

氏名(本籍)	新井達郎 (埼玉県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第102号
学位授与年月日	昭和56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	The Behaviour of Excited States of Aromatic Olefins in Photoisomerization (芳香族オレフィンの光異性化における励起状態の挙動)
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 安藤 亘
副査	筑波大学助教授 理学博士 手塚敬裕

論 文 の 要 旨

本論文は4章より成り、スチレンおよびその誘導体を用いて炭素炭素不飽和結合系の三重項増感幾何異性化の機構について、物理化学的手法と有機化学的手法を融合した立場から研究したものである。

第一章では、 β -アルキルスチレンの三重項増感異性化において、アルキル基がかさ高い第3アルキル基の場合に光定常状態においてシス体の割合が80%以上のいちじるしく高い値を示すことを見出した。異性化の量子収量の測定ならびに高速分光法による増感剤三重項からこのオレフィンへのエネルギー移動速度の測定を行なった。その結果、上の事実は、そのシス体の三重項励起エネルギーがトランス体にくらべてきわめて高く、シス体への励起エネルギーの移動の効率が低いことに帰因することを明らかにした。

第二章では上の化合物のベンゼン環をナフタレン環で置き換えた3,3-ジメチル-1-(2-ナフチル)-1-ブテンについて三重項増感異性化を研究した。通常芳香族オレフィンの増感異性化では、雰囲気中の酸素は光定常状態における異性体比に影響を与えないが、このオレフィンでは酸素の添加により、光定常状態におけるトランス体の割合が増加することを発見した。増感剤およびオレフィンの種々の濃度および種々の温度における光定常異性体比、量子収量の測定ならびに脱気、空気下および酸素下における種々の濃度のアズレンの添加下の光定常異性体比などを測定した。その結果を解析し、このオレフィンではトランス型三重項とねじれ型三重項がともに同程度の平均寿

命で存在し、しかも両者は相互に変換しうることを、また酸素は前者をトランス型の基底状態のみに失活し得るが、後者についてはこれのトランス型とシス型の双方の基底状態への失活を促進すること、したがって、そのためにこのオレフィンではその光定常異性体比に対して酸素の効果が認められることを明らかにした。

第三章では第一章で扱った一連のオレフィンの幾何異性体について、その立体構造を電子吸収スペクトル、および光電子分光法により研究し、とくに β -tert-アルキルスチレンのシス体ではベンゼン環がエチレンの分子面からいぢるしく振れていることを明らかにした。

第四章では第二章で扱ったオレフィンの直接光照射下の異性化について研究し、三重項関与の可能性を明らかにした。

審 査 の 要 旨

不飽和結合系の光幾何異性化については、化学、光化学のみでなく光生物学、生物物理学その他の周辺の領域から着目されるようになり、その基礎的研究の重要性が増している。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、芳香族オレフィンを材料として、光三重項増感異性化を総合的な手法により研究し、その三重項状態の動的挙動についてきわめて重要な発見をなし顕著な成果を得た。とくに反応の機構を解析するための量子収量の測定については、きびしい多件の下で再現性に富む成果を得、すぐれた着想の下に、重要な結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。