

Title	Studies on Excited Transient Species using Multi-Color Multi-Laser
Author(s)	坂本, 雅典
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/46818">https://hdl.handle.net/11094/46818</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	坂本 雅典
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19759 号
学位授与年月日	平成 17 年 7 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	Studies on Excited Transient Species using Multi-Color Multi-Laser (マルチレーザーを用いた不安定化学種の励起状態に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗  (副査) 教授 井上 佳久    教授 神戸 宣明    教授 茶谷 直人 教授 明石 満    教授 馬場 章夫    教授 黒澤 英夫 教授 三浦 雅博    教授 安蘇 芳雄    教授 田中 稔

#### 論文内容の要旨

本論文は、不安定化学種の励起状態に関する研究についてまとめたものであり、緒言、本論 3 章から構成されている。本研究では、代表的な不安定化学種である励起三重項状態および中性ラジカルの励起状態（高励起三重項状態および中性ラジカルの励起状態）について、多色多段階レーザーフラッシュフォトリススを用いてその性質、反応性などに関する検討を行った。

緒言では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について記述した。本研究で使用した多色多段階レーザーフラッシュフォトリススの特徴を説明し、不安定化学種の励起状態に関する研究について、その重要性および将来性を論じた。

第 1 章では、ナノ秒-ナノ秒 2 色 2 段階レーザーフラッシュフォトリススを用いて、ナフタレン誘導体の高励起三重項状態から様々な電子受容体への電子移動を検討し、四塩化炭素への解離型電子移動、ポリクロロベンゼンへの Marcus 型電子移動を見出した。電子移動の自由エネルギー変化依存性を検討し、高励起三重項状態からの電子移動が自由エネルギー変化に依存することを明らかにした。

第 2 章では、ナノ秒-ナノ秒 2 色 2 段階レーザーフラッシュフォトリススを用いて、高励起三重項状態からの結合解離反応に関する研究を行った。ROCH<sub>2</sub> 基 (R=メチル、フェニル基など) が置換したナフタレン誘導体およびベンゾフェノン誘導体の高励起三重項状態において O-CH<sub>2</sub> 結合の解離が起こることを見出した。また、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> 基が置換したアセトフェノン誘導体の高励起三重項状態から Si-CH<sub>2</sub> 結合解離が起こることを見出した。高励起三重項からの結合解離に関しては、励起エネルギー、分子の電子軌道、高励起三重項状態の分子のポテンシャル曲面と解離のポテンシャル曲面との交差が重要であることが示唆された。

第 3 章では、ピコ秒の分解能を持つナノ秒-ピコ秒 2 色 2 段階レーザーフラッシュフォトリススを用い、一連のケチルラジカルの励起状態の過渡吸収、発光スペクトルの測定を行った。また、様々な消光剤に対する反応性を調査した。ベンゾフェノンケチルラジカルの励起状態の直接観測を行い、その紫外-可視領域における全過渡吸収スペクトルを明らかにした。キサントンケチルラジカルの励起状態においては、水素引き抜きとハロゲン引き抜きという基底状態とは異なる反応性を見出した。アザキサントンケチルラジカルに関して、Kasha 則に反する高励起状態からの発光を見

出した。

## 論文審査の結果の要旨

不安定化学種の励起状態に関する研究は、不安定化学種に関する研究の新たな展開として重要であるとともに、不安定化学種の励起状態を利用した新規科学技術開発の点からも重要な課題である。本論文は、代表的な不安定化学種である励起三重項状態および中性ラジカルの励起状態（高励起三重項状態および中性ラジカルの励起状態）に関する研究をまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下のとおりである。

1. ナフタレン誘導体の高励起三重項状態から様々な電子受容体への電子移動を検討し、四塩化炭素への解離型電子移動、ポリクロロベンゼンへの Marcus 型電子移動を見出している。電子移動の自由エネルギー変化依存性を検討し、高励起三重項状態からの電子移動が自由エネルギー変化に依存することを明らかにしている。
2. 高励起三重項状態からの結合解離反応に関する研究を行い、一連の高励起三重項状態特有の結合解離を見出している。高励起三重項状態からの結合解離に関しては、励起エネルギー、分子の電子軌道、高励起三重項状態の分子のポテンシャル曲面と解離のポテンシャル曲面との交差が重要であることが示されている。
3. ピコ秒の分解能を持つナノ秒・ピコ秒 2 色 2 段階レーザーフラッシュフォトリススを用い、一連のケチルラジカルの励起状態の過渡吸収、発光スペクトルの測定を行っている。また、様々な消光剤に対する反応性を調査している。ベンゾフェノンケチルラジカルの励起状態の直接観測を行い、その紫外・可視領域における過渡吸収スペクトルを明らかにした。キサントンケチルラジカルの励起状態においては、水素引き抜きとハロゲン引き抜きという基底状態とは異なる反応性を見出している。アザキサントンケチルラジカルに関して、Kasha 則に反する高励起状態からの発光を見出している。

以上のように、本論文は、一連の研究によって不安定化学種の励起状態の様々な性質、反応性を明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、不安定化学種の励起状態を利用した新規科学技術の実現に大きく貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。