

氏 名 (本 籍)	栗 <sup>くり</sup> 山 <sup>やま</sup> 恭 <sup>やす</sup> 直 <sup>なお</sup> (佐 賀 県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 647 号
学位授与年月日	平成元年 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
学 位 論 文 題 目	Sensitized Photoisomerization of Aromatic Olefins. (芳香族オレフィンの光増感異性化)
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 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

本論文は序論および 4 章より成り、芳香族オレフィンの光異性化の機構の基本的課題について述べたものである。

序論で当該課題についての一般的見解を述べた。第一章では比較的低い三重項エネルギーをもつ芳香環で置換されたオレフィンの挙動を明らかにするために、8- (3,3-ジメチル-1-ブテニル) フルオランテンの光化学的挙動を研究した。

従来オレフィンはそのシスおよびトランスの両異性体の間で相互に異性化すると信じられてきたが、近年本研究グループでは二重結合上にアントラセン環を置換すると、シスからトランス体へのみの片道異性化が起こることを発見した。第一章ではこの発見を発展させ、オレフィンによる異性化の様式が二重結合上に置換した芳香環の励起三重項エネルギーにより支配されるものと考え、それを究明するためにフルオランテン環が二重結合上に置換した化合物、8- (3,3-ジメチル-1-ブテニル) フルオランテンの光化学的挙動を研究した。その結果、この化合物の直接照射および三重項増感照射 (ただし増感剤としては三重項エネルギーが $49\text{kcal mol}^{-1}$ より高い場合) はシスからトランスへの片道異性化をおこし、しかも異性化は量子収量がシス体の濃度とともに増加し、約 20 に達する量子連鎖過程で進行することを明らかにした。また、レーザーを用いる過渡分光では振れ型でなくトランス型三重項の生成を観測した。この結果は、二重結合の片側の炭素上に各種の芳香環を有し、他方には $t$ -ブチル基を有するオレフィンの系列では、芳香環の三重項エネルギーがクリセンの $56.6\text{kcal mol}^{-1}$ よりも高い場合には両方向異性化が進行し、フルオランテンの $54\text{kcal mol}^{-1}$ よ

り低い場合は片道異性化が進行することを示し、前述の仮説を検証した。

第2章および第3章では電子受容性の化合物を増感剤とするオレフィンの異性化をスチルベンについて研究した。第2章では電子受容性の高い2,4,6-トリフェニルピリリウム塩を増感剤として用いた。この場合、さわめて興味深いことに、スチルベンが $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 付近の比較的高い濃度でピリリウム塩の励起一重項をもっぱら消光する場合には、シス体、トランス体のいずれから出発しても異性化はおこらない。しかし、スチルベン濃度が低下するとともにピリリウム塩の一重項よりも三重項を消光するようになり、それとともにシスからトランス体への片道異性化が認められるようになる。 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度のcis-スチルベンではシスからトランスへの異性化の量子収量は約0.15であった。過渡吸収分光でもこれに対応して、cis-スチルベン濃度が高いときには、そのカチオンラジカルの吸収のみが認められるが、濃度の低いときには、cis-およびtrans-スチルベンの双方のカチオンラジカルの吸収が認められる。

第3章では一重項増感剤としての9,10-ジシアノアントラセンによるスチルベン異性化の機構について研究し、その中間体としてのジシアノアントラセンのアニオンラジカルとスチルベンのカチオンラジカルから成るラジカルイオン対の関与を明らかにするために外部磁場の効果を研究した。異性化の量子収量は磁場を若干作用させると減少し、200–300 Gではほぼ一定の値に達し、三重項ラジカル対の関与を示した。またピリリウム塩とジシアノアントラセン間の異性化挙動の相違が励起状態の増感剤とオレフィン間の電子移動の自由エネルギーの差に帰因することを推定した。

第4章では、不均一系の増感剤としてセレン化カドミウムなどの半導体粉末を用いたときも、スチルベンやアネトールがもっぱらシス体からトランス体への異性化をおこすことを明らかにした。

## 審 査 の 要 旨

二重結合の異性化は近年世界的にきわめて活発な光化学の研究の対象となっている。その理由の一つは、数年前までオレフィンはそのシスおよびトランス体の相互の間で異性化するものと信じられ、それに応じて一応確立されたと思われていたオレフィンの三重項の挙動がわれわれの研究グループからの片道異性化の発見により革新的な展開を迎え、各国の研究者がこれに多くの関心を払ってきたからである。またもう一つは、電子移動により誘起される光化学反応の高い関心から、この反応による異性化が着目されてきたことによる。本研究はこれら二つの点について研究を進めたものである。第一の片道異性化については、ある特定の比較的低い値の三重項エネルギーをもつ芳香環で置換されたオレフィンが片道異性化をおこすことを示し、オレフィンの異性化が片道か両方向かを支配する因子の究明に貢献した。また光誘起電子移動で生ずるオレフィンのカチオンラジカルの挙動をナノ秒レーザー分光により明らかにした。これらの成果は、オレフィンの光異性化の今後の展開に寄与するものである。

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。