

氏名・(本籍)	しも 下	いし 石	ひら 平	み 己
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1140	号	
学位授与年月日	平成元年	11月	29日	
学位授与の要件	学位規則第5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) 化学専攻			
学位論文題目	時間分解 ESR 法によるオルソキノン類の光化学反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	池	上
	雄	作		
	教	授	安	積
	教	授	岩	泉
	助	教	手	老
			省	三

## 論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 時間分解 ESR 法の理論
- 第3章 オルソキノン類の最低励起三重項状態
- 第4章 1,2-naphthoquinone (1,2-NQ) および 9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ) の水素引き抜き反応
- 第5章 オルソキノン類の光誘起電子移動反応
- 第6章 総括

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

オルソキノン類は二つのカルボニル基が隣接するという特異な化学構造をもつために、化学反応性と構造化学の両面で興味を寄せられている。しかしながら、オルソキノン類は熱および光に非常に敏感で取り扱いにくいいため、パラキノン類に比べて、光化学反応および励起三重項 ( $T_1$ ) 状態に関する研究が少ない。とくに、 $T_1$  状態の電子構造について有用な情報を与える ODMR や ESR スペクトルの観測は報告されていない。また、1,2-benzoquinone (1,2-BQ) と 1,2-naphthoquinone (1,2-NQ) はりん光が観測されないので、 $T_1$  状態についての情報はまったく得られておらず、その機構についての研究が期待されている。本研究では四つのオルソキノンを対象に、 $T_1$  状態および光化学反応中間体ラジカルの時間分解 ESR 法による観測をもとに、 $T_1$  状態の電子構造および光化学反応機構を明らかにすること、さらにその結果から、1,2-NQ 無りん光性について考察することを目的とした。

キノン類の光化学反応には、代表的なものとして、水素引き抜き反応、電子移動反応、二量化反応、および不飽和化合物への付加反応がある。これらの反応機構の物理化学的研究は flash photolysis による過渡吸収法をはじめ、りん光測定、ODMR 法、時間分解ラマン法、ESR 法、時間分解 ESR 法、CIDNP 測定等の手法によって行われている。その結果、パラキノン類の光化学反応中間体や光反応に重要な役割を果たす  $T_1$  状態の観測を通じて反応機構の解明が進められた。水素引き抜き反応速度が大きいこと、短いりん光寿命、および時間分解 ESR スペクトルの特徴から、 $T_1$  状態は  $n\pi^*$  性を持つことが明らかにされた。

光化学反応によって生成する常磁性化学種 (中間体ラジカル) は、ESR 法によって効果的に観測することができる。ただし、通常の ESR 法では短寿命の常磁性種や定常濃度の低い常磁性種は観測が困難である。それに対して、時間分解 ESR 法は電子スピン分極状態の観測を行うので、①短寿命の常磁性化学種が観測できる、特に ODMR 法で観測できなかった無りん光性  $T_1$  状態が観測可能である、②  $T_1$  状態の観測から、項間交差緩和過程に対する情報が得られる等の利点がある。時間分解 ESR 法の発達はパラキノン類の光化学反応機構の解明と密接な関係があった。これらの利点はオルソキノン類の光化学反応を解明する上でも非常に有効である。

## 第2章 時間分解 ESR 法の理論

$T_1$  状態の時間分解 ESR スペクトルからは  $S_1$  から  $T_1$  への ISC 過程の異方性が明らかとなる。まず、 $T_1$  状態の時間分解 ESR スペクトルの電子スピン分極パターンと ISC 過程の異方性との関係を記述した。ついで CIDEP の理論で重要な三重項機構 (TM) とラジカル対機構 (RPM) について述べた。CIDEP スペクトルからは反応に関与する励起状態を明らかにすることができる。

### 第3章 オルソキノン類の最低励起三重項状態

本章では1,2-NQ, 9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ) およびacenaphthenequinone (AcQ) の  $T_1$  状態の電子構造についての知見を得るために紫外・可視吸収および発光スペクトルの測定を行い、これらのキノンの  $T_1$  状態の時間分解 ESR スペクトルの観測に初めて成功したので、その溶媒効果をもとに電子構造を検討した。紫外・可視吸収およびりん光スペクトルの結果から、これらのオルソキノンは  $S_1$ ,  $S_2$  がそれぞれ  $^1n\pi^*$  および  $^1\pi\pi^*$  であり、9,10-PQ および AcQ の  $T_1$  が  $^3n\pi^*$  であることが報告されている。1,2-NQ についてはりん光の報告例がないので、77 K の種々の剛体溶媒中での実験から無りん光性を確認した。定常状態 ESR 測定ではいずれのオルソキノンも  $T_1$  状態は観測されなかった。一方、時間分解 ESR スペクトル測定ではいずれのオルソキノンも  $T_1$  状態が観測された。1,2-NQ について  $T_1$  状態の情報が得られたのは本研究が初めてである。

1) 1,2-NQ および9,10-PQ の  $T_1$  状態：この二つのオルソキノンについては、1,2-NQ が無りん光性であるのに対して、9,10-PQ はりん光を発生することから、それらの  $T_1$  状態は電子構造が大きく異なると予想されたが、時間分解 ESR スペクトルでは共に著しい溶媒効果が観測され、その溶媒効果の傾向はよく類似している結果が得られた。

EtOH および PrOH 剛体溶媒中では比較的小さな  $|D|$  値 (1,2-NQ では  $0.114 \text{ cm}^{-1}$ , 9,10-PQ では  $0.0935 \text{ cm}^{-1}$ ) であり、 $T_1$  状態 ESR 成分が鋭い線形 (半値幅約5 mT) を示したことから、 $T_1$  状態はアルコール溶媒中では  $\pi\pi^*$  の性格をもつことを明らかにした。対称性の高い9,10-PQ について  $S_1$  ( $^1B_1$ ) から  $T_1$  ( $^3B_2$ ) への ISC 過程をみると、スピン軌道相互作用によって、 $T_1$  状態の  $T_z$  副準位が最も高い優先性をもつことが理論的に予想される。時間分解 ESR スペクトルはアルコール剛体溶媒中では E EEA/EAA の分極パターンを示した。このことにより最上位の副準位が最もスピン占有数が多いことが示され、これを  $T_z$  副準位と帰属した。また、 $^3\pi\pi^*$  状態では最低副準位が面外成分であることが経験的にわかっているので、副準位は上から  $T_z, T_x, T_x$  と帰属できる。シミュレーションの結果、1,2-NQ と9,10-PQ の  $^3\pi\pi^*$  状態は通常芳香族炭化水素に見られる  $^3\pi\pi^*$  状態とは異なり、 $|E|$  値が比較的大きく、中間副準位が副準位エネルギーの中間付近に位置するという特徴がみられた。

一方、エーテル系溶媒中では非常に大きな  $|D|$  値と幅広い線形 (半値幅20 mT 以上) を示したことから、 $T_1$  状態では  $n\pi^*$  と  $\pi\pi^*$  が混合し、 $n\pi^*$  の影響が強いことが示唆された。芳香族カルボニル化合物の  $^3n\pi^*$  状態の類推から、ISC はカルボニル酸素上での一中心スピン軌道相互作用が重要な機構となることが明らかであり、 $T_z$  副準位に優先的なスピンの占有が期待される。シミュレーションの結果と合わせて、MTHF 中の  $T_1$  状態は芳香族カルボニルの場合かなり類似しており、中間副準位は面外最低副準位に接近していることが示唆された。また、炭化水素系溶媒中では、10 K においても  $T_1$  状態は観測されなかったので  $n\pi^*$  性が予想される。

以上から、1,2-NQ および9,10-PQ は  $^3\pi\pi^*$  と  $^3n\pi^*$  が近接して位置することが明らかとなっ

た。1,2-NQ の無りん光性については、1,2-NQ の骨格構造の歪みやすさが原因と考えられ、プロキシミティ効果は、9,10-PQ でりん光が観測されることを考慮すると重要な機構ではないと結論した。

2) AcQ の  $T_1$  状態：AcQ の時間分解 ESR スペクトルに A AAA/EEE の分極パターンが観測され、最も低い副準位に大きなスピンの占有があること、また、 $|D|$  値が非常に小さな値 ( $0.0651\text{cm}^{-1}$ ) であること、およびスペクトルの線形に及ぼす溶媒効果が小さいことを示し、AcQ の  $T_1$  状態のスピンの分極過程が1,2-NQ や9,10-PQ のものとまったく異なることが明らかとなった。AcQ の  $T_1$  状態の分極過程について  $T_2$  状態の介在を考慮に入れて考察した。オルソキノノンでは ISC は高いほうの副準位に優先的に進むことが1,2-NQ や9,10-PQ の例から考えられる。よって、 $S_1$  から  $T_2$  への ISC では高い副準位に電子スピンの分極し、つづいて  $T_2$  から  $T_1$  への IC の際、スピンの分極が反転し低い方の副準位でスピンの占有数が大きくなったものと考えられる。 $T_1$  状態測定の磁場領域でスピンの分極の傾向が保存されると仮定すると、上述の分極パターンをよく説明することができる。また、 $T_1$  状態が  $\pi\pi^*$  であるとすれば、小さな  $|D|$  値が説明される。

#### 第4章 1,2-naphthoquinone (1,2-NQ) および9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ) の水素引き抜き反応

1,2-NQ および9,10-PQ の水素引き抜き反応により生成する中性セミキノノンラジカルは、流通法を用いることにより定常状態 ESR でも観測されることが本研究で明らかになった。本章では、その水素引き抜き反応の機構を解明するために CIDEP 法による観測を行った結果を述べた。

CIDEP スペクトルは両セミキノノンとも著しい溶媒効果を受けた。すなわち、分極パターンはアルコール溶媒中では TM が E、アルキルベンゼン中では TM が A を示した。このことは第3章において明らかにされた  $T_1$  状態の性格と密接な関係がある。アルコール溶媒中では  $T_1$  状態は  $\pi\pi^*$  の性格をもち、最高副準位でスピンの占有数が最も大きい。これは TM が E を示すこととよく対応している。一方、無極性溶媒中では  $T_1$  状態は  $n\pi^*$  性が強く、観測されなかった。TM が A を示したことは水素引き抜き反応を引き起こす  $T_1$  状態では下方の副準位にスピンの占有数が大きいことを意味する。アルキルベンゼン中では ISC が  $T_{22}$  副準位に優先して起こり、ついで IC により  $T_1$  状態の最も低い副準位にスピンの分布が大きくなったものと考えられる。以上のように、1,2-NQ および9,10-PQ では溶媒の極性によって TM からの分極の位相が変化するという著しい特徴が観測され、 ${}^3n\pi^*$  と  ${}^3\pi\pi^*$  とが近接していることが明らかになった。一方、1,2-NQ の異性体である1,4-NQ の場合、 $T_1$  状態 ( $n\pi^*$ ) は  $T_2$  状態とのエネルギー差が大きいため、CIDEP スペクトルは溶媒極性の違いに関係なく E 信号を示した。

PRM による分極は1,2-NQ、9,10-PQ の場合とも E/A パターンを示し、前駆体が三重項ラジカル対であることが明らかとなった。

## 第5章 オルソキノン類の光誘起電子移動反応

電子供与体としてトリエチルアミンを用いて、アセトニトリル中における1,2-BQ, 1,2-NQ, 9,10-PQ および AcQ の光誘起電子移動反応について CIDEP スペクトル観測を行った。その結果, 1,2-BQ $\cdot^-$ はほぼ純粋な RPM による E/A, 他の三つのアニオンラジカルは純粋な TM により, それぞれ E, E, A のスピン分極パターンを示した。1,2-BQ $\cdot^-$ で RPM の分極だけが現れたのは, おそらく T<sub>1</sub> 状態のスピン緩和が速く進むためである。また, 他の三つのキノンのアニオンラジカルに分極パターンは第3章において得られた T<sub>1</sub> 状態 ESR スペクトルの分極パターンと完全に対応した。

## 第6章 総括

本研究の成果を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

時間分解 ESR 法は、励起三重項状態( $T_1$ )の副準位間の異常スピン分極を検出して項間交差に関する情報が得られ、また光誘起反応で過渡的に生成するフリーラジカルの電子スピン分極を検出して反応過程が解明できるという理由から、有用な実験法として近年応用されている。そしてその初期にパラキノン類の反応が研究されたが、オルソキノン類はその物質群が光や熱に対して不安定であるために、ほとんどが研究されていなかった。本論文は、四つのオルソキノン、すなわち3,5-di-*t*-butyl-*o*-benzoquinone (*o*-BQ), 1,2-naphthoquinone (1,2-NQ), acenaphthenequinone (AcQ), および9,10-phenanthrenequinone (9,10-PQ)を対象に、 $T_1$ 状態および光化学反応中間体ラジカルの時間分解 ESR スペクトルを測定し、吸収や発光スペクトルの観測結果と合わせて、 $T_1$ 状態の電子構造と光化学反応に関して次の結果を得、はじめて系統的な考察を行っている。

1,2-NQと9,10-PQは $T_1$ 状態が比較的似た性質をみせ、その ESR スペクトルは著しい溶媒効果を受ける。これは ${}^3\pi\pi^*$ と ${}^3n\pi^*$ の準位が近接しているためで、極性溶媒中では ${}^3\pi\pi^*$ であり、無極性溶媒中では ${}^3n\pi^*$ 混合の影響を大きく受けている。スピン分極は最高副準位の $T_z$ で大きい。また、1,2-NQの無りん光性はその骨格構造が歪みやすいためであろうと推論した。AcQの $T_1$ 状態は $\pi\pi^*$ であり、スピンは最低副準位の $T_x$ に大きく分極し、前二者とは対照的である。

1,2-NQ, 9,10-PQ, AcQのエタノール、2-プロパノール、*m*-キシレンなどの溶媒中における光誘起水素引き抜き反応によって生成するセミキノンラジカルと溶媒ラジカル CIDEP スペクトルを多数測定し、スピン分極に寄与する励起三重項機構(TM)とラジカル対機構(RPM)の割合を決定し、反応前駆体と生成機構を解明した。

アミン存在下の光誘起電子移動反応によって生成するラジカルアニオンの場合、*o*-BQではTMの寄与がなく、1,2-NQ, 9,10-PQ, AcQでは純粋なTMによる ESR スペクトルが得られた。さらに三重項増感剤存在下の電子移動反応で生成するアニオンの ESR を化学増感機構で解釈することを含めて、前述の $T_1$ 状態に関する知見をもとに合理的に考察された。

これまでほとんど知られていなかった光化学に関して、困難な実験条件を克服して得られた上記の成果はキノンの化学の今後の新しい展開を約束するものとして高く評価することができ、本人が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって下石平己提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。