

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光化学過程で生じる動的スピン分極のパルスEPR分光法による研究
Title(English)	Dynamic electron polarization of paramagnetic species in photophysical and photochemical processes as studied by pulsed EPR spectroscopy
著者(和文)	高橋広奈
Author(English)	Hirona Takahashi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10406号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河合 明雄,大島 康裕,木口 学,沖本 洋一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10406号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Dynamic electron polarization of paramagnetic species in photophysical and photochemical processes as studied by pulsed EPR spectroscopy

高橋 広奈 (指導教員 河合 明雄)

【序】励起三重項やラジカル、一重項酸素 ($O_2(^1\Delta_g)$) などの常磁性種は、光化学過程における重要な反応中間体である。このような常磁性種を選択的に観測する手法に EPR 分光法がある。しかし、この分光法は時間分解能と感度が低いため、短寿命種の観測は困難であった。1980 年代になると、常磁性種の電子スピン占有比の偏りによる分極 (動的スピン分極: DEP) を利用した時間分解 (TR-) EPR 法が開発され、光化学過程の中間体常磁性種が検出可能になった。しかしながら、TR-EPR 装置では時定数が大きく、速度論に基づいた反応過程の解明や、DEP 発生機構に関する定量的な議論は困難だった。今世紀になるとパルスマイクロ波を利用したパルス EPR 法の性能が向上した。パルス EPR 法はナノ秒の時間分解能を持つため、DEP 発生過程の時間分解計測が可能になった。私は、このパルス EPR 法を活用して DEP の定量測定を行い、これまで定性的であった DEP 発生機構の理解を大きく進展させることを目指した。更には、DEP とパルス EPR 法を利用した時間分解能の高いラジカル計測法を光化学反応の研究に応用することを目指し、光重合反応初期過程の計測に挑んだ。

【結果と考察】

1. 励起三重項のラジカルによる消光過程 交換相互作用による励起分子の消光は、Porter らによる過渡吸収法を用いた速度定数の計測など、速度論的な研究が多い。励起三重項のラジカルによる消光でラジカル上に DEP が発生することが発見されると、TR-EPR 法による DEP 計測に基づいた衝突対のポテンシャル形状や擬交差に対する研究が行われた。この DEP 発生では分子拡散速度が重要だが、有機溶媒中で利用可能な分子が限られ、拡散速度が消光過程に与える影響の問題は未解決であった。そこで私は、イオン性色素の水溶液に着目した。イオン性色素はその電荷分布によって水和の強さが変わるため、色素の選択によって様々な拡散速度をもつ励起三重項を利用できる。汎用の EPR 分光法では、水によるマイクロ波の誘電損失のため、水溶液中での DEP 定量が困難であった。私はパルス EPR 法を導入し、水溶液中での DEP 定量を可能にした。様々な励起三重項 - ラジカルで発生する DEP の大きさを定量し、色素の局在化した電荷への水和によって水溶液中での並進拡散・回転拡散が遅い場合、DEP が大きいことを見出した。

2. 一重項酸素の安定ラジカルによる消光 $O_2(^1\Delta_g)$ は活性酸素の一種であり、生体内反応や大気化学において重要な役割を果たす。フリーラジカルによる $O_2(^1\Delta_g)$ の消光過程では、ラジカル上に DEP が発生する。 $O_2(^1\Delta_g)$ は分子サイズが小さいため、(1) 拡散が著しく速い、(2) DEP 発生に寄与するゼロ磁場相互作用が大きい、などの特徴をもつ。このため、DEP 発生機構を議論する上で興味深い。これまでの研究ではニトロキシドラジカルのみが $O_2(^1\Delta_g)$ の消光剤に用いられており、ラジカルの電子状態の違いが消光過程に与える影響については未解明であった。そこで本研究では、新たに炭素中心ラジカルであるトリチルを $O_2(^1\Delta_g)$ の消光剤に用い

た．トリチルラジカルは近年開発されたラジカルで，生体内のスピンプローブ剤として注目されている．レーザー照射後 $1.5-3.0\ \mu\text{s}$ における TR-EPR スペクトルをそくていしたところ，定常状態で測定されるトリチルのピークと同じ共鳴位置に吸収型のピークが過渡的に現れた．また，TR-EPR によりレーザー照射後の EPR 信号の時間変化を測定したところ，DEP の緩和の時定数が十数 μs であり，この系における $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の寿命を反映することが分かった．これは，ラジカルと $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ との相互作用によりトリチルラジカル上に DEP が生じたことを示している．DEP 発生を定量的に評価するため，パルス EPR で磁化の絶対量および経時変化を測定し，修正 Bloch 方程式に基づいて解析した．その結果，トリチルラジカルによる $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の消光で発生する DEP は，熱平衡時の 2.1 倍と分かった．

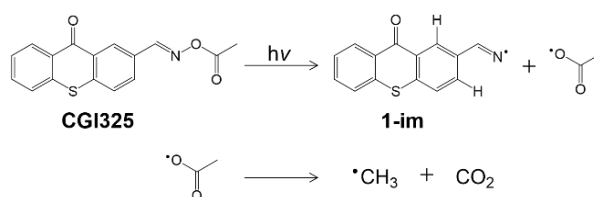
$\text{O}_2(^1\Delta_g)$ のラジカルによる消光速度定数 k_q と DEP の大きさ P_n を比較したところ， k_q と P_n の間には負の相関が見られた．この相関をもとに，DEP 発生とラジカルの電子状態の関係を DEP 発生 の理論に基づいて議論した．

3. 光重合初期過程の観測 光重合反応は，反応開始剤の光分解によるラジカル生成によって始まる．本研究では，DEP を利用した EPR 法により，(1) 開始剤の光励起状態や光分解反応の解明，(2) 分解で生じるラジカルのモノマーへの付加反応速度定数の測定，を目指した．

(1) 光励起状態と光分解反応の EPR 計測

一例として，近年開発されたオキシムエステル化合物 CGI325 などを取り上げた．分解前の励起三重項状態を TR-EPR 法や吸収・りん光分光法により観測し，その特徴を議論した．

想定される CGI325 の光分解反応を Scheme 1 に示した．これらの中間体は TR-EPR 法で観



Scheme 1 オキシムエステル化合物 CGI325 の分解反応

測できた．また，パルス EPR 法により得た FID 信号強度の時間変化より 1-im ラジカル濃度の時間変化を測定した結果，分解反応がサブナノ秒で起こることが示唆された．一方，過渡吸収法からは，ラジカル生成反応には T_1 状態を前駆体としたサブマイクロ秒で起こる経路もあることが分かった．以上より，オキシムエステル化合物の分解反応には，励起三重項のスピン分布が熱緩和する前の高速な分解や熱緩和後の遅い分解など，2 つ以上の経路があることが分かった．

(2) ラジカルの付加反応 重合反応の次のステップは開始剤ラジカルのモノマーへの付加反応である．付加反応の速度定数は重合反応を理解する上で重要である．速度定数の測定には過渡吸収分光法が一部のラジカルで有効だったが，観測可能な場合でも生成ラジカルの構造決定は難しい．一方，TR-EPR 法はラジカルの構造決定が可能である点が優れているが，反応速度定数の測定は困難である．そこで私はパルス EPR を用いた電子スピンエコー法により，反応するラジカルを選択的に観測して速度定数を測定した．ラジカルの電子スピンがもつ緩和時間 T_M^* のモノマー濃度依存性を測定し，ラジカルのモノマーへの付加反応速度定数の決定に成功した．様々なラジカル - モノマーの系の反応速度定数をトルエン中で測定し，系によってその値が $10^4-10^8\ \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と大きく異なることを見出した．

反応速度定数を決める因子は、(1) 反応前後のエンタルピー差 (*enthalpy effect*, ΔE_{enth}), (2) ラジカル-モノマー間の電荷移動相互作用の大きさ (*polar effect*, ΔE_{pol}), であるとされている. アレニウスの式が成り立つ場合, 2つの寄与の大きさ ($=\Delta E_{\text{enth}}+\Delta E_{\text{pol}}$) と反応速度定数の関係は式 1 のようになる.

$$\ln k = \frac{1}{RT}(\Delta E_{\text{enth}} + \Delta E_{\text{pol}}) + C \quad (\text{式 1})$$

$\Delta E_{\text{enth}}+\Delta E_{\text{pol}}$ は既報に従い, 量子化学計算により見積もった. Figure 1 は $\Delta E_{\text{enth}}+\Delta E_{\text{pol}}$ に対して付加反応速度定数の対数をプロットしたもので, リン中心ラジカルと炭素中心ラジカルそれぞれの結果を示した. Figure 1 の点線は傾きが $1/(RT)$ であり, 確かに式 1 が成り立つことが分かった. 以上より, 付加反応速度は *enthalpy effect* および *polar effect* により決まると結論した.

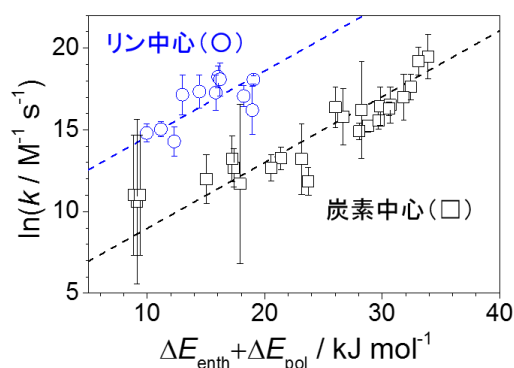


Figure 1 ラジカル付加反応速度定数 k と活性化エネルギーへの寄与の大きさ ($\Delta E_{\text{enth}}+\Delta E_{\text{pol}}$) の比較 (注 1)

【まとめ】 本研究では, DEP を用いたパルス EPR 計測によって DEP 発生を定量的に測定した. 定量データに基づき, 励起種のラジカルによる消光において分子の拡散運動や消光距離が衝突対ダイナミクスに与える影響を議論した. また, DEP を利用した計測法の優位性を示すため, 光重合初期過程の観測を行ない, ラジカルの同定, ラジカル発生経路の解明および付加反応速度定数の計測とその大きさに寄与する因子の解明を行った.

【報文目録】 (1) “Pulsed EPR measurements on reaction rate constants for addition of photo-generated radicals to double bonds of diethyl fumarate and diethyl maleate”, H. Takahashi, K. Hagiwara and A. Kawai, *Mol. Phys.* *in press*.

(2) “Addition Rate Constants of Phosphorus- and Carbon-Centered Radicals to Double Bond of Monomers as Studied by a Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Method”, H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya and A. Kawai, *J. Phys Chem. A*, 119, 8261 (2015).

(3) “Pulsed EPR study on large dynamic electron polarisation created in the quenching of photo-excited xanthene dyes by nitroxide radicals in aqueous solutions”, H. Takahashi, M. Iwama, N. Akai, K. Shibuya and A. Kawai, *Mol. Phys.*, 112, 1012 (2014). 他2報

【講演目録】 “Dynamic Electron Polarization Created by the Interaction between Singlet Oxygen and Trityl Radical”, H. Takahashi, T. Tamura, M. Kato, V. Khramtsov and A. Kawai, Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2016, Irkutsk, Russia, 2016. 他21件

(注1) This is an Accepted Manuscript of an article published by Taylor & Francis in *Molecular Physics* on 10 Aug 2016 available online: <http://www.tandfonline.com/10.1080/00268976.2016.1215565>.