氏名・（本籍）	孟　庆　祥（もう　けい　しょう）
学位の種類	博　士（理　学）
学位記番号	理博第1325号
学位授与年月日	平成5年3月25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	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学位論文題目	CIDNP検出ESR法の開発および光反応中間体のスピンダイナミクスの研究
論文審査委員	（主査） 教授 安積　徹　　教授 岩泉正基 教授 池上雄作 教授 三上直彦

論　文　目　次

第一章：序論
第二章：理論（CIDNPとCIDEP）
第三章：CIDNP検出ESR方法
第四章：実験方法
第五章：結果と考察
第六章：総括
第七章：今後の展望
第八章：引用文献
謝辞

論 文 内 容 要 旨

本論文はベンゾキノン類化合物の光水素引き抜き反応に於ける反応中間体のスピンダイナミクスに関する研究成果をまとめたものである。

第一章では現在当分野の研究現状，問題点及び本研究の目的について論述する。短寿命反応中間体（<100ns）の検出は従来の方法（CIDEP，ODESR等）では制限が多い。本研究では新しい検出法－CIDNP検出ESR法の開発を目的とした。更にスペクトルの線幅，交差緩和機構の置換基効果，反応中間体の構造について考察する。

第二章では核スピン分極（CIDNP）と電子スピン分極（CIDEP）理論について述べる。70年代初期から始めた両理論は現在反応機構の解明や中間体の研究に用いられている。分極とは信号強度の異常現象を指すものでありその生成機構としてラジカル対における一重項と三重項の項間交差（ISC）によるラジカル対機構（Radical Pair Mechanism；RPM）と前駆体分子の励起状態におけるISCの異方性により三重項状態に生じた電子スピン異常分布はフリーラジカルに移り更に核スピンと電子スピン反転を伴う交差緩和過程を通じ生成物に移る三重項機構（Triplet Mechanism；TM）とが知られている。RPMは核スピンに依存する項間交差と電子スピン状態選択的な反応により生成物の核スピン分布に差が生じCIDNPをもたらす。TMにおいてはフリーラジカルに於ける交差緩和過程が重要な因子である。

第三章ではCIDNP検出ESRについて述べる。この方法は反応中間体（ラジカル対或いはフリーラジカル）にマイクロ波をかける事により電子スピン遷移を起こし，反応生成物のNMR信号強度を変化させる事による。信号強度の変化量の外部磁場に対する依存関係から中間体ESRスペクトルが得られ，この方法は80年代初期にMolinらにより提案された。マイクロ波の効果は二つのメカニズムにより現れ，それぞれラジカル対に由来するSNP（Stimulated Nuclear Polarization）とフリーラジカルに由来するDNP（Dynamic Nuclear Polarization）と呼ばれる。即ちSNPはラジカル対を検出し，DNPはフリーラジカルを検出するESR法である。更にDNPスペクトルは直接的に交差緩和過程を検出する事ができる。

第四章では本研究で開発したCIDNP検出ESRの実験装置を紹介する。NMR測定とマイクロ波遷移の両方を取り扱うため流動測定装置（Flow System）を開発した。マイクロ波遷移はX-Band JEOL RE-1X ESRで行い，NMR測定はJEOL FX100（100MHz）装置を用いる。光照射源は500W高圧水銀ランプである。実験は窒素により脱酸素したサンプルを循環させながら石英反応セルの所で光照射とマイクロ波励起を行い，生じた核スピン分極が緩和する前にNMR検出器まで移動し信号強度を測定する。時間分解実験はpin diode swichによりマイクロ波をパルス化し，Excimer laser（λ＝308nm）発振後の時間を調整しながらパルス励起マイクロ波をかけ信号強度の時間変化をモニターする。実験は全て室温で行う。

第五章は本論文の主体でありベンゾキノン及び置換体に於ける反応中間体のCIDNP検出ESRスペクトルの測定及びスペクトルの解析から得られた情報について考察する。

第一にCIDNP検出ESRスペクトルの線幅について考察を行った。CIDNP検出ESRスペクトルはブロードなスペクトルが殆どであったにも拘らず其の原因は今まで明らかにされていなかった。マイクロ波パワーの依存性を調べた所DNPスペクトルの線幅は使用したマイクロ波パワーによると分かった。一方，ラジカル対のSNPの線幅についてはスピン－格子緩和時間，交換積分J，RPの寿命等が考えられるが，緩和時間による線幅は僅か0.006mTであり，又均一溶媒中のJは無視できると思われるのでSNPの線幅はRPの寿命によると解釈できた。更にSNPの線幅からbenzosemiquinone radicalを含むRPの寿命を約20～30nsと求め，この結果はCIDNP検出ESRスペクトルの線幅について初の報告であった。

第二にSNPとDNPとの外部条件に対しする依存性について述べる。水素供与体の供給により中間体RPの濃度が増大しSNPの強度が強くなる。又，DNPは共鳴マイクロ波パワーに対して飽和現象が見られるに対し，SNPは0.12mTのマイクロ波パワーまで成長しつつある等の結果が観測された。

第三にベンゼン環のHとメチル置換体のCH_3のHにおけるDNP信号を測定し，各Hにおける交差緩和過程を決定した。ベンゼン環のHにおいてはDNPはemission（benzoquinoneではCIDNP信号(E)強度増大）であり，交差緩和過程は主に△m＝2（$\alpha_e\alpha_N \Leftrightarrow \beta_e\beta_N$）の双極子－双極子緩和であると結論された。一方，メチル置換体（Toluquinone, 2, 6-dimethyl-p-benzoquinone, Xyloquinone）のメチル基HではDNPがabsorptionであるため交差緩和過程は△m＝0（$\alpha_e\beta_N \Leftrightarrow \beta_e\alpha_N$）のスカラー緩和であった。この違いについてはメチル基のHFC（HyperFine Coupling）の異方性が小さい（△m＝0）事より解釈される。更にduroquinoneではメチル基4個を持つため反応の立体障害が生じDNPをもたらす水素交換反応が抑えられ，結局SNP（A／E）だけが検出された。本研究でこの様な置換基効果を観測しただけではなく更に次の様な実験事実の解釈に成功した。交差緩和過程が存在するキノン類ではCIDNP符号の濃度依存性（濃度に依る符号の反転）が観測され，低濃度の場合生じたCIDNPの符号は前述のRPMで説明できるが，高濃度ではラジカル対機構は適用できない。そこで本研究ではCIDEPから得られたフリーラジカルの初期分布（TMによるemissionのため，α_e成分が多い）とDNPより得られた交差緩和過程を使い，α_eスピン分極の移転課程としてを高濃度でのCIDNP実験結果を解釈できた。即ち高濃度のCIDNPはTMによると説明でき，低濃度ではRPMが主であると結論された。この事は低濃度においてはTMによるCIDNPを生成する水素交換反応が遅いためであると理解される。

第四に2，6-dichloro-p-benzoquinone（DCBQと略す）の反応機構を解明した。DCBQの反応中間体ラジカルは二種類考えられる。一つはクロロ近側の酸素がHを引き抜き，不対電子はクロロに遠い酸素にあるラジカルであり，これを便宜上ラジカル①と呼ぶ（此のラジカルを含むラジカル対をラジカル対①と名付ける）。もう一種類のラジカル（クロロ側の酸素に不対電子が存在）をラジカル②と呼ぶ（同様に関連ラジカル対をラジカル対②）。今まで水素引き抜き反応機構が明らかにされておらず中間体の構造も不明であった。定常状態のESRを測定した所HFCC

の小さいラジカル②だけが検出され，また，フリーラジカルを観測するCIDEPを測定すると同様にラジカル②の存在が確認された。しかし，ラジカル対も検出できるCIDNP検出ESRスペクトルを測定した所，幅広い範囲に渡るHFCC線が観測され，HFCCの大きいラジカル①の存在も検出された。この様な結果に対してRPの時間発展を記述するStochastic Liouville方程式を用い，二種類のRPによるSNPの相対強度を計算し，DNPの計算と合わせてSimulationを行った。その結果，実験で観測されたE*／Aのスペクトルはラジカル対①のSNPとラジカル②のDNPによる事が分かった。この結果から水素引き抜き反応においては最初にHFCCの大きいRPが生じ，その後RPが拡散しフリーラジカルになった場合Hが移動されHFCCの小さいラジカル②に変形したと結論できる。また，RPの存在形式についてはCIDNPの符号からも確認された。高磁場でCIDNPを測定した所absorptionが観測され，Kaptein則を用いると中間体ラジカルのHFCCの符号は負であると結論される。観測核のHFCCが負であるのはラジカル対①のみである。二種類のRPの再結合または拡散の速度が著しく違わなければこの結論は中間体の変形過程の存在を語っている。この様な中間体の変形過程は極速く一般的に検出は困難であるが，CIDNP検出ESR法によりRPとフリーラジカルが区別する事により初めて明らかとなった。今後更に水素引き抜き反応が行う酸素の位置の選択性について議論する必要がある。

最後には時間分解CIDNP検出ESRスペクトル（信号強度の時間変化）からRPとフリーラジカルの寿命について考察を行った。その結果，フリーラジカルの寿命を400nsであると見積もった。

以上をまとめると次の様になる。短寿命反応中間体の新しい検出法としてCIDNP検出ESR法を開発した。更にスペクトル線幅の原因についてDNPとSNPの線幅のマイクロ波強度依存性から明らかにした。又，従来測定困難な交差緩和過程をDNPより直接的に検出し，ベンゾキノン及びメチル置換体におけるCIDNPの濃度依存性を三重項機構（TM）により説明した。ジクロロ置換ベンゾキノンにおいては反応中間体RPとフリーラジカルをCIDNP検出ESRスペクトルから区別し更にSLE Simulationから中間体ラジカルの変形過程を明らかにした。最後にパルスマイクロ波の使用により時間分解スペクトルの測定を試みRPの寿命とフリーラジカルの寿命について考察を行った。

論文審査の結果の要旨

孟庆祥提出の論文は，光化学反応中間体としてのラジカル対および遊離ラジカルのESRスペクトルをそれぞれ独立に測定する新しい実験方法として「CIDNP検出ESR法」を開発し，この方法を用いて光化学反応の機構の研究を行ったものである。溶液中での光化学反応の大部分はラジカルを経て起るが，反応経路は，約10^{-9}秒の存在時間内の微少なスピン相互作用と分子運動のバランスで決定されている。化学反応の理解には，したがって，中間体ラジカル対のスペクトルを測定し，解析することが望まれるが未だかつてラジカル対のスペクトルの測定に成功した例はない。孟庆祥は，反応中間体におけるマイクロ波遷移が生成物の核分極に影響を与えるという原理に基づいて中間体ラジカル対および遊離ラジカルのESRスペクトルを測定することが可能であることを見出し，そのための装置を完成させた。

孟庆祥は，自ら開発した上記の装置を用い，主として，ベンゾキノン類の水素引き抜き反応の機構を研究した。多くの有用な知見が得られたが，特筆すべきことは以下の通りである。

まず，SNPおよびDNPのバンド幅の原因を追求した。その結果，DNPの線幅はマイクロ波の強度により決まり，一方SNPの線幅はラジカル対の寿命によって決定されることが明らかとなった。この方法により，ベンゾキノンの水素引き抜き反応における中間体ラジカル対の寿命が約20ナノ秒であることが求まったが，この結果はラジカル対の寿命が実験的に測定されたはじめての例である。

その他，CIDNP生成に電子スピン－核スピン間の交差緩和が重要であるということをはじめて見出した。更に，ジクロロベンゾキノンの水素引き抜き反応の中間体をすべて捕え，新しい反応の機構を提出した。

これまでほとんど研究されたことのないラジカル対について，独自の方法論を考案して新しい装置を作り，化学反応の機構を解析する方法論を確立したことは高く評価され，本人が自立して研究活動を行う研究能力と学識を有することを示している。よって，孟庆祥提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。