



Title	Studies on the Formation and Reactivity of Radical Ions of Aromatic Compounds by Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis
Author(s)	佐守, 真悟
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48714">https://hdl.handle.net/11094/48714</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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>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	佐守 真悟
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第21988号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on the Formation and Reactivity of Radical Ions of Aromatic Compounds by Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis (レーザーフラッシュフォトトリシスおよびパルスラジオリシスによる芳香族化合物ラジカルイオンの生成と反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 真嶋 哲朗
	(副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也 基礎工学研究科教授 宮坂 博

### 論文内容の要旨

本論文は、レーザーフラッシュフォトトリシス(LFP)法及びパルスラジオリシス(PR)法を利用し、時間分解過渡吸収及び発光測定を行うことで、芳香族化合物(M)のラジカルイオンの生成と反応を調べ、その機構を明らかにした。

第1章では、1色レーザー励起法並びに2色2段階レーザー励起法によるスチルベン誘導体(S)の共鳴2光子イオン化(RTPI)を行うことで、そのラジカルカチオン( $S^{\cdot+}$ )を生成させ、その生成量子収率に影響を与える因子の特定を行った。励起一重項( $S_1$ )状態にある $S(S(S_1))$ の性質、高次励起一重項( $S_n$ )状態にある $S(S_n)$ の性質や $S_n$ 状態からのイオン化速度が、 $S^{\cdot+}$ の生成量子収率( $\Phi_{ion}$ )値に影響を与えることを明らかにした。また、メトキシ基置換Sにおいては、酸素がその $\Phi_{ion}$ 値に影響を与えることを見出した。

第2章では、PR-LFP複合照射法を用いることで、ピレンダイマーラジカルカチオン( $Py_2^{\cdot+}$ )の光励起状態( $Py_2^{\cdot+*}$ )を生成させ、その反応性について検討した。 $Py_2^{\cdot+}$ のLEバンドの吸収に合わせた532 nmの励起波長のレーザーを照射し、高励起状態 $Py_2^{\cdot+}(D'_n)$ への励起を行った場合、 $Py_2^{\cdot+}(D'_n)$ から最低励起二重項状態 $Py_2^{\cdot+}(D'_1)$ への速い内部変換(IC)が起こるため、 $Py_2^{\cdot+}(D'_1)$ からの解離が起こることがわかった。すなわち、ICの速度が $Py_2^{\cdot+}$ の解離量子収率( $\Phi_{diss}$ )に影響を与える重要な因子であることを明らかにした。

第3章では、種々のMのベンゼン(Bz)溶液のPRにおいて、Mのラジカルカチオン( $M^{\cdot+}$ )とラジカルアニオニン( $M^{\cdot-}$ )の電荷再結合によって生じるMの励起状態からの発光(蛍光)を観測した。蛍光量収率( $\Phi_f$ )、余剰エネルギー( $-\Delta H^\circ - E_{S1}$ )、ラジカルイオンの構造・性質が、その発光効率に影響を与えることを明らかにした。また、置換基の置換位置や種類を変えることによって発光極大が変化するMのBz溶液のPRにおいて、可視領域全域にわたる発光を達成した。

以上の検討により、Mの励起状態やラジカルイオンのような短寿命反応活性種の性質が、種々の化学反応に重要な影響を与えることを明らかにした。これより、時間分解過渡吸収及び発光測定による短寿命反応活性種の性質の解明が、化学反応の高効率化のために有用であることを示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、レーザーフラッシュフォトリシス (LFP) 法及びパルスラジオリシス (PR) 法を利用し、時間分解過渡吸収および発光測定を行うことで、芳香族化合物のラジカルイオンの生成機構ならびに反応機構についてまとめたものであり、その主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 1色レーザー励起法並びに2色2段階レーザー励起法によるスチルベン誘導体 (S) の共鳴2光子イオン化を行うことで、そのラジカルカチオン ( $S^{\cdot+}$ ) を生成させ、その生成量子収率に影響を与える因子の特定を行っている。励起一重項 ( $S_1$ ) 状態や高次励起 ( $S_n$ ) 状態の性質や  $S_n$  状態からのイオン化速度が、 $S^{\cdot+}$  の生成量子収率 ( $\Phi_{ion}$ ) 値に影響を与えることを明らかにしている。

(2) PR-LFP 複合照射法により、ピレンダイマーラジカルカチオン ( $Py_2^{\cdot+}$ ) の光励起状態を生成させ、その反応性について検討している。 $Py_2^{\cdot+}$  の LE バンドの吸収に合わせた 532 nm の励起波長のレーザーを照射し、 $Py_2^{\cdot+}$  の高励起状態の  $Py_2^{\cdot+}(D'_n)$  への励起を行った場合、 $Py_2^{\cdot+}(D'_n)$  から最低励起二重項状態  $Py_2^{\cdot+}(D'_1)$  への速い内部変換が起こり、 $Py_2^{\cdot+}(D'_1)$  からの解離が起こることを明らかにしている。

(3) 種々の芳香族化合物 (M) のベンゼン (Bz) 溶液の PRにおいて、M のラジカルカチオン ( $M^{\cdot+}$ ) とラジカルアニオン ( $M^-$ ) の電荷再結合によって生じる M の励起状態からの発光 (蛍光) を観測している。蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ )、余剰エネルギー ( $-\Delta H^\circ - E_{S1}$ )、ラジカルイオンの構造・性質が、その発光効率に影響を与えることを明らかにしている。また、置換基の置換位置や種類を変えることによって発光極大が変化する M の Bz 溶液の PRにおいて、可視領域全域にわたる発光を達成している。

以上本研究では、芳香族化合物の励起状態やラジカルイオンのような短寿命反応活性種の性質が、種々の化学反応に重要な影響を与えることを明らかにしている。また、時間分解過渡吸収及び発光測定による短寿命反応活性種の性質の解明が、化学反応の高効率化のために有用であることを明らかにしている。

本論文はこれまで明らかにされていなかった芳香族化合物のラジカルイオンの生成機構ならびに反応機構を明らかにしており、当該分野で高く評価されるばかりでなく、関連分野の発展にも大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。