

「現代化学」

～ ESR で測れば過激分子(ラジカル)がわかる ～

石田(ishi@pc.uec.ac.jp) 担当分 Oct. 24, 2003

目次

【序章】 「有機化合物で金属を作るには」

【第一章】 「ラジカルとは」

【第二章】 「ESR とは」

(配布資料と出席票をお取りください)

有機化合物で導線や磁石を作るには

量子・物質工学科 石田尚行

有機化合物

(1) 本来、生物由来の化合物群

(2) 炭素を含む化合物

(ただし、二酸化炭素類を除く)

C, H, N, O, S, ... の化合物

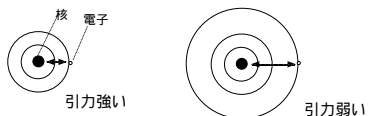
現代のテクノロジーでは、有機材料は不可欠

--- ポリマー、繊維、医薬、液晶、色素

有機化合物で金属を作るには(1)

なぜ、有機化合物は**絶縁体**かつ**反磁性**なのか？

電子が原子核にクーロン引力で強く束縛されている



周期表上、右上の原子ほど原子半径が小さく、核の陽電荷が大きいため、最外殻電子と核とのクーロン引力が強い (電気陰性度)

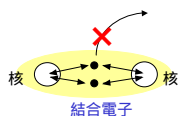
有機化合物で金属を作るには(2)

周期表の下・左側には、単体で金属になるものが多い。



有機化合物で金属を作るには(3)

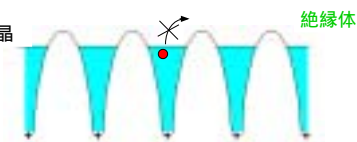
共有結合に関わる価電子も、2つの原子核のクーロン引力で束縛されている



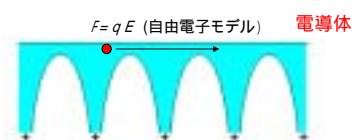
電子は、分子から出られない

有機化合物で金属を作るには(4)

分子性結晶
共有結合性結晶



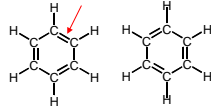
金属結晶



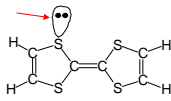
有機化合物で金属を作るには(5)

有機化合物の電子で、核からの束縛の弱いものを使えばよい

(パイ;多重結合)電子



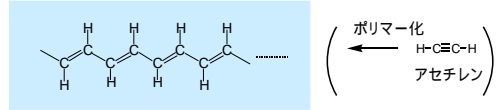
n(エヌ;非共有)電子



有機化合物で金属を作るには(6)

ポリアセチレン (白川英樹先生の！)

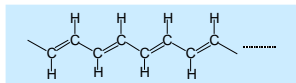
共役(二重結合をずらずらとならべること)により、
分子の中で電子が動きやすくなる。



正確に言うと、上の構造
だけでは二重結合の電子
が動きにくい。

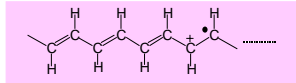
これを酸化剤あるいは還元剤により
化学的に処理(ドーピング)して、完成。

有機化合物で金属を作るには(7)



絶縁体

例えば酸化 $\leftarrow \frac{1}{2} 2I_2$

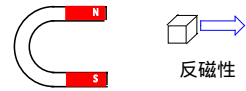


電導体

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。
満員の映画館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。

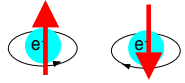
有機化合物で磁石を作るには(1)

有機化合物は一般に**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)



電子の性質 { 電荷 電導性
磁荷 磁性

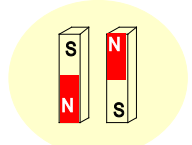
電子スピン



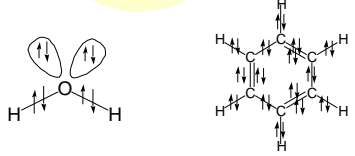
荷電粒子が運動
ソレノイド磁石の類推

有機化合物で磁石を作るには(2)

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'



有機化合物で磁石を作るには(3)

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。



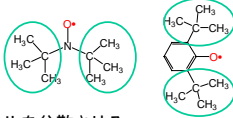
不安定では、エレクトロニクス材料として使えない。

ラジカルを安定化させる工夫 『分子設計』
使える材料へ

有機化合物で磁石を作るには(4)

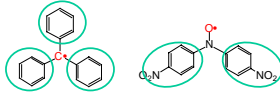
1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う

(立体保護)



2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる

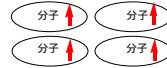
(非局在化)



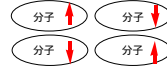
有機化合物で磁石を作るには(5)

安定ラジカルを固体にすれば、いつも磁石になるか？

No !



固体としてスピン整列が
こうなって欲しい、
のに、



分子間で「対」をなす
ことが多い

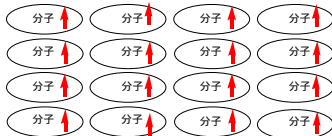
分子内で「対」を作って分子が磁性を失うということと同様に、
分子の間で電子が対になると、固体全体として磁性を失う。

有機化合物で磁石を作るには(6)

処方箋

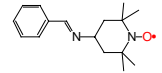
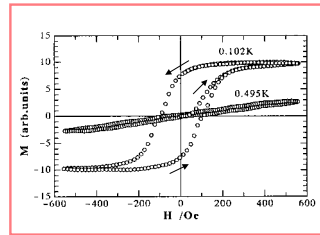
1) 安定ラジカルを使い 分子設計

2) 固体にしたときに
'分子間でスピンを平行に、' 結晶設計



有機磁石(1)

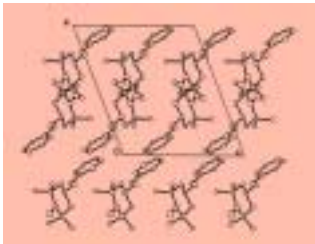
世界で第三番目の有機強磁性体



磁気転移温度 0.17 K

有機磁石(2)

世界で第三番目の有機強磁性体



結晶構造

分子の配向、分子と分子
の接触の仕方などがわか
る

分子間のスピンの平行配
置が明らかに

「現代化学」

～ ESR で測れば過激分子(ラジカル)がわかる ～

【第一章】 「ラジカルとは」

【第二章】 「ESR とは」

【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**がいろいろいることを引き起こす。

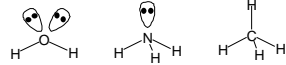
高反応性、生体関連反応、
エレクトロニクス関連物性 (電導性、磁性)

ラジカルとは？

典型元素の化合物 (有機化合物も含めて) はふつう**偶数電子**

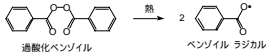
稀ガス型電子配置を満たした分子が安定 (オクテット則)
Magic number : 2 (K殻), 8(L殻), 18(M殻), ..., 2n²

例えば、水、アンモニア、メタンの総電子数 = 10個



【1.2】 ラジカルの発生方法

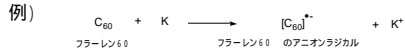
分子のなかの化学結合の均一開裂
過酸化物、ハロゲンなど
例)



自然界にもともと存在するものもある

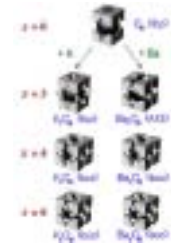
例) NO, NO₂ など
窒素の原子番号7, 酸素の原子番号8だから、
総電子数はそれぞれ、15、23。

普通の分子を1電子酸化あるいは1電子還元するとイオン性ラジカルができる。



フラーレンC₆₀のアニオンラジカル

(M⁺)₃(C₆₀^{3•-})
超伝導体になる
しかし空気下で不安定



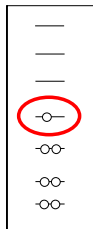
金属種	組成式	格子定数 (nm)	T _c (K)
Li	(Li) ₃ (C ₆₀) ^{3•-}	1.000	11
Na	(Na) ₃ (C ₆₀) ^{3•-}	1.046	21
K	(K) ₃ (C ₆₀) ^{3•-}	1.081	27
Rb	(Rb) ₃ (C ₆₀) ^{3•-}	1.089	28
Cs	(Cs) ₃ (C ₆₀) ^{3•-}	1.099	31
Li	(Li) ₄ (C ₆₀) ^{4•-}	1.007	9 (非超伝導性)
Na	(Na) ₄ (C ₆₀) ^{4•-}	1.052	20
K	(K) ₄ (C ₆₀) ^{4•-}	1.086	24
Rb	(Rb) ₄ (C ₆₀) ^{4•-}	1.092	24
Cs	(Cs) ₄ (C ₆₀) ^{4•-}	1.101	26

【1.3】 なぜ「過激」か。

通常は安定に存在できない。

(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。

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

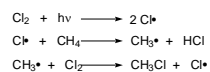
原子も分子も、その性質を決める
ものは **最外殻電子**

軌道に、下から
電子を2個ずつ
配置していく図

ラジカルは、反応の途中で短寿命ながら存在することがある。

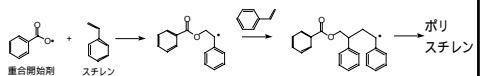
ラジカル**連鎖反応**・・・激しい反応の中間体

例1) 爆鳴気



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。



【1.4】 体中のラジカル

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。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、リノレン酸 etc.



【1.5】 食品中のラジカル

ポテトチップス



脂肪は空気中でゆっくり酸化される (自動酸化)。

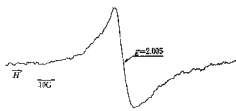


図 6.10 ポテトチップス試料中のラジカルの ESR スペクトル

ESR シグナル強度の経時変化を追跡

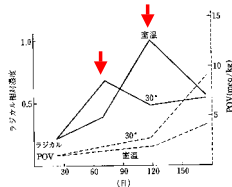
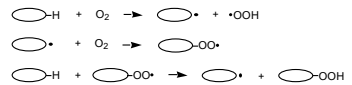


図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

過酸化化物価 (POV) は一般に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 で示される過酸化化物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



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 測定装置

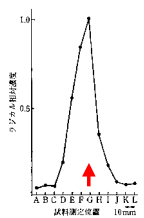


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

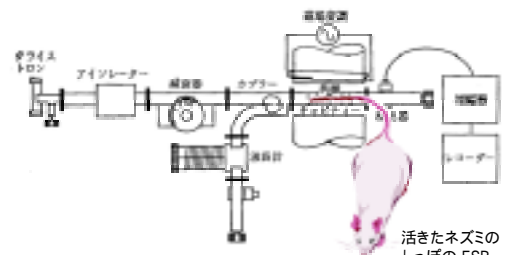


図 1.10 ESR 測定装置の分光系の構成図

[John E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Application*, p. 3, McGraw-Hill Book Company (1972)]



量子工学講座
 物理学講座
 物質工学講座 分子素子工学、機能性物質工学 etc
 生命情報工学講座

量子・物質工学のある東6号館



電子スピン共鳴装置
ESR

量子・物質工学科と機器分析センターおよびその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、低温と仲よし。

[2.1] ESR (EPR) とは

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。

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。

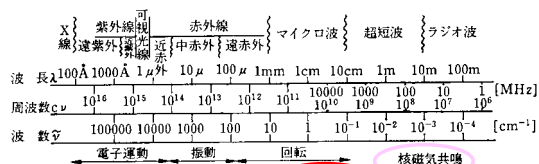


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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)〕

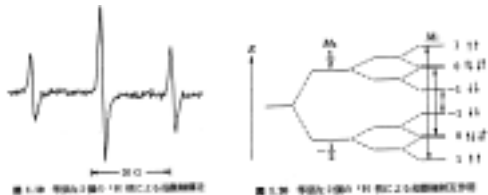
$$\Delta E = h\nu \quad (\text{光子のエネルギー})$$

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



[2.4] 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、Ti³⁺ 存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル(•CH₂OH)。



電子スピンと核スピンのカップリングする。
¹²C と ¹⁶O はカップリング不活性、OH の H はカップリングしない。

[2.4] 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 (nCr) に対応した分裂本数と相対強度が観測される。

出席票がわりの10分間テスト

CH₃• 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。