

光機能物質工学（石田）資料4

【1】 ESR (EPR) とは

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。エネルギー準位の幅はマイクロ波領域の電磁波に相当する。 $E = h\nu = g\mu_B H$ ただし μ_B はボーア磁子、 g はランデの g 因子 (自由電子で約 2)。

CW 型 NMR (もう最近はお目にかかれない) と原理は同じ。FT-ESR という最新の技術もある。NMR と ESR とで、使われる磁場と周波数の領域が違うのは gyromagnetic ratio が異なるため。

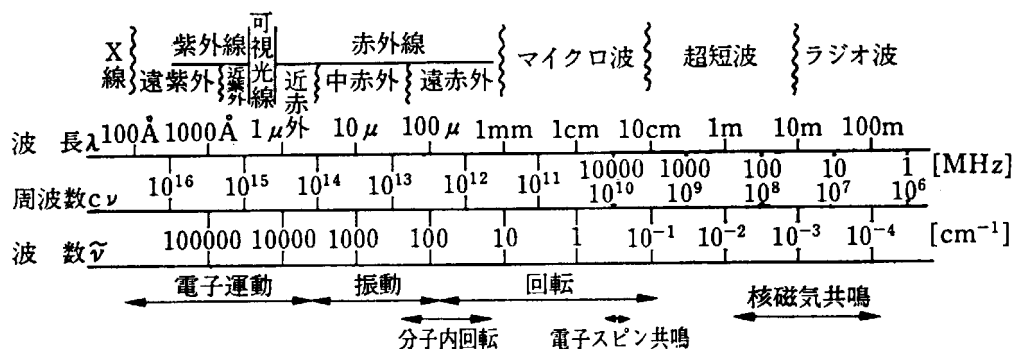


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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】 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 $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 。
 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。
 石英製で常磁性不純物 (金属イオンなど) が極めて少ない試料管。必要に応じて脱酸素。

【3】 解析の原理

不対電子がいかなる分子に乗っているか、それがどのような環境に置かれているかがわかる。

- 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。

【4】スペクトル

超微細構造の例

・・・NMRのカップリングの解析と本質は同じ。ただし通常のチャートは微分型で得られる。

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 ($\bullet CH_2OH$)。

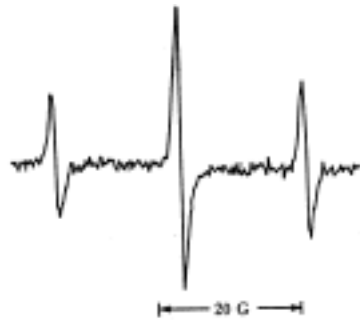


図 1.19 等価な2個の¹H核による超微細構造

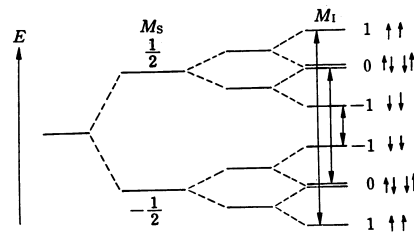
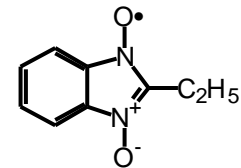
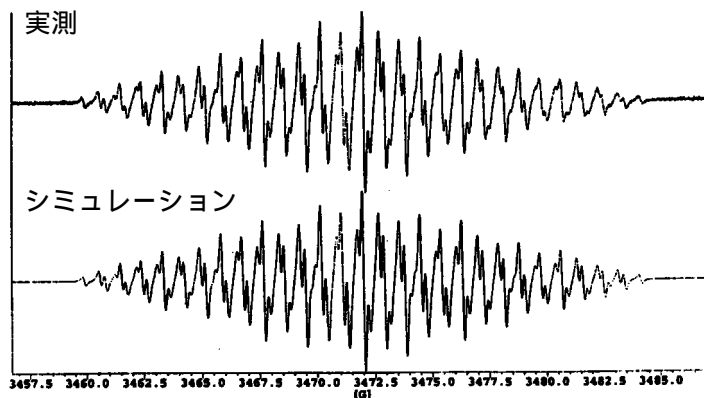


図 1.20 等価な2個の¹H核による超微細相互作用

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。¹²Cと¹⁶Oは核スピンを持たない。従ってCH₂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、H1個につき、1:1の2本に割れる。H2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CH₃•のスペクトルの概形はどうなるか、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。

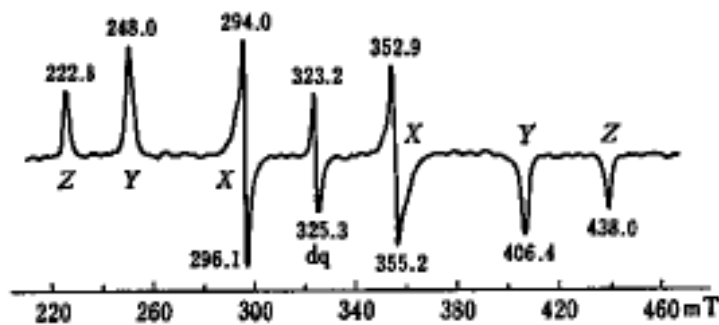


ラジカル電子は一方の酸素原子だけにいるのではなく、下の酸素にも二つの窒素にも、ベンゼン環にも分布していることがわかる。

ラジカルの非局在性の証拠

微細構造の例

剛性溶媒中の光励起三重項状態のESRスペクトル



超微細構造がたかだか数十G(数mT; 10G=1mT)なのに対して、微細構造は桁違いに大きい。

分裂は双極子-双極子相互作用で決まる。2つのスピン間の距離(遠いと構造定数が小さい)と分子の対称性の情報が得られる。

ナフタレン(デカリン-シクロヘキサン中, 77K, $\nu=9.266$ GHz).

光化学反応により発生する三重項カルベン $>C:$ (ジアゾメタン $>CN_2$ から) やニトレン $-N:$ (アジド $-N_3$ から) の発生の検出に、剛性溶媒中のESRが有効に使われている。