

Title	共役 $\pi$ 電子系水素結合体の励起状態における電荷移動相互作用と蛍光消光機構のピコ秒分光による研究
Author(s)	池田, 憲昭
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33242">https://hdl.handle.net/11094/33242</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	いけ 池	だ 田	のり 憲	あき 昭
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	5690	号	
学位授与の日付	昭和57年3月25日			
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	共役 $\pi$ 電子系水素結合体の励起状態における電荷移動相互作用と蛍光消光機構のピコ秒分光による研究			
論文審査委員	(主査) 教授	又賀	昇	
	(副査) 教授	坪村	宏	教授 笛野 高之

### 論 文 内 容 の 要 旨

励起一重項状態における水素結合相互作用に関する研究は、光化学・光生物反応の機構解明のための基礎として重要である。ナフチルアミンとピリジンとのように水素結合する供与体と受容体の両方が共役 $\pi$ 電子系をもち、水素結合を通じて直接 $\pi$ 電子系が結ばれると蛍光が特異的に消光される現象が知られているが、この消光は、超高速反応が起こっている可能性が考えられていた。本研究はこの様な共役 $\pi$ 電子系水素結合体の無輻射失活、蛍光消光機構の問題を解明すべく蛍光法とピコ秒レーザーホトリシス法を用いて研究したものである。この問題についてのピコ秒領域の研究は、これまで例がなく、より直接的に水素結合体の励起状態、反応初期過程についての知見を与えるものである。これらの実験を行うために、マイクロコンピューター制御のピコ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーホトリシスシステム、特にストリークカメラによるピコ秒領域の発光測定が各種補正を含めて迅速に積算できるシステムを開発し研究の有力な手段とした。

ナフチルアミンをはじめとして十数種の化合物の励起水素結合体について実験を行い、ピコ秒からマイクロ秒領域の過渡吸収スペクトルを測定し、蛍光消光機構について検討した。その結果、水素結合体のプロトンドナーからアクセプターへの電荷移動状態を初めて実験的に見だしその状態は励起水素結合体との平衡にある事を示した。この事より、共役 $\pi$ 電子系水素結合体の蛍光消光は、水素結合を通じた $\pi$ 電子系間の電荷移動相互作用による非常に速い失活が原因であると結論した。また種々のプロトンドナーとアクセプターを組み合わせた結果や、溶媒効果の実験より、消光に続く失活過程は、電荷移動状態のエネルギーレベルに依存し、非常に速い失活過程に加えて水素原子移動、あるいはイオン解離する例を示した。プロトンドナー励起の場合とアクセプター励起の場合について比較考察し、

その挙動は、一見異なるようであるが、本質的には電荷移動相互作用が重要な役割を果している事がわかった。さらに蛍光消光の溶媒効果より水素結合消光の特異性、特に溶媒の水素結合鎖の関与の可能性を示す興味ある結果が明らかになった。

一方、同様に蛍光消光が起こるが、水素結合しない系についても研究し、電荷移動相互作用による無蛍光性エキサイプレックスの存在、生成過程を実験的に捉え、初めて証明した。またそれらの系との比較により共役 $\pi$ 電子系を通じた水素結合は、電荷移動状態を安定化すると結論した。

これらの現象は、一般の励起電荷移動錯体系の光化学初期過程と共通の問題として統一的に説明される事を明らかにした。

プロトンの関与する光異性化の初期過程についても研究し励起一重項で非常に速く異性化が起こる事をピコ秒分光により、直接的に明らかにした。

### 論文の審査結果の要旨

励起状態における水素結合相互作用の解明は光化学、光生物反応の機構を明らかにするための基礎として重要である。特に共役 $\pi$ 電子系が直接水素結合により結ばれた場合の蛍光の特異的な消光現象について、電子移動その他の相互作用による超高速失活が考えられていたが、実際にどのような機構かは明らかでなかった。本論文はこの問題についてはじめてピコ秒領域の高精度の測定を含む研究を行い、その機構の解明を行ったものである。まず、高性能の、マイクロコンピューター制御ピコ秒レーザーホトリシス・システムを完成し、これを用いて10数種の系について調べ、その結果、励起水素結合体の陽子供与体から受容体への電子移動状態を、はじめて検出し、消光はこの電子移動状態を経る速い無輻射過程によることを明らかにした。また種々の系を検討した結果、電子移動状態からの速い無輻射失活のみならず、電子移動に続く陽子移動による水素原子移動や極性溶媒中での溶媒和イオンラジカルへの解離等も起ることを明らかにした。これらの現象は、光化学反応において重要な役割をはたすエキサイプレックス系、励起電荷移動錯体系の動的挙動と共通のものであり、共役 $\pi$ 電子系水素結合体の励起状態とこれらエキサイプレックス系の挙動は統一的に説明できることが明らかになった。これは、この方面の今後の研究の発展にとって極めて有意義な寄与と考えられる。その他、水素結合の関係した問題として、バクテリオロドプシンの光反応のモデルとして興味のあるプロトンア附加によって起るメロシアン色素の光異性化について調べ、その機構をピコ秒分光により直接的に明らかにした。

以上の結果は、博士論文として価値あるものと認められる。