

論文内容要旨

第1章 序論

パルスレーザー光と組み合わせて用いられる時間分解 EPR 法は、無りん光性の三重項状態や短寿命の反応中間体も観測できることから、短寿命常磁性種の磁氣的性質および動的挙動を研究するのに極めて有力な実験手段の一つである。本研究では、無りん光性のトロポノイド化合物、 α 位にかさ高い置換基をもつ芳香族カルボニル化合物、および分子内に二つのカルボニル基を有する脂肪族ジカルボニル化合物の系に時間分解 EPR 法を応用し、以下に述べる課題を解明することを目的とした。

トロポノ誘導体の基底状態や励起一重項状態の電子構造および光化学反応に関しては多くの研究がなされてきているが、最低励起三重項 (T_1) 状態については、無りん光性であるため現在のところ実験的な研究報告は全くない。トロポノ系化合物の T_1 状態の解明は、特異な環系化合物の励起状態の理解のために主要な課題の一つである。芳香族カルボニル化合物の励起三重項状態は ${}^3n\pi^*$ 状態と ${}^3\pi\pi^*$ 状態が接近しているため、電子構造および光化学反応性が置換基や溶媒などによって著しく依存することが知られている。しかしながら、カルボニル基とフェニル基の間のねじれ構造が電子構造ならびに反応で生成する中間体ラジカルにどのような影響を及ぼすかについての研究は少ない。そのため、芳香族ケトンの光化学を理解する上で、更に進んだ研究が期待されている。また、ジカルボニル化合物において、カルボニル基 n 軌道間の相互作用の電子構造に及ぼす効果が無視できないことが明らかにされているが、励起状態の電子構造と光反応性に関する体系的な研究はない。この点について、一般性を確立するための研究実験が望まれている。

一連のカルボニル化合物に関する EPR 法による研究成果として、第3章ではトロポノおよびその関連化合物の T_1 状態の直接観測を試み、電子構造を解明し、無りん光性について考察する。第4章では、 α 位にアルキル置換基をもつ芳香族カルボニル化合物を用いて、 T_1 状態に及ぼす立体的な効果ならびに反応初期過程で生成するラジカルの CIDEP 機構について検討したことを述べる。第5章では、ジカルボニル系化合物におけるカルボニル基間の相対的配置が T_1 状態に及ぼす効果および光反応性の違いについて議論する。

第2章 基礎理論

第2章では、本研究で主として用いた時間分解 EPR 法で得られるスペクトルから物理定数を求めるときに、必要な理論および解析の方法について詳述した。

第3章 無りん光性トロポノと関連トロポノイド化合物の最低励起三重項状態

これまで未知であった無りん光性トロポノの T_1 状態について、偏光励起法や単結晶試料を用いた時間分解 EPR 測定を行い、その微細構造および超微細構造を初めて観測し、分子構造およ

び電子状態に関する新知見を得た。

超微細構造スペクトルの解析から T_1 状態におけるスピン密度分布を見積った結果は、 T_1 状態の分子構造の対称性が C_{2v} 点群に属することを示している。微細構造スペクトルから ZFS 定数は $D=0.077\text{ cm}^{-1}$ 、 $E=0.011\text{ cm}^{-1}$ と見積もられ、その溶媒効果がほとんどないことから、 T_1 状態はほぼ純粋な ${}^3\pi_1\pi_s^*$ に属することが明らかとなった。また、偏光励起の効果および微細構造の角度依存性からゼロ磁場スピン副準位の量子化軸を帰属することができた。そして、 p -ジクロロベンゼンおよびデュレン単結晶に希釈した系について超微細構造における禁制遷移が観測され、その解析からトロポンの D 値が正の値で、 $T_y > T_x > 0 > T_z$ であると結論した。

EPR スペクトルの時間変化の解析により、励起一重項状態からの副準位選択的な占有速度比および基底一重項状態への異方的な全減衰速度定数を見積り、トロポンの T_1 状態は純粋な $\pi\pi^*$ であるけれども非常に速い無輻射失活速度 ($k_{nr} \sim 1.7 \times 10^5\text{ s}^{-1}$) をもつことが、時間分解 EPR 法から明らかにされた。

2, 3-ベンゾトロポンの T_1 状態の電子構造もトロポンのものと類似した ${}^3\pi\pi^*$ に属し、その失活過程も無りん光性で 10^5 s^{-1} の速い減衰速度と見積もられた。一方、4, 5-ベンゾトロポンはりん光性となり、 10^4 s^{-1} の遅い減衰速度を示した。これらのことから、トロポンの速い無輻射失活には、4位および5位の二重結合部に関する振動ポテンシャルが重要であると結論した。

PPP-SCF-MO を用いてスピン双極子間相互作用による ZFS 定数を計算したところ、 C^4-C^5 結合距離が S_0 状態のそれよりも $0.1\sim 0.2\text{ \AA}$ だけ増加したところで実測値を再現した。また、MNDO 法による S_0 状態および T_1 状態における最適化構造はともに C_{2v} 対称であると計算されたが、 T_1 状態の C^4-C^5 結合距離は S_0 状態と比較して 0.1 \AA の増加を示した。さらに、 S_0 状態および T_1 状態の C^4-C^5 結合軸回りのねじれに関するポテンシャルを計算したところ、 S_0 状態と T_1 状態の遷移エネルギー (1.00 eV) が比較的小さく、 T_1 状態のポテンシャルが平坦であることが分かった。以上のことから、トロポンの無輻射遷移には T_1 状態と S_0 状態間の大きな Franck-Condon 因子が働いていると結論した。

第4章 芳香族カルボニル化合物の最低励起三重項状態および光反応初期過程

α 位に一連のかさ高いアルキル置換基をもつ芳香族カルボニル化合物を対象に、 T_1 状態の電子構造に及ぼすカルボニル基とフェニル基の間の立体的な効果を時間分解 EPR とりん光測定から研究した。

平面構造のアセトフェノンの T_1 状態は、無極性溶媒中において ${}^3n\pi^*$ 性が強く $|D|$ 値が大きいため、明瞭な時間分解 EPR スペクトルとして検出することができなかった。しかし、水を含む溶媒中では、ほぼ純粋な ${}^3\pi\pi^*$ 状態の EPR スペクトルが得られた。このような著しい溶媒効果は、りん光スペクトルにおいても観測された。また、プロピオフェノンおよび *iso*-プロピルフェニルケトンの T_1 状態の時間分解 EPR スペクトルおよびりん光スペクトルも、アセトフェノンと同様な溶媒依存性を示した。以上の結果から、この二つの化合物の T_1 状態もアセトフェノ

ンと類似の電子構造であると結論された。

かさ高い置換基をもつため立体障害によりカルボニル基とフェニル基が約30°ねじれている *tert*-ブチルフェニルケトンの T_1 状態の場合は、りん光スペクトルの解析から、無水溶媒中では ${}^3n\pi^*$ 状態であるけれども、水を含んだ溶媒中では ${}^3\pi\pi^*$ 状態に変化することが分かった。この電子構造変化は、上述した三つの化合物とほぼ同様であるが、 ${}^3n\pi^*$ 状態のスピ副準位の構造が著しく異なっていることを時間分解 EPR スペクトル測定により初めて明らかにした。すなわち、非常に小さな $|D|$ 値 (-0.084 cm^{-1}) で、スピ副準位の順序は $T_z > 0 > T_x > T_y$ となっている。さらに、りん光励起スペクトルから得られた T_1 状態と T_2 状態とのエネルギー差は比較的大きい。よって、スピ副準位の特異な構造は、ゼロ磁場分裂における ${}^3\pi\pi^*$ とのスピ軌道相互作用による寄与が小さいことに起因するものと考察した。また、無配向試料中については、 $|D|$ 値が指数型に分布している時間分解 EPR スペクトルが観測された。この $|D|$ 値の分布は、カルボニル基のねじれ角分布が原因であると結論し、芳香族カルボニル化合物の T_1 状態の磁氣的性質に対するカルボニル基のねじれ効果の重要性を示した。

一連の芳香族カルボニル化合物の T_1 状態から起こる光化学反応に関する常磁性中間体の CIDEP を流動パラフィン溶媒中において観測した。対象とした化合物はすべて水素引き抜き反応を起こし、生成したケチルラジカルおよびパラフィンラジカルが確認された。観測したケチルラジカル CIDEP スペクトルのシミュレーションを行い、水素引き抜き反応速度の遅い系ほど、TM スピン分極が大きいことが分かった。この結果は、ラジカルの超微細結合定数と相関があり、ラジカルの磁氣的環境の違いによっても TM と RPM の寄与の割合が異なることを考察した。*iso*-プロピルフェニルケトンおよび *tert*-ブチルフェニルケトンの系で、アルキルラジカルとベンゾイルラジカルを観測し、水素引き抜き反応と競争している α 開裂反応の存在を確認することができた。

第5章 脂肪族ジカルボニル化合物の最低励起三重項状態および光反応初期過程

剛体ガラス溶媒中のモノカルボニルおよびジカルボニル化合物の三重項状態の時間分解 EPR スペクトルや発光スペクトルを観測し、 T_1 状態に関する磁氣的および動力学的定数を見積もった。

カルボニル基が2個以下の σ 結合で結合している脂肪族ジカルボニル化合物の T_1 状態は、対応するモノカルボニル化合物の T_1 状態とは著しく異なるスピ副準位の構造をもつ。これは、ジカルボニル化合物の T_1 状態が、カルボニル炭素上の π 電子のみならず、酸素上の n 電子も非局在化した ${}^3n\pi^*$ 状態であることに由来する。一方、カルボニル基間に3個の σ 結合を挟んだときには、その T_1 状態の時間分解 EPR スペクトルは対応するモノカルボニル化合物の ${}^3n\pi^*$ 状態のスペクトルと等しくなり、電子状態に対するカルボニル基間の相互作用の効果がほとんど無視できるとの結論を得た。

トランス型のピアセチルと分子の剛直性が著しく高いシス型のカンファーキノン (CQ) の T_1

状態は、最低スピン副準位への項間交差速度が最も速い。しかし、二面角に関する自由度が多少許されるシス型構造をもつ1,2-シクロヘキサジオン(12CHD)と4-メチル-1,2-シクロペンタンジオン(12CPD)は、上位のスピン副準位に多くスピンの占有している。また、 $|D|$ 値の大きさがピアセチル(0.21 cm^{-1}) $>$ 12CHD \sim 12CPD(0.16 cm^{-1}) $>$ CQ(0.13 cm^{-1})の順に小さくなり、近接したカルボニル基間の相対的な角度に関する僅かな違いが、 T_1 状態の磁気的な特性に大きな影響を与えることが明らかにされた。

カルボニル基間の through bond 相互作用の無視できる環状ジカルボニル化合物のうちで、カルボニル基間の空間的な距離が比較的小さな化合物の時間分解 EPR スペクトルが、対応するモノカルボニル化合物のスペクトルと異なっていた。このことから、軌道エネルギーにとって比較的小さな寄与しか与えない through space 相互作用も、 T_1 状態の磁気的性質には重要な因子であると結論した。

脂肪族ジカルボニル化合物の2-プロパノール溶媒中における光反応性もまた、カルボニル基間の結合距離に著しく依存することが明らかとなった。すなわち、 α ジカルボニル化合物であるCQは明らかに電子移動を起こしていた。 β ジカルボニル化合物である1,3-シクロヘキサジオンは水素引き抜きおよび別の光反応を起こす。そして、モノカルボニル化合物と類似した T_1 状態をもつ γ ジカルボニル化合物の一つである1,4-シクロヘキサジオンにおいては、モノカルボニル化合物と同様に水素引き抜き反応を起こした。 T_1 状態の電子構造との関連性もあり、このような光反応性の違いについて興味深い結果が得られた。

γ ジカルボニル化合物およびCQの三重項状態が関与する光反応系で、 T_1 状態のスピン分極と生成したラジカルのTMスピン分極の位相の不一致が観測された。この現象は、剛体溶媒中で観測されている T_1 状態と溶液中で反応を起こす三重項状態の分子構造の違いを反映していると考えられる。

第6章 総括

本研究で得られた成果をまとめた。

論文審査の結果の要旨

カルボニル化合物の励起三重項状態に関しては、理論的取り扱いを含めて、主として分光学的立場から多くの研究がなされてきた。しかし、基本的なケトンを対象とした研究は進んでいるものの、カルボニル基の周辺構造の違った分子を対象とした研究は未開発のところが多い。本研究では、化学構造上特徴のあるケトンを対象とし、分子の動的挙動の解明がとくに重要であるという観点から、時間分解 EPR 法を主な手段として、大別して三つの課題を取り上げ、次のような顕著な成果を得ている。

(1) トロポノイドは特異な構造をもつ非ベンゼン系芳香族化合物群であるが、基本的な化合物がリン光を発しないために、励起三重項 (T_1) 状態に関する情報は皆無であった。著者はその母体であるトロポンの T_1 状態を EPR 法によってはじめて検出したことにはじまり、単結晶中に配向させた分子についても完璧な EPR 測定を行い、三重項副準位構造の解明、EPR 禁制遷移の検出と解析、速い無輻射失活速度の決定などを含めて、 T_1 状態をほぼ完全に解明した。さらに、2, 3-ベンゾ-および 4, 5-ベンゾ-トロポンの顕著な違いを明らかにし、その結果を考慮に入れて、トロポンの無輻射遷移には、 T_1 と S_0 の両状態間の大きな Frank-Condon 因子が働いているものと解釈した。

(2) α -位にかさ高い一連のアルキル置換基をもつ芳香族カルボニル化合物を対象に、 T_1 状態の電子構造に及ぼす置換基の立体効果を研究した。無極性溶媒中、極性溶媒中、また水を含む溶媒中などで詳細な実験を重ね、理論的考察も含めて、測定条件の違いによるスペクトルの違いの根本的な原因はカルボニル基のねじれ効果にあることをつきとめた。さらに、 T_1 状態から起こる光反応の常磁性中間体の CIDEP を観測し、水素引き抜き反応との開裂反応の存在を立証した。

(3) 二つのカルボニル基を数個の σ -結合で隔てている脂肪族ジカルボニル化合物の T_1 状態と光反応中間体ラジカルを多くの化合物を対象にして研究した。その結果、近接したカルボニル基間の相対的な角度に関するわずかな違いが、 T_1 状態の磁気的特性に大きな影響を与えること、また空間的に近い場合には through space 相互作用の影響も大きいことを明らかにした。2-プロパノール中での光反応中間体もカルボニル基間の結合距離に依存していることを具体的に示した。

これらの成果は、カルボニル化合物の励起状態に関する物理化学的、光化学的知見を一段と高めたものとして高く評価されるもので、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって生駒忠昭提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。