OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	芳香族ジアミンの光イオン化
Author(s)	山本, 直登
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29105
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【 8 】

氏名・(本籍)	山本直登（やまもとなおと）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1057 号
学位授与の日付	昭和 42 年 12 月 17 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**芳香族ジアミンの光イオン化**
論文審査委員	(主査) 教授 伊勢村寿三 (副査) 教授 広田 鋼蔵　教授 加藤 俊二

論文内容の要旨

低温剛性溶媒中で，N, N, N′, N′-テトラメチル-P-フェニレンジアミン (TMPD) に水銀灯をもちいて紫外線照射を行なうと容易に光イオン化し，$TMPD^+$ のカチオンを生じるとともに溶媒中に電子が放出されることがよく知られている。われわれは常温において，TMPD のフラッシュ分光を行ない，エタノールのような極性の強い溶媒中ではフラッシュ光を照射すると低温における場合と同様に光イオン化が起り，$TMPD^+$ の寿命は比較的長いことを見出した。また流動パラフィンのような粘度の高い無極性溶媒をもちいて，フラッシュ分光を行なうと $TMPD^+$ の吸収によく似たスペクトルがえられた。そしてこの吸収強度の減衰寿命は 82 μ sec であり，フラッシュ光量とその吸収強度とが比例することなどから，この吸収が TMPD の三重項—三重項遷移によるものと帰属した。また $TMPD^+$ 及び TMPD の三重項—三重項の吸収スペクトルの相似性に関し，分子軌道法の立場から理論的に解釈を与えた。

次に光イオン化の際に，電子が TMPD から放出される距離を見積るために，低温剛性溶媒中で TMPD のほかに電子受容体であるピレンを種々の濃度で加えて光照射を行なった。そしてピレンのアニオンと $TMPD^+$ との生成量の比をしらべることにより，電子の放出される距離が無極性溶媒中では 72 Å，また極性の溶媒中では 30 Å であることを見出した。

剛性溶媒中で，TMPD を光照射すると，$TMPD^+$ と溶媒和電子が生成するが，これに赤外線を照射するとか，試料を昇温すると，これらは再結合し，同時に発光がみられる。われわれは写真法によりその発光スペクトルを測定し，TMPD のケイ・リン光スペクトルと比較した。そして再結合の際の発光が TMPD のケイ・リン光の成分に一致すること，そしてリン光の成分が著しく多いことから，電子と $TMPD^+$ とが再結合する過程が TMPD の励起一重項状態を経ること，更に直接的に三重項状態をも経ていることを確めた。

次に常温において TMPD の 340 mμ 付近の π-π* 吸収帯に相当する光で TMPD を励起するとケイ光 (390 mμ) がみられるが，TMPD の溶液にナフタレンの誘導体を加えてやるとそのケイ光は消光され，480 mμ に新しい発光がみられることがわかった。この発光について，添加したナフタレン誘導体の濃度依存性及び温度依存性をしらべた。これらの結果から新しくあらわれる発光は，励起された TMPD と基底状態のナフタレン誘導体とが結合して，励起状態の電荷移動型分子間化合物を作り，この分子間化合物が再びそれぞれの基底状態の分子に解離する際に放出される電荷移動型のケイ光と帰属した。

論文の審査結果の要旨

低温の剛性溶媒中で N, N, N′, N′- テトラメチル-p-フェニレンジアミン (以下 TMPD と略す) は紫外線照射を行なうと，そのイオン化ポテンシャルが低く，光イオン化せられることが知られている。この研究では，性能の秀れたフラッシュ分光装置を製作し，いろいろの溶媒中で温度 77°K から室温の範囲で TMPD の光イオン化を研究した。室温でフラッシュフォトリンシスを利用した研究の結果によると，エタノールのような極性の強い溶媒中でも光イオン化がおこり，比較的寿命の長い $TMPD^+$ がえられる。また粘度の高い無極性溶媒中でフラッシュフォトリンシスを行なうと $TMPD^+$ の吸収スペクトルに似たスペクトルがえられ，その減衰寿命は 82 μ sec であって，フラッシュ光量と吸収強度とが比例することから，この吸収が TMPD の三重項—三重項遷移によるものであることを結論している。

次の光イオン化に際して，TMPD より電子の放出せられる距離の測定を，低温の剛性溶媒中，電子の受容体であるピレンを種々の濃度にいれ，ピレンアニオンの生成量と $TMPD^+$ の生成量の比を調べることによって行ない，無極性溶媒中では 72 Å，極性溶媒中では 30 Å であることを見出している。

剛性溶媒中で TMPD を光照射すると，$TMPD^+$ と溶媒和電子が生じ，これに赤外線を照射するか，温度をあげると再結合し，この時発光する。そのスペクトルは TMPD のケイ光およびリン光のそれに一致するが，リン光成分のおおいことからこの再結合に際し，TMPD 励起の一重項状態をへること，また直接的に三重項状態をへることもあることを確かめている。

TMPD 溶液は常温で 340 mμ 付近の光で励起すると，ケイ光を発するが，この溶液にナフタリン誘導体を加えると，そのケイ光は消え，新に 480 mμ 付近に発光がみられる。その濃度および温度に対する依存性から励起された TMPD と基底状態のナフタリン誘導体が結合して，励起状態の電荷移動型分子化合物を生じ，これがそれぞれ基底状態の分子に解離するときに発する電荷移動型のケイ光であることを明らかにした。

以上山本君は，フラッシュフォトリンシスで常温でも極性溶媒中で TMPD が光イオン化すること，粘度の高い無極性溶媒では TMPD の三重項状態のえられることを明らかにした。この三重項—三重項吸収スペクトルは，アニリン系の化合物では初めてのものである。更に参考論文では，コラー

ゲンの紫外吸収について論じている。これらはいずれも分光化学的に価値あるものと認められ理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。