

氏名	きた はま やす たか 北 濱 康 孝
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2251 号
学位授与の日付	平 成 12 年 7 月 24 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	Studies on the spin dynamics of transient radicals in alcohol solution (アルコール中での過渡的ラジカルのスピン動力学の研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 寺 嶋 正 秀 教 授 梶 本 興 亜 教 授 寺 尾 武 彦

論 文 内 容 の 要 旨

申請者の主論文における研究は、アルコール中における水素引き抜き反応または光解離反応によって生成したラジカルが示す異常に大きなスピン分極 (Chemically Induced Dynamic spin Polarization: CIDEP) を時間分解 ESR で観測し、ラジカル生成の反応過程やラジカルの拡散などによる挙動を明らかにしたものである。

第一章は、2-プロパノール中における 2-クロロキサントンの水素引き抜き反応によって生成するラジカルの CIDEP についての研究である。このスペクトルは、355nm 励起時には吸収型を、308nm 励起時には放出型を示し、励起光波長に依存する。この CIDEP は異なる機構による分極が同時に起きていると考えられる。その機構は、(1)速い立ち上がりを示す三重項機構 (TM) による放出型の分極、(2)遅い立ち上がりを示す熱平衡に達した三重項分子からの反応による強調された吸収型の分極、(3)熱平衡状態下のラジカルによる吸収型の分極、の三つであると思われる。

TM では副準位ごとの項間交差速度の違いによってスピン分極した三重項分子が、スピン緩和しないうちにラジカルが反応生成しないと強い分極は示せない。三重項の反応性が低く熱平衡に達してからラジカル生成が起けると、そのラジカルは熱平衡状態ラジカルの吸収型分極の 4/3 倍の分極強度を示すことになる。

上記三つの機構による 2-クロロキサントン由来のケチルラジカルの CIDEP 信号の時間変化の再現を試み、これに成功した。すなわち、強調された吸収型分極の立ち上がりは水素引き抜き反応速度と同じであることが明らかになり、上記の機構が妥当であることが示唆された。

この系に 2,6-di-*tert*-butylphenol を添加して 2-プロパノールと 2-クロロキサントンの遅い反応を quench し、両者の速い反応による TM 分極強度の励起波長依存性を調べた。その結果、355nm 励起時に比べ 308nm 励起時の方が TM の強度が大きいことが判った。308nm 励起時には反応性の強い高振動励起三重項状態に達し、そのより速い反応によって、TM 強度が 355nm 励起時に比べて大きくなっているものと考えられる。一方、吸収型の分極には励起波長による強度の違いはない。このことが CIDEP スペクトルの励起波長依存性の原因であると考えられる。

第二章は、拡散に大きく影響されるラジカル対機構 (RPM) による分極に及ぼす溶媒の短距離秩序の効果について、確率リュービル方程式 (SLE) による計算をおこなったものである。

RPM による分極強度 (P_{RPM}) は、拡散係数 (D)、最近接距離での交換相互作用 (J_0)、ラジカル対の共鳴周波数差 ($2Q_{ab}$) などで決定されることが、SLE の計算などから知られている。今までの研究では溶媒を連続体として拡散過程を考えてきた。

しかし、溶媒の短距離秩序が反応などには無視できないものであることが近年明らかになってきた。そこで、拡散過程にレナード・ジョーンズ (LJ) 流体の動径分布関数を平均力ポテンシャルとして取り込むことにより、溶媒の短距離秩序を考えた SLE を数値的に解き、2-プロパノール中のアセトンの CIDEP についてその信号強度の解析を行った。その結果、 P_{RPM} と $|J_0|$ の関係が、連続体モデルと溶媒の短距離秩序を考えた場合とで顕著な違いが見られることが明らかになった。

連続体モデルの場合、 $|J_0|$ を大きくしていくと P_{RPM} が最大の値を取った後で一定値に落ちつくことが知られている。しかし、contact pair が安定しているような LJ 流体ほど P_{RPM} が最大となる $|J_0|$ の値が小さくなることが判った。また、全ての LJ 流体 (solvent separated pair が安定している) で $|J_0|$ の値が大きくなると再び P_{RPM} が極大を迎えることが示された。

さらに $P_{RPM} \propto Q_{ab}^m$ (常温では $m=1/2$) という関係が知られているが、 m と $|J_0|$ の関係からも興味深い結果が得られた。低温時に、 $|J_0|$ が小さい場合は contact pair が安定しているような LJ 流体ほど m の値が小さくなり、 $|J_0|$ が大きい場合は全ての LJ 流体 (solvent separated pair が安定している) で m の値が連続体モデルよりも小さく、0 に近づくことが判った。

連続体モデルでも拡散が遅い場合、 P_{RPM} が最大となる $|J_0|$ の値が小さくなること、 P_{RPM} の値が大きくなること、 m の値が0に近づくこと、が知られている。すなわち、 $|J_0|$ が小さい時には contact pair の安定性が、 $|J_0|$ が大きい時には安定した solvent separated pair が、RPM による分極に大きく影響を与えると考えられる。

第三章は、 N, N, N', N' -*p*-phenylenediamine の光イオン化で生成したラジカルイオン対に対する磁場効果などについての計算である。このラジカルイオン対は過渡的な電流として検出できる。この系に磁場をかけると、各スピン状態間の緩和が抑制されるために光電流は増加する。またその状態でマイクロ波をかけると磁気共鳴条件下では光電流が減少し、磁場掃引を行うとスペクトルとして観測できる。これを Photoconductivity detected magnetic resonance (PCDMR) という。この系に対し、SLE による計算を試みた。

ラジカルイオン対の速い反応は遅い緩和による磁場効果を抑えてしまうという観点により、磁場効果が飽和する磁場の強さから反応速度定数と緩和速度を推測した。これらの値をもとに PCDMR スペクトル、特にその広い線幅の再現を試み、それに成功した。しかし、通常の ESR の理論からはこれらのパラメータでは広い線幅の説明はできない。そこで、このスペクトルではラジカルイオン間距離が接近しており、双極子相互作用による横緩和が主に線幅に効いているものと結論した。

参考論文は、包接されたベンゾインの CIDEP 信号の時間変化を解析し、その緩和時間からラジカルのおかれた環境について考察したものである。

論文審査の結果の要旨

過渡的な反応中間体の挙動及び性質を理解することは化学反応を研究する上において非常に重要なことと言える。時間分解電子スピン共鳴法 (TRESR) は反応で生じる短寿命の常磁性体、すなわち反応中間体である三重項状態やラジカルを観測することができ、その g 値や超微細分裂などの情報から常磁性体種の同定が他の光学的手法に比べ容易である。1970年代から、強いレーザーパルス光の使用と反応中間体ラジカルが示す異常に強い電子スピン分極 (Chemically Induced Dynamic Electron spin Polarization: CIDEP) によって、TRESR によるスピン動力学の研究は盛んにおこなわれるようになった。

申請者の主論文における研究は、TRESR で得られる CIDEP や化学反応の磁場効果と収量検出磁気共鳴法における興味深い現象に対して、様々な観点からの実験や新しいモデルによる計算を行うことにより、これを解明し、ラジカルを生成する化学反応やラジカル挙動など、スピン動力学に関する新たな知見を得たものである。

第一章では、2-クロロキサントンの CIDEP スペクトルが励起光波長によって吸収型と放出型の違いを示すという励起光波長依存性に関する研究を行っている。

様々な実験から、三重項機構による分極強度に励起光波長依存性があり、その原因は三重項がより高い振動励起状態になると水素引き抜き反応が速くなるためと結論づけている。

励起光波長に依存する CIDEP は、キサントンやある種の錯体でも観測されている非常に興味深い現象である。また、このキサントンは二重燐光を示すなど光化学者には興味深い芳香族カルボニル化合物でもある。今回の研究では2-クロロキサントンの CIDEP の機構とその三重項状態の反応性に関する知見が得られた。これらの知見は、キサントンにも当てはまると考えられ、光化学に対する重要な貢献と言える。

第二章では、拡散に大きく影響されるラジカル対機構 (RPM) による分極に対して溶媒の短距離秩序がどのような効果

を及ぼすかということを吟味するために確率リユービル方程式 (SLE) を用いた計算を行っている。

この計算から、交換相互作用が小さい場合は contact pair の安定性が RPM による分極に大きく影響を与えているのに対し、交換相互作用が大きい場合は安定な solvent separated pair が RPM 分極に影響しているという結果が得られた。RPM による分極を強く示すアセトンの CIDEP の特徴として、温度を変化させた際に分極強度の大きな変化、低温での強度の減少、低温の場合に分極強度がラジカルの周波数差に依存しなくなること、が挙げられる。これらの特徴は、交換相互作用が大きい状態で、溶媒の短距離秩序による安定な solvent separated pair が RPM 分極に影響していると考えた場合に、よりよく再現できることが示唆された。

これまでの研究では、Shushin による cage を考えた場合の議論 (1990) や富永らによるラジカル近傍での遅い拡散を仮定したモデルでの計算 (1990) があるが、前者は解析解であり、後者に関してはモデルの物理的意味が不明確との意見があった。今回のように溶媒の短距離秩序を取り入れて SLE を数値的に解き、スピンドYNAMIX の定量的議論をおこなった例はなく、この研究は非常に意義深いものであると言える。

第三章では、ラジカルイオン対を過渡的な電流として観測し、その磁場効果や過渡的光電流収量検出磁気共鳴法 (PCDMR) から得られた結果に関して、SLE による計算で解析を行ったものである。

この計算からは、高磁場での磁場効果の飽和の具合などから実験系の物理的パラメータを推測することができた。さらに、PCDMR スペクトルの広い線幅は束縛されているラジカルイオン対の双極子相互作用による横緩和が原因であるとしている。

ラジカルイオン対は、クーロン相互作用で強く束縛されていることやその交換相互作用が通常とは異なり正の値を示すことなどからも判るように、非常に興味深い系である。この興味深い系の動力学を研究する際に、PCDMR は非常に有力な手法となるであろうし、その結果に対して詳しい解析を行うことは今後の研究の発展のためにも非常に重要である。

以上のように申請者の主論文における研究は、アルコール中での CIDEP に関する実験と計算、化学反応の磁場効果ならびに収量検出磁気共鳴法に対する計算によって、三重項分子の反応性、RPM による分極に及ぼす溶媒の短距離秩序の効果、ラジカルイオン対の挙動に関する知見を得たもので、スピン動力学の発展に寄与するところが大きい。また、参考論文も申請者のこの方面の研究への寄与を示すに足るものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。