

氏 名	おかもと こういち 岡 本 晃 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1934 号
学位授与の日付	平成 10 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	Translational Diffusion of Photoreaction Intermediate Radicals in Organic, Aqueous, and Micellar Solutions (光反応中間体ラジカルの有機溶液、水溶液、及びミセル溶液中での並進拡散)
論文調査委員	(主 査) 教授 広 田 襄 教授 志 田 忠 正 助教授 寺 嶋 正 秀

論 文 内 容 の 要 旨

凝縮相での化学反応を理解するうえで、反応中間体ラジカルの並進拡散について知ることは重要・不可欠である。しかし、従来の拡散測定法では測定に数時間を要するため、不安定な反応中間体ラジカルの拡散定数を直接測定することは不可能だった。本研究では、極めて短時間（マイクロ～ミリ秒）で拡散定数を測定できる利点を持つ、過渡回折格子（TG）法を用いることにより、光反応中間体ラジカルの拡散定数の直接測定に成功した。その結果、ラジカルは安定分子とは異なる特異な拡散をすることを初めて明らかにした。

カルボニル・キノン・アザ化合物の光励起水素引き抜き反応により生じるラジカルは、分子のサイズ・形がその親分子とほとんど変わらないにもかかわらず、2～3倍遅く拡散していることがわかった。このような、ラジカルの溶液中における異常に遅い拡散現象は、ラジカルと周りの分子の間に、強い分子間相互作用が存在することを示唆する。

一方、ジベンジルケトンの光解離反応により生じたベンジルラジカルは、水素引き抜き反応により生じたラジカルにみられたような遅い拡散を示さず、安定分子と同様の拡散を示すことがわかった。両者の拡散挙動の違いが何に起因するのかかわれば、ラジカルの遅い拡散の原因解明の手掛かりとなる。そこでラジカルの拡散に影響を及ぼしている要因として、(1) 不対電子の効果、(2) 水素結合の効果、(3) 静電的效果の3つを想定し、両者の比較を行った。

(1)の寄与を知るため、両者のスピン密度を比較した。ラジカルのスピン密度については、EPR 測定や計算により多くの報告があるが、ベンジルラジカルと他のラジカルで顕著な違いはみられなかった。また、ラジカルの遅い拡散が溶媒の極性・プロトン性に依存しないこと、拡散定数の温度依存性から求まる拡散活性化エネルギーに水素結合のエネルギーが含まれていないこと等の理由から、(2)の寄与もほとんどないと結論した。(3)の静電的效果が拡散に影響することは、イオンの拡散が遅いことからすでに知られており、誘電摩擦理論により説明されている。この研究で得られたラジカルの拡散定数は、報告されているイオンの拡散定数に非常に近いことから、静電的相互作用がラジカルの遅い拡散の原因である可能性が強いと考えられた。ラジカルは電荷をもっていないが、双極子モーメント・分極率が親分子より大きければ、イオンと同様に溶媒との静電的相互作用によって拡散が遅くなるのが十分ありうる。そこで、半経験分子軌道法による計算を行ったが、ラジカルと親分子で、双極子モーメント・分極率において有意な違いは見つけられなかった。しかしごく最近、森田と加藤によって、ラジカルの分子内電荷分布が親分子と比べて局所的に変化しやすいことが *ab initio* 分子軌道法によって示され、更にベンジルラジカルではこのような効果が起こらないことが示された。これによって、TG 法によって発見した中間体ラジカルの遅い拡散現象は、理論的に支持された。従ってラジカルの異常に遅い拡散は、このような分子内電荷分布に起因する溶質-溶媒間相互作用によっておこるのだと考えられる。

また、アルコール/水合溶液では、水の含有量が増加するに従って、ラジカルと親分子の拡散定数の差が縮まり、ラジカルの遅い拡散現象が顕著に現われなくなることを発見した。これは、溶液中の水の含有量が増加するにつれて、水素結合による溶液構造が強くなり、溶質-溶媒相互作用よりも、疎水性水和による溶媒和構造によって拡散が特徴づけられるため

あると考えた。

ミセル溶液中では、ミセル界面と同じ符号の電荷をもつイオンラジカルは、電荷反発によってバルク中に放りだされ、逆にミセル界面と異なる符号の電荷をもつイオンラジカルは、ミセル界面に捕獲されることを、それぞれの拡散定数から発見した。ミセル相—バルク相で平衡を保ちながら拡散するというモデルを用いて、得られた結果を再現することができた。

論文審査の結果の要旨

申請者の論文で最も独創的な点は、これまでほとんど直接的な測定が不可能だった化学反応中間体ラジカルの溶液中における拡散定数を、過渡回折格子法の持つ、測定に要する時間が極めて短くてすむという特性を利用して、直接測定することに成功したことである。液相中において、化学反応機構、反応速度定数、分子運動、分子間相互作用、溶媒和構造、スピンの異常分極機構などを理解するうえで、ラジカルの並進拡散定数が必要だったが、これまでは実験的測定が不可能なため、ラジカルの拡散定数として、流体力学理論に基づいた計算値が用いられ、同じくらいの大さの安定分子の拡散定数が代用されたりしてきた。しかし、このような代用の値がどこまで信用できるのかは疑わしく、いくつかのグループは、ラジカルの拡散が、通常の分子の拡散と異なる可能性があることを提案したが、正確な拡散定数の値を求めることはできなかった。このような現状下において、以下に示した申請者の研究成果は、様々な分野に対して多大な影響を与えたものと思われる。

- (1) 過渡回折格子法を用いることにより反応中間体ラジカルの拡散定数を直接測定できることを示した。
- (2) 光励起水素引き抜き反応により生じるラジカルが有機溶液中において、通常の分子と比べて異常に遅く拡散するのに対し、光解離反応により生じるベンジルラジカルは、通常の分子同様の拡散をすることを発見した。
- (3) ラジカルの遅い拡散は、溶媒粘度が高いほど、溶質サイズが小さいほど、温度が小さいほど顕著になり、溶媒の極性・プロント性等の性質には無関係であることを示した。
- (4) 過渡吸収法・時間分解 EPR 法・パルス NMR 法を用いて、TG 法によるラジカル拡散の測定結果を支持する結果を得た。
- (5) 水溶液中では、ラジカルと親分子の拡散定数が近い値になることを示し、溶液構造が拡散に及ぼす影響について考察した。
- (6) 反応中間体ラジカルのミセル溶液中における分子の挙動、ミセル界面との相互作用、ミセル相—バルク相間での分配比など、従来の方法では得られなかった情報が、拡散定数によって得られることを示した。

申請者は、様々な条件下において、かなり多くの反応中間体ラジカルの拡散定数を測定しており、今後溶液中における様々な現象を解折するうえで有益であると思われるデータを数多く残した。水素引き抜き反応により生じるラジカルが、ほとんど同じ大きさ・形の親分子よりも数倍も遅く拡散することは、従来の流体力学理論に基づく解釈だけでは説明できない。よって本研究の結果は、今後は拡散に対しては分子論的な解釈をも考慮する必要があることを示している。申請者の研究成果は、理論化学のグループからも興味をもたれ、森田と加藤の *ab initio* 分子軌道法によるラジカルの特異な分子内電荷分布変化の発見のきっかけにもなった。これにより申請者の実験結果が理論的に支持されただけでなく、溶液中での分子運動や溶媒和構造のシミュレーションを行う際に、分子内の電荷の揺らぎを考慮する必要があることがわかった。従って、この方面での理論化学の発展にも申請者の研究は貢献したといえる。以上の業績をもって、本論文が博士（理学）の学位論文として、十分に価値のあるものと認めた。