

氏名(本籍)	高 ^{たか} 原 ^{はら} 茂 ^{しげる} (福島県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第291号
学位授与年月日	昭和60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	Triplet Sensitization Mechanisms and Intermediates in Photodecomposition of Diacyl Peroxides (過酸化ジアロイルの光分解における三重項増感機構と中間体)
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 手塚 敬裕
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3章および付録4章より成り、過酸化ジアロイルの光分解について、その三重項増感の機構および光分解により生ずるフリーラジカル中間体の確認とその反応挙動について述べたものである。

第1章では過酸化ジアロイルがベンゾフェノンなどの三重項増感剤の作用により分解してフリーラジカルを生成する過程における増感作用の機構の解明を行ったものである。すなわち、窒素レーザーによりベンゾフェノンなどの三重項増感剤を四塩化炭素中種々の濃度の各種の過酸化ジアロイルの存在下で励起し、生成した増感剤の三重項のT-T過渡吸収の減衰を追跡することにより、増感過程の速度定数を求めた。その結果、ナフタレン環やビフェニル環をもつ過酸化物、過酸化ビス(2-ナフトイル)および過酸化ビス(2-フェニルベンゾイル)は、ベンゾフェノン三重項によりそれぞれ 10^9 および $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーの比較的大きい速度で増感を受けるが、過酸化ジ(置換ベンゾイル)ではその速度定数は増感剤により異なるが、 $10^5 - 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の広い範囲であることが明らかとなった。ナフタレン環やビフェニル環のように比較的大きいパイ電子系をもつ過酸化物では三重項エネルギー移動はまずこれらの共役系に対しておこり、その後これらのパイ電子系から分子内的に過酸化物結合にエネルギーを移動する。他方、過酸化ジ(置換ベンゾイル)の系列でもそれぞれの増感剤の三重項との作用の速度定数は概して増感剤の三重項エネルギーが大き

いほど、また過酸化分子を構成する芳香族炭化水素部の三重項エネルギーが低いほど効率が高く、この場合も増感剤の三重項状態からのエネルギー移動が吸熱的な場合でも過酸化物の芳香族基に対しておこることが示唆された。

第2章では過酸化ジアロイルの光分解で生成する中間ラジカル種の直接観測をレーザーによる過渡吸収およびレーザーを用いる時間分割電子スピン共鳴(ESR)により行ったものである。過酸化ジベンゾイルおよびそのパラ置換体の四塩化炭素溶液を窒素レーザーにより光分解し流通法により時間分割 ESR を測定して、いずれもベンゾイルオキシラジカルおよびそのパラ置換体の ESR の観測に初めて成功した。これらのラジカルはいずれも2.01程度の有機ラジカルとしては比較的大きなg値を有する。また過渡吸収によりこれらのベンゾイルオキシラジカルからさらに生成するフリーラジカル中間体の吸収を観測することができ、その吸収の生成速度と時間分割 ESR により得られたアロイルオキシ型ラジカルの減衰速度が一致した。

第3章では過酸化ジアロイルの芳香族溶媒中の光分解の生成物およびその生成に及ぼす濃度などの効果を調べることにより、過酸化物から生じたアロイルオキシラジカルおよびこれが溶媒の芳香環に付加して生じたシクロヘキサジエニルラジカルの挙動を明らかにした。すなわち、過酸化ジベンゾイルおよび過酸化ビス(2-チオフェンカルボニル)のトルエンおよび1,3,5-トリメチルベンゼン中の光分解で生ずるアロイルオキシラジカルは、これらの芳香族炭化水素のメチル基のイプソ位に付加してシクロヘキサジエニルラジカルを生成し、それに由来する生成物を与える。また、温度効果の検討からアロイルオキシラジカルの芳香核への付加は温度が低下するほどシクロヘキサジエニルラジカルの生成を促進する。

審 査 の 要 旨

過酸化ジアロイルの光分解は基礎的にも実用的にも重要な課題であるが、本研究の成果はこの分野の発展に重要な貢献をなすものである。

著者は過酸化ジアロイルの光分解について、その三重項増感分解の機構と中間体をレーザーによる過渡吸収の測定およびレーザーを用いる時間分割電子スピン共鳴により明らかにした。また芳香族溶媒中の分解成物を精査することにより過酸化ジアロイルから生成したアロイルオキシラジカルの芳香環への付加について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みとめる。