



Title	ガラスおよび過冷却液体状態の溶媒中における若干の遊離基の分子運動と化学反応
Author(s)	太田, 信昭
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32724
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

【 2 】

氏名・(本籍)	おお 太 田 のぶ 信 昭
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 0 1 6 号
学位授与の日付	昭和 55 年 6 月 23 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	ガラスおよび過冷却液体状態の溶媒中における若干の遊離基 の分子運動と化学反応
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 (副査) 教授 千原 秀昭 教授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

ガラス状態にある数種の有機低分子化合物は、光や放射線照射によって生じ常温では不安定な遊離基を捕捉する剛性溶媒として広く用いられる。この遊離基の中には昇温すると溶媒のガラス転移点(Tg)付近で急速に減衰するものがある。この原因を明らかにするためにガラスおよび過冷却液体状態となる溶媒に溶質として安定な遊離基を加え、その回転および拡散運動の速さを溶媒のTg附近の温度域で電子スピン共鳴(ESR)法を用いて調べた。

回転運動の検討においては溶質としてニオロキシド類と二酸化塩素(ClO₂)を、溶媒として室温から液体窒素温度への急冷によりガラス状に固化する3-メチルヘキサン(3MHX)、トルエン(Tol)、および2-メチルプロパン-1-オールのようなアルコール(ROH)等を用いた。

これらの溶媒のTg付近でニトロキシド類のESRは無秩序配向スペクトルのままであった。従ってその回転運動はTg附近の温度で急激に変化しないと言える。一方ニトロキシド類より小さい分子であるClO₂の場合にはTolやROH等においてTg付近でESR線形の変化が生じた。溶媒が3MHX等のアルカンの場合ではガラス状態を保つ温度領域でもClO₂のスペクトルは変化した。これらの事は、ClO₂の回転運動を考慮した線形の理論計算よりClO₂の回転運動がTolやROH等においてはTg付近で励起され、一方3MHX等のアルカン溶媒中ではガラス状態においてもClO₂はかなり回転している事を意味すると結論した。

次に上記の溶媒の過冷却液体中における遊離基のESRの線形変化よりその回転運動の速さを評価した。その結果溶質の回転運動にはストークスとアインシュタインのモデルは成立せず、溶質は溶媒とはむしろ独立して回転しているという結果を得た。種々の溶質と溶媒を組み合わせることで溶質の回転運動

を比べると若干の差異が認められたので、この運動に影響する溶質や溶媒の運動について議論した。

3MHX中の ClO_2 のESR強度は、 T_g を含む77~125Kの温度範囲で時間の経過と共に減衰する事を見出した。この現象を試料の急冷に伴って生じた ClO_2 の近接対同士の二量化反応($\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow (\text{ClO}_2)_2$)に帰因する反磁性二量体の形成と考えた。 ClO_2 の減衰速度は105K以下では温度の上昇と共に増加するが、105K以上では逆に減少した。この事から上記の反応の逆反応である二量体の分解が温度の上昇と共に早くなると考えた。この二量体形成の正逆の反応および ClO_2 の初期分布と拡散運動を考慮して ClO_2 の消失反応の解析を行い、実測の結果をほぼ満足に説明できた。

この消失反応の解析により評価された ClO_2 の拡散定数を用いて3MHX中の ClO_2 の拡散運動を検討した。この拡散定数は溶媒の T_g 附近から温度の上昇と共に急激に増加し、その活性化エネルギーは68 kJ/molと評価された。

上記の結果を用いてヨウ化水素を含む3MHXガラスの光照射により生成する3-メチルヘキシルラジカル(3MHX \cdot)の減衰を検討した。この3MHX \cdot は溶媒の T_g 以下の温度ではその初期濃度には依存しないが、一次反応プロットの傾きが時間の経過と共に減少する様に減衰した。一方 T_g より高温では、3MHX \cdot は一次反応に従って急速に減衰した。この3MHX \cdot の減衰の一次反応プロットの初期と30%減衰時における傾きのアレニウスプロットの勾配は初期の減衰では T_g において変化しないが、30%減衰時のそれは T_g 附近から急速に増加する事を見出した。これらの事より3MHX \cdot と反応する相手には3MHX \cdot と近接して存在するものと離れて存在するものがあると考えた。さらに、これまでの溶質の回転や拡散運動の結果から前者の減衰は反応種の回転および秤動運動、一方、後者は反応種の拡散運動が影響していると考えた。この事から T_g 附近から3MHX \cdot が急速に減衰するのは、反応種の拡散運動が T_g より急激に早くなる事に基づくと推論した。

論文の審査結果の要旨

ガラス状態および過冷却状態の有機又は無機物質を、光化学反応および放射線化学反応において生成する活性な遊離基、イオンを捕捉安定化する媒質として使用する剛性溶媒法又はマトリックス分離法と呼ばれる方法は、活性な化学反応中間体に関する各種の分光学的研究に広く利用される。

太田信昭君は、これらの活性な中間体が、ガラスおよび過冷却状態の媒質中に捕捉安定化される機構を明らかにし、更に昇温に伴って開始される活性種間の反応に関する詳細な知見を得ることが、低温固相中における化学反応の機構を明らかにする上に、大変重要であると考え、先ず二、三の安定遊離基についてガラス状態及び過冷却状態の有機溶媒中における分子運動と溶質分子間相互作用を電子スピン共鳴法を用いて詳細に研究し、更に光化学反応によって生成する水素原子並びに遊離基の反応の研究を行なった。

太田君は、これらの実験結果とその理論的解析の結果に基づき、溶質分子の運動性が溶質分子の大きさ、溶質間、溶質・溶媒間相互作用によって大きく影響を受け、ガラス転移点および融点付近にお

ける回転運動の急激な変化が分子半径の小さな溶質に顕著であり、更に過冷却液体の状態における遊離基間の会合反応速度が、近接した遊離基対の分布と密接な関係をもつことを明らかにした。又、光化学分解によって生成する原子及び遊離基の反応において、分解の際に生成したもう一方の片割れの遊離基との再結合反応が大きく影響することを明らかにした。上記の研究成果は低温固相中の化学反応に関する多くの重要な基礎的知見を含み、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。