

氏名(国籍)	^{おう} 王 ^{しゅん} 俊(中国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第1,366号
学位授与年月日	平成7年3月23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	Laser Photolysis Studies on Mechanism for Photodecomposition of Bis (<i>ortho</i> -substituted-benzoyl) Peroxides (レーザーフラッシュホトリシス法による過酸化ビス(オルト置換ベンゾイル) 光分解構造の研究)
主査	筑波大学教授 工学博士 細見 彰
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚道
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池 修
副査	筑波大学助教授 理学博士 櫻木 宏親

論 文 の 要 旨

過酸化ジアシルの熱または光分解による生成するアシルオキシラジカルは、現在でも重合などの重要な中間体として利用されるが、このラジカルを直接観測することができなかったため、その絶対的な反応速度定数や活性化パラメータなどは、間節的な測定から推定されていた。最近、時間分解ESRや過渡吸収分光法によって過酸化ジアシルの光分解の際に生じるアシルオキシラジカルの直接観測が可能になった。本論文は、とくにオルト位に種々の置換基を導入した過酸化ジベンゾイルを調製し、そのレーザー光分解により生成するアシルオキシラジカルの500-800nmの幅広い吸収帯の時間変化を追跡することにより、この種のラジカルの反応性を支配する構造因子を明らかにするとともに、置換過酸化ジベンゾイルの光分解機構について研究したものである。

第一章では、序論として、現在までのアシルオキシラジカルに関する研究を概観したのち、第二章では、2-アルキルベンゾイルオキシラジカルの分子内水素引き抜き反応を研究し、レーザー過渡分光法により中間体ラジカルの挙動を直接観測することに成功し、分子内水素引き抜きの反応速度定数、活性化エネルギー及び頻度因子を測定した。その結果に基づいて、2-アルキル置換ベンゾイルオキシラジカルでは、脱炭酸よりも、置換メチル基からの分子内水素引き抜きが速やかに起こり、しかも、メチル基よりも置換メチル基から分子内水素引き抜きが速やかに起こり、ベンジル型のラジカルを生じることを明らかにした。また、過酸化物の光分解機構に関して、過酸化物の二結合同時間開裂が進行することを支持する新しい事実を見つけた。

第三章では、2,6-ジ置換ベンゾイルオキシラジカルの構造と反応性について研究し、2,6-位にメチル基が置換されると分子内水素引き抜きは進行せず、もっぱら脱炭酸が起きることを見つけ、これが、ラジカルの非平面構造に基づくベンゼン環とカルボニルオキシル基との共役安定化の低下に帰せられることを明らかにした。また、同様の非平面構造の寄与を2,6-ジクロロベンゾイルオキシラジカルにおいても観測した。さらに、ベンゾイルオキシラジカルの脱炭酸に対する溶媒効果を見つけ、非平面構造のラジカルが極性溶媒中で極性構造を取ることで安定化することを指摘した。また、非極性溶媒中のレーザー照射の際に、中間体として極性の高いフェニルカチオンが生成することを見つけた。

第四章では、過酸化ビス(2-ブロモベンゾイル)の光分解において、過酸化結合と炭素-臭素結合の開裂が並行して進行することを過渡分光法、時間分解EPRおよび有機化学的手法により明らかにした。また、この反応で発生する2-ブロモベンゾイルオキシラジカルについて、その非平面構造の安定化がカルボニルオキシル基と臭素原子を含むフェニル基との共鳴に基づくことを指摘した。

審 査 の 要 旨

4-置換ベンゾイルオキシラジカルなど平面構造で存在することが予想されるアロイルオキシラジカルについては、すでに、実験や計算から脱炭酸の反応性とラジカルの構造の関係が議論されている。しかし、芳香環とカルボニルオキシル基とが扱れた非平面構造のアロイルオキシラジカルに関する実験データは乏しく、この種のラジカルの構造と反応性については、不明の点が残されていた。本研究は、オルト位に種々の置換基を導入することにより、平面構造のアロイルオキシラジカルと非平面構造のアロイルオキシラジカルの脱炭酸の反応性を過渡分光法で得た精度の高いデータに基づいて考察し、ラジカルの構造と反応性について新しい見解を示すとともに、過酸化ジアロイルの光分解機構についても、新しい構造因子を明らかにしたもので、博士論文として十分独創性があり、光反応およびラジカル反応の基本的理解に貢献するである。

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。