



Title	極性溶液中における光誘起電子移動により生成するラジカルイオン対の動的挙動
Author(s)	神田, 有
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35387
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	かん 神	だ 田	ゆう 有
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	7 7 5 6	号
学位授与の日付	昭和 62 年 3 月 26 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	極性溶液中における光誘起電子移動により生成するラジカルイオン対の動的挙動		
論文審査委員	(主査) 教 授 又 賀 昇		
	(副査) 教 授 坪 村 宏 教 授 笛 野 高 之 助 教 授 岡 田 正		

論文内容の要旨

光誘起電子移動現象は、化学、生物、物理学など多くの観点から非常に重要な問題である。本研究では、芳香属炭化水素—アミン化合物あるいはシアノ化合物のような電子供与体—電子受容体系、および幾つかのバイオミメティック系の極性溶液中における光誘起電子移動により生成するイオン対の動的挙動をピコ秒、ナノ秒レーザーホトリシス法により調べた。

過渡吸収、発光測定、ピコ秒レーザー誘起光電流の測定から、ピレンとN, N—ジメチルアニリンやジシアノベンゼンのような典型的なエキサイプレックス系では、高極性溶媒あるいは中程度の極性溶媒中で、電子移動反応により種々のイオン対が競争的に生成する事を明らかにした。さらに、励起—重項状態からの電子移動により生成したイオンの電荷再結合（CR）反応による無輻射失活の速度の、イオン対状態と基底状態の間のエネルギーギャップへの依存性を調べ、CR反応に対する“normal region”の存在を実験的に明らかにし、ベル型のエネルギーギャップ依存性が存在することを確かめた。この結果は光誘起電荷分離（CS）反応速度の実測値が、CT反応のエネルギーギャップに対して“inverted region”を示さないことと対象的である。実験値は又賀、垣谷により提出された理論値と大体一致した。

また、生物学的観点からも重要であるポリフィリソ—メチルピオローゲン系では、ポリフィリンに2個（ $\text{PnMV}^{2+}(2)$, nはメチレン鎖の数）、あるいは4個（ $\text{PnMV}^{2+}(4)$ ）のメチルピオローゲンをメチレン鎖でつないだ化合物で興味ある結果を得た。 $\text{P 6 MV}^{2+}(2)$ および $\text{P 11 MV}^{2+}(2)$ ではポリフィリンの励起—重項状態からの電子移動の後さらにクーロン反発により百ナノ秒以上の寿命をもつイオン対の生成を観測した。 $\text{P 3 MV}^{2+}(4)$ では水溶液中で、電子移動により生成したイオン対のCR反応速度がかなり小さくなり、“normal region”においてエネルギーギャップがかなり小さくなった場合に相当するこ

とを示した。また、ポルフィリンとキノンを剛体溶媒中に固定した系の蛍光減衰曲線を測定し、電子移動反応が指数関数的距離依存性を示すことを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

光誘起電子移動および関連現象は、光化学、光生物反応や光物理過程の基礎として極めて重要である。本研究は、極性溶媒中における典型的エキサイプレックス系やその他の関連系の光誘起電子移動による電荷分離（CS）と生成したイオンラジカル対の電荷再結合（CR）の機構の解明を、ピコ秒からナノ、マイクロ秒領域にわたるレーザーホトシスによる定量的過度吸収スペクトル、蛍光、過度光電導測定により行った。この結果、誘起一重項からの電子移動により生成したイオンラジカル対のCR反応速度のエネルギーギャップ依存性につき、従来実験値がなかった“normal region”に対する結果をはじめて得た。これによりCR反応速度のベル型のエネルギーギャップ依存性の存在を確かめ、光誘起CS反応速度の実測値が、そのエネルギーギャップ依存性において“inverted region”を示さないことと、対照的であることを明らかにした。これは、この重要な基本過程の解明に対する顕著な貢献である。また、これらの系の極性溶媒中の光CS過程において、自由イオンへの解離とCRを行うイオン対（主たる生成物）の他に、CRのみを行うより強い相互作用で結ばれたイオン対が競争的に若干生成するという新しい知見を得た。この他、バイオミメティックな系としても興味があるポルフィリン—メケルビオローゲン分子内エキサイプレックス系の光誘起CSとCRについて調べ、非常に長寿命の分子内ラジカルイオン対が励起一重項状態から生成するという興味ある結果を見出した。また剛体溶媒中に固定したポルフィリンとキノンの系で、蛍光減衰曲線の精密な測定とその解析により、励起一重項ポルフィリンからキノンへの電子移動確率が指数関数的な距離依存性を示すことをはじめて確かめた。

以上の結果は、光化学反応の基礎的機構の解明に対して新しい重要な知見を提供するものであり、学位論文として価値あるものと認める。