



電子スピン共鳴法を用いた合成および天然シリカクラスレート中での放射線誘起ラジカルの観察とそれらの反応

磯谷, 舟佑

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2025-09-25

(Date of Publication)

2027-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9283号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100498323>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式4)

論文内容の要旨

氏名	磯谷 舟佑
専攻	人間環境学専攻
指導教員氏名	谷 篤史

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

電子スピン共鳴法を用いた合成および天然シリカクラスレート中での
放射線誘起ラジカルの観察とそれらの反応

論文要旨

シリカクラスレートとは、ホスト分子として二酸化ケイ素 (SiO_2) がかご状構造を形成し、そのかごの中にゲスト分子を包接している化合物である。構成するかごの組み合わせの違いで結晶構造が決まっている。シリカクラスレートは、ゲスト分子として CO_2 や CH_4 などの温室効果ガスを包接することができ、ガス貯蔵やガス分離に利用できる可能性を秘めた鉱物であることから注目されている。また、 N_2 を包接している鉱物もあることから、生物地球科学的な面からも注目されている。このようなことから、シリカクラスレートに包接されているゲスト分子も含めた、シリカクラスレート全体の物性を明らかにすることは重要である。

シリカクラスレートの主な結晶構造としては、構造I型、構造II型、構造H型の3種類あるが、その中で十二面体のかご16個と十六面体のかご8個の組み合わせで結晶が構成されている鉱物が構造II型であり、合成物はdodecasil-3C、天然物は千葉石として知られている。合成物に関しては、かご構造側の材料にオルトケイ酸を、ゲスト分子としては主にアミン類を包接しているものの報告がなされている。天然物である千葉石に関しては、千葉県南房総市荒川の約1800万年前の凝灰質砂岩・泥岩が堆積した地層を高角に切る石英の脈から発見され、ゲスト分子としてはメタン、エタン、プロパン、イソブタンを包接している。

シリカクラスレートと同様の結晶構造をもつ物質に、クラスレートハイドレートがある。かご構造が水分子 (H_2O) でできており、シリカクラスレートと同様に中にガス分子が包接されている化合物であり、代表例としてはメタンハイドレートがある。それらに放射線が照射されることにより、中のガス分子がラジカル化することが電子スピン共鳴法で確認されている。電子スピン共鳴 (ESR) とは、不対電子、例えば放射線によって誘起されるラジカル種などを観察する手法である。また、クラスレートハイドレート中の隣り合ったかごに包接されたラジカルとゲスト分子がケージ面を介して水素原子を引き抜く反応が示唆されている。これを水素原子引抜反応という。クラスレートハイドレートは、ホスト分子が水分子であるため、かご構造が水素結合で形成されるのに対して、シリカクラスレートはホスト分子が二酸化ケイ素であるため、かご構造が主に共有結合で形成されており、シリカクラスレートの方がかご構造が強固であると考えられる。このことから、これら二つのクラスレートにおいては、ラジカルとゲスト分子間の反応が異なると考えられるが、シリカクラスレートにおいてケージ面を介した水素原子引

抜反応が起こるのか、また、ホスト分子による違いの影響をどの程度受けるのかについては分かっていない。

また、クラスレートハイドレートにおいて、中に包接されているラジカル種は比較的安定であり、アルカン系のハイドレートにおいてはハイドレート自体が崩壊するまで安定にラジカルが包接されていることが分かっている。一方、シリカクラスレートに関しては、1000℃以上の高温環境でもかご構造が保たれており、中のガスも抜けにくいことが示されているため、ラジカル種も安定に存在できることが考えられる。そして、天然の構造II型のシリカクラスレートである千葉石においては、天然の状態で炭化水素のラジカル種が観察されている。シリカクラスレート中の有機ラジカル量が放射線線量に対して増加することを想定すると、有機ラジカルが地質学的なスケールで考えて安定に存在していれば、有機ラジカルを用いたESR年代測定が可能かもしれない。

本論文では、合成物としてイソプロピルアミンシリカクラスレートとエチルアミンシリカクラスレートを、天然物として千葉石を用いて、それぞれ低温域側（120 Kから常温まで）および高温域側（常温以上）でのシリカクラスレート構造におけるラジカルの観察、およびそれらの反応や安定性について調べるとともに、その応用として有機ラジカルを用いた千葉石の年代測定の可能性についての検討を行った。

まず、2種類の合成アルキルアミンシリカクラスレート中の低温側のラジカルの反応について述べる。イソプロピルアミンシリカクラスレートに77 Kで γ 線を照射し、120 Kと360 KでESR測定をすると水素原子と $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}_2$ ラジカルが観察された。また、230 K付近での水素原子の等温アニーリング実験の結果から、水素が減少する活性化エネルギーは 65 ± 4 kJ/molであると分かり、水素原子の減少量と $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}_2$ ラジカルの増加量がほぼ同等であったため、水素原子がイソプロピルアミンの水素原子を引き抜くことが示唆された。また、エチルアミンシリカクラスレートにも、同様の実験をしたところ、水素原子と $(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ ラジカルと $(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{OH}$ ラジカルが観察された。この試料に対しても225 K付近で等温アニーリング実験をすると、水素原子がエチルアミンの水素原子を引き抜く反応が起こっていることが示唆され、その時の水素原子の減少の活性化エネルギーは 66 ± 1 kJ/molであった。そして、280 K付近での等温アニーリング実験では、 $(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{OH}$ ラジカルがエチルアミンの水素原子を引き抜く反応が示唆された。

次に、天然物である千葉石中の低温側でのラジカルの反応について述べる。77 Kで γ 線照射をした千葉石を用いて、等温アニーリング実験をしたところ、クラスレートハイドレートと同様に隣接するかごの面を介して、エチルラジカルとイソプロピルラジカルがイソブタンの水素原子を引き抜き、*tert*-ブチルラジカルを生成していることが示唆された。また、その際の活性化エネルギーが 43 ± 3 kJ/molとクラスレートハイドレートよりも少し高く、これはホスト分子の影響でポテンシャルバリアが大きくなり、活性化エネルギーを大きくしていることが示唆された。

そして、2種類の合成アルキルアミンシリカクラスレート中のラジカルの線量応答性、および高温側でのラジカルの挙動について述べる。2種類の合成アルキルアミンシリカクラスレートに対して γ 線照射をし、線量応答性を調べたところ、照射線量に対してラジカル量は増加した。また、それらの合成アルキルアミンシリカクラスレートに対して等時アニーリング実験をしたところ、ラジカルの熱安定性は二つのラジカルにおいて同様の傾向であったが、その原因は分からなかったため、更なる検討が必要である。

最後に、有機ラジカルを用いた千葉石のESR年代測定への試みとして、千葉石中の有機ラジカルの線量応答性、有機ラジカルの熱安定性および有機ラジカルの熱的な挙動を評価し考察をした。これは、天然の千葉石には有機ラジカル種が残存していることが示されており、これらの有機ラジカルが照射線量に対して増加し、地質年代的なスケールで安定であれば、千葉石を用いて年代測定ができる可能性があるためである。γ線照射実験から、今回の千葉石に含まれるメチルラジカルは天然の状態で飽和していると考えられ、年代測定を行うラジカル種としては不適であると考えられる。一方で、*tert*-ブチルラジカルは天然の状態では飽和しておらず、また線量応答性もあると考えられたが、サンプルの半数以上から明確に観察されず、等価線量がほぼ0に等しいという結果であった。また、熱的な挙動に関しても、未照射試料と照射試料では異なり、同じ場所から採取されたサンプルであっても、サンプル間にばらつきがあるという結果になった。このことから、有機ラジカルを用いた千葉石のESR年代測定法の確立には、シリカクラスレート内でこのようなばらつきが起こるラジカルの挙動に関する物理化学的なメカニズムを明確にする必要があると分かった。

本論文の研究から、合成アルキルアミンシリカクラスレートと千葉石において、クラスレートハイドレートで起こっていた隣り合ったかごに包接されたラジカルとゲスト分子間でのケージ面を介した水素原子引抜反応が起こっていることが示唆された。しかし、合成物と天然物においては、中に包接されているガス分子の種類数の違いからラジカル種の挙動が異なる部分があることが考えられた。今後は、シリカクラスレートに炭化水素ガスを包接させたものを合成することや、複数種のアミンを包接したシリカクラスレートを合成するなどして、より天然の千葉石に近い合成物を扱い、実験をすることで天然物のラジカルの反応がより詳細に調べることができると期待される。

(注) 3,000~6,000字 (英語の場合は1,000~2,000語) でまとめること。

論文審査の結果の要旨

氏 名	磯谷 舟佑		
論文題目	電子スピン共鳴法を用いた合成および天然シリカクラスレート中での放射線誘起ラジカルの観察とそれらの反応		
判 定	合 格・不 合 格		
審 査 委 員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	谷 篤史
	副 査	教授	大串 健一
	副 査	教授	青木 茂樹
	副 査	准教授	黒澤 耕介
	副 査	助教	小谷野 由紀
要 旨			
令和7年8月18日10:40-12:10, 鶴甲第二キャンパス中会議室Bにおいて, 磯谷舟佑氏の論文審査報告会を公開形式にて実施し, 引き続き12:10-12:30に論文審査委員5名による審査を行った. 磯谷舟佑氏の研究は, シリカ(二酸化ケイ素)がつくるカゴ状構造にガス分子が包み込まれている包接化合物「シリカクラスレート」を対象とし, 合成試料と天然試料中(千葉石)のラジカル種の観察とその安定性, および結晶内での反応性を調べることで, カゴに包まれた分子の運動と分子間相互作用を明らかにすること, ならびに天然に産出するシリカクラスレートの年代を知るための電子スピン共鳴(ESR)年代測定法を開発することを目指したものである. 現状ではメラノフロジャイトというシリカクラスレートに包接されたラジカルの運動に関する論文が報告されているだけであり, メラノフロジャイトより大きな分子を包接する千葉石やそれと同じ構造を持つシリカクラスレートを対象に包括的にラジカル種の観察とその安定性, ならびに水素原子引抜反応をはじめとする反応性を調べたという今回の基礎研究は, 十分に新規性がある. それに加え, 本研究では世界で初めて1 mm程度の単結晶シリカクラスレートの合成に成功した. こうした成果は, シリカクラスレートがどのような地質環境で成長したのかという地球物質科学的な研究や, CO₂など長期に保存しておきたい気体をシリカクラスレートに閉じこめるなどの応用物質科学的な研究へと発展することが期待される.			

本論文「電子スピン共鳴法を用いた合成および天然シリカクラスレート中での放射線誘起ラジカルの観察とそれらの反応」は8章から構成されている。第1章の序論ではシリカクラスレートとクラスレートハイドレートの素性、天然での産性並びに内部で起こるラジカル反応についてのレビューと研究目的、第2章・第3章では実験手法と試料、第4章・第5章では合成したシリカクラスレートと天然のシリカクラスレートにおける室温以下でのラジカルの観察と反応、第6章・第7章では同試料の室温以上でのラジカルの観察と反応について述べ、第8章でまとめとしている。第4章と第6章では合成したシリカクラスレートを用いて、クラスレートハイドレートより頑強な構造をもつシリカクラスレートにおいても、ケージを越えて水素原子の引抜反応が起こっていることを世界ではじめて示した。また、ラジカルのESRパラメータを詳細に決める媒体としてシリカクラスレートの有用性を示した。さらに、ケージに捕獲された微量分子の検出にラジカルのESR観察が使える可能性についても示した。これらを踏まえ、第5章と第7章では天然に算出する千葉石を対象とし、ESR熱年代学としてラジカル種の観察がどこまで使えるのかについての可能性と限界について議論を行っており、シリカクラスレートにおけるラジカル種の挙動についての重要な知見を得たものとして価値ある集積と認める。

第4章はWoS国際学術誌Radiation Physics and ChemistryとAtomsに、第5章はRadiation Protection Dosimetryに出版済で、その他に以下にあげる報告1件が出版されている。第6章と第7章についても、準備ができ次第国際学術誌に投稿する計画である。

以上より、学位申請者の磯谷舟佑氏が博士（理学）の学位を得る資格を有することを5名の審査委員全員が承認した。

レフェリー付きの論文：

Yuka Yokoyama, Shusuke Isogai, Kenta Kusuki, Atsushi Tani, Hirotugu Nishido
Hydrogen transfer reactions via organic radicals in gamma-irradiated chibaite
Radiation Protection Dosimetry, 2023 (Sep), 199(14), 1646-1652
doi: 10.1093/rpd/ncad151 (IF=1.3)

Nobuyuki Tamai, Shusuke Isogai, Yuka Yokoyama, Atsushi Tani
Hydrogen atom in γ -irradiated synthetic isopropylamine silica clathrate
Radiation Physics and Chemistry, 2024 (Feb), 218, 111606.
doi: 10.1016/j.radphyschem.2024.111606 (IF=3.3)

Shusuke Isogai, Kazuhiko Masuda, Kazuma Dan, Atsushi Tani, Sachiko Tojo
Electron Spin Resonance Study on Hydrogen Abstraction Reactions of
Radiation-Induced Radicals in Synthetic Silica Clathrate with Ethylamine and
Ethanol
Atoms, 2025 (Mar), 13(4), 28
doi: 10.3390/atoms13040028 (IF=1.5)

その他：

磯谷舟佑，赤松兵馬，川畑慶悟，綱島克彦，谷篤史，藤乗幸子，西戸裕嗣
カリフォルニア産のメラノフロジャイト中に生成する有機ラジカルの線量応
答性と熱安定性
フィッション・トラック ニュースレター，2024，37，14-19