

学 位 論 文 題 名

Photoinduced Isomerization of Alkyl Radicals in Low Temperature Solids

(低温固相でのアルキルラジカルの光異性化反応)

学位論文内容の要旨

高分子の1次元鎖間に橋を架けて3次元化する架橋や、高分子に異なる高分子を枝接ぎするグラフト重合は、高分子材料の物性改善や高機能化に有効な方法である。架橋やグラフト重合を行う手法として、高分子材料に放射線を照射してラジカルを生成させ、これを起点として高分子反応を起こさせる方法がある。この方法は成形後の高分子材料にも適用可能であるという利点を有するが、高分子鎖の切断も同時に生じ、材料の劣化を引き起こすという問題がある。

放射線照射と紫外線照射を逐次的に行うと、放射線による劣化を避け、架橋を効率良く行い得ることが知られている。この場合、放射線によって生じた高分子ラジカルが紫外線を吸収して異性化することにより、その物理的、化学的性質を変化させていると予想されるが、その詳細については明らかになっていない。

本研究は、放射線で高分子内に生じたラジカルに対する紫外線の効果を知るべく、高分子モデル物質としてアルカンを選び、ラジカル種の寿命が長く、観測が容易な低温固相でのアルキルラジカルの光異性化について研究したものである。本論文は全六章で構成される。

第一章は本論文の序論であり、本研究の目的と意義、アルキルラジカルの光化学反応に関してこれまでに報告されている研究の内容、および本論文の構成を紹介したものである。

第二章では、アルキルラジカルの光異性化の反応機構について知るため、光異性化に対する一次同位体効果（実際に反応に関与する原子における同位体効果）について調べた。2級ラジカルの両端のメチル基の水素をすべて重水素化すると、2級アルキルラジカルから1級アルキルラジカルへの光異性化が著しく抑制されることがわかった。このことから、光異性化は水素原子トンネル反応によって進行することがわかった。重水素化アルカン固体中に捕捉された水素化アルキルラジカルでも光異性化が観測されることから、光異性化は励起アルキルラジカルの分子内水素移動でも進行可能であることがわかった。

第三章では、光異性化に対する分子間および分子内水素移動の寄与を比較するため、水素化アルカンおよび重水素化アルカン固体中に捕捉された水素化アルキルラジカルの光異性化の効率を比較した。いずれの固体中でもほぼ同じ効率で反応が起こることがわかった。このことから、アルキルラジカルの光異性化においてはラジカルと周囲のアルカンとの間の分子間水素交換反応の寄与は小さく、主に分子内水素移動で反応が進むことがわかった。また、メチル基以外の部分を重水素化したアルキルラジカルの光異性化を調べることで、分子内水素移動で反応が進むこと、および分子端から2または3番目の炭素位置にラジカル点を持つ2級アルキルラジカルの光異性化ではメチル基の水素が直接ラジカル点へ移動することが確認された。

第四章では、光異性化の反応機構についてより詳しい知見を得るため、光異性化に対する二次同位体効果（実際に反応に関与する原子以外の原子における同位体効果）について調べた。メチル基の水素の一部のみ重水素化した場合でも、光異性化は著しく抑制されることがわかった。この原因として、移動する水素以外の水素を重水素置換することによりトンネル水素移動の確率が減少するためであると考えた。トンネル反応の確率は、移動する粒子の換算質量と、透過すべきポテンシャルエネルギー障壁の高さと厚さに依存する。光異性化に際しては、メチル基の混成軌道が sp^3 から sp^2 に変化しつつ水素移動が起こる。この軌道の変化にはメチル基のH-C-C変角振動が関わっているため、移動する水素以外の水素も変角振動に関与し、換算質量に寄与する。これらの水素を重水素化することで換算質量が増大するため、トンネル水素移動確率が減少し、反応の効率が低下したと考えた。

第五章では、光異性化の効率と水素移動距離の関係を調べるため、分子内でのラジカル点の位置が異なるアルキルラジカルの光異性化の効率を比較した。ガラス固体中では分子端とラジカル点との間の距離が長くなるに従い、光異性化の効率が低くなることがわかった。分子端から2または3番目の炭素位置にラジカル点を持つ2級アルキルラジカルの光異性化の効率は結晶中では水素移動距離によっては変化しないことが既に知られている。光異性化の効率の固体構造依存性の原因を知るため、励起状態でのアルキルラジカルの電子構造を分子軌道計算により調べた。2級アルキルラジカルの最低励起状態では、メチル基が負電荷、ラジカル点が正電荷を帯びた状態となることがわかった。従って、光異性化はメチル基からラジカル点へ水素の陰イオンが移動することで起こると考えた。分子内炭素原子がすべて同一平面内にある結晶中のラジカルと、C-C-C-C2面角が165度の最安定構造となる、ガラス固体中のラジカルの最低励起状態の電子構造を比較すると、結晶中のラジカルではメチル基水素の負電荷がラジカル点の位置にあまり依存しないのに対して、ガラス中のラジカルではメチル基とラジカル点の間の距離が長くなるとメチル基の負電荷が小さくなることがわかった。メチル基からラジカル点へ水素移動は、移動水素の負電荷が大きいほど早いと考えられるから、ガラス固体中での光異性化効率がラジカル点の位置に依存するのは、ラジカル点がメチル基から離れるほどメチル基水素の負電荷が小さくなることによるものと結論される。また、結晶中のラジカルではメチル基からラジカル点へ水素移動がラジカル点の位置にあまり依存しないのは、ラジカル点の位置による負電荷の変化が小さいことによるものと結論される。1級アルキルラジカルの励起状態では、分子末端のラジカル点とそれ以外の部分が帯びる電荷が小さく水素移動が起こるような状態とならないため、1級アルキルラジカルから2級アルキルラジカルへの光異性化は起こらないということがわかった。

第六章は本論文の総括であり、本研究により得られたアルキルラジカルの光異性化反応機構に関する新たな知見を要約したものである。高分子加工におけるアルキルラジカル光異性化の応用についても述べる。

以上本研究では、放射線による高分子加工の基礎として重要な、低温固相中でのアルキルラジカルの光異性化の反応機構を明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	市 川 恒 樹
副 査	教 授	小笠原 正 明
副 査	教 授	山 崎 巖
副 査	教 授	横 田 和 明
副 査	助教授	小 泉 均

学 位 論 文 題 名

Photoinduced Isomerization of Alkyl Radicals in Low Temperature Solids

(低温固相でのアルキルラジカルの光異性化反応)

高分子の 1 次元鎖間に橋を架けて 3 次元化する架橋や、高分子に異なる高分子を枝接ぎするグラフト重合は、高分子材料の物性改善や高機能化に有効な方法である。架橋やグラフト重合を行う手法として、高分子材料に放射線を照射してラジカルを生成させ、これを起点として高分子反応を起こさせる方法がある。この方法は成形後の高分子材料にも適用可能であるという利点を有するが、高分子鎖の切断も同時に生じ、材料の劣化を引き起こすという問題がある。

放射線照射と紫外線照射を逐次的に行うと、放射線による劣化を避け、架橋を効率良く行い得ることが報告されている。この場合、放射線によって生じた高分子ラジカルが紫外線を吸収して異性化することにより、その物理的、化学的性質を変化させていると予想されるが、その詳細については明らかになっていない。

本研究は、放射線で高分子内に生じたラジカルに対する紫外線の効果を知るべく、高分子モデル物質としてアルカンを選び、ラジカル種の寿命が長く、観測が容易な低温固相でのアルキルラジカルの光異性化について研究したものである。本研究では、光異性化の機構を知るべく、様々な重水素化アルカンを合成し、これを 77K で放射線照射して生じるアルキルラジカルに紫外線を照射した際の化学反応を、電子スピン共鳴法を用いて追跡している。その成果は以下のように要約される。

1) アルカンを放射線照射すると、C-H 結合切断によって、熱力学的に安定な 2 級アルキルラジカルが主として生じる。これにラジカル不対電子のリドベルグ遷移に対応する紫外線を照射すると、分子末端の C-H 結合が切断された、熱力学的に不安定な 1 級アルキルラジカルへの不可逆的な異性化が生じる。

2) 光異性化は、分子末端にあるメチル基の水素が、不対電子を持つ炭素に量子力学的にトンネル移動することによって生じる。このためアルカン末端のメチル基を重水素化するとトンネリングが阻害され、光異性化が停止する。

3) トンネル移動は主として分子内で生じる。このため重水素化アルカン中での(水素化)アルキルラジカルの光異性化速度は、水素化アルカン中でのそれと大差ない。

4) 末端メチル基の水素の一部を重水素化すると、光異性化は著しく遅くなる。これはトンネル原子の間接的な質量増加によるものである。トンネル速度は移動する原子の質量が増加すると著しく低下する。移動する原子以外の原子が原子移動の過程で変位しなければ、質量は移動原子の質量に等しいが、変位が生じると、トンネル原子の質量は、それらの変位を含む運動に対する換算質量となる。光異性化に際しては、メチル基炭素の結合軌道が sp^3 から sp^2 に変化しつつ水素移動が起こるため、移動する水素以外のメチル基水素も変位することとなり、その質量が換算質量に寄与する。よって移動する水素以外の水素を重水素化すると換算質量が増大し、トンネル水素移動速度が減少する。

5) 2級アルキルラジカルから1級アルキルラジカルへの不可逆的な光異性化が生じるのは、水素移動が励起アルキルラジカルのメチル基からラジカル炭素へのヒドリドイオン(水素陰イオン)移動であるためである。励起アルキルラジカルの電子分布を量子化学計算すると、分子端から2番目の炭素に不対電子を持つ2級アルキルラジカルの光励起により、不対電子からメチル水素への電子移動が生じるが、分子端に不対電子を持つ1級アルキルラジカルの光励起では、隣のメチレン水素への電子移動が少ないことがわかる。水素移動がヒドリドイオンの移動だとすると、ヒドリドイオンが生じ難い1級アルキルラジカルは光異性化が起こりにくいことになる。

6) 光異性化速度は固体中でのアルキルラジカルの立体構造によって影響を受けるが、これは光励起によるラジカル炭素からメチル基への電子移動がアルキルラジカルの立体構造によって影響を受けるためである。アルキルラジカルの炭素原子が総て同一平面上にあるアルカン結晶中では、メチル基への電子移動の程度が分子端から2番目の炭素からでも3番目の炭素からでも同じ程度であり、水素移動速度も分子端から2番目と3番目とで大差ないのに対し、C-C-C-C2面角が165度となる、ガラス固体中の2級アルキルラジカルの場合には、分子端から2番目のラジカル炭素からの方が電子移動の程度が大きく、水素移動も速い。

7) 以上のことから、アルキルラジカルを光励起すると、分子内水素原子トンネル移動が生じ、不安定な1級アルキルラジカルが生じることが明らかとなった。1級アルキルラジカルは熱エネルギーの助けを借りて隣接分子から水素原子を引く抜き易いから、固体中でのラジカル移動が光励起によって加速されることとなる。これは高分子の架橋やグラフト反応の効率を高めるから、放射線照射した高分子をさらに紫外線照射すると、放射線加工効率が上昇することとなる。

これを要するに、著者は低温固相中でのアルキルラジカルの光異性化の機構を明らかにし、基礎放射線化学および放射線による高分子加工の発展に大きく寄与した。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。