



| | |
|--------------|--|
| Title | 電子-電子二重共鳴法による液相中のイオン対における化学交換の研究 |
| Author(s) | 土井, 豊 |
| Citation | 大阪大学, 1977, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/32109 |
| 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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | 土井 豊 |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 第 4107 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 52 年 12 月 13 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 | 電子-電子二重共鳴法による液相中のイオン対における化学交換の研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 千原 秀昭 助教授 桐山 秀子 |

論文内容の要旨

液相イオン対におけるカチオンの動的過程は、興味ある問題であり電子スピン共鳴法(ESR法)により研究されてきている。しかしながら、カチオンの移動が比較的遅い場合には、ESR法からは、その情報を得ることは困難である。この論文は、エーテル溶液中のキノンアニオンラジカルとアルカリ金属カチオンからなるイオン対の系において、比較的遅いカチオンの動的過程を、電子一電子二重共鳴法(ELDOR法)を駆使し、精度よくかつより直接的に研究したものである。

第1章では、化学交換のESR吸収線に対する影響について簡単に説明した。

第2章では、液相におけるELDOR法の適用という側面から、特にこの方法の信頼性にふれ、従来までの方法において不明確であった点を克服し、定量的な議論に耐える実験方法の確立に努力した結果を示した。

第3章では、化学交換現象をELDOR法を用いて研究するための理論的考察をした。密度行列法に、新たに化学交換の寄与をつけ加え従来の理論を更に発展させ、高分解能ELDORスペクトルシュレーションができるることを明らかにした。

第4章は、DME及びTHF溶液中のDBQ(2,5-ジ-tert-ペチル-p-ベンゾキノン)並びに、PBQ(1,4-p-ベンゾキノン)アニオンラジカルとK及びNaカチオンのイオン対の系における実験結果であり、化学交換だけに起因するELDOR効果を始めて観測することに成功した。

DME溶液中のK-及びNa-DBQのイオン対において、ELDOR reduction factor (R)の温度、濃度並びに核スピン状態の依存性について調べ、化学交換に起因するRの値が特異的な振舞いをすることを明らかにし、上述の理論との対応を行ない、定量的な検討をしよい一致を得た。また得られた種々

の値（例えば、電子スピン格子緩和時間、化学交換速度定数、ハイゼンベルグスピン交換の速度定数…等）に基づき、ELDORスペクトルを計算した。このスペクトルは、実測のスペクトルとよく一致しており、実験結果の信頼度、理論の妥当性を確実にした。

また、THF溶液中のNa-DBQの系では、ESR法では観測できなかった非常に遅い化学交換に起因するELDOR reductionを得、この系においてもカチオンの分子内移動がある事を明らかにした。K-PBQの系は、かなり複雑であるが、化学交換に起因するELDOR reductionに着目し、イオン対を形成しているスペクトルだけを選別できる可能性を実験的に始めて示した。

第5章では、溶媒間に水素結合を形成するアルコール溶液中におけるハイゼンベルグスピン交換について研究した。従来まで不明確であった「アルコール中では、ハイゼンベルグスピン交換の寄与があるのか否か？」の問題に対して、アルコール溶液中でもアニオンラジカルは、かなり自由に併進拡散ができ、ハイゼンベルグスピン交換の寄与がかなりあることを実験結果から明らかにした。密度行列法による定量的考察も上記の結果を支持した。

論文の審査結果の要旨

液相中のイオン対において対イオンの移動によって惹き起こされる電子スピン緩和過程は“化学交換”として知られており、このような動的過程は、液相イオン反応の素過程と密接な関連を持つ興味深い問題である。土井君は各種有機溶媒中のセミキノンイオンーアルカリカチオンイオン対における化学交換を電子一電子二重共鳴法（ELDOR法と略す）を用いて研究し、以下のような興味深い成果を得た。

ELDOR法が液相中の遊離基における緩和過程の研究に有用であることは、既にHyde, Freedらによって示されていたが、緩和過程に関する定量的研究を行う上で種々不完全な点が残されていた。土井君は、低濃度遊離基溶液について高分解能ELDORの測定及びELDORの定量的測定の方法を確立すると共に、化学交換に起因するELDORの理論的説明を密度行列法を用いて行なった。

続いてジ-tert-ブチル-p-ベンゾセミキノンのイオン対において、対イオンの移動に起因するELDORを初めて測定し、対イオンの移動速度の広い範囲にわたって実験結果と理論のよい一致を得た。

更に、イオン対の他に、遊離イオン、副生物等を含むp-ベンゾセミキノンのイオン対の溶液においても、分子間相互作用を無視できる低濃度溶液について化学交換に起因するELDORを測定することに成功し、このような複雑な混合系における緩和過程の研究にも有用であることを示した。

その他、溶媒分子間の水素結合に妨げられて遊離基間のHeisenbergスピン交換が起り難いと考えられていたアルコール溶液においてもこの機構に起因するELDORの観測に成功し、従来の誤りを正した。

以上のように、土井豊君は、本論文においてELDOR法による液相中の電子スピン緩和過程の研究方法を確立し、液相中のイオン対における動的過程に関して有用な新知見を加えることができた。よって理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。