

Title	光誘起電荷分離によるラジカルイオン対の生成とその挙動に対する外部磁場効果
Author(s)	斎藤, 俊郎
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35938
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/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)	さい 齋	とう 藤	とし 俊	ろう 郎
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8204	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	光誘起電荷分離によるラジカルイオン対の生成とその挙動に対する 外部磁場効果			
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 教授 桑田 敬治

論文内容の要旨

ラジカルイオン対は、極性溶媒中における光イオン化過程や光誘起電子移動反応の中間体として観測され、これらの過程において重要な役割を果たしており、その挙動を明らかにすることは光化学初期過程を理解する上で重要な問題である。本研究では、従来の過渡吸収や光電流測定からでは得ることが困難なイオン対に関する詳細な知見を外部磁場効果の測定からもとめ、イオン対の挙動を詳細に調べた。

N, N, N', N'-テトラメチルベンジジン (TMB) は、種々のニトリル中で近紫外光照射により蛍光状態から電子を放出し、TMBカチオンとニトリル中に電子が捕捉されたアニオンとのイオン対を形成することを明らかにした。そのイオン対は、100 μ s に及ぶ長い時間領域に渡り対再結合による減衰を示すが、アニオン部分はニトリルのポリマーアニオンであると考えられる。また、TMB三重項収量は外部磁場により減少するが、これは、長寿命イオン対の前駆体であるイオン対の挙動に磁場効果が現れたものとして理解できる。この磁場依存性と関連したイオンラジカルについての既知の超微細結合定数から、初期イオン対のアニオン部分はニトリルのダイマーアニオンであると結論した。

ピレンとN, N-ジメチルアニリン等のエキサイプレックス系では、極性溶媒中で、再結合によりピレン三重項を生成するイオン対が解離するイオン対とは別に存在することを明らかにした。また、ピレンと脂肪族アミン系では、解離イオン種の再結合によりイオン対が生成し、そのイオン対からピレン水素付加体が生成しており、ピレンと芳香族アミンの系とはその挙動が大きく異なることを明らかにした。

ポルフィリンとメチルピオローゲンをメチレン鎖等でつないだ分子内エキサイプレックス系では、100 ns以上の寿命を持つイオン対が生成するが、300G程度の外部磁場によりその寿命が約3倍程度長くなることを観測した。この変化は、超微細相互作用機構で予想される最大の大きさである。また、磁場効

果の結果から、長寿命イオン対はポルフィリン三重項からの電子移動により生成したものであることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

光イオン化、光誘起電子移動反応で生成するラジカルイオン対 (RIP) の性質と動的挙動の研究は光化学、光生物反応の機構を明らかにするための基礎として極めて重要である。本論文は、RIPにおけるイオンラジカル間の相互作用の強さや距離についてのより直接的な情報を得、RIPの挙動をより詳細に解明するためレーザーホトリスによる時間分割過渡吸収スペクトルに対する外部磁場効果の定量的な測定を行ったものであり、この結果、光イオン化やエキサイプレックス系の光電子移動反応により複数種のRIPが生成しており、超微細相互作用により三重項RIPと一重項RIPの間の転換を行っており数100ガウス程度の外部磁場の影響を受ける弱い相互作用のRIP、生成直後に解離するもっと弱い相互作用のものや、この程度の外部磁場では、影響を受けない強い相互作用を行っているRIP等の存在を明らかにし、極性溶液の光化学反応におけるRIPの性質と挙動に関し新しい重要な情報を与えた。また光合成モデル系として興味があるポルフィリン-MV²⁺分子内エキサイプレックス系で生成する長寿命分子内RIPの性質を外部磁場効果により調べ、ポルフィリン三重項からの電子移動で生成したものである事を明らかにした。以上の結果は、光化学初期過程の解明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。