



Title	Electron Paramagnetic Double Resonance and Spin Relaxation of Organic Free Radicals in Solution
Author(s)	四方, 英雄
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065990
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 西 方 英 雄

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 10560 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 3 月 15 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 名 **Electron Paramagnetic Double Resonance and Spin Relaxation of Organic Free Radicals in Solution**

(電子常磁性二重共鳴と溶液中における有機フリーラジカルのスピン緩和)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 桑田 敬治

(副査)
教 授 京極 好正 (京都大学理学部教授) 広田 襄

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では ESR 分光法の二重共鳴法である ENDOR 法と ELDOR 法を併用し、溶液中の有機ラジカルのスピン緩和を、主としてガルビノキシルラジカルを用いて詳細に検討した。その結果、このラジカルの磁気共鳴緩和の挙動を明らかにするとともに、不対電子分布、および、その他の分子の特性との関連について知見を得た。さらに、緩和挙動を説明するため、新たに包括的な現象論的理論をまとめ、実験結果との比較を行った。特に hfs 不完全分離効果を表式化し、この効果についての実験的な検討を行った。

I ENDOR ガルビノキシルのトルエン溶液の ENDOR スペクトルは methylidyne proton, ring proton および *t*-butyl proton の 3 種類の核種に対応するピークを示すが、それらの強度は、必ずしも、それぞれの等価な核種の個数、1, 4, 36 を反映していない。さらに強度の、温度, mw power, rf power に対する依存性は核種により大きく異なる。その理由は

1. $b = W_n / W_e$ の値、およびスピン多重度が核種、またはその個数により異なる、
2. *t*-butyl プロトンの場合に hfs 不完全分離効果が著しい、

ためであると考えられる。そこでスピン被占数の計算による EPR 二重共鳴についての包括的な現象論的理論を確立した。

$$dN/dt = CN = 0, \quad (1)$$

ここで $N = (N_i)$ は核準位のスピン被占数であり、それらの総数は保存される。 C は W_n , W_e , Heisenberg spin exchange の角周波数, ω_{HE} および Lorentz 線形を有する mw および rf 誘導遷移確率, P_e , P_n などからなる conduction matrix である。解析結果より、一例として、4 スピン準位に対する最も一般的な比 ENDOR 増大 (以下, ENDOR と略す) は

$$E^{(0)} = \frac{\{1 + b_{x1}\} b + \frac{1}{2} b' (b_{x1} - b_{x2}) + b_{x1} (1 + b_{x2})}{(1 + b + b') (1 + b + b + \frac{1}{2} b) \{(2 + b_{x1} + b_{x2}) b + b_{x1} + b_{x2} + 2 b_{x1} b_{x2}\}} \quad (2)$$

の形で得られたここで b の付く項は $P_e = P_e / W_e$, $b_{x1} = W_{x1} / W_e$ など、上記、遷移確率の W_e に対する比である。また、数種からなる多スピン準位系についても ENDOR を表式した。

hfs 不完全分離効果については次式が得られた。

$$E = r_H E^{(0)} \quad (3)$$

$$\text{ただし, } r_H = \frac{(1-\alpha) p_e}{1+(1+\alpha)p_e}, \text{ また, } \alpha = \frac{1}{1+T_2^2 \Delta \omega^2} \quad (4)$$

なお, ENDOR が最大となる rf 出力では $p_e = 3/2$ となる。

理論より次の結論が得られた。

1. hfs 不完全分離効果は Allendoefer-Maki 型の ENDOR の減少効果をもたらすが, その表式は本理論における (3) 式の形に修正されなければならない。

2. ENDOR の逆数の, mw 出力の逆数に対するプロット, および ENDOR の逆数の rf 出力の逆数に対するプロットは直線性を示す。hfs 不完全分離効果が著しい場合は比較的小さな mw 出力で直線からの偏差を生じる。

$$3. \quad E_{\infty} = E_{\infty}^{\text{exp}} \frac{\gamma B_2 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_{n0} - \omega_n)^2 + \gamma^2 T_2 (ON) T_2} \quad (5)$$

となるから, ENDOR の逆数の, rf 出力の逆数に対するプロットにおいて, 切片の逆数, E_{∞} は rf 出力無限大における ENDOR に対応する。また, 傾きの逆数は rf 出力無限小における ENDOR, $E_{\infty 0}$ に対応するが, この値は等価な核種の個数に比例する。

各ピークの ENDOR 強度の EPR 強度に対する比を rf 出力を変化させながら測定し, さらに, 強度を -20°C から 95°C まで変化させて測定し, それらの逆数プロットより, E_{∞}^{exp} および $E_{\infty 0}$ を求めた。 E_{∞}^{exp} の最適温度のシミュレーションより b 値を求めると, -70°C においては, *methylidyne*, および *ring proton* について, それぞれ $b_m = 0.32$ および $b_r = 0.11$, または $b_m/b_r = 2.9$ となった。一方, 両者の不對電子密度は $\rho_m = -0.075 \rho_n = -0.045$, すなわち, $(\rho_r/\rho_m)^2 = 2.79$ であり, $W_n \propto \rho^2$ であると考えられるから, 両者はよい相関関係を示す。また, E_{∞}^{exp} および $E_{\infty 0}^{\text{exp}}$ の実験曲線はシミュレーションによる理論曲線と全体的な傾向は良い一致を示す。さらに, *ring proton* の $E_{\infty 0}^{\text{exp}}$ の *methylidyne proton* のそれに対する比は各温度でほぼ 4 となり, 両者の等価なプロトン数の比によく一致する。このことは ENDOR の rf 出力依存性の逆数プロットにおける傾きが, 等価なプロトン数についての知見を得ることを意味しており, 分子の構造分析への ENDOR の新しい可能性を示唆するものとして興味深い。*t-butyl proton* については修正された形の hfs 不完全分離効果を考慮に入れた理論曲線は, 実験結果の傾向をよく再現しており, この *proton* が他の *proton* に比して高い最適温度を持つことが, 36 個の *proton* による大きな合成核スピン多重度と, hfs 不完全分離効果によるものであることを裏付けるものである。

II ELDOR I で得られた結果と比較する目的で, ガルビノキシルのトルエン溶液の比 ELDOR 減少 (以下 ELDOR と略す) を観測用マイクロ周波数より *methylidyne proton* の hfs に相当する周波数, 15.59 MHz だけ高い周波数の *pumping mw* を照射した。特に, 電子一核双極間相互作用 (END) の大きさと関係する b と *Heisenberg spin exchange* 相互作用の速さと関係がある, $b' = \omega_{\text{HE}}/W_n$ の値を評価するために, 濃度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ における ELDOR の温度依存性を 10°C から -95°C まで, また, -70°C における濃度依存性を $8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ から $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲で測定した。

本理論より予測されるように, *pumping mw Power* の逆数に対する ELDOR の逆数はよい直線性を示す。各直線の切片の逆数は無限大強度の *pumping mw power* における ELDOR, R_{∞} を表す, ω_{HE} は温度に対して W_n と同じ振る舞いをするから, b' は濃度変化に対して一定であることを考慮して, 実験結果を 4 スピン単位に対する理論式,

$$R_{\infty} = (b+b')/(b+b'+2) \quad (6)$$

を用いて解析すると, 高温では ELDOR は *Heisenberg spin exchange* によりもたらされるが, 低温では主として END 項によりもたらされるものとして解釈される。解析結果より, -70°C , 3.3×10^{-4} において, $b = 0.52$ および $b' =$

0.42 を得た。同様に, ELDOR の濃度依存性を解析することにより $b = 0.47$ および $b' = 0.50$ を得た。実験曲線と理論曲線の一致は良好であり, 濃度が減少するにつれてスピン交換項は小さくなり ELDOR は END 項によりもたらされることを示す。

論文審査の結果の要旨

四方氏は、電子-核二重共鳴法と、電子-重電子二重共鳴法を併用して、溶液中の有機フリーラジカルの構造と電子スピン緩和過程に関する詳細な研究を行った。これらの結果は、電子スピン二重共鳴法の実験における最適条件を予測すると共に結果の解析の基礎を与え、同法による研究に大きく貢献することが期待される。よって四方氏の研究論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。