



Title	時間分解ESR法による光還元反応の研究
Author(s)	洪, 大一
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34622">https://hdl.handle.net/11094/34622</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> 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

【23】

氏名・(本籍)	ほん 洪	でえ 大	いる 一
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	6790	号
学位授与の日付	昭和60年3月25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	時間分解ESR法による光還元反応の研究		
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 京極 好正 教授 池田 重良		

論 文 内 容 の 要 旨

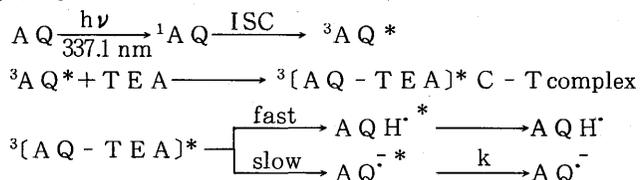
アントラキノン (略: AQ) は、種々の染料の原料として、また、抗がん剤の基本分子として興味ある分子であり、最近、AQとその置換体の光還元反応が、ナノ秒領域の高速光吸収測定法を用いて、数多く研究されるようになった。

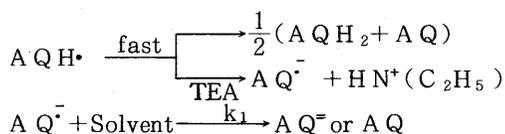
本研究は、時間分解ESR法を用いて、光照射直後に生成する活性な短寿命ラジカル中間体を観測し、その反応機構の詳細を明らかにすることを目的とする。

AQの光還元反応機構は、溶媒によって異なることが見出された。2-プロパノール (PrOH) とトリエチルアミン (TEA) の混合溶媒中で、アントラセキノンラジカルアニオン ( $AQ^{\cdot-}$ ) 及び中性アントラセキノンラジカル ( $AQH^{\cdot}$ ) のCIDEP (化学的誘起された電子スピン分極: Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) が観測された。

$AQ^{\cdot-}$  は一次反応速度式に従って減少するが、一部は安定に残存し、定常的ESR (cwESR) が測定できた。

$AQ^{\cdot-}$  のスピン分極消滅速度定数 ( $k = T_1^{-1}$ ) は  $2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$  であり、 $AQ^{\cdot-}$  の減衰の一次反応速度定数 ( $k_1$ ) は  $3.0 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$  であった。PrOHとTEA混合溶媒系における反応機構は次のようであると考えた。

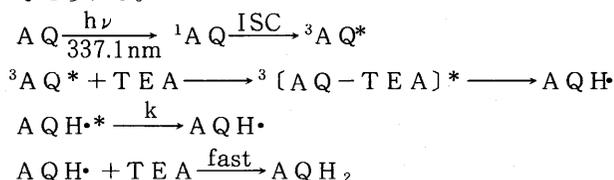




\*はスピン分極状態を示す。

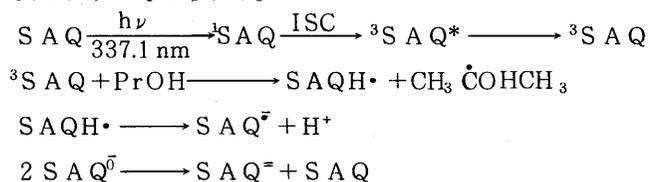
PrOHとTEAの混合比が50:1以下の場合には、 $\text{AQ}\bar{\cdot}$ のCIDEPは観測されなくなり、熱平衡状態のESR吸収の減衰が観測された。この原因は、TEAとの電荷移動錯体の生成が困難となり、 ${}^3\text{AQ}^*$ の分極が消滅してからTEAと反応し、 $\text{AQ}\bar{\cdot}$ を生成するためである。PrOHのみ、またはTEAのみの場合には、 $\text{AQ}\bar{\cdot}$ のCIDEPと熱平衡状態のESR吸収は観測されなかった。

ベンゼン (Bz) とTEA 混合溶媒中では、 $\text{AQH}\cdot$ のCIDEPのみが観測できた。その $\text{AQH}\cdot^*$ の半減期は3.0  $\mu$ 秒であり、 $\text{AQH}\cdot^*$ のスピン分極消滅速度定数は $5.8 \times 10^5 \text{sec}^{-1}$ と見積られた。 $\text{AQH}\cdot$ のcwESRは観測できなかった。したがって、BzとTEA混合溶媒におけるAQの光還元反応の反応機構は次のように考えられる。



1クロル、2クロル、2メチル、2エチル、2t-ブチル置換体(SAQ)では、AQの場合と異なり、PrOHとTEA混合溶媒中で $\text{SAQH}\cdot^*$ は観測されない。しかし、 $\text{SAQ}\bar{\cdot}^*$ のCIDEPと熱平衡状態のESR吸収の減衰は観測された。 $\text{SAQH}\cdot^*$ が観測できないのは、 $\text{SAQ}\bar{\cdot}^*$ の生成速度が大きくなり、 $\text{SAQH}\cdot^*$ の生成と重なって見えなくなったか、または $\text{SAQH}\cdot^*$ が生成しなかったか区別できない。さらに、研究の余地があると考えた。

さらに、AQとは異なり、PrOHのみでも熱平衡状態のESR吸収の減衰が観測された。この反応機構は、次のように考えられる。



## 論文の審査結果の要旨

液相中の有機化合物の還元反応は種々の素反応を含む複雑な反応である場合が多く、反応機構の解明には中間状態に関する研究が不可欠である。

洪君は、最近の時間分解電子スピン共鳴(ESR)法とレーザー光分解法の組み合わせが短寿命フリーラジカルの研究に有用であることに着目し、この方法によりアントラキノン及び各種置換体の光還元

反応の中間状態に関する詳細な研究を行なった。

同君は、アントラキノンがアルコール-アミン混合溶媒中で2段階の化学的に誘起された電子スピン分極(CIDEP)を示すことを見出し、反応中間体として中性セミキノラジカルとセミキノンアニオンが競争的、或いは逐次的に生成することを明らかにした。これらの結果は従来の光吸収法による研究における中間体の同定に関する疑問を解決するものとして重要である。

また、同君は、ベンゼン-アミン混合溶媒中では中性セミキノンのみが生成し、他方各種塩素置換体、アルキル置換体がアルコール-アミン混合溶媒中においてもセミキノンアニオンのみを生成するなど、反応機構に関する顕著な溶媒効果並びに置換基効果を見出した。更にこれら中間体の生成と減衰に関する速度論的研究を行い、それぞれの反応系について反応機構の差異を明らかにした。

上記の様に洪君は、新たに時間分解ESR法を利用し、染料合成の原料及び抗癌性物質の基本分子としてその酸化還元反応が注目されているアントラキノン及び置換体の還元機構に関して、多くの興味ある知見を得ることができた。よって本研究は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。