

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：14601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02765

研究課題名(和文) 化学反応性の根源に迫りラジカル重合の基礎研究に資する新規電界ESR測定法の開発

研究課題名(英文) Development of Novel Electrochemical Electron Spin Resonance Spectroscopy for Further Understanding of Fundamentals of Chemical Reactions

研究代表者

梶原 篤 (KAJIWARA, Atsushi)

奈良教育大学・理科教育講座・教授

研究者番号：50224415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子スピン共鳴分光(Electron Spin Resonance)法を用いてラジカル重合反応の詳細を明らかにする研究を行っている。その中でも電気化学セルとESRとを組み合わせた電解ESR法はこれまで測定する方法がほとんどなかった短寿命で不安定なラジカル種の酸化還元電位を正確に見積もられる可能性があると考え、実施した。最も重要な目標はラジカル重合の成長ラジカルの酸化還元電位を見積もることである。まず安定ラジカルであるTEMPOを用い、スペクトルの出現消滅と電位との関係を調べた。本来の目的であった実際の成長ラジカルの酸化還元電位とESRスペクトルとの対応はごく弱い相関しかまだ観測されていない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応は電子の振る舞いに支配されているといっても過言ではなく、その電子の性質を詳細に調べることは化学の本質の理解に不可欠である。本研究はこれまで直接的な測定は困難とされてきた不安定短寿命のラジカル種の酸化還元電位を測定することを目的とした。ラジカル種の酸化還元電位が明らかになれば、近年研究の進んでいる制御ラジカル重合に明確な指針を与えることができる。また、現代社会で利用されているプラスチック材料の7割以上はラジカル重合反応で作られているので、工業的な合成過程の最適化に役立ち、結果として、廃棄物を減らすことにつながる。

研究成果の概要(英文)：Novel electrochemical electron spin resonance (EC ESR) spectrometer has been developed for determination of redox potentials of propagating radicals formed in actual radical polymerization systems. Correspondence between ESR spectra and redox potentials of relatively stable radicals like TEMPO was clearly observed. However, correlations between propagating radical ESR signals and redox potentials have not been detected clearly. Main reason of the poor correlation is low sensitivity of ESR of the propagating radicals. Next step would be a development of ESR cell with higher sensitivity.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ラジカル重合 電子スピン共鳴 反応機構

## 1. 研究開始当初の背景

化学反応は電子の状態に支配されるので反応を深く理解するためには電子の状態を詳しく知ることが不可欠である。しかしながら、ラジカル種の酸化還元電位の測定自体、例がほとんどなく、極低濃度、短寿命、高活性のラジカル重合の成長ラジカルの酸化還元電位の直接測定に至っては、全く例がない。

研究代表者は大学院修了以来、20年以上にわたって ESR (電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance)) を用いたラジカル重合の基礎研究を行ってきた。その研究の過程で、成長ラジカルの酸化還元電位がわかれば、反応性をより定量的に理解できると考えるようになった。酸化還元電位が分かれば「化学反応性を決める因子は何か」「化学反応はなぜ起こるのか」という根源的な問いに答えることができる。また、ここ 20 年ほど、ラジカル重合の研究分野では制御ラジカル重合の研究が大きく進展した。成長ラジカルの反応性をその酸化還元電位はそれらの研究の基礎としても非常に重要であると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究ではこれまでにない温度制御可能なフロー式電解電子スピン共鳴分光(ESR)装置を開発し、さまざまなラジカル重合系の反応活性種であるラジカルの酸化還元電位を測定することを目的としておこなった。

ラジカルの電子状態(酸化還元電位)が分かれば、「化学反応性はどこから来るのか」「反応性は何で決まるのか」といった化学の基本にかかわる問いに答えることができる。(1)電解 ESR 装置を用いて、測定の容易なラジカル種の酸化還元電位の測定から始め、最終目的は実際のラジカル重合系に存在する成長ラジカルの酸化還元電位を測定する。また、この目的を達成するためには、ESR によるラジカル種の観測の感度をさらに向上させる必要があるため、並行して、(2)観測感度の向上を目指して、温度可変フロー測定が可能となるような測定装置の開発も行う。

さまざまな重合系のラジカル種の酸化還元電位を高精度で測定するためには少なくとも次に挙げる 3 段階の技術の集積が必要である。1、成長ラジカルが直接観測できること 2、酸化還元電位を測定できる電解 ESR セルがあること、そしてこの二つが実現して初めて 3 段階目の成長ラジカルの酸化還元電位の測定へと進むことができる。研究方針を図 1 に示す。



図1 本研究の方針 サイクリックボルタンメトリー(CV)セルで測定可能な酸化還元電位から順に段階を踏んで成長ラジカルの酸化還元電位の測定を目指す 銅錯体や安定なラジカルは CV セルでも電解 ESR セルでも測定可能であるが、成長ラジカルの酸化還元電位は電解 ESR でしか測定できない。

### 3. 研究の方法

研究方法の概要を図2に示す。ESRでラジカルを観測し、強度が最大になる点で、磁場を固定し、強度の時間依存性を記録する(図2の上)。光重合系の場合、光照射のON/OFFでシグナルのON/OFFを観測できる。このシグナルが観測できている状態で、系に電極を入れ、電位を掃引すると、ラジカルが還元されてアニオンになるとシグナルが消失し、アニオンが酸化されてラジカルになるとシグナルが再び現れる。あるいは、ラジカルが酸化されてカチオンになるとシグナルが消え、カチオンが還元されてラジカルに戻るとシグナルが表れる(図2の中)。シグナルが消失したり現れたりする電位がラジカルの酸化還元電位である(図2の下)。

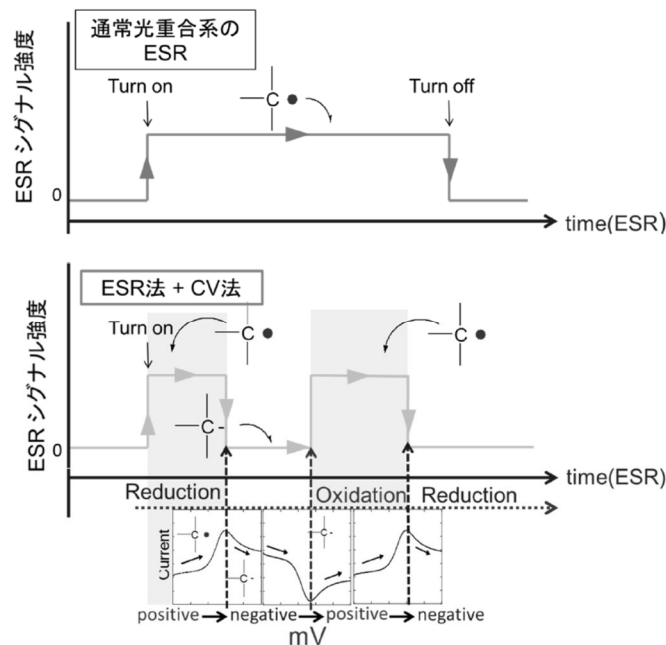


図2 電解 ESR 法により成長ラジカルの酸化還元電位を直接測定する方法 光重合系の成長ラジカルの ESR スペクトルは光の ON/OFF により生成する(上)。このスペクトルを電解セルで観測し、スペクトルが見えているときに電位を掃引してラジカルの酸化還元によりスペクトルが消えたり現れたりする様子を観察する(下)とその消えたり現れたりする電位が酸化還元電位である。

#### 4. 研究成果

成長ラジカルは、定常濃度が  $10^{-7}$  M 程度と非常に低いうえ、短寿命で不安定なため、酸化還元電位を CV セルなどで直接測定することができない。本研究で考案した方法はおもとも直接的に成長ラジカルの酸化還元電位を測定できると考えられる。そしてこの方法は現段階では本研究室でしか実施できない技術を含んでいる。その原理を図 2 に示している。

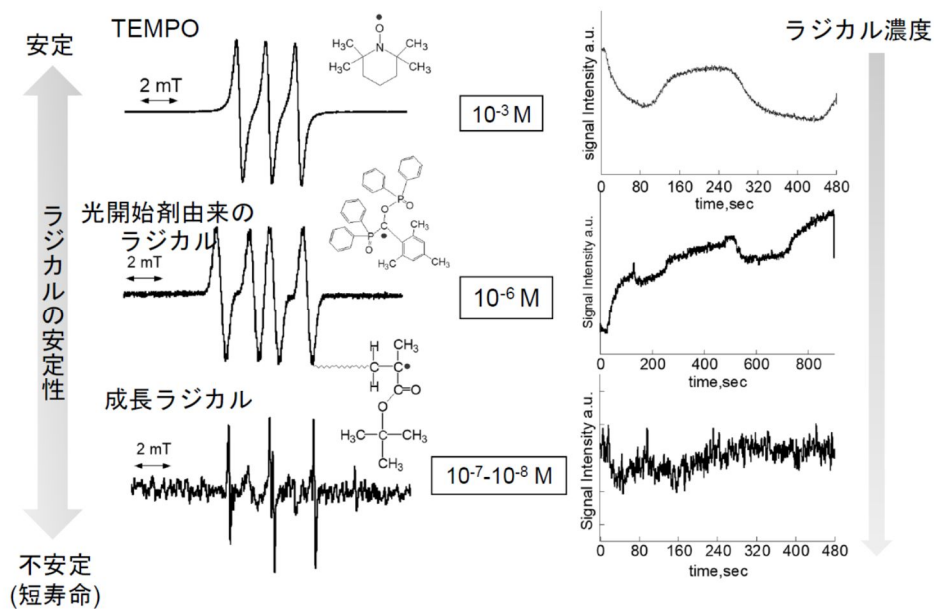


図 3 電解 ESR による、電位を掃引した際の ESR シグナルの応答

安定ラジカルの TEMPO では明確な応答が見られる（上）。照射下の開始剤からできる準安定ラジカルでも電子とスペクトルの応答ははっきりしている（中）。ラジカル重合中の成長ラジカルでも応答は見えかけている（下）が、さらなる感度の向上が必要である。

現時点で図 3 の一番下の図に示すように、ESR 信号が比較的強いメタクリル酸エステルの成長ラジカルでやっと酸化還元電位と ESR 信号との対応が観測できるところまで来ている。成長ラジカルのような高活性、低濃度のラジカルの酸化還元電位を測定するには、研究代表者の考案した電解 ESR 法が現状では唯一の方法であることを示す結果である。研究代表者が用いた電解 ESR セルは京都大学理学部の大矢博昭先生が開発したセル (H. Ohya-Nishiguchi, Bull. Chem. Soc., Jpn. 52, 2064-2068 (1979)) を基にしたものであった。このセルは従来のセルに比べ ESR 感度が比較的高く優れたセルであったが、研究の目的を達成するには感度がまだ足りないことが明らかである。そこで、ラジカルの検出感度を上げるための研究を行い、より高感度の特殊フローセルを開発した。

2019 年度から 2021 年度にかけて、新しい電解 ESR セルの開発に向けてもともとあった ESR 装置を改良し、感度の向上に向けた改造を施すとともに、新規電解セルの設計を行った。研究対象としてはまず安定ラジカルである TEMPO (TEtraMethyl PiperidinylOxyl) を用い、電位を掃引しながら ESR スペクトルを観測して、スペクトル

の出現消滅と電位との関係を調べた。この系では電解 ESR の測定によって、酸化還元電位を見積ることができた。しかし、本来の目的であった実際の成長ラジカルの酸化還元電位と ESR スペクトルとの対応はごく弱い相関しかまだ観測されていない。うまく測定できた系に比べて、ラジカル濃度が 100 分の 1 から千分の 1 程度と低いことが主な原因と考えているが、ラジカルの寿命そのものも非常に短くなっているため、こちらに原因があるのかもしれない。問題を解決するためには成長ラジカルの検出感度をさらに 1 桁向上させるか、電解測定の感度を向上させるか、あるいはその両方が必要になると考えられる。本研究課題を通じて、さらにいくつかの問題を解決する必要があることが明らかとなったが、問題を解決して得られる結果は化学の基礎として極めて重要な情報を有するため、多くの化学者にとって有益なデータを提供できると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Atsushi Kajiwara
2. 発表標題 Clarification of Active Radical Species in Radical Polymerizations using Electron Spin Resonance (ESR/EPR) Spectroscopy
3. 学会等名 Polychar 2020(2021) (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 市村真優 梶原篤
2. 発表標題 (メタ)アクリルアミドなど窒素を含むモノマーのラジカル重合挙動の ESRによる研究
3. 学会等名 高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Kajiwara
2. 発表標題 Clarification of Active Radical Species in Radical Polymerizations using Electron Spin Resonance (ESR/EPR) Spectroscopy
3. 学会等名 Polychar 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------