The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON INTRAMOLECULAR REACTIONS OF RADICAL ANIONS INVOLVING ELECTRON TRANSFER, BOND BREAKING, AND BOND FORMATION BY PULSE RADIOLYSIS
Author(s)	木村, 徳雄
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39522
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

【 124 】

氏　　名	木村徳雄（きむらのりお）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学位記番号	第 12272 号
学位授与年月日	平成8年3月5日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	STUDIES ON INTRAMOLECULAR REACTIONS OF RADICAL ANIONS INVOLVING ELECTRON TRANSFER, BOND BREAKING, AND BOND FORMATION BY PULSE RADIOLYSIS (パルスラジオリシス法による電子移動，結合解離および結合生成を伴うラジカルアニオンの分子内反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 高椋 節夫 教授 園田 昇　教授 野村 正勝　教授 村井 眞二 教授 井上 佳久　教授 池田 功　教授 馬場 章夫 教授 松林 玄悦　教授 黒澤 英夫　教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は，化学反応の重要な素過程である電子移動とそれに伴う結合解離および結合生成過程を明らかにする目的で，ラジカルアニオンの分子内反応について放射線化学的手法を用いて検討した結果をまとめたもので，緒論，第一章から第三章および結論で構成されている。

緒論では，本研究の背景と目的および概要について述べている。

第一章では，電子捕捉サイトとしての芳香族基と脱離基となるハロゲン原子をメチレン鎖でつないだ1－アリール－ω－ハロアルカンの一電子還元，ならびに，これにより生成するラジカルアニオンの分子内反応について検討した結果を述べている。パルスラジオリシス法による中間体の直接観測ならびにγ－線照射による生成分析の結果から，環化生成物を与える分子内置換反応が，還元生成物を与える解離型電子移動反応と競争的に起こることを見い出している。さらに，反応速度に対する溶媒効果および置換基効果を検討し，二つの反応が同じ直線的自由エネルギー関係によって支配されていることを見い出し，二つの反応の機構的類似性を明らかにしている。

第二章では，ハロゲン化ベンジルの解離型電子捕捉反応について，低温パルスラジオリシスの手法を用いて検討し，ベンゼン環に電子が捕捉されたラジカルアニオンが初期中間体として生成していることを見い出したことを述べている。さらに，解離反応に対する温度効果を検討し，低温有機ガラス中ではこのラジカルアニオンの減衰が抑制され，解離反応が進行するためには C－X 結合の伸長に伴うα－炭素上での構造変化が必要であることを示している。これらの結果から，ハロゲン化ベンジルの解離型電子捕捉反応が，一電子付加によるラジカルアニオンの生成と，それに続くベンゼンラジカルアニオンからα－炭素への電子移動によって進行することを明らかにしている。

第三章では，芳香族ハロゲン化物の解離型電子捕捉反応について検討し，一電子付加によって生成するラジカルアニオンの解離速度が，ハロゲンの種類およびその置換位置に依存することを示し，解離速度が，C－X 結合の解離エネルギーおよびハロゲン置換炭素上の電子密度に依存することを明らかにしている。さらに，解離速度に対する溶媒効果を検討し，反応の基底状態よりも遷移状態において負電荷がより局在化していることを見い出し，解離反応が，ハロゲン置換した炭素上に負電荷が局在化したσ－型ラジカルアニオンを経て進行することを明らかにしている。

総括では，本研究で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

一電子移動反応は，有機化学の重要な反応の一つとして認識され，反応論のみならず，合成化学の観点からも，近年ますます広がりをみせている。しかし，この反応の詳細についてはまだ明確にされていない。本論文では，電子移動とそれに伴うハライドイオンの脱離機構を明らかにする目的で，放射線化学の手法を用いて1－アリール－ω－ハロアルカンおよび芳香族ハロゲン化物の一電子還元で生成するラジカルアニオンの分子内反応について検討されている。本論文の成果を要約すると以下の通りである。

(1) 1－アリール－ω－ハロアルカンの溶媒和電子による一電子還元で生成するラジカルアニオンの分子内反応の中間体の観測および生成物分析の結果から，環化生成物を与える置換反応が，環化生成物を与える解離型電子移動反応と競争的に起こることを見い出している。さらに，反応速度に対する溶媒および置換基効果を検討し，二つの反応が同じ直線的自由エネルギー関係によって支配されることを見い出し，二つの反応の機構的類似性を明らかにしている。

(2) ハロゲン化ベンジルの一電子還元反応について，低温パルスラジオリシスの手法を用いて検討し，今まで確認されていなかったベンジルラジカルの前駆体として，ベンゼン環に電子が捕捉されたラジカルアニオンの存在を見い出している。さらに，このラジカルアニオンの一分子解離は，ベンゼンラジカルアニオンからα－炭素への電子移動とこれに協奏的なハライドイオンの脱離を伴う分子内解離型電子移動反応によって進行することを明らかにしている。

(3) 芳香族ハロゲン化物への一電子付加によって生成するラジカルアニオンの解離速度が，ハロゲンと芳香族基の種類および溶媒の極性に大きく依存することを見い出している。解離速度に対する溶媒効果の結果から，反応の遷移状態で負電荷がより局在化していること，ハロゲンの置換した炭素上に負電荷が局在化したσ－型ラジカルアニオンが解離反応に重要であることを明らかにしている。

以上のように，本論文では，合成化学的に重要な素過程である一電子移動とそれに伴う結合解離および結合生成過程について，パルスラジオリシスの手法を用いて検討し，短寿命中間体の直接観測および反応動力学の測定の結果から，一電子移動反応の機構を明らかにしている。これらの成果は，合成反応系の設計のための重要な指針を与えるものであり，電子移動反応の関与する化学プロセスの分野に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。