

# フログストーン

## 電子スピンの異常分極 (CIDEP)

時間分解法でESR (electron paramagnetic resonance) 信号が観測できる理由の一つは、化学反応系にCIDEP (chemically induced dynamic electron spin polarization) という電子スピンの異常分極が発生するからである。これは、言葉通り光励起まで含めた化学反応の過程で生成するスピン分布の異常な片寄りである。これによって、 $\alpha$ スピンと $\beta$ スピン準位の分布に大きな差が生じて、強いESR信号が観測できることになる。異常分極が発生する機構は、励起三重項ができる際の励起一重項からスピン副準位への項間交差の違いによる三重項機構 (TM: triplet mechanism)、ラジカル-ラジカル間、ラジカル-三重項間などの常磁性種間の相互作用による対機構 (PM: pair mechanism) がある。これらの機構は同じ常磁性種に対してそれぞれ異なるスペクトルを与えることから、実際に関与している機構を同定することができる。異常分極の機構がわかると、反応開始状態、反応中間体ラジカル対の構造、電子状態の情報が得られる。例えば、PMでは反応が励起一重項から起こる場合と励起三重項から起こる場合で、観測されるラジカルの極性 (マイクロ波の吸収か放出か) が逆になる。また、TMは励起三重項の反応にしか現れない。

スピンの異常分極のもう一つの重要な効果は、ラジカル対などの常磁性種間の対のスペクトルに現れる分極である。例えばラジカル対 (radical pair) は反応の最も初期の反応中間体として注目を集めているが、一般にはラジカル間の相互作用が小さいためにラジカルと区別するのが極めて難しい。ESRでも定常法では、ラジカルのスペクトルの各ピークがわずかに分裂する程度で同定は困難である。しかし時間分解法では、スピンの異常分極によりこれらの分裂した2つのピークが逆の極性を持ち、微分型のようなスペクトルを与える。このために相互作用がどんなに小さくても、ラジカルのスペクトルと区別することができる。

(東北大学反応化学研究所 山内清語)

## 励起多重項状態 (excited multiplet state)

これまでESRにより観測される励起状態は三重項 ( $S=1$ ) 状態に限られていた。これは、開殻分子のラジカル ( $S=1/2$ ) の最低励起状態は、一般に二重項 ( $S=1/2$ ) で寿命が短く ( $<10$  ns) ESR法の対象にならなかったこと、閉殻分子では励起一重項は同様に寿命が短く、励起三重項はエネルギー的にも最も低く寿命が長いためであった。最近2つのグループから、<sup>1,4)</sup> 光による磁性の制御、反応のスピンによる制御などをめざして三重項以外の励起状態の研究が報告された。これらは、フラーレン、金属ポルフィリンなどの閉殻分子にラジカル (常磁性分子) を結合させた分子で、閉殻分子部分を光励起により励起三重項とし、ラジカルとの相互作用で励起四重項 ( $S=3/2$ ) や励起二重項 ( $S=1/2$ ) 状態を生成させるものである。これらの分子における励起三重項とラジカル間の相互作用は弱く、光吸収などの方法では励起多重項を識別できず、ESR法が多重度を決定する唯一の方法である。ESRでは、スペクトルの中心を決める  $g$  値 ( $g$  value: NMRの $\sigma$ 値に相当) と、マイクロ波との相互作用の大きさを表すニュートーション周波数 (nutaton frequency) によってこれらを識別することができる。二次元ニュートーション法を用いればスペクトルを完全に分別することもでき、<sup>2)</sup> 高周波ESRにより基底二重項、励起二重項、励起三重項、励起四重項が見事に分離された例も報告されている。<sup>4)</sup>

最近では、ラジカルを2つ置換したフラーレン分子において、基底状態ではラジカル間に相互作用は見られないが、フラーレンを励起 ( $S=1$ ) すると2つのラジカル間にも相互作用が現れ、励起五重項 ( $S=2=1/2+1/2+1$ ) が生成するなどの興味ある結果も得られている。

- 1) C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, and M. Venzin, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8857 (1995).
- 2) N. Mizuochi, Y. Ohba, and S. Yamauchi, *J. Phys. Chem., A.* **101**, 5966 (1997).
- 3) K. Ishii, J. Fujisawa, Y. Ohba, and S. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 13079 (1996).
- 4) J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, and K. Möbius, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 213 (1999).

(東北大学反応化学研究所 山内清語)



# phlogiston



## 多形現象 (polymorphism)

化学組成の同じ物質が、温度や圧力などの条件によって幾つかの異なる構造をとる現象である。「結晶多形」と同じ意味であるが、熱分析で相転移の挙動まで考慮するときは「多形現象」の方が適当と思われる。結晶構造の数によって、結晶二形 (dimorphism)、結晶三形 (trimorphism) ということがあるが、一般的には結晶多形 (poly morphism) という。結晶の格子エネルギーや表面自由エネルギーが異なり、融点、融解熱、溶媒に対する溶解度、溶解速度も異なる。ある温度・圧力を境に、二つの相の間で相互に変化する互変 (双変) 転移 (enantiotropic transition) と、一方が準安定形で、準安定形から安定形へのみ転移する単変 (隻変) 転移 (monotropic transition) がある。長鎖脂肪酸とそのエステル類、液晶性物質などの有機化合物の他に、SiO<sub>2</sub> (低温から高温に向けて、石英、鱗珪石、クリストバライトと転移する) などの無機鉱物でも知られている。

(埼玉大学 理学部 柴崎芳夫)

## 櫛形高分子 (comb polymer)

数多くの長い側鎖が主鎖に付いている高分子化合物を形状が似ているので櫛形高分子という。長鎖ビニル化合物の重合体や側鎖型液晶高分子などが典型的な例である。従来は comb-like polymer と呼んでいたが、最近、IUPAC で "comb polymer" を使うことに決めた。側鎖が十分に長ければ、側鎖型結晶、つまり側鎖の凝集力により層状結晶を形成する。側鎖の化学構造により特異な熱的性質を示し (高分子液晶など)、また一端に強い極性基を導入すれば (両親媒性化合物の重合体など)、高分子界面活性剤として利用される。一方、主鎖または側鎖だけに、または主鎖と側鎖の両方に、剛直な芳香環を含む櫛型高分子も数多く合成されており、それらの熱的性質は極めて特異的である。

(埼玉大学 理学部 柴崎芳夫)

## ICTAC Award の推薦について

ICTAC Awards Committee では、第 12 回 ICTAC (Copenhagen, Denmark August 14-18, 2000) で表彰される ICTAC Award 候補の推薦を募集しています。

1. TA Instruments-ICTAC Award : 熱分析分野
2. SETARAM-ICTAC Award : カロリメトリー分野
3. Perkin Elmer-ICTAC Young Scientist Award : 2000 年 12 月 31 日現在で 35 歳以下の研究者で、第 12 回 ICTAC で発表する方。

## 推薦状送付先

Dr. Andrew R. McGhie  
Chairman, ICTAC Awards Committee  
LRSM, University of Pennsylvania  
Philadelphia PA 19104-6202, USA

推薦締切: 1999 年 9 月 30 日

問合せ先: 吉田博久

〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1  
東京都立大学工学部応用化学科  
e-mail: yoshida-hirohisa@c.metro-u.ac.jp  
Fax. 0426-77-2821  
Tel. 0426-77-2844