

## 審査の結果の要旨

氏名 佐伯 誠一

多糖類は、生体内で細胞の支持組織やエネルギー貯蔵物質として存在し、古くから繊維や紙等として利用されてきた。近年環境問題が深刻化する中、生分解性材料として用途開発が進められおり、放射線を用いた低分子量化による植物成長促進作用や抗菌活性の増進等が見出されている。多糖類は放射線により分解することが一般的であったが、近年カルボキシメチルセルロース(CMC)等のカルボキシメチル化多糖が高濃度水溶液という条件下で架橋することが発見された。この放射線架橋により得られるゲルは吸水性に優れ、低環境負荷の放射線加工・機能性材料として応用研究が進められている。しかし、カルボキシメチル化多糖の架橋反応を含む放射線誘起反応については未だ詳細については明らかとなっていない。そこで本研究では、その解明を目的とし、ラジカルの挙動を放射線化学的手法により追跡している。

本論文は全6章から構成される。

第1章は緒言であり、高分子水溶液の放射線誘起反応および既往の関連研究について概要を述べている。高分子水溶液に放射線照射した場合、水が放射線分解し、OH・水和電子・水素原子などのラジカルが生成するが、OH生成量の増加する亜酸化窒素雰囲気下では放射線分解及び放射線架橋反応が促進されることから、それらの反応はOHに起因すると考えられていること、生成したOHが高分子から水素原子を引き抜き、高分子ラジカルを生成すること、高分子ラジカルが分解反応や不均化反応、架橋反応などを経て低分子量化やゲル化などマクロな現象として現れること、これらの高分子ラジカルの反応は高分子の特性・周辺環境などの条件により変化することなどが述べられている。

第2章では、水の放射線分解ラジカルとの反応性評価について、OH及び水和電子とカルボキシメチル化多糖との反応性を評価するため、パルスラジオリシス法によりナノ秒からマイクロ秒スケールにおける過渡吸収測定を行っている。OH・水和電子とカルボキシメチル多糖の反応について反応速度定数を評価し、OHは水和電子より100倍ほど反応性が高く、反応速度定数が置換基の種類によらず変わらないことから非選択的な反応性を有していることが示された。酸化性ラジカルとの比較のため、硫酸ラジカル・炭酸ラジカルとの反応性も評価し、OHと比べ酸化力に応じた反応性が示された。さらに、OHとの反応により生成したCMCラジカルの吸収スペクトル測定では、紫外域にある吸収ピークは照射後数百マイクロ秒においても安定であり、照射後試料に対する紫外可視分光計による測定により数十分以上にもわたる非常にゆるやかな減衰挙動を示し、長寿命CMCラジカルの存在を確認した。

第3章では、OH との反応により生成した CMC ラジカルを同定している。OH ラジカルと反応直後から数秒後までの時間スケールにおいて存在するラジカルを測定可能な実験系を構築し、CMC ラジカルの水溶液中における直接観測に初めて成功した。OH 生成源には過酸化水素の光分解を利用し、生成物の滞留を防ぐためフローシステムを採用した。観測された ESR スペクトルから複数のラジカルの存在が示唆された。超微細結合定数や重ね合わせのシミュレーションにより、6 位に連なるカルボキシメチル基炭素上のラジカル、2 位及び 3 位に連なるカルボキシメチル基炭素上のラジカルの重ね合わせであると同定した。また、シミュレーションから、ラジカルの運動性及びラジカル数に関して、2 位及び 3 位よりも 6 位に連なるカルボキシメチル基炭素上のラジカルは側鎖が炭素 1 個分長いことに対応して運動性が高いこと、2 位及び 3 位のラジカルが 6 位のラジカルの約 11 倍多いことが明らかになった。

第4章では、長寿命 CMC ラジカルの減衰挙動を観測している。電子線照射後に観測された長寿命 CMC ラジカルに対し、紫外可視吸収スペクトル測定及び ESR 測定を行い、減衰挙動を観測した。紫外可視吸収スペクトル測定においては、吸収スペクトルの減衰成分について測定時間毎に吸収ピーク位置で規格化するとスペクトルは全て一致し、減衰成分は同一化学種群による減衰であると考えられる。またピーク波長における吸光度減衰から、擬一次反応であることが示唆された。ESR 測定においては、紫外可視吸収測定では不可能であった高濃度領域での実験が可能となる。ESR スペクトルのピーク位置における経時変化はカルボキシメチル基炭素上ラジカルであると同定し、そのゆるやかな減衰過程は 6 員環炭素上へのラジカル移動であると考えられた。

第5章では、以上の結果から CMC 水溶液の放射線誘起反応を総合的に考察している。CMC 水溶液に放射線が照射されると、水の放射線分解により、水和電子・OH 等のラジカルが生成し、特に反応性の高い OH は CMC から非選択的に水素原子を引抜き、カルボキシメチル基炭素上ラジカルと 6 員環炭素上ラジカルの 2 種類のラジカルが生成する。6 員環炭素上ラジカルは水溶液中では分解反応に寄与する。一方、カルボキシメチル基炭素上ラジカルは長寿命であり水溶液中においてゆるやかに 6 員環炭素上へとラジカル移動する。高濃度になると高分子鎖間の距離が縮まり、ラジカル移動が主たる反応であったカルボキシメチル基炭素上ラジカルは架橋反応への経路に流れ始める。この機構により高濃度領域において架橋反応が進行し、ゲル化現象が認められる。

第6章は、結言であり、本研究の結論とともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本研究では CMC を中心として多糖類水溶液の放射線誘起ラジカルの反応挙動を、パルスラジオリシス法により水の放射線分解ラジカル等との反応速度定数を評価し、その結果生成する長寿命ラジカルを ESR 法によって同定・定量し、紫外可視吸収分光分析及び ESR 法により減衰挙動を検討したものであり、放射線・量子ビーム利用分野への寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。