

# 「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 E6-237教室 Nov. 16, 2012

## 目次

【第一章】 「ESR 現象と装置」

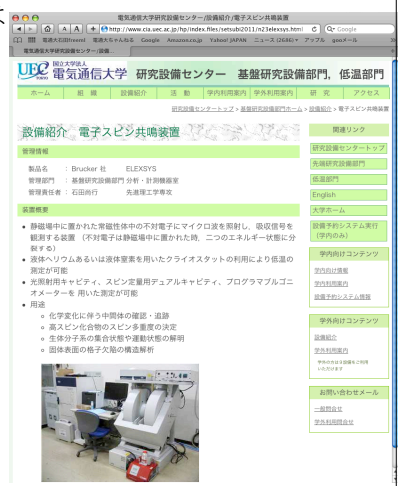
【第二章】 「ラジカルとは」

(配布資料と出席票があります)

### 【1.1】 ESR (EPR) とは

研究設備センター web  
(旧機器分析センター)

<http://www.cia.uec.ac.jp/hp/webpages/setsubi2011/n23lelexsys.html>



### 【1.1】 ESR (EPR) とは

電子スピン共鳴装置  
“Electron Spin (Paramagnetic Resonance) Spectroscopy”  
Bruker 社 (現Bruker Biospin AG)  
平成 7 年導入

**!!! NEW !!!**  
**平成 22 年度**  
**更新!**  
**新鋭機 ELEXSYS**



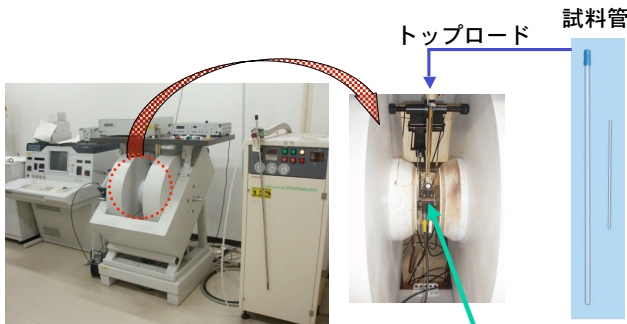
### 【1.1】 ESR (EPR) とは

これらの装置による教育効果

本装置により最先端のマテリアル科学・電子工学の研究の場を提供できる。大学院生および学部四年生は、本装置を通じて物性測定や極低温の取扱いを体得することができる。本学はこのような研究教育により、固体物性に強い技術者、研究者を養成することができる。

**卒業研究生でもご利用できます!**

### 【1.1】 ESR (EPR) とは



東6-138-1 ESR測定室

### 【1.1】 ESR (EPR) とは

#### 何が測定できるの?

奇電子をもつ系であれば、磁場に吸い寄せられるという磁性を有し(常磁性)、電子スピン共鳴に活性である。

スピンを持っている物質 = 常磁性の物質  
ESR = EPR

#### EPRのアプリケーション分野 (Bruker社パンフレットから)

##### 物理分野

磁化率の測定  
遷移金属、ランタノイド、アクチノイドイオン  
導体、半導体中の伝導電子  
結晶欠陥(アルカリハライドの色中心など)  
磁気共鳴、分子の励起状態の光検出  
単結晶の結晶場  
低温での再結合

##### 化学分野

ラジカル反応の動力学  
重合反応  
スピントラップ  
有機金属錯体  
錯体  
石炭、石油の研究  
酸化還元過程  
分子の2重3重項状態  
LB膜

【1.1】 ESR (EPR) とは **何が測定できるの？(続き)**

**素材研究**

光による色素、ポリマーの減成  
 ポリマーの特性  
 ダイヤモンドの欠陥  
 光ファイバーの欠陥  
 レーザー物質  
 有機伝導体  
 半導体の不純物および欠陥の影響  
 磁気素材の特性  
 高温超伝導体  
 C<sub>60</sub>化合物  
 腐食、劣化によるフリーラジカルの生成  
 セラミック  
 強磁性共鳴  
 液晶

**医学・薬学関係**

スピントラップとスピンプローブ  
 スピントラップ  
 saturation transferを用いた生物分子動力学  
 生体組織中のフリーラジカル  
 非酸化物、ラジカル補足剤  
 薬物検出  
 酵素反応  
 光合成  
 金属結合サイトの構造、同定  
 酸素ラジカル  
 NOラジカル  
 発ガン性反応  
 SOD (superoxide dimutase)

**放射線によるイオン化**

アラニンの線量  
 照射食品の評価  
 年代測定  
 放射線によって生成される短寿命有機ラジカル  
 放射線照射による効果と欠陥  
 生物への放射線の影響

【1.1】 ESR (EPR) とは

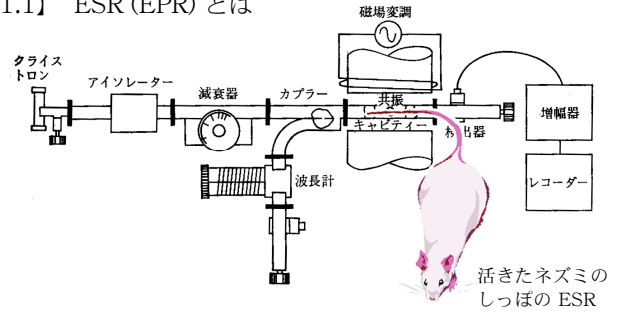


図 1.10 ESR 測定装置の分光系の構成図

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

磁場変調法は、(NMR と違って) 吸収線は微分型で得られる (吸収型で測定する装置もあるが、感度が低下する)

【1.1】 ESR (EPR) とは  
**EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) の例**

*Magnetic Resonance in Medicine* 62:788-795 (2009)

**Resolution-Recovery for EPR Imaging of Free Radical Molecules in Mice**

Yusuko Ikehata,<sup>1</sup> Hideo Sato-Akaba,<sup>2</sup> Takashi Aoyama,<sup>3</sup> Hirotsada Fujii,<sup>4</sup> Kouichi Itoh,<sup>5</sup> and Hiroshi Hirata<sup>2\*</sup>

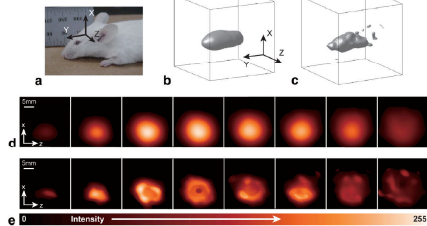


FIG. 7. EPR images of hydroxymethyl-PROXYL in the head of a subject mouse. a: Relation between the body of a mouse and Cartesian coordinates in laboratory space. b: Surface-rendered image obtained with a conventional method ( $\sigma = 2.5$ ). The field-of-view (FOV) of the image was  $50 \times 50$  mm. c: Surface-rendered high-resolution image obtained from the burned image in (b). d: Axial-slice images generated from the burned 3D image in (b). e: Axial-slice images of the 3D high-resolution image in (c). In (d) and (e), the FOV of the slice images was 25 mm. Background noise of  $\sim 10\%$  of the maximum signal intensity in the data set was suppressed in the slice images. Iteration was terminated at  $n = 20$  with a threshold  $\sigma$  of  $5 \times 10^{-6}$ . This iterative calculation took 245 s. The acquisition time for 3D projection data from a subject mouse was 60 s. The linewidth  $\Delta H_{1/2}$  of the zero-derivative spectrum was 0.445 mT for hydroxymethyl-PROXYL in the head of the mouse.

【1.1】 ESR (EPR) とは  
**EPRI (電子スピン共鳴を用いたイメージング) と NMRI (核スピン共鳴を用いたイメージング) との併用例**

*Journal of Magnetic Resonance* 207 (2010) 69-77

**In vivo multisite oximetry using EPR-NMRI coimaging**

R. Ahmad<sup>a,\*</sup>, G. Caia<sup>a</sup>, L.C. Potter<sup>b</sup>, S. Petryakov<sup>a</sup>, P. Kuppusamy<sup>a</sup>, J.L. Zweier<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Center for Biomedical EPR Spectroscopy and Imaging, Davis Heart and Lung Research Institute, Department of Internal Medicine, The Ohio State University, Columbus

<sup>b</sup> Department of Electrical and Computer Engineering, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

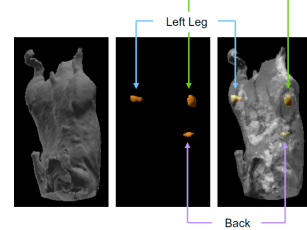
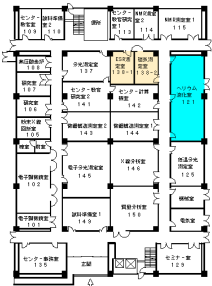


Fig. 7. Isosurface rendering of MRI and EPRI spin density map. From left to right, 3D MRI, final 3D EPRI spin density map generated from Eq. (2), and superposition of the two. For the EPRI reconstruction, the ROI was selected from the MRI.

【1.1】 ESR (EPR) とは

先進理工学科 / 量子・物質工学科と研究設備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。

【1.2】 マイクロ波とは

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。

エネルギー準位の幅は**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。

【1.2】 マイクロ波とは

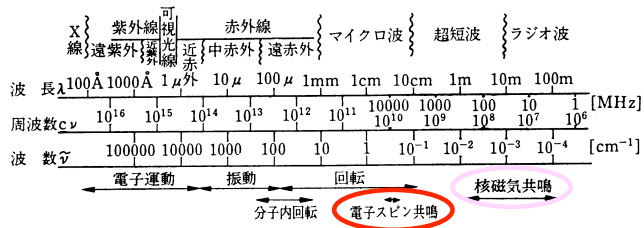


図 1.1 分子による電磁波の吸収

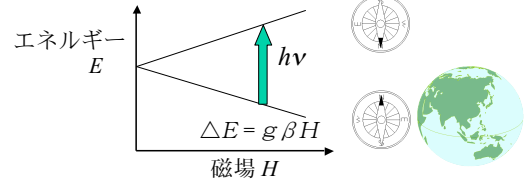
〔森野米三, 坪井正道, 現代物理化学講座 (3), 分子の構造, p.4, 図 1.1 東京化学同人 (1966)〕

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

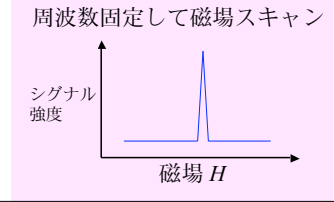
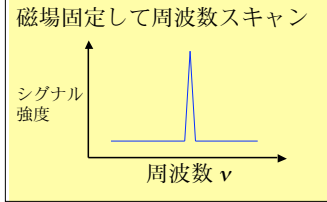
$$= g\beta H \quad (\text{ゼーマン分裂エネルギー})$$

$\beta$ はボーア磁子 (電子一つのモーメント; 基本物理定数)

【1.2】 マイクロ波とは

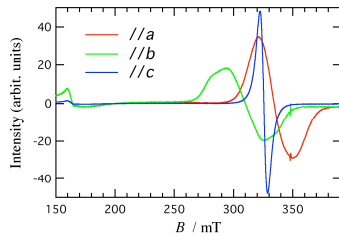


2種類の手法のうち、こちら↓が主流



【1.3】 測定例

銅錯体固体 ( $S_{Cu^{2+}} = 1/2$ )  
単結晶異方性スピン磁化率、室温

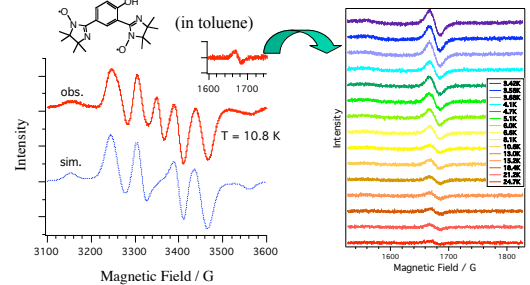


一辺約 0.3 mm の単結晶を試料管にグリースで固定  
g 値の異方性と、 $g = 4$  ( $\Delta m_s = 2$ ) の禁制遷移の観察

N. Koyama et al. *Polyhedron*, 27, 2341 (2008).

【1.3】 測定例

Frozen solution 中の微細構造 (ゼロ磁場分裂)

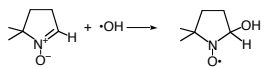
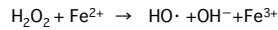


ゼロ磁場分裂パラメーターと  
キューリープロットによる基底多重度の決定

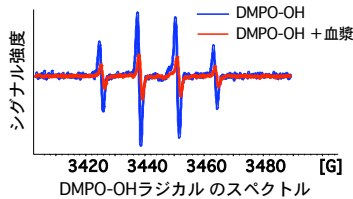
T. Ichimura et al. *Polyhedron*, 22, 2557 (2008).

【1.3】 測定例

スピントラップ法



水溶液用扁平セル



生体系、生命関連物質における、  
ラジカルの濃度、ラジカルスカベンジャーの濃度の決定

長澤純一 (先進理工) 私信.

【1.3】 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、 $Ti^{3+}$  存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル ( $\cdot CH_2OH$ )。

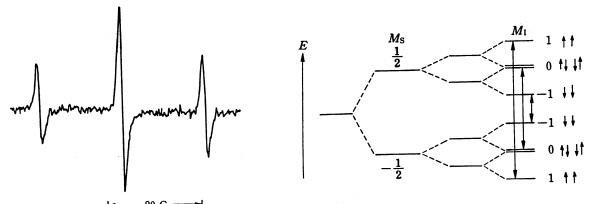


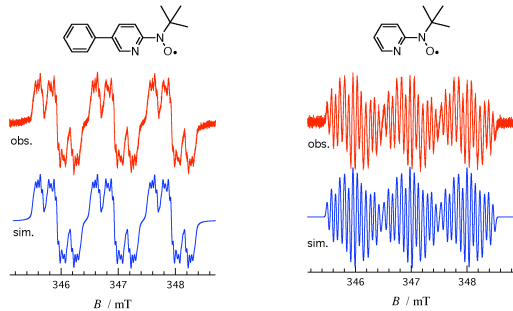
図 1.19 等価な2個の  $^1H$  核による超微細構造

図 1.20 等価な2個の  $^1H$  核による超微細相互作用

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

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

研究例



超微細結合定数の決定から、スピン密度分布の解析へ

A. Okazawa et al. *Inorg. Chem.*, **47**, 8859 (2008).

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

電子は小さな磁石だ

- ... 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 ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ 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 ( $^1\text{H}$ 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

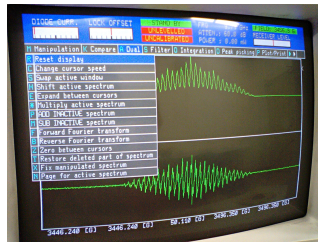
【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

制御用/スペクトル表示  
の画面 (ESP300)



画面に出ているのはQディップ

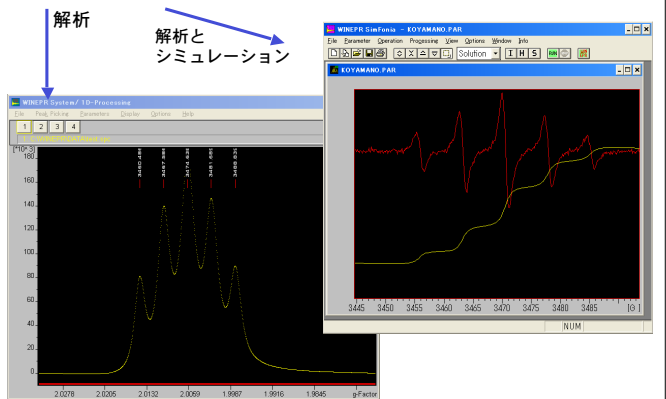
解析の画面



超微細結合の解析の一例

【1.3】 スペクトル解析 ～超微細構造の例～

WinEPRとSimFoniaの画面 (WinPC, "2nd Station")



【1.3】 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。

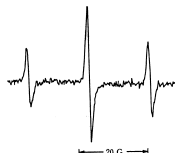


図 1.19 等価な2個の $^1\text{H}$ 核による超微細構造

レポート課題 その1

- 1)  $\text{CH}_3\cdot$  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。

「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 E6-237教室 Nov. 16, 2012

目次

【第一章】 「ESR 現象と装置」

- > エレクトロニクス材料としてのラジカル
- > 体の中のラジカル
- > 食べているラジカル

【第二章】 「ラジカルとは」

(配布資料と出席票があります)

## エレクトロニクスに役立つラジカル

たとえば、ノートパソコン  
の材料科学



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 (フォトレジスト)
- etc.

## エレクトロニクスに役立つラジカル

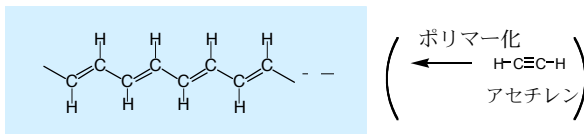
ラジカルは、今後の有機／分子性材料主体の  
(ナノ) テクノロジー、スピントロニクスに  
おける、鍵化合物になる (かもしれない)

Nanotechnology  
10<sup>-9</sup> m のサイズのデバイス工学  
Spintronics  
spin + electronics の造語

## 有機化合物で電導体を作るには (1)

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) 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。

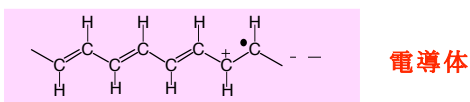
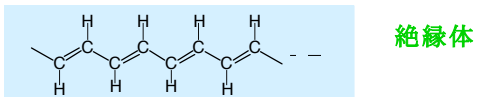
これを酸化剤あるいは還元  
剤により化学的に処理  
(ドーピング) して、完成。

## 有機化合物で電導体を作るには (2)

ポリアセチレン



## 有機化合物で電導体を作るには (3)



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。

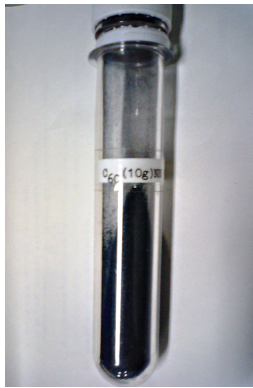
## 有機化合物で電導体を作るには (4)



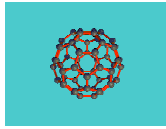
新しい世紀を迎えて、前年に比べて倍増の200名を申請して、昨年十月十日  
のノーベル賞発表の発表に際し、早速の温かい祝意をお便りも頂き有りとう  
なりました。  
授賞式に参加のため昨年十二月四日からストックホルムに赴いており、その  
行事を終えて同月十六日に帰国いたしました。授賞式では化学賞審査委員長のノグチエ  
ノ教授からお祝いの言葉の一部を日本語で頂き、また、スウェーデン国王カール十六世  
十六世から賞状とメダルを頂くことができました。終生おられることのない思い出となり、授  
賞式に立つてスウェーデン国内では初めて撮影されている記念写真を発表する喜び  
込みの思い出が残されたことからも、賞状の威厳の輝きを感じて、一生懸命に研究を  
おこなってお礼を申すべしと、他国に誇れる多岐にわたるお便り書に  
お礼を申し上げます。  
平成十三年元旦  
白川 英樹

白川英樹先生の年賀状

### 有機化合物で超伝導体を作るには (1)

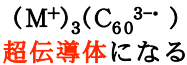


フラーレン C<sub>60</sub>  
 固体は煤そのもの  
 溶液は鮮やかな紫

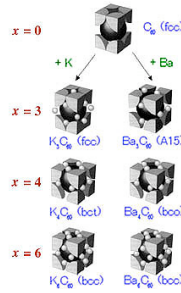


### 有機化合物で超伝導体を作るには (2)

フラーレン C<sub>60</sub> のアニオンラジカル



しかし空気下で不安定

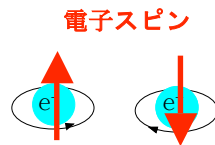


化合物	結晶構造	格子定数 (nm)	T <sub>c</sub> (K)
Na <sub>2</sub> RbC <sub>60</sub>	sc (< 318K)	1.4028	3.5
Na <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	sc (< 299K)	1.4046	12
KRb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	fcc	1.4337	27
K <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub>	fcc	1.4267	23
K <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub>	fcc	1.4292	24
K <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub>	fcc	1.4240	19.3
RbCs <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	fcc	1.4555	<b>33 (最高T<sub>c</sub>)</b>
Rb <sub>2</sub> CsC <sub>60</sub>	fcc	1.4431	31.3
Rb <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub>	fcc	1.4384	29
Ca <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	sc	1.4010	8.4
Sr <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	bcc	1.0975	4
Ba <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	bcc	1.1171	7

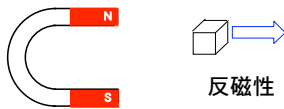
### 反磁性と常(強)磁性を分けるもの

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

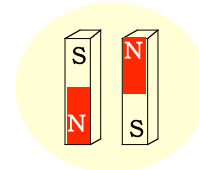


有機化合物は一般に**反磁性**：磁石に吸い付かない  
 (もっと正確には、磁場から押し出される)

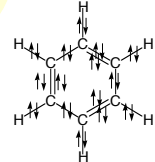
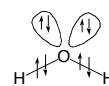


### 反磁性と常(強)磁性を分けるもの

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』**  
 ぶつう**偶数電子系**



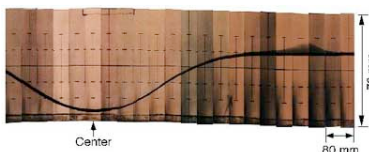
稀ガス型電子配置を満たした分子が安定 (→オクテット則)

Magic numbers : 2 (K殻), 8(L殻), 18(M殻), ..., 2n<sup>2</sup>

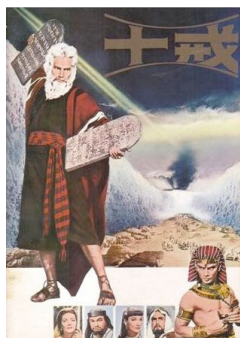
### 反磁性と常(強)磁性を分けるもの

#### モーゼ効果 (反磁性)

水は磁場によって影響を受けないと考えられがちだが、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。この現象は「モーゼの奇跡」にちなんで、モーゼ効果と呼ばれる。



水 (反磁性)



### 有機化合物で磁石を作るには (1)

奇数電子の分子 (ラジカル) をつくればいいのか。

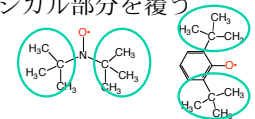
残念ながら、これは通常、安定には存在できない。

不安定では、**エレクトロニクス材料として使えない。**

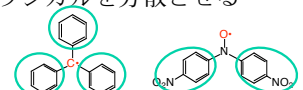


ラジカルを安定化させる工夫『分子設計』

1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う  
 (立体保護)



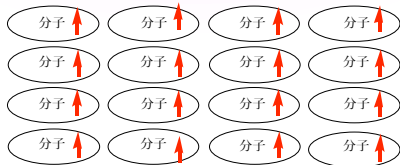
2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる  
 (非局在化)



## 有機化合物で磁石を作るには (2)

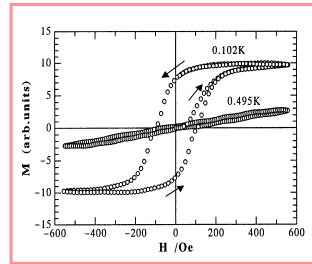
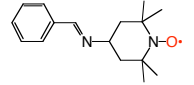
### 処方箋

- 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

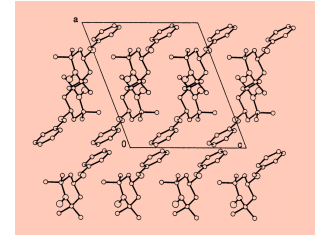


## 有機化合物で磁石を作るには (3)

電通大発の研究です！  
『有機磁石』世界で第三番目



磁気転移温度 0.17 K



結晶構造解析 →  
分子間のスピンの平行配置  
の理由が明らかに

### 【2.1】 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**とも呼ばれる。

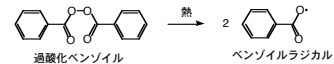
奇電子がいろいろなことを引き起こす。

→ 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)

### 【2.2】 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)



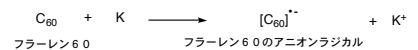
- ② 自然界にもともと存在するものもある

例) NO, NO<sub>2</sub> 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電子還元イオン性ラジカルができる。

例)

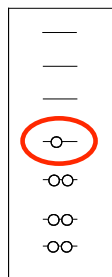


### 【2.3】 なぜ『過激』か。

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

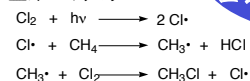
### 【2.3】 なぜ『過激』か。

ラジカルは、ふつうは反応の中間体

ラジカル**連鎖反応**が有名

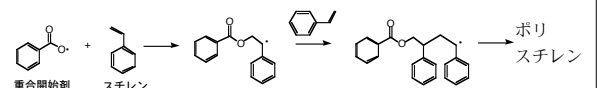
しかし我々の立場は、  
安定なものを積極的に利用  
エレクトロニクスへ応用

- 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。



## 【2.4】 体の中のラジカル

### スーパーオキシド $O_2^{\cdot-}$

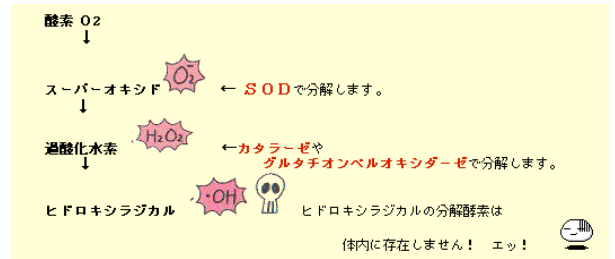
活性酸素と総称されるものの一つ。呼吸作用により生体内で必ず副産物として生成される。その攻撃力で異物の生体内侵入に対し防御する重要な物質として存在している。

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。活性酸素の関与が疑われている疾患は数多い。

## 【2.4】 体の中のラジカル

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、リノレン酸 etc.



## 【2.5】 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



ESR シグナル強度の経時変化を追跡

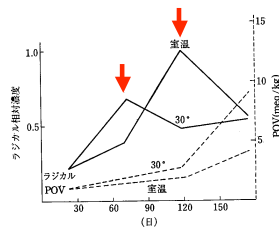


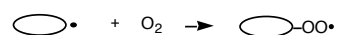
図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

## 【2.5】 食品の中のラジカル

過酸化値 (POV) は、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 で示される過酸化値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



## 【2.5】 食品の中のラジカル

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

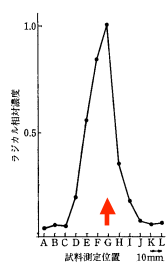


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

## 「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 Nov. 4, 2011

【第一章】 「ラジカルとは」

【第二章】 「ESR 現象と装置」

### レポート課題 その2

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