

氏 名	やま じ とし き 山 路 俊 樹
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3034 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Multi-frequency ESR and quantum chemical calculation study of substituent effect on the g-tensor of phenoxyl radical derivatives (フェノキシラジカル誘導体の g テンソルへの置換基効果に関する多周波 ESR 及び量子化学計算による研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 内 淳 教 授 梶 本 興 亜 教 授 谷 村 吉 隆

論 文 内 容 の 要 旨

磁気共鳴分光学のスピンハミルトニアンには様々なパラメータが含まれているが、電子スピン共鳴法 (ESR) においては、 g 値、超微細結合定数、微細結合定数、核四重極子定数などが代表的である。その中でも g 値は共鳴条件式の比例定数であり、電子が置かれている分子環境・分子軌道に関する知見を得ることができる最も基礎的なパラメータである。しかし、 g 値の取り扱いはい理論的に複雑であり、特に有機ラジカルでは軌道角運動量が凍結されているので自由電子の g 値からのずれは小さく、これまで詳細に議論されてこなかった。本論文では、フェノキシラジカルを研究対象とし、 g 値を多周波 ESR の測定から詳細に決定し、量子化学計算を適用することによりどのような知見が得られるかを明らかにした。有機ラジカルにおける g 値の量子論的考察は Stone により Hückel の分子軌道法を用いて行なわれた (1963 年)。Stone 理論に基づき、ニトロキシドラジカルの等方性 g 値 (g テンソルの平均値) への溶媒効果に関する研究などが行なわれてきた。しかし、 g 値をテンソルとして決定し、高度な理論から検討した研究はない。本論文では、アドバンスド ESR である多周波 ESR 法により、オルト位を嵩高い *tert*-ブチル基で置換した安定な一連のフェノキシラジカル誘導体の粉末 ESR スペクトルを解釈することに成功し、 g -テンソルデータを得た。そして、それらの実験データと量子化学計算を組み合わせ、 g -テンソルへの置換基効果のメカニズムを詳細に解析・検討した。

本論文の特徴は、多周波 ESR を用いることにより、オルト位を嵩高い *tert*-ブチル基で置換した安定な一連のフェノキシラジカル誘導体の粉末 ESR スペクトルの系統的な解釈に世界で初めて成功したことである。W-band (90GHz 帯) ESR スペクトルから g -テンソルデータ及びいくつかのサンプルでは超微細結合定数テンソルデータを得ることができた。このことからフェノキシラジカル誘導体の g -テンソルは系統的に 3 軸異方性を示すことを実験的に実証した。

量子化学計算においては、 g 値への置換基効果を世界で初めてテンソルレベルで展開した。不対電子の Δg はいくつかの補正項からなるが、ここでは相対論的質量補正、反磁性補正およびスピン-軌道相互作用項に分けて詳細に解析している。Gaussian プログラムによる DFT 計算によると、 g 値の異方性は分子軌道の軌道角運動量演算子 (x , y , z 成分) に最も大きく依存することを見出し、 Δg にはスピン-軌道相互作用が支配的な要因であることを明らかにした。また、定量的にも本研究で考慮した DFT 計算が g 値の実験値をよく再現することが結論された。

上の結果からスピン-軌道相互作用による寄与に注目して、フェノキシラジカル誘導体の分子軌道の可視化を行い、ラジカル構造を原子価結合法から考察すると、芳香族カルボニル分子の電子状態と類似していることを理論的に結論し、 g 値と電子励起状態の関係を解明した。

g 値と電子構造 (スピン密度分布)・分子構造の関係についても考察している。以上を総合して、ESR パラメータの異方性の研究に多周波 ESR が必要であり、理論的解析には DFT 計算が有用であることを結論している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ほとんど研究が行われていないフェノキシラジカル誘導体の g 値を、アドバンスド ESR である多周波 ESR の測定から詳細に決定し、量子化学計算を適用することにより、その詳細を調べたものである。 g 値は共鳴条件式の比例定数であり、温度変化や圧力変化など電子が置かれている分子環境・分子軌道に関する知見を得ることができる、最も基礎的なパラメータの 1 つである。しかし、 g 値の取り扱いは理論的に複雑であり、特に有機ラジカルでは軌道角運動量が凍結されているので自由電子の g 値からのずれは小さく、これまで詳細に議論されてこなかった。本研究ではオルト位を嵩高い *tert*-ブチル基で置換した安定な一連のフェノキシラジカル誘導体の粉末 ESR スペクトルを測定した。高い分解能を持つ W-band(90GHz 帯) ESR スペクトルから g -テンソルデータ及びいくつかのサンプルでは超微細結合定数テンソルデータを系統的に求め、テンソルとしての g 値を初めて求めることに成功した。そして、それらの実験データと量子化学計算を組み合わせ、 g -テンソルへの置換基効果のメカニズムを詳細に解析・検討した。不対電子の Δg はいくつかの補正項からなるが、ここでは相対論的質量補正、反磁性補正およびスピン-軌道相互作用項に分けて詳細に解析している。Gaussian プログラムによる DFT 計算によると、 g 値の異方性は分子軌道の軌道角運動量演算子 (x , y , z 成分) に最も大きく依存することを見出し、 Δg にはスピン-軌道相互作用が支配的な要因であることを明らかにし、定量的に本論文で考慮した DFT 計算が g 値の実験値をよく再現することが結論されている。

この結果をもとにスピン-軌道相互作用による寄与に注目して、フェノキシラジカル誘導体の分子軌道の可視化を行い、ラジカル構造を原子価結合法から考察すると、芳香族カルボニル分子の電子状態と類似していることを理論的に結論し、 g 値と電子励起状態の関係を解明した。また、 g 値と電子構造 (スピン密度分布)・分子構造の関係についても考察している。以上を総合して、ESR パラメータの異方性の研究に多周波 ESR が必要であり、理論的解析には DFT 計算が有用であることを示した。

本研究では、 g 値をテンソルとして初めて決定するなど高度な実験を行っており、またその対象は、ほとんど研究結果のないフェノキシラジカル誘導体という新奇なものである。また本申請者が DFT 計算を使って g 値の異方性や置換基効果のメカニズムなどを巧みに証明したことも大きな成果であると考えられる。学位論文は 11 章からなる英文で書かれ、よくまとめられている。発表論文も 4 本あり (1 本は投稿中)、本研究は、博士 (理学) の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業績を中心として、これに関連した研究分野についても試問した結果、合格と判定した。