

「現代化学」 # 8

～ ESR で測れば過激分子 (ラジカル) がわかる ～

基盤理工学専攻 石田尚行 (takayuki.ishida@uec.ac.jp) 担当分
E6-337教室 Dec. 10, 2019

目次

【第一章】 「ESR 現象と装置」

【第二章】 「ラジカルとは」

(配布資料と出席票があります)

【1.1】 ESR (EPR) とは

研究設備センター web
(旧機器分析センター)

<http://www.cia.uec.ac.jp/hp/webpages/setsubi2011/n23elexsys.html>



【1.1】 ESR (EPR) とは

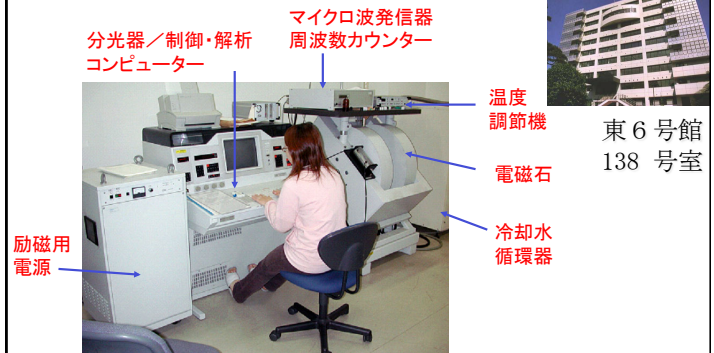
これらの装置による教育効果

本装置により最先端のマテリアル科学・電子工学の研究の場を提供できる。大学院生および学部四年生は、本装置を通じて物性測定や極低温の取扱いを体得することができる。本学はこのような研究教育により、固体物性に強い技術者、研究者を養成することができる。

卒業研究生でもご利用できます！

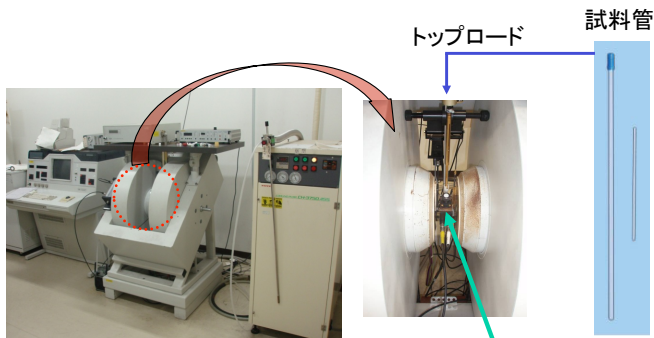
【1.1】 ESR (EPR) とは

電子スピン共鳴装置 (電子常磁性共鳴装置)
“Electron Spin (Paramagnetic spin) Resonance”
Bruker 社 (現Bruker Biospin社) 製 ESP 300E 2.7/9
平成7年導入 平成22年更新



東6号館
138号室

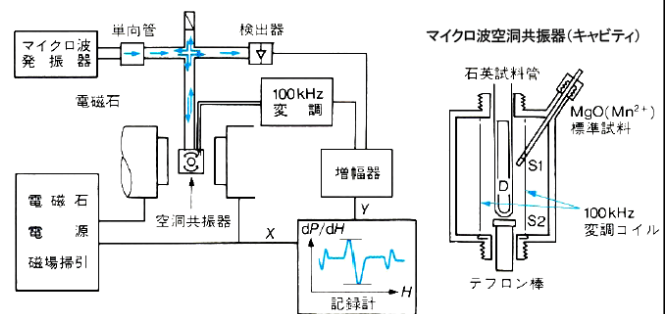
【1.1】 ESR (EPR) とは



東6-138-1 ESR測定室

キャビティ
(共振箱)

【1.1】 ESR (EPR) とは



石英試料管は内径5mm程度であり、試料部分は長さ3cm(〜200mg)あれば測定できる。100kHzの磁場変調によって生じるマイクロ波吸収の変調成分を増幅して、磁場の関数として記録紙に描くため、スペクトルは微分形になる。

【1.1】 ESR (EPR) とは
EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) の例

Magnetic Resonance in Medicine 62:768-795 (2009)

Resolution-Recovery for EPR Imaging of Free Radical Molecules in Mice

Yusuke Ikabata,¹ Hideo Sato-Akaba,² Takashi Aoyama,³ Hirohata Fujii,⁴ Kouichi Itoh,⁵ and Hiroshi Hirata^{2*}

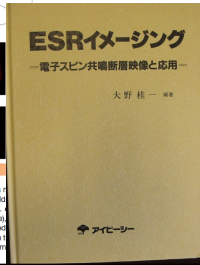
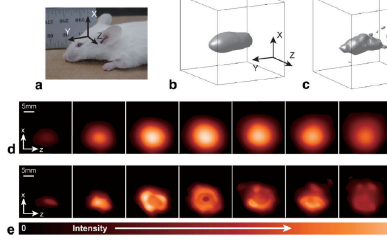


FIG. 7. EPR images of hydroxymethyl-PROXYL in the head of a subject mouse. (a) Relation between the body of a mouse and laboratory space. (b) Surface-rendered image obtained with a conventional method ($\sigma = 2.5$). The field image was $50 \times 50 \times 50$ mm. (c) Surface-rendered high-resolution image obtained from the blurred image in (b), generated from the blurred 3D image in (b). (d) Axial slice images of the 3D high-resolution image in (c). In (d) and (e) images was 25 mm. Background noise of $<10\%$ of the maximum signal intensity in the data set was suppressed. Iteration was terminated at $n = 20$ with a threshold ϵ of 5×10^{-5} . This iterative calculation took 245 s. The acquisition data from a subject mouse was 60 s. The linewidth $\Delta B_{1/2}$ of the zero-gradient spectrum was 0.443 mT for hydroxymethyl-PROXYL in the head of the mouse.

【1.1】 ESR (EPR) とは
EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) と
NMRI (核スピン共鳴を用いたイメージング) との併用例

Journal of Magnetic Resonance 207 (2010) 69-77

In vivo multisite oximetry using EPR-NMR coimaging

R. Ahmad^{a,*}, G. Caia^a, L.C. Potter^b, S. Petryakov^a, P. Kuppusamy^a, J.L. Zweier^{a,**}

^aCenter for Biomedical EPR Spectroscopy and Imaging, Davis Heart and Lung Research Institute, Department of Internal Medicine, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA
^bDepartment of Electrical and Computer Engineering, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

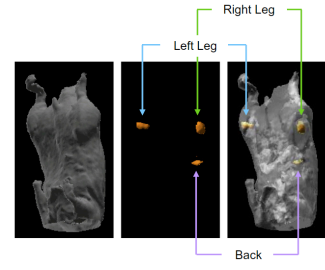


Fig. 7. Isosurface rendering of MRI and EPRI spin density map. From left to right: 3D MRI, final 3D EPRI spin density map generated from Eq. (2), and superposition of the two. For the EPRI reconstruction, the ROI was selected from the MRI.

【1.1】 ESR (EPR) とは
何が測定できるの？

奇電子をもつ系であれば、磁場に吸い寄せられるという磁性を有し(常磁性)、電子スピン共鳴に活性である。

スピンを持っている物質 = 常磁性の物質
ESR = EPR

EPRのアプリケーション分野 (Bruker社パンフレットから)

物理分野

- 磁化率の測定
- 遷移金属、ランタノイド、アクチノイドイオン
- 導体、半導体中の伝導電子
- 結晶欠陥(アルカリハライドの色中心など)
- 磁気共鳴、分子の励起状態の光検出
- 単結晶の結晶場
- 低温での再結合

化学分野

- ラジカル反応の動力学
- 重合反応
- スピントラップ
- 有機金属錯体
- 錯体
- 石炭、石油の研究
- 酸化還元過程
- 分子の2重3重項状態
- LB膜

【1.1】 ESR (EPR) とは
何が測定できるの？(続き)

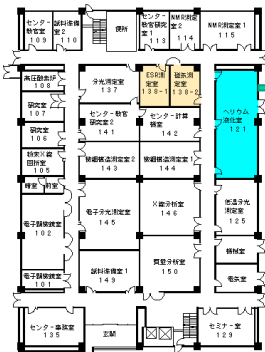
素材研究

- 光による色素、ポリマーの減成
- ポリマーの特性
- ダイヤモンドの欠陥
- 光ファイバーの欠陥
- レーザー物質
- 有機伝導体
- 半導体の不純物および欠陥の影響
- 磁気素材の特性
- 高温超伝導体
- C₆₀化合物
- 腐食、劣化によるフリーラジカルの生成
- セラミック
- 強磁性共鳴
- 液晶

医学・薬学関係

- スピントラベルとスピントラップ
- スピントラップ
- saturation transferを用いた生物分子動力学
- 生体組織中のフリーラジカル
- 非酸化性、ラジカル補足剤
- 薬物検出
- 酵素反応
- 光合成
- 金属結合サイトの構造、同定
- 酸素ラジカル
- NOラジカル
- 発ガン性反応
- SOD (superoxide dimutase)
- 放射線によるイオン化
- アラニンの線量
- 照射食品の評価
- 年代測定
- 放射線によって生成される短寿命有機ラジカル
- 放射線照射による効果と欠陥
- 生物への放射線の影響

【1.1】 ESR (EPR) とは
基盤理工学専攻と研究設備センター・附属低温室は
同じ建物にある。



低温室にあるヘリウム液化器



固体物性科学者・材料科学者は、低温と仲良し。

【1.2】 マイクロ波とは

不対電子は自転に例えられる小さな磁気モーメントをもち、磁場に置かれると電磁波で揺さぶられる。特徴的な周波数のエネルギーを吸収・放出する様子は**ブランコの振り**と似ている。



エネルギー準位の幅は**マイクロ波**領域の電磁波に相当。

NMR の原理の授業をうけているならば。。

ESR と NMR の原理は同じ。原子核も電子も「小さな磁石」である。揺さぶる電磁波の領域がちがうだけ。

【1.2】 マイクロ波とは

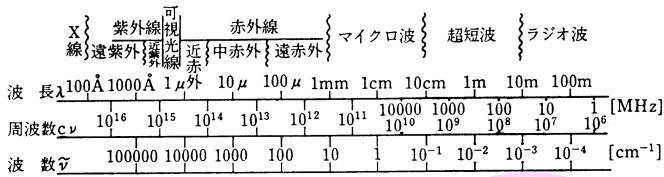


図 1.1 分子による電磁波の吸収

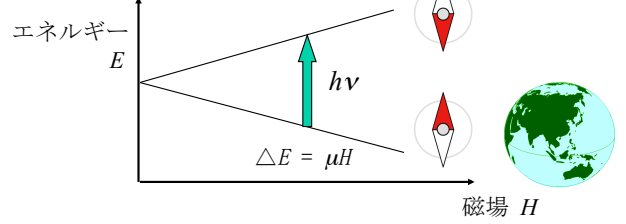
〔森野米三, 坪井正道, 現代物理化学講座 (3), 分子の構造, p.4, 図 1.1 東京化学同人 (1966)〕

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{光子のエネルギー})$$

$$= \mu_B H \quad (\text{ゼーマン分裂エネルギー})$$

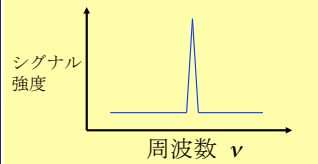
μ_B はボーア磁子 (電子一つのモーメント; 基本物理定数)

【1.2】 マイクロ波とは

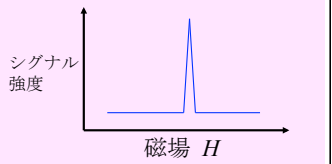


2種類の手法のうち、こちら↓が主流

磁場固定して周波数スキャン



周波数固定して磁場スキャン



【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

メタノールと過酸化水素から、 Ti^{3+} 存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル ($\cdot CH_2OH$)。

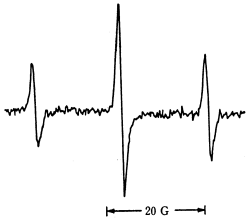


図 1.19 等価な2個の 1H 核による超微細構造

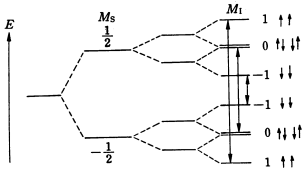


図 1.20 等価な2個の 1H 核による超微細相互作用

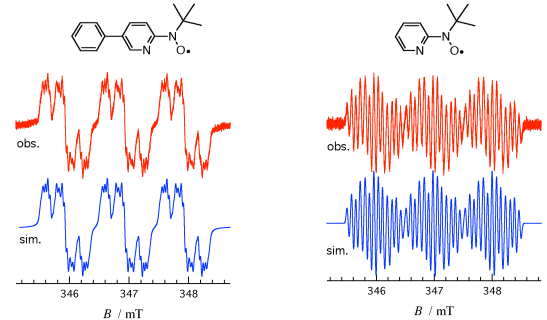
電子スピンと核スピンのカップリングする。

^{12}C と ^{16}O はカップリング不活性。

OH の H はカップリングしない。

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

研究例



超微細結合定数の決定から、スピン密度分布の解析へ

A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.*, **47**, 8859 (2008).

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

電子は小さな磁石だ

- ... 偶数電子系 (閉殻) は非磁性 ESR 不活性
- 奇数電子系 (開殻) は磁性をもつ ESR 活性

陽子も中性子も小さな磁石です

- ... 偶偶核 (^{12}C , ^{16}O など) は非磁性 NMR 不活性
- 偶奇, 奇偶, 奇奇核は磁性をもつ NMR 活性

NMR 活性核 (1H など) は、

ESR において、超微細構造をもたらす磁石の近くに磁石を置いたら無関係ではられない

ゆえに、ESR は NMR 活性核のカップリングを見せる

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

制御用/スペクトル表示の画面 (ESP300)



画面に出ているのはQディップ

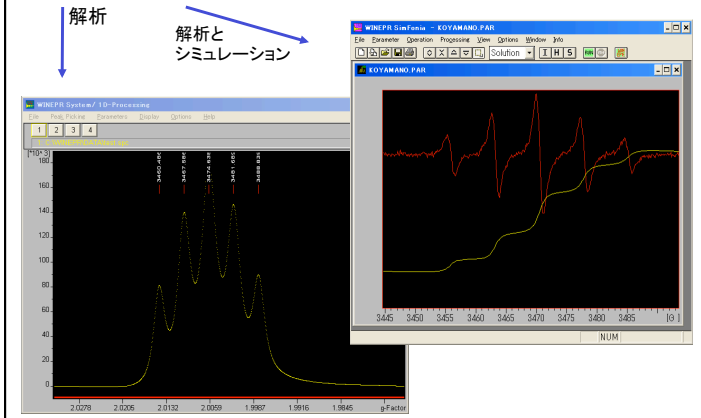
解析の画面



超微細結合の解析の一例

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

WinEPRとSimFonia の画面(WinPC, “2nd Station”)



【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

要点

等価な n 個の核から、二項展開係数 (${}_nC_r$) に対応した分裂本数と相対強度が観測される。



レポート課題 その1

- 1) $\text{CH}_3\cdot$ の ESR スペクトルの概形を予想せよ。分裂本数とその相対強度が判ればよい。(復習: ^{12}C は磁石ではないが、 ^1H は磁石)

「現代化学」 # 8

～ ESR で測れば過激分子 (ラジカル) がわかる ～

基盤理工学専攻 石田尚行 (takayuki.ishida@uec.ac.jp) 担当分
E6-337教室 Dec. 10, 2019

目次

【第一章】 「ESR 現象と装置」

➤エレクトロニクス材料としてのラジカル
➤体の中のラジカル
➤食べているラジカル

【第二章】 「ラジカルとは」

(配布資料と出席票があります)

【2.1】 ラジカルとは

Radical とは、**奇電子系 (odd-electron)** の化学種のこと。反応中間体のひとつで、反応活性が極めて高い。構造式中では、奇電子を黒丸で表す。まれに長寿命のものもある。

奇数電子系の化学種は**開殻分子**とも呼ばれる。

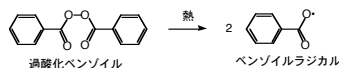
奇電子がいろいろなことを引き起こす。

→ 高反応性、生体関連反応、
エレクトロニクス関連物性 (電導性、磁性)

【2.1】 ラジカルの発生方法

- ① 分子のなかの化学結合の均一開裂
過酸化物、ハロゲンなど

例)



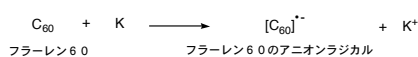
- ② 自然界にもともと存在するものもある

例)

NO , NO_2 など
窒素の原子番号7, 酸素の原子番号8だから、
総電子数はそれぞれ、15、23。

- ③ 普通の分子を1電子酸化あるいは1電子還元
イオン性ラジカルができる。

例)



エレクトロニクスに役立つラジカル

ラジカルは、今後の有機／分子性材料主体の
ナノテクノロジー、スピントロニクスにおける、
鍵化合物になる(かもしれない)

Nanotechnology
10⁻⁹ m のサイズのデバイス工学
Spintronics
spin + electronics の造語

『分解してみました』
(トッド・マクレラン著)

1. 有機ELディスプレイ(半導体、液晶、フィルタ)
2. バッテリー(ポリアニリン、ラジカル)
3. カメラ(CCD)
4. スピーカ(平面振動板)
5. DVD-R、BD-R、-RW(光反応性色素)
6. 回路基板、メモリ、リングラフィ技術etc.

有機化合物で電導体を作るには (1)

ポリアセチレン

有機化合物で電導体を作るには (2)

例えば酸化 $\leftarrow \frac{1}{2} I_2$
 I^-

ラジカルカチオンにすると、電子が移ることのエネルギーは少なくて済む。満員の教室では席替えができないが、空席があれば移ることができる。

有機化合物で超伝導体を作るには (1)

フラーレン C_{60}

固体は煤そのもの
溶液は鮮やかな紫

有機化合物で超伝導体を作るには (2)

フラーレン C_{60} のアニオンラジカル

$(M^+)_3(C_{60}^{3-})$
超伝導体になる
しかし空気下で不安定

化合物	結晶構造	希土定数 (x)	T_c (K)
Na_3RbC_{60}	sc (< 313K)	1.4028	3.5
Na_3CsC_{60}	sc (< 299K)	1.4046	12
KRb_2C_{60}	fcc	1.4337	27
K_2RbC_{60}	fcc	1.4267	23
K_2CsC_{60}	fcc	1.4292	24
K_3CsC_{60}	fcc	1.4240	19.3
$Rb_3Cs_2C_{60}$	fcc	1.4555	33 (最高 T_c)
Rb_3CsC_{60}	fcc	1.4431	31.3
Rb_3C_{60}	fcc	1.4384	29
Ca_3C_{60}	sc	1.4010	8.4
Sr_3C_{60}	bcc	1.0975	4
Ba_3C_{60}	bcc	1.1171	7

反磁性と常磁性/強磁性を分けるもの

電子の性質 { 電荷 → 電導性
磁荷 → 磁性

電子スピン

荷電粒子が運動 → ソレノイド磁石 の類推

ふつうの分子は一般に反磁性：磁石に吸い付かない
(もっと正確には、磁場から押し出される)

普通の分子は偶数電子系

反磁性と常磁性/強磁性を分けるもの

電子の性質 { 電荷 → 電気導性
磁荷 → 磁性

荷電粒子

ふつうの、

磁性(引き寄せられる)は
不対電子(奇電子)のおかげ

普通...は
偶数電子系

磁性

反磁性と常磁性/強磁性を分けるもの

偶数電子系では、電子の磁性が完全に打ち消しあう

いつも電子『対』
ふつう偶数電子系

稀ガス型電子配置を満たした分子が安定 (→オクテット則)

Magic numbers : 2 (K殻), 8(L殻), 18(M殻), ..., $2n^2$

反磁性は磁場から遠ざけられる

水分子は反磁性

“Moses's effect”

強磁場により、水面が割れる

Center 80 mm 70 mm

(from Paramount pictures)

反磁性は磁場から遠ざけられる

生体分子はほとんど反磁性

磁気浮上

Prof. Andre Geim
(Univ. of Manchester, UK)
Prof. Michael Berry
(Univ. of Exeter, UK)
イグノーベル賞 2001年共同受賞

“Of Flying Frogs and Levitrons”, M.V. Berry and A.K. Geim, *European Journal of Physics*, 18, 307-13 (1997).

反磁性は磁場から遠ざけられる

Prof. Andre Geim
Dr. Konstantin Novoselov
(Univ. of Manchester, UK)
2010年のノーベル物理学賞を
共同受賞

グラフェン:
原子厚みのハニカム格子

“Discovery of Graphene”, M.V. Berry and A.K. Geim, *APS News*, 22, Oct. 2004.
参考: Kroto, Curl, Smalley ら1996年
ノーベル化学賞「フラーレンの発見」

強磁性体(磁石)は磁場に引き寄せられる

鉄製工具類は
強磁場中では
危ない!

General Electric 社の安全教育用ビデオ
<https://medicine.yale.edu/mrrc/users/GEMRI.aspx>

有機化合物で磁石を作るには (1)

奇数電子の分子 (ラジカル) をつくればいいじゃないか。

残念ながら、これは通常、安定には存在できない。

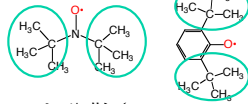
不安定では、エレクトロニクス材料として使えない。



ラジカルを安定化させる工夫『分子設計』

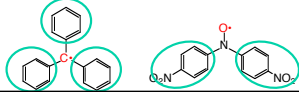
1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う

(立体保護)



2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる

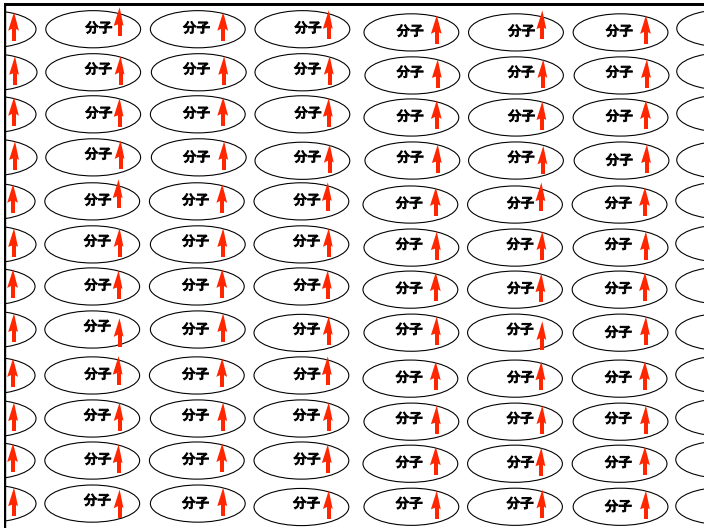
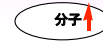
(非局在化)



有機化合物で磁石を作るには (2)

処方箋

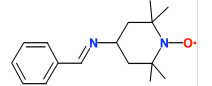
- 1) 安定ラジカルを使え → 分子設計
- 2) 固体にしたときに『分子間でスピンを平行に』 → 結晶設計



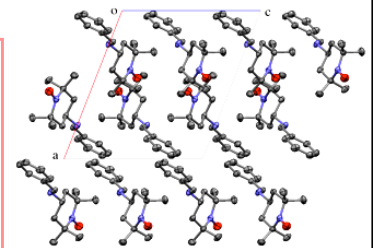
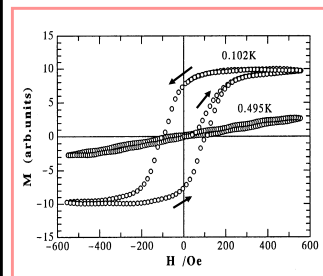
【2.2】 安定ラジカルの利用例

奇数電子「ラジカル」

『有機磁石』世界で第三番目
電通大発の研究です！



転移温度 0.17 K

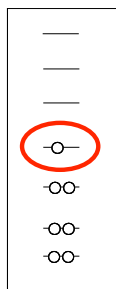


結晶構造解析 →
スピンの平行配置の理由

【2.3】 なぜ『過激』か。

通常は安定に存在できない

- ① (エネルギー準位の観点からは)
奇電子は表層すなわち高いレベルにあるから
- ② 電子は、対を形成して安定しようとするから



表層にある軌道 = フロンティア軌道

原子も分子も、その性質を決める
ものは 最外殻電子

軌道に、下から
電子を2個ずつ
配置していく図

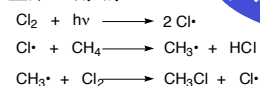
【2.3】 なぜ『過激』か。

ラジカルは、ふつうは反応の中間体

ラジカル連鎖反応が有名

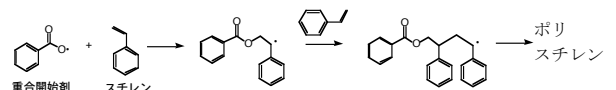
しかし我々の立場は、
安定なものを積極的に利用、
エレクトロニクスへ応用

例1) メタンと塩素の爆鳴



例2) 重合

非ラジカルとラジカルが出会うと、両者の反応により新たなラジカルを生成し連鎖反応が始まる。
ビニール、プラスチックは、これにより得られたものが多い。



【2.4】 体の中のラジカル

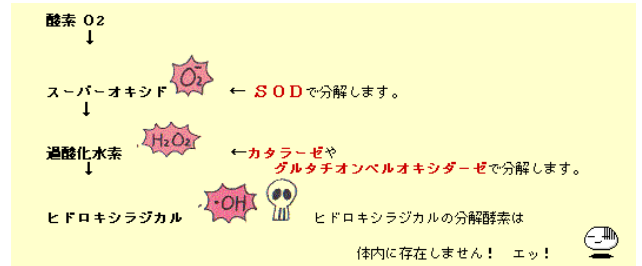
スーパーオキシド $O_2^{\cdot-}$

活性酸素と総称されるものの一つ。呼吸作用により生体内で必ず副産物として生成される。その攻撃力で異物の生体内侵入に対し防御する重要な物質として存在している。

作用が過剰だと生体に対して障害を与える。体内の物質を酸化させて細胞を傷つけ、老化の「もと」をつくる。活性酸素が遺伝子を傷つけるとガンになる。活性酸素の関与が疑われている疾患は数多い。

【2.4】 体の中のラジカル

抗酸化物質（ラジカルスカベンジャー）の種類
スーパーオキシドディスムターゼ（SOD）系酵素、グルタチオンペルオキシダーゼ、カタラーゼ、ビタミンC、ビタミンE、カロテノイド、ポリフェノール類、リノレイン酸 etc.



【2.5】 食品の中のラジカル

ポテトチップス

脂肪は空气中でゆっくり酸化される（自動酸化）。

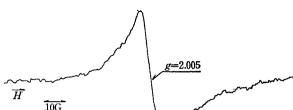


図 6.10 ポテトチップス試料中のラジカルの ESR スペクトル



ESR シグナル強度の経時変化を追跡

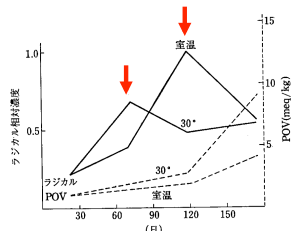


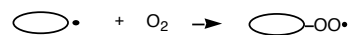
図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

【2.5】 食品の中のラジカル

過酸化物質 (POV) は、日数の経過とともに増大する。ラジカルは、時間の経過に従って極大値に達したのち減少する傾向を示す。

当然ながら、観測されたラジカルと POV で示される過酸化物質は異なる化学種であるために、ラジカルの量は必ずしも POV の代用値にはならない。

自動酸化の反応式



【2.5】 食品の中のラジカル

スルメ

ラジカルとしてふるまう遷移金属イオン類のなかには、生物にとって微量必須元素となるものが多い。



図 6.3 スルメ試料の ESR 測定位置

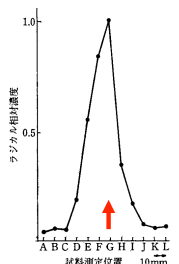


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

「現代化学」 # 8

～ ESR で測れば過激分子（ラジカル）がわかる ～

基盤理工学専攻 石田尚行 (takayuki.ishida@uec.ac.jp) 担当分
E6-337教室 Dec. 10, 2019

【第一章】 「 ESR 現象と装置」

【第二章】 「ラジカルとは」

レポート課題 その2

2) 興味を持ったラジカルについて、調査せよ。
読み応えがあること (1 ページ以上)。