

# 目 次

まえがき..... i

## I 電子移動プロセスの基礎

### 1 溶液における光電子移動および関連過程のメカニズムと

ダイナミックス.....又賀 昇 ... 2

- |  |  |
|--|--|
| 1 光誘起 CS および生成した電子移動状態の CR 過程のピコ秒分光による研究 5                     | 2.1 遷移状態理論に基づく古典論 (Marcus 理論) 11                                   |
| 1.1 A-S-D および A-D 系の光誘起 CS および CR 5                            | 2.2 励起移動とのアナロジーによる古典的取扱い 12  |
| 1.2 励起 CT 錯体におけるイオン対の生成と CR 過程 7                               | 2.3 量子力学的取扱い 13  |
| 1.3 Si 状態の分子と消光剤分子の出合いにおける電子移動で生成した RIP の CR 失活とエネルギーギャップ依存性 9 | 2.4 溶質の荷電状態と中性状態で最近接溶媒和層における溶媒の配向振動の振動数が異なることを考慮した新しいエネルギーギャップ則 14 |
| 2 溶液における電子移動反応の理論的考察 11  | 文 献 17   |

### 2 不均一系における電子移動反応——その概略と最近の話題

..... 藤嶋 昭, 中林誠一郎...19

- |  |                                |
|--|--------------------------------|
| 1 電気化学的な界面の構造 20                         | 2.1 分子骨格の変化 28                 |
| 1.1 金属と溶液との界面 20                         | 2.2 分子配向の変化 28                 |
| GCS 模型と Jellium 模型 20 / 金属電極界面の実験的な検討 23 | 2.3 電子的相互作用 29                 |
| 1.2 半導体と溶液との界面 24                        | 3 界面電子移動反応の速度 31               |
| 空間電荷模型 24 / 半導体電極界面構造に関連した実験 26          | 3.1 電気化学的電子移動反応の非断熱性 32        |
| 2 界面と分子の相互作用 28                          | 3.2 電気化学的な電子移動速度のエネルギーギャップ則 33 |
|  | 文 献 34                         |

## II 有機反応における電子移動プロセス

- 3 有機ラジカルイオンの構造と反応性**.....高椋節夫...38
- 1 ラジカルイオンの生成法 38
  - 2 ラジカルイオンの検出法 39
  - 3 有機ラジカルカチオン 40
    - 3.1 有機ラジカルカチオンの構造 40
    - 3.2 異性化・転位反応 42
    - 3.3 環化付加反応 46
    - 3.4 ヘテロ原子化合物のダイマーラジカルカチオン 48
  - 4 芳香族ラジカルアニオン 49
    - 4.1 ハロゲン化合物の反応 49
    - 4.2 芳香族ラジカルアニオンの分子内電子移動と  $S_N2$  反応 51
    - 4.3 芳香族シクロブタン誘導体の環開裂反応 51
- 文 献 52
- 4 電子移動を経由する求核付加反応, 求核置換反応** .....丸山和博, 小野 昇...55
- 1 熱的電子移動を経由する反応 56
    - 1.1 グリニャール反応 56
    - 1.2 ニトロ化合物の反応 57
  - 2 光励起電子移動を経由する反応 62
    - 2.1 キノンとオレフィンとの反応 62
    - 2.2 ポルフィリン-フェノール-キノン系の反応 63
    - 2.3 *N*-アルキルイミドとオレフィンとの反応 65
    - 2.4 芳香核の求核置換反応 66
- 3 その他の反応 67  
文 献 68
- 5 電極反応による ET を Key Reaction として用いる有機合成**  
.....庄野達哉, 松村功啓...71
- 1 アミド, カルバメート類の電極酸化を利用する有機合成 72
    - 1.1 アミド, カルバメート類の  $\alpha$ -位の酸化反応 72
    - 1.2 電極酸化生成物である  $\alpha$ -メトキシカルバメートを利用した  $\alpha$ -位への求核剤の導入 73
    - 1.3 ジヒドロピリジンおよびテトラヒドロピリジン類の合成 75
    - 1.4 カルバメート 2 の  $\beta$ -位への官能基導入反応 75
  - 2 カルボニル化合物および活性オレフィンへの ET と C-C 結合形成反応 76
    - 2.1 カップリング反応 77
    - 2.2 電極還元で生成した活性種と求電子剤との反応 78
- 3 メディエーターを利用した有機合成 80
- 3.1 原理, 特徴 80
  - 3.2 Homomediatory System の反応例 81
  - 3.3 Heteromediatory System の反応例 82  
有機メディエーター 82 / 金属メディエーター 82 / 無機メディエーター 83
- 文 献 84
- 6 有機光電子移動反応の機構** .....栗山恭直, 西村賢宣  
新井達郎, 徳丸克己...86
- 1 電子移動を経由するオレフィンの光異性化 86
    - 1.1 電子移動から三重項を経由する異性化 86
    - 1.2 オレフィンのラジカルイオンを経る異性化 90

- 1.3 オレフィンのラジカルカチオンと酸素との作用 93
- 2 半導体触媒光化学反応 94
- 2.1 半導体光触媒反応の発展 94
- 2.2 半導体を用いる光酸化 95
- 3 有機色素の関与する電子移動 98
- 3.1 電子移動の機構 98
- 3.2 キサンテン系色素の特徴 98
- 3.3 電子移動系の増感 100
- 文 献 100
- 7 光エネルギー励起における電子移動反応 .....田附重夫, 金 幸夫... 103
- 1 光電子移動反応 104
- 1.1 Rehm-Weller の式 104
- 1.2 イオンラジカルの反応 105
- 2 芳香族ニトリル化合物を用いる反応 107
- 2.1 シクロ付加反応とその開裂 107
- 2.2 光酸素酸化反応 110
- 2.3 求核試薬との反応, およびその他の反応 114
- 文 献 117
- 8 金属錯体と有機化合物との ET 反応 .....荻野 博, 塚原敬一... 119
- 1 金属錯体と有機化合物との ET 反応の機構 120
- 2 ET と水素原子(または  $H^+$ ,  $H^-$ )移動 121
- 3 二電子還元剤と金属錯体との反応 123
- 4 内圏型 ET 反応 127
- 5 ラジカルイオン機構と錯体内 ET 反応 129
- 6 その他の有機ラジカルと金属錯体との反応 129
- 文 献 132
- 9 酸化還元反応における一電子反応 .....沢木泰彦... 134
- 1 酸化還元電位と ET 反応性 134
- 2 金属酸化剤による ET 反応 135
- 2.1 典型的な ET 酸化反応 135
- 2.2 その他の ET 酸化例 136
- 3 金属還元剤による ET 反応 139
- 3.1 アルカリ金属による還元反応 139
- 3.2 その他の金属による還元反応 141
- 3.3 金属水素化物による還元 141
- 4 非金属酸化還元剤による ET 反応 142
- 4.1 酸素化合物 142
- 4.2 硫黄化合物 144
- 4.3 窒素化合物 144
- 4.4 ハロゲン化合物 145
- 5 有機化合物間の ET 反応 145
- 5.1 有機 ET 酸化剤 145
- 5.2 有機 ET 還元剤 146
- 6 反応中間体の ET 酸化還元反応 146
- 文 献 147
- 10 金属酵素機能を範とした化学反応——遷移金属錯体を中心に .....生越久靖... 152
- 1 補酵素ビタミン  $B_{12}$  のモデル反応 152
- 2 ロジウムポルフィリン錯体による触媒反応 156
- 2.1 オレフィンの酸素化反応 156
- 2.2 ケトンの還元反応 157
- 2.3 接触的縮合反応 158
- 2.4 酵素-基質間の多重相互作用モデル 158
- 3 酸素添加酵素チトクロム P-450 モデル 160
- 3.1 チトクロム P-450 モデル錯体の合成 161
- 3.2 チトクロム P-450 モデルの完全系 162
- 文 献 163

- 11 補酵素の関与する電極反応 .....長 哲郎, 内田 勇, 末永智一... 165
- 1 フラビン類の電極反応 165
- 2 フラビン酵素の電極反応 167
- 3 ニコチンアミド類の電極反応 170
- 4 酵素反応を利用するニコチンアミド類の酸化還元反応 172
- 文 献 174

### III 有機機能材料と電子移動プロセス

- 12 有機電導材料と電子移動 .....白川英樹... 178
- 1 有機電導材料と電子移動 178
- 2 導電性電荷移動錯体 179
- 3 導電性高分子 181
- 3.1 共役系高分子のドーピングと電子移動
- 3.2 化学反応としてのドーピング 182
- 3.3 電気化学的ドーピング 183
- 文 献 184

- 13 情報変換材料.....小門 宏... 186
- 1 電子写真における感光体の構造 186
- 2 光キャリアーの生成過程 187
- 3 オンサガー・モデル 189
- 4 キャリヤー輸送 191
- 5 キャリヤー移動度の電場および温度依存性 192
- 6 分子構造とキャリアー移動度 195
- 7 いくつかのキャリアー生成材料 195
- 7.1 フタロンアニン系物質 195
- 7.2 アゾ系顔料 196
- 7.3 その他のキャリアー発生材料 197
- 8 積層型電子写真感光体のいくつかの問題 197
- 文 献 198

- 14 分離・輸送機能材料 .....妹尾 学... 200
- 1 生体機能を模して 200
- 2 電子輸送膜 202
- 3 光駆動電子輸送 205
- 文 献 211

- 15 エネルギー変換材料——光エネルギー変換を中心に.....松尾 拓... 213
- 1 エネルギー変換と化学 213
- 2 光エネルギーの化学的変換・貯蔵の原理と電子移動 214
- 3 光誘起電荷分離と人工光合成へのアプローチ 216
- 4 光エネルギー変換用分子ハイブリッドの構成 221
- 5 今後の課題と展望 223
- 文 献 224

索 引 ..... 225

Electron Transter Processes in Organic Chemistry. ABSTRACTS ..... 229

著者紹介 151, 164, 175