

Title	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF THREE-COMPONENT SYSTEMS INVOLVING ELECTRON TRANSFER
Author(s)	Majima, Tetsuro
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/27708
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 8 】

氏名・(本籍)	ま	じま	てつ	ろう
	真	嶋	哲	朗
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	4928	号	
学位授与の日付	昭和55年3月25日			
学位授与の要件	工学研究科 石油化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	電子移動を含む三成分系の光化学反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)	教授 桜井 洸		
	(副査)	教授 大平 愛信	教授 阿河 利男	教授 松田 治和
		教授 園田 昇	教授 竹本 喜一	教授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、最近太陽エネルギー利用などの観点から、多大の関心が向けられている光合成などの光生物反応の基礎となる電子移動を含む三成分系の光化学反応に関する研究成果をまとめたものであり、その内容は、緒言と本文5章および結論からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義およびその内容についての概略を述べている。

第1章では、エキサイプレックスのピリジン類およびメチル置換イミダゾールによる消光は、これら消光剤がエキサイプレックスの正電荷を帯びた側への n -供与体として特異的に作用することによって起こることを明らかにしている。また励起一重項状態の芳香族ニトリルは、二分子のメチル置換イミダゾールとCT的三分子相互作用を行なうことを見出し、その機構を明らかにしている。

第2章では、芳香族炭化水素—ジシアノベンゼンのアセトニトリル溶液に、フランあるいはオレフィン等の電子供与性分子共存下、芳香族炭化水素を光励起させると、結果的に、電子供与性分子からジシアノベンゼンへの電子移動による反応生成物が得られることを見出している。詳細な反応機構の解明を行ない、その結果、この反応が従来のエネルギー移動による光増感反応と本質的に異なり、光合成反応中心において、レドックスキャリアとして働いているクロロフィルの役割と類似した新しい光増感反応であり、レドックス光増感反応と命名している。

第3章では、レドックス光増感反応によるシクロブタン化合物の連鎖的環開裂反応を見出し、詳細な反応機構の解明を行ない、芳香族炭化水素カチオンがシクロブタン化合物を接触的に環開裂せしめていることを明らかにしている。また、シス、シン—ジメチルチミンダイマーのレドックス光増感反応では、酸素の異常な環開裂促進効果を見出すとともに、損傷DNAの酵素的光修復モデル反応の可

能性を指摘している。

第4章では、芳香族炭化水素カチオンがオレフィンのシス・トランス異性化の触媒として作用する、レドックス光増感幾何異性を見出している。

第5章では、放射線照射により生成した n -塩化ブチルカチオンラジカルがホール移動に優先して、インデンシクロブタンダイマーを接触的に環開裂せしめるという新しい放射線分解反応を見出している。

結論では、本論文の総括として、以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、光合成などの光生物反応の基礎となる電子移動を含む三成分系の光化学反応について検索を行ない、新しい光化学反応を見出すとともに、その詳細な反応機構の解明を行なっている。

まず、エキサイプレックスのピリジン類およびメチル置換イミダゾールによる特異的な消光機構を明らかにし、励起状態での三分子相互作用に関する重要な知見を与えている。

また、光合成反応中心において、レドックスキャリアとして働いているクロロフィルの役割と類似した、全く新しいレドックス光増感反応を開発し、均一反応系における光合成モデルによる太陽エネルギー利用の可能性を示唆している。

さらに、このレドックス光増感反応による芳香族炭化水素カチオンが、シクロブタン化合物の接触的環開裂反応、およびオレフィンのシス・トランス異性化の触媒として作用することを見出している。加えて、シス、シンジメチルチミンダイマーのレドックス光増感連鎖的環開裂反応では、損傷DNAの酵素的な修復の優れたモデル反応の可能性を指摘している。

また、放射線照射により生成した n -塩化ブチルカチオンラジカルがシクロブタン化合物を接触的に環開裂せしめるという全く新しい放射線分解反応を見出している。

以上のように、本研究は電子移動を含む三成分系の新しい光化学反応、および新しい放射線分解反応を見出すとともに、その反応機構を詳細に解明し、さらに、生物化学的および合成化学的な見地からも検討が加えられており、有機光化学のみならず、生化学、合成化学、および放射線化学の分野に対しても、重要な知見を与えるものであり、学術的にも工業的にも寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。