

| | |
|--------------|---|
| Title | 電荷移動現象が関与する有機光化学反応に関する研究 |
| Author(s) | 呉, 信哲 |
| Citation | 大阪大学, 1987, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/35368 |
| 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) | 呉 | 信 | 哲 |
| 学位の種類 | 工 | 学 | 博 士 |
| 学位記番号 | 第 | 7 7 2 8 | 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 62 年 3 月 26 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 | 電荷移動現象が関与する有機光化学反応に関する研究 | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 城田 靖彦 教授 庄野 利之 教授 艸林 成和 教授 小泉 光恵 教授 高椋 節夫 | | |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電荷移動現象が関与する有機光化学反応について、これまでに十分な研究が行なわれていなかったいくつかの基本的な問題点の解明ならびに新反応の開拓を目的として行なった研究成果をまとめたものであり、序論、本論 3 章および結論からなっている。

序論では、本研究の意義、目的および研究内容の概要について述べている。

第 1 章では、光化学反応におよぼす励起錯体形成の効果について検討した結果をまとめている。すなわち、2-ビニルナフタレン (VN) および 1, 2-ジ (2-ナフチル) シクロブタン (CB) それぞれの光化学反応過程を明らかにし、それらの反応における生成物分布が、第 3 級アミンの添加による励起錯体の形成によって顕著に変化することを見出し、励起錯体を經由することによって系間交差の効率が増大し、VN および CB の励起三重項状態からの反応が促進されることを結論している。

第 2 章では、アミンの関与する光化学反応におよぼす水素結合形成の効果について検討した結果をまとめている。すなわち、芳香族炭化水素-アミン系の光電子移動反応における反応初期過程ならびに後続反応過程が各種アルコールの添加によって顕著な影響を受けることを見出し、添加したアルコールとアミンとの水素結合の形成によって電子移動過程は抑制されるが、アルコールが生成した芳香族炭化水素アニオンラジカルに対してプロトン供与体として有効に作用することにより選択性が向上することを明らかにしている。また、蛍光消光法が水素結合の平衡定数を決定する新しい手法となり得ることを提唱している。

第 3 章では、光化学反応における励起分子の多重度と電子移動との相関について検討した結果をまとめている。新しい反応系である 2-ビニルナフタレン (VN) -電子受容性モノマー系について、VN

の励起一重項状態から電子移動反応が優先的に進行し、主生成物としてVNと電子受容性モノマーとの共重合体が生成すること、励起三重項状態からは、電子移動過程の寄与は小さく、励起状態を経由する反応が進行し、主生成物としてVNと電子受容性モノマーとの環化付加体が生成することを見出し、励起分子の多重度と電子移動との相関を明らかにしている。

結論では、以上の結果を総括し、得られた知見が光化学反応の選択性向上の指針となることを論じている。

論文の審査結果の要旨

光電荷移動反応は、電荷移動の概念に基づく化学反応の統一的理解と体系化の観点から、また、太陽光エネルギーの化学的変換あるいは合成化学的に有用な新反応の開拓の観点から、有機光化学の分野において今日の中心的な研究課題の一つとなっている。

本論文は、電荷移動現象が関与する有機光化学反応について、これまでに十分な研究が行なわれていなかったいくつかの基本的な問題点の解明ならびに新反応の開拓を目的として行なった研究結果をまとめたものであり、その成果を要約すると、次のとおりである。

- (1) 2-ビニルナフタレン系、1,2-ジ(2-ナフチル)シクロブタン系、ナフタレン-アミン系、2-ビニルナフタレン-フマロニトリル系、2-ビニルナフタレン-無水マレイン酸系などいくつかの新しい光化学反応の反応過程を明らかにし、合成化学的に有用ないくつかの新反応を見出している。
- (2) 2-ビニルナフタレンおよび1,2-ジ(2-ナフチル)シクロブタンの光化学反応におよぼす励起錯体形成の効果について検討し、励起錯体の形成によって系間交差の効率が増大し、励起三重項状態からの反応が促進されることを明らかにし、光化学反応における基本的な概念を提出している。
- (3) 極性溶媒中におけるナフタレン-アミン系の光電子移動反応について、各種アルコールの添加による水素結合形成の効果を検討し、アルコールとアミンとの水素結合の形成によって電子移動過程は抑制されるが、アルコールが生成したアニオンラジカル種に対してプロトン供与源として作用することにより反応の選択性が向上することを明らかにしている。また、蛍光消光法が水素結合の平衡定数を決定する新しい手法となり得ることを提唱している。
- (4) 2-ビニルナフタレン-電子受容性モノマー(フマロニトリル、無水マレイン酸)系をとりあげ、励起分子の多重度と電子移動との相関について検討し、励起一重項状態からは電子移動反応が優先的に進行するのに対し、励起三重項状態からは、電子移動の寄与は小さく、励起状態を経由する反応が主反応となることを明らかにするとともに、この知見が生成物の選択性向上の重要な指針となることを論じている。

以上のように、本論文は、電荷移動の概念に基づく光化学反応の統一的理解と体系化に役立つとともに反応の選択性向上の指針となるいくつかの重要な基本的概念を提出しており、有機光化学の発展に寄与し、学術的、工業的にも貢献するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。