

【 83 】

氏 名	種 井 忠 義 たね い ただ よし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 298 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ESR Study on UV-Irradiated Benzene (紫外線を照射したベンゼンの ESR に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 波多野博行 教 授 大杉治郎 教 授 大西俊一

論 文 内 容 の 要 旨

ベンゼンは芳香族の基本的化合物であるので、その光化学反応中間体に関する研究が電子スピン共鳴法によって行なわれた。その結果、申請者らがすでにベンゼンの放射線化学反応中間体として見出していたシクロヘキサジエニルラジカルとは異なるベンゼンカチオンラジカルが生成することを見出し、ベンゼンが光イオン化されることを証明した。

主論文第一部はベンゼンに77°K、多結晶状態で紫外線を照射すると、分離値約6 Gauss、強度比約1:1.8:2.6:2.6:1.8:1の六重線から成るベンゼン固有の新しいスペクトルが観測されることを見出したものである。その有効波長領域は約2,300~2,600Åであり、そのラジカルの生成速度は光強度のほぼ自乗に比例することが明らかとなった。この六重線スペクトルはフェニルラジカルのもので解釈され、オルト-Hおよびパラ-Hの超微細結合定数はそれぞれ12 Gaussおよび6 Gaussであった。

主論文第二部はベンゼンを吸着状態に保って紫外線を照射するとベンゼンから不安定な中間体ラジカルが生成することを明らかにしたものである。吸着剤としてはシリカゲルとアルミナを用いた。精製シリカゲル粉末を真空中で加熱脱水して活性化し、同系列の真空ラインに接続した試料ベンゼンからの蒸気を吸着させたシリカゲルあるいはアルミナに77°Kで紫外線を照射すると、ベンゼン固有のESRスペクトルが観測され、その有効波長領域は約2,300~2,600Åであった。

シリカゲル吸着系でベンゼンから観測されるESRスペクトルは吸着状態に著しく依存し、吸着が単分子層に近い状態では分離値が約4.5 Gaussの七重線を示すベンゼンのモノメリックカチオンラジカルが観測された。ベンゼンのアニオンラジカルもスペクトルは殆んど同じであるが分離値は3.75 Gaussであったから、カチオンラジカルの方が約25%大きかった。このベンゼンモノメリックカチオンをドライアイスメタノール温度に保つと分離値約2.4 Gaussの九重線が観測され、このものはモノメリックカチオンと中性ベンゼン分子1個とが会合したダイメリックベンゼンカチオンであると解釈された。アルミナ吸着系ではさらにシクロヘキサジエニルラジカルが観測された。

これらの実験結果に基づいて段階的な二光子吸収過程によるベンゼンの光化学反応機構が提出された。この反応機構によってベンゼンについて観測された光イオン化現象をよく説明することができた。放射線化学反応中間体に関してはベンゼンについて認められた光化学反応と同様な現象が放射線化学的にも認められることを明らかにした。参考論文その一はベンゼンおよびその誘導体に 77°K で電子線あるいは γ 線を照射するとシクロヘキサジエニル型のラジカルが生成することを ESR 法で証明したものである。

参考論文その二はふつうの有機剛性溶媒は光化学反応を起こすが、イソペンタンは安定でこれがベンゼンの増感光分解を起こすことを明らかにしたものである。

参考論文その三は放射線と紫外線との作用をジフェニルアミンについて比較したものである。紫外線ではフェニル型ラジカルが、電子線ではシクロヘキサジエニル型ラジカルが生成することを明らかにした。

参考論文その四は放射線あるいは光の照射によって固体の有機化合物に生じるラジカルと水溶液中でチタンと過酸化水素との反応で生じた OH ラジカルが有機溶質と反応して生成するラジカルとの構造と反応性の異同を比較検討したものである。

参考論文その五はアクリルアミドの放射線固相重合の初期過程に生成するラジカルに関する研究である。

論文審査の結果の要旨

ベンゼンは一般に近紫外領域の光吸収によっては光化学反応を起さず安定であると信じられてきたものである。しかし一方では電子スペクトル法によって近紫外部で光化学反応を起こす可能性が示唆されてきた。ベンゼンは芳香族の基本的化合物であるだけでなく多くの同族体、さらに π 電子化合物の代表的モデル化合物として、この光化学反応の初期過程を明らかにすることは極めて重要な課題であった。すなわち光化学反応性に関する基本的問題、初期過程に生成する反応中間体の電子構造、光化学反応機構と放射線化学反応機構との異同等をベンゼンについて明らかにしようとしたのがこの論文である。

主論文第一部ではベンゼンに 77°K、多結晶状態で紫外線照射を行ない、ベンゼンについて従来知られていなかった新しいスペクトルが観測されることを見出している。このスペクトルはベンゼンに固有のものであることが実験的に証明され、このスペクトルを示すラジカルの生成速度が光の強度のほぼ自乗に比例するという依存性を示した。このことはベンゼンの光化学反応が二光子過程で起こることを示唆している。このスペクトルはフェニルラジカルのものと解釈され、オルト-H およびパラ-H の超微細結合定数の大きさの順序は Dixon の理論的予測と一致している。

主論文第二部では主論文第一部で発見されたベンゼンの光化学反応に関する現象を物理的吸着状態で研究したものである。シリカゲルはいわゆる van der Waals 相互作用による物理的吸着剤であって、化学的吸着の原因となるような触媒中心は存在しないと考えられる。シリカゲル吸着系ではベンゼンから観測される ESR スペクトルは吸着状態に依存し単分子層に近い状態ではベンゼンカチオンラジカルが観測されベンゼン π 電子の最高被占軌道より一個の π 電子がイオン化されて生じたものと考えられるが、最低空軌道に電子が一個入ったベンゼンアニオンラジカルのスペクトルよりも分離値が大きいという理論的予測

が実験的に証明されている。さらにベンゼンモノメリックカチオンをドライアイスメタノール温度に保つことによってベンゼンダイメリックカチオンが生成することも証明されている。アルミナ吸着系では、シリカゲル吸着系では観測されていなかったシクロヘキサジエニルラジカルが観測されている。

この実験結果に基づいて提出された段階的な二光子吸収過程による光化学反応機構はベンゼンの光化学的イオン化現象をよく説明しうるものである。さらに放射線化学反応中間体に関してもESR法により研究されておりベンゼンについて光化学的に観測されたと同じ現象が放射線化学的にも起こることが明らかにされている。

要するに主論文においては近紫外領域の光吸収イオン化学反応を起こし難いと考えられていたベンゼンが77°Kで固相で光分解反応を起こしさらに物理的吸着状態では従来全く実証されていなかったベンゼンモノメリックカチオンラジカルおよびベンゼンダイメリックカチオンラジカルの実測に成功し、ベンゼンに光イオン化が起こることを証明している。

参考論文はいずれもESR法による光および放射線化学反応中間体およびそれに関連した研究であって、その一は放射線照射によるベンゼンからシクロヘキサジエニル型ラジカルの生成の発見、その二はイソパタンのベンゼンによる増感光分解の証明、その三は放射線の作用と光照射の作用とをジフェニルアミンについて比較したもの、その四はさらにこれらを化学試薬で生成するラジカルの作用とも比較したもの、そしてその五はアクリルアミドの固相重合過程に生じるラジカルを証明したものである。

要するに、申請者種井忠義はベンゼンに光化学反応が起こることを発見し、生成した種々の新しい不安定ラジカルを証明し、多くの興味ある貴重な知見を、光化学および放射線化学の分野に加え、この研究領域の発展に寄与するところが少なくない。また主論文および参考論文を通じて申請者が光化学および放射線化学に豊富な知識と優れた研究能力とをもちていることを認めることができる。よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。