

物質をつくってはかる

Kajiwara Atsushi

梶原 篤

奈良教育大学 理科教育講座（化学教室）

物質をつくってはかる

奈良教育大学 理科教育講座（化学教室） 梶原 篤

1. はじめに

化学は反応による変化を研究する学問で、プラスチック材料や医薬品など世の中に役に立つ新しい材料を開発する仕事と、いろいろな材料や物質が反応によってできていく過程をさまざまな方法で調べる仕事から成り立っていて、そのそれぞれに、基礎から応用までいろいろな段階があります。

図1は高校の化学の教科書にも書いてあるような反応式で、メタクリル酸エステルのラジカル重合反応によりポリ（メタクリル酸エステル）が生成する反応です。メタクリル酸エステルは石油を原料として作られていて、重合反応によってできるポリ（メタクリル酸エステル）は透明で丈夫な性質を利用して、コンタクトレンズや水族館の水槽、定規など身の回りで広く利用されています。

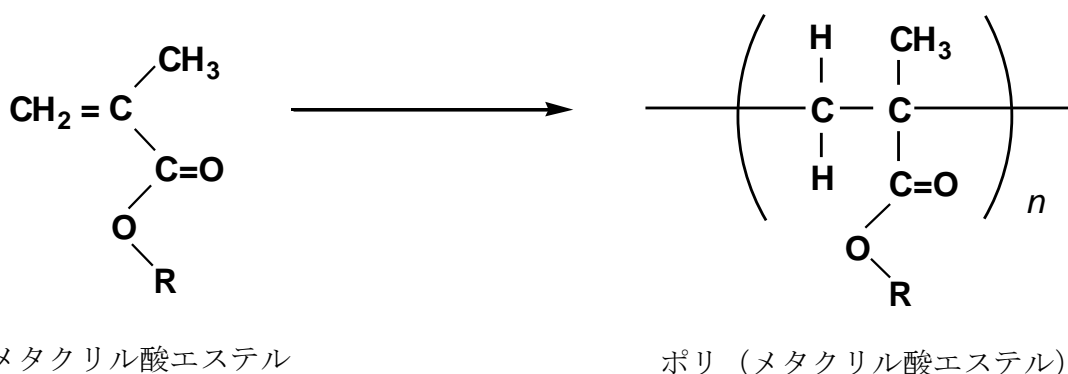


図1 メタクリル酸エステルがラジカル重合してポリ（メタクリル酸エステル）になる反応

一般に化学反応はこのように原料と生成物は明確な構造を示すことができますが、図中に矢印で示された反応中にどのようなことが起こっているのかを詳しく知ることは困難な場合が多いです。一方で化学は変化を探求する学問で、反応の途中で何が起こっているのかを知ることは化学者の興味関心の対象です。ほとんどの化学反応では反応活性種を直接観測したり、その構造や動的挙動を明らかにしたりすることは極めて困難ですが、ラジカル反応の場合は、電子スピン共鳴分光 (Electron Spin Resonance, ESR) 法という観測手段によって観測することが可能です^{1, 2)}。

ラジカルは高校ではあまり学びませんが、不対電子を持っている、反応性の高い物質で、フリーラジカルとか遊離基と呼ばれることもあります。物質はすべて元素からできていて、元素は原子核と電子からできていることは高校で学びます。電子は一つだけで存在すると不安定で、二つ一組で対 (ついで) になると安定する性質があります。ほとんどの物質に含まれる電子は対になっていますが、ごく一部の物質は対になっていない電子 (不対電子) を持っていて、特殊な磁気的性質を示したり、高い反応性を示したりします。ものが燃える反応も、フロンガスがオゾン層を破壊する反応も、人間が老化するとき身体の中で起こる反応も、てんぷら油が使うたびにいたんでいくのも、プラスチックが光や熱によって分解していくのも、すべてラジカルが関与する反応で、身の回りの様々なところでラジカル反応は起こっています。

不対電子を持つものはラジカルのように不安定なものだけでなく、比較的安定なものもあります。不対電子を含む物質は常磁性という性質を示しますが、2 価の銅 (Cu^{2+}) や 2 価のマンガン (Mn^{2+}) も常磁性の性質を示します。干しエビを ESR で観測すると 2 価の銅に由来するシグナルが観測されますし、緑茶の葉や抹茶、コーヒー豆など植物由来のものを観測すると 2 価のマンガンを由来するシグナルが観測されます。化学反応の真っ最中にごく短時間存在するラジカル種を観測するのは非常に難しい測定ですが、常磁性の銅やマンガが含まれる物質を観測するのは比較的容易です。

本稿では、ラジカル反応の一つであるラジカル重合反応を例に、機器分析手段の一つである ESR によってどのようなことが分かるようになってきたのかを、奈良教育大学で行っている私の研究の結果を例として紹介します。

2. 化学反応の観測からわかること

図 2 は、図 1 のメタクリル酸エステルで R がメチル基のメタクリル酸メチル (Methyl methacrylate, MMA) をモノマーとしたラジカル重合反応を ESR で直接観測した際に得られるスペクトルです。MMA とごく少量のラジカル重合開始剤を溶媒に溶かして試料管に入れ、60°C に加温して超高圧水銀灯からの紫外線を照射すると、試料管の中でラジカル重合が進行し、このようなスペクトルが得られます。ESR のくわしい原理については大学入学以降に学びますので、ここではこのスペクトルを例に、ESR スペクトルから得られる情報を紹介します。横軸は磁場で、縦軸は信号強度です。ESR 信号はマイクロ波の吸収の形で観測され、その後、分解能を向上する操作を加えて観測するので、スペクトルは図 2 に示すように微分型で観測されます。このスペクトル線はラジカルの近傍に核スピンをもつ核種があるとその影響を受けて分裂します。この分裂様式と分裂幅とからラジカルの周辺の構造についての知見が得られます。

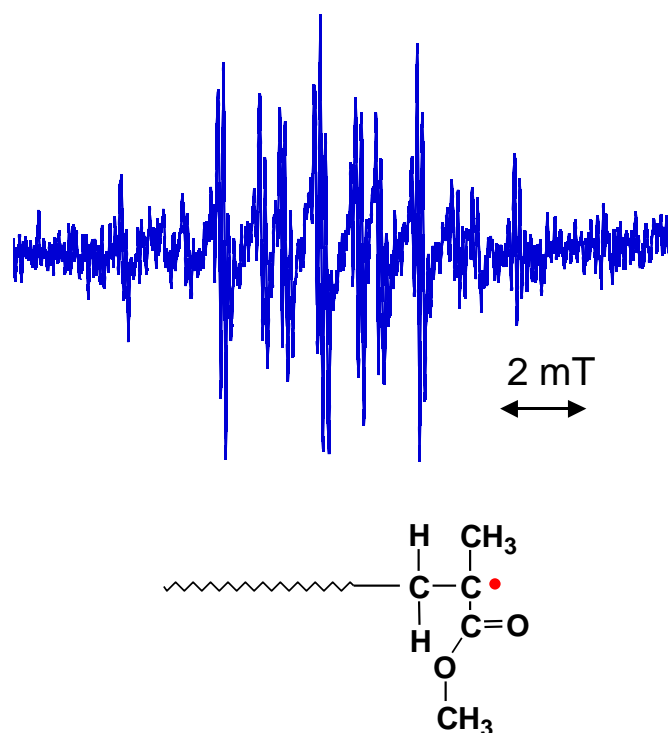


図 1 メタクリル酸メチル(MMA)のラジカル重合を ESR で観測した際に得られる成長ラジカルのスペクトル (上) とこのスペクトルを解析してわかる成長ラジカルの構造 (下)

この分裂は超微細分裂 (hyperfine splitting) とよばれ、その値 (超微細分裂定数、hyperfine splitting constant) はスピン密度の絶対値に比例し、電子密度とも関連があるので、精密に測定することができればラジカルの詳細な電子構造を知る手掛かりとなります。化学反応を支配しているのは電子のふるまいなので、物質の電子状態がどうなっているのかを詳しく調べるのは、物質の性質や反応性を調べるうえでとても重要です。

このスペクトルを詳しく解析すると、まず図 2 の中に書いたような構造のラジカルができていくことがわかります。波線で書いてある部分は、メタクリル酸メチルがいくつもつながっていることを示していて、およそ 100 個以上原料の MMA がつながるとこのようなスペクトルが現れることも分かっています。

この測定は 60℃で行いましたが、測定する温度は変えることができます。メタクリル酸 tert ブチルを原料としたラジカル重合中に観測されるスペクトルをいろいろな温度で測定した結果を図 3 に示します。温度の変化に伴ってスペクトルの形が変化していることがわかります。この変化の様子を解析すると観察しているラジカル分子が溶液の中でどのような動きをしているかという動的挙動に関する情報が得られます。また、図 2 の MMA とはエステルの側鎖がメチル基から tert ブチル基へと変化していますが、それに伴ってスペクトル線の本数も変わっています。

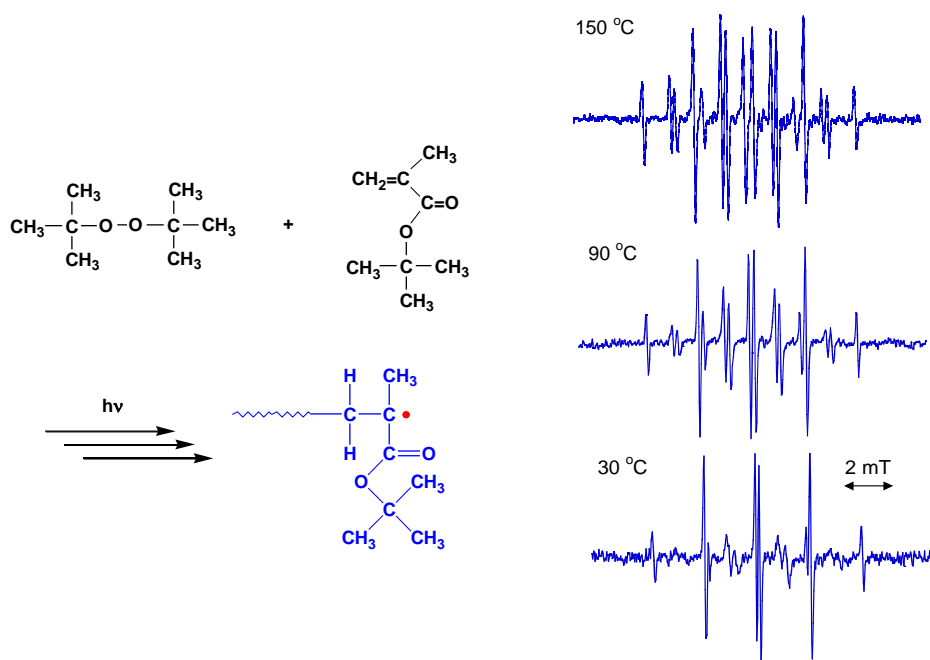


図 2 メタクリル酸 tert ブチルのラジカル重合反応 (左) と成長ラジカル ESR スペクトルの温度による変化 (右)

このように同じような物質の少しの構造の変化や温度の変化を調べていくと化学反応の途中の段階でどのような物質が存在しているかを調べることができ、まるで見てきたような話をするすることができます。大学ではこれまでまだ世界中で誰も観察したことのない原料の反応の途中段階を観察する研究をしています。卒業研究でもまだ誰も成功していない測定を行うことが一つの課題です。

3. 化学反応が始まる様子を観察するには

ここまでは、ラジカル重合反応の途中段階できている反応性の高いラジカル種 (成長ラジカルといいます) を観察した結果を示してきましたが、ここからは、ラジカル反応が始まるときのようすを観察した結果を紹介します。この実験方法は時間分解 ESR とか CIDEP などと呼ばれます。CIDEP は (Chemically Induced Dynamic Electron spin Polarization) の略で、日本語では化学的に誘起された動的な電子スピン分極といいます。レーザーパルスで短時間当てて開始剤を切

断してラジカルを発生させます。このラジカルが最初の原料を攻撃する反応を観察することができます。観察できる時間は最大でも 4μ 秒（1 秒の 100 万分の 4）程度と非常に短いのですが、その間にラジカルが生成して次の反応を起こすところまでが観測できます。原理も実験方法も高校の化学や物理の範囲を超えていますので、ここでは結果とその見方を説明します。

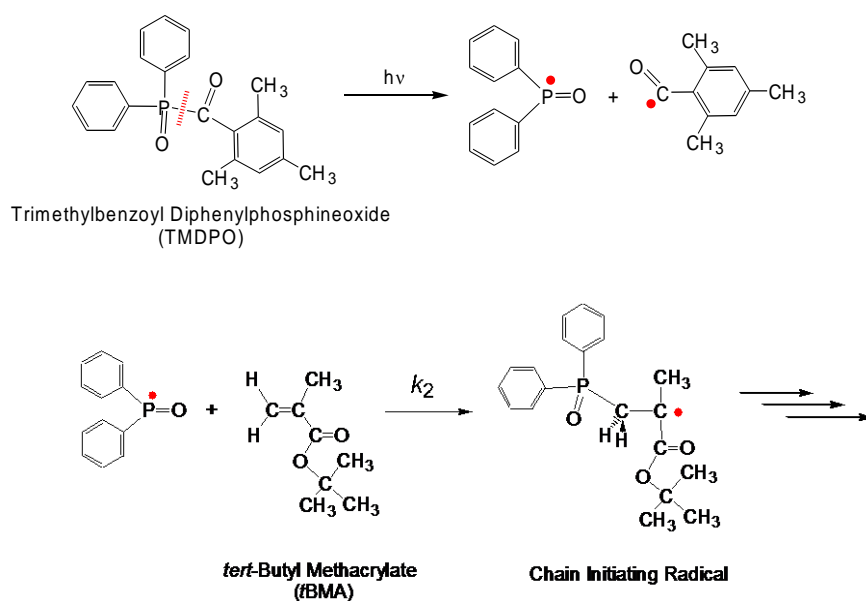


図 3 時間分解 ESR の観測で用いる開始剤の光による開裂反応（上）と開裂によって生成したリン中心ラジカルがメタクリル酸 *tert* ブチルに付加してできる連鎖開始ラジカルの生成反応（下）

図 4 を見てください。これが時間分解 ESR で観測する化学反応です。ラジカル重合が始まってこれから成長を始める最初のラジカル付加が起こる反応です。上の段は開始剤が光によって開裂してラジカルを発生させる反応です。ここで発生したリン中心ラジカルと炭素中心ラジカルのうち、リン中心ラジカルのほうが反応性が高いのでより速くメタクリル酸 *tert* ブチルに付加します。その反応が下段です。こうしてできた連鎖開始ラジカル (Chain initiating radical) はその後、つぎつぎと tBMA に付加して長い鎖のような成長ラジカルになっていきますが、この方法ではその部分は見えません。

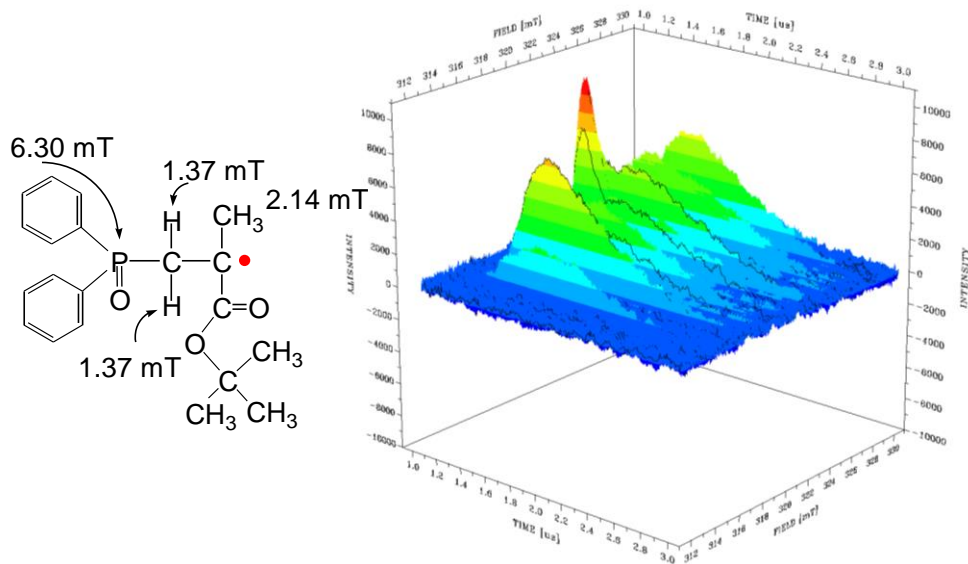


図 4 メタクリル酸 tert ブチルのラジカル反応の初期過程を観測して得られる
時間分解 ESR スペクトル (右) と
このスペクトルを解析からわかる連鎖開始ラジカルの構造 (左)

この反応を観測して得られる結果が図 5 です。これが時間分解 ESR スペクトルです。このスペクトルは 3 次元の情報を持っていて、縦軸が ESR 信号強度、横軸は 2 軸あって、一つが磁場 (単位はミリテスラ (mT))、もう一つが反応時間 (単位はマイクロ秒 (μsec)) です。図 5 の左奥から右手前にかけて反応が進行しているようすを観測しています。この 3 次元の図を真上から見た図が図 6 です。

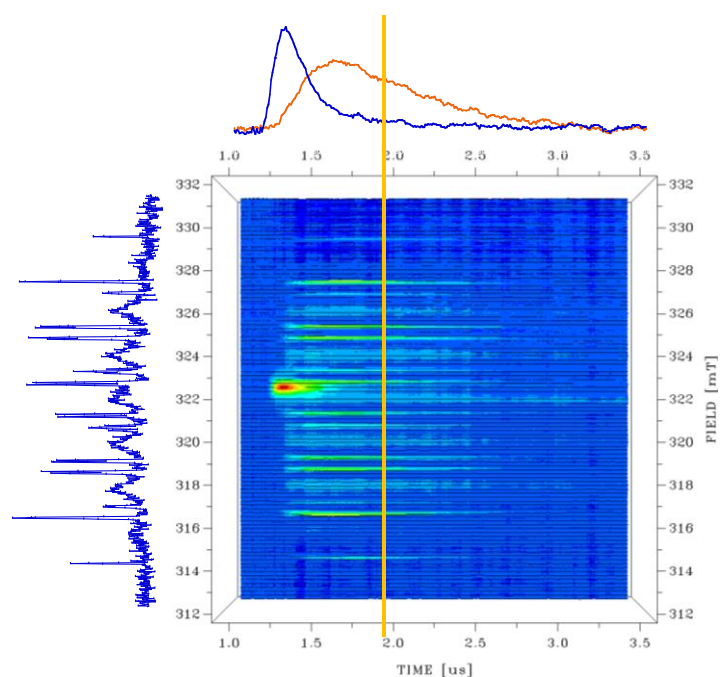


図 5 図 5 の時間分解 ESR スペクトルを真上から見た図と
時間一定の線で輪切りにした時に得られるスペクトル (左) と
スペクトル線の時間変化 (上 (リン中心ラジカル (青) と連鎖開始ラジカル (赤))

時々刻々と反応が進行していく様子がこの図からわかります。このスペクトルを解析すると、ここで観測している物質が初めにレーザーパルスを受けて生成したリン中心ラジカルが最初の tBMA に付加してできた連鎖開始ラジカルであることがわかり、この反応の速度定数も分かります。また、この測定を温度を変えて行うことにより、反応の活性化エネルギーも見積ることができます。このようにして実験を行うことで、非常に速く起こる反応を観測することができ、見てきたように反応の様子を説明することができるようになります。

4. いろいろな物質の測定

ここでは、以前に大学 4 年生の卒業研究として行った測定の結果をいくつか示します。卒業研究は大学 4 年間の学習の集大成として行うもので、ここまで紹介してきた、化学反応の途中の様子を調べるために使った ESR 装置を使って、自分が興味を持ったものを測定してもかまいません。干しエビを測定するとエ

ビのような甲殻類の血液の中に含まれる銅イオン (Cu^{2+}) が観測されますし、緑茶の茶葉や抹茶を測定すると植物に含まれるマンガンイオン (Mn^{2+}) が観測されます。身の回りの自然に存在する様々な化学種を検出して比較、考察することにより、自然の成り立ちや状況に関する理解が深まるとともに、卒業後に教員になってからも続けられるような研究の手掛かりをつかむこともできます。このような測定をするには、何よりも好奇心が必要で、危険でなければどのような測定をしてもかまいません。ミツバチやアリをそのまま試料管に入れて測定したこともあります。

5. おわりに

奈良教育大学の私の研究室で行っている研究内容の一部を紹介してきました。化学の研究は物質をつくる研究と物質をはかる研究の 2 種類に大きく分けることができますが、両方組み合わせるといろいろなことがより深くわかるので、つくってはかる研究を主に行っています。ここでは詳しく述べませんでした。合成が好きな学生は制御ラジカル重合などの手法を用いて、物質を合成し、それからラジカルを発生させて測定するといった研究もしています。

化学は変化を調べる学問なので、化学反応の真っ最中の様子を調べることは化学反応を理解するうえで不可欠で、その結果からさまざまな情報が得られます。化学反応をこのようにごく基礎的な部分から理解することは化学、そして理科の深い理解につながり、将来理科の教員として教える立場になった時の学生に役に立つものと考えています。

梶原 篤 (Kajiwara Atsushi)

1990年 大阪大学 大学院 理学研究科 博士後期課程修了
(理学博士)。

1994年 大阪大学 理学部 助手。

1999年 奈良教育大学 准教授。

2014年 同教授。



【研究テーマ】

化学の基礎研究。20世紀最大の発明ともいわれるプラスチックができていく高分子合成化学反応を手掛かりに、なぜ反応が起こるのか、どのようにして反応が起こるのか、など化学反応の基礎的な研究をしています。電子スピン共鳴分光計という装置を使っています。化学は変化を調べる学問なので、その変化の中身を探る研究です。

【著者の自己紹介】

—子供のころに読んで影響を受けた本

・フェアブル昆虫記

小学生の時に、子供向けの「フェアブル昆虫記」を読んで、自然科学が興味深いと思うようになりました。

・化学の学校

中学生の時にオストワルドの「化学の学校」(岩波文庫で今も読めます)を読んで、化学が面白いと思うようになりました。

・悲の器

高校生の時に高橋和巳の「悲の器」という長編小説(大学で法律を研究している人が主人公)を読んで、この小説を書いた人はいろいろな意味ですごいと感じました。どれもおすすめです。

物質をつくってはかる

著者 かじわら あつし
梶原 篤

2015年3月31日 第1版

奈良教育大学出版会

〒630-8528

奈良市高畑町

TEL: 0742 (27) 9135 FAX: 0742 (27) 9147

E-mail: g-kenkyu@nara-edu.ac.jp

URL: <http://www.nara-edu.ac.jp/PRESS/>