



Title	多価アルコールおよび不飽和アルデヒド過酸化水素系に生成した遊離基の電子スピン共鳴吸収
Author(s)	市川, 隆久
Citation	大阪大学, 1966, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28862
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	市川隆久 いらかわ たかひさ
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8 5 8 号
学位授与の日付	昭和 41 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	多価アルコールおよび不飽和アルデヒド過酸化水素系に生成した遊離基の電子スピン共鳴吸収
論文審査委員	(主査) 教授 広田 鋼蔵 (副査) 教授 関 集三 教授 千原 秀昭 助教授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

種々のアルコールと過酸化水素の溶液をガラス状に凍らして紫外線照射すると遊離基がその剛性溶液中に捕捉されることは、Ingram らの研究によって明らかにされた。その遊離基の生成する反応はまず過酸化水素が紫外線を吸収して $\text{HO}\cdot$ ラジカルに分解し、そのラジカルが周囲の分子から水素を引抜くことによるものと推定された。例えば、メタノール中では $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 、エタノール中では $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}\text{OH}$ 、イソプロパノール中では $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ラジカルなどが生成することは ESR スペクトルの解析によって同定された。しかしながら、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、グリセロールなどの多価アルコールは複雑なスペクトルを示し、その解析は行なわれていなかった。低温固相中では紫外線照射によって種々の不安定な遊離基が捕捉される可能性があり、それがスペクトルを複雑にして解析を困難にする。しかし生成する遊離基を同定することは低温固相中の反応の特徴を明らかにする意味において興味を持たれる。又、常温溶液中の反応において生成する不安定な中間体の推定に重要な情報を与えるものと考えられる。

このような反応系において生成すると推定される $\text{HO}\cdot$ および $\text{HO}_2\cdot$ ラジカルは過酸化水素による有機化合物の酸化反応において最も基礎的なラジカルである。その反応性と構造を研究することは有機化合物の酸化反応を説明するために重要である。その反応性を調べるため、多価アルコールおよび飽和アルデヒドと過酸化水素の混合物を低温で紫外線照射し ESR 法で研究した。他方、その構造を調べるには、過酸化水素の単結晶は取扱いが困難なため常温で比較的安定な過酸化水素と尿素附加化合物の単結晶を 77°K で γ -線照射し、その ESR スペクトルを解析した。

(1) 多価アルコールと過酸化水素との系

エチレングリコール(重水素置換体, $\text{CH}_2(\text{OD})\text{CH}_2(\text{OD})$, $\text{CD}_2(\text{OH})\text{CD}_2(\text{OH})$, $\text{CDH}(\text{OH})\text{CDH}(\text{OH})$, $\text{CD}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ を含む), 1,2-プロパンジオール, 1,3-プロパンジオール, 2,3-ブタンジオール,

1,3-ブタンジオール、グリセロールの計6種類について ESR 吸収を種々の条件、例えば照射時間、照射に使用した光の波長範囲、温度などの変化により測定し、生成したラジカルの同定を行なった。

ガラス状多価アルコールでは共通して、照射初期に幅広い対称な1本線 ($\Delta H_{msl} = 40 \sim 50 \text{gauss}$, $g = 2,003 \sim 2,004$) が出現する。これら幅広い1本線は、その中心が自由電子の g 値にほぼ一致し、形も対称であることより $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$ ラジカルなどとは考え難く、唯一の可能性のあるラジカルとして、これを $\text{HO}\cdot$ ラジカルによるアルコールからの α -水素原子の引抜き反応によって生成したアルコールラジカルに帰属した。この際各種のラジカルの吸収線が重複し、超微細構造が塗りつぶされたと考えられる。照射を続けると、この一本線は一般に複雑な超微細構造を持つ非対称なスペクトルに変化した。試料の昇温によるスペクトルの変化を考慮に入れて、数種の遊離基が紫外線照射によって新たに生成することを見出した。その中で特に明確に判別されたものを次に示す。

エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、グリセロールなどは試料の昇温によってほぼ対称な超微細構造のスペクトルに変化した。これは超微細分離定数の比較から、 $\text{HO}\cdot$ ラジカルの水素引抜き反応によって生成するであろうと期待されるラジカルに帰属できなくて、むしろこの $\text{HO}\cdot$ ラジカルの水素引抜き反応によって生成する一次ラジカルが紫外線照射によって変化したカルボニル基を不対電子との、共役系に含む二次的に生成したラジカルに帰属した。ラジカルの不対電子密度は McConnell の半経験式および Fischer の半経験式を使って検討し、妥当な値が得られた。このような一次ラジカルの二次ラジカルへの光化学的变化の可能性は反応機構論的に考察されると共に、実験的にはエチレングリコールの重水素置換体の系に紫外線照射の際、生成する H_2 , HD , D_2 分子などの質量分析計による分析結果および分解生成物の化学的検出結果によってさらに確かめられた。

ホルミルラジカル $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ がエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール(微量)、グリセロール(微量)などで見出され、これは紫外線照射によって二次的に生成するラジカルの一つである。

紫外線照射を続けるとその後期に、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロパンジオールなどにスペクトルの中央部に幅の狭い一本線 ($\Delta H_{msl} = 13 \sim 17 \text{gauss}$, $g \leq 2,003 \sim 2,003$) が出現した。これは試料の昇温によって消失し、その線幅が十数ガウスとかなり狭く、超微細構造の見出されないことが特徴である。

(2) α , β -不飽和アルデヒドと過酸化水素との系

クロトンアルデヒド、メタクロレイン、アクロレインの計3種類について多価アルコールにおけると同様に種々の条件のもとに ESR 吸収を測定し、生成したラジカルの同定を行なった。

クロトンアルデヒドでは、 $\text{HO}\cdot$ ラジカルの γ -位水素原子の引抜き反応に起因する $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}=\text{CH-CHO}$ ラジカルの生成がスペクトルの解析によって結論された。メタクロレインとアクロレインでは、それぞれについて $\text{HO}\cdot$ ラジカルの β -位炭素への附加に起因する $\text{CH}_2(\text{OH})\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ラジカルおよび $\text{CH}_2(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H-CHO}$ ラジカルの生成がスペクトルの解析によって結論された。これらのラジカルはカルボニル基を共役系の中に含んでいるのが特徴である。McConnell の半経験式および

Fischer の半経験式を使って得られたこれらラジカルの不対電子密度の値は多価アルコールにおいて同定されたカルボニル基を含むラジカル $RR'\dot{C}-COR''$ の不対電子密度の値と比べて矛盾しなかった。HO・ラジカルはクロトンアルデヒドでは水素引抜き反応をしたが、これとは対照的にメタクロレインとアクロレインでは附加反応をした。HO・ラジカルの反応が化合物によって異なるのは生成ラジカルの共鳴安定化エネルギーに関係するものと推定された。気相におけるこれら不飽和アルデヒドの光分解および光増感反応では R-CHO 結合の切断が見出されているが、固相低温中ではそのような反応は起らなかった。

(3) 過酸化水素と尿素附加化合物

過酸化水素の分解反応で生成するラジカルについての知見は上述の多価アルコールおよび不飽和アルデヒドと過酸化水素の系での反応を説明するために重要であるばかりでなく、広く過酸化水素を用いる酸化反応を理解するために重要であるので、常温で比較的安定な結晶である過酸化水素と尿素の附加化合物を低温で γ -線照射したときに生成するラジカルを研究した。二種類のラジカルが「尿素マトリックス」中に捕捉され、スペクトルの解析によってそれらラジカルの g 値の主値と g テンソルの値が求められ、そしてそのスペクトルは $HO_2\cdot$ ラジカルと $O_2^{\cdot-}$ イオンラジカルに同定された。Stone の求めた g テンソル要素の主値についてのゲージ不変式を用いて得た $O_2^{\cdot-}$ イオンラジカルの g テンソルの最大主値の方向と実測値とはほぼ一致した。これら $HO_2\cdot$ ラジカルと $O_2^{\cdot-}$ イオンラジカルの g 値は、有機化合物の酸化反応の中間体として仮定されている $RO_2\cdot$ ラジカルの同定に基礎的な知見を与えるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

アルコールに過酸化水素を附加し、低温で紫外線照射すると、生成 OH ラジカルにより、水素が引抜かれ、各種の含酸素ラジカルが生成する。この方法は 1957 年 Ingram らにより ESR 法を用いて行なわれ、OH ラジカルと含酸素有機化合物との反応という見地から興味がある。しかしそれ以来この研究はほとんど行なわれていない。

市川君はこの方法を、多価アルコール（エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、2,3-, 1,3-ブタンジオール、グリセロール）及び α, β -不飽和アルデヒド（クロトンアルデヒド、メタアクロレイン、アクロレイン）とに利用した。その際、必要に応じては、各種の重水素置換体を合成して ESR スペクトルの比較を行ない、また昇温や光照射によるスペクトルの変化を調べ、生成ラジカルの同定を行なった。これにより OH ラジカルと上記有機化合物との 77°K 程度の低温における反応の進行を解明すると共に、十数種のラジカルの ESR スペクトルを同定することに成功した。

つぎに本反応では、きわめて寿命の短い OH ラジカルと思われるもの以外に開始ラジカルの関与が推測されているが、まだ明らかでなかった。市川君は、このため Searl, Smith, Wyard (1954) により発見された過酸化水素-尿素付加物に着目し、これを 77°K で γ 線照射し、新たに $O_2^{\cdot-}$ と $H\dot{O}_2$ との生成を確認し、それらのスペクトルの g 値のテンソルをも決定できた、その内、 $H\dot{O}_2$ については、

$\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の照射から定められた Wyard-Smith (1963) の値とよく一致し、 O_2^- については初めて信頼できる値を得た。この成果は、本研究のみならず、 O_2^- を生ずる可能性ある反応の研究にきわめて有用であろう。

以上を要するに市川君の研究は、低温反応へ ESR 法を利用した優れたものであって理学博士の学位論文として十分の価値あると認める。