The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Control of the Reactivity of Radical Ions Using Photoinduced Electron Transfer Reactions
Author(s)	藤田, 守文
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40315
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

【 62 】

氏　　名	藤田守文（ふじたもりふみ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　12786　号
学位授与年月日	平成9年1月16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 the Control of the Reactivity of Radical Ions Using Photoinduced Electron Transfer Reactions (光電子移動反応を利用したラジカルイオン種の反応性の制御に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授　福住　俊一 (副査) 教授　柳田　祥三　教授　横山　正明　教授　金谷　茂則

論文内容の要旨

本論文は，光電子移動反応を利用してラジカルイオンの反応性の解明およびその制御を行った研究の成果をまとめたもので，緒論，第1章～第5章および結論より構成されている。

緒論では，本研究の目的と意義について述べている。

第1章では，10-メチルアクリジニウムイオンとアルケンとの間の光電子移動を経由する炭素—炭素結合生成反応および酸素酸化反応を行い，アルケンのラジカルカチオンの求電子付加，脱プロトン化，および酸素化反応の反応性を明らかにしている。

第2章では，10-メチルアクリジニウムイオンとアルキルベンゼンとの光電子移動反応を用いて，アルキルベンゼンのラジルカチオンの脱プロトン化におけるベンジル位の置換基効果および立体電子効果について明らかにしている。さらにアルキルアントラセンのラジカルカチオンの直接観測し，その減衰機構を明らかにしている。

第3章では，ケテンシリルアセタールおよびアリルシラン，スズ化合物の光電子移動反応において，生成するラジカルカチオンの正電荷が金属上に局在化するため，効率的な炭素—炭素結合生成反応が進行することを見い出している。

第4章では，ケテンシリルアセタールがキノン類およびNAD^+補酵素類縁体に対して位置選択的に付加すること，および電子移動を経る場合と極性付加する場合とでその付加位置選択性が異なることを見い出している。

第5章では，パルスラジオリシスにより発生させたラジカルアニオンをさらに光励起する事によってその還元能力を高めることができ，その光励起状態から比較的弱い電子受容分子への電子移動が進行することを見い出している。

結論では，本論文で得られた成果をまとめ，その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

有機反応においても，化学反応の最も基本的な素過程である電子移動過程が重要視されるようになってきた。ただし，電子移動によって生成するラジカルイオンは，その高い反応性のため，複雑な生成物を与える場合が多い。電子移動を経由する反応において高い選択性を得るには，ラジカルイオンの反応性を高度に制御する必要がある。本論文は適切な電子受容体分子と供与体分子との組み合わせで光電子移動反応を行うことで，生成するラジカルイオンの反応性を高度に制御することができ，その結果，選択的な炭素ー炭素結合生成反応が進行することを見い出している。さらに様々な有機化合物のラジカルイオンの反応性に対する研究の成果をまとめたもので，その成果を要約すると次の通りである。

(1) 10-メチルアクリジニウムイオンとアルケン，アルキルベンゼン，または有機ケイ素，スズ化合物などの様々な電子受容体分子との間の光電子移動反応において，溶媒のケージの中で10-メチルアクリジニルラジカルと電子受容体分子のラジカルカチオンが生成するため，選択的な炭素ー炭素間の結合生成が進行することを見い出している。

(2) オレフィンのラジカルカチオンが求核付加を受ける際，立体効果が大きく影響し，立体障害が大きくなると求核付加が抑制されアリル位から脱プロトン化が起きることを明らかにしている。

(3) 1,1-ジアリルエチレンのラジカルカチオンはダイマーラジカルカチオンを速やかに形成する。そのダイマーラジカルカチオンは正電荷と不対電子とがそれぞれ分離して局在化しているため，効率よく酸素分子へ付加することを見い出している。

(4) アルキンベンゼンのラジカルカチオンはベンジル位から脱プロトン化する。その脱プロトン化過程はメチル，エチル，イソプロピルとアルキル基の階級が高くなるに従って，その反応が高くなる。ただしイソプロピル基のオルト位のメチル基が存在するとその立体障害のためイソプロピル基の回転が阻害され，立体電子効果（Stereoelectrionic Effect）によって脱プロトン化が阻害されることを明確にしている。

(5) 酸性条件で10-メチルアクリジニウムイオンとアルキルベンゼンとの光電子移動反応を行った場合，プロトン化によって生成したアクリダンラジカルカチオンが酸化剤として働き，ベンジルラジカルをベンジルカチオンに酸化することを見い出している。

(6) 9-アルキルアントラセンのラジカルカチオンは，ラジカルカチオン間の電子移動によってダイカチオンとなり，水の付加を受け最終的に10-アルキル-10-ヒドロキシ-9(10H)-アントラセノンを与えることを明らかにしている。

(7) β 位にメチル基を導入したケテンシリルアセタールは高い電子供与性を有する。さらにそのラジカルカチオンは炭素中心ラジカルの性質をもつため効率的な結合生成が進行することをいくつかの例を挙げて明確にしている。

(8) 10-メチルアクリジニウムイオンとアリルスズおよびアリルケイ素化合物との光電子移動反応において，電子移動媒体を添加すると逆電子移動過程が制御され光付加反応の量子収率が向上することを見い出している。

(9) ケテンシリルアセタールがキノン類および NAD^+ 補酵素類縁体に対して付加する際，電子移動を経る場合と極性付加する場合とでその付加位置選択性が異なることを見い出している。

(10) ラジカルアニオンを光励起することでその電子供与性が，基底状態の場合に比較して高まるため，光励起状態から比較的弱い電子受容分子への電子移動反応が進行することを見い出している。

以上のように本論文は，アルケン，アルキル芳香族，および有機ケイ素，スズ化合物などの電子移動反応をそれぞれ適切な条件で行うと，選択的な結合生成が進行することを見出すとともに，これらの結合生成反応を用いてラジカルイオンの反応性を明らかにしたものである。これらの成果は有機光化学および有機合成化学の分野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。