

Title	溶液中の数種の有機ラジカルの電子スピン緩和に及ぼす圧力効果
Author(s)	末石, 芳巳
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36549
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"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【12】

氏名・(本籍)	末 石 芳 巳
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 2 9 0 号
学位授与の日付	昭 和 63 年 6 月 16 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	溶液中の数種の有機ラジカルの電子スピン緩和に及ぼす圧力効果
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 千原 秀昭 教授 大野 健 (岡山大・理) 教授 西村 範生

論 文 内 容 の 要 旨

圧力は温度とともに重要なパラメーターである。ESRに及ぼす圧力効果を容易に調べることができれば、ラジカルの物性および反応機構解明に関する有用な情報が得られるであろう。しかしながら、実験上様々な困難を伴うため、高圧力下でのESR測定例は比較的少ない。

本研究では、市販の空洞共振器を用い、容易に高圧下でのESRを測定するためのセルを新たに製作し、スピンの緩和に及ぼす圧力効果を調べた。スピン緩和の圧力効果から、溶液中のラジカルの拡散、反応機構、および電子スピン緩和の機構について有用な情報を得ることができ、圧力効果の有用性を示した。本研究では、まず安定ラジカルのスピン交換反応に及ぼす圧力効果を種々の溶媒中で系統的に調べ、非常に速い反応に対する圧力効果について検討した。さらに、時間分解ESRの観測により短寿命ラジカルを同定すると同時に、その圧力効果を調べ、反応機構およびスピン分極の緩和について新たな知見を得た。得られた主な結果は次のように要約される。

- (1) ニトロキシドラジカルのESRの線幅からスピン交換の2次速度定数を見積った。得られた速度定数は、いずれの溶媒中においても拡散律速の限界値にほぼ近い値であった。また、スピン交換速度に及ぼす圧力効果より種々の溶媒中における見かけの活性化体積を見積った。拡散律速反応に対する圧力効果の議論には、得られた見かけの活性化体積と溶媒の粘度の圧力依存から見積られる活性化体積を比較することの重要性を示した。種々の溶媒中でのスピン交換について検討したと同時に拡散律速反応に対する活性化体積の解釈を与えている。
- (2) ニトロ化合物(2, 4, 6-トリニトロ安息香酸)の光還元反応における時間分解ESRシグナルを観測すると同時に、圧力効果を調べ、中間体ラジカルの同定およびその反応機構を解明した。ニト

ロ化合物の光還元反応は、初期過程として塩化物イオンからニトロ化合物への電子移動によりアニオンラジカルが生成し、引き続きすばやい H^+ の付加反応が起き進行するものと思われる。

- (3) 数種の有機ラジカルの時間分解ESRシグナルの減衰曲線より、電子スピン格子緩和時間および緩和速度を見積った。緩和速度に及ぼす圧力効果を調べたところ、いずれのラジカルにおいても圧力の増加とともに緩和速度は大きく減速され、大きな正の活性化体積(ΔV^\ddagger)を得た。特に、アニオンラジカルにおける ΔV^\ddagger ($\sim 30\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)と中性ラジカルの ΔV^\ddagger ($\sim 10\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)において、明らかな違いが見いだされたことは非常に興味深いことである。

論文審査の結果の要旨

液相中の化学反応及び磁気緩和に対する圧力効果の研究は、反応機構あるいは緩和機構に関する種々の新しい知見を与えることが期待される。

末石君は、有機溶媒中における低分子有機化合物の化学反応に対する圧力効果が、 10^3bar 以下の圧力範囲内で観測されることに着目し、この圧力範囲内において、石英またはパイレックス毛細管を加圧セルとする新しい実用的な加圧下のESR測定法を提案した。同君はこの方法を用いて液相中のスピン交換並びにスピン-格子緩和に対する圧力効果と光化学反応における圧力効果を研究し、電子スピン緩和機構と反応機構の詳細な検討を行った。

同君は数種の有機溶媒中におけるアミノキシルラジカルのスピン交換に対する圧力効果を観測して活性化体積がプロトン性溶媒、非プロトン性溶媒、低粘度溶媒によって著しく変化することを見出し、スピン交換の遷移状態の違いに基づくと推定した。また2価のアミノキシル置換体アニオンについて、遷移状態における顕著な脱溶媒和を示す正の大きな活性化体積を見出した。

次に、トリニトロ安息香酸の2-プロパノール中の光還元反応について、反応中間体ラジカルの減衰速度に対する圧力効果を検討し、この反応の律速段階が、トリニトロ安息香酸アニオンへのプロトン付加であることを示した。更に、反応中間体ラジカルの電子スピン分極の減衰速度に対する圧力効果を検討し、スピン-格子緩和過程の遷移状態がラジカルの荷電によって異なる事を示した。

以上のように同君は、加圧下のESRの新しい測定法を考案し、電子スピン緩和過程及び化学反応に対する圧力効果の研究を行って多くの興味ある成果を挙げる事ができた。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。