

# ラマンと赤外の相補的性格を利用する

## FT-Raman と FT-IR によるチミジン重水素化物およびリグニンの分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部  
編集発行：マーケティング部

M95005

### Key Words

- FT-Raman
- FT-IR
- 相補性
- チミジン
- リグニン

### はじめに

ラマン分光法と赤外分光法はお互いの弱点を補い合う性格をもっており、複合的に解析することにより得られる情報は多い。例えば赤外分光で諦めていた試料をラマン分光法ではいとも簡単に分析できたり、時には逆の場合も存在する。なお、本報告はラマン分光に着目してレポートする。

### ラマン分光法の原理と特徴

ラマン分光法の原理を簡単に説明すると、単一の振動数  $\nu_0$  を持つレーザー光を物質に照射すると物質表面で光が散乱し、その散乱光の振動数を調べると  $\nu_0$ 、 $\nu_0 \pm \nu_1$ 、 $\nu_0 \pm \nu_2 \dots$  とシフトしている。入射光と同じ振動数  $\nu_0$  の光をレイリー散乱、試料によって振動数が変化した光をラマン散乱と呼ぶ、ラマン散乱のうち ( $\nu_0 - \nu_1$ ) をストークス散乱、( $\nu_0 + \nu_1$ ) をアンチストークス散乱と呼び、入射光と散乱光の振動数差  $\pm \nu_0$  をラマンシフトという。励起光の振動数をかえるとラマン散乱の現れる振動数は変わるが、ラマンシフトは変わらない。ラマンスペクトルでは、横軸にラマンシフトを波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で示し、縦軸にラマン散乱強度を任意の単位で示す。通常ラマンスペクトルはストークス散乱のみを示す。

FT-Raman 分光法は1986年頃から発展してきた新しい測定方法であるが、ラマン散乱の強度は、ほぼ散乱光の振動数の4乗に比例するため、エネルギーの小さい近赤外光を用いるFT-Ramanは分散型ラマン法に比べ20倍程度感度が低かった。しかし現在においては検出器等光学部品の進歩により同等のS/Nが簡単に得られ、さまざまな特徴を示すに至っている。

#### 従来の分散型ラマンに対するFT-Ramanの特徴

##### 試料からの蛍光の影響が少ない

FT-Ramanは近赤外レーザーを利用するため、試料から蛍光が励起されにくく、医薬品や紙、タンパク質など蛍光バックグラウンドの影響が強い物質の測定に有用である。

##### 高分解能測定が容易

FT-IRと同様、高分解能で広い領域のスペクトルを測定することが可能である。波数位置精度もよいため、差スペクトル演算も容易である。

##### 可視光を避けた測定が可能

レチナール蛋白など、可視光に感応する試料の構造解析のために利用することが可能である。

#### FT-IRに対するラマン分光法の特徴

##### 相補的に働く(赤外活性の弱い化学種に強い活性を示す)

C=Cなど赤外吸収の弱い化学結合を持つ化学種はラマンに強い活性を示し、逆に赤外吸収の強いO-HやN-Hにはほとんど活性を示さない。

##### 試料の前処理が容易

試料の形状にとらわれず、そのまま測定することが可能。試料の前処理がほとんど不要。

##### 低波数領域のスペクトルが感度よく得られる

遠赤外領域 ( $400 \sim 100 \text{cm}^{-1}$ ) の測定が問題なく行える。骨格振動の解析に有効。

##### バックグラウンドの影響がない

ラマン分光では、リファレンスを測定する必要がなく、蛍光やエミッション以外のバックグラウンドの影響が少ない。

##### 水蒸気の影響がない

IRでは多量の水蒸気がスペクトル上にノイズとして現れる場合が多いが、ラマンではその影響がない。

## 実験

#### チミジン重水素化物の分析

粉状のチミジンおよび重水素化した2'(S)D-チミジン(図1)を用い、FT-IRは数粒を顕微透過で、FT-Raman はキャピラリーチューブに入れて測定を行った。

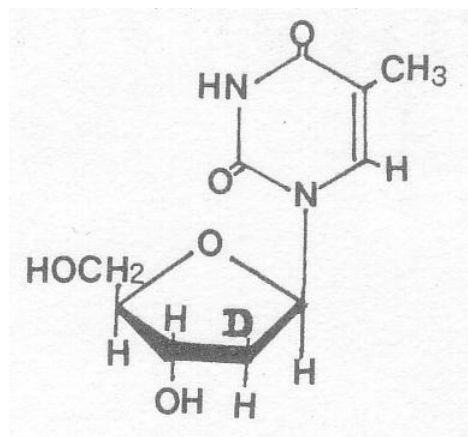


図1 2'(S)D-チミジン

## 結果及び考察

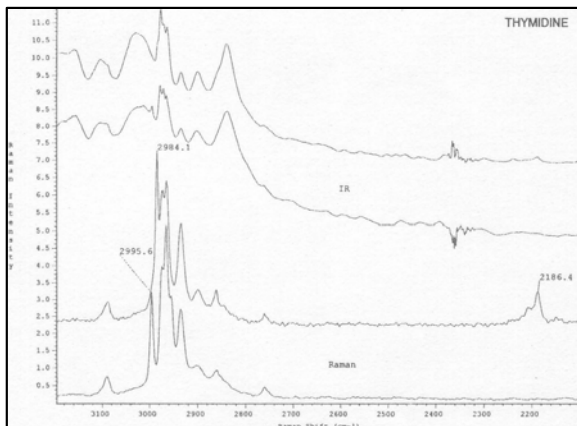


図2 上から、赤外(重水素化物、標準)、ラマン(重水素化物、標準)のスペクトル(分解能 $2\text{cm}^{-1}$  検出器 IR: MCT-A、Raman: Ge)

2つの試料の大きな違いは、重水素化によるC-Dの伸縮振動の有無になるが、そのピークは $2186\text{cm}^{-1}$ に現れる。このピークはIRでは非常に弱く、ラマンでは強い活性を持っていることが解る。次にC-Hの部分にC-Dに置換され $\text{CH}_2$ 逆対称伸縮振動が単独のC-H伸縮振動に変わる変化がスペクトルに現れているはずであるが、IRでそれを確認することは難しい。しかしラマンスペクトルは非常にシャープで、ピークのシフトを見分けるのに適している。 $2995\text{cm}^{-1}$ (逆対称伸縮)から $2984\text{cm}^{-1}$ (伸縮)にC-Hの伸縮振動ピークがシフトしているのがはっきりと解る。それぞれの結果はIR側にも存在するのだが、判断するのは困難である。

### 紙中のリグニンの分析

藁半紙に含まれるリグニンを、FT-IRでは一本の繊維を顕微透過法で、FT-Ramanでは紙のままの状態での測定を行った。

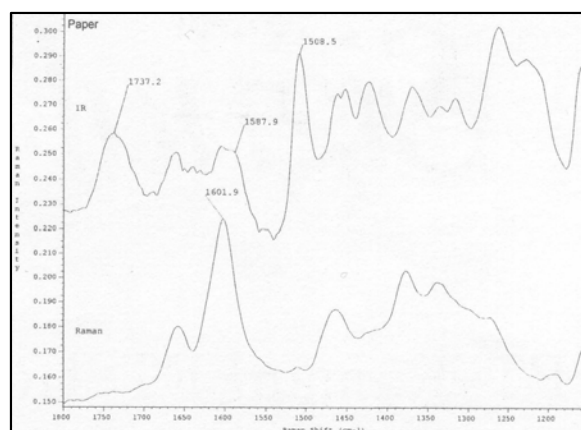


図3 リグニンの赤外(上)、ラマン(下)スペクトル(分解能 $4\text{cm}^{-1}$  検出器 IR: MCT-A、Raman: Ge)

リグニンの存在は $1600\text{cm}^{-1}$ 付近のベンゼン環のピークの有無により分析できる。ラマンでは $1601\text{cm}^{-1}$ に良好にピークを確認できるが、IRの方では $1620\text{cm}^{-1}$ の水のピークと $1587\text{cm}^{-1}$ のカルボン酸塩のピークのオーバーラップによりはっきりしていない。逆に、 $1508\text{cm}^{-1}$ の芳香族のピークや $1737\text{cm}^{-1}$ のカルボニル基のピークはIRでしか確認できない。一般に $1737\text{cm}^{-1}$ のカルボニルのピーク(C=O)は、ラマンとIR双方に活性がある。スペクトルにおいては、双方の $1650\text{cm}^{-1}$ 付近のピークがそれにあたる。このようにIRとラマンの相補的な関係を利用することによりさまざまな解析が出来る。

## 謝辞

試料の2' (S)D-チミジンは東京薬科大学 岩戸良治教授、川島悦子講師、関根健志氏、いわき明星大学 坪井正道教授よりご提供いただきました。

また、いわき明星大学 坪井正道教授には、特別に有用なご助言をいただきました。謹んでここに謝意を表わします。

## 参考文献

- 古川行夫 ラマン分光の基礎と応用(1992)  
浜口宏夫・平川暁子 ラマン分光法(株)学会出版センター(1998)

M95005

サーモフィッシャー  
サイエンティフィック株式会社

スペクトロスコピー営業本部  
IR/Raman 営業部

横浜本社  
045-453-9210

大阪支店  
06-6863-1552

E-mail  
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp  
(日本)  
www.thermo.com  
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.