

Title	ヒドロキノン類の光による解離機構
Author(s)	山田, 彦一郎
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30166
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 46 】

氏名・(本籍)	やま だ ひこ いち ろう 山 田 彦 一 郎
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2010 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 3 月 30 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	ヒドロキノン類の光による解離機構
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏 (副査) 教授 守谷 一郎 教授 又賀 昇

論 文 内 容 の 要 旨

ヒドロキノンおよびその誘導体について、光化学反応の中間体として生じる、結合の解離した中性のラジカルの生成機構について、低温剛体溶媒法および常温流動溶液の閃光分解法を用いて実験し、以下の結果を得た。

低温剛体溶媒法で近紫外部の光を照射して、溶質分子の最長波長の吸収帯を励起した際に中性のラジカルが生じる。今まで知られていなかったこれらのラジカルの生成機構は一光子を吸収して励起してから到達する親分子の最低三重項状態がもう一光子を吸収して励起三重項準位に達して起る過程であること及びその反応が分子内反応であることを見出した。またこの際に間歇照射と連続照射によるラジカル収量を対比して二光子吸収の中間体の寿命を求める新しい方法を提案し、これによってラジカル生成の中間体が親分子の最低三重項状態であることを証明した。またこの二光子吸収の第二番目の吸収に対応するこれらの物質の T-T' 吸収を初めて測定した。

一方、常温の流動状態のエチレングリコール溶液での閃光分解で、一光子吸収で生じる励起一重項状態からラジカルが生じるという興味ある結果を見出した。しかし流動溶液の閃光分解では二光子吸収の過程によるラジカルの生成は見い出されなかった。この結果はラジカルの収率の低さと用いた閃光分解装置の光量の少ないことによることを論じた。

論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

アニリン、フェノールなど、芳香族置換化合物は紫外線により光イオン化または置換基のβ-位結合の解離を行なうことが知られている。このうち光イオン化は一光子励起によってはおこりえず、三重項準位を中間体とする二光子励起によっておこることが最近明らかとなった。しかし光

による解離に関してはこのような機構は不明であった。

本論文においては研究にもっとも適する化合物としてヒドロキノン類をえらび、これら化合物の 77°K におけるガラス状溶液について紫外線照射を行ない、まず、フリーラジカル生成速度が光の強度の 2 乗に比例することを注意深い種々の実験結果から確認した。ついで間歇照射法となづけた独自の方法により、中間体が三重項であることを証明した。これによりフリーラジカルの 77°K における生成は三重項をへる二光子励起によるものであることを明らかにした。この結果は芳香族側鎖の光による解離反応に新しい重要な知見を加えたもので高く評価されるものである。