

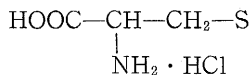
氏名	赤 坂 一 之 あか さか かず ゆき
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 119 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 12 月 14 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Spin-Lattice Relaxation in Organo-Sulfur Radicals (有機イオウラジカルにおけるスピン-格子緩和)
論文調査委員	(主 査) 教 授 波 多 野 博 行 教 授 後 藤 良 造 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は、有機イオウ化合物単結晶に放射線を照射した場合に生成するイオウラジカルの電子スピン共鳴吸収スペクトルを測定した結果、システイン塩酸塩において新しい有機イオウラジカルを発見し、このものが極めて早いスピン-格子緩和を示すことの原因を追求して、有機イオウラジカルのスピン-格子緩和機構を明らかにしたもので、2部に分かれている。

主論文第1部は、L-システイン塩酸塩単結晶に77°Kで電子線を照射し、生成するフリーラジカルの電子スピン共鳴吸収スペクトルを測定した結果、ほぼ等方的な double-doublet の超微細構造 ($A_1 = 37 \sim 39$ ガウス, $A_2 = 12 \sim 16$ ガウス) をもち、主値 2.29, 1.99, 1.99 という異常に大きな異方性のgテンソルを有するフリーラジカルを発見したものである。

このスペクトルはこの大きなgテンソルの異方性からみて有機イオウラジカルによるもので、



なる構造をもつものであると考えられた。このように異常に大きくしかも軸対称なgテンソルは、不対電子が Orbital quenching の不十分な縮退に近い2個の軌道の1つを占めていると考えてはじめて説明することができる。

このシステインのイオウラジカルは77°Kより次第に温度をあげると超微細構造の線幅が広くなり、225°Kでは観測不能となるが、これを冷却すると再びこのスペクトルが観測できることが見出された。このようなスペクトルの broadening の原因は、このラジカルの極めて大きなgの異方性が示すように、スピン-軌道結合が非常に大きく、これがこのラジカルのスピン-格子緩和を著しく短くしているものと考えられ、この緩和時間が昇温とともにさらに短くなるためであると解釈された。

この論文の実験では、キャピティへのマイクロ波入力 100mW では77°Kでのこのスペクトルに緩和は認められなかった。この事実は、このスペクトルにおけるスピン-格子緩和時間 T_1 が極めて短く、少な

くとも 10^{-6} sec 以下であることを示している。

主論文第2部は、第1部で被照射システムのラジカルのスピン-格子緩和がスピン軌道結合を通じて行なわれているという解釈が広く一般に有機イオウラジカルにおいて真であることを明らかにしたものである。

いま、有機イオウラジカルのスピン-格子緩和がスピン-軌道、軌道-格子相互作用を通じて行なわれるものとするれば、スピン-軌道結合の大きさとラジカルのスピン-格子緩和時間 T_1 との間には相関関係が存在するはずである。スピン-軌道結合の大きさはスペクトルの g 値のフリースピンのそれ (g_f) からのずれ (Δg) として観測され、スピン-格子緩和時間 T_1 はスペクトルの緩和を測定すれば求めることができる。

その関係は次式で与えられる。いま飽和がない場合の共鳴の中心 W_0 におけるスペクトルの強度を $I_0(w_0)$ 、飽和のある場合のそれを $I(w_0)$ とすれば、飽和度をあらわす $I(w_0)/I_0(w_0)$ は、

$$\frac{I(w_0)}{I_0(w_0)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (1)$$

ただし、スペクトルの線幅の broadning は均一なものとし、 γ は電子の磁気回転比、 H_1 はマイクロ波磁場の大きさ、 T_1 はスピン-格子緩和時間、 $T_2 = 1/(2\pi\Delta\nu)$ 、但し $\Delta\nu$ はスペクトルの線幅を振動数に換算した値とする。(1)式の T_2 は線幅から、 H_2 はマイクロ波の空洞共振器への入力から求めることができるので、左辺の飽和度を測定することにより T_1 を求めることができる。

このようにして多くの有機イオウラジカルについて 77°K で測定した T_1 の値は各ラジカルの g 値の最大主値 g_f からのずれ Δg_{\max} との間に明らかな相関関係が認められた。即ち、 Δg_{\max} が大きくなるに従って T_1 は急速に減少した。このことから主論文第1部において行なった解釈が正しいことが証明された。また普通の有機炭素ラジカルの場合のように Δg_{\max} が 0.01 より小さい場合には T_1 は Δg_{\max} に無関係にはぼ一定の値、 $\sim 5 \times 10^{-6}$ sec に近づくことが示されている。このことはこれらの普通の有機ラジカルにおいてはスピン-格子緩和時間 T_1 はスピン-軌道相互作用を通じてよりも、超微細相互作用とか、スピンスピン双極子相互作用とかの機構の緩和により決まることを示している。

以上第1部第2部の両結果からシステムにおいて発見された異常に g 値の大きいフリーラジカルが極めて早いスピン-格子緩和を示すことの原因は、一般に有機イオウラジカルのスピン-格子緩和機構がスピン-軌道、軌道-格子相互作用によることが結論される。

参考論文その1とその2とはシステム二塩酸塩単結晶においてイオン種のラジカルが生成していること、およびその構造と安定なラジカルへ移る過程とを明らかにしたもので、その3は多くの有機イオウラジカルのラジカル構造とその変化の過程とを系統的に示したもので、その4と5とはそれぞれアルカリハライド単結晶の色中心について研究したものである。

論文審査の結果の要旨

イオウを含む有機化合物に放射線を照射すると不対電子のイオウ原子に局在したフリーラジカルが生ずる。これらは一般に有機イオウラジカルと呼ばれている。有機イオウラジカルは、ふつうの有機化合物の

場合に生ずる炭素原子に不対電子の局在した有機ラジカルとは、いろいろな点で異なっている。例えば有機イオウラジカルの電子スピン共鳴吸収スペクトルの g 値は、ふつうの有機ラジカルのそれに比べて異方向性が大きく、フリースピンのそれ g_f よりプラス方向にずれている。このずれの大きさは有機イオウラジカルの電子構造によってきまるもので、従来いくつかの有機イオウラジカルが、放射線を照射した有機イオウ化合物の単結晶の ESR から同定されている。

二硫化物やチオール類に放射線を照射した場合に生成する室温で安定なラジカルは栗田や Gordy らによって研究されたところであるが、低温ではそれらとは全く異なる不安定なラジカルが見出され、それらがどのような構造をもち、どのような過程を経て昇温に伴って安定なラジカルになるかという点は従来全く不明のまま残されてきた。

この点に関して低温で照射した二硫化物類にはまずイオン化ラジカルが生じ昇温に伴って一度準安定なラジカルを経て室温で安定なラジカルに変るものであるということ ESR の超微細構造と g テンソルの解析から明らかにする研究が、申請者らによってはじめられた。また二硫化物からイオンラジカル対が見出されている。

本論文はこれらのラジカルとは異なる全く新しい有機イオウラジカルを ESR の測定により発見し、そのスペクトルの解析から、このイオウラジカルの構造を明らかにしたものである。このような異常に大きな g テンソルの主値をもったラジカルは有機イオウラジカルの中でも今まで全く知られていなかったものである。このように異常に大きくしかも軸対称なテンソルは orbital quenching の不十分な縮退に近い 2 個の軌道の 1 つを不対電子が占めているときのみはじめて考えられるものであると説明している。このスペクトルには昇温に伴い broadening が観測され、このラジカルにおけるスピン-軌道結合は非常に大きいもので、これがこのフリーラジカルのスピン-格子緩和時間を著しく短くしているものであるとされた。 T_1 は昇温とともに短くなるものであるから、これがこのスペクトルの broadening の起こる原因であると解釈された。

この解釈は広く一般に有機ラジカルにおいて真であることが多くのラジカルについて見出され、有機イオウラジカルのスピン-格子緩和がスピン-軌道、軌道-格子の相互作用を通じて行なわれるものであるとすることが証明された。これは常磁性塩に関する Kronig や Van Vleck らの説が有機ラジカルについても真であることを示したものである。

このように異常に g 値の大きいフリーラジカルが発見され、これらが極めて早いスピン-格子緩和を示すことが見出されて有機イオウラジカルのスピン-格子緩和の機構が解明されたことは、単に放射線照射により生成するラジカルの構造を明確にしたというだけにとどまらず、広く放射線化学反応の素過程を明らかにする上に重要な知見を与えたものである。また、これらの知見は生体物質における放射線影響を明らかにする上に有効な根拠を示したものと認めることができる。

また参考論文は主論文とともに申請者が放射線化学や有機構造化学の分野に対してすぐれた研究能力と広い知識とをもつことを示すものである。

以上のように本論文は、有機ラジカルの構造論を中心とした放射線化学の進展に寄与するところが多い。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認められる。