

氏名(本籍)	ふる うち ひで お 古 内 秀 雄 (神奈川県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 乙 第 717 号
学位授与年月日	平成 3 年 10 月 31 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	The Effect of Polycyclic Aromatic Rings on the Photoisomerizations of Unsaturated Bonds (不飽和結合の光異性化に対する多環式芳香族置換基の効果)
主 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 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 古 川 尚 道

## 論 文 の 要 旨

本論文は序章および3章より成り、フルオランテン置換エチレン及びアントラセン置換オキシムエーテルを主な対象として炭素・炭素間及び炭素・窒素間の二重結合系の光異性化の機構の基本的課題について述べたものである。

序章は当該課題への序論である。オレフィンの光異性化反応は、数年前まではスチルベンのように、一般に光照射によりシス型とトランス型の両異性体間で相互に異性化(両方向異性化)するものと考えられてきたが、近年本研究グループによりアントラセン置換エチレン等は光照射によりシス型は効率よくしかも量子連鎖的にトランス型に異性化するが、他方、トランス型は全く異性化しないという新しい形式の片道異性化を起こすことが明らかにされた。オレフィンの光異性化の様式がどのような要因によって支配されるかを明らかにするため、著者は三重項エネルギーが、アントラセンとナフタレンの中間の値を示す芳香環として、フルオランテン環を二重結合上の一方の炭素上に置換し、他方の炭素上にフェニル基を置換したオレフィン〔8-スチリルフルオランテン(SF)〕を合成し、その光化学的挙動を種々の方法により研究した。

第一章はSFの三重項増感異性化を述べたものである。増感剤としてカンファーキノン等の存在下、光照射によりSFは両方向に異性化した。しかし、その光定常状態に於けるトランス体の割合も、またシス→トランス光異性化の量子収量もオレフィンの濃度の増加と共に増加し、見かけ上両方向異性化であるが顕著な量子連鎖過程により異性化することを発見した。さらにレーザーフォトリシスによる励起状態の直接観測、三重項消光剤の効果、及び燐光スペクトルなどの測定結果に基づき、

その三重項ポテンシャルエネルギー曲面を実験的に決定し、三重項状態ではトランス型三重項 ( $^3 t^*$ ) が最も安定であるが、振れ型三重項 ( $^3 p^*$ ) もある程度存在し、その双方から失活が起こり  $^3 t^*$  は片道異性化に特徴的な量子連鎖的な異性化を引き起こし、 $^3 p^*$  からの失活はシス体、トランス体双方を与えることを示した。その結果、このオレフィンには典型的な両方向と片道異性化の中間の新しい形式の挙動を示す。

第二章は、フルオランテン置換エチレンの励起一重項状態における異性化とその酸素による消光の異常性について述べたものである。SFの直接照射も両方向異性化をもたらす、これはSFの励起一重項から項間交差により生成する三重項によることを示した。さらに酸素はSFの励起一重項をほぼ拡散律速度定数で消光するにも拘らず三重項の生成を促進する効率が比較的低いことを見出し、蛍光消光と三重項吸収の同時測定、消光により生成する励起一重項酸素の近赤外部の発光の直接追跡等の手法を駆使して、その消光機構を解明した。

第三章では、炭素・窒素二重結合（但し窒素上にメトキシ基）の炭素上に2-アントラセニル基を置換した分子が光片道異性化を行うことを見出し、それが炭素・炭素二重結合系と類似の機構で進行することを明らかにした。さらに、そのトランス型分子においてアントラセン環と不飽和炭素間の単結合について二種の回転異性体があり、それぞれ独自の蛍光を示すことを見出した。しかもその励起一重項状態において短波長に蛍光を示す回転異性体が分子内回転を起こして長波長側に蛍光を示す回転異性体を生成することを示した。

## 審 査 の 要 旨

二重結合の異性化は近年世界的に極めて活発な光化学の研究の対象となっている。その理由の一つは、数年前までオレフィンはそのシス及びトランス型の相互の間で両方向に異性化するものと信じられ、それに応じて一応確立されたかと思われていたオレフィンの三重項の挙動が本研究グループからのアントラセン置換オレフィンなどの片道異性化の発見により革新的な展開を迎え、各国の研究者がこれに多くの関心を払ってきたからである。著者は芳香環の三重項エネルギーが片道型の置換基のアントラセンと両方向型の置換基のナフタレンの中間のフルオランテン環で置換したオレフィンでは、他方の置換基がフェニルの場合、両方向と片道異性化の中間の挙動を示すことを示し、光異性化の様式を支配するオレフィンの構造因子の究明に顕著な貢献をした。また、このオレフィンの励起一重項の酸素による消光について示唆に富む成果を得た。さらにはじめて炭素・窒素二重結合系の光片道異性化を発見して、その機構を解明したのみでなく、その励起一重項状態における単結合の分子内回転という基礎的課題について顕著な発見をし、これは今後のこの分野の展開に寄与するであろう。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。