

【25】

氏 名 (本 籍)	小 嶋 政 信 (静岡県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 138 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 57 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 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Electron Transfer from Aromatic Compounds through Photochemical and Anodic Processes (光化学および電極過程による芳香族化合物からの電子移動)
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 鐸 木 啓 三
副 査	筑波大学教授 理学博士 原 田 馨
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

論 文 の 要 旨

本論文は4章より成り、芳香族化合物からの光および電気化学的電子移動について研究したものである。

第1章では、スチレン誘導体と分子状酸素とが電荷移動対を形成し、極性溶媒中において、この電荷移動吸収帯を光励起すると、芳香族オレフィン側から酸素への電子移動がおこり、オレフィンのラジカル陽イオンを形成することを明らかにしたものである。4-メトキシスチレンを酸素下アセトニトリル溶液中で366 nm光により照射し、電荷移動吸収帯を励起すると二量体である1,2-ビス(4-メトキシフェニル)シクロブタンの、もっぱらトランス体が生成する。しかし、波長の短い光を用いてこのオレフィンそのものを光励起したときには二量体のシス体ももっぱら生成する。また、このオレフィンは非極性溶媒のベンゼン中でも酸素と電荷移動吸収を示すが、ベンゼン中でこの吸収帯を光励起しても全く反応はおこらない。これらの事実は基質の直接光励起では基質の励起体が基底状態の基質とエキシマーを形成してシス型の二量体を生成するが、基質と酸素との電荷移動体の光励起では、その励起体は極性溶媒中では電子移動をおこして基質のラジカル陽イオンを生成し、これが基底状態の基質に作用し二量体のラジカル陽イオンを形成し、それらがトランス型の二量体を与えることを示す。なお、吸収エネルギーの考察から、電荷移動対から基質の三重項が生成して反応が進行する可能性は除外される。

第2章では、一連のスチレン誘導体をメタノール中、過塩素酸銅(II)の存在下で光励起すると、オレフィンの励起体から銅(II)塩へ電子が移動してオレフィンのラジカル陽イオンが生成することと並びにこれらのスチレン誘導体を電気化学的に酸化してそのラジカル陽イオンを生成させる結果を対照的に研究したものである。一連のスチレン誘導体をメタノール中で過塩素酸銅(II)存在下に光照射すると、オレフィンの1, 2-ジメトキシ付加体とともにオレフィンの α 位の間、 α 位と β 位との間ならびに β 位の間で二量化したジメトキシ化体を生成する。これらはいずれもオレフィン分子の光励起体から銅(II)塩への電子移動で生じたオレフィンのラジカル陽イオンに由来するが、ジメトキシ化された二量体の生成の選択性は基質の電気化学的な酸化電位に支配されることを明らかにした。さらに、これらのオレフィンの電気化学的酸化もほぼ同様の生成物を与えるが、ジメトキシ化された二量体生成の選択性はアノードの種類により異なる。白金をアノードとした時の結果は銅(II)塩を用いた光化学的電子移動と同じ結果を与え、地方、黒鉛をアノードとする時はやや異なる結果を与え、これはアノード上での化学種の吸着能の差に基因する。

第3章では2, 6-ジアルキル-4-メチルフェノールを材料としてその銅(II)塩への光電子移動およびアノード酸化を行ない、それらがいずれも共通の中間体としてフェノキシ型ラジカルを経由しても異なる生成物を与え得ることを述べたものである。

第4章はクロロベンゼンの光分解について論じ、低い濃度では励起クロロベンゼン分子の炭素-塩素間の結合の開裂がおこるが、高い濃度では励起クロロベンゼンが基底状態のクロロベンゼンとエキシマーを形成してから分解する可能性を示したものである。

審 査 の 要 旨

光励起によりひきおこされる電子移動については、近年光化学の基礎過程として、また太陽エネルギーの有効利用の観点から著しく着目されている。本研究はこの分野の発展に資する重要な成果である。

著者は主として芳香族オレフィンを材料として、酸素との電荷移動対の光励起および励起体と遷移金属塩の作用による電子移動という基礎的な系について重要な発見をなし顕著な成果を得ることに成功した。

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。