

# 理化学研究所 ニュース

Mar. 1981

No. 68

## 化学反応に対する磁場効果

“磁場が化学反応に大きな影響を与える”という新事実を、これまでの独創的な基礎研究を通じて、実験と理論の両面から確認した。

この成果は、化学の分野で最近とくに重要となった、光励起分子の基本的な性質を研究する面で、新しい方法として注目されているのみならず、生体反応、医学的応用、触媒反応、材料化学、エンジン燃焼あるいは磁気濃縮技術など、新しい原理に基づいた広範な応用が期待できる面でも、将来における大きな社会的インパクトを秘めている。

### はじめに

化学反応を磁場で変化させることは、化学者の古くからの夢の一つで、事実、化学反応や生物現象に対する磁場効果の研究は19世紀から行われてきた。しかしこれまでの信頼に足る研究は、よう素分子の気相での光分解反応と水素分子の核スピンの変換反応くらいである。これらの反応の磁場効果は特殊な機構による例外的なものと考えられている。

磁場が化学反応に影響を与えにくい原因は、磁場によるエネルギー変化が著しく小さい点にある。たとえば電子を磁場中に入れると、電子スピンの

方向は磁場方向と反対方向にそろうが、この二つの方向を持つ電子にはエネルギー差（ゼーマン分裂）が生じる。この分裂のエネルギーは1万ガウスという相当強い磁場下でも $0.9348 \text{ cm}^{-1}$ しかなく、室温での分子の熱エネルギー（約 $200 \text{ cm}^{-1}$ ）に比べて著しく小さい。したがって、磁場により二つの方向に分裂した電子の反応性が熱力学的に変化することは難しいと思われる。しかし、我々は最近、化学反応の中間体にラジカル対が登場する反応に磁場効果があることを実験と理論の両面から確認した。本効果は室温でも低磁場においても見い出せることが特徴である。

## ラジカル対理論

分子における化学結合は図1に示すように、2コの電子がスピンの方向を互いに逆向きにして対を作っている。光や熱などで結合を切断すると、

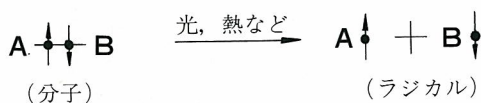


図1 分子の化学結合の切断とラジカルの生成

対を作らない1コの電子（不對電子）を持つラジカルが生成する。不對電子を持っているためラジカルは一般的に反応性に富み、寿命は非常に短い。

化学結合が切断した直後には、生じた2コのラジカルは非常に短い時間（通常はナノ（1/10億）秒程度）対を形成している。また一度ばらばらになったラジカルも2コのラジカルが接近して反応する直前にも対を形成する。ラジカル対においては図2に示すように、2コのラジカルの持つ2コの

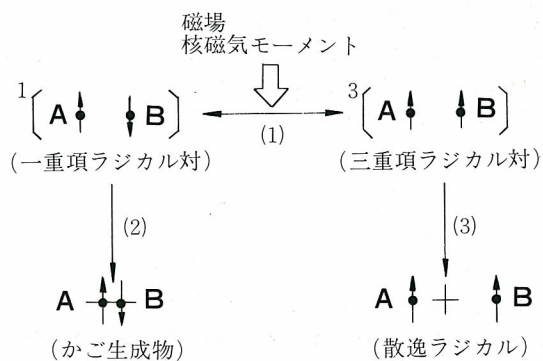


図2 ラジカル対を経る化学反応の磁場効果の原理

不對電子のスピンの方向が互に反対方向を向いている時、ラジカル対は一重項状態とよばれ、同じ方向にそろっている時には三重項状態とよばれる。したがってラジカル対には一重項ラジカル対と三重項ラジカル対という区別が生じる。一般に、一重項ラジカル対内の2コのラジカルは反応して生成物を与えるが（図2の過程(2)）、三重項ラジカ

ル対内の2コのラジカルは反応せず、互に遠ざかってしまい対は消滅する（図2の過程(3)）。

一重項ラジカル対と三重項ラジカル対は、対を構成する2コのラジカルの不對電子のスピンの変化により互に交換し合う（図2の過程(1)）。1966年に我々は、この変換が対を形成している2コのラジカルの不對電子のゼーマン分裂の差と不對電子のスピンのラジカル中の原子核のスピンの相互作用により生じることを理論的に示した。前者の寄与による変換速度は磁場強度の増大に比例して増加し、後者は原子核の核磁気モーメントの大きさに比例し、一般的には100 Gauss程度の低磁場を加えることにより減少する。

1967年に反応中の溶液をNMRで測定すると異常に強い信号が出るが発見された。本現象は、1972年に我々のラジカル対理論を用いて理論的に解釈され、ラジカル対を反応中間体とする生成物の核スピン分布が熱平衡時の値と著しく変化することが原因とされた。したがって同様な原因で、反応生成物の収量や反応速度が変化することが期待できるので以下の実験を行った。

## 化学反応の収量に対する磁場効果

1975年に我々は、過酸化ベンゾイルの室温における溶液中の光分解反応の生成物の収量が磁場により変化することを発見した。本反応は図3で示すように、最初に一重項ラジカル対が生成し、一重項ラジカル対内でラジカルが再結合すると、かご生成物である安息香酸フェニルが生成する。一重項ラジカル対の一部は反応する前に三重項ラジカル対に変化してしまうが、この変換速度が前記のラジカル対理論により磁場によって変化する。三重項ラジカル対内の2コのラジカルは反応せずばらばらに散逸し、散逸ラジカルになる。散逸ラジカルは独立に溶媒などと反応して、種々の散逸生成物を与える。本実験では溶媒としてトルエンを用いたので、散逸生成物としてメチルビフェニル類やジメチルビフェニル類などが得られた。

これらの生成物の磁場がない時の収量に比べて磁場がある時の収量の変化量を測定したが、その



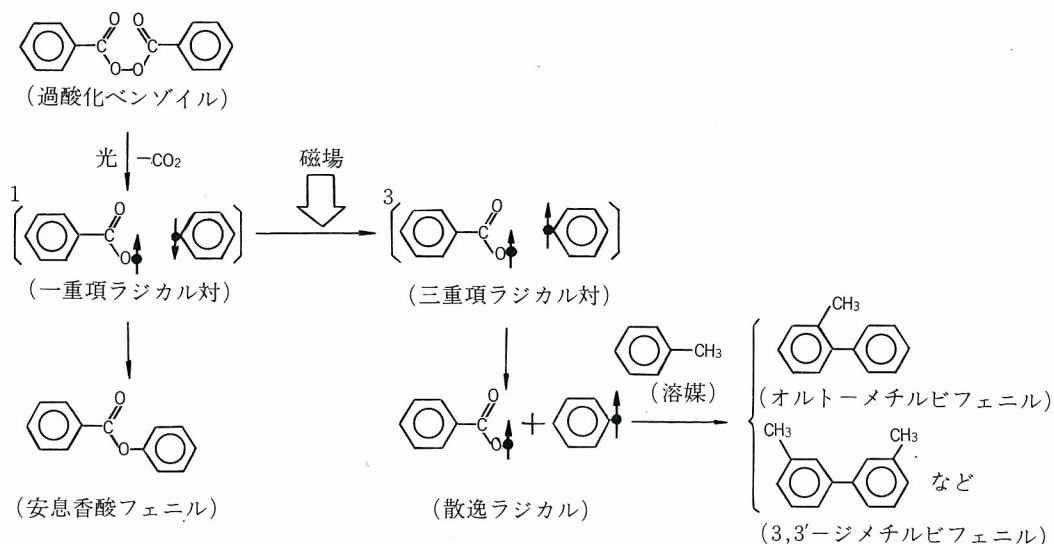


図3 過酸化ベンゾイルの光分解反応機構

結果を図4に示す。磁場強度は98ガウスから4.3万ガウスまで変化させたが、かご生成物も散逸生成物も低磁場領域でも高磁場領域でも収量が変化していることが分かる。安息香酸フェニルの収量の磁場による減少と、オルト-ビフェニルの収量の磁場による増加は、ラジカル対における一重項・三重項変換速度が磁場により促進された結果、前

者の収量が減少し後者の収量が増加したと結論された。また、これらの変化量は、磁場強度の1/2乗に比例しているというきれいな関係が得られた。これらの実験結果はラジカル対理論を用いた計算結果と定量的によく一致しており、ラジカル対を経る反応が磁場により影響されることを初めて立証した。3,3'-ジメチルビフェニルの収量は低磁場領域で減少し、高磁場領域では大きく増加しているが、本変化もラジカル対理論を用いて説明することができた。

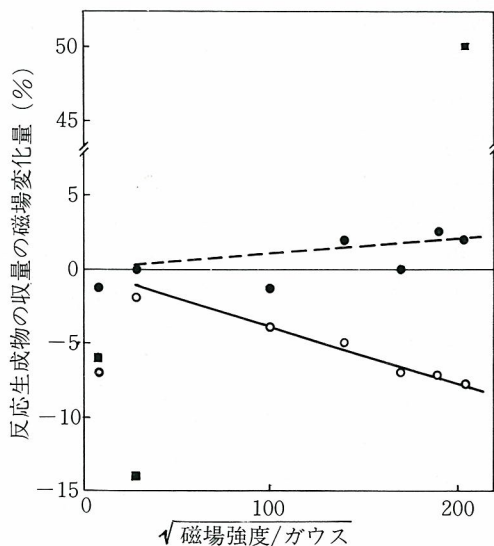


図4 過酸化ベンゾイルの光分解反応生成物の収量の磁場効果

かご生成物：(○) 安息香酸フェニル  
散逸生成物：(●) オルト-メチルビフェニル  
(■) 3,3'-ジメチルビフェニル

### 化学反応速度に対する磁場効果

次にラジカル対を経る反応において、対を形成するラジカル反応過程を直接的に追跡し、その磁場による変化を研究した。反応時間はナノ秒～マイクロ秒領域(1/10億～1/100万秒)になるので、ナノ秒の時間分解能で映画のひとコマひとコマを撮影するようにして反応の進行状況を直接測定する、超高速の時間分解分光測定装置を製作した。本装置の概略を図5に示す。キセノン灯、高速電動シャッター、試料ホルダーおよび手製の電磁石の部分写真を示す。本装置は微小な磁場変化も精度良く測定するために測定精度の向上に留意したが、この面において当所の工作部からの援助をいただいた。

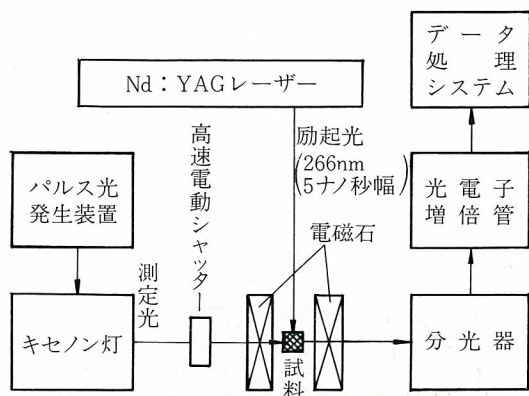
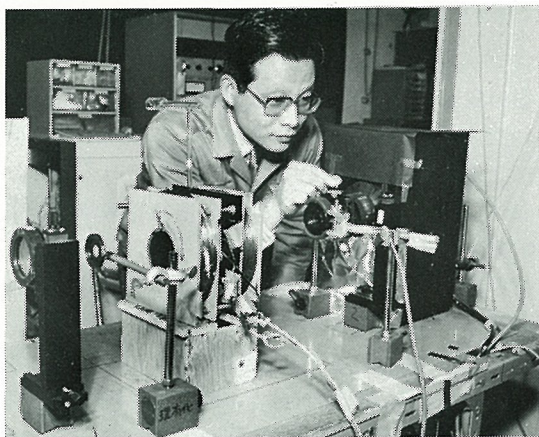


図5 超高速時間分解分光測定装置の概略図



本装置を用いて、室温水溶液におけるミセル中のベンゾフェノンとジベンジルケトンの光化学反応初期過程を測定した。ミセルは界面活性剤の集合体で、ミセル中にラジカル対を閉じ込めることにより、ラジカル対の寿命が長くなり、磁場変化量が大きくなることが期待される。これらの反応において、ラジカル対内のラジカル挙動を直接測定することにより、ラジカル対の一重項・三重項交換速度や散逸ラジカル量が磁場により影響されることを見出した。

本磁場効果の原因は、主として核磁気モーメントによることが分かったので、ベンゾフェノンにおいて、すべてのプロトンを重水素で置換したり、核磁気モーメントを持たぬ $^{12}\text{C}$ を持つ $^{13}\text{C}$ で置換した同位体分子を用いて同様な測定を行った。

その結果、ラジカル対の一重項・三重項交換速度と散逸ラジカル量に同位体効果があることを見出した。これは核磁気モーメントの相異に基づく磁気同位体効果を表わしている。本同位体効果は化学反応の磁場効果の研究を通じて発見され、新しい原理による化学反応の同位体効果として最近注目を集めている。

### 今後の展望

ここでは触れなかったが、当研究室では磁性を持たぬ一重項励起分子からの気相における発光にも磁場効果を見出し、中村研究員を中心に研究が精力的に進められている。これらの化学反応と発光に対する磁場効果の研究は、光励起分子の新しい研究方法として独創的な成果が得られており、今後の発展が期待される。一方ラジカルを中間体とする反応や光化学反応は自然界に非常に多く存在しているので、本磁場効果の研究は、基礎研究の面のみならず、新しい原理に基づく広範な応用が期待される面でも社会的インパクトは大きいと思われる。

具体的応用例としては、生体に対する磁場の影響（磁気被爆、植物の光合成反応、酵素反応など）、医学的利用（がん、老化、薬理作用、医療機器）、燃焼効率の磁場による向上、触媒作用の磁場効果、磁気同位体効果を用いた有用な核種の濃縮などが考えられる。特に天然鉱石中に含まれるウランの同位体のうち核磁気モーメントを持つのは核燃料に用いられる $^{235}\text{U}$ だけなので、磁気同位体効果を用いた $^{235}\text{U}$ の濃縮法の開発が期待できる。

化学反応の磁場効果の研究はまだ緒についたばかりであり、未開拓の問題が多く残されている。当研究室においては、基礎と応用の両面からさらに研究を進めてゆく予定である。

理論有機化学研究室

主任研究員 長倉 三郎

(昭和56年3月31日まで)

研究員 林 久治



## 昭和56年度 理研シンポジウム開催予定

昭和56年4月1日現在

整理番号	テ　　マ（仮題）	主　催　研　究　室	共　　催	開催予定日
1.	固体表面の構造解析と最近の応用技術	半 導 体 工 学 研 究 室		6月上旬
2.	原子分光と原子構造	核 融 合 研 究 室		6月
3.	レーザー科学	レーザー科学研究 グループ		8月20日
4.	非接触計測と画像処理	情報科学研究室 光学計測研究室		9月11日
5.	理研におけるデータ活動	宇宙線研究室		9月
6.	代数的計算法	情報科学研究室		10月2日
7.	固体内の運動量分布	磁 性 研 究 室		10月下旬
8.	回折法による結合電子の研究	結 晶 物 理 研 究 室		10月下旬
9.	第7回電子回路技術シンポジウム	工 作 部		10月
10.	より安全な農薬の開発研究	微生物薬理研究室		10月
11.	電子およびイオン・スウォームの挙動	プラズマ物理研究室	文部省総合研究A班	10月下旬
12.	記号・数式処理	情報科学研究室		11月20日
13.	理研腸内フローラシンポジウム	動物薬理研究室		11月24日
14.	表面科学	固体化学研究室		11月
15.	理研加速器利用研究成果	加速器運営委員会		11月
16.	イオンビーム解析	ビ ー ム 解 析 室		11月
17.	摩擦シンポジウム	摩擦工学研究室	日本潤滑学会	12月1日
18.	第2回不均一接触反応における選択性	触 媒 研 究 室	触 媒 学 会 会 日 本 化 学 会	12月11日
19.	イオン・原子衝突	リニアック研究室		12月
20.	光干渉応用計測	光学計測研究室		1月29日
21.	プラズマ壁相互作用の研究Ⅲ 超高真空装置の表面処理	核 融 合 研 究 室		1月
22.	海中物体の光学的識別	海洋計測工学第二研究室		1月
23.	第13回シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」	半 導 体 工 学 研 究 室	学術振興会第132委員会、 応用物理学会 応用電子物性分科会	2月上旬
24.	クーロン励起	放 射 線 研 究 室		3月15日
25.	新農薬開発に関するシンポジウム	昆虫薬理研究室		未 定
26.	除草剤の作用性に関するシンポジウム	生 物 試 験 室		〃

問い合わせ先：普及部 図書・発表課 編集係（電話0484-62-1111 内線2392, 2393）

🌀 遺伝子工学基礎技術研究シンポジウム 🌀

主 催： 科学技術庁・理化学研究所

と き： 昭和56年6月8日(月) 午前9時30分から午後6時

ところ： 経団連会館14階ホール(千代田区大手町)

演題および講師

- |                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
| 1. 抗生物質の生産とプラスミド            | 岡見吉郎(財微生物化学研)     |
| 2. 放射菌プラスミドの分離とプロトプラストの再生技術 | 岡西昌則(厚生省予防衛生研)    |
| 3. 生物窒素固定の遺伝学               | 矢野圭司(東大・農)        |
| 4. 好気性窒素固定菌ベクタープラスミドの探索     | 都留信也(農水省農技研)      |
| 5. 根瘤菌のプラスミド                | 魚住武司(東大・農)        |
| 6. 環境微生物の遺伝生化学的育種           | 富塚 登(通産省微工研)      |
| 7. シュードモナス菌の分解プラスミド         | 中沢晶子(山口大・医)       |
| 8. 枯草菌の制限修飾系                | 安藤忠彦(理 研)         |
| 9. 枯草菌ファージベクターの造成           | 小林泰夫(広大・生物生産)     |
| 10. 枯草菌ファージとプラスミドベクターの組換え   | 斉藤日向(東大・応微研)      |
| 11. サッカロマイセスセレピセーの組換えDNA研究  | 深沢俊夫(慶大・医)        |
| 12. 酵母プラスミドの種特異性            | 大島泰治(阪大・工)        |
| 13. 酵母のRNAプラスミド             | 大内弘造(国税庁醸造試)      |
| 14. 糸状菌類のプラスミド              | 堀越弘毅(理 研)         |
| 15. 植物の宿主ベクター系の開発           | 酒井富久美(農水省植物ウイルス研) |
| 16. 純化DNAの異種細胞での発現          | 添田栄一(国立遺伝研)       |

聴講無料

(問い合わせ先: 0484-62-1111 内線 2305 開発調査室まで)

🌀 早大一理研シンポジウム 🌀

「固体表面の構造解析と最近の応用技術」

主 催： 早 稲 田 大 学

と き： 昭和56年6月10日(水) 午後1時から5時30分

ところ： 理化学研究所レーザー棟会議室

演題および講師

- |                      |              |
|----------------------|--------------|
| 1. 固体表面の局所的状態分布      | 市ノ川竹男(早大・理工) |
| 2. Si エピタキシーと基板表面    | 伊藤 糾次(早大・理工) |
| 3. イオンビームと固体表面との相互作用 | 大規 義彦(早大・理工) |
| 4. 微細加工の限界           | 難波 進(理 研)    |

聴講無料

(申し込み先: 0484-62-1111 内線 3133 山口賢治まで)

## 発明・考案リスト

昭和55年10月～昭和56年3月に公開となったもの

公開番号	出願番号	発明の名称
(特許)		
55-115829	54-23246	芳香族置換オレフィンの製造法
55-130994	54-38224	新規なマルトサン誘導体及びその製造法
55-130995	54-38225	2, 3, 2', 3', 4', 6'-ヘキサ-0-アセチマルトサンの新規な製造法
55-130996	54-38223	新規なマルトース誘導体及びその製造法
55-131730	54-38802	凹面エシレット格子及びその製造法(共願)
55-136238	54-42312	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-136240	54-42314	セスキテルペン誘導体の製造法
55-136242	54-42310	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-136272	54-42311	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-136275	54-42315	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-136276	54-42316	セスキテルペン誘導体の製造法
55-136277	54-42313	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-136285	54-42309	セスキテルペン誘導体及びその製造法
55-139397	54-48735	新規なアミノサイクリトール化合物及びその製造法
55-147252	54-55014	新規なポリニトロ化合物及びその製造法
55-147260	54-56652	ビオロゲンカチオンラジカルの光増感生成法
55-147711	54-55967	電源装置
55-149274	55-45336	セスキテルペン誘導体の製造法
55-149275	55-45337	セスキテルペン誘導体の製造法
55-149276	55-45338	セスキテルペン誘導体の製造法
55-149277	55-45340	セスキテルペン誘導体化合物
55-149278	55-45342	セスキテルペン誘導体化合物の製造法
55-149642	54-55966	酸化物還元法
55-149843	54-58498	速度測定法
55-151505	54-59473	インドール系農園芸用殺菌剤(共願)
55-153780	55-45339	セスキテルペン誘導体化合物
55-153781	55-45341	セスキテルペン誘導体化合物
55-154925	54-62867	四フッ化メタンガスの精製方法
55-154965	54-62866	光学活性セルレニンの製造法
55-154975	54-62865	新規なエポキシド化合物及びその製造法
55-154988	54-62862	新規なフラノース誘導体及びその製造法
55-154989	54-62863	新規なフラノース誘導体及びその製造法
55-154990	54-62864	新規なフラノース誘導体及びその製造法
55-154992	54-62860	新規なフラノース誘導体及びその製造法
55-154993	54-62861	新規なフラノース誘導体及びその製造法
55-157801	54-51940	圧電性・焦電性高分子フィルムの製造法(共願)
55-159168	54-67891	低速電子測定装置
55-165633	54-73900	電子線露光装置(共願)
55-165634	54-73901	電子線露光装置(共願)
56-805	54-68589	シクロデキストリンの回収法(共願)
56-2631	54-78956	電子線露光方法(共願)
56-7647	54-82492	水-水素系同位体交換反応用触媒(共願)
56-9226	54-82491	新規な錯化合物及びその製造法
56-11378	54-87781	放射線量測定装置
56-11792	54-86086	デオキシリボ核酸ねじれ解消酵素の製造法

(以下次号)





## “ ショッキング ” な教訓

1980年10月27日～11月3日にジュネーブで開かれたFAO・IAEA・WHO（国連食糧農業機構・国際原子力機関・世界保健機関）合同の照射食品の健全性に関する専門家会議は、「毒性試験、栄養、微生物の問題および技術的な観点から総合的に判断した結果、最大平均線量10キログレイ\*の範囲内では、広く食品全般に対しての放射線処理は特に問題はない」という勧告を行った。これで食品照射は国際的に認知されたことになったが、個々の食品の放射線処理に関する許可は各国政府が与えることに変わりはない。日本では、今のところパレイショの発芽防止に利用することだけが認められている。

日本は、唯一の原爆被災国として、（医学的利用の場合を除いて）国民の間に放射線に対する恐怖が強いのは当然としても、専門以外の人々の中には、放射線照射を受けた食品には“放射能が残っている”（誘導放射能）と考えている人が、まだかなりあるようだ。食品照射に使用されるコバルト60とセシウム137のガンマ線、または1千万電子ボルト以下のエネルギーの高速電子線では、誘導放射能は生じないということを理解してもらうのは大切なことである。

食品の放射線処理の大きな利点は、加熱しないで殺菌ができることであるが、特に湿気を嫌う粉末状のものの殺菌には有効な手段であることは認

識されていて、実験用の無菌動物のえさの殺菌に活用されている。ここで思い出されるのは、3年前のベビーフード用粉末野菜照射事件である。粉末野菜をガンマ線で照射殺菌することは法的に許可されていないのであるから、違法行為である（実際に使用された線量は、5キログレイといわれ、前述の勧告に示された線量の範囲内である）。世の母親たちにショックを与えたあの事件も観点を考えてみると、放射線照射が、風味をそこなわずに粉末野菜の細菌を減らすのにすぐれた工業的方法であることを立証したものにほかならないという面が浮き上がってくる。しかし、粉末野菜は食品照射開発研究のナショナル・プロジェクトには含まれておらず、安全性試験の対象にはなっていなかったのである。もし、それが取り上げられて安全性試験も行われていたならば、実用化される技術であったろうし、また、あのような不祥事も起こらなかったであろう。まことに残念である。あの事件を、応用研究における戦略決定にひそむ問題点を示す一つの事例として受け止めている。

\* グレイは線量の単位、パレイショの発芽防止には最高で0.15キログレイ。

放射線生物学研究室  
副主任研究員 服部行彦

