を表する。

#### 文 献

- S. Kawahara, O. Chaikumpollert, S. Sakurai, Y. Yamamoto, K. Akabori : *Polymer*, 50, 1626 (2009).
- 2) O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara: *Polym. J.*, **44**, 772 (2012).
- 3) 森麻樹夫, J. L. Koenig:日本ゴム協会誌, 71, 68 (1998).
- 4) J. L. Koenig: Rubber Chem. Technol., 73, 385 (2000).
- D. J. Patterson, J. L. Koenig, J. R. Shelton : *Rubber Chem. Technol.*, 56, 971 (1983).
- M. Mori, J. L. Koenig: Rubber Chem. Technol., 68, 551 (1995).
- M. Mori, J. L. Koenig: Rubber Chem. Technol., 70, 671 (1997).
- M. Mori, J. L. Koenig: J. Appl. Polym. Sci., 70, 1391 (1998).
- 9) S. J. Oh, J. L. Koenig: Polymer., 40, 4703 (1999).
- 10) R. A. Komoroski: Rubber Chem. Technol., 56, 959 (1983).
- R. A. Komoroski, J. P. Schockcor, E. C. Gregg, J. L. Savoca: *Rubber Chem. Technol.*, 59, 328 (1986).
- 12) N. A. Oyler, R. Tycko: J. Phys. Chem., B, 106, 8382 (2002).
- 13) Y. Nishiyama, Y. Endo, T. Nemoto, H. Utsumi, K. Yamauchi, K. Hioka, T. Asakura : J. Magn. Reson., 208, 44 (2011).
- 14) S. Braun, H. O. Kalinowski, S. Berger : "150 and More Bas-

ic NMR Experiments: A Practical Course, 2nd Ed." pp 1–581 (1998), (Wiley-VCH, Weinheim).

- 15) M. Kluppel, H. Menge, H. Schmidt, H. Schneider, R. H. Shuster: *Macromolecules*, 34, 8107 (2001).
- 16) A. M. Zaper, J. L. Koenig : Macromol. Chem., 189, 1239 (1988).
- D. J. Patterson, J. L. Koenigh: Appl. Spectrosc., 41, 441 (1987).
- 18) A. M. Zaper, J. L. Koenig : *Rubber Chem. Technol.*, 60, 252 (1987).
- S. Kawahara, K. Akabori, Y. Yamamoto, S. Sakurai: Kautsch. Gummi Kunstst., 62, 94 (2009).
- W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler, E. R. Straube : *Rubber Chem. Technol.*, 65, 63 (1992).
- W. Gronski, H. Hasenhindl, H. H. Freund, A. W. Wesseling: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 44, 119 (1991).
- 22) M. M. Coleman, D. L. Tabb, E. G. Brame : *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 49 (1977).
- 23) M. M. Coleman, E. G. Brame : Rubber Chem. Technol., 51, 668 (1978).
- 24) B. Ivan, J. P. Kennedy, S. S. Plamthottam : J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 18, 1685 (1980).
- 25) Y. Miyata, M. Atsumi: J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 26, 2561 (1988).
- 26) Y. Miyata, M. Atsumi: Rubber Chem. Technol., 62, 1 (1988).
- 27) FG/MAS プローブを用いた固体 2 次元 NMR 法による加 硫 CR の構造解析,一般財団法人化学物質評価研究機構 http://www.cerij.or.jp/service/05\_polymer/chemical\_

structure.html (2018 年 4 月 10 日, 最終確認) 28) T. Saito, S. Kawahara, Y. Ohtake: *Rubber Chem. Technol.*,







山本祥正 (Yoshimasa YAMAMOTO) 東京工業高等専門学校 (〒193-0997 東京 都八王子市椚田町 1220-2)。長岡技術科 学大学大学院材料工学専攻博士後期課程修 了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》 天然ゴムの化学修飾,天然ゴムの脱タンパ ク質化。《趣味》食べ歩き。 E-mail: yamamoto@tokyo-ct.ac.jp

齊藤貴之(Takayuki SAITO) 一般財団法人化学物質評価研究機構(〒 345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600)。長岡技術科学大学大学院材料工学 専攻博士後期課程修了。博士(工学)。 ≪現在の研究テーマ≫高分子構造,劣化分 析。≪趣味≫ガーデニング。 E-mail:saito-takayuki@ceri.jp

河原成元 (Seiichi KAWAHARA) 長岡技術科学大学 (〒940-2188 新潟県長 岡市上富岡町 1603-1)。東京農工大学大 学院工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》高分子構 造・物性,天然ゴム科学・技術。《主な著 書》"歴史で見るエッセンシャル物理化学" (共著)(日新出版)。《趣味》テニス。



量 子 化 学 ──基礎コース物理化学 I ──

#### 中田宗隆 著

本書は単原子の電子状態と2原子分子や小分子の電子状態 の解説で構成されている。分析化学との関連では、前者は原子 スペクトル、後者は分子スペクトルの基礎として重要である。 緒言に「ふつうの物理化学の教科書では天下り的に導入される 波動関数や固有値などの概念を、丁寧にわかりやすく説明す る」とあるとおり,授業で学生から出された質問に対する回答 と思えるような解説が随所に見られる。たとえば,初学者が持 つであろう以下のような疑問には明快な解説が与えられてい る。電子の波動関数はどのようにして導出されたのか,電子軌 道を図示したときのあの丸は何を表しているのか,多電子原子 の電子状態はどうなっているのか,混成軌道とは何なのか…。 詳細な説明がある一方で大胆に説明を省略した部分も見られる が、このあたりのさじ加減や取捨選択は著者の個性であろう。 「初学者がもつさまざまな疑問に答えたい」という意図はかな りの程度まで成功していると思う。章末問題も適切である。学 生向けの丁寧な内容の参考書としてだけでなく,物理化学の授 業を担当する教員が授業の進め方や内容を考える際に活用する ことも可能である。

(ISBN 978-4-8079-0936-0・A5 判・212 ページ・2,400 円+税・ 2018 年刊・東京化学同人)