



目 次

はじめに	大橋 守	i	
1 背景と展望	大橋 守, 飛田 満彦	1	
1 有機光化学の足どり	1	生い立ち	3
2 光電子移動反応のうねり	2	文 献	4
3 有機光化学における電子移動反応の			

<光電子移動の基礎>

2 分子軌道論	米澤貞次郎	9	
1 はじめに	9	連性	12
2 Mulliken の電荷移動錯体の理論	10	4 分子内光電荷移動	14
3 分子間相互作用と電荷移動との関		文 献	18
3 励起状態における電子移動および関連素過程	又賀 昇	19	
1 はじめに	19	分解の速度論	24
2 励起状態における電子移動状態の		3.2 消光反応速度定数と電子移動に伴	
生成過程	20	う標準自由エネルギー変化との関係	26
2.1 エキサイプレックスの生成	20	4 エキサイプレックスの電子構造お	
2.2 基底状態における会合体の励起と		よび立体構造	27
電子移動に伴う構造変化	21	5 光電子移動と電荷分離	28
2.3 光電子移動過程の可能なタイプ	22	6 光電子移動状態を経る水素引き抜	
3 光電子移動反応の速度論と熱力学	24	き反応	30
3.1 エキサイプレックスの生成および		文 献	31

<光電子移動の関与する有機反応>

4 励起錯体を経る反応	桜井 洸, 朴 鐘震	37	
1 はじめに	37	2.1 エキサイプレックスの定義	38
2 エキサイプレックスの定義とその		2.2 エキサイプレックス生成の条件と	
基礎	38	電荷移動性	38

2.3 エキサイプレックス生成を含む動的過程	39	体特異性	46
3 エキサイプレックス機構と動力学	40	4.3 三重項状態およびラジカルの関与	48
3.1 エキサイプレックス発光と無放射失活としての化学過程	40	5 溶液効果	49
3.2 消光過程における電荷移動性—非発光性エキサイプレックス中間体存在の可能性	40	5.1 非発光性エキサイプレックスに対する溶媒効果と溶媒極性の経験的パラメータ	49
3.3 負の温度依存性とエキサイプレックス機構	42	5.2 エキサイプレックスの反応性に対する溶媒効果	50
3.4 エキサイプレックス消光	43	5.3 イオンラジカルへの解離	51
4 光シクロ付加反応とエキサイプレックス	44	6 励起状態における三分子相互作用	53
4.1 立体選択性とエキサイプレックスの立体配置	45	6.1 トリプレックス発光	53
4.2 エキサイプレックスの CT 性と立体特異性	46	6.2 エキサイプレックス消光における三分子相互作用	53
		6.3 三分子相互作用による光反応	54
		文 献	56
5 電荷移動吸収帯励起反応	61	大橋 守	61
1 はじめに	61	3.2 プロトン移動	69
2 励起電荷移動錯体の失活過程	61	3.3 分解反応	71
3 励起電荷移動錯体の反応	65	文 献	72
3.1 イオン対間の結合反応	66		
6 光増感反応	75	桜井 洸, 朴 鐘震	75
1 はじめに	75	エネルギー条件	83
2 エキサイプレックス光増感反応	76	3.2 シクロ付加反応	84
2.1 オレフィンの幾何異性	76	3.3 求核試剤の付加反応	86
2.2 不斉誘導およびラセミ化	79	3.4 置換および結合開裂反応	88
2.3 結合開裂反応	80	3.5 レドックス光増感反応	89
3 電子移動光増感反応	82	文 献	93
3.1 光化学的電子移動の初期過程とエネルギー条件	82		
7 置換反応	93	向井 利夫, 宮仕 勉	93
1 はじめに	97	3.1 ラジカルの置換反応	105
2 脂肪族化合物における光置換反応	98	3.2 求核的置換反応	107
2.1 飽和炭素における置換反応	98	3.3 求電子の置換反応(S _E Ar [*] 反応)	111
2.2 光加溶媒分解とその関連反応	102	3.4 S _{RN} 1 反応	111
2.3 ビニルハロゲン化合物における光置換反応	104	3.5 付加, 脱離による置換反応	115
3 芳香族化合物における光置換反応	105	文 献	116

8 酸化と還元	斉藤 烈	119
1 はじめに		119
2 光酸化における電子移動		120
2.1 光増感酸素酸化における電子移動		120
2.1.1 一般的な機構の概略		120
2.1.2 光電子移動によるスーパーオキソイオンの生成		120
2.2 電子移動型増感剤を用いる光酸素化反応		121
2.3 一重項酸素の関与する電子移動反応の問題点		123
2.4 酸素との励起電荷移動錯体を経る反応		126
2.5 光励起種から生じるイオンラジカルの酸化		126
2.6 光励起ニトロ基による酸化反応		127
3 光還元における電子移動		128
3.1 カルボニル化合物の還元		128
3.1.1 ケトン類の光還元		128
3.1.2 エステルの光還元		130
3.2 芳香族炭化水素の還元		131
3.3 複素環化合物の還元		132
3.4 ニトロ化合物の還元		133
3.5 ハロゲン化物の還元		134
文 献		135
9 有機金属錯体における光電子移動	杉森 彰, 秋山 武夫	139
1 はじめに		139
2 分子内電子移動		140
2.1 配位子から金属への電子移動 (LMCT)		140
2.2 金属から配位子への電子移動 (MLCT)		141
2.3 二座配位子を通しての金属-金属間の電子移動		142
3 分子間電子移動		145
3.1 金属錯体間の電子移動の諸相		145
3.1.1 金属錯体間の電子移動		145
3.1.2 逆電子移動		148
3.2 金属錯体と有機化合物との電子移動		149
3.3 電子移動反応の制御		150
3.4 金属錯体から溶媒への電子移動		152
4 有機化合物の光反応に及ぼす金属イオン効果		154
文 献		155
10 高分子系における光電子移動	山本 雅英, 西島 安則	159
1 はじめに		159
2 高分子系における励起状態の挙動		160
2.1 ナフタレン側基をもつポリマーの分子内エキシマーけい光		161
2.2 ナフタレン側基をもつポリマーの分子内電子励起エネルギー移動		163
2.3 種々の高分子系における励起状態挙動		166
3 高分子系における光電荷移動とイオン解離		168
3.1 高分子系の光イオン化		169
3.2 高分子系における電子移動反応		171
3.3 高分子電解質中での光レドックス反応		174
4 光電子移動重合		176
4.1 光電子移動による単量体イオンラジカルの生成		177
4.2 ビニルモノマイオンラジカルの反応性		179
4.3 ビニルモノマイオンラジカルの電子移動による反応		182
文 献		183

〈光電子移動反応の広がり〉

11 生体内の光電子移動反応——光傷害を中心として	松浦 輝男	191
1 序論		191
1.1 はじめに		191
1.2 生体内光電子移動反応に対する基 本的考察		192
1.3 光による生物の傷害		194
2 核酸塩基とアミノ酸の関与する紫 外光傷害とそのモデル		195
2.1 核酸塩基とアミノ酸の光イオン化 と光電子付加		195
2.2 ピリミジン塩基の光二量化と光回復		197
2.3 核酸-蛋白質間の光交差結合とその モデル		199
3 Photodynamic 作用		201
3.1 色素増感光酸素酸化における電子 移動過程		202
3.2 生体系への Photodynamic 作用		203
3.3 モデル系の Photodynamic 作用 における光電子移動		203
4 光感作物質による光傷害		205
文 献		207
12 水-有機界面を利用する光電子移動反応	松尾 拓	211
1 はじめに		211
2 生体系における光電子移動と界面 の効用		212
3 水-有機界面の種類とその特徴— 光電子移動反応について期待する もの		213
4 ミセル系界面における光電子移動		214
5 二分子膜系における光電子移動		221
6 有機油膜水界面における光電子移 動		224
文 献		226
13 化学発光と生物発光	後藤 俊夫	229
1 ジオキセタン型化学発光と生物発 光		229
2 電子移動型化学発光		232
3 分子間 CIEEL 機構		233
4 分子内 CIEEL 機構		236
文 献		239
14 電子移動の工業的利用とその基礎	三川 礼, 城戸 靖彦	241
1 はじめに		241
2 非銀塩写真システムの概観		242
3 電子写真システムと光電導現象		243
3.1 光電導		243
3.1.1 キャリヤー生成機構と増感		244
3.1.2 キャリヤー移動機構		246
3.2 電子写真システムと感光体材料		248
4 可視画像形成システムと光化学反 応		250
4.1 芳香族アミンとポリハロゲン化合 物との光化学反応		250
4.2 色素ベースを用いた色素生成反応		253
4.3 フォトクロミズム		254
4.4 光重合		254
4.4.1 光開始電荷移動重合		254
4.4.2 重合開始剤を用いる光重合		256
4.5 遊離基写真システム		257
4.6 フォトクロミズムを利用した写真 システム		258
4.7 光重合を利用した写真システム		259
4.8 その他の可視画像形成システム		260
4.9 表示システム		260
5 微細パターン形成・加工システム と光化学反応		261

5.1 光硬化型および光可溶性反応	261
5.2 印刷製版システムおよびリソグラフィシステム	263

6 有機太陽電池と光起電力効果	263
文献	264

15 固体表面の関与した光化学反応における光電子移動

——とくに色素増感の機構について……………羽田 宏, 米沢 義朗… 269

1 ハロゲン化銀の光分解の色素増感作用	269
1.1 問題の所在-電子移動機構か, エネルギー移動機構か	270
1.2 ESR 法による研究	272
1.3 光パルス——電場パルス同期法による研究	272
1.4 色素単分子膜隔離吸着法による研究	273
1.5 色素分子のエネルギー準位と増感機構	275

1.6 ハロゲン化銀-色素界面を介して起こる電子移動反応の種々相	277
1.7 今後の研究課題の展望	278
2 半導体-溶液界面における光電子移動	279
2.1 電子移動, エネルギー移動の理論	279
2.2 半導体電極の色素増感光電流	281
2.3 半導体電極を利用した光化学的合成反応	285
文献	289

16 エネルギー変換と光電子移動……………徳丸 克己… 295

1 はじめに	295
1.1 光電子移動と逆電子移動	295
1.2 エネルギー変換	296
2 基質の光励起による電子移動を経るエネルギー変換	297
2.1 触媒を用いない系	297

2.2 触媒を用いる系	298
3 半導体を用いる光電子移動	302
3.1 半導体の光電極としての利用	302
3.2 半導体の粉末の光触媒としての利用	305
文献	307