

氏 名	竹 田 敬 司
	たけ だ けい じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 549 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 9 月 25 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	ELECTRON SPIN RESONANCE STUDY OF RADIATION CHEMICAL REACTIONS IN ORGANIC SOLIDS (有機固体における放射線化学反応の電子スピン共鳴吸収による研究)

	(主 査)	
論文調査委員	教 授 岡 村 誠 三	教 授 東 村 敏 延 教 授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

第1編では放射線を照射することによって固相の不飽和炭化水素に生成する遊離ラジカル中間体を、ラジカルと不飽和炭化水素の附加反応で生成する遊離ラジカル中間体と比較することによって放射線固相重合の反応機構に関する資料を得るために行なった電子スピン共鳴吸収 (ESR) 法による研究結果を述べている。

すなわち第1章ではジェンモノマーを使うことによって多種類の遊離ラジカル生成が期待されるという理由からイソプレン, 1,3-ペンタジエンおよび2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンが選ばれた。電子線照射によってこれらの共役ジェンの固相に生成する遊離ラジカルの構造と, 紫外線照射および水酸基ラジカルやメチルラジカルとの反応で生成する遊離ラジカルの構造とを ESR 法で比較した。その結果電子線照射ではモノマー末端にラジカルの附加した型のアリル型ラジカルが得られるが, 他方 OH および CH₃ ラジカルの攻撃および紫外線照射では水素引きぬき反応などによる別の型の遊離ラジカルが生じることを認めた。つまり電子線照射によるラジカル生成はラジカル重合過程などで生成する生長ラジカルではなく別のプロセスによって生じる可能性が考えられる。著者は放射線固相重合がこの場合にはラジカルイオンにより開始され生長反応はイオンの的に進行し残された不活性ラジカルとしてアリル型遊離ラジカルが観察されたものと推定している。

つぎに第2章ではメチレンシクロアルカン $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)_n$ について前章と同様に生成する遊離ラジカルの構造を ESR 法によって調べた。いずれの方法によってもメチレンシクロプロパン ($n=2$) と-ブタン ($n=3$) では環の開裂がおこり同ペンタン ($n=4$) では開環せず環上の水素の離脱がおこるが, これは環のひずみの大きさに対応する。また電子線照射, メチルラジカルおよび水酸基ラジカルとの反応および紫外線照射それぞれによって生成する遊離ラジカルの構造を比較すると前2者と後2者に大別できることを知った。

第2編ではジケテン $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}=\text{O}$ の結晶状態での放射線重合の反応機構を追求する一手段

として捕捉遊離ラジカルの ESR について研究した結果を述べている。

すなわち結晶状態では放射線固相重合によって開環重合がおこりポリエステルが得られるがガラス状態では重合しないことを認めた。これに対応して結晶状態では得られる ESR スペクトルに顕著な温度変化が認められるのに対しガラス状態では光によってブリーチされ易い捕捉電子と思われる化学活性種が生成しこれは温度変化を示さないことを知った。また重合のおこる温度について照射後効果を調べ -196°C での γ -線照射中にもかなりの割合で重合がおこっていることを認め、さらに昇温過程で結晶内に生成したポリマー分子間に架橋反応のおこることが見出された。

第3編では有機サイアノイド結晶を γ -線照射して得られる電子過剰中心 (Electron Excess Center) について ESR スペクトルを詳細に吟味した結果を述べている。

まず第1章ではアセトニトリル (CH_3CN) および各種の同位元素で置換したアセトニトリル類 (CD_3CN , $^{13}\text{CD}_3\text{CN}$, $\text{CD}_3\text{ }^{13}\text{CN}$, $\text{CD}_3\text{ }^{15}\text{N}$) の被照射単結晶についてその ESR スペクトルを解析した。従来アセトニトリル結晶の放射線照射によって生じるイオン種は捕捉電子であろうという報告もあったが、ここでは ESR パターンの g -値および各原子核の超微細構造のテンソル値からアセトニトリル高温 (-58°C 以上) 安定結晶相で捕捉されるのは捕捉電子ではなくダイマーアニオンであり、また低温 (-58°C 以下) 結晶相ではモノマーアニオンが生成することを明らかにしている。この場合のダイマーアニオンは、2つの分子の反結合性 P 軌道の重なりから生じる分子間の軌道に過剰電子が入ったことによって安定化された構造をもち、またモノマーアニオンは曲げられた σ -型のモノマーラジカルに入ったものと解釈している。なお両アニオン種とも可視光の照射によりメチルラジカルと CN^- イオンとに解離するが、これらは加温により可逆的にアニオン種に還元する。

またこの反応の活性化エネルギーは2つの結晶相で同一であるがその反応速度自体は高温相の方が低温相よりはるかに大きいことを見出している。

つぎに第2章ではアジポニトリル [$\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, $\text{CN}(\text{CD}_2)_4\text{CN}$] サクシノニトリル [$\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $\text{CN}(\text{CD}_2)_2\text{CN}$] その他 [$\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, $n=3, 5, 6, 7$ および 8] について前章と同様に電子過剰中心が見出された実験結果が述べられている。この場合の電子過剰中心の生成はそれぞれ固体構造によってダイマーアニオンであるかモノマーアニオンであるかが異なり、またいずれの化合物にあってもガラス状態では電子過剰中心を捕捉することができなかった。またアセトニトリルの場合と同様に光照射によって解離して $\text{CN}(\text{CH}_2)_n$ ラジカルと CN^- イオンが生成し加温により可逆的に元の電子過剰中心にもどることを認めた。さらにこの反応の活性化エネルギーはすべてアセトニトリルの場合の値に近く、またその速度定数はダイマーへの反応かモノマーへの反応か、またD体かH体かによってのみ決まることを知った。なおダイマーアニオンの構造はすべての化合物について同一であると推定され従って中性分子が電子を捕捉した後に結晶中を移動して他の中性分子と結合してダイマーを生成するものと推論している。

最後の第4編では α -シアノ-O-トルニトリルの結晶に γ -線を照射した際に生成する g 値約2のシャ-

ブな1本線の ESR シグナルについて研究した結果が述べられている。すなわちこのシグナル強度は温度の上昇と共に指数関数的に増大し、また温度の下降と共に減少して可逆的に変化する。またこのシグナル強度は光照射によっても増大することを認めた。これらの観測事実からこのシグナルは伝導性電子によるものであり、つまりこの系は放射線照射で生起された半導体とみなすことができると結論している。

論文審査の結果の要旨

この論文は放射線固相重合反応ならびに放射線有機結晶内反応の初期段階を電子スピン共鳴吸収(ESR)法によって研究したものであって、前半においては放射線照射によってモノマー固相内に生成する遊離ラジカルの構造を他の方法によって生成したものと比較研究を行ない、後半においては放射線照射によって有機結晶中に生成する電子過剰中心の挙動について研究している。この論文で明らかにされた主な研究結果は次のようである。

1) 放射線照射によって生成する遊離ラジカルの構造と光照射ならびに安定ラジカルとの反応によって生成するものとを ESR 法によって比較研究し、3種のジエン、すなわちイソプレン、1,3-ペンタジエンおよび2,3-ジメチル 1,3-ブタジエン、ならびに3種のメチルシクロアルカン、すなわちメチレンシクロプロパン、-ブタンおよび-ペンタンについてそれぞれ電子線照射の場合に個有のラジカル構造を示すことから放射線固相重合の反応機構が普通のラジカル重合などの場合と異なる機構で進行しているものと推定している。

2) ジケテンの放射線固相重合に関連して、結晶状態とガラス状態での照射効果を ESR 法によって調べ、結晶状態では顕著な温度依存性を示す ESR スペクトルが得られるのに反し、ガラス状態では光照射によって消失する捕捉電子のスペクトルのみが見られる事実と放射線固相重合は結晶状態のみにおこり得る事実との対応を定性的ではあるが求めることができた。

3) 数多くのモノニトリルおよびジニトリル類の結晶を γ -線照射して得られる ESR スペクトルを詳細に調べ電子過剰中心としてダイマーアニオンおよびモノマーアニオンを見出した。これらの新しい化学種の詳しい構造を同位元素置換体を用いてある程度まで明らかにすることができた。この場合過剰電子がダイマーとして捕捉されるかモノマーの形で捕えられるかは主として結晶構造によって決定されることを知った。このことは広義の反応の場の影響として1つの興味ある研究結果であると考えられる。

4) モノマーアニオンおよびダイマーアニオンの形での電子過剰中心は可視光の照射と加温とによってメチルラジカルと CN^- イオンとに解離する反応と元のアニオン種にもどる反応との間を可逆的に変化し得ることを知った。そしてその反応速度について頻度因子と活性化エネルギーの内容についても吟味した。

5) 単結晶を毛細管中で成長させてその ESR スペクトルの異方性を詳細に吟味するという新しい実験方法を開発した。この方法は融点の低い化合物で普通の方法では単結晶の実験がおこないにくい化合物の ESR スペクトルの解析やその他の異方性物性の解析に応用範囲の広い方法であろうと思われる。

6) α -シアノ-O-トルニトリル結晶に γ -線照射をおこなうことによって1種の放射線誘起による有機半導体が生成する事実を確認しその機構について詳しい考察を加えている。

これを要するにこの論文は放射線固相重合ならびに放射線有機結晶内反応の初期の段階について ESR

法を用いて詳細に研究し放射線誘起の電子過剰中心および1種の有機半導体が生成する現象を見出すなど
学術上はもとより工業上にも注目すべき研究結果を得たものである。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。