

【6】

氏名(本籍)	脇坂昭弘(福井県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第590号
学位授与年月日	昭和63年7月31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	The Effect of Water on Photochemical and Photophysical Behavior of Anthraquinone Derivatives (アントラキノン誘導体の光化学, 光物理学的挙動に対する水の効果)
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 河嶋拓治
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 桜木宏親

論 文 の 要 旨

本論文は4章と付録2篇より成り、アントラキノン誘導体の光科学、光物理学的挙動に対する水の効果について述べたものである。

第1章では、キサントン系色素であるエオシンYを増感剤として、デュロキノンおよびアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム(AQS)とともに2-プロパノール水溶液中トリエタノールアミン存在下で500nmよりも長波長の可視光を照射すると、これらのキノンが還元され、その一電子還元体が安定に生成することを示し、とくにエオシンYの励起三重項がアミンではなく、キノンにより消光される条件下では、キノンの一電子還元量子収量が高いことを明らかにした。

第2章では、AQSを増感剤とするメチルビオローゲン(MV^{2+})の光還元が、2-プロパノール水溶液中で2-プロパノールを還元剤として効率よく進行し得ることを示した。 MV^{2+} の還元によるその一電子還元体 $MV^{\cdot+}$ の生成効率は、溶液中の水のpHにいちじるしく依存し、pH5以上で $MV^{\cdot+}$ が生成し、その収率はpHが8より大きいときに最大となった。これはAQSの三重項と2-プロパノールから生成したAQSのセミキノラジカルがこのpH領域では、脱プロトンをおこしてAQSのアニオンラジカル($AQS^{\cdot-}$)を生じ、これが MV^{2+} に電子移動するためである。

第3章では、AQS三重項と2-プロパノールとの反応による $AQS^{\cdot-}$ 生成に対する水の効果を、アセトニトリル水溶液中で詳細に研究した。一定の濃度の2-プロパノール存在下、 $AQS^{\cdot-}$ の生成

は溶媒中の水の割合が50%程度で最大値を示した。レーザーフラッシュフォトリシスによるAQSの三重項の過度吸収の減衰およびAQS \cdot^- の生成を解析し、AQS三重項の失活およびAQSのセミキノラジカルのAQS \cdot^- への解離の双方の速度定数が、水の添加により指数関数的に増加し、これが上の現象を斉らすことを示した。

第4章では、数種のアントラキノン誘導体の三重項の含水アセトニトリル中の減衰速度定数に対する水の効果についてさらに研究した。この効果を励起分子の溶媒和圏内にある水の分子の効果、励起分子への水およびアセトニトリルの吸着の効果、および含水溶媒中の両成分の部分蒸気圧の三つの観点から考察し、アントラキノン誘導体がアセトニトリルにより選択的に溶媒和され易く、その励起状態が水により失活されるためには、水分子が溶媒和圏に入り込んでいることが重要であることを示した。

審 査 の 要 旨

近年光誘起電子移動について多くの研究が行われているが、本研究はアントラキノン誘導体を増感剤とすると、アミンでなくアルコールを還元剤として使用しうることを示した。さらに、アントラキノン類の励起三重項分子の水による失活の速度論的過程について、それが溶媒の極性よりは混合溶媒中における基質分子の選択的溶媒和効果が、きわめて重要であることを示したものである。この成果は、今後励起状態の溶媒効果の研究についての、一つの指針を提供するものである。

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。