Osaka University Knowledge Archive

Title	弱い分子間化合物の電子構造
Author(s)	村田, 好史
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30164
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

【45】

氏名・(本籍)	村田好史（むらたよしふみ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 2009 号
学位授与の日付	昭和45年3月30日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**弱い分子間化合物の電子構造**
論文審査委員	(主査) 教授 又賀 昇 (副査) 教授 守谷 一郎 教授 坪村 宏

論文内容の要旨

分子間化合物の概念は光化学反応はもとより種々の反応，構造，物性の研究のために欠くことの出来ない基礎的概念であることは良く知られている。この論文では弱い分子間化合物についての基本的な知見を得るために行なった研究の結果を示してある。それは次の2章からなる。第1章遊離基と安定分子の間の分子間相互作用。第2章分子間化合物の励起一重項状態の挙動。少し具体的に述べると第1章では弱い分子間化合物の基底状態についての研究である。分子間化合物の結合力は何に由来するかという基本的問題を実験的に決定しようと試みたものである。その特徴は，1つは，有機ラジカルと有機閉殻分子との間の分子間化合物を見つけたこと。2つには，このことによって従来の光学的測定だけでなく全く異なった測定手段である ESR 測定を用いて分子間化合物の相互作用を評価したことである。その結果吸収スペクトルからは，分子間化合物（電荷移動型錯体，水素結合体）は従来の閉殻分子同志の相互作用と同様の振舞いをすることがわかった。そして ESR スペクトルの結果からは，電荷移動，陽子移動の程度を評価することが出来た。また吸収スペクトルと ESR スペクトルの結果から各々で求めた平衡恒数は一致することがわかった。このことは，吸収と ESR の両方で測定しているものは対応していることを示している。第2章は溶液中の励起一重項状態について研究したものである。溶液中での励起状態についてはそれが重要であるにもかかわらず今迄ほとんど行なわれてこなかった。そこで弱い分子間化合物のケイ光波数，量子収量，寿命を温度，溶媒の極性を変化させることによって測定した。その結果分子間化合物は温度，溶媒の影響を非常に強く受けそのため励起フランク—コンドン状態と励起平衡状態の間に大きな構造の違いを生じることがわかった。また電子供与体の性質によって励起平衡状態での振舞いが異なることを示した。

論文の審査結果の要旨

弱い分子間化合物における電荷移動については，あまり明らかでない点が多い。

本論文では，安定な遊離基ジ-t-ブチル-N-オキサイド（DTBNO）が閉殻有機分子と分子間化合物を形成することを見い出し，光学スペクトルと ESR スペクトルを併用して電荷移動をより直接的に調べることを試みた。その結果，テトラシアノエチレンのような非常に強い電子受容体の場合には基底状態で電荷移動が認められたが，フタル酸無水物等では静電相互作用の効果が大きいことを見い出した。また，電荷移動の場合と，陽子供与体との水素結合の場合とでは，相互作用に関与する DTBNO の分子軌道が異なるということを見い出した。さらにテトラシアノベンゼンと種々の芳香族炭化水素の分子間化合物の励起一重項状態の挙動について，けい光スペクトル，寿命，量子収率等の温度効果，溶媒効果等を詳細に測定することによって調べ，特に，弱い分子間化合物の場合に，励起 Franck-Condon 状態と平衡状態で，エネルギーも構造も大きく異なり，吸収と発光スペクトルのいわゆる鏡像関係も一般に成立しないことを見い出し，これらは，電子構造の大きな変化に基くとしてよく説明されることを示した。以上のような結果は，この方面の研究に対する極めて有意義な貢献と考えられる。