

「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. 17, 2008

目次

【序章】 「有機化合物で導線や磁石を作るには」

【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、機能性色素

たとえば、ノートパソコン



1. 液晶ディスプレイ (有機EL、フィルタ)
 2. バッテリー (ポリアニリン、ラジカル)
 3. CD-R(W)、DVD-R、Blu-Ray (光反応性色素)
 4. スピーカ (平面振動板)
 5. 外殻、骨組 (エンジニアリングプラスチック)
 6. 回路基板、フレキシブル基板
 7. LSI・IC ケース、放熱機構
 8. リソグラフィ技術 (フォトリソ)
- etc.

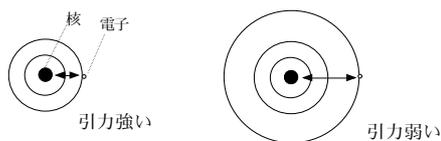
ラジカルは、今後の有機／分子性材料主体の
(ナノ) テクノロジー、スピントロニクス
における、鍵化合物になる

(かもしれない)

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？

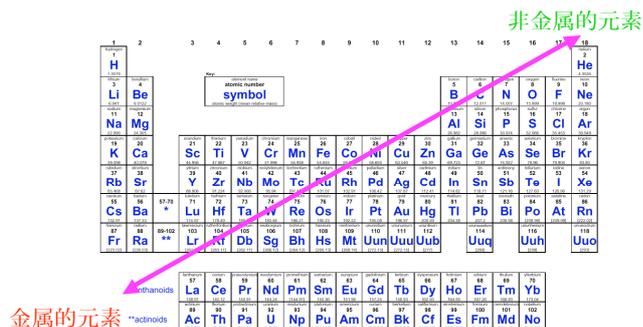
電子が原子核にクーロン引力で強く束縛されている



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ので、
最外殻電子と核とのクーロン引力が強い (→電気陰性度)

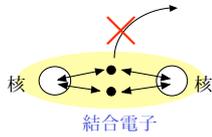
有機化合物で金属を作るには (2)

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)

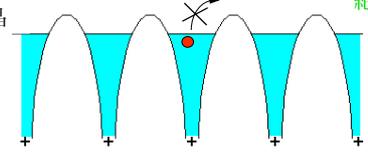
共有結合に関わる価電子も、2つの原子核のクーロン引力で束縛されている



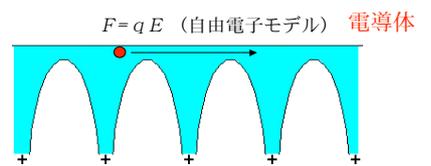
電子は、分子から出られない

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



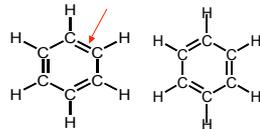
金属結晶



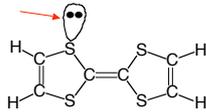
有機化合物で金属を作るには (5)

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

π (パイ; 多重結合) 電子



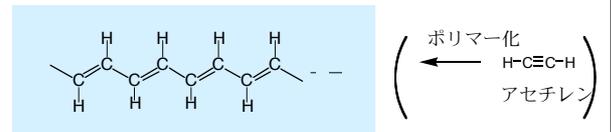
n (エヌ; 非共有) 電子



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。



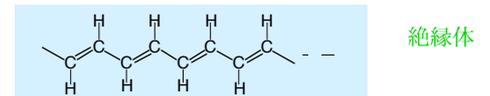
正確に言うと、上の構造だけでは二重結合の電子が動きにくい。

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。

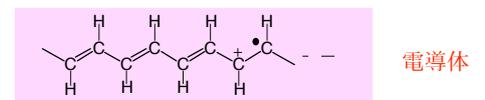
ポリアセチレン



有機化合物で金属を作るには (7)



例えば酸化 I_2
 $2I^-$



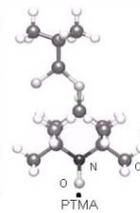
ラジカルカチオンにすると、電子が移ることのエネルギーは少なくて済む。
満員の教室では席替えができないが、空席があれば移ることができる。

「これが究極の材料」、NECの有機ラジカル電池はLiイオンに迫れるか

2004年10月08日 11時37分

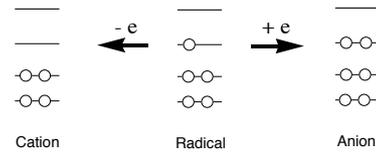
NECは、開発中の高速充電が可能な2次電池「有機ラジカル電池」に向けた新たな電極材料を合成、2004年10月3日からハワイで開催中の電気化学関連の国際学会「ECS 2004 Joint International Meeting」で発表した。電極活物質に用いる安定ラジカル化合物として、「PTAA」、「PTMNO」、「PBNP」の3種類の導電性プラスチックを合成した。なかでもPTMNOは「有機ラジカル電池にとって、これこそが究極の材料」(NEC)と期待するもの。これを使えば**重さ当たりのエネルギー密度を従来比2倍、Liイオン2次電池と比較しても1.5倍に高められる可能性がある**という。

有機ラジカル電池は瞬時に大電流の放出が可能な2次電池。瞬時にやりとりできる電流値の指標である**出力密度が、最大5000W/kg程度と高い。この値はLiイオン2次電池を上回り、電気2重層キャパシタに肩を並べる。**こうした特性があることから、充電を短時間で済ませられる携帯機器などの実現や、ハイブリッド車の補助電源への応用などが期待されている。しかし、重さおよび体積当たりのエネルギー密度が低いことから、機器の長時間駆動を実現するほどの電流容量を確保できなかった。「出力密度はもう十分にある。あとはエネルギー密度を高められるかどうかだ」(NEC)。(蓬田 宏樹=シリコンバレー支局)



左:今回開発された有機ラジカル電池、右:正極に使用されている有機ラジカル分子(中央下のN-O部分がラジカルになっている)

ラジカルは酸化還元反応をおこしやすい

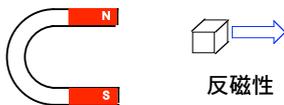


この電子は表層にあるから出入のエネルギーは小さくて済む

有機化合物で磁石を作るには (1)

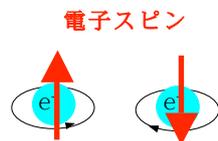
有機化合物は一般に**反磁性**

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

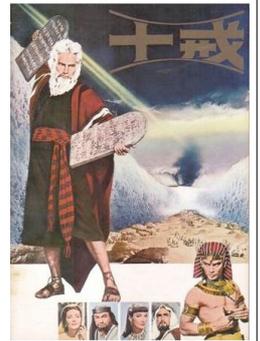
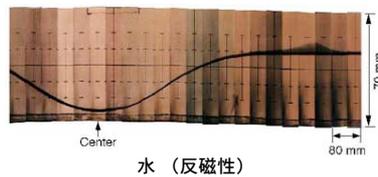
荷電粒子が運動 → ソレノイド磁石の類推



モーゼ効果

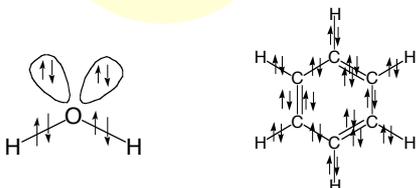
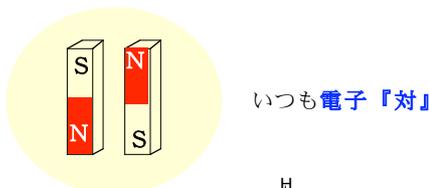
水や水溶液などは磁場によって影響を受けないと考えられがちですが、10 T 程度の強い磁場をかけることにより、水面を割ったりすることが出来ます。

この現象は「モーゼの奇跡」にちなんで、モーゼ効果と呼ばれています。



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



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。



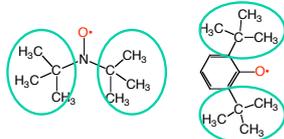
不安定では、エレクトロニクス材料として使えない。

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)

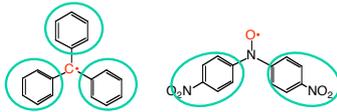
1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う

(立体保護)



2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる

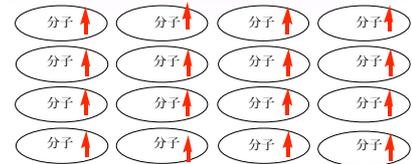
(非局在化)



有機化合物で磁石を作るには (5)

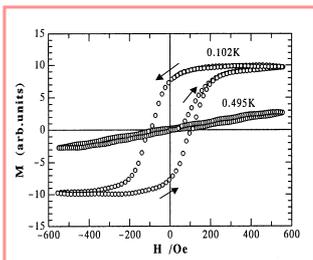
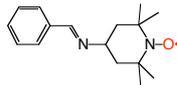
処方箋

- 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

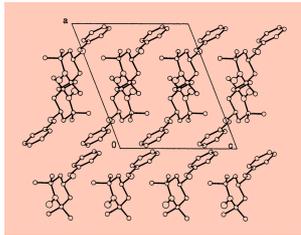


『有機磁石』

世界で第三番目の有機強磁性体



磁気転移温度 0.17 K



結晶構造 →
分子間のスピンの平行配置の
理由が明らかに

「現代化学」

～ ESR で測れば過激分子 (ラジカル) がわかる ～

石田 (ishi@pc.uec.ac.jp) 担当分 Oct. 17, 2008

目次

- 【序章】 「有機化合物で導線や磁石を作るには」
- 【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)

【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。

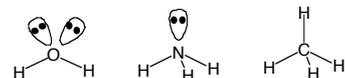
→ 高反応性、生体関連反応、
エレクトロニクス関連物性 (電導性、磁性)

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

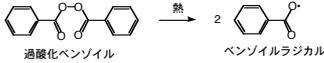
例えば、水、アンモニア、メタンの総電子数 = 10 個



【1.2】 ラジカルの発生方法

- ① 分子のなかの化学結合の均一開裂
過氧化物、ハロゲンなど

例)



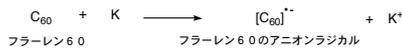
- ② 自然界にもともと存在するものもある

例) NO, 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。

- ③ 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。

例)



フラレンC₆₀

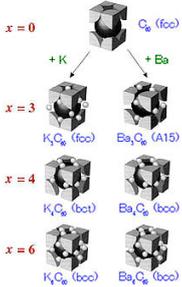


固体は煤そのもの
溶液は鮮やかな紫



フラレンC₆₀のアニオンラジカル

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

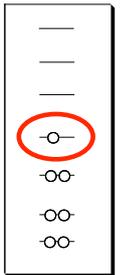


化合物	結晶構造	格子定数 (nm)	T _c (K)
Na ₃ C ₆₀	sc (< 213K)	1.4028	3.5
Na ₂ C ₆₀	sc (< 209K)	1.4046	12
KRb ₃ C ₆₀	fcc	1.4337	27
K ₃ C ₆₀	fcc	1.4267	23
K ₂ C ₆₀	fcc	1.4292	24
K ₄ C ₆₀	fcc	1.4240	19.3
Rb ₃ C ₆₀	fcc	1.4555	33 (最高T _c)
Rb ₂ C ₆₀	fcc	1.4431	31.3
Rb ₄ C ₆₀	fcc	1.4384	29
Ca ₃ C ₆₀	sc	1.4010	0.4
Sr ₃ C ₆₀	bcc	1.0975	4
Ba ₃ C ₆₀	bcc	1.1171	7

【1.3】 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 = フロントティア軌道

原子も分子も、その性質を決める
ものは 最外殻電子

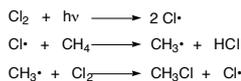
軌道に、下から
電子を2個ずつ
配置していく図

ラジカルは、反応の中間体のひとつ

ラジカル連鎖反応

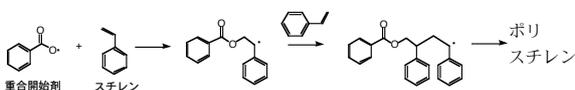
しかし我々の立場は、
安定なものを積極的に利用、
エレクトロニクスへ応用

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開始する。
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 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。

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。

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、リノレイン酸 etc.



【1.5】 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

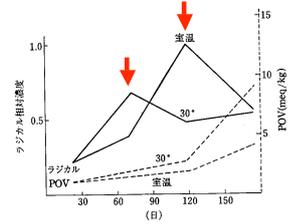


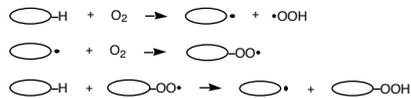
図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

ESR シグナル強度の経時変化を追跡

過酸化価値 (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。

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 測定位置

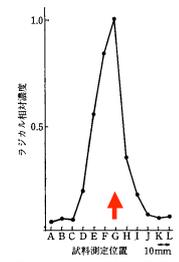


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

【2.1】 ESR (EPR) とは



量子工学講座
 物理工学講座
 物質工学講座 → 分子素子工学、機能的物質工学 etc
 生命情報工学講座

量子・物質工学科のある東6号館 E6-138 号室



電子スピン共鳴装置
 Bruker 社 ESP-300E
 1996年3月導入

http://www.cia.uec.ac.jp/hp/index.files/setubi_folder/24esr.html

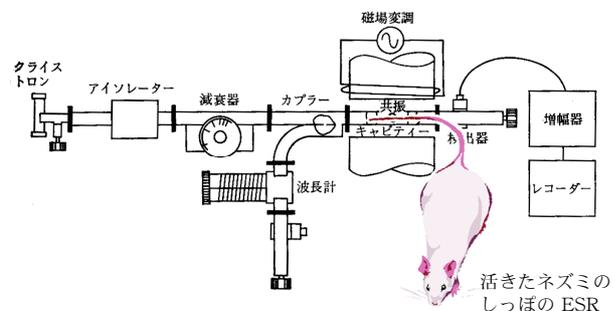
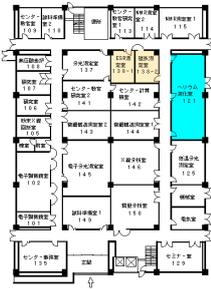


図 1.10 ESR 測定装置の分光系の構成図

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

量子・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、低温と仲良し。

【2.1】 マイクロ波って？

電子(Electron)のスピンの(Spin; Paramagnetic spin)の共鳴(Resonance)を調べる装置。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**プランクの振り**と似ている。エネルギー単位の幅は**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。

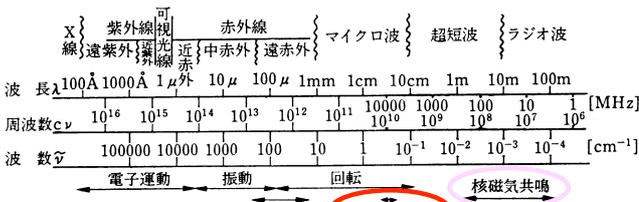


図 1.1 分子による電磁波の吸収

〔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)〕

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu \quad (\text{光子のエネルギー}) \\ &= g\beta H \quad (\text{ゼーマン分裂エネルギー}) \end{aligned}$$

【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)。

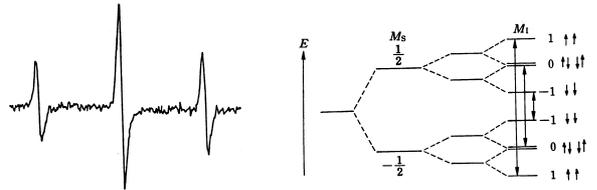


図 1.19 等価な2個の¹H核による超微細構造

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。
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。

電子は小さな磁石だった

- ... 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(¹²C, ¹⁶O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

【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($\binom{n}{r}$)に対応した分裂本数と相対強度が観測される。



図 1.19 等価な2個の¹H核による超微細構造

レポート課題

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