

氏名	神戸 正雄
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 773 号
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Magnetic Field Effects on Photochemical Reactions in Homogeneous Fluid Solution and Investigation of Photochemical Primary Process by Means of MFE Probe (均一溶媒中での光化学反応に対する磁場効果と光化学反応初期過程の解明)
論文審査委員	委員長 教授 若狭 雅信 委員 教授 斎藤 雅一 委員 教授 永澤 明 委員 連携教授 坂口 喜生

論文の内容の要旨

これまでの研究で確立された磁場効果の研究手法と機構を用いて、光化学反応初期過程の反応ダイナミクスを解析する手法を提案する。即ち、磁場効果をプローブとした反応解析手法“MFE Probe”の開発である。光化学反応を磁場下で行うことは、磁場に感受性を持つ反応中間体に対し磁場による摂動を与えることに他ならない。従って、磁場効果の解析からは反応初期状態の反応ダイナミクスを引き出すことが十分可能である。加えて、磁場に感受性を持つ化学種だけを選択的に変化を誘起することができる点で、他の解析手法にはない特徴を兼ね備えている。

これまで磁場効果の研究ではミセル中や反応基質どうしを連結した分子に対して行われることが多かった。“MFE Probe”をより有効に、また、有用な解析手法するためには、より一般的な均一溶媒中での光化学反応に対して適用できることが望ましい。そこで、均一溶媒中での磁場効果の測定可能性を吟味し、均一溶媒中で磁場効果が観測できる条件を探索し、磁場効果の測定を試みた。次に、“MFE Probe”を用いて、光化学反応初期過程に対する新たな知見を見出し、“MFE Probe”による光化学反応の解析を実証した。

均一溶媒中での磁場効果観測として、亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)から2-メチル-1,4-ナフトキノン(MNQ)への光誘起電子移動反応に対する磁場効果をナノ秒過渡吸収法により研究した。ZnTPPを電子供与体、MNQを電子受容体とし、2-プロパノール(2.1×10^{-3} Pa s)、および、混合溶媒中(シクロヘキサノール/2-プロパノール, 3/1(v/v), 16×10^{-3} Pa s)で0~1.6 Tまでの磁場下において過渡吸収を測定した。ZnTPPはNd:YAGレーザー第二高調波により選択的に励起され、項間交差により生じた励起三重項状態からMNQへ電子移動反応する。ZnTPPは460 nmにT-T吸収を、2MNQアニオンラジカルは440 nmに吸収を持つ。そこで440 nmにおいてMNQアニオンラジカルの吸収を観測した。

粘度の比較的小さな2-プロパノール中では磁場効果は観測できなかった。一方、粘度の大きな混合溶媒中では、電子移動により生じた三重項ラジカルイオン対の一重項ラジカルイオン対への項間交差が外部磁場により抑制され、磁場の印加により散逸ラジカル収量が増加することを見出した。磁場強度により相対ラジ

カル収量 $R(B)$ は変化し、印加磁場の増加に伴って 0.3 T 程度まで $R(B)$ は増加し、その後減少した。ここで $R(B)=A(t, B \text{ T})/A(t, 0 \text{ T})$ と定義する。これらのことから、観測された磁場効果の逆転現象は、磁場効果が緩和機構 (RM) によるものであった。さらに、観測された磁場依存性は計算により見積もった緩和速度の磁場依存性とよい一致を示した。均一溶媒中での緩和機構による磁場効果を観測できた。

MFE Probe を用いた光化学反応初期過程の解明として、酢酸-1-ナフチル (NA) の光フリース転移反応の反応初期過程を解明した。NA の光フリース転移反応は一重項励起状態からの光開裂により生成するラジカル対を経由した光化学反応として知られている。光フリース転移反応はシクロヘキサジエノン中間体を経て、最終生成物である置換フェノールを与えると考えられている。

無極性均一溶媒 (*n*-hexane, cyclohexane, decaline) 中、室温にてレーザー励起により無磁場または磁場中において過渡吸収を測定した。1-ナフトキシルラジカルに帰属される 410 nm の過渡吸収について磁場効果の磁場依存性を測定した。1-ナフトキシルラジカルの吸収強度に磁場効果が観測された。散逸ラジカル収量は低磁場領域 ($B \leq 0.01 \text{ T}$) において磁場により抑制され、より大きな磁場領域では磁場による増大した。また、7 T までの磁場の印加では明確な磁場効果の飽和は観測できなかった。磁場効果が非粘性均一溶媒の *n*-hexane 中においても観測であったことは次のことを示している。(1) C-O 結合開裂により生じた geminate ラジカル対は通常の拡散過程による散逸をせず、スピン変換速度 ($1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ($B = 0 \text{ T}$) $\sim 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ($B = 7 \text{ T}$) と競争できる程度の寿命を持っている。(2) これまで光フリース転移反応は中間体としてシクロヘキサジエノンを結合開裂後数十ピコ秒で生成すると考えられてきたが、これは磁場効果が観測できることと矛盾している。観測された磁場効果は、超微細結合機構と Δg 機構の重ね合わせとして理解することができる。従って、本反応の初期の中間体はラジカル対錯体と考えるのが妥当である。本研究において、磁場効果をプローブとした光化学反応初期過程の解明例として、光フリース転移反応の初期中間体としてラジカル対錯体の存在を明らかとした。物理化学的手法としての MFE プローブを提案し、実際の反応系に対して適用した。本研究で確立された手法を用いることで、光化学反応中間体のダイナミクスがさらによく理解できるものと期待できる。

論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会では、当該論文の審査会を平成 22 年 2 月 16 日に公開にて行い、発表後、詳細な質疑応答を行い、論文内容の審査を行った。以下に審査結果を要約する。

本学位論文では、光化学反応の解析手法として磁場効果を用いた手法「MFE Prove」を提案している。磁場効果の観測可能な反応場を広げる目的で、均一系溶媒中での亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリンと 2-メチル-1,4-ナフトキノンの電子移動反応について光誘起電子異動反応に対する磁場効果を観測し、目的を達している。また、本論文で提案された MFE Prove を用い、酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応について磁場効果を見出し、本反応の反応初期過程におけるラジカル対錯体の存在を明らかとするとともに、MFE Prove の有用性を示している。本研究で述べられている MFE Prove のほかの分析手法にはない特徴として、以下があげられる。(1) 光化学反応で生じたラジカル対またはラジカルイオン対にのみ磁場が選択的に影響を及ぼすため、これらの化学種の動的挙動に焦点を当てた研究ができる。また、(2) 磁場効果が拡散とスピン変換、ラジカル再結合の競合過程で起こる現象のため、ラジカル対の存在する空間、反応場の大きさや、溶媒カゴの大きさを議論することがきる。さらに、(3) 磁場効果がこれらの競争過程による現象であることから、磁場効果の大きさと拡散速度を関連付け、ラジカル対の動的挙動、特にラジカル対の寿命を見積もることがきる。本研究では主に(1)と(3)について酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応を例として MFE Prove を適用している。

第 1 章は本研究の目的である。光化学反応に対する磁場効果を概観するとともに、これまでの磁場効果研究の知見を基に、光化学反応の解析手法としてこれを用いることを MFE Prove と名づけて提案している。また、MFE Prove の特徴と、これを用いることによるメリットが述べられている。

第 2 章では、本研究を理解する上で必要な光化学反応に対する磁場効果の機構が概説されている。本研究に関連のある Δg 機構 (ΔgM)、超微細結合機構 (HFCEM)、レベルクロッシング機構 (LCM)、緩和機構 (RM) についての説明がなされ、また、磁場効果の磁場依存性と生成物の収量に対する磁場の影響が定性的に説明されている。

第 3 章は本研究で用いられている磁場効果の測定手法の解説である。本研究で主として用いられているナノ秒過渡吸収法について、その特徴と実際の実験手法、測定装置について述べられている。本研究で新たに構築された超伝導磁石を用いたナノ秒過渡吸収測定装置について、実際の装置構成図とともに説明がなされている。

第 4 章は均一溶媒中での磁場効果の観測を目的として、ZnTPP の MNQ との光誘起電子移動反応に対する磁場効果を検討している。本反応は励起三重項 ZnTPP から MNQ への電子移動であり、磁場効果は逆電子移動反応について検討されている。ナノ秒過渡吸収法により過渡吸収スペクトルを測定し、ZnTPP の T-T 吸収、MNQ アニオンラジカル、ZnTPP カチオンラジカルの吸収帯をそれぞれ決定している。MNQ アニオンラジカルに帰属される吸収について磁場効果を検討し、比較的粘性の低い溶媒である 2-プロパノール ($\eta = 2.16 \times 10^{-3}$ Pa s, 295 K) を溶媒とした場合には磁場効果が観測されなかったが、溶媒粘性を大きくすることで磁場効果を観測することに成功している。粘性の大きな溶媒として用いられたのはシクロヘキサ

ノールと 2-プロパノールの混合溶媒 (3/1, v/v, $\eta = 16.1 \times 10^{-3}$ Pa s, 298 K) である。磁場効果の機構を明らかにするため、本反応系について時間分解 EPR を測定し MNQ アニオンラジカルの g 値と超微細結合定数を求め、また、ZnTPP カチオンラジカルについては化学的にカチオンラジカルを作りその ESR スペクトルから g 値を求め、磁場効果の機構解明をより確かなものとしている。磁場依存性から、観測された磁場効果は緩和機構によるものと結論づけられている。また、林-長倉の提唱した理論式によりラジカル対の緩和速度の磁場依存性をシミュレートし、定性的に実験結果を再現することに成功している。さらに、緩和速度の磁場依存性から相対ラジカル収量に対する磁場依存性を求めることを試み、スピン軌道相互作用 (SOC) に基づく定数を導入することで定量的なシミュレーションも実現されている。また、ZnTPP と MNQ の連結化合物を合成し、均一溶媒中でほぼ同様の磁場効果が観測できることを確認し、実験結果をより確かなものとしている。

第 5 章では、酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応について磁場効果を均一溶媒中で検討し、磁場効果を見出し、MFE Prove として磁場効果を用いて光化学反応初期過程を解明している。酢酸 1-ナフチルは励起一重項状態からの C-O 結合開裂が起こり、中間体となるシクロヘキサジエノンを経由して、転移性生物を与えるとされてきた。本研究では、まず酢酸 1-ナフチルの基本的な光化学的特徴を調べ、さらに過渡吸収スペクトルを測定し、観測された各吸収帯について根拠を示して酢酸 1-ナフチルの T-T 吸収とナフトキシルラジカルの吸収帯を帰属している。 n -ヘキサン ($\eta = 0.294 \times 10^{-3}$ Pa s)、シクロヘキサン ($\eta = 0.94 \times 10^{-3}$ Pa s)、デカリン ($\eta = 2.35 \times 10^{-3}$ Pa s) 等の非極性溶媒を用いて、均一溶媒中で本反応に磁場効果を見出し、磁場依存性から観測された磁場効果が HFCM と ΔgM の重ねあわせとして理解できると結論付けられている。さらに、励起直後の過渡吸収シグナルに速い減衰 ($\sim 4 \times 10^{-7}$ s $^{-1}$) を見出し、これをラジカル対錯体を直接観測したものとして帰属している。磁場効果の磁場依存性については十分よく説明されていない点があり、MFE Prove の解析上の難しさの一端を示している。磁場効果を解析する上でスピン変換速度の磁場依存性を理論式により計算し、ラジカル対の非粘性溶媒中の拡散速度と比較している。これらの比較では、スピン変換速度は拡散速度よりかなり遅く、磁場効果の観測は期待できないことが示されている。また、4-tert-ブチル-酢酸フェニルにおけるシクロヘキサジエノンを与える反応速度を参考にして、磁場により影響を受けうるスピン対を持たないシクロヘキサジエノンの生成がスピン変換速度と同程度であることを論じている。これは、磁場効果が観測できていることが証拠となっている。これらの議論から、本反応における初期中間体としてラジカル対錯体が存在することを示唆しているとし、対応する過渡吸収シグナルを観測したとしている。以上のように MFE Prove を用いて、酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応について新しい反応スキームを提案するに至っている。

第 6 章において、本研究の総括が述べられている。

本研究は、これまで培われた磁場効果研究を用いて光学反応に新たな知見を与える解析手法として磁場効果を用いた解析手法「MFE Prove」を提案しており、磁場効果研究の光化学反応研究における新たな位置づけを与えるものと考えられ、科学的・技術的貢献度は高い。よって、当審査委員会は本学位論文が博士(理学)の学位授与に値するに十分な研究内容と結果を含むものであると判定した。