



Title	有機放射線分解反応における中間体の構造と挙動に関する研究
Author(s)	大前, 忠行
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29241
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 2 】

氏名・(本籍)	大前忠行
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 1188 号
学位授与の日付	昭和 42 年 3 月 28 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	有機放射線分解反応における中間体の構造と挙動に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 桜井 洋 (副査) 教授 小森 三郎 教授 三川 札 教授 松田 住雄 教授 堤 繁 教授 戸倉仁一郎 教授 大河原六郎 教授 新良宏一郎 教授 吉川 彰一 教授 阿河 利男 教授 角戸 正夫 教授 守谷 一郎 教授 大竹 伝雄

論文内容の要旨

本論文は放射線による特異な反応を見出し、開発することを目的として、その基礎的研究を行なったもので、緒論、本文 4 章および結論からなっている。

緒論においては放射線化学反応における中間活性種としてのラジカルおよびイオンの重要性と、それらの構造と挙動を明らかにすることを骨子とした本論文の概要を述べている。

第 1 章では、立体特異性のあるシクロアルカン類 ($C_3 \sim C_8$) とシクロアルケン類 ($C_5 \sim C_8$) について、低温固相で電子線照射して得られる凍結ラジカルの構造と、昇温による変化を ESR スペクトルにより測定した結果について述べている。すなわち、シクロプロパンは主として開環によるアリルラジカルが凍結されるが、他はいずれも対応するシクロアルキルラジカル、あるいは 3-シクロアルケニルラジカルだけが選択的に凍結されることを認めている。また超微細結合定数より、それぞれの立体構造を説明している。昇温実験からはそれぞれの親分子マトリックス中におけるラジカルの熱振動と、拡散して消滅し始める温度を明らかにし、さらに 3-シクロヘプテニルラジカルは親分子マトリックスの相転移と同時に開環して直鎖アリル型ラジカルになるという特殊な温度依存性を見出している。

第 2 章では、脂環式 1 価アルコール類 ($C_4 \sim C_7$) について、同様の方法によってまず生成凍結ラジカルが、炭化水素とは違って炭素数により相異することを認め、それぞれの環骨格内部の歪みの差違によるものと考察している。また昇温実験からアルコキシラジカルの方がアルコールラジカルより熱的に安定であることを見出している。凍結ラジカルの紫外線照射によっては、それぞれ異性化が起り、さらに熱的逆反応のあることを示唆している。

第 3 章では、前章に続いて脂環式 2 価アルコール類の位置および立体異性体について、同様に凍結ラジカルの構造と熱的挙動を観察している。シクロペンターン-1,2-ジオールはシス体とトランス体

の間に変わりはないが、シクロヘキサン-1,2-ジオールはその両異性体間に ESR スペクトルの全く違うものを認め、アクシャル- β -プロトンとエクアトリアル- β -プロトンの数の相違に起因するものと考察し、特にこれを立体異性ラジカルとしている。またこれらの昇温実験で特異な分子内脱水反応や脱水素反応によって、シクロヘキサン-2-ラジカルと 2-ヒドロキシシクロヘキサン-6 ラジカルに変わることを確かめた。

第4章では、メタノールの気相放射線反応に電場を適応して、中間活性種の寄与について述べている。まず電場による飽和電流値とガス生成量から、吸収線量当りの絶対収量といえるイオン対収量を水素、一酸化炭素、およびメタンについて求めている。さらに電場による放射線分解におよぼす影響について、プロピレンをラジカル捕捉剤とした結果から、分子およびホット水素過程による水素量は電場の強さに比例して増大するが、ラジカル過程による水素は飽和電流領域で減少することを明らかにし、解離的電子捕獲が電極への速い電子吸着によって抑制されるためであると推定している。また一酸化炭素とメタンは全くイオン-分子反応によって生成することを確かめている。なお電場を適応しても初期のイオン化、励起および速いイオン-分子反応は影響されず、中和反応および解離的電子捕獲等の電子の関与した過程が特に影響されるものと考察している。

結論では、本文の内容を総括し、新しい放射線化学反応の指針を示している。

論文の審査結果の要旨

本論文は放射線化学反応におけるラジカル、イオンおよび電子等の中間活性種の構造と挙動を新しい手段によって明確ならしめたものである。

凍結照射によってラジカルの寿命を長くすると共に、ラジカルの種類を单一化することを見出し、さらに温度制御、光照射によってラジカルの種類を変え得ることを明らかにした。

また気相放射線分解中に電場を適応して、イオンおよび分子過程の寄与が制御され得ることを見出した。

以上の結果は新しい放射線化学反応の開発に幾多の指針を与えるもので、この方面の学術並びに工業の発展に貢献する所が大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。