



Title	酸素分子と二，三の芳香族化合物の間の電荷移動相互作用
Author(s)	堀，光興
Citation	大阪大学，1969，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30160
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、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・(本籍)	ほり 堀	みつ 光	ふき 興
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	1 7 9 4	号
学位授与の日付	昭 和 44 年 8 月 15 日		
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	酸素分子と二、三の芳香族化合物の間の電荷移動相互作用		
論文審査委員	(主査) 教 授 坪村	宏	
	(副査) 教 授 又賀	昇	教 授 笛野 高之

論 文 内 容 の 要 旨

酸素分子と多くの有機化合物の間に何らかの相互作用のあることは、古くから知られており、種々議論がなされている。

酸素分子の生化学的現象あるいは化学工業上の重要性を考えるならば、その相互作用の内容を明らかにすると同時に、その相互作用によって起る反応及び生ずる反応中間体を明らかにすることは、非常に重要な課題である。

この様な観点から、酸素分子の共存する系に於ける芳香族化合物の光化学反応について研究し、電荷移動相互作用が重要な役割を果たしていることを明らかにした。実験結果は二部に分け、第一部では、酸素共存系に於ける実験結果について述べ、第二部では、無酸素系に於ける実験結果について述べた。

第一部では、N, N- ジメチルアニリン、N, N- ジメチル -p- アニシジンについて、酸素分子との相互作用によって生じる吸収帯が、溶媒の誘電率が大きくなるにつれて、長波長側にずそをひくようになることから、この吸収帯は電荷移動吸収帯であることを示唆した。N, N- ジメチルアニリン、N, N- ジメチル -p- アニシジン、ベンジジンの種々の溶媒を用いた溶液に酸素を一気圧に飽和させ、フラッシュ光照射して得られる Transient Species が溶質である芳香族アミンのカチオン・ラジカルであることを明らかにした。さらに、これらのカチオン・ラジカルの初期生成量がフラッシュ光強度の一次に比例して増大することから、このカチオン・ラジカルの生成は、電荷移動状態を経由した、一光子過程によって生じていることを示唆した。これらのカチオン・ラジカルの減衰は、二次反応的に起こることから、これらの減衰が主として、カチオン・ラジカルと酸素分子アニオンとの間の電荷移動によって起こっていることが示唆された。

第二部では、N, N- ジメチル-アニリン、N, N- ジメチル -p- アニシジンの種々の溶媒を

い用た溶液について、充分酸素を除いたのち、フラッシュ光照射し、生じた Transient Species の吸収スペクトル及びその減衰を測定した。また、この Transient Species の初期生成量のフラッシュ光強度依存性について調べた。

無酸素状態では、二種類以上の Transient Species が生じ、溶媒によって生ずる Species も異なり、明らかに酸素一気圧飽和系に於て見られる現象とは、異なっていることを明らかにし生じた Transient Species の帰属を試みた。

論文の審査結果の要旨

1960年、酸素と芳香族分子との間の励起電荷移動状態の存在が仮定され、それにもとずいて、これら分子の間の種々の光化学的に重要な事実が説明されたが、実際に電荷移動状態を生ずる実験的確認はいまだ得られていなかった。

本論文においては酸素とアニリン系化合物とを種々の極性溶媒中にとかし、フラッシュ光を照射することによって、極めて短い時間、後者の陽イオンの生ずることを吸収スペクトルの詳細な測定によって確認し、その生成量が照射される光の強度の一乗に比例することをもたしかめた。さらにアニリン系化合物のみの溶液についても同様の実験を行ない。陽イオンの生成が異なる機構をへて起こることを確認した。これらの結果は酸素とアニリン系化合物の間に励起電荷移動状態をへてイオン化がおこることを一層確実にしたもので酸素による光化学反応機構の解明の上に大きな貢献をしたものと考えられる。