

氏名(本籍)	橋本訓 (群馬県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第491号
学位授与年月日	平成元年2月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Studies on Chemical Reactions by Use of the Matrix Isolation Spectroscopy (低温マトリックス法による化学反応の研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 安藤 亘
副査	筑波大学教授 理学博士 徳丸 克己
副査	筑波大学教授 理学博士 菊地 修
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚道
副査	筑波大学助教授 理学博士 手塚 敬裕

論 文 の 要 旨

低温マトリックス法は目的の不安定分子等を、エネルギー的に隔離された気相の孤立分子が置かれるに近い静的環境に置くために用いられる。また、マトリックス中における反応への興味から、これが反応を起こす動的な場として用いられることもあり、最近ではこの観点からの研究が多い。

本研究は酸素マトリックス中での不飽和有機分子と酸素分子との電荷移動状態からの光化学反応を研究し、またHOSO_x型のラジカルをマトリックス中にトラップし、直接検出しているものである。

第一、二、三章は酸素マトリックス中の不飽和及び芳香族有機分子の電荷移動吸収について述べてある。接触電荷移動(CCT)相互作用は、有機溶媒などに酸素を溶存させたとき、紫外吸収スペクトルの長波長側に長い裾野が現われる。液相での紫外短波長域のCT吸収帯は溶媒分子自体の吸収帯と重なってしまうことが多いため、吸収極大から電荷移動(CT)吸収の垂直遷移のエネルギーE_{CT}を見積ることは困難である。しかし、酸素マトリックス中に有機分子を単離した系では量関係が逆転し、これが比較的容易となることが期待される。幾つかのエチレンのメチル置換体(プロペン[PR]、2-メチルプロペン[MP]、シス-2-ブテン[CB]、トランス-2-ブテン[TB]、2-メチル-2-ブテン[MB]、および2,3-ジメチル-2-ブテン[DMB])をそれぞれ酸素マトリックス中に単離した系では、紫外から可視部にかけてε~10³の吸収帯が現われ、E_{CT}をそれぞれのIPに対してプロットすると、ほぼ傾き1の直線となり、この系の励起状態は、CT状態であって、そ

れはほぼイオンペア状態で近似出来ることが明らかにされた。一連のメチル置換ベンゼンも同様に酸素マトリックス中で、電荷移動状態が関与すると思われる二つの吸収体を紫外部に測定している。

第四章は、酸素マトリックス中の不飽和炭化水素のCT励起による反応について述べている。反応は励起エネルギーとアルケンの構造によって4つの経路が存在し、それらのうちの一つまたは複数をとりうることが分かった。①酸素付加体の生成：この経路はIPが十分低く、低いエネルギーレベルにあるようなアルケンにみられる。反応は500nmよりも短波長の光照射により見られ、300nmまでの間では、テトラメチル-1, 2, 3, 4-テトラオキサンであると思われる化合物が主生成物である。②シストランス異性化反応：電荷移動状態がアルケンの三重項状態と交差していることを示す反応である。③二重結合の酸化的開裂：上記のアルケンの全てについて見られる反応で、励起エネルギーが比較的高い場合には主反応となる。生成物は、それぞれのアルケンに対応するカニボニル化合物である。④CO₂, CO, CO₃及びHO₂の生成：③よりもさらに励起光のエネルギーが高い場合見られ、高エネルギーになるほど重要性が増大する。芳香族化合物についても、CT励起による光化学反応が見られる。主反応生成物は、芳香環の酸化的な開裂により生ずるジカルボニル化合物と二酸化炭素であった。

第五章は、SO₂の酸化反応中間体、HOSO_xラジカルについて述べている。対流圏におけるSO₂の気相・均一系での酸化過程の第一段階はOHラジカルとの反応であると考えられるが、酸化反応の最初の反応中間体と考えられているHOSO₂ラジカルの分光学的直接検出は液相でのESRによるものを除き報告されていない。

本研究では低温マトリックス法とフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法を組み合わせることにより、このラジカルの分光学的直接検出に初めて成功している。

アルゴン希釈した水を光分解 (147nm) してOHを発生させ、これを同じくアルゴン希釈したSO₂と混合し、11KのCsI試料板上に同時蒸着し、マトリックスを形成させた。こうして形成されたマトリックスの赤外吸収スペクトルをFT-IRにより測定したところ、反応生成物によるいくつかの吸収帯が現われた。この時、異なる条件においても同じ位置に吸収が現われること、OHの酸素を同位体ラベルした場合の同シフトが目的とするラジカルの構造を仮定した場合の推定値と矛盾しないことなどから、目的のラジカルが検出されたものと結論した。

HF/3-21G^(*)レベルのab initio計算をこのラジカル種に適用し、結果を低温マトリックス法による実験値と比較したところ、同位体シフトは非常によく一致し、また、上記の振動モードの帰属が正しいことも確認された。

審 査 の 要 旨

本論文は、一般に非常に困難とされている酸素-オレフィン錯体を低温マトリックス法により容易に検出し、不安定分子等の挙動を分光的にみだし、その反応機構を明確にしたことは、大いに評価できる。著者は、簡単なオレフィン、芳香族化合物を酸素マトリックス中、その酸素錯体の紫外

吸収を測定し、酸素錯体の吸収スペクトルがオレフィンや芳香環のイオン化電位と直線関係にあることをみいだしている。これは、今まで長波長領域でのみ錯体吸収が測定されていることを考えると、大変有意義な結果といえる。

また、酸素錯体への光照射は、 CO_2 、 CO 、アルデヒドの他に HO_2 や O_3 の生成がIRスペクトルにより確認され、今までの酸化機構とまったく異なった結果をみいだしている。低温マトリックス法による化学反応の研究は、学問的に大変重要であるのみならず、大気中での環境問題を理解するためにも意義深いものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。