

装置の分解能診断や感度確認を極安定ラジカルにより実現

電子スピン共鳴用実用標準物質の開発

電子スピン共鳴(ESR)法は、磁場下マイクロ波照射によって物質中の不対電子の濃度やその性質を調べる方法であり、磁性材料や半導体などの磁気特性・電気特性の評価を始めとして、近年では高分子材料の劣化機構解明などの構造材料の評価、さらには生体の酸化還元系や発ガンとフリーラジカルとの関係の探索などの手段として、広い範囲への応用について関心が持たれている。

今回開発したパーフルオロアルキルラジカル類は分子中の水素原子を全てフッ素原子で置換したもので(図1)、このフッ素置換基がラジカル中心を外部の分子種の攻撃から保護することにより、炭素ラジカルとしては例外的な化学的安定性を持つ極安定ラジカルとなる。この極安定炭素ラジカルにおいては、フッ素置換基がラジカル中心である炭素を基点とする結合軸の回転運動を阻害するため、そのESRスペクトルは非常に特徴的な超微細構造を示す(図2)。

現在標準物質として通常用いられているDPPH (1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル)と比較して、本極安定ラジカルのESRスペクトルは、静磁場均一度の低下や過剰な磁場変調幅による超微細構造の歪みや線幅増加を容易に示すため、ESR測定装置の磁場均一度のチェックや適正な変調磁場の設定などの磁場性能診断をより厳密に行うことができ

る。すなわち、本極安定ラジカルを用いた磁場性能診断により、測定対象となる物質のESRスペクトルに対し、歪みのない高いS/N比の実現を簡便に行うことができる。

さらに、本極安定炭素ラジカルは測定溶媒による磁気パラメーターの変化がほとんどないので、ESR測定の際の実用標準物質として使用することができる。また、極安定炭素ラジカルは化学的に安定であるので、試料が化学変化を伴う場合においても、試料と共存させて使用することが可能である。したがって、生体系や化学反応系などで生じるフリーラジカルのg-因子などの磁気パラメーターや生成濃度を、ESR用標準物質として添加されたパーフルオロラジカルの吸収線の位置及びESRスペクトルの積分強度からそれぞれ高精度で決定することが可能となる。

本極安定炭素ラジカルは室温においては年オーダーの保存が可能で、機器に付属することで日常的に電子スピン共鳴装置の分解能診断や感度確認など、保守作業を非専門家でも比較的容易に行うことが可能となり、これまで使用されていなかった分野においてもESR法の利用が進むと考えられる。今後、新規の極安定ラジカルの分子設計・合成を行い、ナノ材料を始めとする先進材料を対象として、ESR法を用いた新たな計測技術についての知識の開拓を行う予定である。

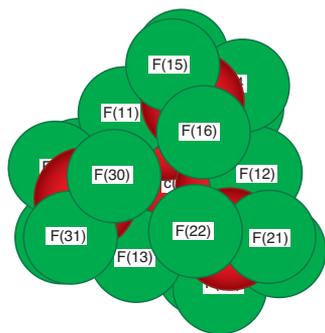
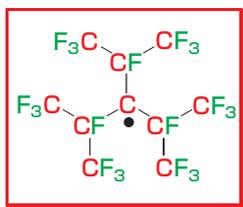


図1 極安定パーフルオロアルキルラジカルの一例
パーフルオロ-(2,4-ジメチル-3-イソプロピル-3-ペンチル (1) の分子構造

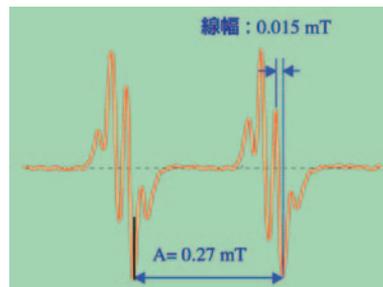
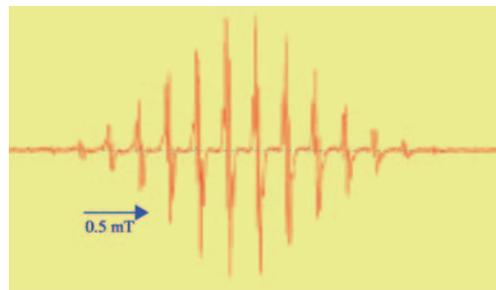


図2 溶液中での極安定パーフルオロラジカル 1 の高分解能 ESR スペクトル
上図:全体図、下図:g=2.0031 付近の拡大図



にしだまさかず
西田雅一
m-nishida@aist.go.jp
計測フロンティア研究部門

関連情報

● 共同研究者: 岡崎正治, 鳥山和美, 小野泰蔵 (計測フロンティア研究部門)