

博士学位論文審査要旨

氏 名	平野 弘樹
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博甲第 297 号
学位授与の日付	2023 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	Novel experimental methods for radical reaction rate constants utilizing laser synchronized pulsed EPR spectroscopy
論 文 審 査 委 員	主査 神奈川大学 教授 河 合 明 雄
	副査 神奈川大学 教授 堀 久 男
	副査 神奈川大学 教授 松 原 世 明
	副査 神奈川大学 准教授 東海林 竜 也
	副査 神奈川大学 准教授 鈴 木 健太郎

【論文内容の要旨】

本論文は、ラジカル種の反応がいかに進むかを理解する上で重要なラジカル反応素過程の観測およびその速度定数の決定について、普遍的にこれを実現する実験手法の開拓を目指した研究について記されている。この研究目的に基づき、レーザーとパルス EPR を組み合わせた先端的な計測法に着目し、(1)従前研究があったラジカルのスピンエコー (ESE)を利用する方法、および(2)ラジカルの自由誘導減衰(FID)をモニターする新規な方法、の 2 つの実験法開拓を柱として研究を進めた。また、得られた成果ならびに開拓した方法により、多くのラジカル反応について速度定数を決定し、これに基づいたラジカル反応に関する理論的考察を行った。以下、各 Chapter について記述する。

Chapter 1 では、General Introduction として、本研究の背景となるラジカル反応の研究の歴史を述べ、そのためにこれまで開拓されてきた観測法や関連する理論について概説している。これらの知見をもとに、ラジカル素反応過程の速度定数測定が困難であることを述べ、本研究でその測定法開拓を行う意義が述べられている。

Chapter 2 では、The General Description of Dynamic Electron Polarization と題して、本論文を理解するうえで重要な知見である動的電子スピン分極(DEP)について、その理論の詳細や実験との関わりを中心に解説を行っている。

Chapter 3 では、Experimental Methods として、本研究で用いたレーザーやパルス EPR 分光法などの実験手法、試薬の扱いや量子化学計算法などの関連情報について、一般的に解説がなされている。

Chapter 4 では、Radical Reaction Rate Constant of Fullerenes Investigated by Spin Wave Packet Observation と題し、ESE を利用してラジカルの反応速度定数を決定する方法についての研究を論じている。この方法自体は先行研究があるため、ここではこの実験手法の長短所を明確に

することを目的とした。ラジカル消去能があると考えられているフラレーンを対象として、ラジカルとフラレーンの素反応である付加反応に対して速度定数測定を行った。EPR 法の特長である高エネルギー分解能を生かし、フラレーンへのラジカル付加体について、異性体まで区別した反応速度定数の決定に成功している。この研究を通して ESE 観測の問題点をいくつか指摘している。

Chapter 5 では、A Novel Method for Radical Reaction Rate Constants by Polarized Spin Magnetization Observation と題して、Chapter 4 で述べた ESE 利用法とは異なる反応速度定数測定法、すなわち FID をモニターする方法を提案している。この方法は、本論文の研究で世界に先駆けて開発されたもので、ラジカル反応速度の観測法として独創性が高い。光分解などで生じたラジカルは DEP を持つが、これはラジカルのスピン格子緩和時間で減衰する。この減衰速度はラジカルの FID を見ることで観測可能である。この減衰速度は、ラジカルが反応して消失する場合は、その反応速度の分だけ速くなる。従って、FID をモニタして DEP の減衰する様子を観測すれば、反応速度定数を決定することができる。この方法を実践すべく、具体的にベンジルラジカルなど光重合などで良く使われるラジカルについて、様々なオレフィン類との反応速度定数を決定した。得られた結果を、既に確立されている ESE を見る方法で決定した速度定数と比較し、提案した方法が実用可能であることを結論した。これを受け、ESE と FID どちらをモニタする方が優れているかについて、様々な観点から考察し、レーザーとパルス ESR を同期させた計測法の特徴を総括した。

Chapter 6 では、New Source of Spin-Polarized Radicals for Rate Constant Measurements と題して、ESE や FID を観測する方法いずれにとっても重要な測定感度向上を目指した研究を述べた。これまでの研究では、強い DEP を生じる光分解反応のみが観測対象であったが、この制約を乗り越えるべく、水素引き抜き反応を利用する方法を提案した。具体的には、オキシムエステル化合物の光分解で生じるフェニルラジカル、およびベンゾフェノン光励起で生じる三重項ベンゾフェノンを利用する方法である。いずれも水素引き抜きが速く、かつ DEP が強い。これらの反応を利用することで、様々な化合物から水素が引き抜かれて得られるラジカルを、DEP が強い状態で生成させることに成功した。このようなラジカルは十分に高感度で測定でき、パルス EPR による速度定数測定が可能であることを実証した。

Chapter 7 では、Semi-Empirical Evaluation of Radical Reaction Rate Constants と題して、ここまでの実験手法開発を通して計測した 40 を超える様々なラジカル反応速度定数について、得られた値を総合的に解釈できる理論的な考察を行なった。オレフィンへのラジカル付加反応に関しては、反応エンタルピーおよびラジカルとオレフィンの間の電荷移動相互作用が、反応の遷移状態エネルギーの値に関与するモデルを参照し、速度定数のこれら 2 つの因子への依存性が定性的に理解できることを示した。

Chapter 8 では、Summary and Concluding Remarks と題して、本研究がラジカル反応速度定数に対する信頼度の高い計測法をレーザー同期パルス EPR を用いることで開拓したことを結論した。この成果は、これまで困難であった様々なラジカルに対して速度定数を決定する道を拓いており、その点で学術的に価値が高いことを主張している。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は、平野氏が行った独創的なラジカル反応速度定数計測法の開発について、英文により論述されている。審査に当たっては、提出された論文の査読を行い、また約 40 分にわたる平野氏に

よる概要説明の公聴会を開催し、総合的に論文審査を行った。他にも、本論文に関連する学術論文や学会発表などについても評価を行い、博士研究として優れていることが裏付けられているかを審査した。以下、論文内容について論評する。

Chapter 1 では序論として、本論文が主題とするラジカル反応の素過程を観測することの重要性について、概説された。一般の化学反応は複合反応として進行する場合が多く、反応機構の正確な理解には素反応に分割して考えることが重要で、そのために過渡吸収法やスピントラップ法の開拓がなされてきたことに言及した。それらの学問的価値の評価をしたのち、問題点を提議した。その解決法として、平野氏が取り組むこととなったレーザー同期パルス EPR 法の紹介がなされた。研究背景に関する説明として十分な文献情報や適切な知見が取り上げられており、本論文の序論にふさわしい内容と評価された。

Chapter 2 では、本研究で用いた先端的計測機器であるレーザーやパルス EPR の原理の説明や問題点などの指摘がなされた。これをもとに、平野氏が提案することとなった反応速度計測法の原理についての解説が適切になされている。

Chapter 3 では、本研究で提案した実験手法の実現にあたって、感度向上の面で本質的に重要である DEP に関し、その研究の歴史的経緯や光を用いた DEP 発生機構の詳細にいたるまで、適切に論述されている。

Chapter 4 では、既存の観測方法である ESE を用いた方法について、フラーレンのラジカルトラップ反応を題材にした評価を行っている。この反応は、樹脂やオイルなどの劣化防止の面で重要な反応であり、本論文で決定することができた速度定数は、実用面でも重要である。平野氏は、この研究を通して既存の方法の長短所を論じ、新しい方法の必要性を提言している。

Chapter 5 では、平野氏が提案した FID を計測してラジカル反応速度定数を決定する方法について概説している。紹介されている反応系は多数におよび、付加反応や水素引き抜き反応など、反応の多様性にも配慮している。観測された速度定数は信頼できる結果であり、新規なラジカル反応速度定数測定法の開発に成功したことを高く評価できる。

Chapter 6 では、測定感度の向上に資する新しい DEP を持ったラジカル発生法の提案と、実験による実証がなされている。非常に有用な提案であると評価できる。

Chapter 7 では、得られた反応速度定数が半経験的理論の解釈と合致するかについて、H.Fischer らが提案したモデルに基づいた速度定数の値の評価を行っている。平野氏が観測した約 40 におよぶオレフィンへの付加反応については、合理的に速度定数が説明された。今後は、より多様な反応系に対して速度定数を測定し、より一般的な理論による解釈が期待される。

Chapter 8 では、本論文の総括を行っており、本研究が成し遂げたレーザーと同期したパルス EPR 法によるラジカル反応速度定数の決定法について、その意義や将来性について十分高い認識を持っていることが確認できた。

以上をまとめるに、平野氏が独創的で新規なラジカル反応速度定数測定法の開拓に成功したことが、明確に示されている。ラジカル反応は、広く化学の様々な分野で重要であるため、このような新手法の開拓は大変意義が高い。また平野氏は、これらの成果を積極的に学術論文や学会等で発信する能力を有している。従って、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。