



Title	アルカン結晶中におけるアルケン、アルキンの負イオンラジカルの構造と反応に関する研究
Author(s)	松浦, かおる
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38414
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 >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

氏 名 まつ 松 浦 かおる

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 10566 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 5 年 3 月 15 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 2 項該当

学 位 論 文 名 アルカン結晶中におけるアルケン、アルキンの負イオンラジカルの構造と
反応に関する研究

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 桑田 敏治

(副査)
教 授 馬場 宏 教 授 京極 好正
教 授 山口 兆

論 文 内 容 の 要 旨

n-アルカンの放射線損傷の初期過程及びアルキルラジカルの生成機構は明確ではなく、その解明には固相中における正孔、電子、水素原子等の粒子の反応の理解が必要である。長鎖アルカンは分子が層状に配向した結晶構造を有し、炭素数の偶奇で結晶構造が異なるので、これら粒子の移動、反応の結晶構造依存性を通して、固相放射線化学反応についてより深い理解が得られると期待される。著者の属する研究室では、*n*-アルカン等の放射線化学に対する理解を深める目的で、種々の混晶系を用い放射線化学における結晶構造依存性や不純物・格子欠陥等の役割を調べている。また最近アルケン/*n*-アルカン混晶の極低温照射により、高い負の電子親和力 ($\sim -2.0\text{eV}$) を持つために従来その生成が困難視されていたアルケンの負イオン種が、初めて ESR 法により検出された。

本研究ではこれらの研究の一環として、不飽和炭化水素/*n*-アルカン混晶について ESR 法により以下の研究を行い、不飽和炭化水素の正・負イオンの構造と反応を解明すると共に、*n*-アルカン結晶中の電子移動が結晶構造に大きく依存すること等を明らかにした。

(1) アルキン/*n*-アルカン混晶中の負イオンラジカル生成とその構造。

アルケンより大きな負の電子親和力 (-2.6eV) を有するアルキンアニオンも、同混晶系の極低温放射線照射により初めて捕捉・検出された。その粉末 ESR スペクトルを解析し、*g* テンソル、水素の超微細結合テンソルの検討、及び分子軌道計算からアルキンアニオンはトランスベント構造を有すること等を明らかにした。又ベント構造であるのにアセチレンアニオンの ^{13}C の等方的超微細結合定数が非常に小さいことがわかった。分極の機構を解析して、これは零次の基底状態 ($\Phi_0(A_g)$) に分子軌道 $\sigma_{cc}(a_g)$ から $\sigma_{CH} \cdot (a_g)$ への電子励起状態が混じり、負のスピンの分極が寄与するためであること等を明らかにした。

(2) *n*-アルカン混晶中のアルケン正・負イオンの分子構造、電子状態の比較。

アルケンアニオンは非平面 (ピラミッド) 構造を有し、その β 水素の超微細結合定数は平面構造を有するカチオンの約 $1/3$ であり極めて小さい。分子軌道及び摂動計算等により、その β 水素への超共役が小さいのは、主に π_{cc}^* 反結合性軌道と *C-H* 疑 π 結合性軌道間の大きなエネルギー差によること等を明らかにした。

(3) 不飽和炭化水素/*n*-アルカン混晶中に捕捉されたアルケン、アルキン負イオンラジカルの反応と電子移動に対する結晶構造依存性。

アルカン中で生成したアルケンの正・負イオンラジカルの光反応、及びより強い電子捕捉剤 (ハロゲン化アルカン)

の添加効果の研究から、この正・負イオンは光により再結合反応し失活する。その再結合は正イオンではなく負イオンからの電子の放出により起きること等がわかった。さらに n-アルカン二成分混晶及びアルキン／n-アルカン混晶を用いた研究の結果、捕捉電子の77 K 等温減衰速度やアルキンアニオンの77 K 光退色速度は分子層間隔の広い斜方晶系中の方が速い等、結晶中での電子移動に関して分子層界面が重要な役割を果たすことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

松浦さんは、有機化合物の放射線化学反応の基本となる炭化水素と放射線の相互作用を明らかにすることを目的とし、低温固相の各種炭化水素中に γ 線照射によって生成する正負イオンの構造と反応の詳細な研究を行なった。本研究論文は、放射線化学反応に関する多くの重要な基礎的知見を含み、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。