

氏 名	お 小 原 敬 士
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1709 号
学位授与の日付	平 成 8 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	CW and FT Time-Resolved EPR Studies on Spin and Reaction Dynamics of Short-Lived Paramagnetic Species (CW 及び FT 時間分解 EPR による短寿命常磁性種のスピン及び反応ダイナミックスの研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 廣 田 襄 教 授 志 田 忠 正 教 授 梶 本 興 亜

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文の内容は、光反応初期過程で生じる中間体ラジカルの示す CIDEP (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) と呼ばれる電子スピン分極に関して、その発現・緩和機構、スピンおよび反応のダイナミックスを CW および FT 時間分解 EPR を用いて研究したもので、大別して、(1) CIDEP の外部磁場依存性、(2) CW-および FT-EPR による CIDEP の機構とスピンおよび反応ダイナミックスの解析、の二つに別けられる。

#### (1) CIDEP の外部磁場依存性

CIDEP の研究は過去約25年にわたって、活発に行われてきたが、その殆どがXバンドにおけるものであった。しかし、理論の予測の検証、CIDEP 発現機構やラジカル間相互作用の詳細の解明には、外部磁場を変えて CIDEP の外部磁場依存性を検討することが望ましい。申請者は、X (9.3GHz)、S (3.0GHz)、L (1.5GHz) バンドの三つの周波数領域の時間分解 EPR 分光器を用いて、それぞれ、330mT、100mT、50mT の外部磁場で測定を行い、CIDEP を与える諸機構の中で、三重項機構 (TM) とスピン相関ラジカル対による CIDEP に関して、その磁場依存性について詳しい研究を行った。

三重項機構に関しては、ピラジン/2-プロパノールおよび無水マレイン酸/2-プロパノール系における水素引き抜き反応で生じたラジカルの TM による分極強度は、測定周波数 (外部磁場) の増加とともに大きくなるが、亜鉛テトラフェニールポルフィリン (ZnTPP)/ベンゾキノンの電子移動反応系では、分極強度は逆に外部磁場の増加とともに減少することが観測された。理論の予測によれば、TM による分極強度は、励起三重項状態の零磁場分裂定数、分子の回転相関時間、反応速度、項間交差速度の異方性などに大きく依存する。分極強度を Atkins-Evans の理論に基づいて回転相関時間の関数として計算した結果は実験結果を良く説明し、理論の正当性が示された。また、磁場依存性の詳しい研究から系の存在状態や反応速度等について知見を得る可能性が示された。

アセトン/2-プロパノール系において低温で生じるスピン相関ラジカル対はXバンドでは明瞭に観測

されるが、低磁場では殆ど観測されず強い磁場依存性を示す。一方、SDS ミセル中のキサントン/ジブチルフェノール系や、CTAC ミセル中のポルフィリン/ベンゾキノン系ではラジカル対のスペクトルは磁場依存性を殆ど示さない。これらの結果が、ラジカルの回転による緩和時間の外部磁場依存性の観点から議論された。

## (2) CW および FT-EPR による CIDEP 機構とスピンおよび反応ダイナミクスの解析

CIDEP シグナルの強度と時間変化の解析から、CIDEP の機構、反応およびスピンのダイナミクスについて有用な情報が得られる。申請者は CW および FT-EPR の測定結果の詳しい解析から、(1) トリエチルアミンを含む溶液におけるアセトンの光反応で生じる CIDEP 機構とスピンドイナミクス、(2) 2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルの種々の分子との反応速度定数の決定、(3) キノキサリンなどの芳香族アザ化合物の2-プロパノール中での CIDEP の発現機構、について多くの興味ある結果を得ている。(1) においては、FT-EPR から得られる反応直後の CIDEP シグナルの時間変化を速度方程式を解いて定量的に解析し、各機構の寄与を分離してスピン系の挙動を明らかにし、ラジカル減衰の速度定数、緩和速度などを決定した。(2) においては、これまで反応しないと考えられていた2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルとピラジンとの反応を明確に示し、その速度定数を決定するとともに、2-ヒドロキシプロパン-2-イルからピラジンへの分極の移動の大きさを定量的に決定した。(3) においては、CIDEP 発現の機構として、ラジカル-三重項機構が大きな寄与をしていることを、スペクトルの濃度依存性および時間変化の詳しい解析から明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

ラジカルなどの常磁性種が関与する化学反応の初期過程の研究において、時間分解 EPR 法は常磁性種のみを選択的に高感度で検出できる分光法として有用である。時間分解 EPR では反応中間体のラジカル種が示す CIDEP (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) と呼ばれる電子スピンの異常分極を観測するので、CIDEP の発現、緩和の機構の詳細を明らかにすることが極めて重要となる。これまでの CIDEP の研究は、殆ど Xバンドでのものに限られていたが、周波数(磁場)を変えての実験が新しい知見を与えると期待される。さらに、CW-EPR の実験のみでは時間分解能と感度の不足から十分な情報が得られない場合も多く、FT-EPR による実験が望まれる場合が多くある。また、初期の CIDEP 研究では、重要な発現機構が見逃されていた可能性もある。申請者はこのような CIDEP の研究の不十分な点に着目して研究を行い、優れた成果を得ていると判断される。

申請者の研究は、(1) CIDEP の外部磁場依存性、(2) CW および FT-EPR による CIDEP 機構とスピンおよび反応ダイナミクスの解析、に大別される。これらの研究における重要な成果は、つぎのようにまとめられる。

(1) CIDEP の外部磁場依存性を、X, S, L バンドの三つの周波数領域で調べることに初めて成功し、これまで困難であると考えられていた低周波での CIDEP の研究を開拓した。TM による分極強度の磁場依存性が系によって大きく異なることを見だし、その結果を Atkins-Evans の理論に基づいて、分子の回転相関時間や前駆体の三重項状態の零磁場分裂定数の違いから説明することに成功して、理論の正当さを

示すと共に、磁場依存性の研究が系の存在状態や反応速度についても知見を与え得る可能性を示した。また、スピン相関ラジカル対における CIDEP に関しても、磁場依存性が顕著である場合とそうでない場合があることを見だし、このような研究からラジカル対の運動状態について知見の得られることを示唆した。これらは CIDEP の磁場依存性に関する初めての本格的な研究として高く評価される。

(2) CW-時間分解 EPR では時間分解能が不十分で明らかではなかったアセトンの光反応について、反応直後の分極の発展・緩和を FT-EPR によるデータを正確に解析して、分極機構、スピン系及び反応のダイナミクスに関して新しい知見を得た。これは光反応初期過程の研究において FT-EPR の有効性が示された典型例と言える。また、これまで不明確であった 2-ヒドロキシプロパン-2-イルラジカルとピラジンの反応や、アザ化合物の光反応における分極の機構を、時間分解 EPR の詳しい実験から解明したことなどは、この分野における重要な寄与と考えられる。参考論文 3 篇もいずれも時間分解 EPR による CIDEP の研究に関するもので、この分野において価値のある貢献をしている。

以上のように、申請論文は CIDEP の研究においてこれまで理解が不十分であった問題を中心に、新しい試みを行って重要な知見を得たものであり、博士学位論文として価値あるものと認められる。

なお、主論文に報告されている研究実績を中心として、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。