

氏名(本籍)	小口貴久(長野県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博乙第413号
学位授与年月日	昭和62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	Mechanistic Investigation on Photochemical Isomerization of Olefins (オレフィンの光化学的異性化における機構的研究)
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 菊地修
副査	筑波大学教授 理学博士 安藤亘
副査	筑波大学助教授 理学博士 桜木宏親

## 論文の要旨

本論文は序論および3章より成り、オレフィン類の光異性化について新しい機構的研究を述べたものである。

序論ではオレフィンの光異性化の研究を概観し、著者の研究を概説している。

第一章では、ノルボルナジエン(N)とクワドリシクレン(Q)の間の一連の置換ベンゾフェノンを増感剤とする光異性化の機構について、主にレーザーフラッシュホトリシスによって研究した結果を述べている。一連の置換ベンゾフェノンの三重項状態のNおよびQによる消光速度定数を測定した。Nによる消光は単純な励起エネルギー移動ではなく、むしろ三重項状態の不飽和結合への付加と脱離による化学的機構により進行することを示唆した。他方、Qによる消光速度定数は置換ベンゾフェノンの置換基のHammettのシグマ値とともに増大し、これはQからベンゾフェノン三重項への電子移動が消光に関与することを示す。さらに、消光の活性化自由エネルギーの検討から、消光がQ分子の大きな幾何構造の変化を伴い、これはQからNのラジカルカチオン型の生成によることを示唆する。

第二章では、3,3-ジメチル-1-(2-ナフチル)-1-ブテン(DMNB)の1,4-ジシアノベンゼン(p-DCB)などの一連の電子受容性消光剤存在下のトランス-シス光異性化を定常光照射およびレーザーフラッシュホトリシスにより研究し、電荷移動光異性化における消光剤の効果について研究している。trans-DMNBのp-DCBの消光による光異性化は、ベンゼン中に比べ極性の高いアセトニトリル中では効率が低下し、最も効率の高いのはクロロホルムのように中程度

の極性を有する溶媒中であつた。異性化の量子収量, trans-DMNB の蛍光消光およびレーザー過渡吸収分光の結果, この異性化は trans-DMNB の励起一重項の電子受容性消光剤による消光により進行し, 比誘電率 2~10 程度の溶媒中ではエキサイプレックスを生じ, これから trans-DMNB の三重項を生成して異性化をおこすが, 他方, アセトニトリルのように極性の高い溶媒中では, イオンラジカルを生じるため異性化の効率が低下することが明らかになった。

第三章では trans-DMNB の電子受容性消光剤存在下の光異性化に対する外部磁場の効果を研究したものである。この異性化の効率は 1 kG 以下の比較的弱い磁場の作用下で減少し, これよりも高い磁場下では一定値を示した。これは消光により生じた trans-DMNB のラジカルカチオンと消光剤のラジカルアニオンの一重項対から三重項対への項間交差が外部磁場の作用により妨げられる結果である。

## 審 査 の 要 旨

本研究の成果は, 近年高い関心が抱かれているノルボルナジエンとクワドリシクレンの間の光増感異性化の機構について新しい知見を示した。またオレフィンの電子受容性消光剤の作用による光異性化について研究し, 一般にエキサイプレックスからの三重項の生成を明示し, 特にその溶媒効果を明らかにした。これは, 光電子移動とその後続過程の研究の今後の発展に貢献しうるものである。

よつて, 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。