Osaka University Knowledge Archive

Title	ヘテロエキシマー系の構造と動的挙動
Author(s)	岡田, 正
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31802
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

【30】

氏名・(本籍)	岡田　正（おかだ　ただし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　3681　号
学位授与の日付	昭和51年7月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**ヘテロエキシマー系の構造と動的挙動**
論文審査委員	(主査) 教授 又賀　昇 (副査) 教授 坪村　宏　教授 中崎　昌雄　教授 笛野　高之 教授 寺西士一郎

論文内容の要旨

電子的励起状態においてのみ形成される電荷移動錯体（ヘテロエキシマー）の研究は光化学反応・光生物反応初期過程を明らかにするために極めて重要なテーマの1つである。本研究は，芳香族炭化水素を電子受容体とし，アミン類を供与体としたヘテロエキシマー系について，蛍光量子収量，寿命，レーザーによる励起状態の吸収スペクトル測定等により詳細に調べたものである。上記の系においてはヘテロエキシマー状態およびイオン対ないしは溶媒和イオンが競合する過程として生成しその生成速度は溶媒の極性に依存することがわかった。また，極性溶媒中における電子移動過程についても詳しく研究した。

次に，ヘテロエキシマー状態およびその生成過程における立体配置の知見を得るために，電子受容体および供与体をメチレン鎖でつないだ分子内モデル化合物を用いて研究した。その結果，溶媒和により電荷移動状態が安定になりさえすればメチレン鎖の長さと無関係にヘテロエキシマー蛍光を発し得ることがわかった。さらに，このような電荷移動状態と電子受容体（芳香族炭化水素）核の極在励起状態との間の溶媒の極性に依存したエネルギーレベルの逆転は溶媒を連続誘電媒体と仮定した溶媒と電荷移動状態との相互作用を考慮に入れた簡単な理論的取り扱いによっても説明することができた。また，分子内ヘテロエキシマー系の研究によって，電子移動過程と立体配置の関係をもある程度明らかにすることができた。即ち，無極性溶媒中においては両分子が近づいた特定の配置においてのみ電荷移動が起り得るのにたいし，極性溶媒中においては，実験に用いた分子内系の限りでは，配置には殆んど依存せず様々な相対配置のヘテロエキシマー状態が生成しているものと考えられる。

ヘテロエキシマー系の基底状態における電荷移動相互作用は一般にはないと考えられているが，特

殊な実験条件の下において，基底状態における弱い電荷移動相互作用を調べることが出来た。

ピレン－１級又は２級アミン系においてはヘテロエキシマー蛍光が観測されず，ピレン蛍光の消光のみがみられる。これらのアミンを電子供与体とした系をレーザーフォトリシスおよびフラッシュ分光法によって研究した結果，無極性溶媒中では励起状態のピレンによるアミンの水素原子引き抜き反応が起っていること，更に，溶媒の極性が増すとこの水素原子移動過程とイオン解離過程とが競合していることを示した。

論文の審査結果の要旨

本論文は，ヘテロエキシマーの構造と動的挙動に関する基礎的な研究結果をまとめたものである。著者は最も典型的なヘテロエキシマーの蛍光スペクトル，蛍光収率，寿命に対する溶媒効果の研究をはじめて行い，ヘテロエキシマーの本質を明らかにする糸口を与へ，引き続き詳細な研究を展開した。励起状態におけるヘテロエキシマーの形成過程とその構造についての知見を得るために，ピレン乃至アントラセンをジメチルアニリンとメチレン鎖でつないだ分子内モデル化合物を用いた研究をはじめて行い，その結果，特に極性溶媒中においては，ヘテロエキシマーのとり得る構造に対するきびしい制限はないことを明らかにした。また電子移動過程そのものも極性溶媒中ではより遠距離のルーズな配置で起り得ることを明らかにした。さらに，芳香族炭化水素と１級，２級アミンの系においてヘテロエキシマー蛍光がみられない原因をピレンの場合について，レーザーホトリシス及びフラッシュ分光によって調べ，アミンからピレンへの水素原子移動によることを明らかにした。この際観測された水素附加体ラシカルは，以前からヘテロエキシマーを経る有機光化学反応中間体としてしばしば仮定されていたものである。以上の成果は励起状態における電荷移動相互作用の機構について新しい多くの知見を与へており，光化学反応初期過程の解明に寄与する所が少なくない。よって博士論文の価値あるものと認める。