

氏名・(本籍)	まつ 松	しま 島	りょう 良	か 華
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	355	号
学位授与年月日	昭和47年6月28日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和41年3月 広島大学理学部化学科卒業			
学位論文題目	INTERACTIONS OF THE EXCITED STATE URANYL IONS WITH ORGANIC COMPOUNDS (励起状態のウラニルイオンの有機化合物との相互作用)			
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 正夫      教授 向井 利夫 教授 塩川 孝信 助教授 国分   洪			

## 論 文 目 次

概 要
第 1 章 序 論
第 2 章 実験の部
第 3 章 初期過程
第 4 章 二次過程
第 5 章 光酸化還元反応の総体的機構

# 論文内容要旨

## 概要

多くの有機化合物たとえば脂肪族アルコール、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸、ベンゼン誘導体などにより、ウラニルイオンのケイ光は効率よく消光される。これらの有機消光剤の最低電子励起エネルギー準位はウラニルイオンのそれより  $20\text{Kcal/mol}$  以上の高い位置にあるので、 $F^* + Q \rightarrow F + Q^*$  のよりないわゆる電子エネルギー移動機構よっての説明は困難である。芳香族分子によるウラニルイオンのケイ光の消光反応（この研究例はまだみられない）には、励起状態におけるドナー・アクセプター相互作用の役割、あるいはエキサイプレックス形成の暗示など興味ある現象がみられた。また、アルコールやヒドロキシ酸の水溶液はウラニルイオンの存在下で光酸化還元反応を起こすので、ケイ光の消光反応と光酸化還元反応との両反応をあわせてしらべ、励起状態における無機-有機間の相互作用の初期過程と二次過程に関する有用な知見を得た。ウラニルイオンのケイ光は、芳香族分子によって物理消光されるのに対し、脂肪族アルコール類によっては $\alpha$ -水素引き抜きによる化学消光を起こすことがわかった。ウラニルアルコール系の反応の二次過程は  $\text{pH} \geq 1$  では1当量レドックス中間体の不均化反応であり、それに対して  $\text{pH} \ll 1$  では2当量レドックス過程が暗示された。また、ウラニル乳酸系のように基底状態での錯体形成の寄与の大きい系では2分子衝突機構と1分子光分解機構との両反応過程が起こることが暗示された。

## 第1章 序 論

ケイ光の消光反応におけるエキサイプレックス形成の役割に関して、有機-有機系については広く研究されている。また最近、芳香族炭化水素のケイ光がオレフィン類（これらの最低電子励起エネルギー準位はいずれも芳香族ケイ光剤のそれに比べて高い）により効率よく消光されることが見出され、そのエネルギー移動の機構について興味ある議論がなされている。しかし有機消光剤による無機ケイ光の消光に関する研究報告は少なく、特に励起状態における無機-有機間のドナー・アクセプター相互作用あるいはエキサイプレックス形成を取り扱った報告例はあまり見当たらない。ウラニルイオンによる有機酸、アルコール、アルデヒドなどの光分解反応に関する報告は古くからあるが、反応機構はまだ解明されていないし、また本題のような見地からの研究例はないようである。本研究はウラニルイオンを用いて、励起状態の無機-有機間の相互作用を、特に分子間のエネルギー移動機構、化学消光における電子移動機構、および基底状態における錯体形成との関係などに着目しつつ、消光反応（初期過程）と光分解反応との両面から速度論的に解明しようとしたものである。

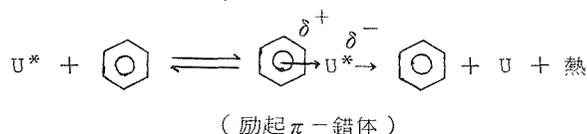
## 第2章 実験の部

試料の調製は特級試薬と再蒸留水を用い、光分解反応に使用する試料液はあらかじめ脱酸素した。ウラニルイオンのケイ光強度や消光定数は溶存酸素の影響をうけなかったので脱酸素せずにケイ光を測定した。励起光と分析光は主に  $436\text{nm}$  と  $510\text{nm}$  をそれぞれ用い、測定器は日立204型ケイ

光光度計に手製の温度制御装置をつけたものを使用した。ウラニルイオンの380nmより長波長域の吸収スペクトルや吸光度は乳酸以外の大部分の消光剤の添加によって変わらなかった。溶媒はアセトン、アセトン-水、過塩素酸水溶液、およびリン酸水溶液などを用いた。また光分解反応の光源は500Wまたは100Wの高圧水銀灯(定常光)を用い、波長の選択は市販のガラスフィルターや干渉フィルターを組み合わせて用いた。量子収率は常法に従い、シュウ酸第二鉄光量計を用いて測定した。生成物のアルデヒドやケトン類は2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの沈殿として分離し、赤外、融点、および薄層クロマトグラフィーなどにより同定し、定量は比色法によった。またu(IV)はアルセナゾーⅢを用いて比色定量した。

### 第3章 初期過程

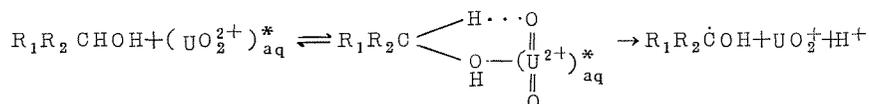
一般に基底状態では相互作用がなくても、励起状態では強いドナー・アクセプター相互作用を生じることによく知られている。一連のベンゼン置換体と基底状態のウラニルイオンとの親和力は無視できるのに対して、ウラニルイオンのケイ光は高い効率で消光され、励起状態における強い相互作用が暗示される。このとき置換反応や酸化還元反応のような光化学変化は認められず、また重水素効果もみられない、すなわち $K_q(\text{C}_6\text{H}_6)/K_q(\text{C}_6\text{D}_6)=1.0$  消光剤濃度とケイ光の相対強度との間にはごくわずかの例を除いて、スターン・ボルマー関係が成立する。消光剤の消光定数(または相対消光速度)は消光剤の置換定数(ユカワ・ツノの $\sigma$ )やイオン化ポテンシャルなどと密接な関係のあることがわかった。このことは消光過程にドナー・アクセプター相互作用が重要な役割を演じていることを暗示する。さらにトリエチルベンゼンの消光定数がトリメチルベンゼンのそれより小さい事実は、ドナー強度からの予想と逆であり、立体障害の影響と考えられる。このことは、有効な消光は遠距離からではなく、近い分子間距離で起こることを暗示する。またさらに、芳香族の熱ニトロ化反応との比較は、両反応とも第一過程が、類似構造のジオキソカチオンによる芳香族 $\pi$ 電子系への攻撃を含む点で興味があるが、事実、消光反応と熱ニトロ化反応の速度と密接な関係がみられた。消光の相対速度がニトロ化反応速度や $\pi$ -錯体の安定度定数と密接な関係を有することから、消光反応の律速段階に励起ウラニルイオンと消光剤との間での $\pi$ -錯体の形成、すなわちエキサイプレックスの形成が関与していると思われる。このような錯体形成が基底状態で起こるのではないということを暗示する今1つの事実は、1Mリン酸水溶液中で消光定数に上限値が存在すること、そしてその値は拡散速度定数に近いことである。以上のような事実から次のような、エキサイプレックス形成を経由する消光機構を推定した。ここで、 $U^*$ および $\odot$ はそれぞれ励起ウラニルイオンおよび芳香族消光剤を表わす。



上述の直線的自由エネルギー関係から、エキサイプレックス中間体の電荷移動度 $\delta$ はほぼ0.2程度の比較的小さい値が得られた。このような小さい $\delta$ 値や溶媒の条件などから、中間体はかなりゆるい外圏錯体と考えられる。それでいて高い効率の物理消光を示すことから、芳香族 $\pi$ 電子の環電

流による摂動効果なども考えられる。

芳香族分子によるウラニルケイ光の消光が物理消光であるのとは対照的に、一連の脂肪族アルコールによる消光は $\alpha$ -水素引き抜きによる化学消光と考えられる。スターン・ボルマー関係から得られる消光定数 $K_q$ も、光酸化還元反応の生成量子収率 $\phi$ も、ともにアルコールの置換基定数 $\Sigma\sigma^*$  ( $\sigma^*$ はタフトの極性置換基定数)の減少とともに増大する傾向がある。また光化学反応生成物の生成量子収率の対数と $\Sigma\sigma^*$ とは傾き $\rho^* = -0.8$ の直線を示し、この $\rho^*$ 値はラジカル反応に対応する値(-0.66~1.4)である。反応の初期過程が $\alpha$ -水素の引き抜きであると考えられる根拠は(1) $K_q$ や $\phi$ に対する重水素効果、(2)ターシャリブタノールの $K_q$ や $\phi$ が、1-ブタノール、2-ブタノール、およびイソブタノールに比べて著しく小さいこと、また(3) $\alpha$ -水素1個あたりに換算した量子収率( $\phi'$ )の方が $\Sigma\sigma^*$ とよりよい直線性を示すこと、(4)ラジカル反応に対応する $\rho^*$ 値が得られたこと、などである。消光反応(初期過程)に対する負の見かけの活性化エネルギーや芳香族分子による消光との類似性などから、次のように励起状態での錯体形成の機構が考えられる。



ウラニルイオンの長いケイ光寿命はこのような中間体の形成を可能にするだろう。また上のような配置は $\alpha$ -水素の引き抜きには好都合であろう。

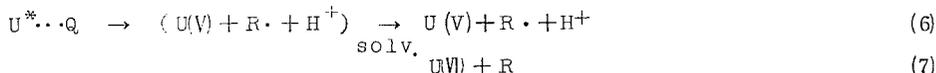
#### 第4章 二次過程

第二銅イオンの添加によるU(IV)生成に対する選択的阻害作用(アルデヒド、ケトンの生成は阻害されない)や逆にアレイン酸のような遊離基捕獲剤の添加によるアルデヒドやケトン生成の選択的阻害作用から、ウラニルアルコール系の光酸化還元反応の二次過程は互いに独立な次の2つの不均化反応： $2U(V) \xrightarrow{H^+} U(IV) + U(VI)$ 、 $2R_1R_2\dot{C}OH \rightarrow R_1R_2CHOH + R_1R_2CO$ 、であると考えられる。中間体のU(V)に基因する後効果や誘導期もこれを支持する。pH $\geq 1$ での反応が $\alpha$ -水素の引き抜きと不均化であるのに対して、pH $\ll 1$ での反応は不均化を含まず、一対の間での2当量レッドックス、すなわち、 $(UO_2^{2+})^* \cdots R_1R_2CHOH + H^+ \rightarrow U(IV) + R_1R_2CO + 3H^+$ 、のように考えられる。pH $\ll 1$ ではpH $\geq 1$ でみられたような添加物による阻害作用がみられない事実や量子収率が0.5を越える事実はこれを支持する。

#### 第5章 光酸化還元反応の総体的機構

上述の結果や光強度、アルコールの濃度依存性などから、ウラニルアルコール系の光分解反応の機構は次のように推定される。





ここでU, Q, U(V), R・およびPはそれぞれ,  $(UO_2^{2+})_{aq}$ ,  $R_1R_2CHOH$ ,  $(CO_2^+)_{aq}$ ,  $R_1R_2COH$ および $R_1R_2CO$ を表わし, (6)中の式のカッコは初期中間がまだ溶媒カゴの中にあることを表わす。pH  $\geq 1$ では(1)-(7), (10), (11)が支配的であり, pH  $\ll 1$ では(8), (9)が支配的になると考えられる。この推定はpH  $\geq 1$ での量子収率の上限値が0.5となり, pH  $\ll 1$ では0.5と1の間にある事実からも支持される。

つぎにウラニル-乳酸系については基底状態における錯体形成と光化学反応過程との対応関係がみられた。ベンゼン置換体や脂肪族アルコール類とちがって, ウラニルイオンの水溶液に乳酸(以下HLと略すこともある)を加えると錯体形成による吸収スペクトル変化がみられる。モル比法や連続変化法からpH 3付近では主に1:1錯体(以下ULで示すこともある)を形成することがわかる。pH  $\leq 1$ ではこのような錯体形成による吸収スペクトルの変化はみられない。基底状態の平衡,  $U + HL \rightleftharpoons UL + H^+$ , をpHを変えることにより左右させ,  $[U]/[UL]$ と光反応過程との相関性をしらべたところ, 光分解の有機生成物であるビルビン酸(ビルビン酸の生成は見逃されていたようである)とアセトアルデヒドとの相対生成(モル)比が, 初期平衡の $[UL]/[U]$ と直接対応関係のあることがわかった。このことから, ビルビン酸の生成は励起ウラニルイオンと乳酸との2分子衝突機構を含み, アセトアルデヒドは乳酸ウラニル錯体の1分子の光分解反応によって生成することが定性的に暗示される。このことはさらに, (1)ヨウ化カリウム添加による, ビルビン酸生成に対する顕著な選択的阻害作用や, (2)両生成物の生成比と, 推定した機構から導かれる式を用いて見積った平衡定数の値( $K=0.10 \sim 0.11$ )が, 別に直接分光化学的測定から得た値( $K=0.10 \sim 0.12$ )とよく一致すること, などから支持される。このことはウラニルイオンによるアルコールや有機酸の光分解反応において, ウラニルイオンが励起された後に有機基質と衝突してエネルギー移動または電子移動をするのか, それとも光吸収の前にウラニルイオンと有機基質との間で形成された錯体の1分子光分解によるのか, という従来からの(今もなお明らかにされていない)問題の解決への1つのよい例証にもなる。

## 論文審査結果の要旨

松島良華提出の論文は上記内容の英文論文であってこの方面の研究が殆んどない現状にあって、多くの注目すべき成果を得ている。

著者はまず、ベンゼン置換体、脂肪族アルコールがウラニルイオンのけい光を顕著に消光することを見出し、その機構を明らかにした。すなわちベンゼン置換体の消光は電子のドナー・アクセプターの相互作用にもとづくものであることが消光定数の対数と消光剤の置換基数(湯川-津野の値)及びイオン化ポテンシャルとの直線関係の存在によって裏づけられた。また機構的に類似性のある反応として芳香族化合物のニトロ化反応を選び、消光定数とニトロ化反応の速度との間に密接な関係のあること、その他の事実にもとづいて、消光が $\pi$ 型、CT錯体の形成によることを立証した。

一方脂肪族アルコールの消光はアルコールの $\alpha$ 水素の引抜きによることを種々の事実にもとづき立証し、つづいて消光定数と光酸化還元反応(アルコールの酸化とウラニルイオンの還元)の量子収量の間に関係のあること、また光化学反応の量子収量の対数とHammettの定数との間に直線関係の成立つことなどから、この水素引抜きからラジカルな反応であることを明らかにした。(第三章)(第一章は序論、第二章は実験法の説明)つづいて水素引抜きによって生じる二次過程を取り上げ、生じたU(V)とアルコールラジカルがそれぞれ別個に不均等化反応することを好妙な選択阻害剤(前者に対しては $\text{Cu}^{++}$ 、後者に対してはマレイン酸)の使用によって立証した。

以上は $\text{pH} \geq 1$ の場合であるが、さらに酸性の強い場合には2当量のレドックス反応が起るといふ新しい知見を得ている(第四章)。

以上で脂肪族アルコールと励起ウラニルイオンの光化学の全貌ならびに機構が明らかにされたわけで、これらは殆んど未開拓の分野に貴重な知見をもたらしたものといえる。なお、ウラニル・乳酸系の光化学反応は古くから研究されていたものであるが、この問題を新しい見地から取上げ、この二つが適当なpH領域で安定な錯体を作ること、そして錯体の光吸収ではアセトアルデヒド(このものの生成は既知の事実)自由なウラニルイオンの光吸収ではビルビン酸が生成されることを新たに見出し、この二つの生成物の生成比が定量的に錯体形成の平衡にもとづいて説明できることを明らかにした。従来、この系の反応は錯体の光吸収によるものか、自由なウラニルイオンにもとづくものかさえ未決定のまま残されていたもので、松島の成果はこれを明快に解決している(第五章)。

以上、本論文は無機イオンの励起状態と有機化合物の相互作用という殆んど未開拓の分野に多くの新知見をもたらしたものである。よって松島良華提出の論文は博士学位論文として合格と認める。