



Title	STUDIES ON PHOTSENSITIZED REACTIONS THROUGH TERMOLICULAR INTERACTIONS
Author(s)	正木, 康浩
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37911
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	まさきやすひろ
博士の専攻	正木康浩
分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 10267 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 プロセス工学専攻
学位論文名	STUDIES ON PHOTSENSITIZED REACTIONS THROUGH TERMOLICULAR INTERACTIONS (三分子相互作用を経る光増感反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 (副査) 教授 城田 靖彦 教授 高椋 節夫 教授 横山 正明 教授 新原 皓一

論文内容の要旨

本論文では、三分子相互作用を経る新しいタイプの光増感反応について検討した。

諸言では、本研究の背景、目的及び概要を述べた。

第一章では、第一節において 1, 4-ジシアノナフタレン-芳香族炭化水素エキシプレックスを芳香族オレフィンまたはヘキサメチルデューベンゼンで消光することにより、三種の異分子からなる分子間発光性トリプレックスが生成することを直接的証拠をもって示した。更にその電子状態を考察することによりトリプレックスを経る光増感反応開発の指標を言及した。第二節においては、三種の異なる発色団をメチレンで連結した三発色団分子より、完全に電荷分離した分子内トリプレックスの発光を検出した。その発光を解析する事により、遠隔電子移動過程における π スペースの役割を言及した。

第二章では、ヘキサメチルデューベンゼンの光増感異性化反応について述べた。第一節においてトリプレックスを経る光増感異性化が、断熱過程のみを経て効率良く進行することを見出した。更にその反応性が、トリプレックスの電子状態に関係づけられる事を明らかにした。第二節においてはエキシプレックスを経る光増感異性化が、連鎖機構により進行することを見出した。詳細な速度論的解析より、その異性化はエキシプレックス断熱過程、生成物エキシプレックスによるトリプレックスを経る更なる増感過程により進行することを明らかにした。

第三章では、紫外線損傷 DNA の光修復モデルとして、ジメチルチミンシクロブタンダイマーの光増感単量化反応について述べた。第一節ではクロラニルによる単量化が、ダイマーからの三重項クロラニルへの電子移動により進行する事、過塩素酸マグネシウムの添加は、イオン対からの逆電子移動を阻害し反応効率を高める事を明らかにした。第二節においてはフラビン誘導体による光増感単量化が、過塩

素酸マグネシウム又は、過塩素酸の添加によりはじめて、且つほぼ100 %の反応効率で進行することを見出した。反応は、過塩素酸マグネシウム存在下、ダイマーから錯形成した三重項フラビンへの電子移動を経ることを明らかにした。一方、過塩素酸存在下では、ダイマーからの一重項及び三重項フラビンへの電子移動を経る事、微量の酸素により反応機構が変化することを明らかにした。

結論では、本研究で得られた結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、電子移動を経る光増感反応に関するものであるが、これまで研究されてきた光増感剤と反応基質よりなる二分子反応系とは異なった、三分子相互作用を経る新しいタイプの光増感反応の開発を目的としている。すなわち、第三成分が関与することにより電荷分離を促し、また、新しい反応経路を開き、反応効率と選択性の向上を可能ならしめる反応系を構築しようとするものである。その主な研究成果を要約すると次の通りである。

- (1) 1,4-ジシアノナフタレン／芳香族炭化水素／電子供与性分子よりなる異種三分子の励起錯体（トリプレックス）の生成について、その特異的な発光を初めて検出することにより証明した。また、その電荷移動性など電子状態についての知見を明らかにしている。さらに、三つの異なった発色団を有する化合物を合成し、電荷分離した分子内トリプレックスからの発光を検出し、その動的挙動の解析から、種々の遠隔電子移動過程における π 電子系スペーサーの役割についての興味深い推論を試みている。
- (2) トリプレックスを経るヘキサメチルデューワーベンゼンの光増感異性化を見だし、その反応機構を詳細に解析することによって、出発系トリプレックスから生成系トリプレックスに至る断熱過程が支配的であるという重要な結論に達している。また、その反応性をトリプレックスの電子状態に基づき考察している。また、1,4-ジシアノナフタレンによるヘキサメチルデューワーベンゼンのエキシプレックス光増感異性化について、詳細な速度論的解析を行うことによって、従来の機構とは全く異なったトリプレックスが介在する量子連鎖機構が支配することを明らかにしている。
- (3) クロラニルによるジメチルチミンシクロブタンダイマーの光増感単量化反応において、過塩素酸マグネシウムが顕著な増進効果を示すという興味ある現象を見いだしている。レーザー閃光光分解法および詳細な速度論的解析により、三重項クロラニルがマグネシウムイオンと錯形成し、ダイマーと電子移動することにより三成分イオン対が生成し、逆電子移動による失活が抑制されるという結論に達している。その知見に基づき、フラビン誘導体による光増感反応について検討することにより、過塩素酸マグネシウムおよび過塩素酸共存下において100 %の量子収量で光増感単量化反応が起こることを見だし、紫外線損傷DNAの酸素光修復のモデル化に対して重要な発展をもたらした。また、微量の酸素が存在すると、ダイマーが酸素と錯形成することによって活性化され、さらに効率のよい連鎖反応機構が関与するという興味深い事実を見いだしている。

以上のように本論文は、電荷移動性トリプレックスや無機イオンが関与するイオン対を鍵中間体とする、三分子相互作用を経る光増感反応の一般性と可能性を明らかにしたものであり、高効率・高選択的反応を実現するための基礎的指標を与えるにのみならず、光合成における多成分電子伝達系の遠隔電子移動や紫外線損傷DNAの酵素光修復等の光生物学的現象に対するモデルを提供するものと思われる。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認められる。