

Title	光学活性1, 1'-ビナフチルを含む励起錯体に関する研究
Author(s)	萬, 雄彦
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32788
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

氏名・(本籍)	よび 萬	たけ 雄	ひこ 彦
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	5 2 6 7	号
学位授与の日付	昭和 56 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	光学活性 1,1'-ビナフチルを含む励起錯体に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 林 晃一郎	(副査) 教授 松田 治和	教授 園田 昇 教授 大平 愛信 教授 阿河 利男 教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光化学反応を用いた光学分割法に関する基礎的知見を得ることを目的として、光学活性 1,1'-ビナフチルの電子的励起状態における挙動および他の分子との分子間相互作用に関する研究成果をまとめたものである。

本論文は、緒論と本文 4 章および結論からなっている。緒論では、本研究の目的とその内容についての概略を述べている。

第 1 章では、放射線照射による 1,1'-ビナフチルのラセミ化過程について述べている。ラセミ化反応は、テトラヒドロフラン中では溶質のラジカルアニオンを、トルエン中では溶質の励起三重項状態をへて進行することを見出している。また、ラセミ化反応の G 値は溶質の濃度に依存し、濃度の増大にともなって増加することを見出し、ラセミ化反応に連鎖反応機構が関与していることを明らかにしている。

第 2 章では、光照射による 1,1'-ビナフチルのラセミ化過程、特に光ラセミ化反応における連鎖反応機構について述べている。三重項増感反応および消光反応の結果、光ラセミ化反応が、溶質の励起三重項状態をへて進行することを明らかにしている。また、光ラセミ化反応の量子収率は、溶質の濃度に依存し、濃度の増大にともなって増加することを見出し、光ラセミ化反応に、励起三重項状態を連鎖担体とした連鎖反応機構が関与していることを明らかにしている。

第 3 章では、1,1'-ビナフチル-テトラシアノエチレン錯体の励起状態の挙動について述べている。第 2 電荷移動吸収帯の光励起では、1,1'-ビナフチルの励起三重項状態および 1,1'-ビナフチルのラジカルカチオン、テトラシアノエチレンのラジカルアニオンの生成することを見出し、第 2 励起一重

項状態からの速い項間交差の存在することを明らかにしている。また、最低励起一重項状態への光励では、その準位からのケイ光のみを観測している。

第4章では、光学活性1,1'-ビナフチルのケイ光の光学活性アミンによる消光反応を検討し、この消光反応において不斉認識のあることを見出している。さらに、消光反応の動力学的解析により、励起分子と消光剤とが特定の立体配置をとるエキサイプレックス生成過程において、不斉認識することを明らかにしている。

結論では、本研究の総括として以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、光学活性化合物の光学分割法に関する基礎的知見を得ることを目的として、1,1'-ビナフチルの電子の励起状態における挙動および他の分子との立体相互作用について検討を加えたものである。

その結果、次のような新しい知見を得ている。

- (1) 放射線照射による光学活性1,1'-ビナフルのラセミ化過程は、テトラヒドロフラン中では溶質のラジカルアニオンを、トルエン中では溶質の励起三重項状態をへて進行することを明らかにしている。
- (2) 光照射による光学活性1,1'-ビナフチルのラセミ化過程に、溶質の励起三重項状態を連鎖担体とした連鎖反応機構が関与していることを明らかにしている。
- (3) 1,1'-ビナフチル-テトラシアノエチレン錯体の励起状態の挙動について検討を加えた結果、第2電荷移動吸収帯の光励起では、1,1'-ビナフチルの励起三重項状態および1,1'-ビナフチルのラジカルカチオン、テトラシアノエチレンのラジカルアニオンの生成することを明らかにしている。
- (4) 光学活性1,1'-ビナフチルのケイ光の光学活性アミンによる消光反応において、不斉認識のあることを見出している。さらに、消光反応の動力学的解析により、励起分子と消光剤とが、特定の立体配置をとるエキサイプレックス生成過程において、不斉認識することを明らかにしている。

以上のように本研究は、光学活性1,1'-ビナフチルの励起状態における挙動を解明するとともに、光化学反応を用いた光学分割法に重要な知見を与えるものであり、有機光化学の基礎および応用の分野に貢献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。