

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05376

研究課題名(和文) スピン分極とスピンコヒーレンスを併用した革新的なラジカル反応速度測定法開拓

研究課題名(英文) Novel method for radical reaction rate measurement utilizing electron spin polarization and spin coherence

研究代表者

河合 明雄 (Kawai, Akio)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：50262259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ラジカルとオレフィン類の液相における反応速度定数を正確に測定することを目指した研究を行った。始めに高感度でラジカルを測定するための実験手法として、オキシムエステルの光分解によるスピン分極したフェニルラジカル生成を利用する方法を開拓した。次にラジカル反応の速度定数を測定する2つのパルスESR測定方法を検討した。1つはラジカルのスピンエコーを観測する方法で、既存で研究途上にあった方法をさらに発展させた。もう1つは自由誘導減衰FIDを観測する方法で、本研究が初めて開拓したものである。これら2つの方法を併用し、フラーレンのラジカル消去など、実用化された重要物質の反応系で、速度定数を決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラジカルは、反応活性の高い化学種であり、活性酸素反応や光重合、高分子のグラフトなど、人間の活動に大きく関わっている。従ってラジカル反応の速度定数を正確に知ることが重要である。しかしながら、ラジカルは短寿命であるため、網羅的に観測対象とできる時間分解計測手法がなかった。本研究は、この状況を打開すべく、ラジカルのスピン分極を利用する測定感度の改良、およびパルスESRを用いたラジカルのスピンコヒーレンス生成を利用した独創的な速度定数決定法の開拓を行った。これにより、具体的にはラジカル消去剤として知られて様々な製品に用いられているフラーレンに対し、正確なラジカル消去速度定数を決定することができた。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop novel and advanced methods to determine reaction rate constants of free radicals in liquid phase. In the beginning, a photolysis of an oxim ester compound was investigated to find better reaction systems, which enables us to measure spin polarized radicals with high ESR sensitivity. Then, the spin-echo detection method utilizing the pulsed ESR was examined in the reaction systems of radicals and fullerenes. The radical scavenging of the fullerenes were found to be diffusion-controlled. Spin-echo method was also applied to the reaction systems of the radicals generated by oxim ester compound. In addition, a novel procedure for rate constant measurements was developed by monitoring free induction decay (FID) of the reacting radicals. FID method was effective to the radicals which show weak spin echo such as benzyl and dehydrogenated dioxane radicals. The two methods were argued in the view points of radical selectivity and experimental difficulties.

研究分野：物理化学

キーワード：ラジカル反応 パルスESR 時間分解ESR スピン分極 反応速度定数

1. 研究開始当初の背景

フリーラジカルは、反応活性の高い化学種であり、その反応動力学について気相での研究が行われてきた。反応を特徴づける速度定数の測定については、ラジカルの過渡吸収法に始まり、光イオン化法や赤外レーザー吸収によるモニター法など、様々な時間分解計測法が開拓されてきた。このような実験研究の成果は、反応理論の構築に大きく貢献した。一方で、液相におけるラジカル反応については、ラジカルの光吸収バンドがブロード化するために、その高感度な分光計測が難しく、研究対象が限られていた。液相では、活性酸素の反応や光重合、高分子のグラフトなど、重要なラジカル反応が多く知られるが、これらを網羅的に観測対象にできる時間分解手法はなかった。例えば、フラレンは活性酸素消去能があるとされて化粧品などに使われているが、ラジカルとフラレンの生成物解析などによる速度定数には文献によって数桁の違いがある (Zeynalov et al., *Polymer Degradation and Stability* (2009))。ラジカル反応の正しい理解には、素反応過程の速度定数を正しく求める必要がある。(図1)

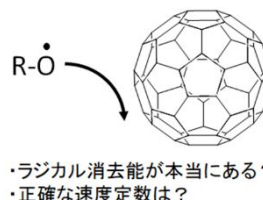


図1 フラレンとラジカルの反応

液相におけるラジカルの観測については、汎用な分光法として ESR 法が知られる。ESR はラジカルの超微細構造を与えるため、ラジカルの同定に対する信頼度が抜群に高い。しかしこの方法は、微弱な磁気双極子遷移による光吸収でかつ吸収飽和が起きやすいため、低感度な測定法である。短寿命なラジカルの時間分解計測を目指す場合、この低感度が重大な問題であった。私は、化学反応の過程で動的に生じる電子スピン分極 (DEP) を利用した ESR の高感度化と時間分解 ESR 計測に興味をもち、ラジカルの関わる高速現象の観測や、新現象の発見、新測定法の開拓に携わってきた。しかし、DEP は高速の緩和を伴うため、DEP 利用でラジカル濃度を見積もるにはいくつもの複雑な解析が必要であった。そのため、DEP を時間分解 ESR 法で観測する方法では、速度定数の正確な決定が難しかった。私は、この困難さえ克服できれば、DEP を利用した液相ラジカルの ESR 観測が、優れた速度定数測定法として役立つと思いついた。

2. 研究の目的

本研究では、液相における様々なラジカル反応について、その速度定数を単純な解析法で正しく測定する先端的 ESR 法を開拓し、ラジカル反応の理解とその反応動力学の発展を目指した。そのために、測定高感度化に必要な DEP を持つラジカルの生成法開拓、速度定数決定のためにスピニコヒーレンスを利用した 2 種類の速度定数決定法を開拓し、正確なラジカル反応速度定数をいくつかの反応系に対して決定する。得られる結果を量子化学計算で得られる情報と合わせて検討し、ラジカル反応速度を支配する原理を議論する。また、開拓する方法の実用性を示す目的で、特に重要な反応の例として、フラレン類によるラジカル消去反応を取りあげ、その正確な速度定数測定を行う。これらの知見をもとに、汎用性の高いラジカル反応速度定数測定法の今後の発展について議論する。

3. 研究の方法

液相におけるラジカル反応に対して速度定数を決定する方法の開拓のため、レーザーによるラジカル発生と短寿命ラジカルの時間分解 ESR 観測を基本的な実験手法とする。しかし、従来からある時間分解 ESR 法のみならず、マイクロ波をパルスで照射するパルス ESR の手法も合わせて導入することで、新しい実験手法の開発を行った。ラジカルへのパルスマイクロ波照射では、ラジカルのスピン状態をコヒーレントに励起できるため、位相のそろったスピン波動関数が緩和する様子を観測することができる。本研究では、このラジカル固有の性質であるスピン波動関数のスピン緩和が、ラジカル反応の影響を受ける様子をスピンエコーで観測し、これを解析して反応速度定数を導き出す独自性の高い観測法開発が主な実施内容となった。

ラジカルのスピン緩和の観測にあたっては、これまでにパルスマイクロ波の照射によって生じる電子スピンエコーが緩和する様子を観測する方法 (スピンエコー法) に取り組んできた。リン中心ラジカルや一部のアルカンラジカルで強いスピンエコー信号 (Echo) が得られ、その強度減衰時間 T_M^* がオレフィンモノマー (Mon) とラジカルの反応にどう依存するかパルス ESR 装置によって観測した (図2)。その結果を以下の式

$$\frac{1}{T_M^*} = \frac{1}{T_M} + k_1[\text{Mon}] \quad (\text{式1})$$

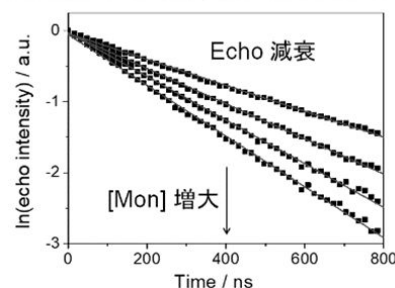


図2 スピンエコー強度の減衰とラジカル反応の関係

を用いて解析し、速度定数 k_1 を決定した(H.Takahashi et al. J.Phys.Chem. A, 119, 8261 (2015))。しかし、どのようなラジカルでもスピネコーを上手く発生させられる訳ではなく、スピネコー法の汎用性の観点から重大な問題となっていた。本研究では、これらを克服する実験方法の開拓を行い、具体的に重要なラジカル反応に適用して速度定数を決定した。

また、上述の観測法では、レーザーで生じたラジカルがもつ DEP によって感度増強されることが不可欠である。そのため、研究の初期段階では、DEP を効率的に生成する化学反応を見出す実験も行った。この観点では、光分解反応とその後続反応を上手く利用する方法について、時間分解 ESR 法による実験研究を行った。

4. 研究成果

(1) スピン分極したラジカル生成法の開拓

強い DEP を持つラジカルの生成法開拓を行うため、オキシムエステル(OXE01)の光分解反応(図3のスキーム)の利用を検討した。OXE01のトルエン溶液に355nmレーザー光を照射すると、ピコ秒オーダーの高速な分解反応がおきてフェニルラジカルが生成する。この過程では、フェニルに電子スピンの過剰に分布した強いマイクロ波発光型のDEPが生じ、ラジカルの時間分解 ESR 観測が容易になる。ただし、フェニルラジカルの反応性は極めて高いため、溶媒であるトルエン分子から水素原子を引き抜く反応が瞬時的に起こり、ベンジルラジカルが強い発光型信号で検出された。この現象は、アルコール類や炭化水素、アミン類の様々な溶媒を用いた場合も同様に起こり、溶媒分子から水素原子が引き抜かれたラジカルが時間分解 ESR で検出された。従って、溶媒の水素引き抜きで生成するラジカル種については、ほぼ全ての系で OXE01 の光分解を利用する方法が有効であると結論した。また、いずれの系でも、溶媒由来のラジカルが高速で生成する。そのため、反応時刻ゼロをレーザーで明確にできる点も優れている。

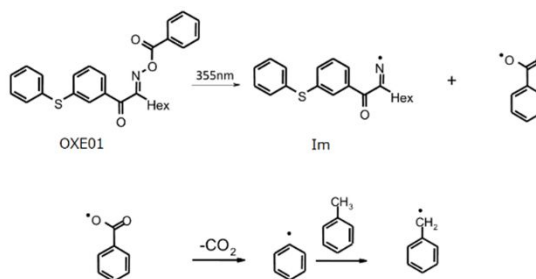


図3 OXE01の355nmレーザー光分解反応スキーム

OXE01は複雑な化合物であるが、比較的多くの溶媒に可溶であり、また市販品としての入手が可能である。従って、DEPをもったラジカルの生成法として実践的な手法であると評価した。

(2) ラジカル反応速度定数のスピネコー検出測定

ここでは、ラジカル反応速度定数の決定法として成果を挙げ始めているスピネコー法について、さらなる発展を目指した研究を行った。この方法の汎用性を示すため、重要なラジカル反応の1つであるフラレンのラジカル消去について、その速度定数を決定する実験を行った。図4a)は、芳香族ケトンであるIRG184の紫外線光分解で得られたhydroxycyclohexyl(Hy-CyH)ラジカルに対し、パルス ESR 法を用いて計測したスピネコー信号である。信号は1/2パルスとパルスの遅延時間が長くなるほど小さくなっており、ラジカルの電子スピンの緩和速度は、フラレン C₆₀が存在すると、その濃度に比例して速くなった(図4b)。このような測定を様々なC₆₀濃度に対して計測し、式1に基いた解析によってラジカル消去速度定数を $(2.6 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (M=モル濃度)と決定した。同様の計測を3種類のラジカルを用いて行い、いずれの反応系でもラジカル消去速度定数が $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーとほぼ拡散律速であることを見出した(H.Takahashi et al. Chem.Phys.Letters, 763, 138205 (2021))。さらには、フラレンとしてC₇₀を用いた実験も行った。球形の構造を持つC₆₀と異なり、C₇₀は楕円球形であるため、ラジカルが付加する炭素原子によって付加ラジカルに異性体が存在する。リン原子を含むdiphenylphosphin-dioxide(DPPO)ラジカルを用いた場合に、超微細構造が異性体によって明確に異なり、時間分解 ESR スペクトルで見分けることができた。これより、DPPOとC₇₀の反応については、各異性体を生成する反応経路ごとにラジカル消去速度定数を決定することができた(学術論文査読中)。

フラレンの反応の他、研究項目の成果に基き、これまで観測されていなかったCyclohexylラジカルのオレフィン類(アクリル酸エステル、無水マレイン酸など)への付加反応速度定数をスピネコー法によって決定した。これにより、OXE01の光分解を利用したラジカル生成法で、ラジカル反応速度定数を十分決定できることが示された。

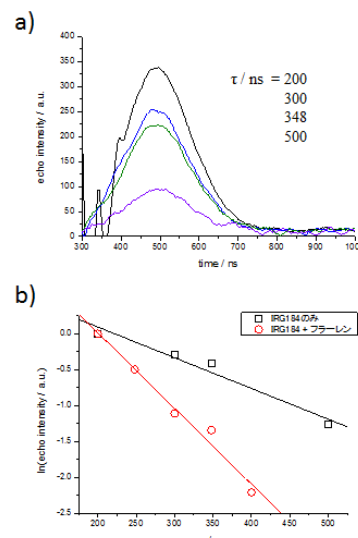


図4 a) Hy-CyHスピネコー信号の依存性 b) スピネコー減衰速度のC₆₀存在下における高速化

(3) FID 検出を利用した新しい速度定数計測法開発

ラジカルはスピンエコー信号を与えるが、その強度はラジカルによって大きく異なる。重合反応などで多用されるベンジルラジカルは、正確な反応速度定数を決定すべき対象である。しかしながら、ベンジルのスピンエコーは比較的弱いので、反応速度定数の測定が難しい。一方で、ベンジルラジカルは自由誘導減衰(FID)はきわめて強く観測される。ベンジルのこの特徴に注目し、FID を観測する方法で速度定数を求める実験を考案し、実践した。

ベンジルラジカルは、ベンゾインなど芳香族ケトンの光分解で生成させた。レーザー照射で瞬時に生成するベンジルラジカルに対し、マイクロ波 $\frac{1}{2}$ パルス照射して z 成分磁化を消去する。このスピンコヒーレンスがどのように緩和するかを、遅延時間をおいて照射する $\frac{1}{2}$ パルスで発生する FID 強度から観測する。反応がなければ縦緩和時間で緩和するが、反応がある場合はその影響で時間変化が異なる。反応試薬として C_{60} を用いた場合、縦緩和時間が C_{60} 濃度に依存したため、式 1 と類似した式を用いることで反応速度定数を決定することができた。

ベンジルに対して用いた FID をモニタする方法 (FID 法) は、研究項目 で開拓したラジカル生成法での実験にも適用した。1,4-ジオキサン中での OXE01 の光分解では、フェニルラジカル的高速反応で 1,4-ジオキサンから水素が引き抜かれたラジカルが時間分解 ESR により観測できた。このラジカルはスピンエコーが弱く反応速度定数を決めることが困難であった。一方 FID については、強度が十分であったため、FID 法によって速度定数を決定することができた。

以上まとめると、FID 法も様々なラジカルに対して速度定数を決定できることが実験で示された。従って、FID 法はスピンエコー法と並んで速度定数測定法として十分実用であると結論した。

(4) 反応中間体の量子化学計算と速度定数予測

本研究では、フラレン類のラジカル消去、溶媒ラジカルとオレフィン類の付加反応、などで反応速度定数を決定し、実験データを大きく増やすことができた。これらのデータを既報の他の反応系の結果とあわせ、反応速度論に基づく速度定数の評価を行った。半経験的理論として、反応エンタルピー変化 E_{enth} および分子間電荷移動

E_{pol} を考慮した速度定数推測法 (H. Fischer, et al. *Angew.Chem.Int.Ed.* 40, 1340 (2001).) に基づいた評価を行った。図 5 は、炭素中心ラジカル (黒) およびリン中心ラジカル (赤) について、測定したラジカル反応速度定数の対数が ($E_{\text{enth}} + E_{\text{pol}}$) にどのように依存するかを示したものである。プロットはいずれのタイプのラジカルでも比例関係がみられ、その傾きは RT (R : 気体定数、 T : 温度 298 K) となった。このことは、測定された反応速度はアレニウス型であり、その頻度因子が炭素中心ラジカルとリン中心ラジカルで異なることを示している。また反応の活性化エネルギーは検討した半経験的理論に従い、($E_{\text{enth}} + E_{\text{pol}}$) に依存した。

本研究で扱ったラジカル反応は、やや複雑なラジカルやオレフィン類を用いており、量子化学計算による遷移状態エネルギーを求めることは、必ずしも容易ではない。一方で、考察に用いた半経験的方法は、計算コストが極めて低い割には速度定数をよく予測できると考えられる。

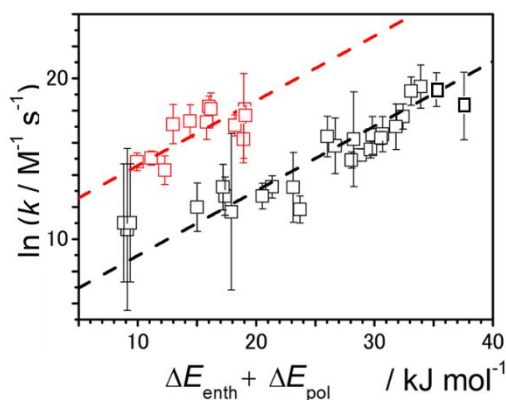


図 5 半経験的理論による遷移状態エネルギー変化の予測値と実測ラジカル反応速度定数の関係

(5) 総括

ラジカル反応速度定数の決定法の開拓研究として、スピンエコー法の新規反応系への応用、およびスピンエコー法が難しい反応系への FID 法の適用を行った。いずれの方法も、ラジカル反応速度定数の決定法として優れていることが示された。その中で、2 つの方法を見比べた場合の長短所について検討した。

スピンエコー法は、2 つのパルスを照射することでスピンコヒーレンスを作るため、同じ共鳴磁場を示す異種ラジカルが混在していても、片方のみを選択的に観測することが可能になる。一方で FID 法は、共鳴磁場が同じラジカルを選別は不可能である。実験の容易さについては、1 パルスを照射するだけの FID 法が単純な方法であり、優れている。スピンエコー法は、2 パルス照射する煩雑さがあり、かつ 2 パルス照射の間にスピン緩和が終わってしまう場合もあり、これらが短所となる。FID 法では、ラジカル間の反応で後続的に発生する DEP がある場合、これが信号強度に影響を与えるために注意が必要である。この点は FID のみが短所となる。

FID 法は、本研究で初めて開拓された方法である。短所があることが明確になったが、今後の実験手法の改良などで、さらに優れた方法に発展させるべきと考えている。また、この方法を積極的に人類に有益なラジカル反応系に適用していくことが、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirona Takahashi, Hiroki Hirano, Kyohei Nomura, Kenta Hagiwara, and Akio Kawai	4. 巻 763
2. 論文標題 Rate constant measurements for radical addition reactions with C60 by means of time-resolved EPR and spin-echo detected pulsed EPR spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138205-138211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2020.138205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高橋広奈、平野弘樹、河合明雄	4. 巻 -
2. 論文標題 時間分解ESR法による無水マレイン酸と無水フタル酸誘導体に対するラジカル反応中間体の同定	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Journal of Kanagawa University	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 6件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 平野弘樹、高橋広奈、河合明雄
2. 発表標題 スピン分極による縦緩和時間計測を利用したアルカンラジカル付加反応速度の新規測定法の開拓
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平野弘樹、高橋広奈、河合明雄
2. 発表標題 スピン分極を利用したInversion Recovery観測によるラジカル付加反応の新規速度定数計測法の開拓
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河合明雄
2. 発表標題 フラレーンのラジカルトラップ反応性と凝集現象の時間分解分光計測
3. 学会等名 フラレーン研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河合明雄
2. 発表標題 最先端反応計測法によるフラレーンのラジカルトラップ速度の評価
3. 学会等名 日本トライボロジー学会表面力研究会とメンテナンス・トライボロジー研究会合同会議（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河合明雄
2. 発表標題 光誘起の動的電子スピン分極を利用したラジカル反応や溶媒和圈の新規計測法
3. 学会等名 大阪市立大学講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河合明雄
2. 発表標題 光で誘起する電子スピン分極を利用した活性酸素寿命やラジカル反応速度の新規計測法
3. 学会等名 岡山理科大学講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河合明雄、高橋広奈
2. 発表標題 一重項酸素寿命の動的電子スピン分極を用いたESR計測
3. 学会等名 第23回ESRフォーラム研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akio Kawai
2. 発表標題 Spin Polarisation of Radicals by triplet quenching: Solvation effects on xanthen dye-radical systems
3. 学会等名 5th Kanto Area Spin Chemistry Meeting（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平野弘樹、高橋広奈、河合明雄
2. 発表標題 スピン分極したラジカルのInversion Recovery観測を利用したラジカル反応速度測定法の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019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
---------	---------