



Title	ESRからみた分子間相互作用-とくにラジカルと金属イオンとの相互作用
Author(s)	清水, 保弘
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30250
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 ・ (本 籍)	し 清	みず 水	やす 保	ひろ 弘
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	2 1 3 2	号	
学位授与の日付	昭 和 45 年 10 月 23 日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻			
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	ESRからみた分子間相互作用-とくにラジカルと金属イオンとの相互作用			
論文審査委員	(主査) 教 授	広 田 鋼 蔵		
	(副査) 教 授	新 村 陽 一	教 授 加 藤 俊 二	助 教 授 桑 田 敬 治

論 文 内 容 の 要 旨

金属イオンと分子との相互作用は、有機化合物の化学、触媒化学、生化学の面で重要な意味を持っている。これらの相互作用を知る手がかりとして、ラジカルと金属イオンとの相互作用を、ESRの面から考察を加えた。

1) Fremyの塩とCu(Ⅱ)イオンとの相互作用はラジカルのESRスペクトルの線幅増加として観測され、両者間に定常的な結合がない場合にも、衝突に際して弱いながらも電子交換に基くスピンスピン交換相互作用が働いていることが結論された。

2) さらに強い相互作用の例として、o-ベンゾセミキノンラジカルとⅡ族金属イオンとの系を取りあげ、ラジカルの超微細結合定数、g-値及び反応性等に及ぼす金属イオンの効果について考察した。金属イオンの配位は、配位酸素のクローン積分を変化させ、同時に酸素のlone-pair軌道にも影響を与えることが結論された。

3) Ti(Ⅲ)-H₂O₂Redox系に於て観測されるラジカル種は、Tiに配位したラジカル錯体であることがこれまでの研究により示唆されている。しかしラジカルの同定については、いまだ確固たるものがない。

本研究では、ラジカルと金属イオンとの相互作用に注目しラジカルの同定を試みた。迅速流通法による添加物効果の観測、生成ラジカルの低温凍結状態へのquenching, Ti(Ⅳ)-H₂O₂水溶液の紫外線照射による同一ラジカル種の発見、分子軌道法を用いた考察等により、Ti(Ⅲ)-H₂O₂Redox系に於て観測されるラジカル種は、Ti(Ⅳ)イオンと錯体を形成することにより安定化されたHO₂・ラジカルであると結論された。

論文の審査結果の要旨

本論文において清水保弘君は、遊離基の電子状態、化学的反応性に及ぼす金属イオンの影響を主としてESR法により検討し、この種の均一系触媒反応の中間状態を構造化学的立場からの説明を試みた。

まず、安定遊離基である“peroxylamine disulfonate”について銅イオンの共存下でESRスペクトルの線幅を測定し、銅イオンと遊離基の相互作用が電子スピン間の交換相互作用と双極子相互作用によることを推定し、この種の極めて微弱な相互作用をもESR法により有効に検討できることを示した。

つづいてo-セミキノンアニオンラジカルとⅠa族、Ⅱa族及び希土類イオンとの錯体形成を研究し、ESRの変化を詳細に検討した。この結果にo-セミキノンアニオンラジカルに関する理論的研究を加えて遊離基の電子状態の変化とメトキシ化反応、二量体化反応における反応性の変化を説明することができた。o-セミキノンのこの種の反応は生化学反応における基本的反応の一種であり、その金属イオンによる影響を理解する上で重要な意味をもち、内外研究者の多くの関心を集めた。

さらに上述の研究において発展させた実験的・理論的方法を、これまで懸案であった、チタン(Ⅲ)イオンと過酸化水素の酸化還元系において生成する活性中間体の同定に応用した。その結果、これがチタン(Ⅲ)イオンの酸化によって生じたTi(Ⅳ)イオンと過酸化水素の分解より生じたHO₂ラジカルとの錯体であることを明らかにした。チタン(Ⅲ)イオン—過酸化水素の酸化還元系は、各種の水素引抜反応、不飽和結合への付加反応の開始剤として重要な反応系であり、この成果の持つ意義は大きい。

以上のように清水君がESR法を実験的・理論的両面から巧みに駆使し、遊離基と金属イオンとの相互作用の本性を明らかにし、遊離基に対する均一系触媒作用の機構を明らかにしたことは、大変有意義であり、且つ同君の力量の高さを示すものである。よって理学博士の学位論文としての十分な価値を有することを認める。