

「現代化学」 # 8

～ ESR で測れば過激分子 (ラジカル) がわかる ～

石田 (takayuki.ishida@uec.ac.jp) 担当分 E5-341教室 Nov. 29, 2016

目次

【第一章】 「ESR 現象と装置」

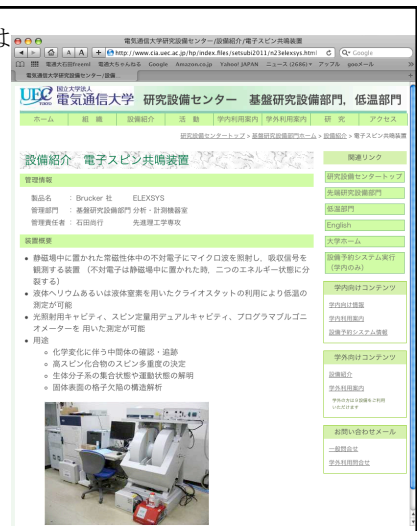
【第二章】 「ラジカルとは」

(配布資料と出席票があります)

【1.1】 ESR (EPR) とは

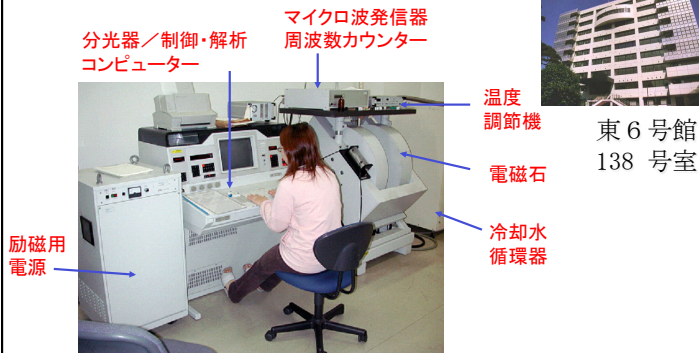
研究設備センター web
(旧機器分析センター)

<http://www.cia.uec.ac.jp/hp/webpages/setsubi2011/n23elexsys.html>

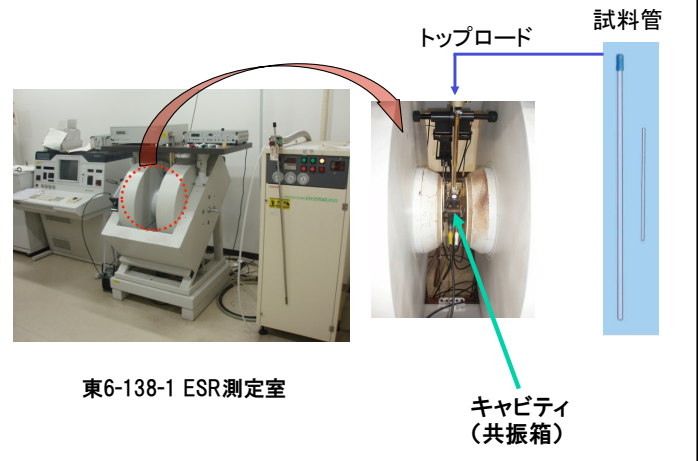


【1.1】 ESR (EPR) とは

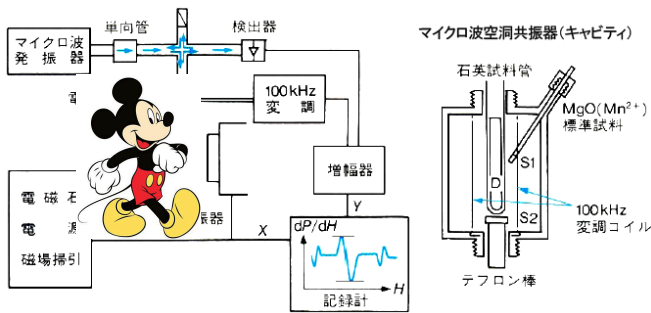
電子スピン共鳴装置 (電子常磁性共鳴装置)
“Electron Spin (Paramagnetic spin) Resonance”
Bruker 社 (現Bruker Biospin社) 製 ELEXYS 2.7/9
平成22年導入



【1.1】 ESR (EPR) とは



【1.1】 ESR (EPR) とは



石英試料管は内径5mm程度であり、試料部分は長さ3cm(〜200mg)あれば測定できる。100kHzの磁場変調によって生じるマイクロ波吸収の変調成分を増幅して、磁場の関数として記録紙に描くため、スペクトルは微分形になる。

【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

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

Yusuke Ikebata,¹ Hideo Sato-Akaba,² Takashi Aoyama,³ Hirota Fujii,⁴ Kouichi Itoh,⁵ and Hiroshi Hirata^{6*}

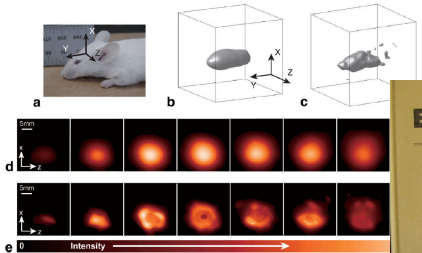


FIG. 7. EPR images of hydroxymethyl-PROXYL in the head of a subject mouse. a: Relation between the body of a P coordinates in laboratory space. b: Surface-rendered image obtained with a conventional method ($\sigma = 2.5$). The field image was $50 \times 50 \times 50$ mm. c: Surface-rendered high-resolution image obtained from the blurred image in (b), generated from the blurred 3D image in (b). d: Axial-slice images of the 3D high-resolution image in (c). In (d) and (e) images was 25 mm. Background noise of <10% of the maximum signal intensity in the data set was suppressed. Iteration was terminated at $n = 20$ with a threshold σ of 5×10^{-4} . This iterative calculation took 245 s. The acquisition data from a subject mouse was 60 s. The linewidth $\Delta B_{1/2}$ of the zero-gradient spectrum was 0.463 mT for hydroxymethyl-PROXYL.

ESRイメージング
—電子スピン共鳴断層映像と応用—
大野 祥一 著
アイシー

[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-NMR coimaging

R. Ahmad^{a,*}, G. Caia^a, L.C. Potter^b, S. Petryakov^a, P. Kuppusamy^a, J.L. Zweier^{a,*}

^aCenter for Biomedical EPR Spectroscopy and Imaging, Davis Heart and Lung Research Institute, Department of Internal Medicine, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA
^bDepartment of Electrical and Computer Engineering, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

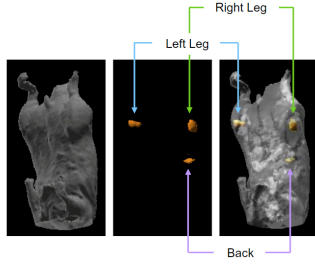


Fig. 7. Isosurface rendering of MRI and EPRI spin density map. From left to right, 3D MRI, final 3D EPRI spin density map generated from Eq. (2), and superposition of the two. For the EPRI reconstruction, the ROI was selected from the MRI.

[1.1] ESR (EPR) とは

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
C₆₀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トラップ
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

[1.2] マイクロ波とは

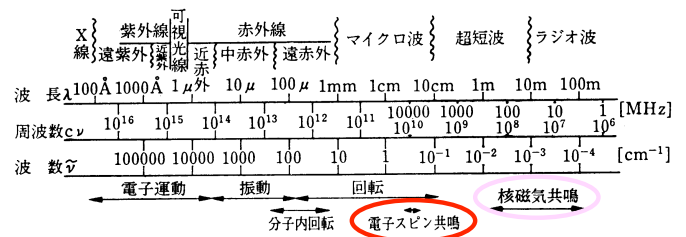


図 1.1 分子による電磁波の吸収

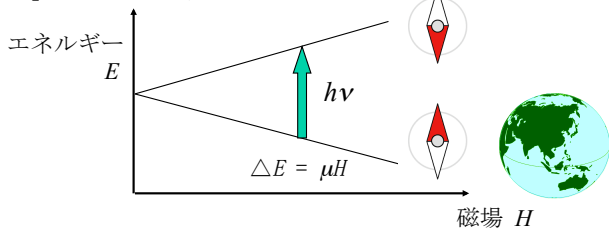
[森野三三, 坪井正道, 現代物理化学講座〈3〉, 分子の構造, p.4, 図 1.1 東京化学同人 (1966)]

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

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

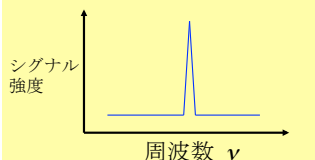
μ_B はボーア磁子 (電子一つのモーメント; 基本物理定数)

[1.2] マイクロ波とは

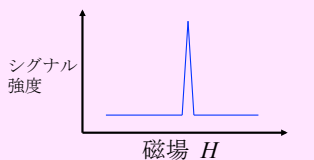


2種類の手法のうち、こちら↓が主流

磁場固定して周波数スキャン



周波数固定して磁場スキャン



[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、Ti³⁺ 存在下で発生する、ヒドロキシメチルラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$)。

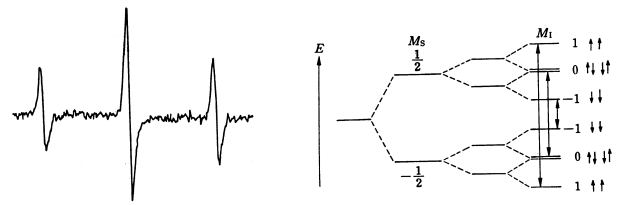


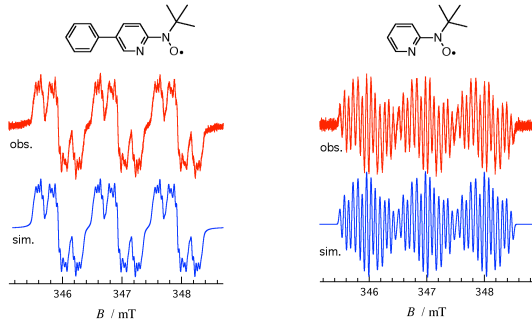
図 1.19 等価な2個の¹H核による超微細構造

図 1.20 等価な2個の¹H核による超微細相互作用

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。

【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

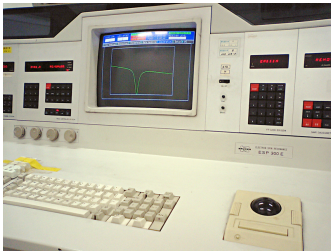
... 偶偶核 (^{12}C , ^{16}O など) は非磁性 NMR 不活性
偶奇、奇偶、奇奇核は磁性をもつ NMR 活性

NMR 活性核 (^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いられない

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～

要点

等価な n 個の核から、二項展開係数 (nC_r) に対応した分裂本数と相対強度が観測される。

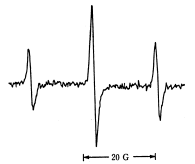


図 1.19 等価な3個の ^1H 核による超微細構造

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。
(復習: ^{12}C は磁石ではないが、 ^1H は磁石)

【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。

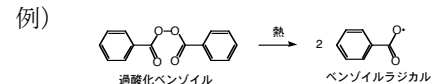
奇数電子系の化学種は開殻分子とも呼ばれる。

奇電子がいろいろなことを引き起こす。

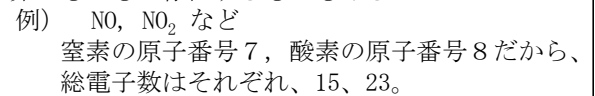
→ 高反応性、生体関連反応、
エレクトロニクス関連物性 (電導性、磁性)

【2.1】 ラジカルの発生方法

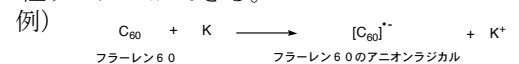
- ① 分子のなかの化学結合の均一開裂
過酸化物、ハロゲンなど



- ② 自然界にもともと存在するものもある



- ③ 普通分子を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。



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



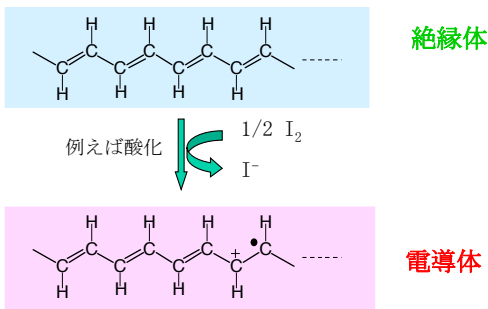
1. 液晶ディスプレイ(有機EL、フィルタ)
 2. バッテリー(ポリアニリン、ラジカル)
 3. CD-R(W)、DVD-R、Blu-Ray(光反応性色素)
 4. スピーカ(平面振動板)
 5. 回路基板、フレキシブル基板
 6. LSI・IC ケース、放熱機構
 7. リソグラフィ技術(フォトレジスト)
- etc.

有機化合物で電導体を作るには (1)

ポリアセチレン



有機化合物で電導体を作るには (2)

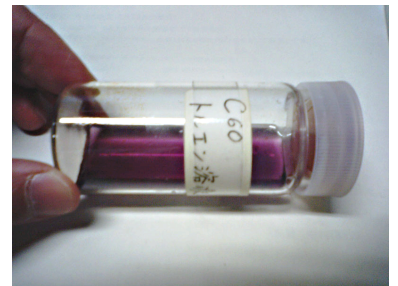
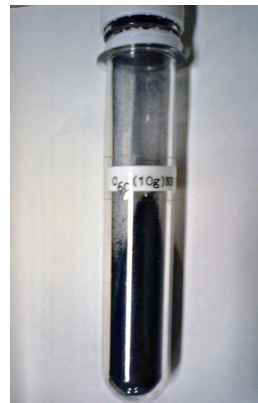


ラジカルカチオンにすると、電子が移ることのエネルギーは
少なく済む。満員の教室では席替えができないが、
空席があれば移ることができる。

有機化合物で超伝導体を作るには (1)

フラーレン C_{60}

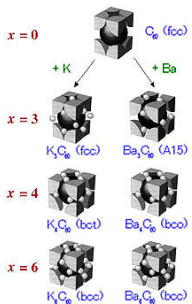
固体は煤そのもの
溶液は鮮やかな紫



有機化合物で超伝導体を作るには (2)

フラーレン C_{60} のアニオンラジカル

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



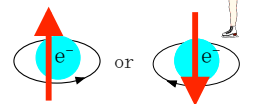
化合物	結晶構造	希土定数 (x%)	T_c (K)
Na_3RbC_{60}	sc (< 313K)		3.5
Na_3CsC_{60}	sc (< 299K)		12
KRb_3C_{60}	fcc		27
$K_2Rb_3C_{60}$	fcc		1.4267
$K_2Cs_3C_{60}$	fcc		1.4292
$K_3Cs_3C_{60}$	fcc		1.4240
$Rb_3Cs_3C_{60}$	fcc		1.4555
$Rb_4Cs_3C_{60}$	fcc		1.4431
$Rb_5Cs_3C_{60}$	fcc		33 (最高 T_c)
Ca_3C_{60}	fcc		1.4384
Ca_4C_{60}	sc		0.4
Sr_3C_{60}	bcc		1.0975
Ba_3C_{60}	bcc		1.1171

反磁性と常磁性/強磁性を分けるもの

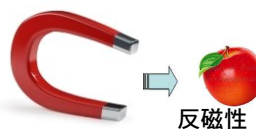
電子の性質 { 電荷 → 電導性
磁荷 → 磁性

電子スピン

荷電粒子が運動
→ ソレノイド磁石 の類推



ふつうの分子は一般に反磁性：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)

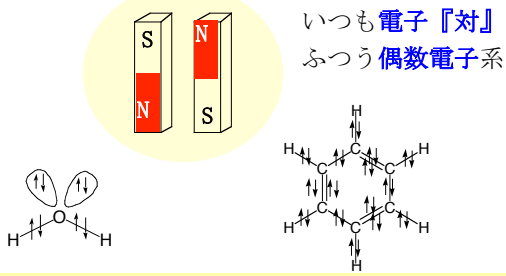


普通の分子は
偶数電子系



反磁性と常磁性/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



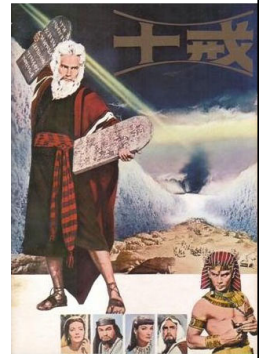
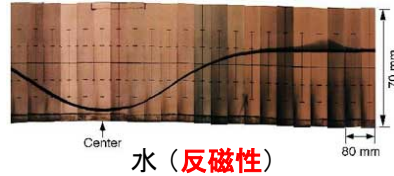
稀ガス型電子配置を満たした分子が安定 (→オクテット則)
Magic numbers : 2 (K殻), 8 (L殻), 18 (M殻), ..., $2n^2$

反磁性と常磁性/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にくい
が、10 T 程度の強い磁場により、
水面を割ったりする。

“モーゼの奇跡”にちなんで、モーゼ効果と呼ばれる。



反磁性と常磁性/強磁性を分けるもの

磁気浮上(反磁性)

Prof. Andre Geim
(Univ. of Manchester, UK)
Prof. Michael Berry
(Univ. of Exeter, UK)
2001年のイグノーベル物理学賞

グラフェン

Prof. Andre Geim
Dr. Konstantin Novoselov
(Univ. of Manchester, UK)
2010年のノーベル物理学賞



活きたカエルの浮遊

有機化合物で磁石を作るには (1)

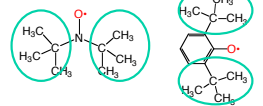
奇数電子の分子 (ラジカル) をつくればいいじゃないか。
残念ながら、これは通常、安定には存在できない。

不安定では、エレクトロニクス材料として使えない。

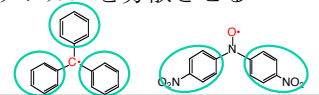


ラジカルを安定化させる工夫『分子設計』

1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う
(立体保護)



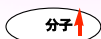
2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる
(非局在化)



有機化合物で磁石を作るには (2)

処方箋

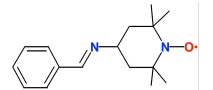
- 1) 安定ラジカルを使え →分子設計
- 2) 固体にしたときに『分子間でスピンを平行に』 →結晶設計



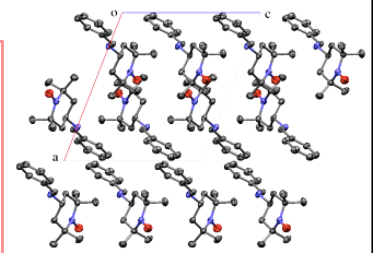
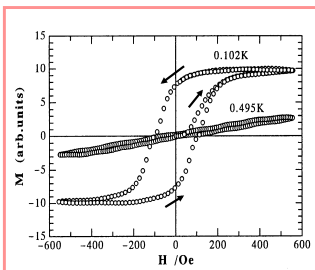
【2.2】 安定ラジカルの利用例

奇数電子「ラジカル」

『有機磁石』世界で第三番目
電通大発の研究です！



転移温度 0.17 K

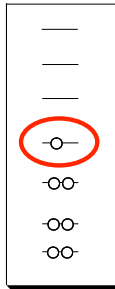


結晶構造解析 →
スピンの平行配置の理由

【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

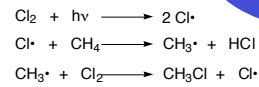
【2.3】 なぜ『過激』か。

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

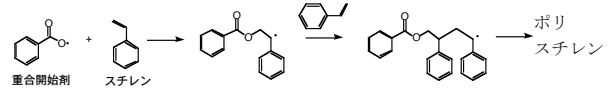
しかし我々の立場は、安定なものを積極的に利用、エレクトロニクスへ応用

例1) メタンと塩素の爆鳴



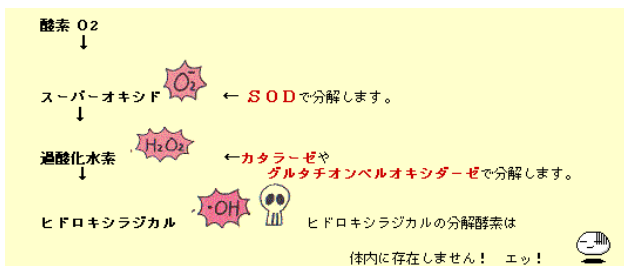
例2) 重合

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

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.



【2.5】 食品の中のラジカル

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)。過酸化物質 (POV) の増大の前に ESRシグナル増加

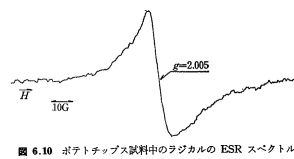


図 6.10 ポテトチップス試料中のラジカルの ESR スペクトル

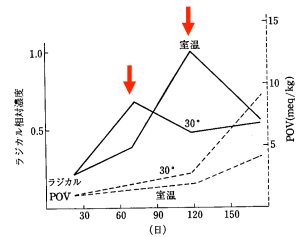


図 6.11 ポテトチップス試料中のラジカル量と POV の経日変化

ESR シグナル強度の経時変化を追跡

【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

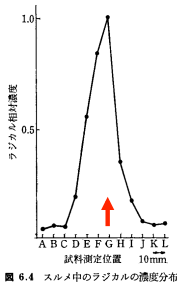


図 6.4 スルメ中のラジカルの濃度分布

ESRを測ってみなイカ?



「現代化学」# 8

～ ESR で測れば過激分子 (ラジカル) がわかる ～

石田 (takayuki.ishida@uec.ac.jp) 担当分 E5-341教室 Nov. 29, 2016

【第一章】 「ESR 現象と装置」

【第二章】 「ラジカルとは」

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 (1 ページ以上)。