

2025 年 1 月 27 日
東京科学大学

世界最高レベルの素粒子ラジカル捕捉効率を示す分子を発見 －多環芳香族炭化水素（PAH）の高周期類縁体を示す新たな機能－

【ポイント】

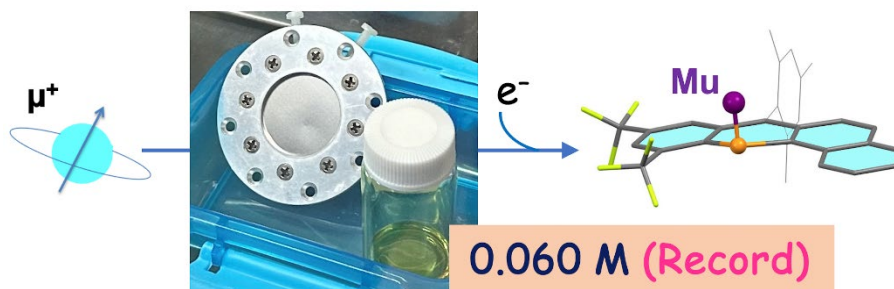
- ミュオニウムを捕捉して生成した常磁性分子の高エネルギー構造をミュオンスピン回転・共鳴分光測定によって同定
- PAH のパイ電子系の拡張が、ミュオニウム付加効率の向上に寄与すると考察
- 宇宙線ミュオンを利用した機能性有機分子を創り出す新技術の開発に期待

【概要】

東京科学大学 物質理工学院 応用化学系の伊藤繁和准教授らの研究チームは、4つのベンゼン環が融合したテトラフェンの一つの骨格炭素をリンで置き換えた化合物であるホスファテトラフェンにミュオンビームを照射すると、ミュオンと電子から構成される“軽い水素原子”に相当するミュオニウム ($\text{Mu}=[\mu^+\text{e}^-]$) が極めて効率的に捕捉され、対応する常磁性分子が生成することを明らかにしました。

有機分子の溶液試料を用いたミュオニウム捕捉反応をミュオンスピン回転・共鳴 (μSR) 分光測定 (用語 1) を用いて観測する場合、通常は 0.5 M 程度 (1 M = 1 mol/L) の濃度が必要とされていましたが、今回の研究で用いたホスファテトラフェンの場合にはその 10 分の 1 程度の低濃度試料でも、高エネルギー状態にある常磁性ミュオニウム付加体の存在を μSR によって明確に観測、同定することに成功しました。この実験結果は、素粒子ミュオンから生じたラジカル種であるミュオニウムとホスファテトラフェンがほぼ拡散律速の極めて大きな反応速度で常磁性種を与えることを示唆しています。この成果は、常に地上に降り注いでいる宇宙線ミュオンと有機分子の相互作用を利用して新しい機能性をつくり出すという、究極のものづくり技術につながる可能性をひらくものです。

本研究成果は、東京科学大学 物質理工学院 応用化学系の伊藤繁和准教授、カナダ TRIUMF の Research Scientist である Iain McKenzie (イアン マッケンジー) 氏らによって行われ、1 月 7 日付の「*Scientific Reports*」に掲載されました。



希薄試料溶液で観測された素粒子ラジカル反応

●背景

ミュオン (μ^+) は、スピンの向きが 1/2 で質量がプロトンの 9 分の 1 のレプトン族第二世代素粒子で、サイクロトロンやシンクロトロンといった加速器によって発生させた陽子ビームを炭素やベリリウムといったターゲット元素に衝突させると生成するパイ中間子が崩壊する際に得られます。ミュオンを絶縁体あるいは半導体の性質を持つ有機化合物に衝突させると、ミュオンは運動エネルギーを失っていきながら電子との束縛状態である水素原子状のミュオニウム ($\text{Mu} = [\mu^+e^-]$) の状態で存在するようになり、最終的に物質中で安定な位置に落ち着くことが知られています。加速器によって発生させたミュオンはスピンの向きが揃っていてほぼ完全にスピン偏極しているという性質があります。この性質を利用することで、水素ラジカルの反応をミュオニウムで代替して比較的容易に観測同定することが可能です。さらに、ミュオニウムから生成する常磁性のラジカルは高エネルギー状態となっていて、水素が付加して生成するラジカルよりも高い反応性を示します。

ミュオンと有機化合物の反応について、具体的な事例を図 1 に示します。この事例は筆者らが以前のプレスリリースで紹介したホスファアントラセンの素粒子ラジカル反応で、リン原子に位置選択的にミュオニウムが付加して一種類の常磁性分子が生成することをミュオンスピン回転・共鳴 (μSR) 測定実験と密度汎関数法 (DFT) 計算 (用語 2) によって、同定しました (<https://www.titech.ac.jp/news/2021/061725>)。このとき、ホスファアントラセン構造を安定化するために導入したトリフルオロメチル (CF_3) 基が引き起こす分子ひずみがミュオンの同位体効果によって解消され、三つの環から成る分子は元々の平面構造を保った、高エネルギー状態となることがわかりました。また、この常磁性ミュオニウム付加体の μSR 観測では、0.16 M (1 M = 1 mol/L) 程度のホスファアントラセン溶液試料を用いて行っていますが、これよりも希薄濃度の試料を用いると常磁性ミュオニウム付加体は観測されなくなりました。一般的に有機分子の溶液試料を用いて μSR でミュオニウム付加体を観測する場合、0.5 M 程度の濃度が望ましいとされているため、ホスファアントラセンの μSR 測定で用いた溶液試料の濃度は比較的低かったと言えます。

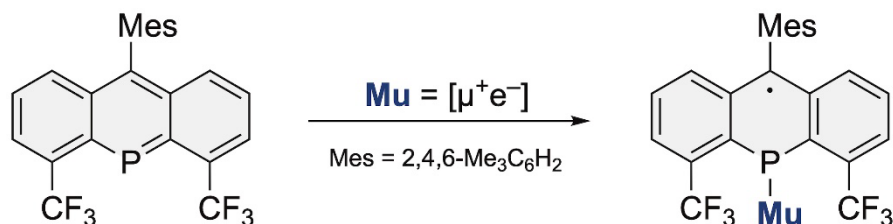


図1 ホスファアントラセンのミュオニウム (Mu) 付加反応

アントラセンは三つのベンゼン環が融合した分子で、**多環芳香族炭化水素 (PAH)** (用語3) の一例です。PAH にはペンタセンのように優れた機能性を示す例が多いことを踏まえ、筆者らは更にサイズの大きい PAH のリン類縁体の合成研究を試み、図2に示すような、テトラフェンのリン類縁体であるホスファテトラフェン**1**を単離可能な状態として合成しました。分子内に含まれる P=C 二重結合はほぼ無極性で、C=C 二重結合に近い性質を示すことが知られています。このような PAH の高周期類縁体ではバンドギャップが小さくなることが知られており、特徴的な電子機能だけでなく、活性酸素種などのラジカルを効率よく捕捉する性質が期待されます。また、ラジカルを捕捉して生成する常磁性分子には、電子スピンと核スピンと組み合わせて量子コンピューター計算を実行できる可能性なども考えられます。

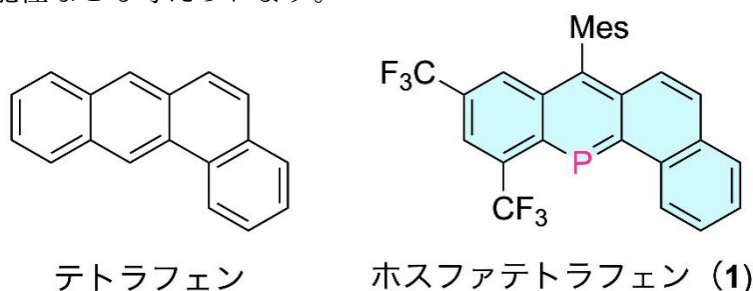


図2 テトラフェンとホスファテトラフェンの構造

図2に示した**1**は合成の難度が比較的高く、 μ SR 測定に適した濃度の溶液試料を調製することは極めて困難でした。しかし、分子構造に含まれるパイ電子系の拡張によってミュオニウムとの反応性が向上している可能性を考慮し、 μ SR 測定を試みることで、カナダの **TRIUMF サイクロトロン施設** (用語4) で測定を実施しました。

●研究成果

本研究では、脱気したテトラヒドロフラン (THF) にホスファテトラフェンを溶かした溶液 (濃度 0.060 M で調製) にミュオンビームを照射し、0.86 T の外部磁場を印加した条件で**横磁場ミュオンスピン回転 (TF- μ SR)** (用語5) 測定を行いました。図3aは測定で得られたスペクトルです。120 MHz 付近にミュオンそのものの反磁性シグナル (n_μ) が現れており、そこからほぼ等間隔で離れた常磁性シグナル (ν_{12} と ν_{43}) が現れて

います。これは、二つの常磁性シグナルの周波数の差から 307 MHz 程度のミュオン超微細結合定数 (A_μ) を示す常磁性ラジカルであると考えられ、ほぼ一種類のミュオニウム付加体が生成していることを示しています。驚くべきことに、用いた **1** の溶液試料の濃度が通常の有機分子では TF- μ SR シグナルの観測が不可能であるほど低かったにもかかわらず、常磁性シグナルが明瞭に観測されました。

続いて、生成したミュオニウム付加体の構造を確実に同定するために、**ミュオン準位交差共鳴 (μ LCR) 測定** (用語 6) を行ったところ、図 3b に示すスペクトルからわかるように 0.75 T 付近に一つの共鳴シグナルが現れました。これは分子中の ^{31}P 核の超微細結合定数 (128 MHz) に相当します。DFT 計算の結果、図 4 に示す反応式のようにミュオニウムが **1** のリン原子に位置選択的に付加して **1Mu** が生成しており、背景項で述べたホスファントラセンのミュオニウム付加体と同様に、**零点エネルギー** (用語 7) の上昇をもたらすミュオンの同位体効果が作用することで、融合 (縮環) した 4 つの環が平面をなす準安定構造が形成されていることが同定されました (図 5)。

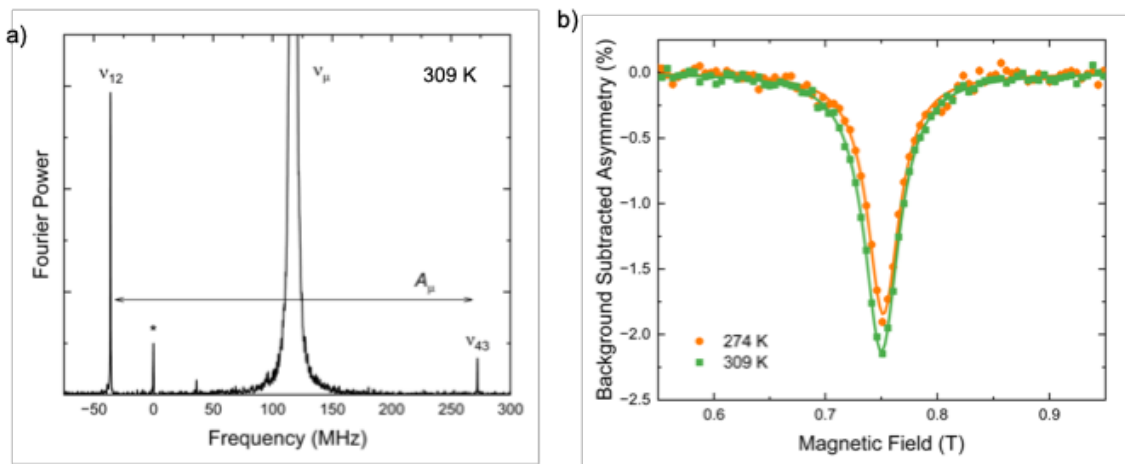


図 3 a) ホスファテトラフェンの THF 溶液 (0.060 M) の TF- μ SR スペクトル。0 MHz のシグナル (*印) はフーリエ変換で生じるアーティファクト、-40 MHz 付近の小さいシグナルは ν_{12} シグナルの反射による。b) **1** の μ LCR スペクトル。

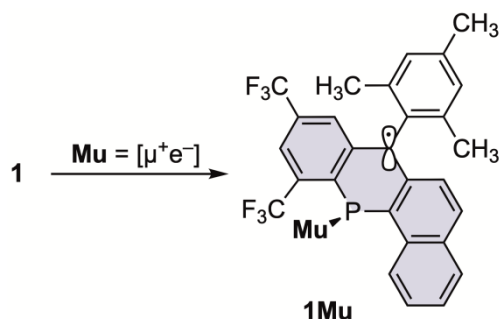


図 4 **1** への位置選択的ミュオニウム付加反応。

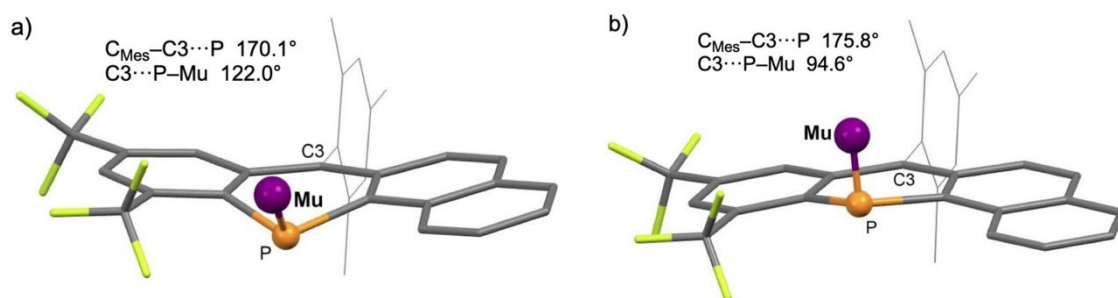


図 5 a) **1Mu** の最安定構造。計算はミュオニウム (Mu) の代わりに水素を用いて行っている。リン原子を含む 6 員環は封筒のようなかたちに歪んでいる。b) 4 つの環が共平面をなす **1Mu** の準安定構造。

今回の μ SR 測定実験において、例外的な低濃度溶液試料でもホスファテトラフェン **1** のミュオニウム付加体 **1Mu** が観測されたことは、ほぼ拡散律速となっている速度定数 ($10^{10}\sim 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ あるいはそれ以上) で **1** へのミュオニウム付加反応が進行していることを示唆しています。これは、ベンゼンにミュオニウムが付加してシクロヘキサジエニルラジカルが生成するときの速度定数 ($8.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と比べて少なくとも 10~100 倍のはやさで **1** にミュオニウムが付加していることを意味しています。すなわち、付加対象の分子のパイ電子系を拡張することで、リン原子にミュオニウムが付加する効率を顕著に向上させる効果が期待できると考えられます。筆者らの調査の限りでは、今回の 0.060 M 濃度の溶液試料で明確なミュオニウム付加体が観測された結果は、これまでのミュオン分光研究においては最も低濃度の記録です。

●社会的インパクト

多環芳香族炭化水素 (PAH) に含まれる二次元的なパイ共役系構造の特徴的な電子物性は、有機半導体や発光材料などのさまざまな研究分野において興味もたれていますが、近年の合成技術の進歩によって PAH の骨格炭素を高周期元素に置き換えることができる程度可能となっています。このような高周期元素を用いて新たな PAH 型分子を構築することによってその物性を大きく変換できることがこれまでの有機化学研究から示唆されていますが、素粒子ミュオンが関わるラジカル反応の動力学においても高周期元素を用いた PAH の構造編集が大きな効果を与えることが、今回の試みによって明らかとなりました。また、生成したラジカルは二次元的なパイ共役系構造に組み込まれているので、独特の高エネルギー状態を利用した機能性材料の開発などに結びつく可能性も期待されます。

●今後の展開

μ SR では加速器をつかって作り出したミュオンビームを用いましたが、これは地球の上空でミュオンが生成している現象と同じしくみです (図 6)。すなわち、地上には

上空で作り出されている宇宙線ミュオンが常に降り注いでおり、ピラミッドや原子炉などの巨大建造物や火山の透視技術に利用されています。宇宙線ミュオンは加速器から作り出されるミュオンビームよりも極めて低密度なので物質材料研究にはこれまで使われてきませんでした。今回見出した知見をもとに素粒子ラジカル反応の更なる高効率化を図ることができれば、宇宙線ミュオンと分子の相互作用を利用した夢のような新しい科学技術の創成にも期待がかかります。

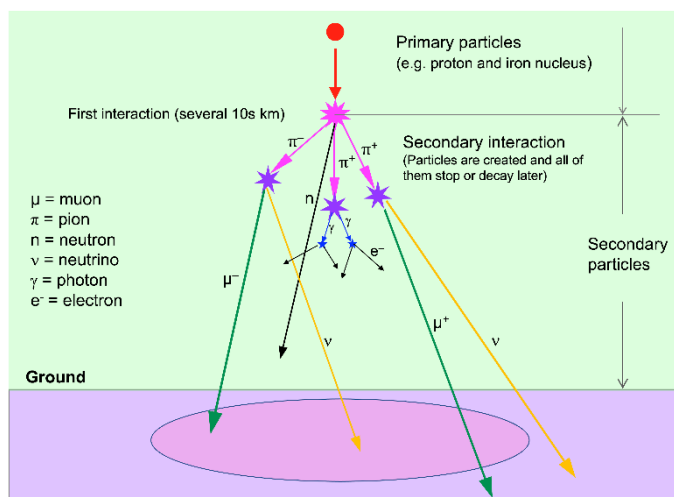


図 6 宇宙線ミュオンの生成過程。Z.-X. Zhang *et al.*, *Rock Mech. Rock Eng.* **2020**, *53*, p4893 をもとに作成。

●付記

本研究の一部は、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (B) 「素粒子ミュオンによる高エネルギー開殻分子構造の創出と新規スピン機能ユニットの開拓」 (19H02685)、同 挑戦的研究 (萌芽) 「高周期カルボニルへの選択的ミュオニウム付加による未踏拡張パイ共役系開殻分子の創出」 (22K19023) 等の助成を受けて行われた。

【用語説明】

- (1) ミュオンスピン回転・共鳴 (μ SR) 測定実験: ミュオンの平均寿命は 2.2 マイクロ秒であるが、ミュオンが崩壊すると式 1 の反応によって陽電子 (e^+) と二種類のニュートリノ (ν) が生成する。ここで生成する陽電子を観測することで、元々完全にスピン偏極していたミュオンの変化が明らかとなり、物質の構造や性質を解析することができる。



- (2) 密度汎関数法 (DFT) : 原子、分子、凝集系などの多体電子系に電子状態を調べるために用いられる量子力学の手法で、エネルギーなどの物性を電子密度から計

算可能であるとする。

- (3) **多環芳香族炭化水素**：PAH は Polycyclic Aromatic Hydrocarbon の略で、芳香環が縮合した炭化水素の総称である。テトラフェンは、直線状のアントラセンと折れ曲がり構造のフェナントレンを組み合わせたような4環性分子である。
- (4) **TRIUMF サイクロトロン施設**：カナダ・バンクーバーのサイクロトロン施設で、直流状(DC) ミュオンビームを提供している。TRIUMF は TRI-University Meson Facility の略。1968年設立。
- (5) **横磁場ミュオンスピン回転 (TF- μ SR)**：ミュオンのスピン方向に垂直に外部磁場(B)が印加された状態で、生成するミュオニウム付加体のミュオンスピン歳差運動を観測する方法。図7に概略を示すが、実際にはミュオンのスピン偏極方向を90度回転させ、ミュオンビームの経路と平行な外部磁場を印加することでミュオンのスピン方向に垂直に外部磁場がかかった状態をつくり出している。観測の過程は、まず、①加速器から生じたミュオンビームがミュオン検出器を通過して試料に照射され、試料にミュオンが止まるとともに電子時計がスタートされて陽電子検出器での観測が始まる。次に、②試料のなかでミュオニウム付加体が生成すると、ミュオンの崩壊によって生成する陽電子が検出器によって観測される。そして、③観測される陽電子が十分少なくなると観測が終わり、次の陽電子検出のために時計がリセットされる。この①～③の過程を繰り返すことで、時間スペクトルが陽電子数のヒストグラムとして得られる。

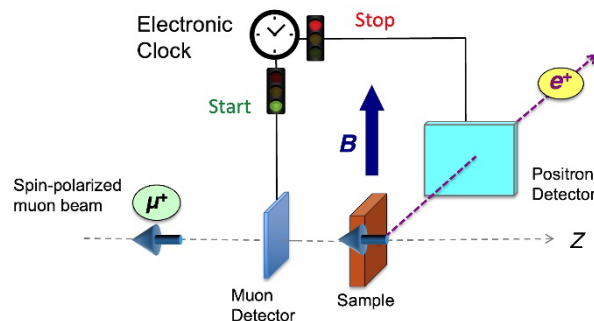


図7 TF- μ SRの概略図

- (6) **ミュオン準位交差共鳴 (μ LCR) 測定**：ミュオンのスピン方向に平行に外部磁場を掃引して、ミュオンのスピン偏極に関する情報を得る方法。図8に実験装置の概略図を示す。試料の前方(Forward)と後方(Backward)に陽電子検出器を設置し、磁場を変化させながら前方と後方の検出器で観測される単位時間あたりの陽電子数の比(アシンメトリー)からミュオンスピン偏極と外部磁場の相関をモニターする。 μ LCRでは、ミュオンと電子の間の相互作用に加えて、核スピンの超微細相互作用を観測することも可能である。

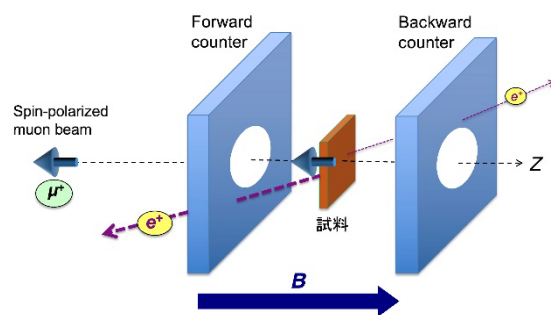


図 8 TF- μ SR の概略図

(7) **零点エネルギー**：力学的な系が最低エネルギーの状態にある場合に残っている運動のエネルギー。

【論文情報】

掲載誌：*Scientific Reports*

論文タイトル：Muon spectroscopy of a 12-phosphatetraphene with extremely efficient radical trapping properties

著者：Shigekazu Ito, Kohei Yasuda, Keisuke Ishihara, Victoria L. Karner, Kenji M. Kojima, Iain McKenzie

DOI：10.1038/s41598-024-84611-w

【研究者プロフィール】

伊藤 繁和（イトウ シゲカズ） Shigekazu ITO

東京科学大学 物質理工学院 応用化学系 准教授

研究分野：電気・磁氣的機能 / 錯体・有機金属触媒 /
有機電子材料・素子 / 選択的合成・反応



【お問い合わせ先】

（研究に関すること）

東京科学大学 物質理工学院 応用化学系 准教授

伊藤 繁和

Email: ito.s.ao@m.titech.ac.jp または ito@mct.isct.ac.jp

TEL: 03-5734-2143 FAX: 03-5734-2143 または 2776

（報道取材申し込み先）

東京科学大学 総務企画部 広報課

申し込みフォーム：<https://forms.office.com/r/F3shqsN7zY>



Email: media@ml.tmd.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661