



Title	ポリマーマトリックス及び極性溶媒中における分子内光誘起電子移動過程のダイナミックス
Author(s)	中谷, 清治
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35925
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)	なか 中	たに 谷	きよ 清	はる 治
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8206	号	
学位授与の日付	昭和63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	ポリマーマトリックス及び極性溶媒中における分子内光誘起電子 移動過程のダイナミックス			
論文審査委員	(主査)			
	教授	又賀	昇	
	(副査)			
	教授	笛野 高之	教授 畑田 耕一	助教授 岡田 正

論文内容の要旨

光誘起電子移動 (E T) 過程の研究は光化学, 光生物反応の初期過程における重要な問題の一つである。E T過程はドナー (D), アクセプター (A) 間の距離や配向, および周囲の媒体極性基の配向に依存する。これらの問題について明らかにするため本研究ではポリマーマトリックスや極性溶媒中における分子内E T過程のダイナミックスをピコ秒分光法により調べた。

E T過程の活性化エネルギーが小さい場合, 媒体極性基のゆらぎによる配向が重要な問題となる。セルロースアセテート (CA) フィルム中に $P-(CH_3)_2NC_6H_4(CH_2)_2-(9-anthryl)$ 等の分子内エキサイプレックス系化合物をドーブするとD-A間の配向は固定され媒体極性基 (CAに吸着した水分子) の配向過程によるE Tを主として観測できた。CA系ではE T過程の活性化エネルギーはほとんどなく, E T過程の非指数関数的な時間依存性が活性化エネルギーのないブラウン運動モデルで解析できたことから, CAに吸着した水分子の配向振動のようなゆらぎによる配向過程が律速になることがわかった。高粘性アルコール中においてもD-A間の配向変化よりも媒体極性基配向過程が律速となり, -OH基のわずかな配向運動に依存することがわかった。このようなE T過程に対して媒体極性基のゆらぎによる配向確率が律速となるモデルをひとつの解釈として提案した。

また極性溶媒中における (ピレン) - $(CH_2)_3$ - (アミン) 系のE T過程を調べ, D-A間の配向効果等を明らかにした。アミンとして脂肪族アミンを用いるとE T過程でアミンがピラミッド型から平面型へ大きな構造変化をするため, 芳香族アミン系よりもE T速度は遅く, E T状態は不安定であり無輻射失活速度は非常に速いことがわかった。アミンとしてインドール系アミンを用いた場合には, アセトニトリル中においてもルーズなコンホメーションでE Tした後, DとAがより接近したコンパクトな

コンホメーションへ変化がみられた。これらの系の極性溶媒中におけるETでは、D-A間の配向変化や構造変化が律速となり、かつアミンの種類に大きく依存することを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

光誘起電子移動過程のダイナミックスを支配する因子の解明は光化学、光生物反応の初期過程における最も重要な問題の一つである。本論文は、極性高分子マトリックスや高粘性極性溶媒を媒体として用いて分子内エキサイプレックス系のドナー、アクセプター基間の距離や配向を固定し、周囲の媒体極性基の配向運動に基く電子移動過程について調べたものである。セルロースアセテート(CA)マトリックス中で、ピコ秒時間分割蛍光測定により光電子移動過程とその温度効果の詳細な研究を行った結果、分子内電子移動に対し、CAに吸着したわずかな水分子の配向振動が重要な役割を果たし、反応には活性化エネルギーを要せず、その時間依存ダイナミックスは非指数関数的になり、低温でも電子移動の速さは殆どかわらないことを明らかにした。また高粘性アルコール中でも同様の結果が得られ、アルコールのOH基のわずかな配向運動により電子移動が起こることが明らかになった。このような媒体極性基のわずかなゆらぎの運動により誘起される電子移動の問題は、液体、溶液、ポリマー、生体系等におけるピコ秒-フェムト秒領域の反応ダイナミックスと関係しており今後重要な問題になるものと考えられる。この他、芳香族炭化水素-アミン分子内エキサイプレックス系について、従来研究されていなかった脂肪族アミンやインドールを含む系の通常の極性溶媒中における電子移動のナノ・ピコ秒ダイナミックスを明らかにし、新しい重要な結果を得た。

以上の研究は、光反応のダイナミックスに対する重要な寄与であり、学位論文として価値あるものと認める。