



Title	γ線照射したグルコースによるテトラメチルパラベンゾキノンの還元反応の磁気化学
Author(s)	森, 隆資
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28773">https://hdl.handle.net/11094/28773</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	森 隆 資
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7 2 1 号
学位授与の日付	昭和 40 年 3 月 26 日
学位授与の要件	工学研究科原子力工学専攻
学位規則第 5 条第 1 項該当	
学位論文題目	γ 線照射したグルコースによるテトラメチルパラベンゾキノンの還元反応の磁気化学 (主査)
論文審査委員	教授 佐野 忠雄 (副査) 教授 桜井 良文 教授 堤 繁 教授 戸倉仁一郎 教授 吹田 徳雄 教授 品川 瞳明 教授 桜井 洋

## 論文内容の要旨

本研究は、テトラメチルパラベンゾキノンから、テトラメチルパラベンゾハイドロキノンへの単糖類による還元機構を研究しようとした。還元剤の単糖類としては、グルコース、マンノースおよび、フラクトースを用いた。還元過程で中間生成物として生成するフリーラジカルを磁気的方法を用いて、これらの反応の進行を追跡した。その結果、次のとおり理論的反応速度式を得た。

$$dx/dt = -(k_1 + k_2 \cdot y) \cdot d$$

$$y/dt = (k_1 + k_2 \cdot y) \cdot x - k_3 \cdot y$$

$$dz/dt = k_3 \cdot y$$

ここで

$x$  :  $t$  時間後のテトラメチルパラベンゾキノン(略称デユロキノン)の濃度

$y$  :  $t$  時間後のデユロセミキノンラジカルの濃度

$z$  :  $t$  時間後のデユロハイドロキノンの濃度

$k_1$  : デユロキノンが単糖類によりデユロセミキノンに還元される場合の速度定数

$k_2$  : デユロキノンがデユロセミキノンにより自動還元的にデユロセミキノンになる場合の速度定数

$k_3$  : デユロセミキノンからデユロハイドロキノンに還元される場合の速度定数

即ち、この種のラジカル反応においては自動還元反応を行なっていることを見出した。そこで、更に還元剤として用いたグルコースに  $\text{Co}^{60}\gamma$  線照射を用い、これを用いてテトラメチルパラベンゾキ

ノンの還元反応を行なわせ、この還元反応におよぼす  $\text{Co}^{60}\gamma$  線照射の影響を調べようとした。その結果、照射線量の増加とともに還元力が増大することを見出した。

一方、還元過程に生じるテトラメチルパラベンゾセミキノンラジカルの ESR スペクトルをとった。その結果、ラジカル分子は不対電子に対し、4 個のメチル基の12個の水素原子は全て同じ効果を持つような状態にあることが判明した。

また、テトラメチルパラベンゾキノンに対する  $\gamma$  線照射したグルコースの還元性の増大の原因を知るため、これら照射されたグルコースの分解生成物の分析をペーパークロマトグラフィーにより行なった。その結果、グルコン酸、グルクロン酸、グルクロノラクトン、アラビノース、エリスロース、ジオキシアセトン、グリオキザール等の生成を認めた。次にこれら各分解生成物によるテトラメチルパラベンゾキノンに対する還元性を調べた結果、ジオキシアセトンのみ、非常に強い還元性を示すことが判明した。そこでジオキシアセトンの水溶液中の挙動を NMR, pH, 分子量、赤外部吸収等を用いて調べた。その結果、ジオキシアセトンは水溶液中で単量体と二量体とは平衡状態にあり、80%強が単量体、その内75%～80%がエノール型をとり、その一部は、分子中より水素イオンを放出してイオンとなっており、その量は約0.1%である。

また、グルコース、マンノース、フラクトース、ジオキシアセトンの 0.5 モル水溶液の水素イオン濃度を追跡した所、テトラメチルパラベンゾキノンに対する還元力と同じ順位であることが判明した。

以上のことから、照射グルコースのテトラメチルパラベンゾキノンに対する還元性の増大は、その分解生成物中にジオキシアセトンの生成したことによることが判明した。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は  $\text{Co}^{60}\gamma$  線照射グルコースによるテトラメチルパラベンゾキノンの還元反応を磁気的  
方法によって研究したもので、緒論、本論五章および、総括よりなっている。

緒論においては、著者の試作した高感度の磁気天秤ならびに ESR (電子スピン共鳴吸収装置), NMR (核磁気共鳴吸収装置) を使用して、酸化還元反応の反応機構を追求しようとし、反応の一例として、テトラメチルパラベンゾキノンからテトラメチルパラベンゾヒドロキノンへの還元反応をとりあげている。本反応では、還元過程においてかなり安定な常磁性物質が存在するといわれているからである。

第一章では、单糖類によるテトラメチルパラベンゾキノンから、テトラメチルパラベンゾヒドロキノンへの還元反応を磁気天秤を使用して、時間的に追測し、中間生成物一反応時間曲線を数多くとめ、これらの実験結果から理論的な反応式を提出している。反応は一旦生成したセミキノンラジカルが、自動還元的に未反応のキノンと反応し、さらに、セミキノンラジカルを生ずることを明らかにし、また、各段階の反応の速度係数からそれぞれの反応過程の活性化エネルギーを求めてい

る。

第二章は、還元剤として使用するグルコースに $\gamma$ 線を照射した場合の影響を調べたものである。その結果、一般に $\gamma$ 線を照射したグルコースを使用するとテトラメチルパラベンゾキノンに対する還元力は増大すると述べている。これらの考察は第三章以下においてなされているが、本章ではさらにこの還元反応の過程において生ずるセミキノンラジカルを ESR によって測定し、セミキノンラジカルではベンゼン核についている 4 つのメチル基の 12 個の水素が不対電子に関して、すべて等価な構造であると述べている。

第三章では、前章の実験結果を考察するため  $\gamma$  線照射、未照射のグルコースからのオサゾンの生成実験を行ない、比較検討している。その結果、照射時間の増加とともに、オサゾンの収量が増加するが、しかし、融点が低下することを見出している。

第四章では、照射グルコース中の分解生成物をペーパークロマトグラフによって分析した、結果 グルクロン酸・グルコン酸・グルクロノラクトン・アラビノース・エリスロース・ジオキシアセトン・グリオキザール等が存在することを確認し、さらに個々の分解生成物を使って、テトラメチルパラベンゾキノンの還元反応を行なっている。その結果、 $\gamma$  線照射グルコースによって還元力が増大するのは、ジオキシアセトンを生成するためであると述べている。

第五章では、テトラメチルパラベンゾキノンの還元反応に対して非常に強い還元性を持つジオキシアセトンの水溶液中の挙動を NMR を用いて追求している。また、これと平行して水溶液中の水素イオン濃度、および、分子量の経時変化を測定している。その結果、水溶液中ではジオキシアセトンの単量体分子と二量体分子との間に平衡が存在し、水溶液中での単量体のエノール型とケト型との平衡時の存在比は 5 : 1 ~ 6 : 1 で、この時の水素イオン指数は常に、ほぼ 3 であると述べている。

さらにジオキシアセトン単量体の水溶液中での分子構造は 75 ~ 80% がエノール型で、約 0.1% がイオン化しており、容易に水素原子を放出してイオン化することを見出し、ジオキシアセトンの還元力を説明しているとともに、この種の還元反応の機構を解明している。

以上述べたところより著者の研究業績はつぎのよう要約できる。すなわち著者は精密かつ正確に測定し得る磁気天秤を試作し、 $\gamma$  線照射のグルコースによるテトラメチルパラベンゾキノンより、テトラメチルパラベンゾヒドロキノンへの還元反応をとりあげ、その反応過程を追測するとともに、中間生成物の構造を ESR によって推定した。さらに、 $\gamma$  線照射を行なったグルコースの還元力の増大の原因を NMR その他によって詳細に追求し、その原因と機構を解明した。とくにジオキシアセトン単量体単結晶をはじめてつくっている。

このように本論文は、放射線化学ならびに磁気化学の発展に貢献するところが大きいので、博士論文として価値あるものと認める。