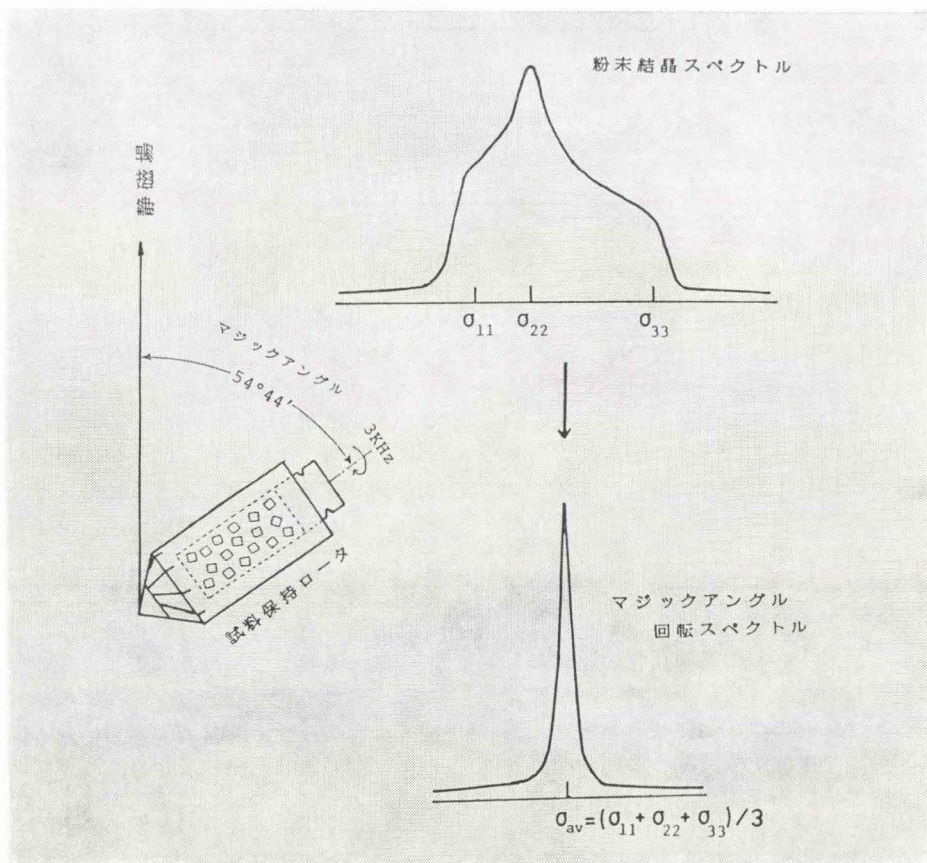


# 京大広報

No. 292

京都大学広報委員会



結晶性ポリエチレンの固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

—関連記事本文 672 ページ—

## 目次

沢田総長，中華人民共和国を訪問	672	訃報	673
栄誉（馬場正雄教授）	672	日誌	673
昭和59年度新設の建物（追加）	672	<随想>	
4月24日の現場検証	672	リンドウ集会の思い出	
<紹介>		名誉教授 福井 謙一	674
化学研究所繊維化学研究部門	672		

## 〈大学の動き〉

## 沢田総長、中華人民共和国を訪問

沢田敏男総長は、中華人民共和国北京市で開催の日中大学長会議に出席のため4月29日に出発し、予定どおり5月3日帰国した。

## 〈栄 誉〉

馬場正雄教授（経済研究所）

わが国学術の向上発展のため顕著な功績をあげたことにより、昭和60年4月29日紫綬褒章が授与された。

## 昭和59年度新設の建物（追加）

昭和59年度の施設整備費（本広報 No.281 で掲載した以後の追加）として認められたものは次のと

おりである。

建築施設名	延面積	竣工予定期	備 考
化学研究所 材料調整解析棟	540 <sup>m<sup>2</sup></sup>	昭. 60. 5. 30	平 屋
原子炉実験所 使用済燃料室	233	60. 12. 27	地上1階 地下1階

## 4月24日の現場検証

4月24日（水）未明、事務局本館正面玄関入口扉のガラス1枚及び学生部棟の窓ガラス9枚が投石により破壊される等の被害があった。これに関して、警察へ届出が行われ、警察の現場検証が本学関係者立会いの上、同日午前9時35分頃から同10時50分頃まで行われた。

## 〈紹 介〉

## 化学研究所繊維化学研究部門

高分子材料の構成分子は極めて大きく、その立体形態や集合状態には無限の可変性がある。近時、材料に要求される性能は多様化され、極限的性能が求められる場合が多い。例えば超強力、超高弾性率繊維や、高度の耐熱耐衝撃性プラスチック材料などがしばしば要求される。このような特殊の性能をもつ材料を開発するには、分子鎖の形態や動力学を正確に把握する必要がある。本研究部門は、第二次世界大戦の前後において本邦での最初の合成繊維、ビニロンの発明開発を達成した櫻田研究室の流れを汲み、高分子材料の開発研究を行っているが、最近では、固体高分解能<sup>13</sup>C核磁気共鳴（NMR）や中性子散乱などの斬新な研究手段により、固体物性の起源としての静的並びに動的な分子構造に関する研究を行っている。

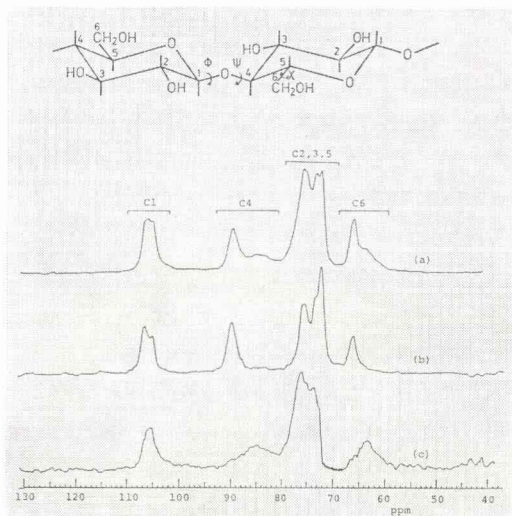
まず固体高分解能<sup>13</sup>C NMR、いわゆるマジックアングル回転法（MAS）を紹介しよう。<sup>1</sup>Hや<sup>13</sup>Cのようにスピンをもつ核種を静磁場におき、磁気共鳴を観測する場合、核周辺の電子により遮閉磁場が生じ共鳴線はシフトする。このシフトの磁場に対する比例定数はケミカルシフト $\sigma$ と呼ばれ、核周辺の局所構造を反映する重要な数値で、高分解能 NMR で観測される。しかし、固体では定常的な核間の磁気相互作用に覆われ、 $\sigma$ は普通では見られない。固体でも<sup>13</sup>C磁化を観測する場合、系中のプロトンに強い共鳴電磁波をかけてスピン方向を高速に反転させることにより

<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H間の磁気相互作用をデカップルし、 $\sigma$ を観測することができる。

表紙図最上部には、結晶性ポリエチレンに対してプロトンをデカップル（<sup>1</sup>H/DD）した場合の吸収スペクトルが示されている。固体の場合には、遮閉磁場の異方性のため $\sigma$ は2階のテンソル量でその主値 $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$ 、 $\sigma_{33}$ によって決定される特徴的なスペクトルが見られる。このスペクトルは、ポリエチレンの結晶状態におけるメチレン炭素原子のまわりの電子環境を如実に示すもので極めて重要な情報を含んでいる。しかし、多くの炭素種を含有する有機材料では、このような各炭素種からの成分スペクトルが互に重なり合い分離不能となる。そこでマジックアングル回転法（MAS）が重要となる。表紙図下部には<sup>1</sup>H/DDに加えて試料を54°44'傾いた軸のまわりで高速に回転させた場合のスペクトルが示されているが $\sigma$ の主値の平均値が1本の鋭い吸収線として見られる。ここで54°44'は立方体の辺と対角線の交角で $\sigma$ を $x$ 、 $y$ 、 $z$ 三軸に関して平均化するマジックアングルである。

本研究部門ではポリエチレン、ポリエステルなどの合成高分子やセルロース、多糖類などの天然高分子に対する研究に上記の<sup>1</sup>H/DDやMASを合理的に組合せて固体構造に関する重要な情報を得ている。一般に結晶性高分子は、結晶相に加えて非晶成分を内包する複雑な相構造をもつが、MAS<sup>13</sup>C NMRで検出法を工夫して試料中の分子運動性の異なる各成分に対する成分スペクトルを別々に取り出すことに成功している（図参照）。

このように各成分のスペクトルが単離できると、これまで研究手段のなかった非晶分子鎖の形態や運動様式を明らかにすることができる。例えば、最近の顕著な業績としては、結晶性ポリエチレンはケミカルシフト及び磁気緩和時間の明瞭に異なる



木綿のマジックアングル回転  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (a) 全スペクトル (b) 結晶成分スペクトル (c) 非晶成分スペクトル。C<sub>1</sub>, … C<sub>6</sub> はそれぞれ分子中の6種類の炭素に対する吸収線をあらわす。

る結晶、等方非晶、界面成分の三相からなることを明瞭にしそれぞれの相における分子鎖形態を特性づけている。また、セルロースは図の上部に示すように椅子型の D-グルコースが  $\beta$ -1, 4-グリコシド結合により多数連なったもので、分子鎖形態の可変性はグリコシド結合及びメチロール側基に関する回転角  $\phi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$  だけに依存する。結晶及び非晶成分スペクトルを単離し、これら回転角に關係する炭素種の吸収線のケミカルシフトを吟味することにより、これまで X 線回折によってのみ決定されていた各種セルロースの結晶構造に訂正を与えた。また、これまで全く不明であった非晶分子鎖の形態を回転角の関数として具体的に明らかにしている。

これらの研究は昭和57年度に本研究所に設置された 400 MHz 及び 200 MHz 超伝導高分解能核磁気共鳴装置のうち固体測定用ユニットをもつ 200 MHz 装置によったものである。また、400 MHz 装置は分解能、シグナル/ノイズ比が極めて高く、これまで検出不能であった微量成分が検出でき、また高分子だけでなく例えば生理活性をもつような複雑な有機化合物の分子構造決定など本研究所の多くの研究部門で有効に使われている。

(化学研究所)

## 計報

菊池 武彦 (本学名誉教授・医学博士)

5月4日逝去、91歳。本学医学部卒業。昭和13年本学

医学部教授就任、31年退官。その間医学部附属医院長(23年~24年)を併任。同42年勲二等旭日重光章受章。専門は血液学。

## 日誌

(1985年4月1日~4月30日)

- 4月1日 ドイツ連邦共和国学術交流会 Friedhelm Schwamborn 研究者交流基金部長外1名来学、総長及び関係教官と懇談並びに学内施設見学
- 6日 名誉教授称号授与式  
 ✕ 退官教授懇談会
- 8日 医療技術短期大学部入学式  
 ✕ アルジェリア民主人民共和国高等教育省 Boukari Mustapha 次官外4名来学、国際交流委員長及び関係教官と懇談並びに学内施設見学  
 ✕ 中華人民共和国政府農業代表団 何康 団長(農牧漁業部長)外6名来学、総長及び関係教官と懇談
- 9日 評議会
- 10日 同和問題委員会  
 ✕ 体育指導センター管理運営委員会
- 11日 学部入学式  
 ✕ 大学院入学式

- 12日 ドイツ連邦共和国 Max Planck 協会 Dietrich Ranft 事務総長外2名来学、総長及び関係教官と懇談並びに学内施設見学
- 15日 中華人民共和国社会科学院代表団 梅益 団長(秘書長)外6名来学、国際交流委員会副委員長及び関係教官と懇談並びに学内施設見学
- 16日 総長、職員組合との交渉に出席  
 ✕ 組換え DNA 実験安全委員会  
 ✕ 発明審議委員会
- 17日 安全委員会  
 ✕ 国際交流委員会
- 18日 中華人民共和国科学院訪日代表団 胡永暢 団長(副秘書長)外5名来学、総長及び関係教官と懇談並びに学内施設見学
- 19日 放射性同位元素等管理委員会  
 ✕ 環境保全委員会
- 23日 評議会
- 26日 防火委員会
- 29日 総長、中華人民共和国北京市で開催の日中大学長会議に出席のため同国を訪問(5月3日まで)

## ＜随 想＞

## リンダウ集会の思い出

名誉教授 福 井 謙 一

昭和57年春に定年で退官してから3年になる。在職中は他の同僚に比べると私はどちらかといえば出不精に属して、ゆっくりした旅行をすることもなかったので、月並な計画かも知れないが、定年になれば、ひとつ「学会出席プラスとんぼがえり」からなる旅行でない旅をしてみたいと考えていた。4月に定年になれば早速5月にかけてアメリカへ、6月から7月にかけてスウェーデンからベルギーへ、そして9月には再びアメリカへ、という予定は、定年の前年の春からきまっていた。いずれも用務を核にして、その前後に羽根をのぼそうという企みであった。ところが、その年の暮に、予期せぬ事が起ったため、身边がにわか慌だしくなり、その計画も覚束なくなった。おまけに現在勤務している国立大学の学長に選挙されてしまったため、京大教授の時代以上に窮屈なことになった。それは具体的にいうと、学長職の外国行きは、手続きが面倒なうえ、期間が実質上2週間内に限られるからである。そのため、かねての計画はすべてご破算となり、ヨーロッパ旅行も2回に分割し、4つの旅行の期間もそれぞれ最低限にせざるを得なくなった。もっとも、このヨーロッパ旅行二分割については、私がどこかで不平を言ったことが伝わったためか、現在は1ヶ月まで留守にしてよいことになり、今後出かける学長方に功德を施した結果となった。

それに懲りて翌58年は、相変らずせわしく帰ってこなければならぬ外国出張の約束をすることを、極力さし控えた。しかし、6月のリンダウ集会にだけは、ぜひ行きたかったし、また行くべきであると考えた。南ドイツのボーデン湖畔のリンダウ島で行われるノーベル賞受賞者の集まる学会のことである。物理学、化学、生理学医学の順に毎年かわるがわる開かれ、58年はたまたま化学の年に当たっていたのである。こ



の、いわば「ノーベル賞受賞者の同窓会」ともいべき会合は、スウェーデン王室につながるベルナドット伯爵の率いる事務局によって主催され、リンダウ市、フンボルト財団を始め、多くの法人の援助のもとに、5日間にわたって開かれる。1951年に第1回集会が行われ、その年は33回目にあたっており、化学賞14人、経済学賞2人、計16人の受賞者が参加したが、たまたまアルフレド・ノーベル生誕150年記念の年に当たるので、とくにノーベル財団からラメル事務局長が招かれた。

集会は、受賞者の講演、約300名の一般参加者の質問会を中心として、かずかずの伝統行事があった。学会が終った翌日、一同揃ってボーデン湖の船旅をした。リンダウから西北に約2時間の航行ののち、ラインの源近くのマイナウ島につく。この島全体が伯爵の居城であるが、一般観光客にも公開されている。島の散歩のあと、受賞者は伯爵の居館に招待され、昼食のご馳走になった。

ベルナドット伯爵は、スウェーデン国王の父君のいとこに当り、ロマノフ王家、ホーエンツォルレルン家の血を引く名門の出である。島の庭園には1200種に上るバラの花と無数の草花、世界中から集めた750種の樹木が植えられ、まるで植物園のようである。

私は、全くの偶然ながら、ちょうど20年前、つまり1963年に、このマイナウ島を一観光者として訪れている。それは近くの町で国際会議があったためである。今回、船がつき、島に上陸し、出迎えた伯爵の案内で城の建物までゆくり歩いていった。建物の近くにきて、ふと見覚えのある場所にきた。虫が知らせたか、私は一緒に歩いていた家内と伯爵夫人もろとも、居合せた観光客にシャッターを押してもらってそこで写真をとった。家へ帰って気になったので、20年前の写真を探して比べてみると、全く同じ場所ですら写真がみつかった。違うところは、傍のバラの樹がまだ小さかったことと、若い私が一人で写っていたことであつた。

(ふくい けんいち 元工学部長 昭和57年退官 現京都工芸繊維大学長 専門は応用化学)

