OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | MOLECULAR INTERACTIONS IN THE ADSORBED PHASE STUDIED BY THE ELECTRONIC SPECTRA : THE INTERACTION OF OXYGEN WITH ORGANIC MOLECULES. |
| Author(s) | 石田, 英之 |
| Citation | 大阪大学, 1972, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/339 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【25】

| | |
|---|---|
| 氏名・(本籍) | 石田英之 |
| 学位の種類 | 工学博士 |
| 学位記番号 | 第2545号 |
| 学位授与の日付 | 昭和47年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 基礎工学研究科化学系<br>学位規則第5条第1項該当 |
| 学位論文題目 | **電子スペクトルによる吸着分子間相互作用の研究<br>—酸素分子と有機分子との相互作用を中心として—** |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 坪村 宏<br>(副査) 教授 又賀 昇 教授 笛野 高之 助教授 山本 直登 |

## 論文内容の要旨

吸着状態を分子間相互作用の研究の一つの系として利用し、電子スペクトルの測定により従来の研究方法（溶液中及び気相）では得る事の出来なかった分子間相互作用に関する多くの新たな知見を得る事に成功した。又、気相及び溶液中における結果との比較から、吸着状態における分子間相互作用の特異性についても重要な知見が得られた。吸着分子間相互作用に注目した研究はこれ迄極めて少なく、これらの結果は触媒反応の選択性、吸着状態の性質等の理解にとっても重要な知見を提供するものと考えられる。

吸着媒としては、porous vycor glass(plate) 及びsilica gel(30～42mesh) を用いた。porous vycor glass(PVG) は石英とほぼ同じ組成を持ち、可視及び紫外部においても光の透過性が良く、吸着分子の吸収スペクトルの測定が極めて容易である。研究は主として有機分子と酸素分子との相互作用について行った。

◎有機分子と酸素分子との電荷移動相互作用

有機分子（オレフィン、アミン、エーテル、芳香族炭化水素）をＰＶＧに吸着させた後、低温（77°K）に冷し酸素ガスを導入する。酸素の吸着前後の吸収スペクトルを測定する事により（“吸着法”）有機分子と酸素との相互作用（電荷移動相互作用）によって生ずる吸収帯を短波長部迄正確に測定する事が可能となった。得られた結果からcharge-transfer(CT)statesの電子構造、基底状態における安定化と吸収強度、有機分子のイオン化ポテンシャルとCT statesとの関係式、酸素分子の電子親和力、ＣＴケイ光等について新たな知見が得られた。一方、理論的な面からも考察を深めＣＴ相互作用についての解釈を一層確実なものとした。

◎励起芳香族分子と酸素分子との相互作用

酸素分子が有機分子の励起一重項、三重項状態を失活（quench）する事は良く知られているが、そ

のmechanism, quenching に有効な相互作用、intrinsic な quenchingの速度定数等については不明な点が多い。芳香族分子を吸着させたPVG plateを77°K で液化した液体酸素に浸し、その前後にケイ光強度、寿命を測定する。2～3の芳香族分子については同様な方法でリン光状態に対する酸素の影響についても調べた。この方法により、今迄実験的に求める事の出来なかった励起芳香族分子一酸素分子系における intrinsic な無輻射遷移の速度定数を一連の芳香族分子について求める事が出来た。これらの結果を無輻射遷移の理論に基づき夫々の分子に特有な励起状態の性質、レベル等と比較検討し、ケイ光の quenchingのprocessとしてenhanced intersystem crossing が支配的である事がわかった。又リン光の quenchingとケイ光のquenchingに著しい差が見い出された。

◎有機分子間の電荷移動相互作用

吸着法によるとdonor分子とacceptor 分子を有効に接触させる事が出来るので、弱い分子間相互作用の研究に有効である。この方法により、芳香族炭化水素一アミン系（exciplex系）、アセトン一オレフィン系（oxetane 生成系）において始めてCT吸収帯を確認する事が出来た。これらの結果は、exciplexの電子構造の解釈、oxetane の生成機構の考察にとって極めて重要である。

## 論文の審査結果の要旨

酸素分子と有機化合物との間に電荷移動相互作用による電子吸収スペクトルが可視・紫外領域に生じることは知られていたが、従来は有機化合物による吸収のため、長波長側のごく一部分のみしか測定することができなかった。この論文においては多孔質（vycol）ガラスに有機化合物と酸素とを吸着せしめることにより、この吸収スペクトルの全貌を明らかにした。オレフィン、芳香族炭化水素、アミン類などにおいて、酸素との相互作用によって生じるスペクトルは、多くの場合、複数個のピークをもち、これから励起状態（電荷移動状態）の性質が明らかにされた。さらに酸素による芳香族分子のケイ光の消光過程をくわしくしらべ、得られた実験事実から、有機分子の第2三重項が消光において特に大きい役割を果していることを結論した。これらの研究は、酸素分子と有機化合物との間の光化学的諸過程について、その解明の基礎を与えるものとして重要な業績ということができ、又高い独創性を示すものである。