



Title	フラッシュ分光法による芳香族イオンラジカルの生成とその反応性の研究
Author(s)	河合, 清司
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30173">https://hdl.handle.net/11094/30173</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	河	合	清	司
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2274	号	
学位授与の日付	昭和	46	年	3月25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	フラッシュ分光法による芳香族イオンラジカルの生成とその反応性の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏			
	(副査) 教授 又賀 昇 教授 結城 平明 教授 寺西 士一郎			

### 論文内容の要旨

本論文は光励起により分子間電子移動の結果生じる芳香族イオンラジカルの生成とその反応性に着目してイオンの反応初期過程をフラッシュ分光法を用いて明らかにしたものであり、序論および2章よりなっている。

第1章では電子供与体としてp-ジメトキシベンゼン、電子受容体としてp-クロラニル、又は、s-トリニトロベンゼンを用いそれら両者の入った極性溶液にフラッシュ光を照射し電子受容体を光励起すると電子供与体のカチオン、及びクロラニルの場合はそのアニオンのtransientな吸収帯が観測されることを示した。これらのイオン種は比較的安定であり、その減衰が二次反応式に従うことによりイオンの再結合過程が主な減衰の過程であることを明らかにした。

又、比較的イオン化ポテンシャルの低いペリレンをアセトニトリルのような極性の大きな溶媒にとかしフラッシュ光を照射すると、ペリレンのアニオン、カチオン及び三重項状態のtransientな吸収帯が観測されるという現象を見い出した。イオン生成の機構につき可能なメカニズムを考察した。

第2章では、生成した芳香族イオンが顯著な反応性を示す例として、N-ビニルカルバゾール(N-V C Z)をとりあげた。N-V C Zを電子供与体、p-クロラニルを電子受容体として各種の極性溶媒中で、電子受容体を光励起すると、N-V C Zカチオン及びp-クロラニルアニオンのtransientな吸収帯が観測される。生成したN-V C Zカチオンの減衰を測定することによりN-V C Zカチオンのラジカル反応(環状二量体生成)の初期過程を考察した。これらの結果は今まで反応機構として仮定されていたものであり、本研究で初めて吸収スペクトルの面より実証することができた。又、ベンゼン、テトラヒドロフラン溶液の場合についても知見を得た。

さらに、N-V C Z-p-クロラニル一溶媒系を考察するうえで必要な、p-クロラニル-各種溶媒系でのフラッシュ分光の結果、p-クロラニル三重項、セミキノンラジカルに関する興味ある知見を併せて得ることができた。

## 論文の審査結果の要旨

強いフラッシュ光線を有機のドナー・アクセプター系に照射すると、極性溶媒中ではドナーからアクセプターへの電子移動により、正・負のイオンが生じることを実験的にいくつかの系について証明した。ドナーとしてN-ビニルカルバゾールを用いた場合はこれがまず正イオンを生じついで中性の同じ分子と反応してダイマーカチオンとなり、これがシクロダイマーの先駆体となることをほぼ立証した。

またペリレン、p-キノンのフラッシュ光照射に関する詳しい実験を行い、ペリレンが2光子励起により、正・負イオンを生じること、p-キノン三重項が生じ、これが溶媒と相互作用する等興味ある結果をえている。これらの結果は溶媒中の光イオン化反応や重合反応に貴重な基礎資料となるもので、学位授与に値する研究と判定する。