

氏名	成田登次 なり た のり つぐ
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 655 号
学位授与の日付	昭和 56 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	キノン類の光化学反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 丸山和博 教授 加治有恒 教授 岡 信三郎

### 論文内容の要旨

申請者の論文はキノンの光励起下の諸反応の研究の一分野を追及したものである。

第 1 部では、置換ナフトキノンの光励起下に於けるオレフィンとの付加反応の研究を系統的に行ったものである。元来キノン類が光照射下にオレフィンと付加反応を行うことは既にかなり古くから知られていたが断片的な研究が多く、系統的にこれを取扱ったものは無かった。申請者はこの点に関心を向け、アルキル置換 1, 4-ナフトキノンを数種のアリアル置換エチレンとを取上げ、これらの光照射下の光反応生成物の詳細な分析を行っている。例えば、2-メチル-1, 4-ナフトキノンをスチレンとの光付加反応では理論上、4 種の異性体が得られる筈である。ところが実際に反応を行ってみると実際に単離できるのは、その内の 2 種であることに注意し、他の誘導体の組合わせについても研究を主に生成物の構造と分布との観点から追求している。その結果、キノン残基とオレフィンの  $\pi$  電子間には光励起条件下に確かに  $\pi$  電子間相互作用による安定化効果が認められるが、付加異性体の分布を決定するものの主たる要因はキノン及びオレフィンのアルキル基の間の空間的な立体反発であると結論している。

論文第 2 部では、アシルベンゾキノンのローズ・ベンガル存在下の光 2 量体反応の研究を行っている。元来、アシルキノン類が特異な立体特異的 2 量体反応を行うことは、申請者の属する研究者群の中で既に明らかにされていたが、申請者は、これに色素の 1 種であるローズ・ベンガルの存在下に光照射を行った所、全く異なった構造を持つ 2 量体の生成を認め、この構造を決定すると共に、各種の類似キノンについてこの反応を試み、この反応の限界と機構を明らかにすることを試みている。その結果、この種の 2 量体反応はアシルベンゾキノン及びカルボアルコキシベンゾキノンに限られるもので、キノン誘導体の中でも極めて限られた一群のみ見られる反応であることを指摘している。この理由を求めるために、広い範囲のキノンについてローズ・ベンガル存在下の光化学反応を検討している。申請者は、その結果、申請者が見出した型の 2 量体反応をキノンが行うためには、キノンはローズ・ベンガルと先ず適当な強さの錯体を作る (光励起下) 必要があること、さらにローズ・ベンガルの光励起のみで反応が行われ、キノン分子は光励起される必要がないこと、キノンとローズ・ベンガルとの三重項励起エネルギー移動によるキノン分

子の2量化ではないことをつきとめている。CIDNP法による研究とも合わせ検討して、この種の2量化反応が行われるためには、ローズ・ベンガルからキノン分子に光励起下に電子が移動し、キノンのアニオンラジカルとローズ・ベンガルのカチオンラジカルが緩い結合を保ったまま、他のもう一分子のキノンにラジカルの付加反応を行う必要があると結論している。なお、量子化学的考察も行い、この付加反応が位置特異的に起こる理由を説明することに成功している。

### 論文審査の結果の要旨

キノン類は自然界に広く分布する化合物であり、動植物の生活反応に於いて電子伝達系に重要な働きをしているといわれている。又、一方、黄色ないし赤色の化合物であり、可視光線を強く吸収し、色素としての用途をも持つものが多い。構造的にもジェンジオン結合を持ち、光化学反応の観点からも甚だ興味のある結合群である。

申請者の論文は、第1部ではアルキル置換ナフトキノンの単純なオレフィンとの光励起条件下に於ける付加反応を系統的に研究したものであり、従来行われて来た断片的な研究に対して一つの重要な集約的見解を興えたものと見なすことができる。その結論とする所は、キノンとオレフィンとの光化学的付加反応生成物の立体配置を支配するものは、キノン分子とオレフィン分子の光励起状態での $\pi$ 電子間相互作用と、その遷移状態にある時のアルキル置換基間の空間反発との二つの要因によって支配されること、特に申請者が注目したアルキル置換1, 4-ナフトキノンのアリール置換エチレンの付加反応に於いては後者の効果が主に生成物分布を支配する要因であることを明らかにしたことである。

論文第2部に申請者が研究した分野はキノン類の光化学の分野に新しい領域、すなわち光励起電子移動型付加反応の様式があることを初めて世に明らかにしたもので、この領域は全ての光化学反応の分野でも現在最も注目をあびている分野の一つでもある。アシルベンゾキノンあるいは又、アルコキシカルボニルベンゾキノンがローズ・ベンガルやメチレンブルーのような色素の存在下に位置特異的な付加反応を行う事を見出し、この機構を明らかにしたもので、全世界的な注目を得た研究である。申請者が見出した色素存在下の特異な2量化反応は限られた置換基をもつベンゾキノン誘導体のみに見られるものであるが、申請者はその限界と、その要因について明らかにした。すなわち、この型の2量化は、ローズ・ベンガルのような色素とキノン分子とが光励起下に適当な強さの錯化合物を作る必要があるとのこと、この条件下に電子が色素分子からキノン分子に移動し、緩く結合したカチオンラジカルとアニオンラジカルの生成が行われ、これがある寿命を持ち、他のキノン分子に攻撃するという事を明らかにしている。蛍光消光実験、ならびにCIDNPを用いる物理的手法を併用してこの事実を立証しているが申請者のこの領域に於ける深い知見を推察することができる。なお、量子化学的な計算結果と比較して、位置特異的な付加反応が、キノン分子のアニオンラジカルと基底状態にある他のキノン分子との電荷分布間のクーロン引力によって支配されることを指摘したことも一つの知見を加えたものとして評価できる。

参考論文もまた主論文と係りの深い研究速報である。

以上、要するに申請者の論文はキノンの光化学の分野に新しい一頁を加えたものとして高く評価することができる。よって本論文は理学博士の称号を与えるに値するものであると認める。