



Title	STUDIES ON PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF 1-AND 2-VINYLNAPHTHALENES
Author(s)	中嶋, 孝宏
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40211
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	なか じま たか ひろ 中 嶋 孝 宏
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 1 7 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 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 PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF 1 - AND 2 - VINYL NAPHTHALENES (1 - および 2 - ビニルナフタレンの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 井 上 佳 久 教 授 平 尾 俊 一 教 授 柳 田 祥 三 教 授 横 山 正 明 教 授 新 原 皓 一 教 授 田 中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しい光化学反応系であるビニルナフタレンを研究対象として選び、分子構造と光反応性との相関の解明、光化学反応におよぼす反応場の効果の解明、ならびに光誘起電子移動反応における励起分子のスピン多重度と電子移動反応過程との相関の解明に関する研究結果をまとめたものであり、序論、本論 3 章および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的および意義について述べている。

第 1 章では、ビニルナフタレンの構造異性体の溶液中における光反応性の差異を、それぞれの励起状態の性質と関連づけて検討し、励起三重項状態からの反応性が 1 - および 2 - ビニルナフタレンの間で顕著に異なることを見だし、様々な実験結果を総合して、その差異が、励起三重項状態を経由して生成するピラジカル中間体から生成物を与える効率の差異に基づくことを考察している。

第 2 章では、ビニルナフタレンの結晶ならびに液体状態における光化学反応を溶液中における光化学反応と比較検討し、光化学反応におよぼす顕著な反応場の効果を見だし、この反応場の効果が分子の凝縮効果に基づくことを示している。また、結晶状態における芳香族ビニルモノマーの光重合反応の全容を、2 - ビニルナフタレンについてはじめて明らかにしている。

第 3 章では、新しい光化学反応系であるビニルナフタレン-電子受容体系の光誘起電子移動反応を検討し、電子移動反応過程におよぼす顕著なスピン多重度の効果を見だすとともに、逆電子移動がスピン多重度によって制御されることを、光化学反応が進行する系について初めて明確に示している。

総括では、得られた知見をまとめ、光化学反応の高効率化や選択性向上のための反応設計指針および本研究結果の光化学反応の体系化への寄与について述べている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

分子が光を吸収することによって生じる電子的励起状態から進行する光化学反応は、基底状態の熱反応では進行しない反応を可能にし、基礎、応用両面から活発な研究が行われている。本論文は、新しい光化学反応系であるビニル

ナフタレンを研究対象として選び、分子構造と光反応性との相関、光化学反応におよぼす反応場の効果、および光誘起電子移動反応における基本的問題点の解明を目的として行った研究結果をまとめたものである。その主な成果を要約すると、次のとおりである。

- (1) 分子構造と光反応性との相関について知見を得ることを目的として、溶液中におけるビニルナフタレンの構造異性体の光反応性を、それぞれの励起状態の性質と関連づけて検討し、1-および2-ビニルナフタレンの励起三重項状態からの反応性が両者で顕著に異なることを見いだすとともに、その差異が、励起三重項状態を経由して生成するピラジカル中間体から生成物を与える効率の差異に基づくことを示している。
- (2) 光化学反応におよぼす反応場の効果について知見を得ることを目的として、ビニルナフタレンの結晶ならびに液体状態における光化学反応を溶液中における光化学反応と比較検討し、光化学反応におよぼす顕著な反応場の効果を見いだすとともに、この反応場の効果が分子の凝縮効果に基づくことを示している。また、結晶状態における芳香族ビニルモノマーの光重合反応の全容を、2-ビニルナフタレンについてはじめて明らかにしている。
- (3) 光誘起電子移動反応における励起分子のスピン多重度と電子移動反応過程との相関を明らかにすることを目的として、新しい光化学反応系であるビニルナフタレン-電子受容体系の光誘起電子移動反応を検討し、電子移動反応過程におよぼす顕著なスピン多重度の効果を見いだしている。また、スピン多重度による逆電子移動の制御を、光化学反応が進行する系について初めて明確に示している。

以上のように、本論文は、ビニルナフタレンの構造異性体の光反応性の差異を励起状態の性質と関連づけて明らかにするとともに、光化学反応におよぼす顕著な反応場の効果を見いだしている。さらに、光誘起電子移動反応がスピン多重度によって顕著に影響を受けることを明らかにし、逆電子移動を制御する一方法としてスピン多重度の重要性を示すなど、光化学反応の高効率化や選択性向上のための重要な反応設計指針を提示しており、有機光化学の発展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。