

「現代化学」～ ESR で測れば過激分子（ラジカル）がわかる ～

F 石田尚行 (ishi@pc.uec.ac.jp) Oct. 19, 2007

【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。

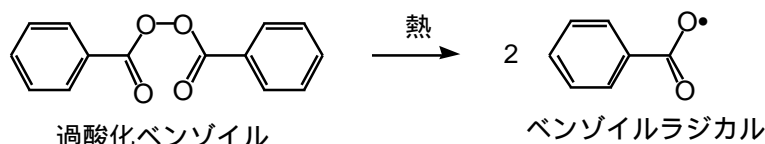
奇数電子系の化学種は開殻分子とも呼ばれ、やもめ電子がいろいろなことを引き起こす。
(高反応性、エレクトロニクス関連物性)

【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)



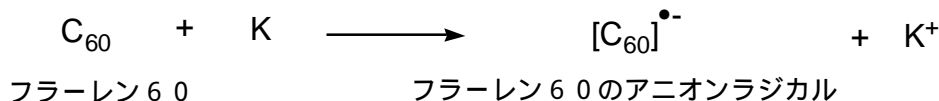
自然界にもともと存在するものもある

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。

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。

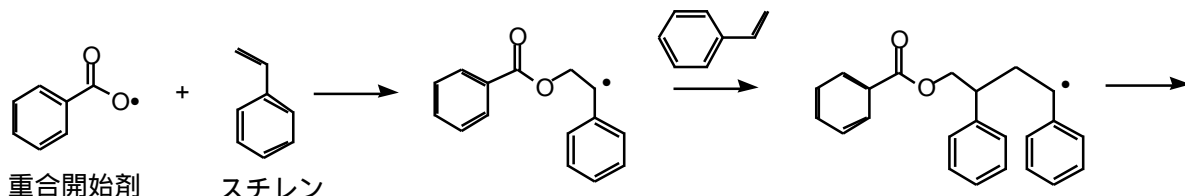
表層にある軌道=フロンティア軌道

(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。



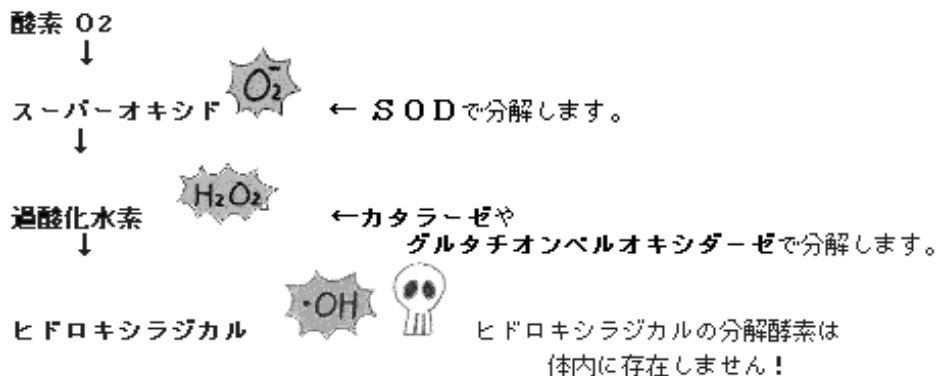
【1.4】体の中のラジカル

スーパーオキシド O₂^{•-}

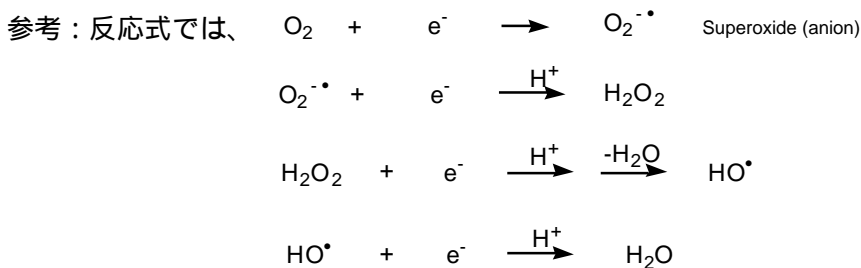
活性酸素と総称されるものの一つ。呼吸作用により生体内で必ず副産物として生成される。その攻撃力で異物の生体内侵入に対し防御する重要な物質として存在しているが、作用が過剰だと生体内に対して障害を与える。体内の物質を酸化させて細胞を傷つけ、老化の「もと」をつくる。活性酸素が遺伝子を傷つけるとガンになる。血管を傷つけると動脈硬化になる。活性酸素の関与が疑われている疾患は数多い。

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】食品の中のラジカル

ポテトチップス

脂肪は空気中ですこしづつ酸化をうける (自動酸化)。

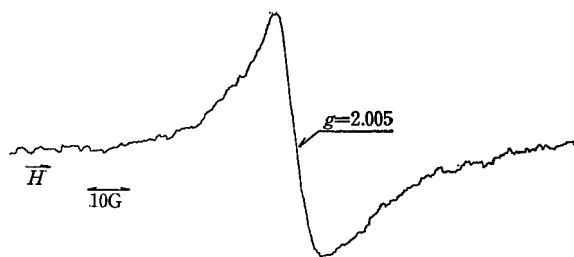


図 6.10 ポテトチップス試料中のラジカルの ESR スペクトル

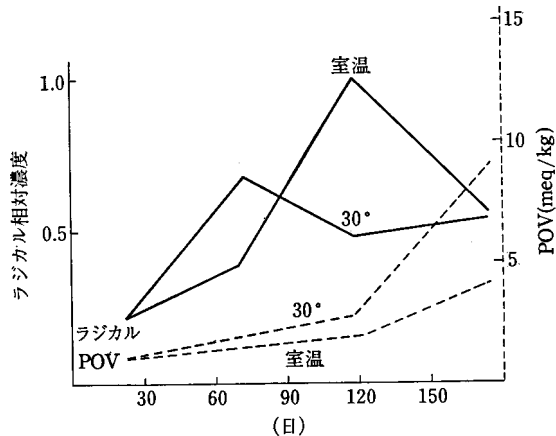
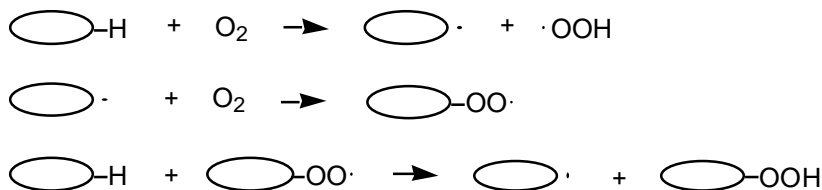


図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

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 (POV は ESR とは別の測定方法により求められる)。

参考：自動酸化の反応式



スルメ

食品は、酸化過程以外でもラジカルを有する。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

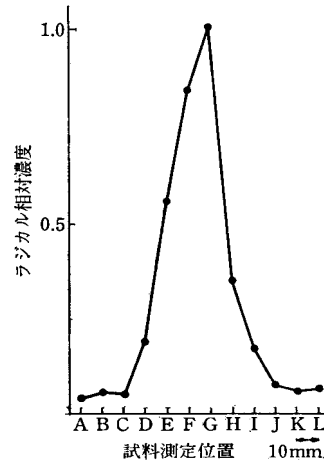


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

【1.6】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。

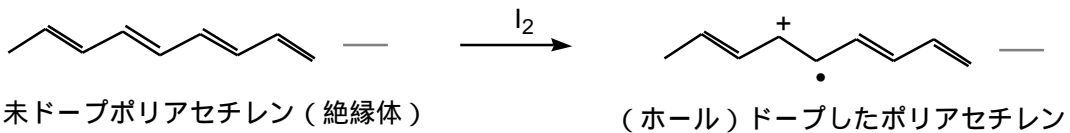
ドーピングと呼ばれる、酸化剤あるいは還元剤の添加を行って始めて金属電導性を示す。

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。



【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・放出する様子はプ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。

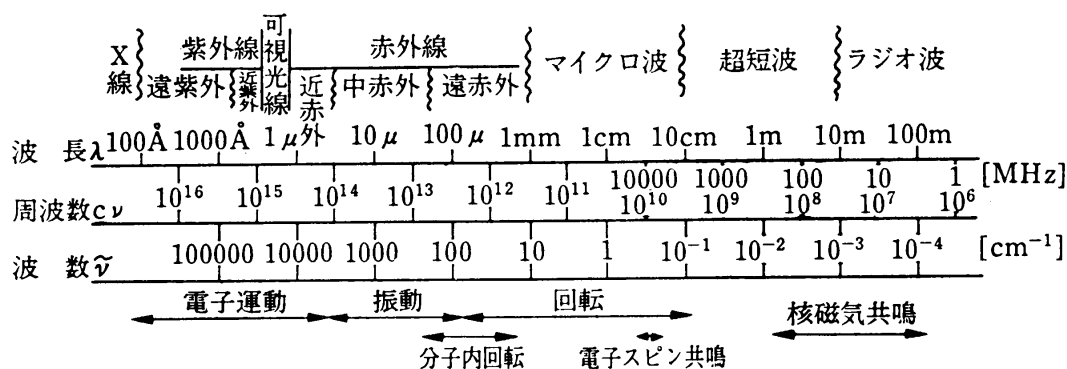


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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 $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 。
 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。

【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例がある。

【2.4】 スペクトル ~ 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 ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$)

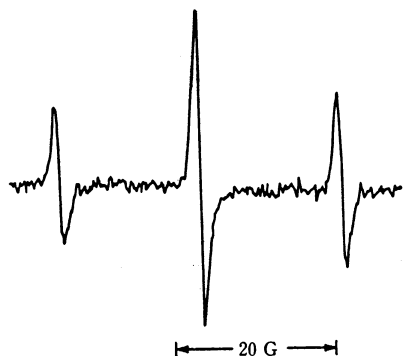


図 1.19 等価な2個の ^1H 核による超微細構造

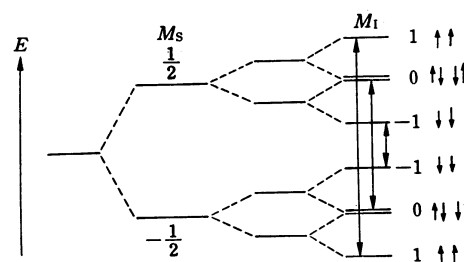


図 1.20 等価な2個の ^1H 核による超微細相互作用