

氏 名	平 山 鋭 ひら やま さとし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 279 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 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	Photochemical Reactions of Aromatic Aldehydes and Ketones—Higher Triplet State Reactions and Radiationless Transitions (芳香族アルデヒド, ケトン類の光化学反応—励起三重項状態での反応と無輻射遷移) (主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 大 杉 治 郎 教 授 辻 川 郁 二 教 授 丸 山 和 博

論 文 内 容 の 要 旨

今世紀はじめにベンゾフェノリンのアルコール溶液の光還元反応が見出されてから, 芳香族カルボニル化合物の光化学反応は重要な研究課題となっているが, 1954年に Norrish, Porter によって開発された内光光分解による光化学反応の素過程の研究法は, 化合物の励起状態についての詳細な知見を得ることを可能にした。そして反応性の励起状態についての研究が注目されるようになり, その励起状態は主に三重項の $n\pi^*$ 状態 ($Tn\pi^*$) であると考えられてきた。

申請者はアントラセンとピレンの 8 種のカルボニル誘導体について蛍光スペクトルの溶媒効果, 光還元および光付加反応の吟味を行なうと共に, 最低三重項状態の寿命の測定と生成量に対する温度効果などの研究を行なうために, 自らはじめて閃光光分解法の装置を製作して, これによる測定を行ない励起三重項状態 $Tn\pi^*$ の反応の解析を行なったのである。

研究した化合物は 6 種のカルボニルアントラセンおよび 2 種のカルボニルピレンである。これらのうち $9\text{-CH}_3\text{CO-A}$ (9- アセチルアントラセン) を除けばすべて蛍光の極性溶媒による活性化が観測されている。光還元, 光付加反応は 9-CHO-A , 1-CHO-A について見出され, 他の誘導体では起らなかった。そしてこれらの光反応の量子収率と光還元の相対速度を求めている。内光光分解法によっては常温と 77°K で最低三重項の寿命を測定して, 反応性の化合物については親分子のアントラセンより短寿命で, 蛍光性の化合物では三重項生成量の温度依存性が大きいことを見出している。ピレンのカルボニル誘導体についても同様な研究を行ない, $Tn\pi^*$, $T\pi\pi^*$ 間のエネルギーギャップの大きい化合物では光反応性があり, 蛍光活性化を示し, 最低三重項の寿命は親分子よりはるかに短いことを明らかにした。特に 3-CHO-P (3- フォルミルピレン) では最低三重項が $\pi\pi^*$ でも大きなエネルギーギャップのために光反応がよく起ることを新しく見出している。

さらに光反応性と短い最低三重項の寿命に関して, 分子内無輻射遷移と一次摂動との理論を用いて考察し, 分子構造によるエネルギー準位の差異によって光反応性が決定されることを推論し, 研究した化合物

について $S\pi\pi^*$, $Tn\pi^*$, $T_2\pi\pi^*$ のエネルギー準位を論究し、さらに広く芳香族化合物の反応性についてこの推論を一般化している。

参考論文は10編あり、主論文の前駆となり、あるいは発展させた論文および電気化学あるいは高圧重合に関する論文を含んでいる。

論文審査の結果の要旨

化学反応速度論は化学の広い領域で研究されているが現在の物理化学として残された研究の重点は非常に速い反応の追跡あるいは反応中間体の直接的な測定などにおかれているとも言える。特に光化学反応においては近時の実験的方法あるいは電子状態の理解の進歩によって微視的吟味が行なわれている。

申請者はアントラセンとピレンの8種類のアルボニル誘導体すなわち $9-CH_3CO-A$ (Aはアントラセンを示す) $9-CHO-A$, $1-CH_3CO-A$, $1-CHO-A$, $2-CH_3CO-A$, $1-COOH-A$, $3-CH_3CO-P$ (Pはピレンを示す) $3-CHO-P$ を対象として、置換基あるいは置換位置の効果を多種類にわたって吟味し、また極性溶媒による蛍光の活性化、光還元、光付加反応の速度、最低三重項状態の寿命と生成量の温度効果などを研究するために吸収ならびに蛍光スペクトルの測定、光化学量子収率の決定あるいは閃光光分解法による励起三重項状態の吸収の測定などの多種類の物理化学的測定法を駆使している。

なかでも閃光・光分解法は励起中間体の高速反応を追跡する実験法として欧米においては約15年前に開発されたのであるが、わが国においてはこの分野の進歩がおくれていた。申請者は閃光・光分解法の実験装置を自ら作製してこの分野の進歩のおくれをとりもどそうとした点は大きな意味のあることである。

得られた結果によると光化学反応はどの化合物でも起るのではなく、また蛍光活性化の現象と光反応性との間には必ずしも相関関係は見出されなかった。そして最低三重項状態の寿命は分子構造と関連があり、親化合物よりずっと短い寿命をもつ化合物は光反応を起すことを明らかにしている。そして、これらの化合物における $S\pi\pi^*$, $Tn\pi^*$, $T\pi\pi^*$ の相対準位によって無輻射遷移過程が左右され、従って反応性励起状態 $Tn\pi^*$ の生成と寿命が決まると考えている。また $Tn\pi^*$ と $T\pi\pi^*$ とのエネルギーギャップの大きい系では最低三重項状態が $\pi\pi^*$ でも光反応が起ることを新しく見出している。

さらに三重項状態の寿命を分子内無輻射遷移過程の理論ならびに一次摂動理論を用いて考察し分子構造との関連を求め、これと光反応性との関係を分子のエネルギー準位の相対位置によって説明し、一般的に布延した考察を導いている。

参考論文は10編あり、作成した閃光光分解装置を報告し、主論文の前駆となった論文、あるいは更に発展させた論文ならびに電気化学あるいは高圧重合などの論文を含んでいる。

要するに、申請者の主論文ならびに参考論文を併せて考えると、申請者の研究は光化学における励起状態の反応性に関する研究の進歩に寄与するところ少なくなく、広い学識と研究能力を有することが判る。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。