

氏名(本籍)	おかもとひろあき 岡本博明(埼玉県)			
学位の種類	理学博士			
学位記番号	博甲第874号			
学位授与年月日	平成3年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Effect of Substitution of Pyrene Ring on the Photochemical Isomerization of Unsaturated Bonds (二重結合系の光異性化様式に及ぼすピレン環の効果)			
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6章より成り、ピレン置換オレフィンを主な対象として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。

第一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スチリルアントラセ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片道異性化を起こすことが明らかにされた。このような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、アントラセンよりも大きく、ベンゼンやナフタレンよりも小さい芳香環として、ピレ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t-ブチル基〔1-(3,3-ジメチル-1-ブテニル)ピレン, BP〕フェニル基〔1-スチリルピレン, SP〕またはp置換フェニル基を置換したオレフィン〔4-ニトロ-β-(1-ピレニル)スチレン, NPと4-シアノ-β-(1-ピレニル)スチレン, CP〕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。

第二章はBPとSPの三重項増感異性化を述べたものである。増感剤としてベンジル存在下435nm光の照射下で、BPのシス体は100%トランス体を与え、しかもその量子収量はシス体の濃度の増加と共に増加し典型的な片道異性化の挙動を示した。他方、SPは $6.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度のシス体、トランス体の何れから出発しても光定常状態で、80%のトランス体を生成し両方向に異性化した。しか

し、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（アズレンなど）の効果、及び燐光スペクトルなどの測定結果に基づき、BPとSPの三重項ポテンシャルエネルギー局面を実験的に決定し、次のことを明らかにした。即ち、BPは典型的なシス→トランス片道異性化を行い、三重項状態ではトランス型三重項 (${}^3t^*$) が安定で、ここから失活するか、あるいはシス体にエネルギー移動して、シス三重項 (${}^3c^*$) を再生し、量子連鎖過程により異性化を行う。SPは三重項状態では ${}^3t^*$ が最も安定であるが、 ${}^3p^*$ もわずかに存在し、その結果失活は ${}^3t^*$ と ${}^3p^*$ の二つの状態から起こる。ここで ${}^3t^*$ 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、 ${}^3p^*$ からの失活はシス体、トランス体双方を与える。その結果、このオレフィン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。

第三章はSPの共役系、特にベンゼン系を安定化するために導入したシアノ基とニトロ基の効果を調べたものである。CP, NPとも基本的にSPと同じ異性化挙動を示すオレフィンであることを明らかにした。

第四章はBPの直接励起による光異性化反応について述べたものである。BPは直接光励起によってもシスからトランスへの片道異性化を行い、その量子収量はシス体の濃度の増加と共に増加した。またBPは両異性体とも固有の蛍光スペクトルを示す。これらの事実からBPは直接光照射により、一重項状態から直接異性化を起こさずに三重項状態へ項間交差してから片道異性化することを明らかにした。

第五章はBPの三次元で表すポテンシャルエネルギー曲面を論じたものである。BPの結晶構造はピレン環と二重結合を結ぶ結合がシス体、トランス体それぞれ約90, 30度振れていることを示す。二重結合が異性化するためには、特にシス体では既定状態でピレン環が二重結合面からはほぼ直角に振れている単結合の回転を伴う。従って、そのポテンシャルエネルギー曲面を決定するには、エネルギー、二重結合の振れ角と共にさらにピレン環と二重結合を結ぶ結合の振れ角を導入する必要性を指摘した。

第六章は結論にあたり、上の各章の結果を総括したものである。

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アントラセンより僅かに高いピレン環を置換したオレフィンでは、他方の炭素上の置換基により異性化の様式を異にするのみでなく、他方の置換基がフェニルあるいはそのシアノ、またニトロ置換体の場合、両方向と片道

異性化の中間の新しい挙動を示すことを示し、オレフィンの構造がその光異性化の様式を支配する因子の究明に顕著な貢献をした。これらの成果は、オレフィンの光異性化の今後の展開に寄与するものである。

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。