

(様式11)

論文審査の要旨（課程博士）

生物システム応用科学府長 殿

審査委員 主査 中田 宗隆 ㊞

副査 荻野 賢司 ㊞

副査 錢衛 華 ㊞

副査 赤井 伸行 ㊞

副査 高柳 正夫 ㊞

学位申請者	<u>物質機能システム学</u> 専修 平成26年度入学 学籍番号 <u>14701105</u> 氏名 <u>宮川雅矢</u>
申請学位	博士（工学）
論文題目	芳香族カルボン酸の光反応機構の研究

論文審査要旨（2,000字程度 or 500words）

本論文では、さまざまな芳香族カルボン酸について、最安定な構造と光反応機構が分子内水素結合とどのように関係しているかを解明している。分子構造の決定には、低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて、光反応実験の光源には超高圧水銀ランプを用いている。

第1章では、カルボン酸についてこれまでにこなわれてきた研究を概説し、低温貴ガスマトリックス単離法などで研究されてきた単分子の光反応についてもまとめている。第2章では、本論文で用いた実験と計算の原理について述べ、本研究で用いたそれぞれの条件を詳しく示している。

第3章では、サリチル酸 (*o*-ヒドロキシ安息香酸) の光反応機構を解明している。これまでに、光照射で得られる電子励起状態からの二重発光に関する研究は、誘導体も含め幅広くおこなわれ、異なる分子内水素結合をもつ2種類の配座異性体が発光に関与していることがわかっているが、構造変化に着目した電子基底状態についての研究はほとんどおこなわれていなかった。光照射で異性化が起こるかについて、分子内水素結合に着目して検討を行っている。その結果、 $\text{Ph-OH}\cdots\text{O=C}$ の分子内水素結合をもつ E 型から、 $\text{Ph-OH}\cdots\text{OH}$ の分子内水素結合をもつ R 型だけでなく、 $\text{COOH}\cdots\text{OH-Ph}$ の分子内水素結合をもつ H 型も光生成することを明らかにしている。H 型は、今まで発見されていなかった配座異性体である。また、R 型からはカルボキシ基の OH とヒドロキシ基の H が水分子として脱離して、6員環ケトケテンが生成することも見出している。アルゴンマトリックス中での反応のため、ケトケテンは水分子と分子錯体を形成すること、水分子の脱離反応は R 型からのみ起こることも見出している。これは、脱離する原子団が分子内水素結合していたためであると考察している。以上のことより、サリチル酸は異性化と水分子の脱離反応という二つの光反応をもつこと、特に後者は分子内水素結合が反応に関与していることを明らかにしている。

第4章では、3-クロロサリチル酸の最安定構造と光反応機構を解明している。3-クロロサリチル酸は、2-クロロフェノール誘導体と見なすことができる。2-クロロフェノール類の光反応は、アルゴンマトリックス中で研究され、分子内水素結合した $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ から HCl が脱離し、Wolff 転位によって、5員環ケテン-HCl 錯体を生成することがわかっているが、3-クロロサリチル酸では、2-クロロフェノール誘導体としてのこの反応と、サリチル酸誘導体としてのケトケテン-水錯体の生成反応、どちらも進みうると考え、実際に光反応実験をおこなっている。その結果、長い波長 ($\lambda > 330 \text{ nm}$) の紫外線照射ではサリチル酸の場合と同様の異性化が起こり、短い波長 ($\lambda > 290 \text{ nm}$) の紫外線照射ではケトケテン-水錯体の生成反応が起こることを見出している。また、さらに短い波長 ($\lambda > 270 \text{ nm}$) では、 HCl の伸縮振動のだけでなく、新たに $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動も現れたことから、5員環ケテン-HCl 錯体の生成反応の進行を示唆している。

第5章では、ピコリン酸 (2-ピリジンカルボン酸) の最安定構造と光反応機構を解明している。ピコリン酸をアルゴンマトリックス単離したところ、室温では *trans* 型のみで存在し、分子内水素結合によって *trans* 型が大きく安定化されたと結論している。また、マトリックス単離試料に紫外光を照射すると逐次的な異性化が起こり、2種類の *cis* 型の異性体を量子化学計算との比較から同定している。

以上のように、本論文では、芳香族カルボン酸の安定構造と光反応機構について、様々な新規の知見を得ることができている。よって、審査の結果、全員一致で合格との結論を得た。