

「現代化学」～ ESR を測ると過激分子（ラジカル）がわかる ～

石田(ishi@pc.uec.ac.jp) 担当分 Oct. 26, 2001

【1.1】ラジカルとは

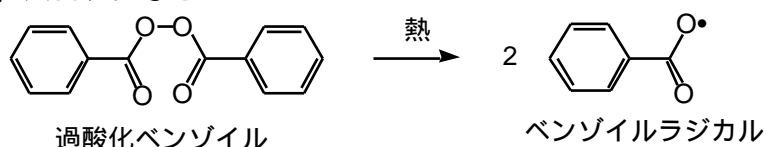
radicalとは、奇電子系 (odd-electron) の化学種のこと。反応中間体のひとつで、反応活性が極めて高い。構造式中では、奇電子を黒丸で表す。まれに長寿命のものもある。

奇数電子系の化学種は開殻分子とも呼ばれ、やもめ電子がいろいろなことを引き起こす。
(高反応性、エレクトロニクス関連物性)

【1.2】ラジカルの発生方法

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)

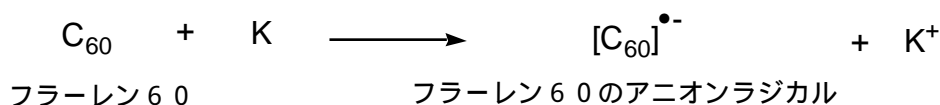


自然界にもともと存在するものもある

例) NO, NO₂ 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。
普通の分子を一電子酸化あるいは一電子還元するとイオン性ラジカルができる。

例)



【1.3】なぜ『過激』か。

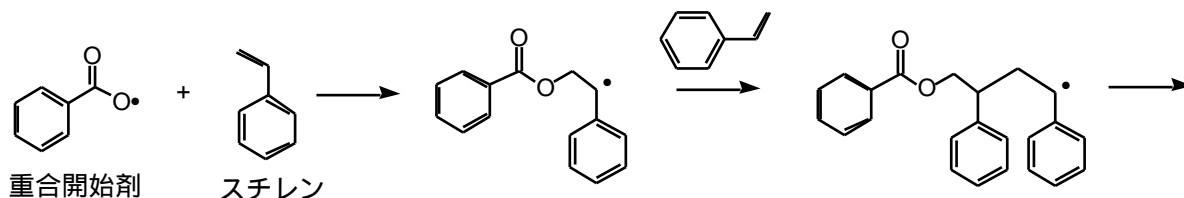
- 1) エネルギー準位の観点からは、奇電子は表層すなわち高いレベルにあるから。
- 2) 電子は、対を形成して安定しようとするから。

表層にある軌道=フロンティア軌道

(原子の性質を決めるものは最外殻電子であることを思い出せ。分子の性質も同様に決まる。)

ラジカル反応の代表例：連鎖反応

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開始する。いわゆるビニール、プラスチックは、これにより得られたものが多い。



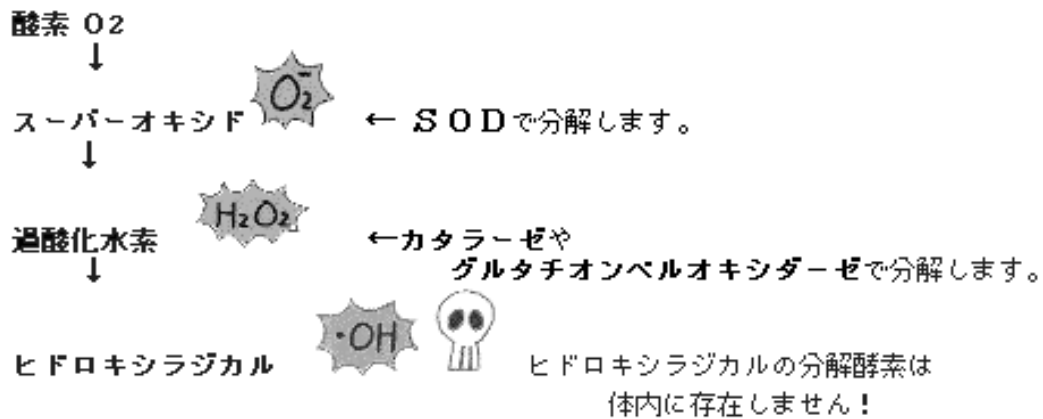
【1.4】体の中のラジカル

スーパーオキシド O₂•-

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が、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。血管を傷つけると動脈硬化になる。活性酸素の関与が疑われている疾患は数多い。

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.



V.C や V.E はフリーラジカル捕捉剤として働く。

【1.5】電導性の担い手としてのラジカル

電導性高分子；白川英樹先生の仕事

ポリアセチレンは、そのままでは絶縁体。

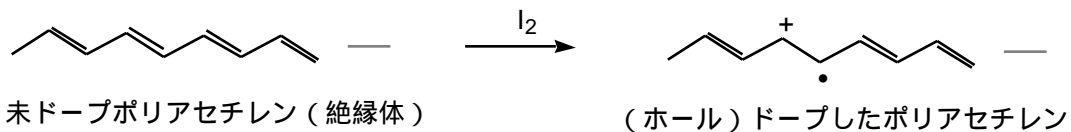
ドーピングと呼ばれる、酸化剤あるいは還元剤の添加を行って始めて金属電導性を示す。

結合性の電子は、核からの束縛が強く、自由に動けない。

動こうとすると、化学結合を切断するくらいのエネルギーが要る 絶縁性

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 電導性

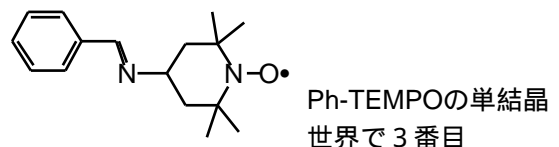
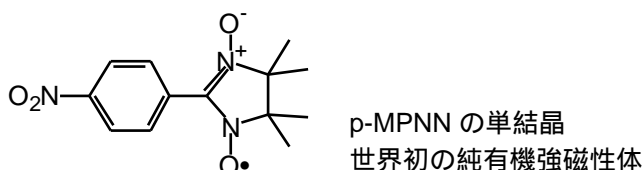
満員の映画館では席替えができないが、空いてくると席を移れるのと似ている。



【1.6】磁性の担い手としてのラジカル

対を成していない電子は、小さな磁石である。すべてのラジカル分子は、強い磁石に吸い寄せられる（常磁性 ESR に関係する）。逆に全ての閉核分子は磁氣的に不活性であり、もっと正確にいうと磁石からわずかに遠ざけられる（反磁性）性質をもつ。

有機物でも磁石を作ることができる。ラジカル分子の小さな磁石がすべて同一方向に揃うことが必要条件であるが、その設計は簡単ではない。材料として安定ないしは長寿命であることも device として要求される条件である。



【2.1】 ESR (EPR) とは

装置図 左半分が分光器、レコーダーなど。右半分が電磁石とマイクロ波発生器など。



本学機器分析センター、<http://www.cia.uec.ac.jp/center/char.lab/esr.html>

電子(Electron) のスピン (Spin; Paramagnetic spin) の共鳴 (Resonance) を調べる装置。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。エネルギー順位の幅はマイクロ波領域の電磁波に相当する。

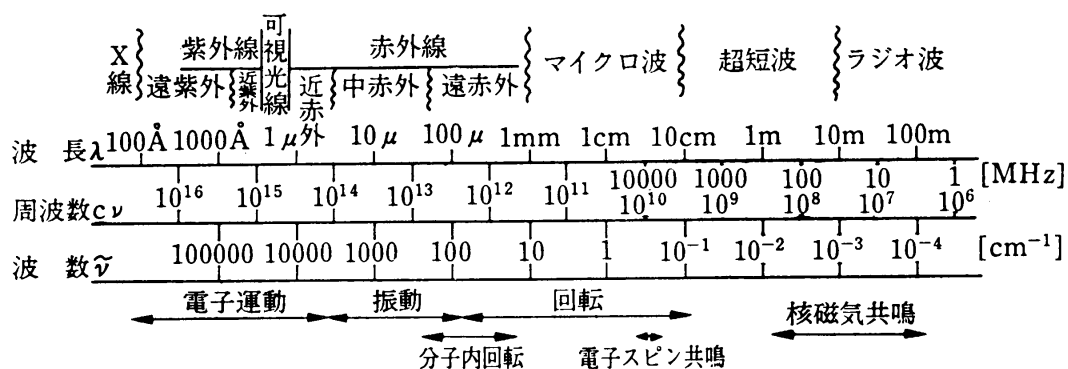


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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)〕

【2.2】 どうやって調べるの？

反磁性の媒体で希釈できる。常磁性のものだけ検出する。感度 $10^{-10} \text{ mol }^{-1}$ 。
反応中間体として存在している濃度程度でも測定可。固体のままでもかまわない。

【2.3】 解析の原理

- 1) 電子は、自転の他に、「公転」に例えられる軌道運動も行っており、これも磁性に寄与する。
つまり、不対電子の存在する原子核の種類、軌道の対称性や周辺原子の結合状態の影響を受け

る。これにより共鳴する場所（磁場の強さ）がシフトする。

- 2) 電子スピンは、近傍の電子スピンの影響を受けて、共鳴線が分裂する。これを微細構造という。磁石の近くに磁石を置いたら、互いに無関係ではいられないから。
- 3) 電子スピンは、近傍の NMR 活性核の影響を受けて、共鳴線が小さく分裂する。これを超微細構造という。「NMR 活性核」とは、原子核が小さな磁石である、ということ。
- 4) 不対電子の置かれた環境の違いにより、分子運動の速度や、電磁波から受けたエネルギーが散逸していく速度が変わり、共鳴線の線形に変化が見られる。
- 5) 強度からスピン量の定量ができる。

したがって ESR スペクトルを解析すると、不対電子がいかなる分子に乗っかっているか、それがどのような環境に置かれているかの情報が得られる。珍しい利用法としては、スピン定量による地質年代測定の実例がある。

【2.3】スペクトル

超微細構造に関する例

- 1) 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 ($\bullet CH_2OH$)。

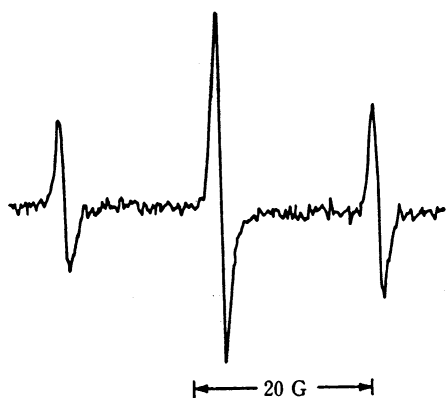


図 1.19 等価な 2 個の 1H 核による超微細構造

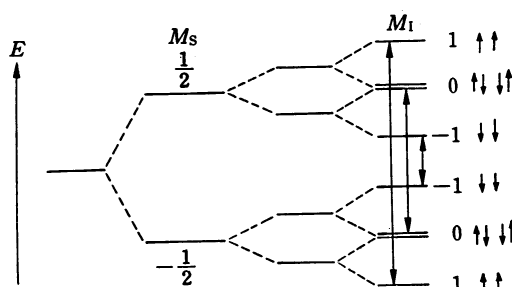
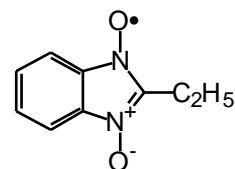
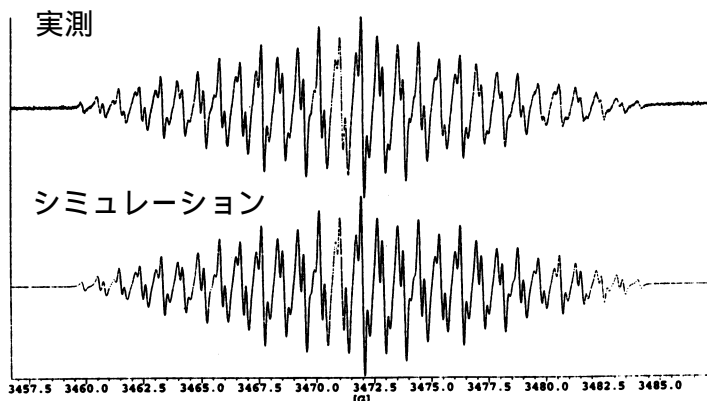


図 1.20 等価な 2 個の 1H 核による超微細相互作用

十分に酸性にすると OH 基の H 交換が起こって、この H は超微細分裂を起こさない。 ^{12}C と ^{16}O は核スピンを持たない。従って CH_2 の H だけが分裂を起こす。スペクトルには、等価な 2 つの H による超微細分裂が見られる。H の核スピンは $1/2$ なので、H 1 個につき、1 : 1 の 2 本に割れる。H 2 個では、1 : 2 : 1 の 3 本線となる。この分裂本数と相対強度は二項展開様の統計則に従う。
クイズ：メチルラジカル $CH_3\bullet$ のスペクトルの概形はどうか、予想せよ。

- 2) 複雑なスペクトルは、コンピュータシミュレーションに頼る。たとえば、下のラジカルの同定は、実測（上）と計算（下）の一致から明らかにされた。



ラジカル電子は一方の酸素原子だけにいるのではなく、下の酸素にも二つの窒素にも、ベンゼン環にも分布していることがわかる。電子が分子全体に非局在化している、と表現される。