

氏名・(本籍)	やしろはるひこ 八代晴彦
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1780号
学位授与年月日	平成12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	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 法および過渡吸収検出磁気共鳴法によるミセル中ラジカル対のスピンドイナミクスに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 福村 裕史 教授 山内 清語, 大野 公一 助教授 村井 久雄

## 論文目次

- 第1章 序
- 第2章 理論
- 第3章 実験
- 第4章 ミセル中ラジカル対の非対称な時間分解ESRスペクトル
- 第5章 大きな超微細結合定数を持ったミセル中ラジカル対の時間分解ESRスペクトルに現れるレベル交差の寄与
- 第6章 過渡吸収検出磁気共鳴法によるミセル中ラジカル対のスピンドイナミクス
- 第7章 総括

## 論文内容要旨

本論文は、光化学反応中間体であるラジカル対のミセル中におけるスピンドイナミクスを時間分解ESR法および過渡吸収検出磁気共鳴法を用いて研究した結果をまとめたものである。

第1章では本研究の特徴と目的について述べる。溶液中の光化学反応で生じるラジカル対は時間分解ESR (TrESR) 法により、ラジカル対の拡散を抑える高粘性溶媒やビラジカル、ミセル中で観測され、ラジカル間の交換相互作用 $J$ により各ESR線がantiphase structure (APS: 逆位相を持った2本に分裂) になる事が知られている。しかし、ラジカル対のダイナミクスを反映するスペクトル形状について深い議論は無い。また、ラジカル対の寿命を延ばし拡散運動を制御できる点でミセルはラジカル対のダイナミクスを研究する場として有用である。そこで、本研究ではラジカル対の拡散運動をミセルサイズで制御し、スペクトル形状とラジカル対のダイナミクスの関係を明らかにする事を目的とした。

一方、TrESR法は過渡吸収や発光法と比べスペクトル分解能が良いが、スピン分極やスペクトル分布の複雑さから、しばしばラジカル対のダイナミクスを議論する事を困難にする。逆に、過渡吸収や発光法

など濃度についての高速なダイナミクスが得られる方法はラジカル対とフリーラジカルの分離が困難である。しかし、この両者を組み合わせた過渡吸収検出磁気共鳴 (ADMR) 法を用いればより広範な系でリアルタイムにラジカル対のダイナミクスを得る事が可能になる。そこで、本研究ではさらに、TrESRではラジカル対のダイナミクスを得る事が困難な系にADMR法を適用し、ラジカル対のダイナミクスを明らかにする事を目的とした。

第2章では電子スピン分極生成機構とADMR法の原理について述べる。電子スピン分極生成機構には主としてラジカル対機構と三重項機構がある。前者はラジカル対の一重項と三重項間の項間交差後、再衝突過程で交換相互作用を受け生成する。後者は励起分子の一重項から三重項への項間交差の異方性が電子スピン分極を生成し、三重項前駆体のラジカル対に分極が引き継がれる機構である。

ADMR法はマイクロ波によりラジカル対における反応活性、不活性スピン状態のポピュレーションを移動させ、ラジカル対のESR遷移を吸光度変化で検出する手法である。マイクロ波をパルス化する事により、パルスシフト法、シングルパルス法、ニューテーション法等の測定手段が可能となる。これらの手法からラジカル対の生成、スピン選択的反応速度、ラジカル対のスピン緩和の情報が得られる事を具体的に述べる。

また本章では実験結果の解析に用いるstochastic Liouville equation (SLE) についても述べる。ラジカル間に働く交換相互作用は拡散運動によって揺ぐ。従ってラジカル対の運動の解析には量子論的なスピン運動と確率論的な拡散運動を同時に解くSLEを用いる必要がある。TrESRスペクトルの解析に使用したスピン分極の生成を計算するために拡散運動を実際に解くモデルと、ADMRの解析に用いた拡散により交換相互作用が揺ぐ寄与をラジカル対の一重項と三重項間の位相緩和として取り入れたモデルについて述べる。

第3章ではTrESR、ADMR測定装置とミセルの特性および測定条件について述べる。TrESRは光励起時間をトリガーとし磁場変調を用いないCWESR法である。通常のTrESR測定では感度を優先し時間分解能を犠牲にするため、ラジカル対の信号をリアルタイムに測定できない。本章では高時間分解能かつ高感度のTrESR装置と正確な時間分解能の測定法について述べる。ADMRはラジカル対にマイクロ波を照射した結果生じるラジカル等の過渡吸光度の差を検出する手法である。従ってESR共振器中で反応を起こし過渡吸収測定を行う。また、実験で用いた条件、ミセルの特性についてまとめた。

第4章では $^{13}\text{C}$ でカルボニル位の炭素が置換された  $\alpha$ -methyldeoxybenzoin(MDB)のミセル中での光解離反応で生じるラジカル対のTrESRスペクトルとスピンドイナミクスの対応について述べる。この系はミセル中での再衝突頻度が高いためラジカル対の分裂幅がミセルから散逸したフリーラジカルの線幅より25倍も大きく、 $^{13}\text{C}$ の超微細結合定数が12.7mTと通常の炭素中心ラジカルよりも大きく分裂するため、ラジカル対とフリーラジカルを非常に良く分離できた。この結果、ラジカル対のAPSのミセルサイズ依存性を詳細に議論する事が出来た。この系では、ラジカル対とフリーラジカルの信号がすべての時間領域において同時に観測され、フリーラジカルの信号は、ミセル中で形成されたスピンコヒーレンスを保持しミセルから散逸した $^{13}\text{CO-benzoyl}$ ラジカルが示したものであった。ミセルサイズの減少に従いAPSの形状(強度と線幅)に非対称性が現れる事を実験的に観測した。従来用いられてきた準定常状態モデルはAPSを構成する遷移の強度と線幅が等しいためAPSは対称であり、実験結果を再現できない。この結果、ダイナミクスを考慮する必要がある事を明らかにした。SLEによるモデル計算は、スペクトルとその時間変化をよく再現し、この非対称性はラジカル対の拡散運動によりAPSのそれぞれの遷移でエネルギー揺らぎが異なるためである事が分かった。また、大きいミセル中でも、APSを構成する遷移の線幅はミセル中のフリーラジカルよりも非常にブロードであり、この線幅はJの揺らぎによる緩和である事が分かった。さらに、APSの分裂幅は交換相互作用Jのミセル中の平均値 $J_{\text{avc}}$ でなく、再衝突過程で引き起こされるJによる緩和に

よって決まる事を明らかにした。

第5章ではMDBよりもさらに大きな超微細結合定数 (38.5mT) を持ったラジカル対が生じる, 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide (TMDPO) のミセル中における光解離反応で生成するラジカル対のTrESRスペクトルについて述べる。この系は $^{31}\text{P}$ の核スピン1つの非常に解析しやすい3本線のスペクトルを示す。また, 非常に強い三重項機構による吸収型の分極がラジカル対に与える影響に興味を持たれる。実験で得られたTrESRスペクトルはdiphenylphosphonyl radical中の $^{31}\text{P}$ の大きな超微細相互作用による電子スピンと核スピンのflip-flop遷移を考慮する事で再現された。交換相互作用による緩和およびスピン選択的反応を伴ったflip-flop遷移により, フリーラジカルに観測されるラジカル対機構の分極形状と良く似た分極が引き起こされた。しかしこの時相手ラジカル(2,4,6-trimethylbenzoyl radical)のスペクトル形状はラジカル対特有の形状を示していた。これは, ラジカル対上にflip-flop遷移の効果が現れたものである事が分かった。従来の均一溶媒中のフリーラジカルに観測されるレベル交差のラジカル対機構に似ているが, フリーラジカルと異なりラジカル対ではそれぞれの超微細結合線がJで分裂するため, APSを構成するそれぞれの遷移に対してflip-flop遷移の効果が選択的に現れてくる事が明らかとなった。この効果が実験的に観測されたのは, 超微細結合定数が大きいだけでなく, ラジカル対の最近接距離における交換相互作用の値 $J_0$ がラジカル対の一重項と三重項間のレベル交差を生じる程大きい事, およびflip-flop遷移が100ns以内で定常状態になる事が理論計算により示された。

第6章ではADMR法によるミセル中のラジカル対のスピンダイナミクスについて述べる。本章ではスピン分極が複雑でTrESRスペクトル形状からダイナミクスの解釈が困難なTMDPOのミセル水溶液中での光解離反応で生じるラジカル対のスピンダイナミクスをADMR法で解析する。ADMRスペクトルはdiphenylphosphonyl radicalの低磁場側の信号強度が他の信号より弱く, 第5章の結果同様, レベル交差領域でのflip-flop遷移が反応収量にも変化を及ぼす事が示された。シングルパルス法やパルスシフト法を用いて, Tr-ESR法や過渡吸収法などからは直接得られないラジカル対の緩和時間やスピン選択的反応の速度定数が求められた。また, ニューテーションが観測され, 振動の減衰時間がラジカル対を構成するラジカルにより大きく異なった。この結果, 他の方法では得ることの出来ない, ラジカル対を構成する各々のラジカルの縦緩和時間がニューテーション法により区別可能であることが示された。また, 短いパルス照射(<10ns)によってはflip-flop遷移に由来するdiphenylphosphonyl radicalの低磁場側信号強度の減少が観測されなかった。ただし, マイクロ波照射時間を長くするにつれこの差が現れた。これはflip-flop遷移により特定のスピン状態のポピュレーションが単純に減少するだけでは説明できず, マイクロ波照射時のレベル交差領域での緩和を示唆した。

第7章では第4章から第6章の結果について総括する。ミセル中のラジカル対のTrESRスペクトルはダイナミクスを考慮する必要がある, 線幅および分裂幅はJによる緩和で決まる。超微細結合定数が大きくレベル交差領域が存在する程Jが大きければラジカル対のスペクトル上に電子スピンと核スピンのflip-flop遷移の寄与が現れる。ADMR法によりラジカル対の反応, 緩和時間, ケージ中におけるそれぞれのラジカルの緩和時間が求められる。

## 論文審査の結果の要旨

八代晴彦氏による論文は、ミセルというマイクロリアクター中における光化学反応中間体ラジカル対のダイナミクスを電子スピンに着目し解明することが目的である。

この論文は2つの異なった実験手法による研究を取り扱っている、すなわち時間分解ESR法と過渡吸収検出磁気共鳴法である。第1章「序」においてラジカル対のダイナミクスの一般的概念を解説している。第2章「理論」においてはラジカル対の理論的取扱いおよび計算法に関する詳細をのべている。第3章「実験」はミセル試料及び新しい実験手法・装置の詳細を紹介している。第4章は時間分解ESR法を用いた研究の詳細に関して以下の結果と考察がなされている。本研究においては、従来の研究では十分に議論されていなかったラジカル対のダイナミクスとスペクトル形状の関連性に重点がおかれた。この目的のために異なったサイズのみセルを使用し、ラジカル対とフリーラジカルのよく分離したスペクトルを観測することに成功した。ダイナミクスを考慮した理論計算からラジカル対のスペクトルの線幅と分裂幅はラジカル間の交換相互作用の揺らぎによる緩和 (STD)、その増加は再衝突頻度による事、さらに、スペクトルの非対称性は逆位相をもった状態遷移が異なった揺らぎをするためである事等を初めて明らかにした。第5章は、大きな超微細結合を持ったラジカル対についての研究であり、ラジカル対の一重項と三重項のレベル交差領域での電子スピンと核スピンのフリップフロップが100 ns以内であることを明らかにした。第6章においては、過渡光吸収とパルスESR法を組み合わせた過渡吸収検出磁気共鳴法によるミセル中のラジカル対のダイナミクスの研究を報告している。短いマイクロ波パルス照射に対する過渡吸収の応答からスピン選択的反應速度が決まり、照射遅延時間あるいはパルス幅に対する収量変化量の依存性からラジカル対の緩和に関して新たな知見が得られた。

以上のように、八代氏は新しいESR手法により、ミセル中における光化学反応中間体ラジカル対の研究から多くのスピン化学的情報を得ることに成功した。八代晴彦氏は、この論文からも明らかなように、スピン化学のみならず物理化学全般に関して高度な学識と研究能力を有し、自ら研究活動ができる人物である。したがって、八代晴彦氏の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。