



Title	光化学的電子移動系の合成反応への応用
Author(s)	保田, 昌秀
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32806">https://hdl.handle.net/11094/32806</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)	保 田 駿 ひで
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5301 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 プロセス工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	<b>光化学的電子移動系の合成反応への応用</b>
論文審査委員	(主査) 教授 桜井 洋 (副査) 教授 庄野 利之 教授 伸林 成和 教授 三川 札 教 授 小泉 光恵 教 授 大平 愛信

### 論文内容の要旨

本論文は、太陽エネルギーの化学的変換という重要な問題を背景として、最近多大な関心が向けられている光化学的電子移動系について、その反応性および合成反応への応用に関する研究成果をまとめたものである。その内容は緒言と本文 4 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、光化学的電子移動系として最近の光化学で非常に興味をもたされているエキサイプレックス生成系、なかでも今までほとんど研究の対象とされていない非発光性エキサイプレックスについて、その溶媒効果を系統的に検討し、非発光性エキサイプレックスの電子構造は溶媒の極性によって変化することを明らかにしている。

第 2 章では、典型的なエキサイプレックス生成系を対象として、光化学的電子移動によって生じるイオンラジカルの種々の溶媒中における反応性を調べ、イオンラジカルの反応性は溶媒の性質に依存していることについて述べている。

第 3 章では、光化学的電子移動系の合成反応への応用として、光シアノ化反応および光 Birch 還元反応を行い、よい収率で対応する生成物が得られており、これらの反応は合成化学的に有用であることを明らかにしている。

第 4 章では、オレフィンの光還元反応を還元剤として N-ベンジル-1, 4-ジヒドロニコチン酸アミドを、増感剤としてトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を用いて行っている。その結果、オレフィンの光還元反応を可視光によって行えることを見出し、さらに本光増感還元反応は光化学的に新しい 2 電子還元機構で進行することも明らかにしている。

結論では、本研究の総括として以上の結果をまとめて述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、太陽エネルギーの化学的変換という重要課題を背景として、光化学において多大な関心がもたれている光化学的電子移動系について、反応中間体、および反応機構を究明し、新しい合成反応への応用を目的として行ったものである。その結果、つぎのような数々の成果を得ている。

- (1) 光化学的電子移動系として非常に興味がもたれているエキサイプレックス生成系、なかでもほとんど研究されていない非発光性エキサイプレックスの溶媒効果を系統的に検討し、その電子構造が溶媒の極性で変化することを明らかにし、さらに極性溶媒中で生成するイオンラジカルの反応性について溶媒の性質、依存性を詳細に検討している。
- (2) 光化学的電子移動系の反応挙動より、光シアノ化反応および光Birch還元反応への応用に着目してそれぞれ高収率で生成物を得ている。
- (3) オレフィンの光還元反応を還元剤としてN-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチン酸アミドを、増感剤としてトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体を用いて行い、太陽エネルギーの利用の立場からまず必要な可視光によって反応せしめ得ることを見出し、さらに新しい2電子還元機構で進行することを明らかにしている。

以上の結果は光化学並びに太陽エネルギーの化学的変換にも重要な知見を与えるものであり、また、新しい合成反応への道を開いたものであって、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。